

Etude de la biodisponibilité et de la spéciation de l'arsenic contenu dans des sols (site de Salsigne)

Salsigne, Aude

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

N. Chereul, S. Denys, F. Guillot, L. Meunier, J. Mouton et K. Tack

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes synthèses sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de sa destination de la prestation.

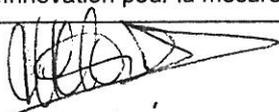
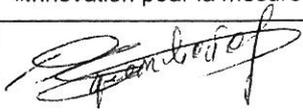
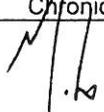
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Karine TACK / Sébastien DENYS	Olivier AGUERRE-CHARIOL	Dominique GOMBEI
Qualité	Ingénieur «Innovation pour la mesure»	Responsable de l'Unité «Innovation pour la mesure»	Directeur Adjoint «Direction des Risques Chroniques»
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. GLOSSAIRE.....	4
2. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	4
2.1 Introduction.....	4
2.2 Objectifs de l'étude	5
3. NOTIONS DE BIODISPONIBILITE ET DE BIOACCESSIBILITE	5
3.1 Rappels succincts sur les mécanismes physiologiques de digestion.....	5
3.2 Biodisponibilité et bioaccessibilité	7
4. RAPPELS SUR LE COMPORTEMENT DE L'ARSENIC DANS L'ENVIRONNEMENT....	8
4.1 L'origine de l'arsenic et ses formes dans l'environnement.....	8
4.1.1 L'influence du milieu sur la spéciation, la mobilité et la toxicité de l'As	8
5. MATERIEL ET METHODES	9
5.1 Echantillonnage des sols	9
5.1.1 Stratégie d'échantillonnage	9
5.1.2 Protocole d'échantillonnage	10
5.1.3 Sols échantillonnés	10
5.2 Mesures des teneurs totales en arsenic dans les sols	12
5.3 Tests de bioaccessibilité	12
5.4 Etude de la distribution de l'arsenic dans les sols	14
5.5 Etude de la spéciation de l'arsenic (As III /As V) dans les sols et dans les fluides digestifs.	15
6. RESULTATS	16
6.1 Teneur totale dans les sols	16
6.2 Bioaccessibilité de l'arsenic	18
6.3 Distribution de l'arsenic dans les sols.....	19
6.4 Spéciation de l'arsenic (As III et As V) dans les sols et dans les fluides digestifs.....	21
6.5 Récapitulatif des résultats de bioaccessibilité, spéciation et distribution de l'arsenic dans les sols.....	22
7. DISCUSSION	23
8. CONCLUSION.....	26
9. BIBLIOGRAPHIE	27
10. LISTE DES ANNEXES	29

1. GLOSSAIRE

- DDASS : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales
DRIRE : Directions Régionales de l'Industrie de la Recherche et de l'Environnement
ICP/OES : (Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectrometry) : spectromètre d'émission optique couplé à un plasma induit.
ICP/MS : (Inductively Coupled Plasma / Mass Spectrometry) : spectromètre de masse couplé à un plasma induit.
IGN : Institut Géographique national
NIST : National Institute of Standards and Technology

2. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

2.1 INTRODUCTION

La mine de Salsigne – La Combe du Saut, dans le département de l'Aude, exploitée depuis l'antiquité, pour des métaux comme le fer, le cuivre, l'argent ou le plomb était connue en particulier pour l'or. Son extraction s'avérait particulièrement polluante car le minerai recelait de l'arsenic, du bismuth et du soufre. Pour les séparer, le minerai était concassé, broyé dans une unité de flottation qui permettait d'obtenir d'un côté un concentré, et des minerais appauvris en or de l'autre. Le concentré était ensuite traité par pyrométallurgie, grâce à un four et à un atelier de cyanuration, l'arsenic devenant alors un déchet ultra fin. De grands bassins de rejets ont été construits pour le stockage, en bordure du site de la mine. Lors de grandes crues, comme celle de 1999 en particulier, les bassins de décantation ont débordé. L'eau s'est déversée dans le ruisseau de la Villanière qui prend sa source entre autre au puits Castan situé au niveau de la mine. Ce ruisseau se jette un peu plus loin dans l'Orbiel, une des rivières traversant l'Aude. Cette rivière a également débordé au cours de ces grandes crues, engendrant une importante pollution des sols aux alentours des berges. Les activités d'extraction ont donc provoqué une pollution des sols qui est venue se superposer à des teneurs en métaux et métalloïdes déjà naturellement élevées. Malgré les travaux de remise en état du site, qui sont en cours d'achèvement, ces produits toxiques n'ont pas été totalement éliminés des sols. En plus de ces phénomènes, il convient également de distinguer la dispersion atmosphérique des poussières émises par les usines de traitement localisées... Ainsi quatre modes de contamination sont à distinguer : teneur naturelle, dépôts de déchets miniers, contamination liée aux bassins et liées aux émissions de poussières. Le site considéré dans cette étude s'étend sur plusieurs dizaines d'hectares et présentent des concentrations en arsenic très diverses. Les teneurs les plus élevées en arsenic dans les sols, déterminées dans le cadre d'études antérieures à celle-ci, sont proches de 1800 mg.kg^{-1} .

L'évaluation quantitative des risques sanitaires montre des niveaux de risque inacceptables pour ces concentrations et pour la seule voie d'exposition « ingestion de terre contaminée ». Toutefois, cette évaluation est fondée sur la mesure de la concentration totale en As des sols qui ne reflète pas une exposition réelle.

En vue d'approfondir les mesures de gestion de la contamination du site, un comité scientifique a été constitué afin d'analyser l'ensemble des études qui avaient été faites sur les environs de

Salsigne et d'identifier les éventuels compléments à apporter. Parmi les recommandations formulées par le comité, il a été proposé de mieux caractériser la biodisponibilité de l'As pour l'homme en lien avec sa spéciation en vue d'affiner la connaissance de l'exposition des riverains à l'arsenic présent dans les sols.

Ainsi la DDASS de l'Aude a mandaté l'INERIS pour mettre en œuvre cette recommandation.-

2.2 OBJECTIFS DE L'ETUDE

L'objectif de l'étude était de mieux caractériser les concentrations d'exposition à l'arsenic pour la voie ingestion de terre dans la région de Salsigne et pour des sols contaminés à l'arsenic selon différents modes. Par ailleurs, le lien entre la forme rédox de l'arsenic, présent essentiellement sous forme III ou V dans l'environnement et la bioaccessibilité de l'arsenic a été étudié.

Après avoir fait un rappel succinct concernant les notions de biodisponibilité et de bioaccessibilité et le comportement de l'arsenic dans l'environnement, la stratégie d'investigation et d'échantillonnage des sols est présentée. Ensuite, après avoir caractérisé la bioaccessibilité et la spéciation de l'arsenic dans les sols, le lien entre ces deux paramètres est discuté et mis en perspective avec d'autres sites caractérisés en France.

3. NOTIONS DE BIODISPONIBILITE ET DE BIOACCESSIBILITE

3.1 RAPPELS SUCCINCTS SUR LES MECANISMES PHYSIOLOGIQUES DE DIGESTION

Le tractus gastro-intestinal humain est composé d'une série de compartiments dans lesquels le sol ingéré va subir une succession de réactions. Dans chacun de ces compartiments, la composition, le pH et le temps de réaction varient (12). Les principales caractéristiques du tube digestif humain sont regroupées dans le Tableau 1.

Ordre	Compartiment	Temps de résidence	pH
1	Cavité buccale	Quelques secondes à quelques minutes	6,5
2	Estomac	8 à 15 mn (à jeun) 0,5 à 3h (nourrit)	1-2 2-5
3	Petit intestin i) duodenum ii) jejunum iii) ileum	0,5-0,75 h 1,5-2h 5-7h	4-5,5 5,5-7 7-7,5
4	Colon	15-60 h	6-7,5

Tableau 1 : Principaux paramètres digestifs en fonction du compartiment considéré

Le sol subit dans un premier temps, un écrasement mécanique dans la bouche, où une série de processus microbiologiques et chimiques dissout partiellement les composés qui entrent dans le tractus gastro-intestinal (processus de bioaccessibilité). Les composés dissous sont transportés au travers des membranes de l'épithélium intestinal, (où ils sont absorbés et dirigés vers le petit intestin) et dans la circulation sanguine. Durant le transport au travers des membranes, une métabolisation (réduction) peut se produire. Le sang passe dans le foie où une partie des composés sera absorbée pour finalement atteindre la circulation systémique (processus de biodisponibilité). Les différents compartiments impliqués dans l'ingestion de contaminants et l'exposition interne sont schématisés sur la Figure 1 (4).

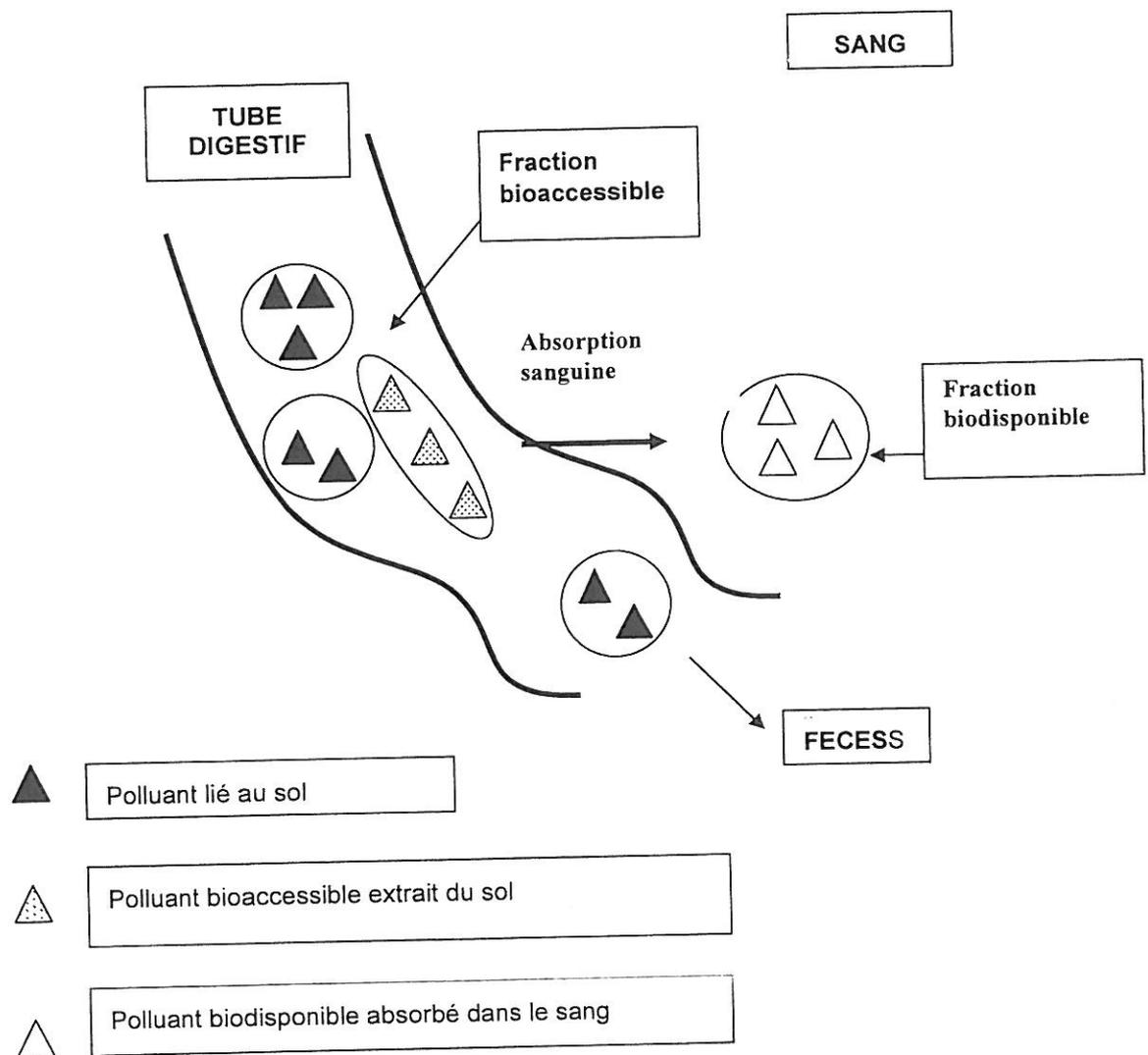


Figure 1 : Représentation schématique des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité

Les mécanismes de digestion humaine, mettent en jeu des phénomènes chimiques et biologiques, et pourront alors potentiellement modifier les liaisons entre les contaminants considérés et la matrice sol et ainsi rendre les métaux disponibles pour l'absorption gastro-intestinale.

3.2 BIODISPONIBILITE ET BIOACCESSIBILITE

Biodisponibilité absolue

Suite à l'ingestion, la biodisponibilité est la fraction de contaminants qui est absorbée et atteint la circulation systémique (voie sanguine). Elle se définit comme le ratio de la dose absorbée sur la dose administrée (7) :

$$\text{Biodisponibilité absolue (\%)} = \frac{\text{dose absorbée}}{\text{dose administrée}} \times 100$$

Biodisponibilité orale

La biodisponibilité orale peut se définir comme la fraction de la dose administrée qui atteint la circulation systémique.

Dans le cas de l'arsenic, la biodisponibilité est déterminée par des études in vivo, chez les animaux, généralement les porcelets ; les jeunes cochons étant considérés comme similaires aux humains en ce qui concerne la métabolisation de l'arsenic, leur besoin nutritionnel, la taille de leur corps, et le groupe d'âge ayant le plus de risque d'ingérer du sol (9).

Bioaccessibilité

La fraction bioaccessible d'un contaminant représente la fraction de ce contaminant extraite depuis le sol par les solutions digestives au niveau du système gastro-intestinal (10).

Ainsi la fraction biodisponible d'un contaminant est inférieure à la fraction bioaccessible de ce même contaminant.

La bioaccessibilité contrôle de façon significative la biodisponibilité, c'est pourquoi la plupart des études se réfère à la mesure de ce paramètre.

Mesure de la bioaccessibilité

La bioaccessibilité se mesure par des tests in vitro simulant les mécanismes physiologiques de digestion (Cf. Tableau 1) (3).

Différents tests de bioaccessibilité ont été mis au point depuis le début des années 90. La plupart de ceux-ci simulent les conditions physiologiques d'un enfant à jeun. Certains d'entre eux ont fait l'objet de comparaison in vivo (11).

Notons que pour la plupart des tests de mesure de la bioaccessibilité, seuls les phénomènes chimiques sont considérés.

4. RAPPELS SUR LE COMPORTEMENT DE L'ARSENIC DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 L'ORIGINE DE L'ARSENIC ET SES FORMES DANS L'ENVIRONNEMENT

L'arsenic est un élément chimique provenant de la croûte terrestre et donc présent par nature dans l'environnement. Tous les sols contiennent une certaine quantité d'arsenic sous forme de minéraux primaires arséniés issus directement de l'altération de la roche mère du sous-sol (14). L'érosion des roches, le lessivage des sols, les réactions d'oxydo-réduction et les précipitations entraînent une redistribution de l'arsenic dans l'atmosphère, les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants de façon non homogène ; l'arsenic est donc un élément ubiquiste (15).

L'origine de l'accumulation de l'arsenic dans l'environnement est également anthropique, de par les activités industrielles, principalement l'extraction et l'exploitation de minerais, et les activités agricoles. En particulier, dans le cas des exploitations minières françaises, l'arsénopyrite (ou sulfure de fer arsénié) est la forme la plus fréquemment rencontrée. Son sous-produit de transformation est l'arsénolite (As_2O_3), c'est à dire de l'arsenic trivalent (23).

L'arsenic a la particularité d'être associé à beaucoup de métaux. On le retrouve de façon prédominante associé au soufre pour former des sulfo-arséniures de fer, de nickel, de cobalt ou de cuivre. Mis à part les sulfures, les composés minéraux les plus courants se trouvent associés à l'oxygène, pour former les arsénites, As(III) et arséniates, As(V) (14).

Bien que l'arsenic puisse former des composés organiques très stables, ce sont typiquement des formes inorganiques de l'arsenic que l'on retrouve dans l'environnement (15).

4.1.1 L'INFLUENCE DU MILIEU SUR LA SPECIATION, LA MOBILITE ET LA TOXICITE DE L'AS

La spéciation d'un élément représente l'ensemble des formes chimiques sous lequel se trouve un élément métallique dans des conditions physico-chimiques données. Ainsi un élément peut être sous sa forme ionique libre, sous forme libre complexée avec des ligands organiques ou inorganiques ou adsorbé sous différentes formes à différentes phases minérales ou organiques. Dans les sols, l'arsenic sera présent à une certaine valence (III ou V) essentiellement, associé aux phases minérales ou organiques des sols. On parle alors de distribution d'un métal dans les sols, c'est à dire de la répartition du métal entre les différentes phases que sont l'eau interstitielle du sol contenant la fraction soluble, les oxydes de fer, la matière organique etc.... Les formes que prennent les composés arséniés dépendent des composés présents dans la matrice aux côtés de l'arsenic ; mais également du potentiel d'oxydo-réduction et du pH du sol. Ces différents paramètres, entre autres, vont influencer sur le degré d'oxydation ((-III), (0), (III), (V)) de l'arsenic. Par ailleurs, le degré d'oxydation influencera, la toxicité de l'arsenic vis-à-vis des écosystèmes.

En fonction de sa spéciation, l'arsenic aura une certaine mobilité, c'est-à-dire une capacité à se déplacer d'un compartiment à un autre (du sol vers la nappe par exemple). Celle-ci sera régie par différents mécanismes, notamment :

- les phénomènes de sorption (échange d'ions ou complexation de surface) et de précipitations limitent la disponibilité du métal dans la solution du sol (17), tandis que les

réactions de dissolutions créent des ions (sous formes de complexes) en solutions, rendus mobiles (cependant, si les conditions environnementales viennent à changer, les ions sorbés ou complexés peuvent être solubilisés et devenir mobiles à leur tour).

- les conditions redox du milieu vont favoriser le piégeage d'une forme arsénée par rapport à une autre. Pour des valeurs de pH proches de celles que l'on rencontre généralement dans le milieu naturel, l'arsenic (V) sera davantage piégé, donc sera moins mobile, que l'arsenic (III) (15, 17, 26).
- les mécanismes microbiologiques et la volatilisation.

Ainsi, la spéciation de l'arsenic va régir sa disponibilité vis-à-vis de l'environnement mais également vis-à-vis de l'homme.

5. MATERIEL ET METHODES

5.1 ECHANTILLONNAGE DES SOLS

5.1.1 STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

La stratégie d'échantillonnage a été fondée, d'une part, sur la géologie du secteur étudié et d'autre part sur la localisation des activités industrielles d'extraction du minerai (situées sur la commune de Salsigne) et de traitement de ce minerai (situées sur la Combe du Saut). Ces informations permettent d'identifier deux sources d'As :

- une source naturelle issue de l'altération de roches concentrées en pyrite et qui conduit à des anomalies géochimiques dans les sols ;
- une source anthropique liée aux activités d'extraction et de traitement de minerais.

La source naturelle est limitée aux sols qui se sont développés sur la zone de la mine de Salsigne. Dans cette zone, les activités anthropiques ont eu pour conséquence des remaniements de matériaux concentrés en pyrite et une superposition des sources naturelles et anthropiques d'As.

Les autres sols du secteur étudié ne présentent pas d'anomalie géochimique et la seule source massive d'As est l'activité anthropique. Cette dernière a pu se disperser selon deux modes :

- par inondations des sols par les rivières Villanière et Orbiel contenant des matériaux en provenance des zones de stockage de stériles de la mine d'or de Salsigne ;
- par dispersion atmosphérique depuis les usines de traitement de minerais localisées à la Combe du Saut.

Chacune des zones a été ciblée par la stratégie d'échantillonnage. En plus de celles-ci, une zone en amont de toute influence de la mine d'or de Salsigne a également été considérée aux alentours de la commune des Ilhes. Sur le terrain, les prélèvements ont été orientés à l'aide d'une fluorescence X portative qui permet d'avoir en 2 minutes de mesure une estimation de la concentration superficielle des sols en métaux et métalloïdes.

5.1.2 PROTOCOLE D'ECHANTILLONNAGE

L'échantillon de terre constitué pour l'analyse est, selon la configuration de la parcelle, un composite¹ de 4 ou 5 points. Le composite est réalisé sur le terrain après quartage² des échantillons ponctuels. Les prélèvements ont été réalisés dans la couche 0 à 10 cm de profondeur ; cette couche correspond à celle usuellement échantillonnée pour caractériser l'exposition par ingestion de terre contaminée. Les échantillons ont été conservés dans des bocaux en verre.

5.1.3 SOLS ECHANTILLONNES

Les différents lieux de prélèvements sont repérés sur la carte IGN qui se trouve en annexe 2. Lors du prélèvement, une ou deux mesures ont été réalisées par fluorescence X afin de sélectionner les prélèvements.

Les numéros correspondent à l'ordre dans lequel ils ont été prélevés. Les hypothèses de départ quant aux apports potentiels d'arsenic sont également reportées dans le Tableau 2 ci-après ainsi que les concentrations mesurées sur le terrain.

¹ Composite : il s'agit d'un échantillon de terre obtenu à partir du mélange de X échantillons ponctuels

² Quartage : technique qui consiste à homogénéiser un mélange d'échantillons de terre

Sols	Localisation approximative	Source(s) de contamination	Concentration en As (mg.kg ⁻¹)
1	Les Ilhes en amont des mines (Salsigne et la Combe du Saut)	Amont de l'influence de la mine d'or de Salsigne	59
2	Lastours (sur la rive de la Villanière)	Crue Villanière	1258
3	Lastours (en amont de la Villanière, sur la rive de l'Orbiel)	Amont de l'influence de la mine d'or de Salsigne.Témoin	35
4	Lastours (confluence Orbiel/Villanière)	Crue Villanière	259
5	Jardin de Villanière à proximité du puits Castan	Fonds géochimique	422
6	Sol de Salsigne en aval de la mine constitué de remblais de mine	Remblais	2130
7	Sol de champ de Salsigne	dépôts atmosphériques	183
8	Rive du Gourg (prend sa source au niveau de la mine de Salsigne)	déchets miniers, ré-envols	188
9	jardin	Mine Combe du Saut (dépôts, ré-envols)	338
10	Contrebas de collines	Mine Combe du Saut (dépôts, ré-envols)	22,5
11	Aire végétale en bordure de route	Mine Combe du Saut (ré-envols)	484
12	Parking le long de la route entre Gué Lassac et Combe du Saut	Mine Combe du Saut (ré-envols)	4251
13	La Verdène	Crues	169
14	Champ éoliennes	Dépôts atmosphériques	56
15	Contrebas du champ d'éoliennes	Dépôts atmosphériques	302
16	Affleurement géologique champ d'éoliennes	Dépôts atmosphériques	108
17	Colline en hauteur entre le champ d'éoliennes et la Combe du Saut	Dépôts atmosphériques	29
18	Villeneuve-Minervois (sur les hauteurs) à 5 kms de la Combe du Saut	Dépôts atmosphériques	9,2
19	St Angel	Crues	147
20	Villalier	Crues	258
21	Villedubert	Crues	43

Tableau 2 : Description des sols échantillonnés
(localisation, sources de pollution et concentration mesurée par fluorescence X)

5.2 MESURES DES TENEURS TOTALES EN ARSENIC DANS LES SOLS

Les sols conservés dans des bocaux en verre depuis leur échantillonnage ont été mis à sécher à température ambiante pendant quatre jours. Ils ont ensuite été broyés et tamisés à une granulométrie inférieure à 250 μm ; granulométrie supposée adhérer aux mains des enfants (20).

Les teneurs totales en arsenic ont été déterminées par digestion acide des sols au four à micro-ondes CEM MARS X500 selon la norme NF EN 13346 « Caractérisation des boues - Détermination des éléments traces et du phosphore », méthode adaptée à la nature des échantillons prélevés. Un échantillon de référence (NIST 2710, de concentration certifiée en As de 626 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a été utilisé pour vérifier que l'ensemble de la chaîne de mesure (de la minéralisation à l'analyse) est valide.

Les minéralisats ainsi obtenus ont été analysés par ICP-OES. Les résultats se trouvent dans le

Erreur ! Source du renvoi introuvable..

5.3 TESTS DE BIOACCESSIBILITE

Le test qui a été utilisé est un test de digestion *in-vitro* élaboré par le groupe européen BARGE.

Le déroulement général du test de mesure de la bioaccessibilité est récapitulé dans la Figure 2.

Quatre solutions sont synthétisées en vue de simuler les fluides digestifs : la salive, le jus gastrique, le jus duodénale et la bile. Le contenu de chacune des solutions est décrit en annexe 1. Pour chaque solution, la synthèse implique deux étapes : la constitution d'une solution inorganique et d'une solution organique. Ces deux solutions sont mélangées dans un volume de 500 mL, ajusté à l'aide d'eau désionisée. A ce mélange sont ajoutés des enzymes, de la bile, du CaCl_2 et/ou des extraits d'albumine de bovin. La préparation des jus digestifs se fait la veille du lancement du test. Les solutions préparées sont placées en étuve à 37° et agitées toute la nuit.

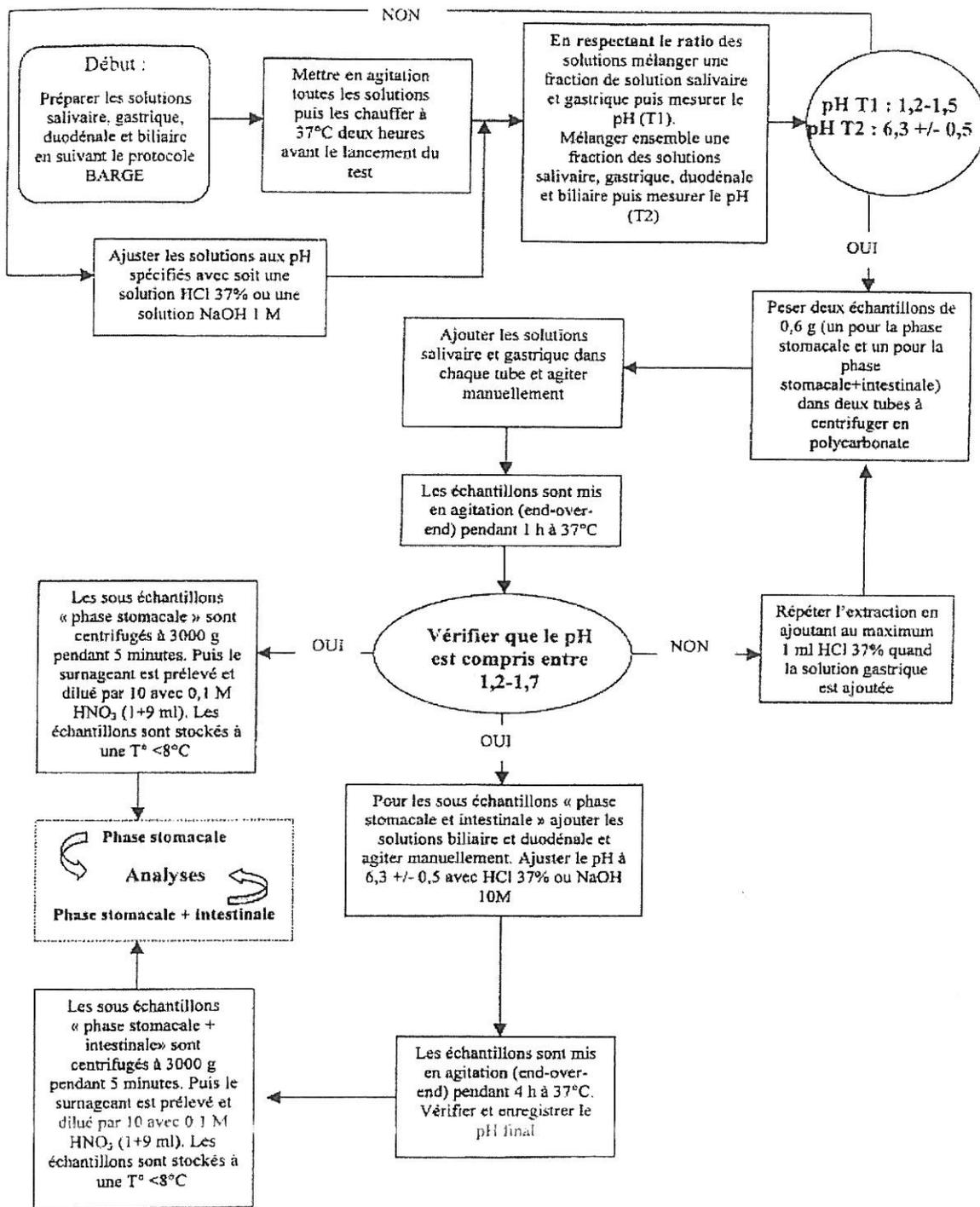


Figure 2 : Logigramme décrivant le déroulement d'un test de bioaccessibilité

A l'issue des tests, les solutions sont centrifugées. Le surnageant est ensuite analysé par ICP/OES ou ICP/MS selon les gammes de concentration.

5.4 ETUDE DE LA DISTRIBUTION DE L'ARSENIC DANS LES SOLS

Analyse physique

Cette étude a été réalisée par ESEM – EDX (microscope électronique environnemental couplé à la microanalyse à rayons X). L'intérêt de cet appareil est de permettre d'identifier la phase minéralogique dans laquelle se trouve l'arsenic. Son inconvénient majeur est d'être plutôt adapté à l'identification d'éléments métalliques lourds et présents à des teneurs massiques supérieures ou égales à 1%. C'est pour ces raisons que ces analyses n'ont pu être réalisées que sur les 4 sols les plus contaminés en arsenic (2, 6, 9 et 12). De plus, l'analyse est réalisée au niveau particulaire sur de très faibles quantités d'échantillons ; les informations obtenues sont donc très « locales » et ponctuelles contrairement aux analyses chimiques qui sont réalisées sur des échantillons homogènes. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

Extractions séquentielles

Les extractions chimiques séquentielles ont été réalisées selon un protocole à 9 phases (Tableau 3) adapté du protocole de Tessier (24). L'intérêt de ce protocole est de permettre de distinguer la part de l'élément étudié qui se trouve associée aux oxydes de fer cristallins de celle qui est associée aux oxydes de fer amorphes ou aux oxydes de manganèse.

Etapes	Fraction extraite	pH	Réactif utilisé
I	Soluble	5,7	Eau ultrapure
II	Echangeable	5	Nitrate de magnésium 1M
III	Acido-soluble	4,5	Acétate de sodium/Acide acétique
IV a	Réductible : oxydes de manganèse	3,5	Chlorure d'hydroxylammonium
IV b	Réductible : oxydes de fer amorphes	3	Solution d'oxalate d'ammonium 0,2 M/ acide oxalique 0,2 M
IV c	Réductible : oxydes de fer cristallins	2,25	Solution d'oxalate d'ammonium 0,2 M/ acide oxalique 0,2 M/ acide ascorbique 0,1 M
V a	Oxydable : matières organiques		Eau oxygénée 35%
V b	Oxydable : sulfures	1,0	Acide nitrique 7 N
VI	Résiduelle	1,0	HF + HNO ₃

Tableau 3 : Description des 9 phases du protocole d'extractions séquentielles

Il faut noter que toutes les extractions sont réalisées successivement sur une même prise d'essai d'un échantillon donné et qu'entre chaque phase, l'extrait obtenu est filtré afin de récupérer le résidu. Ce résidu est ensuite lavé deux fois avec 10 mL d'eau ultrapure puis mis à sécher à 37° C avant de subir la phase suivante du protocole. Les 9 extraits obtenus sont ensuite analysés par ICP/OES ou ICP/MS selon les concentrations d'arsenic contenu dans les solutions.

Ce protocole a été appliqué à 8 sols choisis en fonction de la (des) source(s) potentielle(s) de pollution, des résultats de bioaccessibilité et de concentration totale en arsenic. Les sols choisis pour réaliser les essais d'extractions séquentielles sont les échantillons 1, 2, 6, 9, 12, 13, 16 et 18.

L'intérêt de réaliser ces extractions séquentielles est double. En effet, en plus de la caractérisation de la distribution de l'arsenic dans les sols, elles amènent un niveau supplémentaire d'interprétation des phénomènes de bioaccessibilité. En effet, des tests réalisés sur les résidus des extractions séquentielles ont permis de faire un lien entre la bioaccessibilité et les phases auxquelles sont associés les métaux (28). Ainsi, un métal pouvant être extrait dans les phases solubles, échangeable et acido-soluble présentera une bioaccessibilité de l'ordre de 70 à 90%. Le métal associé aux oxydes de manganèse et aux oxydes de fer amorphes aura une bioaccessibilité de l'ordre de 20% alors que le métal associé aux autres phases, oxydes de fer cristallin et sulfures notamment, aura une bioaccessibilité proche de 5%.

5.5 ETUDE DE LA SPECIATION DE L'ARSENIC (AS III /AS V) DANS LES SOLS ET DANS LES FLUIDES DIGESTIFS.

L'analyse directe des formes de l'arsenic sous leurs différents états de valence (III ou V dans le cas de notre étude) ne peut être effectuée dans des échantillons solides tels que des sols qu'avec des accélérateurs de particules type synchrotron, technologie très complexe et avec très peu de possibilité d'accès.

Dans le cadre de ce travail, la spéciation de l'arsenic dans les sols a été déduite de la spéciation observée dans les fluides digestifs. En effet, les travaux de recherche actuellement en cours à l'INERIS (25) ont montré que lors des tests de bioaccessibilité, l'extraction des espèces inorganiques d'arsenic contenues dans les sols par le fluide gastrique, ne modifie pas leur valence, et ce, quelle que soit la valence initiale. Ceci signifie que les espèces déterminées lors de la digestion gastrique correspondent aux espèces présentes dans les sols.

En revanche, ces premières études ont également montré, à partir de solutions de fluides digestifs dopés en As V que lors de l'extraction gastro-intestinale, environ 10% de l'arsenic V est réduit en arsenic III.

Dans un souci de limiter au maximum les évolutions des espèces une fois extraites des sols, des essais de bioaccessibilité ont été réalisés spécifiquement pour la détermination de la spéciation pour pouvoir coordonner ces tests et le début des analyses. L'ensemble des essais n'ont été réalisés qu'une seule fois.

Les sols étudiés sont les mêmes 8 sols que ceux sur lesquels les extractions séquentielles chimiques ont été réalisées.

L'identification des espèces d'arsenic (As(III) et As(V)) a été effectuée à l'aide du couplage chromatographie liquide / ICP/MS. La séparation est réalisée à l'aide d'une colonne chromatographique Hamilton PRP X100 et d'une phase mobile composée de dihydrogénophosphate d'ammonium tamponné à pH 6.

6. RESULTATS

6.1 TENEUR TOTALE DANS LES SOLS

Les concentrations mesurées sur le terrain le jour du prélèvement et les concentrations obtenues au laboratoire sont regroupées dans le Tableau 4

Sols	Analyses au laboratoire ICP/OES
1	99.5
2	2 714
3	80.1
4	304
5	834
6	4 312
7	373
8	344
9	3 813
10	57.5
11	735
12	7788
13	368
14	140
15	646
16	156
17	55.8
18	49.9
19	167
20	486
21	120

Tableau 4 : Concentrations en As (mg.kg^{-1})
obtenues lors des analyses au laboratoire par ICP-OES.

La corrélation entre les mesures de terrain déterminées par fluorescence X et les concentrations mesurées au laboratoire a été établie (Figure 3). La corrélation est satisfaisante ($r^2 = 0,9488$). Les concentrations déterminées sur le terrain sont inférieures, presque de moitié, à celles mesurées au laboratoire. Cela s'explique d'une part par des principes de fonctionnement différents des appareils de fluorescence X et d'ICP/OES. D'autre part, alors que l'analyse par ICP/OES est réalisée sur des échantillons séchés, broyés, tamisés et homogénéisés, la mesure sur le terrain est effectuée sur des échantillons bruts, alors que des facteurs comme la granulométrie ou la teneur en eau sont connus comme influant sur les résultats de mesures (18). Par ailleurs, la mesure in-situ a été réalisée afin de sélectionner une zone dans laquelle,

ensuite, un composite de 4 à 5 points était préparé. Les échantillons analysés sur le terrain et au laboratoire ne sont donc pas totalement identiques. Ceci étant, la fluorescence X a permis de sélectionner des échantillons de sols dans lesquels les teneurs en arsenic variaient sensiblement d'une zone à l'autre. Dans la suite de ce rapport, seules les concentrations totales en As déterminées par ICP-OES sont considérées.

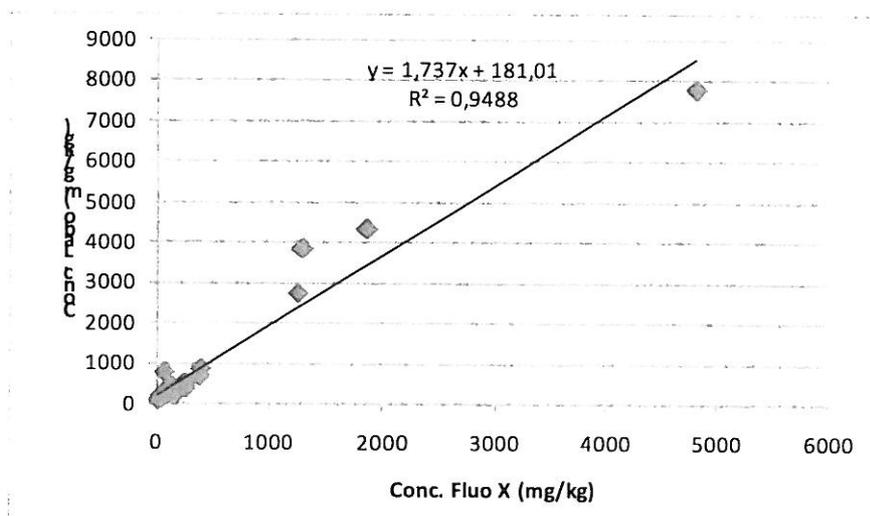


Figure 3 : Corrélation entre les concentrations déterminées au laboratoire et les mesures in-situ.

Les concentrations totales en As amènent à plusieurs observations :

- les teneurs en arsenic varient notablement selon les zones de prélèvements : de 50 mg.kg⁻¹ pour les zones les moins concentrées, à 10000 mg.kg⁻¹ pour les plus concentrées ;
- les prélèvements 2, 6, 9 et 12 qui présentent les concentrations les plus élevées variant de 2500 mg.kg⁻¹ à 8000 mg.kg⁻¹, sont situés à proximité immédiate des sites miniers ;
- les prélèvements 4, 5, 7, 8, 11, 13, 15, 20 qui présentent les concentrations intermédiaires variant de 300 à 800 mg.kg⁻¹, se situent, à la fois, non loin des sites miniers et en bordure de l'Orbiel ;
- les prélèvements 16, 18, 19 et 21 qui présentent des faibles concentrations variant de 50 à 170 mg.kg⁻¹, sont situés en bordure de l'Orbiel ou sous les vents balayant le site de la Combe du Saut, mais dans un rayon de 10 km autour ;
- les prélèvements 1 et 3 dont les concentrations vont de 80 à 100 mg.kg⁻¹, sont situés en amont des sols contaminés par les activités minières ainsi que des zones d'écoulement des ruisseaux contaminés ;
- les concentrations des prélèvements effectués en bordure de la Villanière sont environ dix fois supérieures aux concentrations trouvées dans les prélèvements effectués en bordure de l'Orbiel ;

- la concentration du prélèvement situé à 5 km du site de la Combe, sous le vent dominant est très inférieure aux concentrations des prélèvements effectués en bordure du site, sous le vent dominant ;
- et enfin, les concentrations des prélèvements effectués sur les sols des sites miniers et dans des zones situées sous les vents dominants sont nettement plus élevées que celles des prélèvements effectués en bordure de l'Orbiel.

6.2 BIOACCESSIBILITE DE L'ARSENIC

La Figure 4 représente les valeurs moyennes d'arsenic bioaccessible (%) des sols dans les phases stomacales et gastro-intestinales, pour chaque échantillon de sol. Ces valeurs sont déterminées par la moyenne des 3 réplicats. Les écarts-types déterminés à partir des 3 répétitions sont également reportés sur la figure.

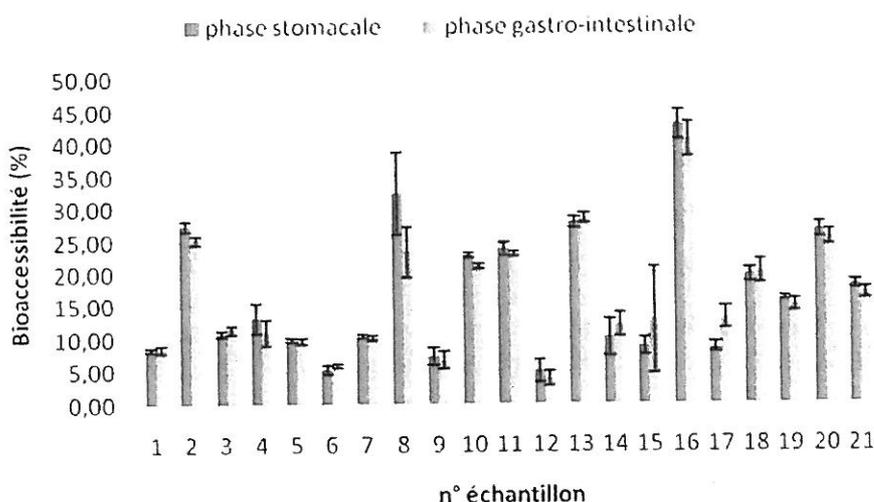


Figure 4 : Bioaccessibilité gastrique et gastro-intestinale de l'As pour les échantillons de sol prélevés sur le site de Salsigne.

Les bioaccessibilités varient entre 5 % et 43 % de la teneur totale en As pour la phase gastrique et entre 4 et 40 % de la teneur totale pour la phase gastro-intestinale.

Les résultats obtenus amènent les observations suivantes :

- les valeurs de bioaccessibilité d'un prélèvement à l'autre sont significativement différentes ;
- les valeurs de bioaccessibilité des échantillons ne dépendent en aucun cas de la concentration totale de ces échantillons en As ;
- la différence entre les valeurs de bioaccessibilité stomacale et de bioaccessibilité intestinale, pour un même échantillon, est incluse dans le domaine d'incertitude de mesure et n'est donc pas considérée comme significative ;

Les valeurs les plus élevées de bioaccessibilité sont observées pour l'échantillon 16 (43% pour la bioaccessibilité gastrique, 41% pour la phase gastro-intestinale). Celui-ci a été prélevé dans la zone des éoliennes, au niveau d'un affleurement géologique.

D'autre part, les valeurs de bioaccessibilité comprises entre 15 à 30% concernent :

- les prélèvements 2, 4, 8, 13, 19, 20, 21 qui sont situés en bordure de l'Orbiel, et des ruisseaux de la Villanière et du Gourg ;
- les prélèvements 11 et 18, situés sous les vents dominants par rapport à la mine de la Combe du Saut, et à plus de 5 km de la mine.

Les valeurs de bioaccessibilité allant de 5 à 12 % concernent :

- les prélèvements 9 et 17 situés sous les vents dominants par rapport à la mine de la Combe du Saut, en bordure du site ;
- les prélèvements 5, 6, 7 et 12 situés à Salsigne, à la Combe du Saut et à la Villanière ;
- les prélèvements témoins 1 et 3.

6.3 DISTRIBUTION DE L'ARSENIC DANS LES SOLS

Extraction séquentielle

Les sols choisis pour réaliser les essais d'extractions séquentielles sont les échantillons 1, 2, 6, 9, 12, 13, 16 et 18. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes (Figure 5 ci-dessous). La totalité des résultats est regroupée en annexe 3.

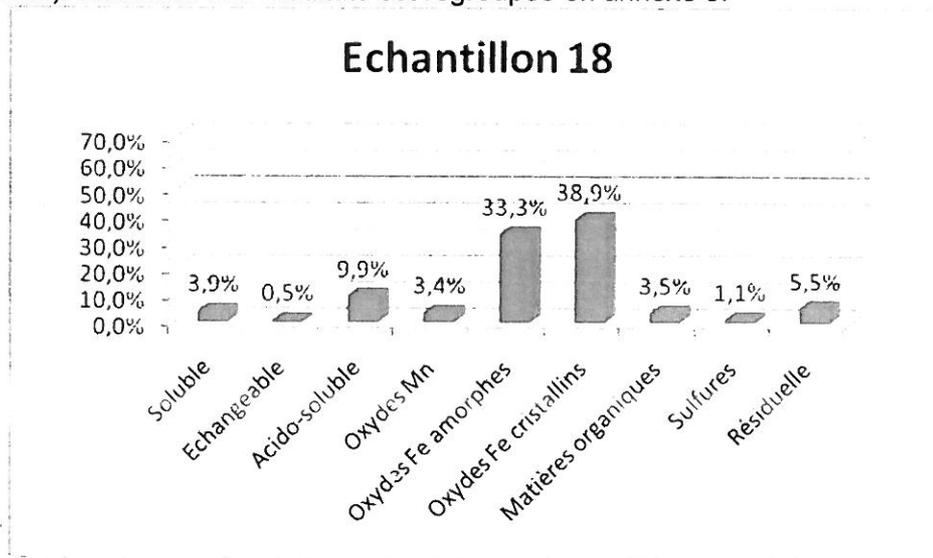


Figure 5 : Représentation de la distribution de l'arsenic dans les différentes phases après le processus d'extraction séquentielle (exemple de l'échantillon 18).

Il ressort de ces différents histogrammes de l'annexe 3 que la distribution de l'arsenic dans les phases minéralogiques des sols peut être différente pour des concentrations du même ordre de grandeur en arsenic.

L'étude de ces distributions montre que l'arsenic se trouve, en quantité non négligeable, associé aux oxydes de fer amorphes et cristallins mais également associé aux sulfures, comme cela est le cas pour les échantillons 6, 9 et 12. L'association de l'arsenic aux oxydes de fer est très variable d'un échantillon à l'autre ; comprise entre 2,2% à 48,6% pour l'arsenic associé aux oxydes de fer cristallin ou comprise entre 30,4 et 74,2% pour l'arsenic associé aux oxydes de fer amorphes. Ainsi, l'arsenic apparaît de façon prépondérante dans les phases oxydes de fer amorphes pour les échantillons 2, 12 et 13 et en quantité importante dans cette même phase pour l'échantillon 9.

Par ailleurs, la répartition de l'arsenic entre ces 2 phases d'oxydes de fer est relativement similaire pour les échantillons 1, 16 et 18.

L'arsenic apparaît dans les phases « acido-solubles », donc associé aux carbonates pour les échantillons 2, 13, 16 et 18.

La matière organique n'apparaît que dans 2 des échantillons (16 et 18) et ce, pour moins de 5% de l'arsenic extrait. La matière organique ne joue donc pas un rôle prépondérant dans la distribution de l'arsenic dans les sols étudiés.

Analyse physique

Le bilan de ces analyses montre, pour les particules analysées, un grand nombre de particules de fer autour de l'arsenic.

L'analyse au MEB montre bien une distribution différente de l'arsenic entre ces 4 échantillons :

- forte association aux oxydes de fer pour l'échantillon 2
- plus forte association aux sulfures pour l'échantillon 6
- As trouvé à la fois associé aux oxydes de fer et aux sulfures pour les échantillons 9 et 12.

Ces résultats sont en cohérence avec ceux des extractions séquentielles, pour les quelques phases pour lesquelles les teneurs en arsenic ont permis l'analyse au MEB.

Phase	Association ou éléments considérés	Echantillon 2		Echantillon 6		Echantillon 9		Echantillon 12	
		Nb de particules de la phase	Nb de particules / Nb total de particules	Nb de particules de la phase	Nb de particules / Nb total de particules	Nb de particules de la phase	Nb de particules / Nb total de particules	Nb de particules de la phase	Nb de particules / Nb total de particules
	Fe	1663	95,5%	863	100,0%	1072	97,5%	2537	99,3%
Oxyde de fer	Fe As	549	31,5%	1	0,1%	148	13,5%	286	11,3%
Oxyde de Mn	As Mn	17	1,0%	ND	-	3	0,3%	2	0,1%
sulfures	As S	6	0,3%	211	24,4%	102	9,3%	66	2,6%

Tableau 5 : Association de l'arsenic aux phases porteuses : oxydes de fer, oxydes de manganèse et sulfures.

6.4 SPECIATION DE L'ARSENIC (As III ET As V) DANS LES SOLS ET DANS LES FLUIDES DIGESTIFS

Les concentrations ainsi que les proportions d'arsenic III et d'arsenic V obtenues dans les fluides digestifs lors de la réalisation des tests de bioaccessibilité sont présentées dans le Tableau 6. Un exemple de chromatogramme obtenu lors de l'analyse se trouve en annexe 4.

Phases digestives	Echantillon	Concentrations bioaccessibles (mg/Kg)			% AsIII et d'AsV de l'arsenic bioaccessible	
		AsIII	AsV	Total	AsIII	AsV
Phase stomacale	2	16,7	762,0	778,7	2%	98%
	9	48,5	588,2	636,7	8%	92%
	12	94,2	1 356	1 450	6%	94%
	1	0,07	8,16	8,23	1%	99%
	6	23,5	168,5	192,0	12%	88%
	13	1,69	93,7	95,3	2%	98%
	18	0,11	8,40	8,51	1%	99%
	16	0,77	73,3	74,0	1%	99%
	Sol Ref	0,10	9,48	9,58	1%	99%
Phase gastro-intestinale	2	108,1	631,7	739,8	15%	85%
	9	62,9	417,5	480,4	13%	87%
	12	27,5	121,2	148,7	18%	82%
	1	0,88	6,97	7,84	11%	89%
	6	11,7	157,5	169,1	7%	93%
	13	13,1	85,5	98,6	13%	87%
	18	0,94	7,54	8,48	11%	89%
	16	0,17	69,4	69,5	0%	100%
	Sol Ref	1,17	3,76	4,93	24%	76%

Tableau 6 : Teneurs en arsenic III et V mesurées dans les extraits obtenus lors des tests de bioaccessibilité

Plusieurs observations peuvent être faites de ces résultats :

- l'arsenic V est présent dans l'ensemble des échantillons,
- l'arsenic III est extrait des échantillons 6, 9 et 12 ainsi que pour l'échantillon 2 (16,7 mg.kg⁻¹) même si cela ne représente que 2% en teneur relative,
- la présence d'arsenic III semble dépendre de la teneur totale en arsenic dans les échantillons,

- comme déjà montré dans les travaux de l'INERIS à partir de solutions étalons, une part de l'arsenic V extrait en phase stomacale se réduit en arsenic III lors du passage en phase gastro-intestinale ; cependant, ceci n'est pas vrai pour tous les sols (Cf échantillon 16).

Il faut toutefois noter que ces résultats ne sont pas totalement représentatifs des proportions d'arsenic III et V dans les sols. En effet, ces espèces ont des propriétés physico-chimiques différentes, donc des mobilités et solubilités différentes (15) (26) qui vont faire que la proportion AsIII/As V extraites par les fluides peut être différente de leur proportion dans les sols.

6.5 RECAPITULATIF DES RESULTATS DE BIOACCESSIBILITE, SPECIATION ET DISTRIBUTION DE L'ARSENIC DANS LES SOLS

Les résultats obtenus pour les 8 sols, en fonction des hypothèses de départ, sont récapitulées dans le Tableau 7 ci-après.

Pour des raisons pratiques, les résultats de bioaccessibilité gastro-intestinale et ceux de spéciation dans cette phase digestive, n'ont pas été reportés. Les sols ont été classés par ordre de bioaccessibilité croissante.

Les 3 sols pour lesquels l'arsenic est le moins bioaccessible, les échantillons 12, 6 et 9, correspondent à des sols prélevés au niveau des remblais de la mine et/ou à proximité du site de la mine et sous les vents dominants, pour lesquels les teneurs en arsenic sont très élevées, contenant les plus fortes proportions d'arsenic III et pour lesquels l'arsenic se trouve essentiellement dans les phases oxydes de fer amorphes, oxydes de fer cristallin et sulfures.

Les sols 2 et 13, prélevés dans des zones très différentes mais toutes deux soumises aux crues de la Villanière ou de l'Orbiel, pour des teneurs différentes d'arsenic, ont la même bioaccessibilité, le même rapport AsIII / AsV et présentent des profils d'extractions séquentielles tout à fait semblables. En effet, l'arsenic se trouve de façon prépondérante dans les oxydes de fer amorphes plutôt que dans les oxydes de fer cristallins pour ces 2 sols et dans les phases acido-solubles.

Les 3 échantillons de sols, les moins contaminés en arsenic (1, 16 et 18), sont relativement différents tant en terme de bioaccessibilité qu'en terme de distribution ou de rapport AsIII / AsV. Pour l'échantillon 16 dont l'arsenic est fortement bioaccessible, l'arsenic a été extrait d'un grand nombre de phases d'extractions séquentielles. De plus, ce sol ne contient pas d'arsenic III et AsV ne se réduit pas du tout en AsIII lors de la digestion (Tableau 6).

Echantillon	Hypothèse : Source pollution	Conc. Totale	Bioacc. Gastrique	Bioacc. gastrique		Extractions séquentielles
				As(III)	As(V)	
		As mg.kg ⁻¹	%			
12	Combe du saut = dépôts miniers	7788	5,1	6%	94%	Ox Fe (a), Sulfures
6	remblais mine : dépôts	4712	5,4	12%	88%	Ox Fe (a) et (c), Sulfures
9	jardins sous vents dominants prox mine : poussières	3813	7,3	8%	92%	Ox Fe (a) et (c), Sulfures
1	témoin (amont)	99,5	8,4	1%	99%	Ox Fe (a) et (c)
18	vents dominants (5 kms) : poussières	50	19,8	1%	99%	phase résiduelle, Ox Fe (a) et (c), Ox Mn, acido-soluble et soluble
2	crue ruisseau	2714	27,4	2%	98%	Ox Fe (a) et (c), acido- soluble
13	crue ruisseau	368	27,9	2%	98%	Ox Fe (a) et (c), acido- soluble
16	affleurement géologique sous les éoliennes	160	42,8	1%	99%	Ox Fe (a) et (c), Ox Mn, acido-soluble, échangeable, soluble

Tableau 7 : Résultats de bioaccessibilité,
de spéciation et d'extraction séquentielle obtenus pour 8 sols.

7. DISCUSSION

La stratégie d'échantillonnage des sols aux alentours du site de Salsigne a été établie à partir des différents modes de contamination du site et de ses environs : tels que les débordements des bassins dans le ruisseau de la Villanière, le débordement de la rivière de l'Orbiel, les retombées atmosphériques liées aux fumées et des usines de la mine de la Combe du Saut mais également et surtout liées aux ré-envols des poussières contaminées du site et enfin l'existence d'un fond géochimique. Ces faits nous ont été transmis par les administrations déconcentrées de l'Etat ou au travers des informations géologiques locales. Cependant, à côté de ces hypothèses principales, un certain nombre de phénomènes ont pu influencer sur la dispersion de la pollution : comme la dilution de la pollution dans les rivières, les modifications de la direction et du sens des vents, l'ampleur des crues, l'homogénéité du fond géochimique...

D'autre part, il faut avoir à l'esprit que la stratégie de prélèvement établie théoriquement en fonction de ces différents facteurs n'a pas été systématiquement réalisable sur les lieux, certains se trouvant inaccessibles ou présentant des terrains remaniés donc sans intérêt pour cette étude.

Néanmoins, en dépit de ces multiples facteurs d'incertitudes, les résultats obtenus présentent une cohérence globale avec la stratégie d'échantillonnage préalablement établie selon les différentes hypothèses envisagées de contamination.

En premier lieu, les différents sols prélevés présentent des concentrations très variables entre eux. En effet, les prélèvements correspondant aux lieux considérés initialement comme témoins présentent une faible concentration, que l'on peut supposer représentative du fond géochimique pour l'affleurement considéré.

De plus, les concentrations diminuent notablement avec la distance par rapport aux sites miniers, la pollution se dispersant dans l'air, les rivières et les sols.

Les prélèvements réalisés à proximité des sites présentent des concentrations en As plus fortes que les prélèvements faits en bordure de l'Orbiel.

Les concentrations en bordure de la Villanière, approximativement dix fois plus élevées que celles en bordure de l'Orbiel, montrent que le ruisseau de la Villanière pollué par le débordement des bassins est effectivement la source principale de pollution de l'Orbiel.

Les concentrations observées pour les sols prélevés sous les vents dominants sont notablement plus élevées que celles situées de l'autre côté du site.

Les sols soumis à plusieurs facteurs de pollution présentent des concentrations supérieures aux sols n'en subissant qu'une seule influence.

Par ailleurs, les tests de bioaccessibilité effectués sur ces différents échantillons de sols montrent que les valeurs de bioaccessibilité sont très variables d'un échantillon à l'autre et qu'il n'y a pas de relation entre la concentration totale et la bioaccessibilité.

D'autre part, les valeurs de bioaccessibilité des échantillons de sols, sous influence de l'Orbiel et des vents, en dehors du site, sont plus élevées (de l'ordre de 15 à 30%) que celles des sols correspondants aux prélèvements effectués sur le site minier et sous l'influence des vents en bordure de site (<15%).

Pour ces derniers, ces observations s'expliquent par le fait que la pollution rencontrée à même le site est liée au minerai lui-même dans lequel l'arsenic se trouve associé aux sulfures et/ou aux oxydes de fer cristallin. Il est donc peu bioaccessible (28). La bioaccessibilité de l'arsenic contenu dans des sols prélevés dans les zones impactées par les activités minières est donc relativement peu élevée.

Le fait que la bioaccessibilité observée pour les sols se trouvant sous les vents dominants très proches du site soit également faible serait dû aux ré-envols des poussières déposées sur le site, transportées par ces vents qui ont pu se déposer en quantité non négligeable sur les sols aux alentours. Ceci est corroboré par les résultats obtenus pour les extractions séquentielles qui montrent que pour ces échantillons, l'arsenic se trouve également en quantité non négligeable associé aux sulfures, donc peu bioaccessible. Ceci est corroboré par d'autres études qui montrent que les sols impactés par l'activité minière se caractérisent par une bioaccessibilité, de l'ordre de 10 à 15% (21) (22), considérée comme faible par les auteurs.

Les valeurs plus élevées de bioaccessibilité (20 à 30%) pour les sols situés en bordure de rivières peuvent s'expliquer par le fait que l'arsenic véhiculé par les rivières correspond aux

formes « solubilisables » des déchets miniers. En effet, l'arsenic, pour ces sols, a été quantifié dans les extraits « acido-solubles » et a été trouvé comme fortement associé aux oxydes de fer amorphes. L'arsenic est donc relativement bioaccessible dans ces échantillons.

Par ailleurs, le fait que de l'arsenic III a été identifié en proportion non négligeable dans les sols 6, 9 et 12 pourrait être expliqué par le fait que les sols étudiés ont été contaminés par les sous-produits de la mine, essentiellement As_2O_3 , donc par de l'arsenic III. Cela justifierait également la présence d'arsenic III, forme la plus soluble, dans les sols sous influence des crues.

De plus, il y aurait bien une évolution dans le temps de la spéciation ainsi que de la distribution de l'arsenic dans les sols. En effet, la proportion d'arsenic III est « relativement » faible au regard du fait que les sols étudiés ont été contaminés par les activités minières. Il y aurait donc une oxydation de l'arsenic III en arsenic V, de la forme la plus toxique vers une forme moins toxique.

Par ailleurs, certains auteurs rapportent une évolution naturelle des phases d'oxydes de fer amorphes vers des oxydes de fer cristallin (27). Cette réorganisation ne libère pas les métaux mais entraîne plutôt une « clusterisation » de ceux-ci, donc une plus forte immobilisation. Ceci est corroboré par la détermination d'une bioaccessibilité nettement plus faible pour les métaux associés aux oxydes de fer cristallin dans cette étude notamment.

Concernant les échantillons présentant des faibles teneurs en arsenic, l'interprétation est plus complexe. En effet, les résultats obtenus pour ces sols sont très différents. Cependant, les profils d'extraction séquentielle pour le sol 1 prélevé aux Ilhes et le sol 18 prélevé sur les hauteurs de Villeneuve Minervoises sont assez semblables. De plus, l'arsenic est très moyennement bioaccessible et les proportions $AsIII/AsV$ sont similaires.

En revanche, le sol 16 prélevé au niveau de l'affleurement géologique dans la zone des éoliennes est très différent, tant en terme de profil d'extractions séquentielles qu'en terme de bioaccessibilité puisqu'il s'agit de l'échantillon pour lequel la bioaccessibilité de l'arsenic est la plus forte (près de 50%). Un point est particulièrement intéressant à souligner, il s'agit de l'absence d'arsenic III dans cet échantillon et ce, même lors du passage dans le fluide gastro-intestinal. Cela pourrait être expliqué par une source totalement naturelle de l'arsenic (fond géochimique).

8. CONCLUSION

Les travaux réalisés sur les sols autour du site minier de Salsigne ont permis de confirmer l'importance de considérer à l'avenir la bioaccessibilité dans l'évaluation des risques. En effet, dans cette étude, la bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols testés est inférieure à 43 % pour la phase stomacale et à 38 % pour la phase intestinale.

Il ressort que les sols les plus contaminés en arsenic présentent la plus faible bioaccessibilité avec toutefois une part d'arsenic III qui peut être extraite de ces sols.

Ces résultats montrent que les bioaccessibilités stomacales et gastro-intestinales sont équivalentes mais qu'il n'est pas possible de se passer d'une des deux phases dans la mesure où la spéciation de l'arsenic évolue au cours du processus de digestion.

Pour les sols pour lesquels l'arsenic est relativement bioaccessible, qui plus est, présent en quantité non négligeable, et ce, dans des zones fréquentées par les populations comme les bords de rivière (sol 2 par exemple), l'exposition à ce type de sol pourrait être problématique.

L'utilisation des valeurs de bioaccessibilité dans les calculs d'exposition des populations à un polluant permettrait de réduire les doses d'exposition. Cela contribuerait à affiner des éventuelles mesures de gestion relatives à l'exposition directe aux sols pollués. Comme cela a été montré au cours de cette étude, il y a une grande variabilité de résultats, tant en terme de concentration que de bioaccessibilité. Toutefois, le faible nombre de points investigués dans le cadre de cette étude ne permet pas d'extrapoler les conclusions à l'ensemble de la zone impactée. Dans le cas où des parcelles doivent faire l'objet d'un aménagement pouvant entraîner des expositions directes aux sols contaminés, il doit être recommandé d'y réaliser spécifiquement des mesures de bioaccessibilité.

De plus, comme l'As III est la forme la plus toxique, il pourrait être important à l'avenir de considérer les formes des espèces quand celles-ci ont des propriétés oxydo-réductrices. L'évaluation des risques serait alors à la fois plus réaliste et majorante si la concentration en arsenic III mesurée en phase gastro-intestinale était prise en compte dans le calcul.

Ces calculs pourraient donc être affinés en fonction de la spéciation. Cependant, à ce jour, il n'existe pas de valeur toxicologique de référence (VTR) prenant en compte la spéciation de l'arsenic. Face au nombre important de sites miniers en France, la demande étant de plus en plus forte, ce type de valeurs pourrait être établi dans les prochaines années.

9. BIBLIOGRAPHIE

- (1) : Présentation générale sur la politique nationale relative aux sites et sols pollués ; 2008. INERIS.
- (2) : Les pratiques de gestion des sites pollués en France ; 2001 ADEME , Direction de l'Industrie .
- (3) : A. G. OOMEN, J. TOLLS, A. J. A. M. SIPS, M. A. G. T. VAN DEN HOOP. ; 2003. Lead speciation in Artificial Human Digestive Fluid. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 44,107-115.
- (4) : Lead speciation in Artificial Human Digestive Fluid, Archives of Environmental Contamination and Toxicology 44,107-115
- (5) : SIPS, A.J.A.M et EIJKEREN, J.C.H. ; 1996. Oral bioavailability of heavy metals and organic compound from soils : too complicated to absorb An inventorisation of factors affecting bioavailability of environmental contaminants from soil. RIVM report 711701002.
- (6) : KELLEY, M.E., BRAUNING, S.E., SCHOOF, R.A. et RUBY, M.V. ; 2002. Assessing oral bioavailability of metals in soil. Editor : Battelle Press, 124 pp.
- (7) : DE ZWART , L.L. , ROMPELBERG C.J.M. , SIPS , A.J.A.M. , WELING , J. , Van ENGELEN , J.G.M. ; 1999 ; Anatomical and Physiological differences between various species used in studies on the pharmacokinetics and toxicology of xenobiotics. A review of literature. RIVM report 623860010.
- (8) : BASTA, N., GRADWOHL, R; 2000. Estimation of Cd, Pb and Zn Bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. Journal of Soil Contamination, 9 (2) :149-164.
- (9) : KELLEY, M.E., BRAUNING, S.E., SCHOOF, R.A. et RUBY, M.V. (2002) Assessing oral bioavailability of metals in soil. Editor : Battelle Press, 124 pp.
- (10) : Albert L. JUHASZ, Euan SMITH, John WEBER, Matthew REES, Allan ROFE, Tim KUCHEL, Lloyd SANSOM, Ravi NAIDU ; 2007 ; Comparison of in vivo methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils. Chemosphere
- (11) : B. PALUMBO-ROE, M.R. CAVE, KLINCK, J. WRAGG, H. TAYLOR, K.E. O'DONNELLS & R.A. SHAW ; 2005 ; Bioaccessibility of Arsenic in soils developed over Jurassic ironstones in eastern England. Environmental Geochemistry and Health 27 :121-130.
- (12) : AG OOMEN, EFA BRANDON, FA SWARTJES, AJAM SIPS ; 2006 ; How can information on oral bioavailability improve human health risk assessment for lead-contaminated soils . RIVM report.
- (13) : SIPS, A.J.A.M. BRUIL, M.A., DOBBE, D.J.G., et al. ; 2001. Bioaccessibility of contaminants from ingested soil in humans. Method development and research in the bioaccessibility of lead. RIVM report 711701012/2001, pp22-40.
- (14) : Department for the Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency ; Assessment of risks to Human Health from Land Contamination : An Overview of the Development of Guidelines Values and related Research. CLR7.
- (15) : synthèse des travaux de R&D en France sur la thématique Arsenic, Novembre 2004 ; Rapport final, BRGM/RP -53252-FR.
- (16) : Euan SMITH , Ravi NAIDU, John WEBER and Albert L. JUHASZ ; March 2008 ; The impact of sequestration on the bioaccessibility of arsenic in long-term contaminated soils ; Centre for Environmental Risk Assessment and Remediation, University of South Australia, Mawson Lakes SA 5095, Australia. Chemosphere, Volume 71, Issue 4, Pages 773-780.
- (17) : Stephanie C. HAMEL, Kristie M. ELLICKSON, Paul J. LIOY ; 1999 ; The estimation of the bioaccessibility of heavy metals in soils using artificial biofluids by two novel

- methods : mass-balance and soil recapture. The science of the Total Environ 243/244 . 273-283,
- (18) : Mark E. KELLEY, Susan E. BRAUNING, Rosalind A. SCHOOF, Michael V. F. 1992 ; Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil ; BATTELLE PRESS , NSC
- (19) : Reconnaissance assistée de sites pollués par utilisation conjointe de mesures terrain et de traitements géostatistiques partie 1 – Conditions d'utilisation mesures de terrain ; juillet 2007 Rapport final OUTRAGE Centre National Recherche sur les Sites et Sols pollués
- (20) : Norme ISO/DIS 17924-1 (2005) Soil quality assessment of human exposure ingestion of soil and soil material. Part 1 : Guidance on the application and selection of physiologically based extraction methods for estimation of the bioaccessibility/bioavailability of metals in soil.
- (21) : B. PALUMBO-ROE, M.R. CAVE, B.A. KLINCK, J. WRAGG, H. TAYLOR O'DONNELL & R.A. SHAW ; November 2004 ; Bioaccessibility of arsenic in developed over Jurassic ironstones in eastern England ; British Geological Survey Keyworth, Nottingham, NG12 5GG, UK.
- (22) SANG-WOO LEE¹, BYUNG-TAE LEE¹, JU-YONG KIM¹, KYOUNG-WOONG and JIN-SOO LEE² ; August 2005 ; Human risk assessment for heavy metal contamination in the abandoned metal mine areas Korea ; Environmental Monitoring and Assessment 119: 233–244.
- (23) Thèse de V. CHATAIN, LAEPSI – INSA de Lyon, 2004.
- (24) A. TESSIER, P. G. C. CAMPBELL, M. BISSON, Anal. Chem, 51 (1979) 844-85
- (25) Thèse de J. CABOCHE (INERIS/ADEME) soutenance prévue en Juin 2009.
- (26) D. E. VOIGT, S. L. BRANTLEY and R. J. HENNET, Appl. Geochem., 11 (1996) 643
- (27) T. OHNOKI, H. ISOBE, N. YANASE, T. NAGANO, Y. SAKAMOTO, K. SEKII Nucl. Sci. Tech, 34(12) (1997) 1153 – 1158.
- (28) CABOCHE J., DENYS S., TACK K., FEIDT C., Bioaccessibility and speciation and Pb in soils contaminated by two distinct anthropic activities, Proceedings 10th International UFZ-Deltares/TNO conference on soil-water systems : COF 2008, 3-6 June 2008, Milano, Italy.

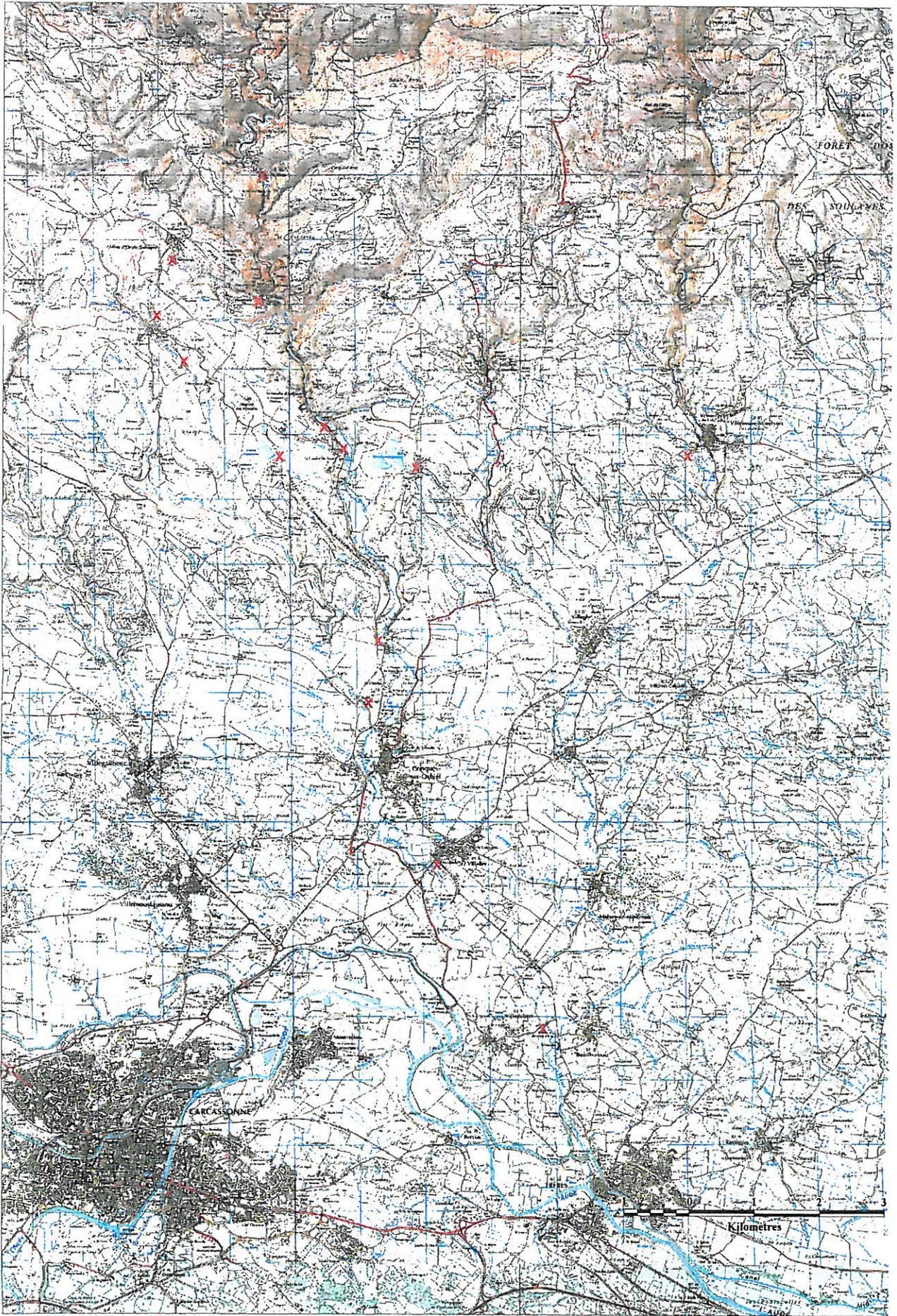
10. LISTE DES ANNEXES

Annexes	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Composition des fluides digestifs du test de bioaccessibilité	1
Annexe 2	Lieux de prélèvement des sols sur le site étudié	1
Annexe 3	Résultats d'extraction séquentielle pour les 8 sols	2
Annexe 4	Exemple de chromatogramme obtenu lors de la spéciation de l'arsenic	1

Annexe 1 : Composition des fluides digestifs du test de bioaccessibilité

	SOLUTION SALIVAIRE	SOLUTION DE JUS GASTRIQUE	SOLUTION DE JUS DUODENUM	SOLUTION DE BILE
SOLUTION INORGANIQUE	448 mg KCl 89,6 g/l 100 mg KSCN 20 g/l 444 mg NaH ₂ PO ₄ 88,8 g/l 149 mg NaCl 175,3 g/l 0.9 ml NaOH 1M	1376 mg NaCl 175,3 g/l 133 mg NaH ₂ PO ₄ 88,8 g/l 412 mg KCl 89,6 g/l 200 mg CaCl ₂ · 2 H ₂ O 22,2 g/l 153 mg NH ₄ Cl 30,6 g/l 4.15 ml HCl 37% g/g	3506 mg NaCl 175,3 g/l 2803.5 mg NaHCO ₃ 84,7 g/l 40 mg KH ₂ PO ₄ 8g/l 282 mg KCl 89,6 g/l 25 mg MgCl ₂ 5g/l 90 µg HCl 37% g/g	2630 mg NaCl 175,3 g/l 2893 mg NaHCO ₃ 84,7 g/l 188 mg KCl 89,6 g/l 90 µg HCl 37% g/g
SOLUTION ORGANIQUE	100 mg d'urée 25 g/l	325 mg de glucose 65 g/l 10 mg d'acide glucuronique 2 g/l 42.5 mg d'urée 25 g/l 165 mg glucosamine hydrochloride 33 g/l	50 mg d'urée 25 g/l	125 mg d'urée 25 g/l
AJOUT AUX SOLUTIONS INORGANIQUE ET ORGANIQUE	72.5 mg α-amylase 7.5 mg d'acide urique 25 mg de mucine	50 mg de sérum albumine bovin 500 mg de pepsine 1500 mg de mucine	100 mg CaCl ₂ · 2 H ₂ O 22,2 g/l 500 mg sérum albumine bovin 1500 mg pancréatine 250 mg de lipase	111 mg CaCl ₂ · 2 H ₂ O 22,2 g/l 900 mg sérum albumine bovin 3000 mg d'extrait de bile de porcine

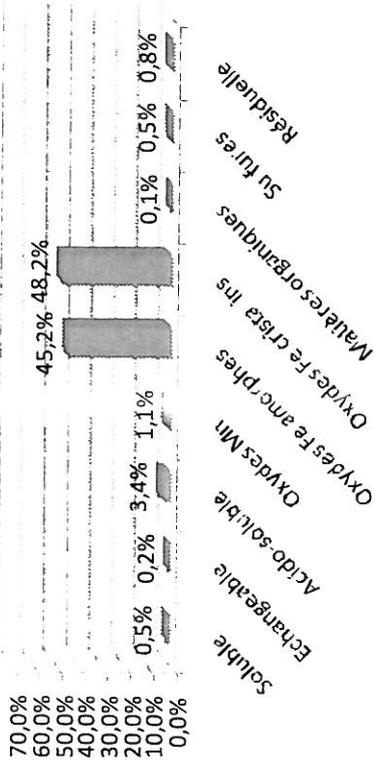
Annexe 2 : Lieux de prélèvement des sols sur le site étudié



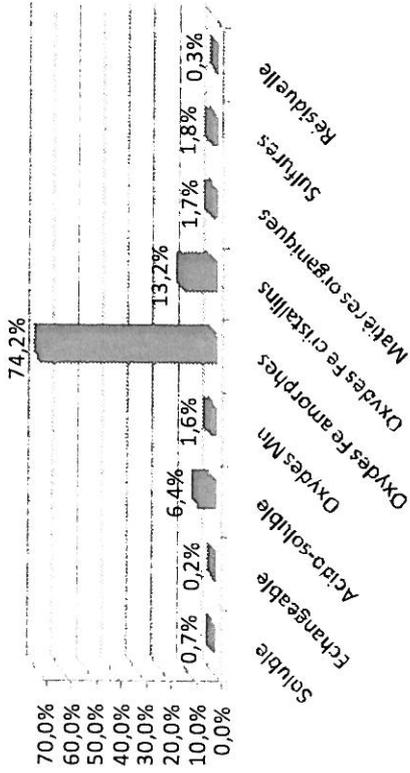
Copyright IGN

Annexe 3 : Résultats d'extractions séquentielles

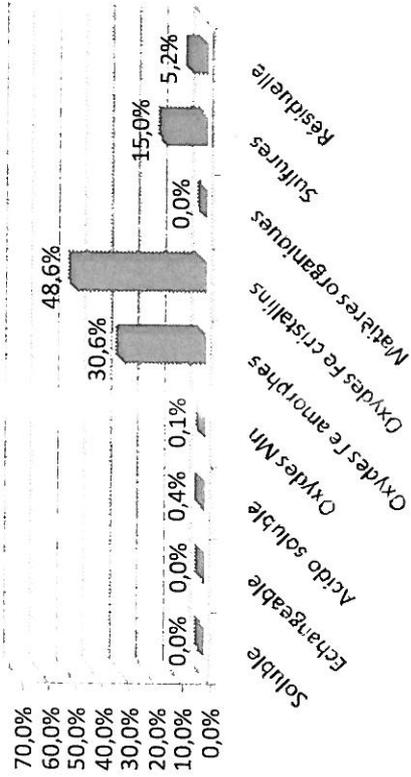
Echantillon 1



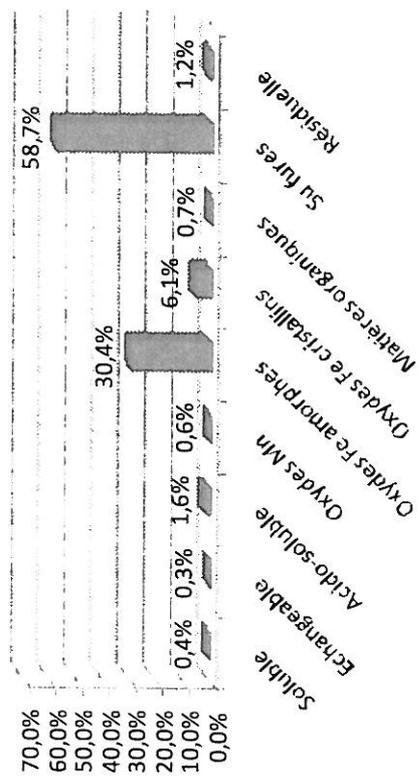
Echantillon 2



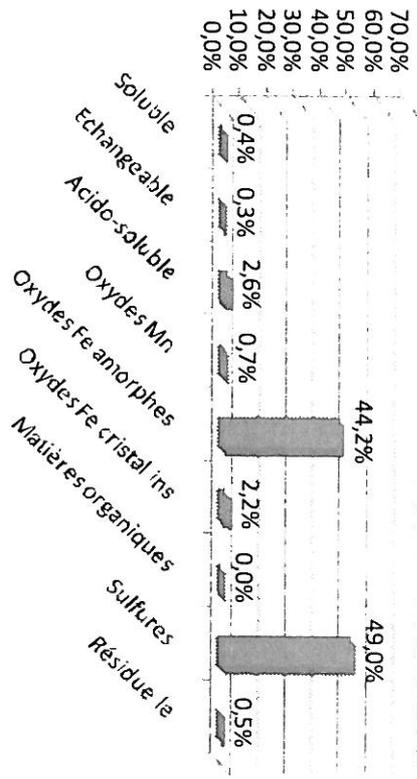
Echantillon 6



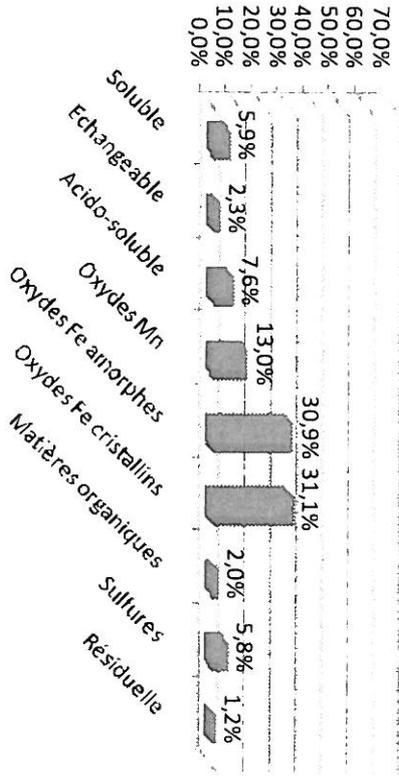
Echantillon 9



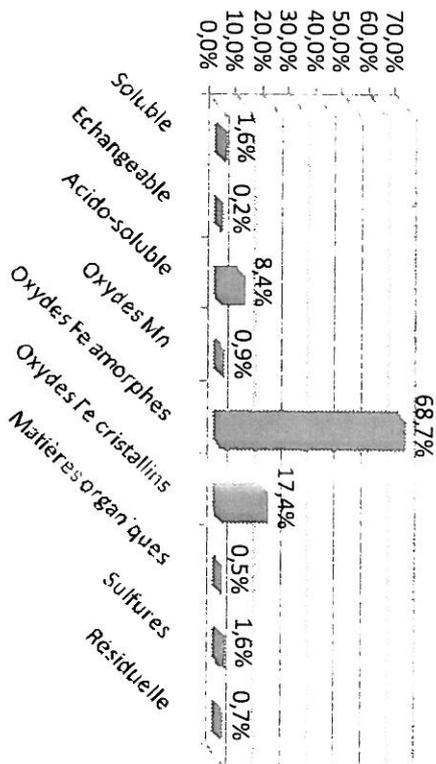
Echantillon 12



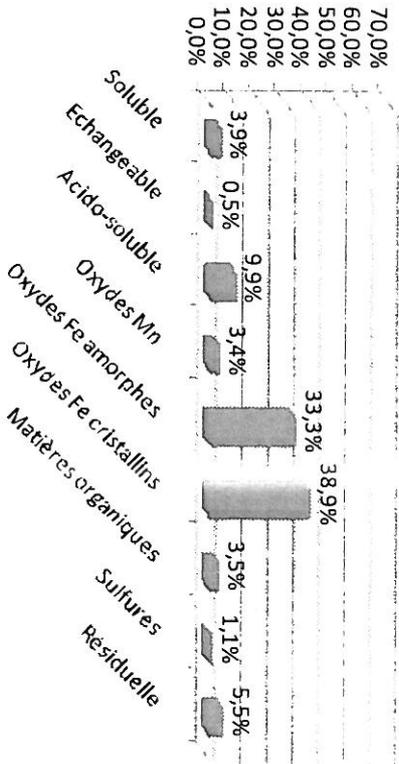
Echantillon 16



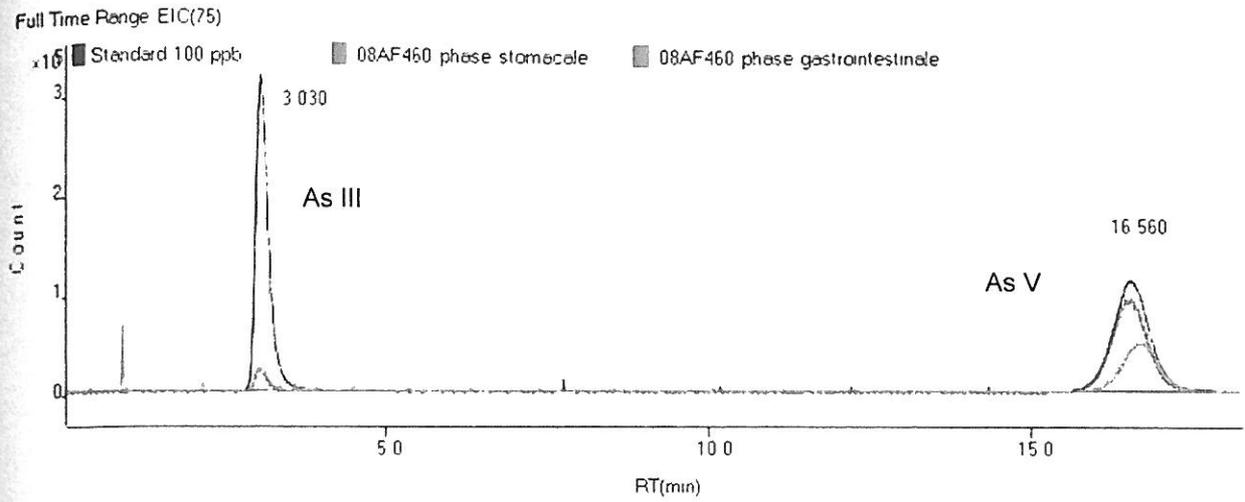
Echantillon 13



Echantillon 18



Annexe 4 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de la spéciation de l'arsenic



Pour information l'échantillon référencé à l'INERIS 08460 est l'échantillon 9.



PREFECTURE DE L'AUDE

ARRETE PREFECTORAL N° 2009-11-2971

relatif à la composition du Conseil Départemental de l'Environnement et des Risques Sanitaires et Technologiques (C.O.D.E.R.S.T.)

LE PREFET DE L'AUDE,
Chevalier de la Légion d'Honneur

VU le Code de la Santé Publique et notamment ses articles :L 1416-1 ; R 1416-16 à R 1416-21,

VU l'Ordonnance N° 2004-637 du 01.07.2004 relative à la simplification de la composition et du fonctionnement des commissions administratives et à la réduction de leur nombre,

VU l'Ordonnance N° 2005-727 du 30.06.2005 portant diverses dispositions relatives à la simplification des commissions administratives,

VU le Décret N° 83-1025 du 28 novembre 1983 concernant les relations entre l'administration et les usagers,

VU le Décret N° 2006-665 du 07 juin 2006 relatif à la réduction du nombre et à la simplification de la composition de diverses commissions administratives,

VU le Décret N° 2006-672 du 08 juin 2006 relatif à la création, à la composition et au fonctionnement des commissions administratives à caractère consultatif,

VU l'arrêté préfectoral N° 2006-11-3203 en date du 25.09.2006, relatif à la création et au fonctionnement du CODERST,

VU la délibération en date du 28 septembre 2009 de la Commission Permanente du Conseil Général,

VU la désignation par l'Association Départementale des Maires de l'Aude en date du 03 septembre 2009,

VU les propositions des Associations Agréées de Protection de la Nature et de Défense de l'Environnement et des organisations de consommateurs consultées,

VU les propositions de la fédération des pêcheurs de l'Aude, de la Chambre d'Agriculture, de la Chambre des Métiers et de l'Artisanat, de la Chambre de Commerce et d'Industrie, de l'ordre des architectes, et de la CRAM, respectivement en date des : 18 août 2009, 26 août 2009, 28 juillet 2009, 12 août 2009, 11 septembre 2009 et 07 août 2009,

SUR proposition de Monsieur le secrétaire général de la préfecture de l'Aude,

ARRETE :

ARTICLE 1 : COMPOSITION

La composition du CODERST est fixée comme suit :

Président de séance :

Le Préfet ou son représentant.

Représentants de l'Etat :

Le(la) Directeur(trice) Départemental(e) des Affaires Sanitaires et Sociales ou son représentant,

Le(la) Directeur(trice) Départemental(e) de l'Equipement et de l'Agriculture ou son représentant,

Le(la) Directeur(trice) des Services Vétérinaires, ou son représentant,

Le(la) Directeur(trice) Régional(e) de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement ou son représentant,

Le(la) Directeur(trice) Régional (e) de l'Equipement ou son représentant,

Le(la) Directeur(trice) Départemental(e) du Travail, de l'Emploi et de la Formation Professionnelle ou son représentant,

Le(la) Chef du service Interministériel de Défense et de Protection Civile (Préfecture) ou son représentant,

Représentants élus des Collectivités Territoriales :

Conseillers Généraux :

Titulaire : M. Francis BELS

- Suppléant : M. Jacques DURAND

Titulaire : M. Régis BANQUET

- Suppléant : Mme Murielle GANCIA

Maires :

Titulaire : M. MICHEAU (Peyriac-Minervois) - Suppléant : M. BRUNEL (Conilhac-Corbières)

Titulaire : M. HORTALA (Couiza) - Suppléant : M. BOURREL (Pennautier)

Titulaire : M. SALLES (Alzonne) - Suppléant : M. SAVY (Mazuby)

Représentants d'associations agréées de consommateurs, de pêche et de protection de l'environnement :

Associations agréées de protection de la nature et de défense de l'environnement :

Titulaire : M. Bruno LE ROUX

- Suppléant : M. Jean-Marie PUIG

Organisations de consommateurs :

Titulaire : M. Pierre HUC

- Suppléant : M. Patrick BARBIER

Fédération départementale des associations agréées de pêche :

Titulaire : M. Paul PARAIRE

- Suppléant : M. Henri CHAVANETTE

Représentants de professions ayant leur activité dans les domaines de compétence de la commission :

Profession agricole :

Titulaire : M. Jacques SERRE

- Suppléant : Mme Martine VERDALE

Profession du bâtiment :

Titulaire : M. Jean-Claude FARGUES

- Suppléant : M. Patrick ISSALY

Industriels exploitants d'installations classées :

Titulaire : Mme Anne MARANDON MAUREL - Suppléant : Melle Véronique POUTAS

Experts :

Architecte :

Titulaire : M. Alain CATHALA

- Suppléant : M. Jean FOGLER

Ingénieur en Hygiène et Sécurité :

Titulaire : Mme Françoise CALLET

- Suppléant : M. Bernard BOUDON

Un représentant du Service Départemental d'Incendie et de Secours

Personnalités qualifiées :

Mme Maryse ARDITI

M. le Docteur François Marie BLUCHE

M. le Professeur Jean MAHENC

M. Henry ERRE

ARTICLE 2 : ABROGATION

Les arrêtés préfectoraux N° 2006-11-3204 en date du 25 septembre 2006, N° 2007-11-1365 en date du 29 mai 2007 et N° 2008-11-5877 en date du 23 octobre 2008, sont abrogés.

ARTICLE 3 : EXECUTION

Le Secrétaire général de la préfecture de l'Aude et la directrice départementale des affaires sanitaires et sociales de l'AUDE sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté.

CARCASSONNE, le

Le préfet