

Bioaccessibilité et spéciation de l'arsenic des sols autour de l'ancien site minier de Salsigne

Karine Tack, Julia Mouton, Laurent Meunier, Dominique Mestre-Pujol,
Sébastien Denys

► **To cite this version:**

Karine Tack, Julia Mouton, Laurent Meunier, Dominique Mestre-Pujol, Sébastien Denys. Bioaccessibilité et spéciation de l'arsenic des sols autour de l'ancien site minier de Salsigne. 2. Rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, Oct 2009, Paris, France. ADEME Editions. Angers, pp.NC, 2009. <ineris-00973365>

HAL Id: ineris-00973365

<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973365>

Submitted on 4 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Bioaccessibilité et spéciation de l'arsenic des sols autour de l'ancien site minier de Salsigne.

**Karine Tack⁽¹⁾, Julia Mouton⁽¹⁾, Laurent Meunier⁽¹⁾,
Dominique Mestre-Pujol⁽²⁾ et S. Denys⁽¹⁾**

(1) INERIS, Direction des Risques Chroniques
Parc technologique Alata - BP2 - 60550 Verneuil en Halatte

(2) Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales (DDASS) de l'Aude
14 rue du 4 septembre - 11000 Carcassonne

Résumé

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'est avérée particulièrement polluante pour l'environnement d'une part par les fumées générées par le process mais également par les envols de poussières chargées en arsenic émises depuis les installations industrielles aux environs du site. Par ailleurs, lors de crues importantes, le ruisseau de la Villanière qui prend source au niveau du site minier, a inondé les bassins contenant les déchets d'extraction. L'Orbiel, dont la Villanière est un affluent, a ainsi été contaminé par des matériaux fortement concentrés en arsenic. Ceci a eu pour conséquence la contamination des terres situées en aval dont certaines d'entre elles sont utilisées pour la culture de plantes potagères ou agricoles. Ainsi, les activités anthropiques ont engendré une pollution des sols qui est venue se superposer à des teneurs en métaux et métalloïdes déjà naturellement élevées dans cette région. 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 et la méthodologie d'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 ». Ces évaluations sont toutefois basées sur la teneur totale en Arsenic dans les sols. Il a été décidé par le conseil scientifique mis en place en vue d'approfondir les mesures de gestion de la contamination du site, et notamment par la DDASS de l'Aude de caractériser la bioaccessibilité et la spéciation en vue d'affiner la connaissance de l'exposition des riverains à l'arsenic présent dans les sols.

Matériel et méthodes

Echantillonnage

Les prélèvements sur site ont été sélectionnés à l'aide de mesures de terrain par fluorescence X (Niton Xlt). La stratégie d'échantillonnage a tenu compte des 3 sources potentielles d'arsenic : l'arsenic naturel (fond géochimique), l'arsenic provenant des dépôts de déchets miniers emportés par les crues et l'arsenic dû aux contaminations atmosphériques apportées par les envols de poussières. 20 points ont été prélevés à des profondeurs superficielles (0-5 cm) en vue de caractériser la couche pour laquelle une l'exposition humaine est directe (ingestion de sols notamment par les enfants).

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. La bioaccessibilité se mesure par des tests in vitro simulant les mécanismes physiologiques de digestion. Ces mécanismes mettent en jeu des phénomènes chimiques qui peuvent modifier les liaisons entre les contaminants considérés et la matrice sol et ainsi rendre les métaux disponibles pour l'absorption gastro-intestinale. Le protocole utilisé dans le cadre de cette étude est le protocole unifié du groupe BARGE (BioAvailability Research Group in Europe) qui est en cours de validation par des mesures in-vivo (Thèse J. Caboche INERIS/INPL/ADEME).

Spéciation

Des analyses physiques qualitatives ont été réalisées en SEM-EDS (Microscopie électronique à balayage / Spectrométrie dispersive en énergie). En parallèle, des extractions séquentielles ont été réalisées sur la moitié des échantillons. Le protocole d'extraction utilisé, adapté de Tessier et al, comprend 9 phases. Les extraits obtenus ont ensuite été analysés par ICP/OES (spectromètre d'émission optique couplé à un plasma induit) pour les concentrations les plus élevées ou ICP/MS (spectromètre de masse couplé à un plasma induit) pour les concentrations les plus faibles.

Résultats

Teneurs totales

Le site considéré dans cette étude s'étend sur plusieurs dizaines d'hectares et présente des concentrations totales en arsenic comprises entre 50 mg.kg^{-1} à $10\,000 \text{ mg.kg}^{-1}$. Les concentrations totales peuvent être reliées à la source potentielle d'arsenic selon la répartition décrite ci-dessous :

- les sols présentant les concentrations les plus élevées variant de 2500 mg.kg^{-1} à 10000 mg.kg^{-1} , sont situés à proximité immédiate des sites miniers ;
- les prélèvements qui présentent les concentrations intermédiaires variant de 300 à 800 mg.kg^{-1} , se situent à proximité des sites miniers et en bordure de l'Orbiel ;
- les prélèvements dont les concentrations vont de 80 à 100 mg.kg^{-1} , sont situés en amont des sites miniers (fond géochimique).

Bioaccessibilité

Les bioaccessibilités varient entre 4 % et 43 % de la teneur totale en As pour la phase gastrique et entre 5 et 38 % de la teneur totale pour la phase intestinale (Figure 1).

Les valeurs sont très nettement inférieures à 100% ; ceci signifie donc qu'au maximum, pour les sols étudiés, 43% de la teneur en arsenic seront accessibles pour l'homme suite à leur ingestion.

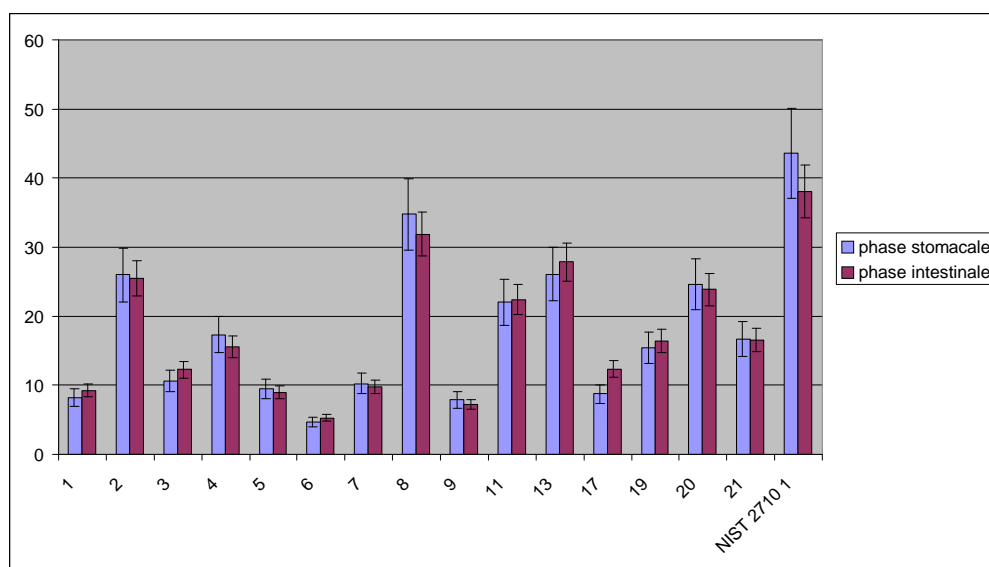


Figure 1 : Bioaccessibilité gastrique et intestinale de l'As pour les échantillons de sol prélevés sur le site de Salsigne et pour l'échantillon certifié NIST 2710

Spéciation

Les résultats obtenus pour les extractions séquentielles montrent qu'il y a une relation entre la distribution de l'arsenic dans les phases minéralogiques des sols, donc sa spéciation et les sources potentielles de pollution envisagées. En effet, les résultats d'extraction montrent que l'arsenic transporté par l'eau des crues de l'Orbiel est proportionnellement plus associé aux carbonates des sols alors que l'arsenic des sols miniers est plus fortement associé aux oxydes de fer et aux sulfures. Ces résultats sont étayés par les résultats obtenus en SEM-EDS.

Lien entre spéciation et bioaccessibilité

Les résultats obtenus montrent que l'arsenic, pour les sols dans lesquels il est associé aux phases sulfures est nettement moins bioaccessible que lorsqu'il est associé aux carbonates.

Conclusion

Les travaux réalisés sur les sols aux alentours de l'ancien site minier de Salsigne confirment 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. L'application de ces valeurs à un calcul de l'exposition permettrait de réduire significativement les doses d'exposition. De plus, il a été confirmé que la spéciation apparaît comme ayant une influence forte sur les résultats de bioaccessibilité de l'arsenic.

Remerciements : Les auteurs souhaitent remercier le Ministère de la Santé qui a financé le projet et les équipes de l'INERIS pour leurs implications dans le bon déroulement de l'étude.

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

1.1 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'est avérée particulièrement polluante pour l'environnement d'une part par les fumées générées par le procédé mais également par les envols de poussières chargées en arsenic (As) émises depuis les installations industrielles aux environs du site. Par ailleurs, lors de crues importantes, le ruisseau de la Villanière qui prend source au niveau du site minier, a inondé les bassins contenant les déchets d'extraction. L'Orbiel, dont la Villanière est un affluent, a ainsi été contaminé par des matériaux fortement concentrés en arsenic. Ceci a eu pour conséquence la contamination des terres situées en aval dont certaines d'entre elles sont utilisées pour la culture de plantes potagères ou en terres agricoles. Ainsi, les activités anthropiques ont engendré une pollution des sols qui est venue se superposer à des teneurs en métaux et métalloïdes déjà naturellement élevées dans cette région. Il a été décidé par le conseil scientifique mis en place en vue d'approfondir les mesures de gestion de la contamination du site, et notamment par la DDASS de l'Aude de caractériser la bioaccessibilité et la spéciation en vue d'affiner la connaissance de l'exposition des riverains à l'arsenic présent dans les sols.

1.2 OBJECTIFS

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. Pour ce faire, la bioaccessibilité de l'arsenic a été déterminée. Par ailleurs, le lien entre la spéciation de l'arsenic présent dans l'environnement et la bioaccessibilité de l'arsenic a également été étudié.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 ECHANTILLONNAGE

Les prélèvements sur site ont été sélectionnés à l'aide de mesures de terrain par fluorescence X (Niton XIt). La stratégie d'échantillonnage a tenu compte des 3 sources potentielles d'arsenic : l'arsenic naturel (fond géochimique), l'arsenic provenant des dépôts de déchets miniers emportés par les crues et l'arsenic dû aux contaminations atmosphériques apportées par les envols de poussières. 20 points ont été prélevés à des profondeurs superficielles (0-5 cm) en vue de caractériser le milieu d'exposition considérée ici (ingestion de sols).

2.2 MESURE DE BIOACCESSIBILITE

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. La bioaccessibilité se mesure par des tests in vitro simulant les mécanismes physiologiques de digestion. Ces mécanismes mettent en jeu des phénomènes chimiques qui peuvent modifier les liaisons entre les contaminants considérés et la matrice sol et ainsi rendre les métaux disponibles pour l'absorption gastro-intestinale. Le protocole utilisé dans le cadre de cette étude est le protocole unifié du groupe BARGE (BioAvailability Research Group in Europe) déjà utilisé par l'INERIS pour déterminer la bioaccessibilité du plomb et de l'antimoine [1, 2]. Ce test a été validé par des mesures in-vivo (Thèse J. Caboche INERIS/INPL/ADEME), notamment pour l'arsenic [3].

2.3 CARACTERISATION DE LA SPECIATION DE L'ARSENIC DANS LES SOLS ET LES FLUIDES DIGESTIFS

2.3.1 DISTRIBUTION DE L'ARSENIC DANS LES PHASES DU SOL

Des analyses physiques qualitatives ont été réalisées en SEM-EDS (Microscopie électronique à balayage / Spectrométrie dispersive en énergie). En parallèle, des extractions séquentielles ont été réalisées sur la moitié des échantillons. Le protocole d'extraction utilisé, adapté de Tessier et al [4], comprend 9 phases. Les extraits obtenus ont ensuite été analysés par ICP/OES (spectromètre d'émission optique couplé à un plasma induit) pour les concentrations les plus élevées ou ICP/MS (spectromètre de masse couplé à un plasma induit) pour les concentrations les plus faibles.

2.3.2 MESURE DES ESPECES DE L'ARSENIC DANS LES FLUIDES DIGESTIFS

Les différentes formes de l'arsenic ont été déterminées par un couplage HPLC - ICP/MS (chromatographie liquide haute performance - ICP/MS). Il s'agit de rechercher les formes organiques (acide monométhylarsinique (MMA) et acide diméthylarsinique (DMA)) ainsi que les formes inorganiques (As(V) et As(III)).

3. RESULTATS

3.1 TENEURS TOTALES EN ARSENIC

Le site considéré dans cette étude s'étend sur plusieurs dizaines d'hectares et présente des concentrations totales en arsenic comprises entre 50 mg.kg⁻¹ à 10 000 mg.kg⁻¹. Les concentrations totales peuvent être reliées à la source potentielle d'arsenic selon la répartition suivantes : les sols présentant les concentrations les plus élevées variant de 2500 mg.kg⁻¹ à 10000 mg.kg⁻¹, sont situés à proximité immédiate des sites miniers ; les prélèvements qui présentent les concentrations intermédiaires variant de 300 à 800 mg.kg⁻¹, se situent à proximité des sites miniers et en bordure de l'Orbiel ; les prélèvements pour lesquels les concentrations en As des sols vont de 80 à 100 mg.kg⁻¹, sont situés en amont des sites miniers et sont représentatives de teneurs naturelles.

3.2 BIOACCESSIBILITE

Les résultats de bioaccessibilité varient entre 4 % et 43 % de la teneur totale en As pour la phase gastrique et entre 5 et 38 % de la teneur totale pour la phase intestinale (**Figure 2**).

Les résultats obtenus montrent que :

- 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.

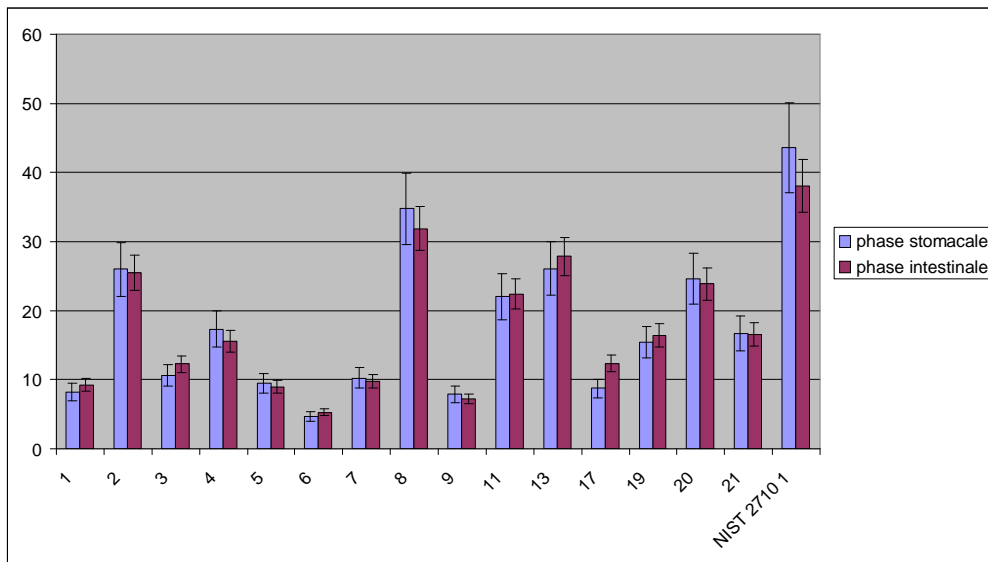


Figure 2 : Bioaccessibilité gastrique et intestinale de l'As pour les échantillons de sol prélevés sur le site de Salsigne et pour l'échantillon certifié NIST 2710

3.3 SPECIATION

3.3.1 DISTRIBUTION DE L'ARSENIC DANS LES PHASES DU SOL

Les résultats obtenus pour les extractions séquentielles montrent qu'il y a une relation entre la distribution de l'arsenic dans les phases minéralogiques des sols et les sources potentielles de pollution envisagées. En effet, les résultats d'extraction montrent que l'arsenic présent dans les sols localisés sur les berges de l'Orbiel est préférentiellement extrait lors de la phase caractéristique de la fraction carbonatée (phase 2) des sols alors que l'arsenic des sols miniers est oxydes de fer et aux sulfures. Ces résultats sont étayés par les résultats obtenus en SEM-EDS.

3.3.2 MESURE DES ESPECES DE L'ARSENIC DANS LES FLUIDES DIGESTIFS

Aucune espèce organo-arséniée n'a été détectée dans les différents échantillons de sols analysés. Seules les formes inorganiques ont été dosées. 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 1.

Phases digestives	Echantillon	% AsIII et d'AsV de l'arsenic bioaccessible	
		AsIII	AsV
Phase stomacale	2	2%	98%
	9	8%	92%
	12	6%	94%
	1	1%	99%
	6	12%	88%
	13	2%	98%
	18	1%	99%
	16	1%	99%
	Sol Réf	1%	99%
Phase gastro-intestinale	2	15%	85%
	9	13%	87%
	12	18%	82%
	1	11%	89%
	6	7%	93%
	13	13%	87%
	18	11%	89%
	16	0%	100%
	Sol Réf	24%	76%

Tableau 1 : Teneurs en arsenic III et V mesurées dans les extraits obtenus lors des tests de bioaccessibilité

Les résultats obtenus montrent que, d'une part, l'arsenic V est présent dans l'ensemble des échantillons. D'autre part, l'arsenic III est extrait des échantillons 6, 9 et 12 ainsi que pour l'échantillon 2 ($16,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) même si cela ne représente que 2% en teneur relative. Par ailleurs, ces premiers résultats tendent à montrer que la quantité d'arsenic III semble dépendre de la teneur totale en arsenic dans les échantillons.

De plus, il apparaît qu'une part de l'arsenic V extrait en phase stomacale se réduit en arsenic III lors du passage en phase gastro-intestinale.

La vérification de la conservation de l'état de valence lors de la digestion en phase stomacale permet de relier les spéciations déterminées dans cette phase à la spéciation que l'arsenic a dans le sol. Il faut toutefois noter que ces teneurs ne sont pas totalement représentatives 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 extraits par les fluides peut être différente de leur proportion dans les sols.

3.4 LIEN ENTRE SPECIATION ET BIOACCESSIBILITE

Les résultats obtenus montrent que l'arsenic, pour les sols dans lesquels il est associé aux phases sulfures est nettement moins bioaccessible que lorsqu'il est associé aux carbonates (Tableau 2.

Echantillon	Hypothèse : Source pollution	Conc. Totale	Bioacc. Gastrique	Bioacc. gastrique		Extractions séquentielles
				As(III)	As(V)	
		As mg.kg ⁻¹	%			
12	La 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	jardin 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 2 : Résultats de bioaccessibilité, de spéciation et d'extraction séquentielle obtenus pour 8 sols

A l'opposé, 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 totales 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.

4. 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.

5. REFERENCES

- [1] Denys S., Tack K., Caboche J., Delalain P.; Chemosphere; 74(5) (2009) 711-716.
- [2] Denys S., Caboche J., Tack K., Delalain P.; Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2007, vol. 42, n°9, pp. 1331-1339.
- [3] Accuracy of the Unified Barge Method to estimate Arsenic bioavailability in contaminated soils, J. Caboche, S. Denys, K. Tack, C. Jondreville, G. Rychen, C. Feidt; SETAC Göteborg, 1 – 5 Juin 2009.
- [4] Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Analytical Chemistry, 51 (1979) 844-850.