

Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués

BRGM/RP-52066-FR
janvier 2003

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2002-POL-319 et de la
convention d'étude BRGM MEDD 50/2001 (point 6)

V. Laperche, F. Bodéan, M.C. Dictor, Ph. Baranger



Mots clés : Arsenic, Pollution, Transfert, Remédiation

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Laperche V., Bodéan F., Dictor M.C. et Baranger Ph. (2003) - Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR, 90 p., 5 fig., 10 tabl., 3 ann.

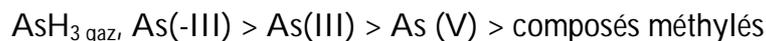
© BRGM, 2003, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

L'objectif de ce travail est de synthétiser et de valoriser l'ensemble des données dans un guide principalement à l'usage des administrations et pouvoirs publics afin de leur fournir un état des connaissances sur l'arsenic.

L'arsenic est un oligo-élément essentiel à la vie, les besoins pour l'homme ont été évalués entre 10 et 20 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$. La voie principale d'exposition pour l'ensemble des populations demeure l'ingestion soit directe par la consommation d'eaux, soit indirecte par la consommation d'organismes ayant concentré l'arsenic. La dose absorbée par contact avec la peau est négligeable.

La concentration totale en arsenic ne suffit pas pour évaluer le risque lié à cet élément. La toxicité aiguë et chronique de l'arsenic dépend de sa spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle il se trouve, mais aussi de la voie d'absorption. La toxicité de l'arsenic varierait comme suit :



Il existe plus de 200 minéraux contenant de l'arsenic qui correspondent à des arsénates, des sulfures et sulfosels, des arsénites, des arséniures ou encore des oxydes. Il existe aussi des composés arséniés méthylés dans les sols. Leur origine peut être soit une méthylation directe par les micro-organismes soit un apport anthropique principalement d'origine agricole.

L'arsenic est un élément ubiquiste que l'on trouve dans l'atmosphère, dans les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants. Les teneurs vont de moins de 2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (fond géochimique) à plus de 1000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (anomalies géochimiques). L'arsenic est présent dans quatre environnements géologiques distincts : les franges externes de certains granites intrusifs, certaines grandes structures tectoniques de plusieurs dizaines de kilomètres d'extension, les niveaux sédimentaires du début du Paléozoïque et les marges sédimentaires de certains massifs cristallins.

L'arsenic est un élément chalcophile, il se combine facilement au soufre pour former des sulfo-arséniures de Fe, Ni, Co ou Cu ; les espèces les plus fréquentes des minéralisations primaires sont l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS) et l'orpiment (As_2S_3).

L'arsenic ayant la particularité d'être associé à beaucoup de métaux, il a été utilisé comme indicateur pour la prospection minière, en particulier l'or.

Le principal apport naturel d'arsenic dans l'environnement est le volcanisme et a été estimé entre 2 800 et 8 000 $\text{t}\cdot\text{an}^{-1}$. L'altération des roches constitue un autre apport. Les

hydrocarbures, plus particulièrement le charbon, contiennent de l'arsenic, celui-ci est principalement associé à la pyrite.

Les activités humaines (fonderies, combustion du charbon et différentes activités industrielles et minières) constituent la majorité des apports d'arsenic à l'environnement. Il a été estimé que les émissions d'arsenic étaient comprises entre 24 000 t.an⁻¹ et 124 000 t.an⁻¹. L'arsenic rentre dans la composition de nombreux produits phytosanitaires comme les arsénates de plomb ou de calcium, il est aussi principalement employé pour traiter le bois avec des produits comme le CCA, un arséniate de cuivre chromé.

L'arsenic se retrouve dans les sols sous différentes formes et peut par divers mécanismes de transfert se déplacer d'un compartiment à un autre (ex : sol vers nappe). Il peut aussi se retrouver piégé. L'adsorption représente un mécanisme majeur dans le piégeage de l'arsenic. Les oxyhydroxydes métalliques s'avèrent pour la plupart de bons pièges. L'adsorption de l'arsenic sur ces phases minérales est décrite par des phénomènes de complexation de surface. Dans ce type de réaction, l'arsenic va se fixer à la surface du minéral sur les groupements acido-basiques de type «S -OH». A l'image des espèces anioniques, l'adsorption de l'arsenic (V) sera le plus souvent faible pour des pH élevés (pH > 8). Certains éléments chimiques tels que les phosphates vont représenter des ions compétiteurs importants vis-à-vis de l'adsorption de l'arsenic.

La mobilité de l'arsenic va aussi être étroitement liée aux conditions rédox du milieu. Pour des valeurs de pH proches de celles que l'on rencontre généralement dans le milieu naturel, l'arsenic (V) va avoir tendance à être piégé en plus grande quantité sur les phases de type oxyhydroxyde de fer que l'arsenic (III). Ainsi, en milieu réducteur, les teneurs en arsenic dissous seront souvent plus élevées qu'en milieu oxydant du fait de la plus grande mobilité de l'arsenic (III). De plus, le milieu réducteur va entraîner la dissolution des oxyhydroxydes de fer au sein desquels est piégé l'arsenic, ce qui, là encore, se traduit par une libération d'arsenic dans la phase aqueuse. L'analyse de la spéciation de l'arsenic est alors essentielle si l'on veut prévoir le transfert de cet élément dans les systèmes environnementaux.

L'arsenic peut par l'action des micro-organismes se retrouver sous des formes méthylées dans les sols. La méthylation est un mécanisme de résistance développé par les micro-organismes car les composés arséniés méthylés sont beaucoup moins toxiques que les formes d'arsenic inorganiques. Différents micro-organismes bactériens et fongiques sont capables de méthyler l'arsenic inorganique présent dans le sol. La voie de méthylation des bactéries et des champignons sont différentes. La biométhylation par les bactéries aura comme produit final le diméthylarsine (DMA) qui est un composé stable en absence d'oxygène. Par contre, les champignons sont capables de transformer les composés arséniés inorganiques et organiques en arsines méthylées qui sont volatiles (TMA).

Il se produit aussi dans les sols le processus inverse qui est une déméthylation des composés organo-arséniés. Ces composés sont minéralisés pour former de l'arsenic inorganique et du gaz carbonique.

La capacité de certaines bactéries à oxyder ou réduire l'arsenic est utilisée dans les techniques de dépollution des sols et des eaux. Les quelques traitements biologiques d'élimination de l'arsenic sont de deux ordres : ce sont soit des procédés de traitement indirect c'est-à-dire que l'arsenic est piégé sur des oxydes de fer et/ou de manganèse dont la précipitation est catalysée par les bactéries, soit des procédés de traitement direct où les bactéries vont oxyder ou réduire l'arsenic.

Si des traitements biologiques sont actuellement mis au point, les traitements les plus couramment utilisés pour éliminer ou stabiliser les métaux dans les sols sont essentiellement physico-chimiques. Les procédés utilisés dépendent du mode d'application qui peut être in situ (sans excavation du sol pollué, la pollution est traitée sur place), sur site (le sol pollué est excavé et le traitement se fait sur place) ou hors site (le sol pollué est excavé et le sol est considéré comme un déchet et doit être traité par le procédé approprié). Il existe de très nombreux procédés de traitement des sols pollués par les métaux, mais réellement peu sont appliqués. Ceux qui semblent les plus utilisés sont : confinement - solidification/stabilisation - mise en décharge - lavage - ou des combinaisons de ces procédés.

C'est dans le cas du traitement des eaux que les techniques de dépollution semblent les plus avancées. Un des procédés qui semble le plus prometteur est l'utilisation des sels de fer ou d'aluminium.

Sommaire

1. Introduction	11
2. Généralités.....	13
2.1. Propriétés de l'arsenic	13
2.2. Toxicité.....	13
2.2.1. L'exposition à l'arsenic	14
2.2.2. Effets sur la santé.....	14
2.3. Formes de l'arsenic.....	16
2.3.1. Formes inorganiques	16
2.3.2. Formes organiques.....	18
2.4. Les méthodes d'analyse de l'arsenic	19
2.4.1. Analyses de laboratoire	19
2.4.2. Analyses sur site	21
3. Les sources d'arsenic dans l'environnement	23
3.1. Sources naturelles.....	23
3.1.1. Le fond géochimique	23
3.1.2. Les anomalies géochimiques	24
3.2. Sources anthropiques.....	25
3.2.1. Activités minières.....	27
3.2.2. Activités industrielles	27
4. Les mécanismes de transfert de l'arsenic.....	31
4.1. Généralités	31
4.2. Adsorption/désorption	31
4.2.1. Oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes de fer	31

4.2.2. Hydroxydes d'aluminium	33
4.2.3. Oxydes et hydroxydes de manganèse	33
4.2.4. Argiles et sols	34
4.2.5. Influence du rédox	34
4.2.6. Espèces compétitrices.....	35
4.3. Précipitation/dissolution	36
4.4. Volatilisation	36
4.5. Rôle des bactéries	37
4.5.1. Généralités.....	37
4.5.2. Définitions.....	38
4.5.3. Mécanismes de méthylation et déméthylation	39
4.5.4. Transformation As(V)/As(III) et As(III)/As(V).....	44
4.5.5. Conséquences environnementales des biotransformations de l'arsenic par les micro-organismes	48
5. Les techniques de dépollution des sols et des eaux	49
5.1. Généralités	49
5.2. Quelques exemples de traitements adaptés à l'arsenic	50
5.2.1. Traitements physico-chimiques.....	50
5.2.2. Traitements biologiques	51
5.3. La gestion des sols pollués	53
5.3.1. Valeurs guides proposées	53
5.3.2. Prescription et objectifs des travaux de réhabilitation.....	54
6. Conclusion	55
Bibliographie.....	59

Liste des figures

Fig. 1 - Diagramme Eh-pH du système As-O-H d'après Vink (1996).	17
Fig. 2 - Répartition de l'arsenic dans les sols et la fraction fine d'alluvions dans le Massif central (plus de détails dans Barbier et Chéry, 1997).....	23
Fig. 3 - Formes chimiques de l'arsenic et leurs transformations dans le sol (d'après Bhumbra et Keefer, 1994).	38
Fig. 4 - Biométhylation de l'arsenic avec SAM comme donneur de méthyle, GSH comme agent réducteur (d'après Cullen et Reimer, 1989).....	40
Fig. 5 - Voie métabolique de biométhylation chez <i>Methanobacterium sp.</i> en conditions anaérobies (d'après McBride et Wolfe, 1971).....	41

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Propriétés physico-chimiques de l'élément arsenic.	13
Tabl. 2 - Quelques minéraux riches en arsenic (d'après Matera, 2001).	16
Tabl. 3 - Principaux composés arséniés dans l'environnement.	18
Tabl. 4 - Techniques utilisées lors d'études réalisées sur des sols pollués en arsenic (Matera, 1998).	20
Tabl. 5 - Concentration moyenne en arsenic dans des sols contaminés par des activités minières et métallurgiques.	26
Tabl. 6 - Utilisation moderne des composants de l'arsenic (Nriagu et Azcue, 1990)..	28
Tabl. 7 - Diversité des bactéries respirant l'arséniate (d'après Stolz et Oremland, 1999).....	47
Tabl. 8 - Effet de l'activité microbiologique sur la mobilisation et la toxicité de l'arsenic (d'après Molénat <i>et al.</i> , 2000).....	48
Tabl. 9 - Liste des procédés utilisés pour le traitement des sols et eaux pollués par les métaux (A.S.T.R.E.S., 1999).	49
Tabl. 10 - Valeurs guides en matière de pollution des sols et des eaux. Les unités pour les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les eaux et en mg.kg^{-1} de matière sèche pour les sols. Source : Gestion des sites pollués ; évaluation simplifiée des risques MEDD.	53

Liste des annexes

Ann. 1 - Les pollutions en arsenic : cas concrets

Ann. 2 - BASOL : Sites et sols pollués en arsenic

Ann. 3 - Données extraites du rapport EPA-542-R-02-004

1. Introduction

Le présent guide a été élaboré par le BRGM à la demande du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD dans le cadre de la convention MATE DPPR/BRGM n° 50/2001 (étude n° 6). Il a pour objectif de faire le point sur les connaissances actuelles sur l'arsenic et les risques liés à ce polluant.

En effet, des études réalisées dans plusieurs pays montrent les dangers à très faibles doses de l'arsenic dont on connaissait les effets à doses importantes jusqu'à présent. Les très faibles concentrations rencontrées dans l'environnement ne devaient pas être considérées comme dangereuses pour la santé humaine. Pourtant des études épidémiologiques semblent indiquer le contraire.

Depuis les années 1980 où les premiers cas de lésion de la peau causés par l'arsenic furent identifiés au Bangladesh, l'ampleur du problème n'a pas cessé d'augmenter. De 35 à 77 millions de Bengalis sur une population de 125 millions sont à risque d'intoxication arsenicale par l'eau de boisson. Il n'y a pas que dans les pays en développement que l'on trouve de l'eau contaminée par l'arsenic. Dans les états de l'Ouest des Etats-Unis, environ 13 millions de personnes en consomment, même si les teneurs sont moindres qu'au Bangladesh. On en trouve également en Australie, ainsi qu'en Argentine, au Brésil, au Chili, en Hongrie, au Mexique, à Taiwan (province de Chine), en Thaïlande, au Vietnam et dans les régions orientales de l'Inde au Bengale.

Si on connaît l'ampleur de la catastrophe dans ces pays, qu'en est-il dans un pays comme la France ?

L'arsenic se trouve partout, dans l'industrie du verre, des colorants, de la chimie, de la tannerie, de la sidérurgie - fonderie, de l'agriculture, de la conservation du bois, etc. L'arsenic se retrouve dans l'eau de surface ou souterraine de certaines régions, et peut parfois dépasser la norme actuellement en vigueur pour l'eau potable ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$, décret 2001-1220 du 20 décembre 2001). Il provient principalement de l'altération naturelle de certaines roches mais aussi des résidus miniers. Ce métal se retrouve ainsi présent un peu partout dans notre environnement, que ce soit dans l'air, dans l'eau, dans le sol et même dans la nourriture. On considère que l'homme ingère chaque jour une petite quantité d'arsenic. Son organisme peut en inactiver et en éliminer une grande partie mais le reste s'accumulera dans certains de ses organes (reins, foie et peau).

L'objectif de ce travail est de synthétiser et de valoriser l'ensemble des données dans un guide principalement à l'usage des administrations et pouvoirs publics afin de leur fournir un état des connaissances sur l'arsenic.

Ce guide se compose de cinq chapitres couvrant l'ensemble des données actuelles recueillies sur l'arsenic. Le chapitre II traite des généralités et en particulier de la toxicité de l'arsenic et des différentes formes chimiques de celui-ci. Le chapitre III est consacré aux sources d'arsenic dans l'environnement en faisant une distinction entre les sources naturelles et les sources anthropiques. Le chapitre IV est axé sur les mécanismes de transfert de l'arsenic et du rôle des bactéries sur la spéciation de l'arsenic et le chapitre V fait l'état de l'art sur les traitements de dépollution des sols et des eaux.

2. Généralités

2.1. PROPRIÉTÉS DE L'ARSENIC

L'arsenic est un élément présent naturellement dans l'environnement. L'arsenic natif existe sous trois formes allotropiques : jaune (α) ; noire (β) et grise (γ). Cette dernière, qui est la forme la plus stable et la plus commune, cristallise dans le système rhomboédrique. L'arsenic, dans ce cas, apparaît sous un aspect gris métallique, assez cassant. L'arsenic appartient au groupe Va de la classification périodique. Il possède de nombreuses propriétés communes avec les éléments voisins (azote, phosphore, bismuth, antimoine). L'électronégativité de cet élément est trop élevée pour lui donner un caractère métallique : l'arsenic appartient au groupe des métalloïdes. Quelques propriétés physico-chimiques de l'élément arsenic sont présentées dans le tableau 1.

Numéro atomique	33
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	74,9216
Point de sublimation	613 °C
Densité	5,73
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Valences	-3, 0, +3, +5
Rayons ioniques (Å)	
As ³⁺	0,58
As ⁵⁺	0,46

Tabl. 1 - Propriétés physico-chimiques de l'élément arsenic.

La chimie de l'arsenic est fondée sur les propriétés de ses oxydes et sur leur capacité à former des sels avec de nombreux cations. Ses possibilités d'établir des liaisons covalentes stables avec l'hydrogène et le carbone sont à la base d'une grande variété de composés organiques de l'arsenic d'origine naturelle ou industrielle.

Les isotopes de l'arsenic ont des masses atomiques comprises entre 69 et 86. Mais seul ⁷⁵As est stable, représentant la totalité de l'arsenic dans la nature. Les autres isotopes ont une durée de demi-vie comprise entre 95,8 ms pour ⁶⁶As et 80,3 jours pour ⁷³As.

2.2. TOXICITÉ

L'arsenic est un oligo-élément essentiel à la vie (Neuzil, 1990). Les besoins en arsenic pour l'homme ont été évalués entre 10 et 20 µg.jour⁻¹ (Jacotot et Le Parco, 1999). Un

apport trop important peut s'avérer néfaste pour les végétaux, les animaux et l'homme. Un seuil de toxicité pour les plantes de 40 mg.kg^{-1} a été déterminé (Sheppard, 1992) et chez les souris la dose fatale est de $34,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour le trioxide d'arsenic (As_2O_3) et de $1\,800 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour le monométhylarséniate (Yamauchi et Fowler, 1994). Chez l'homme, une dose de 1 à 2 mg.kg^{-1} de As est potentiellement toxique ; l'exposition au gaz d'hydrogène arsénié (AsH_3) à des concentrations supérieures à 250 mg.kg^{-1} provoque la mort quasi-instantanément et l'inhalation même brève de 100 mg.kg^{-1} entraîne le décès dans les 30 mn (Testud, 1993). Une étude bibliographique détaillée sur les données toxicologiques de l'arsenic a été faite par l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS, 2000).

2.2.1. L'exposition à l'arsenic

L'absorption de l'arsenic est possible par toutes les voies (inhalation, ingestion et pénétration cutanée). La voie principale d'absorption est la voie orale suivie de la voie par inhalation, la voie cutanée étant une voie mineure d'exposition (INERIS, 2000). L'inhalation de gaz arséniés concerne essentiellement des personnes travaillant dans les industries associées au grillage des minerais. Les populations sont potentiellement exposées à des émissions atmosphériques arséniées via les manufactures de pesticides, les fonderies, les verreries, la combustion de pétrole et de charbon, etc. L'arsenic est aussi présent à l'état de traces dans la fumée de tabac jusqu'à $40 \mu\text{g/cigarette}$ (Testud, 1993). Lors de l'inhalation d'arsenic, celui-ci se distribue dans tous les organes. Les concentrations les plus élevées sont retrouvées dans les cheveux ($0,65 \text{ mg.kg}^{-1}$) et les ongles ($0,36 \text{ mg.kg}^{-1}$) (INERIS, 2000).

La population est principalement exposée via la consommation de produits marins (très riches en dérivés organiques) et de vin (parfois très riche en arsenic lorsque la vigne est traitée intensivement avec des pesticides arséniés) (Testud, 1993). La voie principale d'exposition pour l'ensemble des populations demeure l'ingestion soit directe par la consommation d'eaux contaminées (la teneur en arsenic des eaux de consommation doit être $< 10 \mu\text{g.L}^{-1}$), soit indirecte par la consommation d'organismes ayant concentré l'arsenic. L'homme étant en bout de chaîne trophique, il est plus particulièrement exposé à ce risque. L'alimentation normale correspond à un apport moyen en arsenic inorganique de 20 à $50 \mu\text{g.jour}^{-1}$ (Testud 1993).

2.2.2. Effets sur la santé

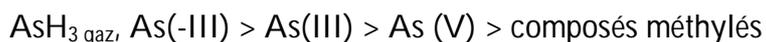
La concentration totale en arsenic ne suffit pas pour évaluer le risque lié à cet élément. La toxicité aiguë et chronique de l'arsenic dépend de sa spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle il se trouve, mais aussi de la voie d'absorption.

L'absorption digestive d'arsenic inorganique est très importante de 80 à 100 % de la dose ingérée selon la forme de l'arsenic. Par contre, les formes organiques d'origine alimentaire (telles que l'arsénobétaine $((\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COOH})$ ou l'arsénocholine

$((\text{CH}_3)_3\text{As}^+(\text{CH}_2)_2\text{OH})$ ne sont pas fixées par les tissus et sont éliminées sans aucune transformation (Testud, 1993).

Les ions arsénites (AsO_3^{3-}) ont une forte affinité pour les groupements sulfhydriles (SH) des enzymes et ainsi perturbent de multiples réactions cellulaires comme par exemple les synthèses protéiques (Testud, 1993). Les ions arsénates (AsO_4^{3-}) interfèrent avec les mécanismes ATP-ADP et inhibent la phosphorylation oxydative, provoquant une chute du métabolisme (Sanders et Vermersh, 1982). Dans le sang, l'arsenic est lié aux protéines plasmatiques et aux globules rouges.

Il est généralement admis qu'à la différence de la plupart des métaux, la majorité des composés arséniés organiques sont moins toxiques que les composés arséniés inorganiques. La biométhylation, c'est-à-dire la transformation biologique d'arsenic inorganique en un composé organique avec un ou plusieurs groupements méthyles, est souvent considérée comme un processus de détoxication des organismes. La toxicité de l'arsenic varierait comme suit :



Des études récentes (Zakharyan et Aposhian, 1999 ; Aposhian *et al.*, 2000 ; Mass *et al.*, 2001) tendent à contredire cet ordre de toxicité et prouvent que des espèces méthylées d'arsenic trivalent pourraient être plus toxiques que As(III) inorganique. D'après des études récentes (Shum *et al.*, 1995 ; Lee *et al.*, 1995), des douleurs abdominales, des vomissements et des diarrhées ont été rapportées suite à l'ingestion d'arsenic sous la formes de monométhylarsine (MMA, 793 mg.kg^{-1}) et de diméthylarsine (DMA, 77 mg.kg^{-1}).

A des teneurs élevées, l'arsenic peut générer de sérieux troubles : endémie de « blackfoot disease » (gangrène irréversible des extrémités, Tseng, 1977 et 1989), des nausées, des ulcères, des lésions cutanées (mélano-dermie, hyperkératose), des perforations nasales (Dunlap, 1921 ; Pinto et McGill, 1953), des cancers du poumon chez les travailleurs de la sidérurgie (Qiao *et al.*, 1997) et chez les salariés de l'industrie des pesticides (Mabuchi *et al.*, 1979).

Par ailleurs, des effets tératogènes et embryotoxiques sont également mis en évidence chez les personnes exposées à l'arsenic (Institut National de Recherche et de Sécurité, 1992). Une étude sur les enfants nés de femmes exposées professionnellement à l'inhalation d'arsenic a montré un taux de malformation supérieur à celui attendu ainsi qu'un poids de naissance légèrement plus faible (Nordstrom *et al.*, 1979a et b).

Une dose orale pour l'homme de 110 mg d'arsenic inorganique, présent dans une eau de boisson contaminée, soit $1 \text{ à } 2 \text{ mg.kg}^{-1}$ de poids corporel est potentiellement mortelle (Armstrong *et al.*, 1984 ; Testud, 1993).

2.3. FORMES DE L'ARSENIC

2.3.1. Formes inorganiques

La configuration électronique de l'arsenic induit quatre degrés d'oxydation possibles : (-3), (0), (+3), (+5). Les composés de l'arsenic rencontrés dans l'environnement correspondent principalement à des espèces inorganiques, présentant les deux degrés d'oxydation As(V) et As(III) : arséniates et arsénites respectivement. Ils sont solides, liquides voire gazeux.

Il existe plus de 200 minéraux contenant de l'arsenic qui correspondent à des arséniates, des sulfures et sulfosels, des arsénites, des arséniures ou encore des oxydes (tabl. 2).

Type	Présence	Exemple (nom, formule chimique)	
Arséniate	Représente 60 % minéraux riches en As (O'Neill, 1995)	scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		pharmacosidérite	$\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		pharmacolite	CaHAsO_4
Sulfure, sulfosel	Stabilité en conditions réductrices, 20 % minéraux arséniés	arsénopyrite	FeAsS
		orpiment	As_2S_3
		réalgar	AsS
Arsénite	Stabilité en conditions thermodynamiques restreintes	armangite	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_3)_2$
		finnemanite	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_3)_3\text{Cl}$
Arséniure	Surtout métallurgie extractive	skutterudite	CoAs_3
		löllingite	FeAs_2
Oxyde	Forte solubilité, forme principale de commercialisation	claudetite	As_2O_3
		arsenolite	As_2O_3

Tabl. 2 - Quelques minéraux riches en arsenic (d'après Matera, 2001).

Les sols contiennent des minéraux primaires arséniés issus directement de l'altération de la roche-mère du sous-sol ; l'arsenic est un élément chalcophile, il se combine facilement au soufre pour former des sulfo-arséniures de Fe, Ni, Co ou Cu ; les espèces les plus fréquentes des minéralisations primaires sont l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS), l'orpiment (As_2S_3) mais aussi la niccolite (NiAs), la cobaltite (CoAsS), la tennantite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), l'énargite (Cu_3AsS_4), la proustite (Ag_3AsS_3) et l'arsenic natif. L'arsenic étant souvent associé aux dépôts de Au, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, U, W et Zn, il a été utilisé comme indicateur pour la prospection minière, de l'or en particulier.

Leur oxydation aboutit à la libération de l'arsenic dans le milieu naturel. Selon les conditions physico-chimiques du système, l'arsenic peut ensuite être piégé au sein de minéraux secondaires. Parmi les minéraux présents dans des milieux riches en fer on peut citer les arséniates de fer comme la scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et, pour les milieux

riches en calcium, les arsénates de calcium comme la pharmacolite (CaHAsO_4 , site de L'Estaque (13) Juillot, 1998) ou la pharmacosidérite ($\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). On trouve également des oxydes de fer plus ou moins bien cristallisés pouvant piéger plusieurs % de As du fait de leurs capacités d'adsorption. On les rencontre par exemple sur d'anciens sites (Roussel, 1998, Matera, 2001). Il existe d'autres minéraux secondaires arséniés, formés par oxydation des sulfures et des sulfosels, comme la beudantite ($\text{PbFe}_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), l'olivenite ($\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{OH}$), la mimérite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_3\text{Cl}$), l'arsénolite (As_2O_3), l'érythrite ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et l'annabergite ($\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Les principales espèces chimiques de l'arsenic présentes dans les eaux sont des oxyanions ou des composés neutres inorganiques. Les espèces aqueuses de l'arsenic les plus stables à des pH modérés pH 4-8 (classique pour un sol) correspondent pour As(III) à la forme inorganique neutre H_3AsO_3 et pour As(V) aux espèces inorganiques H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} (fig. 1) et aux espèces organiques méthylées $(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ et $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}^{2-}$.

Enfin, l'arsine (AsH_3) est le principal composé arsénié gazeux.

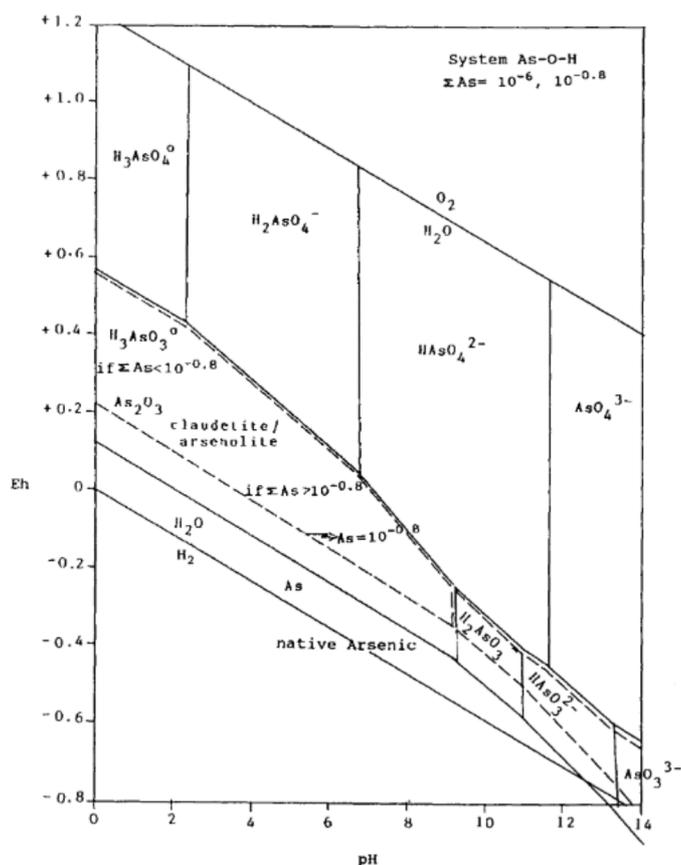


Fig. 1 - Diagramme Eh-pH du système As-O-H d'après Vink (1996).

2.3.2. Formes organiques

Des composés arséniés méthylés (acide monométhylarsonique : MMAA, acide diméthylarsinique : DMAA, oxyde triméthylarsine : TMAO) sont présents dans les sols. Leur origine peut être soit une méthylation directe de l'arsenic par les micro-organismes telluriques, soit un apport anthropique principalement agricole (pesticides, fertilisants...). Ces composés sont également présents dans les milieux aquatiques (eaux naturelles douces ou salines). Leur origine est moins bien connue car ces composés peuvent être le résultat de la méthylation de l'arsenic minéral par les algues ou de la dégradation microbienne des composés organiques plus complexes comme l'arsénobétaïne et les sucres arséniés excrétés par les organismes à leur mort.

La répartition des formes arséniées méthylées (MeAs) dans les lacs canadiens (Yellowknife, Territoires du Nord-Ouest) en aval de résidus miniers produits lors de l'exploitation d'une mine d'or met en évidence qu'une quantité non négligeable d'arsenic est présente sous forme d'arsenic complexé (Bright *et al.*, 1996). Cet arsenic organique est adsorbé sur les particules colloïdales ou dissoutes de matières organiques. Son origine serait biologique via le métabolisme du phytoplancton et celui des bactéries et des algues.

Les principaux composés arséniés dans l'environnement sont présentés dans le tableau 3.

Composés	Formule	Valence	Toxicité
Arsine	AsH ₃		
Monométhylarsine (MMA)	H ₂ CH ₃ As	1-	
Diméthylarsine (DMA)	(CH ₃) ₂ HAs	2-	
Triméthylarsine (TMA)	(CH ₃) ₃ As	3-	
Arsénite	AsO ₂ ⁻	3+	
Arséniate	H ₃ AsO ₄ ; HAsO ₄ ²⁻ ; H ₂ AsO ₄ ⁻ ; AsO ₄ ³⁻	5+	
Acide monométhylarsonique (MMAA)	CH ₃ AsO(OH) ₂	5+	
Acide diméthylarsinique (DMAA)	(CH ₃) ₂ AsO(OH)	5+	
Oxyde triméthylarsine (TMAO)	(CH ₃) ₃ AsO	5+	
Arsénobétaïne (AB)	(CH ₃) ₃ As(CH ₂)CO ₂	5+	
Arsénocholine (AC)	(CH ₃) ₃ As(CH ₂) ₂ OH	5+	
Sucres arséniés			
Lipides arséniés			

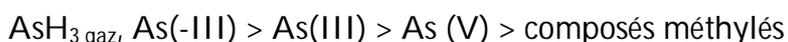
Tabl. 3 - Principaux composés arséniés dans l'environnement.

Résumé

L'arsenic est un oligo-élément essentiel à la vie, les besoins pour l'homme ont été évalués entre 10 et 20 $\mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$. La voie principale d'exposition pour l'ensemble des populations demeure l'ingestion soit directe par la consommation d'eaux soit indirecte par la consommation d'organismes ayant concentré l'arsenic.

La concentration totale en arsenic ne suffit pas pour évaluer le risque lié à cet élément. La toxicité aiguë et chronique de l'arsenic dépend de sa spéciation, c'est-à-dire de la forme chimique sous laquelle il se trouve, mais aussi de la voie d'absorption.

La toxicité de l'arsenic varierait comme suit :



Il existe plus de 200 minéraux contenant de l'arsenic qui correspondent à des arsénates, des sulfures et sulfosels, des arsénites, des arséniures ou encore des oxydes.

Des composés organiques arséniés (composés méthylés) sont présents dans les sols. Leur origine peut être soit une méthylation directe par les micro-organismes soit un apport anthropique principalement agricole.

2.4. LES MÉTHODES D'ANALYSE DE L'ARSENIC

2.4.1. Analyses de laboratoire

Dans un article récent, Thomas (2002), fait le point sur les méthodes d'analyse de l'arsenic dans les eaux (protocole d'analyse, référence de la norme, limites de détection...). Les méthodes les plus utilisées sont :

- la colorimétrie ;
- la spectrométrie d'absorption atomique flamme (FAAS) ;
- la SAA avec atomisation électrothermique (ETAAS) ;
- la génération d'hydrures suivie d'une détection d'absorption atomique (HG-AAS) ou par fluorescence atomique (HG-AFS) ;
- la spectrométrie d'émission atomique dans un plasma d'argon (ICP-AES) ;
- la spectrométrie de masse dans un plasma d'argon (ICP-MS) ;
- la polarographie (DPASV) ;
- l'activation neutronique instrumentale (INAA).

La plupart de ces méthodes peuvent être utilisées pour déterminer les teneurs en arsenic dans les sols après mise en solution des échantillons. Il existe plusieurs normes pour la

mise en solution des métaux (AFNOR, EPA...) avec ou sans l'utilisation d'un micro-onde. Il existe aussi des protocoles spécifiques à l'extraction de l'arsenic (ISO/CD 20280). Une méthode d'extraction de l'arsenic par de l'acide phosphorique (Thomas *et al.*, 1997) a été mise au point pour conserver dans les extraits les différentes espèces de l'arsenic (As(III), As(V), MMA, DMA...). Le dosage est effectué par couplage HPLC-ICP-MS. La séparation des différentes espèces est effectuée par HPLC en utilisant un gradient d'élution et la détection est ensuite effectuée par ICP-MS.

Forme d'arsenic	Mode de Séchage	Tamissage	Conditionnement Conservation	Extraction	Technique d'analyse	Référence
As total		Désagrégation avec de l'eau dans un bain à ultrasons		Digestion micro-onde en réacteur fermé	ICP	Voigt <i>et al.</i> , 1996
As total	air	2 mm		HNO ₃	Génération d'hydrures	Lund et Fobian, 1991
As total	50 °C/24h	2,36 mm			Spectrométrie de fluorescence X	Sadler <i>et al.</i> , 1994
As total	80 °C	2 mm		HCl + KI puis HNO ₃ et HClO ₄	ICP-AES	Abrahams et Thornton, 1987
As total		4 mm	étanche à l'air et sous atmosphère d'azote (analyse de la spéciation dans les eaux)	HNO ₃ et HClO ₄	Absorption atomique four	Bowell et Morley, 1994
As total		4 mm		HNO ₃ ou HCl	ICP-MS	Pantsar-Kallio et Manninen, 1997
As total	20 °C	2 mm		Mg(NO ₃) ₂ à 450 °C pendant 6 +-h puis HCl et KI	ICP-AES	Li et Thornton, 1993
As total		2 mm		Digestion HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ + HCl et minéralisation micro-onde (eau + HNO ₃ +HCl+HF)	FIA-AAS-HG	Jiménez De Blas et Mateos, 1995
As (III), As(V), As total	50 °C/24h	2,36 mm		As total : HCl As(III) : HCl + chloroforme	Spectrométrie de fluorescence X	Chapell <i>et al.</i> , 1995
As (III), As(V), As(0)	air	2 mm		NaCl + D-glucose + NH ₄ Cl	XANES	McGeehan, 1996
As (III), As(V), MMA, DMA	aucun et à 100 °C/5h			HCl + benzène + H ₂ O	Absorption atomique four	Takamatsu <i>et al.</i> , 1982
As (III), As(V), MMA, DMA, AsB, AsC	I	100 µm	lyophilisation	Acide Phosphorique	HPLC-ICP-MS	Thomas <i>et al.</i> , 1997
As (III), As(V)		4 mm	4 °C dans des flacons en polyéthylène après extraction (dans le noir)	HNO ₃	Chromatographie ionique - ICP-MS	Pantsar-Kallio et Manninen, 1997
As (III), As(V)	air	1 mm	température ambiante dans des flacons en polyéthylène	(batchs)	Génération d'hydrures	Masscheleyn <i>et al.</i> , 1991

Tabl. 4 - Techniques utilisées lors d'études réalisées sur des sols pollués en arsenic (Matera, 1998).

Matera (1998) a fait une synthèse sur les techniques de préparation et d'analyses de l'arsenic dans les sols (tabl. 4). Notons que les informations relatives à la préparation des échantillons ne sont pas toujours détaillées et que les techniques de préparation, lorsqu'elles sont mentionnées, sont relativement diverses.

Il apparaît que peu d'études ont été menées sur l'analyse de la spéciation dans les sols et la plupart des travaux utilisent un dopage de sol « sain » par de l'arsenic.

2.4.2. Analyses sur site

a) Analyse des eaux

Il existe plusieurs kits d'analyse de l'arsenic sur site. Quatre de ces kits ont été testés par l'EPA dans le cadre de leur programme de vérification : « Environmental Technology Verification (ETV) program (2002a) » :

- Peters Engineering As 75 PeCo test kit ;
- Envitop Ltd. As-Top Water arsenic test kit ;
- Industrial Test Systems, Inc., QuickT test kit arsenic analysis systems ;
- NANO-BAND™ EXPLORER Portable Water Analyzer.

Les trois premiers sont basés sur la génération d'arsine, la mesure se fait par comparaison du changement de couleur de la solution avec des échelles de couleur fournies avec le kit alors que le quatrième utilise une méthode voltamétrique.

Il existe des méthodes de séparation sur site (As(III)/As(V)) utilisant des résines échangeuses d'ions. La séparation est faite immédiatement après le prélèvement des échantillons d'eau et le dosage se fait au laboratoire par AAS ou ICP-AES (Kim, 2001).

b) Analyse des solides

Les progrès techniques réalisés ces dernières années ont permis une miniaturisation des analyseurs portables par fluorescence X, tout en permettant une amélioration de leurs performances. Des analyseurs portables (0,6 à 1,5 kg) et fonctionnant sur batteries permettent de faire des analyses multiélémentaires dont l'arsenic. Il existe deux types d'appareil, ceux qui utilisent des radionucléides artificiels et offrent des capacités d'analyse étendues (large gamme d'éléments) alors que les plus récents utilisent des générateurs de rayons X (tube X miniature) avec une gamme d'analyse plus limitée.

3. Les sources d'arsenic dans l'environnement

3.1. SOURCES NATURELLES

3.1.1. Le fond géochimique

Récemment, Barbier (2001) a publié un article sur les occurrences naturelles d'arsenic en France qui fait le point sur l'ensemble des connaissances dans les roches et les sols. Il en ressort que les nombreuses données analytiques acquises sont liées à la prospection minière et à l'analyse systématique des sédiments de rivières et des sols, plus particulièrement dans les zones hercyniennes comme le montre la figure 2 du Massif central.



Fig. 2 - Répartition de l'arsenic dans les sols et la fraction fine d'alluvions dans le Massif central (plus de détails dans Barbier et Chéry, 1997).

Plus de 280 000 échantillons (sols et sédiments) prélevés dans le cadre des travaux sur l'Inventaire Minier National (réalisés entre 1975 et 1991) ont été analysés, ces investigations systématiques couvrent environ 20 % du territoire national (Massif central, Massif armoricain, Vosges, Morvan, Cévennes et quelques secteurs des Pyrénées et des Alpes). La densité de mesures par kilomètre carré varie de 2 à 400 suivant les zones couvertes.

L'arsenic est un élément ubiquiste que l'on trouve dans l'atmosphère, dans les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants. Dans les sols la concentration en arsenic est généralement comprise entre 0,1 et 40 mg. kg⁻¹ d'après Bowen (1979) et entre 1 et 50 mg. kg⁻¹ d'après Backer et Chesnin (1975), ce qui correspond à une moyenne de 6 mg.kg⁻¹ dans les sols. C'est le 51^e élément en terme d'abondance dans la couche terrestre.

Le principal apport naturel d'arsenic dans l'environnement est le volcanisme et a été estimé entre 2 800 et 8 000 t.an⁻¹ (Loebenstein, 1994). L'altération des roches constitue un autre apport.

Outre les minéraux principaux cités au chapitre 2.3.1., on trouve l'arsenic en substitution sous forme de traces ou en petites quantités dans les sulfures et dans une grande variété de minéraux secondaires, plus particulièrement dans les sulfates comme l'étringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂.26H₂O) (Myneni, 1997), la barite (BaSO₄), la jarosite (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) (Foster *et al.*, 1998), les phosphates, les vanadates, etc. La barite précipitée en conditions hydrothermales peut contenir jusqu'à 8 % d'arsenic (Boyle and Jonasson, 1973). La pyrite (FeS₂) peut contenir en moyenne 0,6 % d'arsenic (Boyle and Jonasson, 1973) mais dans certains cas, la pyrite peut contenir des quantités plus importantes d'arsenic jusqu'à 2,6 à 2,7 % (Zotov *et al.*, 1972 *in* Boyle and Jonasson, 1973 ; Savage *et al.*, 2000). Les hydrocarbures, plus particulièrement le charbon, contiennent de l'arsenic ; celui-ci y est principalement associé à la pyrite mais aussi à d'autres sulfures tels que l'arsénopyrite, la marcasite (FeS₂) et la galène (PbS).

3.1.2. Les anomalies géochimiques

Les zones très enrichies en As correspondent à quatre environnements géologiques distincts (Barbier, 2001) :

- les franges externes de certains granites intrusifs ;
- certaines grandes structures tectoniques de plusieurs dizaines de kilomètres d'extension ;
- les niveaux sédimentaires du début du Paléozoïque ;
- les marges sédimentaires de certains massifs cristallins.

Plusieurs études menées par le BRGM ont permis d'identifier des zones naturellement riches en arsenic. Dans le Limousin, l'arsenic est principalement lié aux zones aurifères (Laville-Timsit *et al.*, 1993) alors qu'en Ardèche l'arsenic est clairement lié aux zones

riches en étain et tungstène (zones à migmatites et granites) (Artignan *et al.*, 1995a). Dans la Loire, l'arsenic est bien corrélé avec les zones riches en tungstène (granites de Noiretable et Chazelles) ; dans le sud du département, l'arsenic est corrélé avec l'antimoine (secteur de Saint Chamond) alors que dans le Nord-Est, il est lié à la formation de volcanites (Artignan *et al.*, 1995b). En Haute-Corse, quatre secteurs riches en arsenic ont été identifiés : un près de l'île Rousse (mine de Lozari), deux au sud de Calvi et un autour de Matra. Les trois premiers sont intragranitiques et sont liés au cuivre et au plomb. Le secteur de Matra riche en As (mine du Matra) s'étend sur 20 km et se trouve dans un complexe ophiolitique (BRGM, 1995).

D'autres régions présentent des zones naturellement riches en arsenic mais elles ne sont connues que si des analyses d'eaux potables montrent des teneurs largement supérieures à la limite maximale. C'est le cas du canton de Ferrette en Alsace où des analyses d'eaux ont montré des teneurs en arsenic variant de 70 à 450 $\mu\text{g.L}^{-1}$ avec des pointes à 1250 $\mu\text{g.L}^{-1}$. L'origine de l'arsenic est naturelle. L'arsenic provient soit de la dissolution des roches calcaires soit de la montée, le long de failles, des eaux thermales qui se mélangent aux eaux souterraines.

Ce qui est connu de l'arsenic dans les sols, surtout pour sa spéciation, concerne presque exclusivement les zones d'anomalies géochimiques en As (jusqu'à 1 000 mg.kg^{-1}). C'est le cas pour la région d'Echassières dans l'Allier (Morin *et al.*, 2002), cette région est constituée de deux plutons granitiques hercyniens intrudant des gneiss et des micashistes pré-hercyniens (Richard, 1938). Les granites sont peu concentrés en As (50 mg.kg^{-1}) alors que les teneurs en As peuvent atteindre plusieurs milliers de mg.kg^{-1} dans les micashistes. Morin *et al.* (2001) ont montré que dans les horizons de surface l'arsenic, libéré lors de l'altération de l'arsénopyrite, est piégé dans un arséniate de fer hydraté : la pharmacosidélite : $(\text{Ba}_x\text{K}_{2-2x})(\text{FeAl})_4(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_5.6\text{H}_2\text{O}$. Ce dernier étant progressivement remplacé (dissolution par les eaux de percolation) par des oxyhydroxydes de fer.

Le site d'Engualès (Aveyron) qui a fait l'objet d'un travail de thèse (Courtin-Nomade, 2001) montre aussi une anomalie en As. Ce site est une unité micashisteuse localisée au sein d'une auréole de métamorphisme de contact qui s'est développée lors de l'intrusion du granite. La minéralisation principale est constituée par la wolframite $((\text{Fe,Mn})\text{WO}_4)$, la scheelite (CaWO_4) , la pyrite et l'arsénopyrite. Les teneurs en As varient de 30 à 1 000 mg.kg^{-1} (Le Chapelain et Mignon, 1987).

3.2. SOURCES ANTHROPIQUES

Les activités humaines (fonderies, combustion du charbon et différentes activités industrielles) constituent la majorité des apports d'arsenic à l'environnement. Loebenstein (1994) a estimé que les émissions globales d'arsenic étaient comprises entre 24 000 t.an^{-1} et 124 000 t.an^{-1} tandis que Chilvers et Peterson (1987) ont estimé le flux des émissions atmosphériques à 73 540 t.an^{-1} . Quelques exemples sur l'impact d'activités minières et industrielles sur les sols environnants sont rassemblés dans le tableau 5.

Sols contaminés	Arsenic (mg.kg ⁻¹)	Auteurs
Sol de jardin situé à proximité d'activités industrielles, mines fonderies (SO de l'Angleterre)	144 à 892	Thornton, 1996
Sol situé près d'activités industrielles, mines et fonderies de Pb, As...	1400	Davis <i>et al.</i> , 1992
Sol proche d'une mine d'or (Ashanti, Ghana)	900 à 1 290	Bowell <i>et al.</i> , 1994
Sol proche de la mine d'or de Jack of Club Lake, Cariboo Région Canada	> 2 000	Azcue <i>et al.</i> , 1994
Sol situé à proximité d'activités métallurgiques (Freiberg District, Erzgebirge, Allemagne)	100 à 1 200	Bombach <i>et al.</i> , 1994
Sol de verger à proximité d'une usine de pesticides (Auzon, Auvergne, France)	180	Eisenlohr et Laperche, 2001
Sol agricole à ~1 km d'activités métallurgiques Pb et Zn (Nord, France)	50 à 70	Laperche et Hammade, 2002
Sédiment de rivière situé à plus de 6 km en aval d'une mine de Sn/W (Aveyron, France)	~1 400	Cottard <i>et al.</i> , 2002
Sol agricole situé près d'activités industrielles, fonderies de Zn et As (Reppel, Belgique)	113	Boisson-Gruppen, 1999

Tabl. 5 - Concentration moyenne en arsenic dans des sols contaminés par des activités minières et métallurgiques.

L'essentiel de la production mondiale d'arsenic qui se fait sous forme de trioxyde d'arsenic ou « arsenic blanc » (As₂O₃) a été estimé à 40 000 t pour l'année 1999, la Chine est le principal producteur avec 15 000 t (Reese, 1998). Les Etats-Unis qui ne produisent plus de trioxyde d'arsenic depuis 1985 en sont les principaux consommateurs avec environ 30 000 t.an⁻¹, dont 88,2 % pour traiter le bois de charpente, 5,2 % pour les produits agricoles, 2,3 % pour la fabrication du verre, 3,3 % pour la confection d'alliages non-ferreux et 1 % pour d'autres utilisations (Reese, 1998). Les arséniate de Pb et Ca ont longtemps été utilisés en tant que fongicides, herbicides et insecticides. Aujourd'hui, les composés organiques de l'arsenic tels que le monosodium méthylarséniate (MSMA), le disodium méthylarséniate (DSMA) ou l'acide cacodylique sont toujours utilisés dans la fabrication de produits phytosanitaires.

Outre son utilisation à des fins agricoles, l'arsenic est principalement employé pour traiter le bois (conservation) avec des sels ou des oxydes à base de As₂O₅ comme les CCA et FCA (Cuivre Chrome Arsenic et Fluor Chrome Arsenic). Le bois utilisé pour la construction est sensible à la biodégradation par des champignons lorsqu'il est exposé à la chaleur, à l'humidité et à l'air. Certaines espèces, dont le cèdre et le séquoia, résistent naturellement au pourrissement, tandis que d'autres espèces moins durables, comme le sapin et le pin, se détériorent plus rapidement. Communément des produits conservateurs du bois, qui sont classés comme pesticides, (pentachlorophénol (PCP),

créosote (principalement composés d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)), sels et oxydes de Cu, Cr, As, F et B) sont utilisés pour améliorer la durabilité du bois (ils peuvent prolonger la vie du bois de 5 à 10 fois).

L'arsenic n'est utilisé que dans le traitement du bois réservé à des usages extérieurs avec des expositions répétées ou permanentes aux humidifications, ce qui nécessite des pénétrations et rétentions dans le bois beaucoup plus importantes (traitements de classes 3 et 4). D'après un rapport ADEME (Rayzal et Deroubaix, 1998), les CCA sont quasiment les seuls produits à être utilisés aujourd'hui, les FCA ont été abandonnés à la fin des années 1960. A cette époque, la consommation de tous les sels (CCA inclus) était de l'ordre de $1\,500\text{ t.an}^{-1}$, elle est aujourd'hui de $2\,000\text{ t.an}^{-1}$ pour les CCA. L'arsenic est présent sous la forme d'anhydride arsénique (As_2O_5) à une concentration maximale dans la solution prête à l'emploi d'environ 1 %.

3.2.1. Activités minières

Les processus de grillage et raffinage des minerais contribuent à la pollution atmosphérique avec un flux de $12\,080\text{ t.an}^{-1}$ et un rejet de $28\,405\text{ t.an}^{-1}$ dans les eaux superficielles. Le grillage des minerais de plomb et de zinc apporte également une contribution à la pollution atmosphérique non négligeable $2\,210\text{ t.an}^{-1}$ totale (Chilvers et Peterson, 1987).

L'arsenic se trouve accumulé dans les stériles des mines et d'usines d'enrichissement du minerai, à partir desquels il peut être rejeté dans le réseau hydrographique où il peut contaminer les sols attenants. Dans ces conditions, l'arsenic peut être relargué lors des processus d'oxydation des minerais sulfurés (libération chimique) ou il peut être disséminé par l'envol des poussières des stériles dans l'atmosphère (voie physique).

Le charbon, est également une source de contamination en arsenic avec $37\,109\text{ t.an}^{-1}$ (15 g.t^{-1} teneur moyenne). Après combustion, la teneur moyenne en arsenic dans les cendres de charbon est de 500 g.t^{-1} (Mason et Moore, 1982).

3.2.2. Activités industrielles

De la fin du XIX^e jusqu'au milieu du XX^e siècle, l'utilisation intensive de l'arsenic dans les pratiques agricoles a largement participé à son accumulation dans les sols. En effet, les arsénates de Pb, Ca, Mg, Zn ont longtemps été utilisés en temps que fongicides, herbicides et insecticides. Des arsénates de plomb (PbHAsO_4) étaient notamment utilisés pour traiter les vignes et les arbres fruitiers.

L'arsenic rentre dans la composition de nombreux produits phytosanitaires comme les arsénates de plomb ou de calcium (fongicides, herbicides et insecticides), l'arsénite de sodium ($\text{As}_2\text{O}_4\text{Na}_2$), le monosodium méthylarséniate (MSMA : $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{OHNa}$), le disodium méthylarséniate (DSMA : $\text{CH}_3\text{AsO}_2\text{ONa}$), le diméthylarséniate ou cacodylate de sodium (anti-fourmi), l'acéto-arsénite de cuivre, la difétarsonne (herbicide de contact)

ou encore l'acétarsol (bactéricide local). Le seul pesticide à base d'arsenic qui était encore récemment utilisé en France pour le traitement antifongique de la vigne est l'arsénite de sodium (Testud, 1993). Depuis le 8 novembre 2001, l'utilisation de l'arsénite de sodium ($As_2O_4Na_2$) a été interdite, sans délai d'écoulement des stocks (note de service DGAL/SDQPV n° 2001-8160 du 20 novembre 2001).

L'arsenic et ses composés ont de nombreuses applications dans l'industrie (tabl. 6). L'arsenic est principalement employé pour traiter le bois (conservation) avec des produits comme As_2O_3 , As_2O_5 , des arsénites de plomb, de calcium et de sodium et surtout le CCA, un arsénite de cuivre chromé. L'arsenic est aussi utilisé en alliage avec des métaux dans l'électronique (l'arséniure de gallium (GaAs) est utilisé pour ses propriétés de semi-conduction, notamment pour la téléphonie mobile). Il est aussi utilisé pour épiler les peaux en tannerie et mégisserie. L'arsenic trioxyde sert à décolorer le verre, l'arsénite de cuivre est un pigment vert et le réalgar est utilisé en pyrotechnie car il brûle en donnant une flamme d'un blanc vif. On peut aussi trouver l'arsenic dans des additifs alimentaires pour les porcs et la volaille.

Secteurs	Utilisation
Agriculture	Pesticides, herbicides, fongicides (ou phytosanitaires), insecticides, raticides, défoliants, conservation du bois.
Bétail	Alimentations additives, prévention de maladies (dysenterie porcine...).
Médecine	Produits pharmaceutiques antisyphilitiques, traitement de trypanosomiase, amibiase.
Electronique	Cellules solaires, semi-conducteur.
Industrie	Electrophotographie, catalyse, pyrotechniques, céramiques, substances pharmaceutiques, épilage de peaux en tannerie et mégisserie.
Métallurgie	Durcissement du cuivre, du plomb.

Tabl. 6 - Utilisation moderne des composants de l'arsenic (Nriagu et Azcue, 1990).

L'arsenic peut également entrer sous forme d'anhydride arsénieux (As_2O_3), dans la fabrication de certains verres spéciaux tels que les écrans de télévisions et/ou les écrans cathodiques en général (pour 0,1 à 1 % d'arsenic). Il sert à éliminer les inclusions gazeuses présentes au cours des opérations de fusion et améliore ainsi la transparence du produit final ; il permet de contrôler la couleur du verre en modifiant le degré d'oxydation des traces métalliques contenues dans le verre.

L'arsenic élémentaire est utilisé aussi dans les alliages (Pb, Cu) en raison de ses bonnes propriétés mécaniques et de sa grande résistance à la corrosion. Il durcit le plomb en modifiant sa tension superficielle, et il facilite aussi la coulée des plombs de chasse.

L'arsenic a été utilisé pendant des années à des fins médicinales. Les composés organiques de l'arsenic constituaient jadis le traitement spécifique de la syphilis. Ils sont désormais remplacés par des antibiotiques. L'arsenic rentre encore à l'heure actuelle

dans la composition de certains médicaments humains (fortifiants) et vétérinaires. Il est aussi utilisé en dentisterie pour dévitaliser les dents (Testud, 1993).

Résumé

L'arsenic est un élément ubiquiste que l'on trouve dans l'atmosphère, dans les milieux aquatiques, les sols, les sédiments et les organismes vivants. Les teneurs vont de moins de 2 mg.kg^{-1} (fond géochimique) à plus de $1\ 000 \text{ mg.kg}^{-1}$ (anomalies géochimiques). L'arsenic est présent dans quatre environnements géologiques distincts : les franges externes de certains granites intrusifs, les grandes fractures de plusieurs dizaines de kilomètres d'extension, les niveaux sédimentaires du début du Paléozoïque et les marges sédimentaires de certains massifs cristallins.

L'arsenic est un élément chalcophile, il se combine facilement au soufre pour former des sulfo-arséniures de Fe, Ni, Co ou Cu ; les espèces les plus fréquentes des minéralisations primaires sont l'arsénopyrite (FeAsS), le réalgar (AsS) et l'orpiment (As_2S_3).

L'arsenic ayant la particularité d'être associé à quasiment tous les métaux, il a été utilisé comme indicateur pour la prospection minière, en particulier l'or.

Le principal apport naturel d'arsenic dans l'environnement est le volcanisme, il a été estimé entre $2\ 800$ et $8\ 000 \text{ t.an}^{-1}$. L'altération des roches est également un facteur d'apport important. Les hydrocarbures, plus particulièrement le charbon, contiennent de l'arsenic, celui-ci est principalement associé à la pyrite.

Les activités humaines (fonderies, combustion du charbon et différentes activités industrielles) constituent la majorité des apports d'arsenic à l'environnement. Il a été estimé que les émissions d'arsenic étaient comprises entre $24\ 000 \text{ t.an}^{-1}$ et $124\ 000 \text{ t.an}^{-1}$. L'arsenic rentre dans la composition de nombreux produits phytosanitaires comme les arséniate de plomb ou de calcium. L'arsenic est principalement employé pour traiter le bois avec des produits comme le CCA, un arséniate de cuivre chromé.

4. Les mécanismes de transfert de l'arsenic

4.1. GÉNÉRALITÉS

La mobilité de l'arsenic est contrôlée par de nombreux processus, notamment par les réactions d'adsorption/désorption, les réactions de dissolution/précipitation, les mécanismes micro-biologiques et la volatilisation.

Le piégeage de l'arsenic va être fortement influencé par la chimie de la phase aqueuse (pH, état rédox, force ionique, présence d'anions compétiteurs...) et par les caractéristiques des phases adsorbantes présentes dans le milieu : surface spécifique, charge de surface ou encore changements structuraux du solide (cristallisation,...).

4.2. ADSORPTION/DÉSORPTION

L'adsorption/désorption apparaît comme un des processus majeurs relatifs au piégeage de l'arsenic. Parmi les phases minérales susceptibles de piéger la forme oxydée de l'arsenic (As(V)), on peut citer les oxyhydroxydes métalliques (Fe, Al, Mn,...), les argiles et la matière organique. Dans certaines conditions, cette adsorption pourra être favorisée par la présence d'éléments chimiques tels que le calcium qui vont contribuer à augmenter la charge surfacique positive du minéral et donc l'adsorption de l'arsenic (espèces chargées négativement) : formation de ponts calciques.

Les réactions d'adsorption/désorption constituent la base d'un grand nombre de méthodes de traitement afin d'abaisser les teneurs en arsenic dans les eaux conformément à la limite de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Korte et Fernands (1991) rapportent notamment que ces études concernent une large gamme d'adsorbants tels que les phyllosilicates, la silice, et les hydroxydes amorphes de fer et d'aluminium.

4.2.1. Oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes de fer

La migration de l'arsenic dans les sols est susceptible d'être réduite par les oxydes et hydroxydes de fer plus ou moins bien cristallisés et notamment par :

- l'oxyde de fer hydraté (HFO) ou ferrihydrite (Pierce et Moore, 1982 ; Belzile et Tessier, 1990 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Wilkie et Hering, 1996 ; Weiss *et al.*, 1999, Waychunas *et al.*, 1993 ; Fuller *et al.*, 1993 ; Raven *et al.*, 1998 ; Jain *et al.*, 1999) ;
- la goethite (Goldberg, 1986 ; Bowell, 1994 ; Grossl *et al.*, 1997 ; Lützenkirchen et Lövgren, 1998 ; Manning *et al.*, 1998) ;

- divers oxydes et oxyhydroxydes de fer cristallisés tels que l'hématite et la lépidocrocite (Bowell, 1994), trois polymorphes cristallins de FeOOH : α (goethite), β (akaganéite), γ (lépidocrocite) (Waychunas *et al.*, 1993), un hydroxyde de fer granulaire proche de l'akaganéite (Driehaus *et al.*, 1998), une rouille verte : $\text{Fe}_4(\text{II})\text{Fe}_2(\text{III})(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (d'après Randall *et al.*, 2001), ou encore un hydroxyde Fe(III)/Cr(III) étudié par Namasivayam et Senthilkumar (1998).

L'adsorption de l'arsenic sur ces phases minérales est décrite par des phénomènes de complexation de surface. Dans ce type de réaction, l'arsenic va se fixer à la surface du minéral sur les groupements acido-basiques de type «S –OH » présents sur cette surface. Pour la ferrihydrite, Swedlund et Webster (1999) suggèrent que la valeur des constantes intrinsèques d'adsorption de l'arsenic dépende du rapport molaire As/Fe.

L'adsorption de As(III) et As(V) à température ambiante sur la ferrihydrite 2 L a été largement étudiée notamment par Pierce and Moore (1982), Fuller *et al.* (1993), Wilkie and Hering (1996) et très récemment par Raven *et al.* (1998). Les concentrations en arsenic utilisées sont proches des concentrations du milieu naturel (10^{-7} - 10^{-4} M) excepté pour celles considérées dans l'étude menée par Raven *et al.* (1998). Les rapports molaires As/Fe étudiés vont de 0,002 à 16. Les expériences d'adsorption sont réalisées à température ambiante (25 °C) en fonction du pH ou du temps de vieillissement.

Pierce et Moore (1982) ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur des oxyhydroxydes de fer amorphes. Ils ont montré que cette adsorption était rapide et fortement dépendante du pH. Pour As(III), ils ont montré que le maximum d'adsorption est atteint entre pH 5 et pH 8. Concernant As(V), ces mêmes auteurs montrent que l'adsorption atteint un maximum pour un pH compris entre 4 et 5. Cette adsorption diminue ensuite pour des pH plus alcalins. Pour des teneurs en fer et une force ionique plus fortes que celles utilisées par Pierce and Moore (1982), Leckie *et al.* (1980) observent quant à eux une forte adsorption d'arsenic V (environ 95 %) pour des valeurs de pH voisines de 10.

La quantité en As(III) adsorbée sur (oxy)-hydroxydes de fer est moindre comparée à celle de As(V) pour une large gamme de pH. La tendance inverse s'observe toutefois pour des valeurs de pH élevées (> 8-9).

Les travaux plus récents réalisés avec un ajustement continu du pH et de la température remettent toutefois en cause la validité des résultats de Pierce et Moore (1982). Les résultats de Raven *et al.* (1998) montrent que l'adsorption de As(V) est maximale pour pH 3-7,5 puis décroît ; les mêmes quantités maximales de As(III) peuvent être adsorbés sans influence notable du pH de pH 3 à pH 10 (0,27-0,80 mol As kg⁻¹ ferrihydrite).

Bowell (1994) a étudié l'adsorption de As(III), As(V) ainsi que celle des acides arsénisés organiques (MMAA, DMAA) sur des oxydes et oxyhydroxydes cristallisés. Les isothermes d'adsorption de As (10^{-6} M) sur des échantillons d'hématite, goethite et lépidocrocite à 26 g.L⁻¹ (extraits de sols et purifiés) ont été déterminées dans l'intervalle pH 2-12. En dessous de pH 7, l'adsorption décroît dans l'ordre As(V) > DMAA = MMAA > As(III) et As(V) > As(III) > DMAA = MMAA au dessus de pH 7. L'adsorption entre les oxydes décroît selon goethite > lépidocrocite > hématite. La

comparaison avec des oxydes de fer amorphes montre un pourcentage nettement plus fort de fixation de l'arsenic sur ces derniers, en accord avec des surfaces spécifiques plus élevées. L'adsorption de As(V) ($125 \mu\text{g.L}^{-1}$) sur des systèmes à 1g.L^{-1} d'hématite a été étudié par van der Hoek *et al.* (1994). Les isothermes d'adsorption présentent la même évolution que celle des oxydes amorphes : adsorption d'environ 100 % dans l'intervalle pH 2-8 suivie d'une décroissance forte et ceci pour des temps de mise en équilibre de 2 h à 1 semaine.

4.2.2. Hydroxydes d'aluminium

A l'instar des oxyhydroxydes de fer, l'adsorption de l'arsenic sur les hydroxydes d'aluminium va également passer par une adsorption sur les groupements acido-basiques de surface (« site-OH »). Maning et Goldberg 1997 ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur des hydroxydes d'aluminium amorphes. Ils ont montré que le maximum d'adsorption était situé entre pH 5,5 et pH 9 pour As(III). Pour As(V), ils trouvent un maximum d'adsorption compris entre pH 7,5 et pH 9,5. Ce décalage de pH par rapport aux oxyhydroxydes de fer (maximum d'adsorption entre pH 4 et pH 5) s'explique par le point de charge nulle des hydroxydes d'aluminium amorphes (PZC = 9,5) qui est plus élevé que celui des oxyhydroxydes de fer (pour la ferrihydrite : PZC = 8,5 ; pour la goethite PZC = 8,31).

Dans une publication récente, Goldberg *et al.* (2001) ont étudié l'effet de la surface spécifique (12 et $245 \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) de quatre oxydes amorphes d'aluminium sur la complexation de l'arsenic (III et V). Ces surfaces spécifiques sont sensibles aux effets de vieillissement, de séchage, de chauffage et à la concentration initiale des réactifs lors de la synthèse des oxydes. Le résultat majeur de ces expérimentations est que l'ensemble des surfaces spécifiques converge, après 9 jours de mise en solution à pH 5, vers une unique valeur, égale à $32,4 \pm 2,8 \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. En termes d'adsorption de l'arsenic, la complexation de l'arsénite semble n'être que faiblement influencée par la valeur initiale de la surface spécifique de l'adsorbant (les quantités d'arsénite adsorbées sont comparables pour les quatre échantillons en fin d'expérience) ; il en est de même pour la complexation de l'arséniate, à l'exception de l'échantillon pour lequel la surface spécifique initiale était la plus faible (la quantité finale d'arséniate adsorbé est restée faible).

4.2.3. Oxydes et hydroxydes de manganèse

Les oxydes et hydroxydes de manganèse sont capables d'adsorber de l'arsenic (Driehaus *et al.*, 1995 ; Bajpai et Chauduri, 1999), mais selon des mécanismes plus complexes que ceux décrits dans le cas de l'adsorption de l'arsenic par des (hydr)oxydes de fer. Les phénomènes d'adsorption de l'arsenic par des (hydr)oxydes de manganèse sont intimement liés à des processus d'oxydation de l'arsenic et de réduction du manganèse (Oscarson *et al.*, 1983 ; Moore *et al.*, 1990 ; Scott et Morgan, 1995 ; Nesbitt *et al.*, 1998).

Le principal minéral de manganèse étudié pour ses interactions avec l'arsenic est la birnessite ($\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$). On relève également des travaux dans lesquels le manganèse (III) se trouve associé à de la goethite (Sun *et al.*, 1999). L'objectif était d'utiliser les capacités « arséno-oxydantes » du manganèse et d'adsorption de l'arséniate par la goethite pour favoriser la diminution de la teneur en arsenic dissous.

Le point de charge nulle (PZC) de la birnessite, donné par Scott et Morgan (1995), est de 2,7. Par conséquent, l'adsorption de As(V) est défavorisée pour les pH généralement rencontrés dans les milieux naturels c'est-à-dire supérieurs à 2,7. Cependant, l'arsénite réagit avec la birnessite pour produire de l'arséniate, d'une part, et du manganèse Mn^{2+} , d'autre part. Ce dernier, positivement chargé, est adsorbé à la surface de la birnessite et contribue à augmenter la charge surfacique positive du minéral. Les conditions de surface deviennent alors favorables à l'adsorption l'arséniate (Takamatsu *et al.*, 1985 ; Bajpai et Chauduri, 1999). Plusieurs autres travaux suggèrent que l'adsorption de l'arsenic par la birnessite concerne plutôt la forme réduite As(III), et qu'elle constitue une étape éphémère dans un mécanisme global d'oxydation de l'arsenic, lié à une dissolution - réduction du manganèse de la surface de la birnessite (Scott et Morgan, 1995 ; Nesbitt *et al.*, 1998).

4.2.4. Argiles et sols

Kaolinite, montmorillonite, illite sont les principales argiles étudiées en matière d'adsorption de l'arsenic. Manning et Goldberg (1997) ont étudié l'adsorption de As(III) et de As(V) sur une kaolinite et sur une montmorillonite. Ils ont attribué l'adsorption de l'arsenic à une fixation sur les groupes aluminols (-AlOH) de surface. Globerg et Globig (1988) ont montré que l'adsorption des arsénates sur la kaolinite et sur la montmorillonite passait par un maximum d'adsorption entre pH 4 et pH 6. Frost et Griffin (1977) ont démontré quant à eux que l'adsorption de l'arsénite sur la montmorillonite augmentait avec le pH, jusqu'à un maximum pour un pH voisin de 7. Pour la kaolinite, l'adsorption de l'arsénite augmente régulièrement entre pH 4 et 9. Frost et Griffin (1977) montrent par ailleurs une adsorption préférentielle des arsénates sur la montmorillonite par rapport à la kaolinite.

Aux pH élevés, le carbonate de calcium (calcite) semble favoriser l'adsorption de l'arsenic par le sol. Lorsqu'un sol est traité afin d'en éliminer le carbonate de calcium, il en résulte une diminution du pic d'adsorption de l'arsenic correspondant au domaine d'action de la calcite.

4.2.5. Influence du rédox

La mobilité et la biodisponibilité de l'arsenic vont être étroitement liées aux conditions rédox du milieu ou à la présence de minéraux tels que les oxydes de manganèse qui vont induire, à leur surface, des transformations rédox de l'arsenic. L'analyse de la spéciation

de l'arsenic est alors essentielle si l'on veut prévoir le transfert de cet élément dans les systèmes environnementaux.

L'arsénate As(V) et l'arsénite As(III) sont les deux formes majoritaires d'arsenic inorganique dans les sols. En condition oxydante, la forme prédominante sera As(V). En condition moyennement réductrice, c'est la forme As(III) qui devient majoritaire. Dans la plupart des eaux de nappe, les espèces principales de l'As(V) sont des oxyanions (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) alors que pour l'As(III) la forme majoritaire est une espèce neutre (H_3AsO_3). Sous sa forme réduite (As(III)), l'arsenic est plus toxique et plus mobile que sous sa forme oxydée (As(V)). Les conditions rédox du milieu vont aussi jouer sur la formation des composés méthylés d'arsenic qui sont plus stables en système réducteur.

Du point de vue cinétique, il apparaît dans la plupart des travaux consacrés à ce sujet que les réactions de transformation rédox de l'arsenic sont des processus relativement lents (Smedley and Kinniburgh, 2002 ; Johnson and Pilson, 1975 ; Andreae, 1979 ; Chery et al., 1979 et Eary and Schramke, 1990). Pour Deuel et Swoboda, (1972), l'oxydation d'arsénites en arsénates dans les sols se ferait en quelques jours pour des conditions modérément oxydantes ($E_h > 100$ mV). En sens inverse, la réduction d'arsénates en arsénites serait plus lente et demanderait plusieurs semaines (Takamatsu et al., 1982).

Pour des valeurs de pH proches de celles que l'on rencontre généralement dans le milieu naturel, l'arsenic (V) va avoir tendance à être piégé en plus grande quantité sur les phases de type oxyhydroxyde de fer que l'arsenic (III). Ainsi, en milieu réducteur, les teneurs en arsenic dissous seront souvent plus élevées qu'en milieu oxydant du fait de la plus grande mobilité de l'arsenic (III). De plus, le milieu réducteur va entraîner la dissolution des oxyhydroxydes de fer au sein desquels est piégé l'arsenic, ce qui, là encore, se traduit par une libération d'arsenic dans la phase aqueuse. Dans un sol placé en condition réductrice ($< + 100$ mV) Onken et Hossner (1995) remarquent qu'une augmentation de la concentration en arsenic est liée à la dissolution des arsénates ferriques due au milieu réducteur, et à la réduction de l'arsénate en arsenite, plus mobile. Dans les sols aérés, l'adsorption de l'arsenic se produit au cours du temps avec la formation progressive de formes oxydées moins solubles. Dans certaines conditions de pH et de E_h , il a toutefois été montré que As(III) s'adsorbait en quantité plus importante que As(V). Ce cas de figure est par exemple observé pour l'adsorption de l'arsénate et de l'arsénite sur la ferryhydrite, qui montre une adsorption préférentielle de As(V) par rapport à As(III) pour des pH compris entre 4 et 7 alors que pour des pH compris entre 7 et 10, le cas de figure inverse est observé (plus grande proportion de As(III) adsorbée par rapport à As(V) ; Pierce and Moore, 1980 ; Pierce and Moore, 1982).

Ces différents rappels soulignent l'extrême dépendance de la mobilité de l'arsenic vis-à-vis des mécanismes rédox.

4.2.6. Espèces compétitrices

De nombreux autres auteurs se sont intéressés aux comportements compétitifs des différents anions vis-à-vis de l'adsorption de l'arsenic sur divers substrats. On peut

notamment signaler la modélisation, par Hiemstra et Van Riemsdijk (1999), de l'effet inhibiteur du phosphate sur l'adsorption de l'arsenic sur la goethite, à partir des résultats expérimentaux de Hingston *et al.* (1971). Swedlund et Webster (1999) décrivent par ailleurs le rôle inhibiteur du silicate sur l'adsorption de l'arsenic par la ferrihydrite. Cet effet inhibiteur du silicate est aussi décrit par Meng *et al.* (2000). Selon ces derniers auteurs, les sulfates et les carbonates n'auraient que peu d'effet sur l'adsorption de l'arsenic par l'hydroxyde de fer.

4.3. PRÉCIPITATION/DISSOLUTION

Le mécanisme de précipitation/dissolution est particulièrement important à considérer lors de modification de pH, Eh ou lorsque des processus d'oxydoréduction (chimique, biologique) sont mis en jeu. Par exemple, l'arsenic piégé en conditions oxydantes sur des oxydes de fer sera libéré au cours de la dissolution de ces mêmes oxydes en conditions réductrices avec libération de Fe(II) soluble.

4.4. VOLATILISATION

Certains métaux lourds/métalloïdes comme le mercure peuvent contribuer à la pollution atmosphérique suite à leur volatilisation (Lahmann *et al.*, 1986). L'arsine AsH_3 est le principal composé gazeux de l'arsenic mais As_2O_3 et certaines formes méthylées (notamment les acides monométhylarsonique (MMAA) et diméthylarsinique (DMAA)) présentent des pressions de vapeur non négligeables.

Le bureau national d'information sur la qualité de l'air en Grande Bretagne rapporte qu'aucune concentration en arsenic en phase vapeur n'a jamais été repérée en Europe (Maggs, 2000) indiquant probablement un phénomène très localisé.

Résumé

L'adsorption représente un mécanisme majeur dans le piégeage de l'arsenic. Les oxyhydroxydes métalliques s'avèrent pour la plupart de bons pièges. L'adsorption de l'arsenic sur ces phases minérales est décrite par des phénomènes de complexation de surface. Dans ce type de réaction, l'arsenic va se fixer à la surface du minéral sur les groupements acido-basiques de type «S -OH». A l'image des espèces anioniques, l'adsorption de l'arsenic V sera le plus souvent faible pour des pH élevés (pH > 8). Certains éléments chimiques tels que les phosphates vont représenter des ions compétiteurs importants vis-à-vis de l'adsorption de l'arsenic.

La mobilité de l'arsenic va aussi être étroitement liée aux conditions rédox du milieu ou à la présence de minéraux tels que les oxydes de manganèse qui vont induire, à leur surface, des transformations rédox de l'arsenic. Pour des valeurs de pH proches de celles que l'on rencontre généralement dans le milieu naturel, l'arsenic (V) va avoir tendance à être piégé en plus grande quantité sur les phases

de type oxyhydroxyde de fer que l'arsenic (III). Ainsi, en milieu réducteur, les teneurs en arsenic dissous seront souvent plus élevées qu'en milieu oxydant du fait de la plus grande mobilité de l'arsenic (III). De plus, le milieu réducteur va entraîner la dissolution des oxyhydroxydes de fer au sein desquels est piégé l'arsenic, ce qui, là encore, se traduit par une libération d'arsenic dans la phase aqueuse. L'analyse de la spéciation de l'arsenic est alors essentielle si l'on veut prévoir le transfert de cet élément dans les systèmes environnementaux.

4.5. RÔLE DES BACTÉRIES

4.5.1. Généralités

Il existe une interconnexion étroite entre mécanismes abiotiques et phénomènes biologiques, telle que le montre la figure 3. Les réactions d'oxydation, de réduction, d'adsorption, de dissolution, de précipitation et de volatilisation de l'arsenic se produisent couramment dans les sols. Certaines de ces réactions sont associées aux micro-organismes bactériens et fongiques (Bhumbla et Keefer, 1994).

La biotransformation des espèces arséniées se produit selon 3 voies principales :

- les réactions d'oxydo-réduction entre l'arsénite et l'arséniate ;
- la réduction et la méthylation de l'arsenic ;
- la biosynthèse de composés organoarséniés (WHO, 2001).

Généralement, les sols pollués par l'arsenic ne contiennent pas plus de bactéries résistantes à l'arsenic que les sols non contaminés. Une pression de sélection exercée par d'autres métaux toxiques comme le plomb semble favoriser l'apparition de phénomènes de résistance à d'autres ions inorganiques comme l'arsenic, le chromate, le cadmium et le mercure (Pacheco *et al.*, 1995 ; Roane et Kellogg, 1996).

Les composés arséniés appliqués aux sols sont soumis à une méthylation d'origine microbienne pour former des arsines volatiles ainsi qu'à une minéralisation pour générer de l'arsenic inorganique (Gao et Burau, 1997).

Les auteurs ont mis en évidence l'influence de facteurs environnementaux sur la production d'arsine à partir de sols contaminés par des composés arséniés tels que le MSMA et l'acide cacodylique (CA) utilisés comme pesticides.

Ainsi, le pourcentage d'arsine libéré est inférieur à 1 % de la quantité d'arsenic organique incorporé dans les sols et ceci quelles que soient l'humidité, la température ou la teneur en matière organique du sol. Par contre, les facteurs physico-chimiques précédents ont une influence sur le pourcentage de minéralisation. En effet, le pourcentage d'arsenic organique minéralisé est compris entre 2,7 et 86,6 %, après 70 jours d'incubation, lorsque la teneur en eau varie de 5 à 55 % dans le sol.

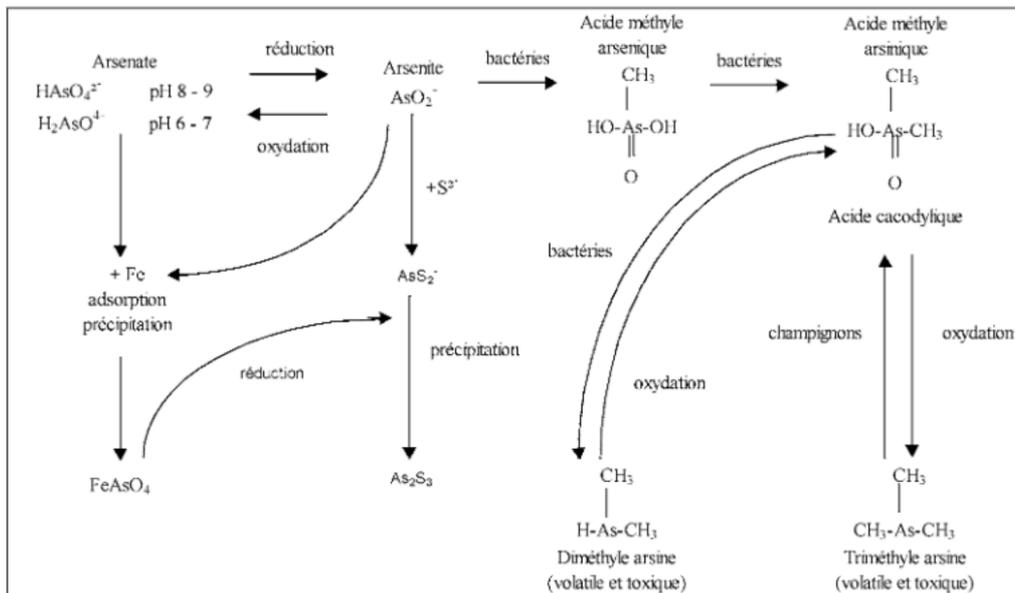


Fig. 3 - Formes chimiques de l'arsenic et leurs transformations dans le sol (d'après Bhumbla et Keefer, 1994).

4.5.2. Définitions

Autotrophe : les micro-organismes sont capables de synthétiser tous leurs constituants à partir de sources minérales uniquement. En microbiologie, ce qualificatif désigne les bactéries pouvant fixer le gaz carbonique (CO_2), car les autres éléments sont communément apportés aux cellules bactériennes par des sources minérales (ammonium, sulfate, phosphate...).

Hétérotrophe : les bactéries hétérotrophes ont besoin d'une source de carbone organique.

Chimiotrophe : les bactéries chimiotrophes tirent leur énergie d'une oxydation chimique (par opposition aux phototrophes qui tirent leur énergie de la lumière).

Lithotrophes : les bactéries lithotrophes sont des chimiotrophes qui oxydent des composés inorganiques pour obtenir de l'énergie (par opposition aux organotrophes qui soutirent de l'énergie de l'oxydation de composés organiques).

Chimio-lithoautotrophe : micro-organisme autotrophe qui utilise le CO_2 comme seule source de carbone en tirant son énergie de l'oxydation d'un substrat non organique.

Chimio-hétérotrophe : micro-organisme qui utilise des composés organiques en tirant le plus gros de son énergie de l'oxydation d'un substrat non organique.

Chimio-lithotrophe : micro-organisme tirant toute son énergie de l'oxydation d'un substrat non organique.

Réduction dissimilatrice : il s'agit d'une réaction de réduction qui est couplée à la croissance des bactéries. La réduction dissimilatrice d'une substance par un organisme signifie que cet organisme « respire » la substance. On dit aussi que la substance est utilisée en tant qu'accepteur final d'électrons dans le processus de respiration.

Aérobie : micro-organisme utilisant l'oxygène pour son métabolisme.

Anaérobie : métabolisme se déroulant en absence d'oxygène.

4.5.3. Mécanismes de méthylation et déméthylation

La méthylation et la déméthylation sont des mécanismes importants dans le transport et le cycle de l'arsenic dans l'environnement.

a) Méthylation de l'arsenic

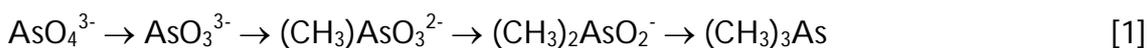
La méthylation de l'arsenic implique la conversion des espèces arséniées inorganiques en formes méthylées organiques et volatiles comme le DMA et le TMA. Ces processus métaboliques vont aussi influencer la toxicité de chaque espèce arséniée. Par exemple, l'arsénite et l'arséniate sont biotransformés en méthylarsines volatiles en conditions aérobies qui sont des composés très toxiques. Walsh et Keeney (1975) ont mis en évidence que les formes trivalentes de l'arsenic ne persistent pas longtemps dans des sols bien aérés. Les micro-organismes du sol capables de méthyler l'arsenic jusqu'au stade des méthylarsines vont jouer un rôle dans la dissipation des arséniate des sols de surface (Shariatpahani *et al.*, 1981).

La littérature met aussi en évidence que de nombreux micro-organismes (bactéries, champignons, levures) sont capables de transformer l'arsenic inorganique mais peu d'études indiquent des ordres de grandeur des vitesses de réaction. La principale voie de dégradation de l'arsenic dans les sols serait une succession de réaction de méthylation dont le produit final serait le triméthylarsine (TMA) (Alexander, 1977).

Biologiquement parlant, les composés arséniés inorganiques sont environ 100 fois plus toxiques que les composés arséniés organiques comme le DMMA et le MMAA (Jain et Ali, 2000). De ce fait, les micro-organismes ont développé des mécanismes de détoxification de l'arsenic en produisant des composés organo-arséniés (Anderson et Bruland, 1991). Certaines études suggèrent que la méthylation se produit lorsque les concentrations en phosphates dans le milieu sont suffisamment faibles (rapport $\text{As}/\text{PO}_4^{2-} \approx 1$) et que les micro-organismes nécessitent un mécanisme de détoxification pour exclure l'arsenic et ainsi éviter une interférence avec les phosphates nécessaire au métabolisme (Anderson et Bruland, 1991). Les algues d'eaux douces sont capables d'accumuler, de méthyler et d'excréter les composés arséniés.

• Champignons - Levures

La volatilisation de l'arsenic par les champignons a été décrite, pour la première fois, en 1893 par Gosio. Ce produit a une odeur caractéristique d'ail et est parfois connu comme le gaz Gosio (Cheng et Focht, 1979). L'addition d'oxydes arséniés, de méthylarsonate ou de diméthylarsinate dans des cultures de champignon *Penicillium brevicaulis* (anciennement *Scopuloriopsis brevicaulis*) entraîne la production de TMA (Challenger, 1945). La réaction de réduction de l'arséniate en TMA serait la suivante :



Les groupements -thiols endogènes jouent un rôle primordial dans la transformation des espèces arséniées inorganiques (fig. 4). La glutathione (GSH) agit comme un agent réducteur de As(V) et As(III) produit, peut alors accepter un groupement -méthyle du donneur S-adenosylmethionine (SAM) pour former de l'arsenic méthylé (Cullen et Reimer, 1989). Les produits finaux vont dépendre de l'organisme responsable de cette réaction. Par exemple, le produit final de la réaction sera l'oxyde triméthylarsine ou le triméthylarsine dans le cas des champignons.

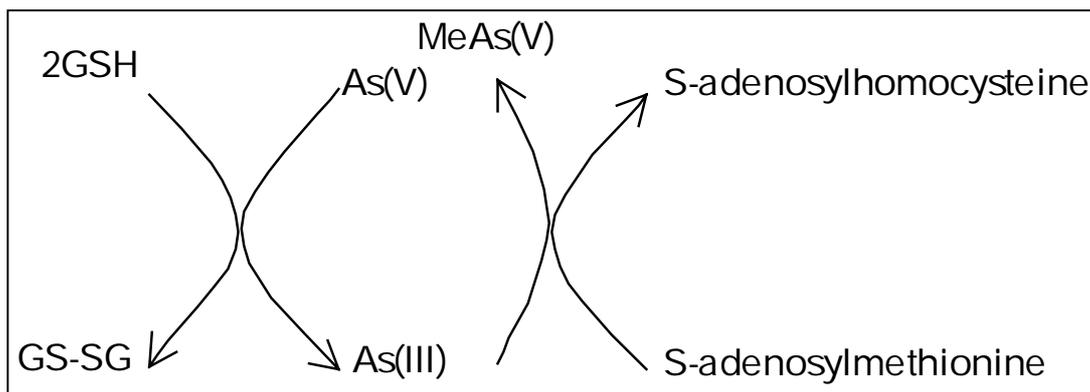


Fig. 4 - Biométhylation de l'arsenic avec SAM comme donneur de méthyle, GSH comme agent réducteur (d'après Cullen et Reimer, 1989).

Des études plus récentes ont montré que les espèces fongiques suivantes *Candida humicola*, *Gliocladium roseum* et *Penicillium* sp. sont capables de transformer l'acide méthylarsonique en DMA qui est lui-même transformé en triméthylarsine. Cox et Alexander (1973) ont montré que la levure *Candida humicola* pouvait méthyler l'arséniate, l'arsénite, le méthylarsonate, le diméthylarsinate et l'oxyde triméthylarsine en TMA (Cullen *et al.*, 1979a). De plus, cette levure peut produire du TMA à partir d'arséniate ou de DMA lorsque la cellule est acclimatée avec du DMA (Cullen *et al.*, 1979b).

• Bactéries

Conditions anaérobies

La méthylation bactérienne de l'arsenic inorganique a été très étudiée chez les bactéries méthanogènes. Ces bactéries vont produire du méthane comme produit final de leur métabolisme en conditions anaérobies (Tamaki et Frankenberger, 1992).

La voie de production de diméthylarsine par *Methanobacterium* est représentée sur la figure 5. L'arséniate est premièrement réduit en arsénite qui est ensuite méthylié, via le donneur de groupement méthyle (méthylcobalamine), pour former l'acide méthylarsonique. Ce dernier composé est réduit et méthylié pour former l'acide diméthylarsinique qui sera lui-même réduit en diméthylarsine. Il faut noter que la réaction de méthylation de l'acide méthylarsonique en acide diméthylarsinique est inhibée par un excès d'arsénite. La méthylation de l'arsenic inorganique est couplée à la biosynthèse du méthane et se trouve être un des mécanismes de détoxification de l'arsenic (Tamaki et Frankenberger, 1992).

Le DAM va réagir, dans des environnements anaérobies, avec des particules possédant des liaisons disulfures de certaines particules de sol, réduisant ainsi la concentration en arsenic soluble dans l'environnement (Tamaki et Franskenberger Jr, 1992).

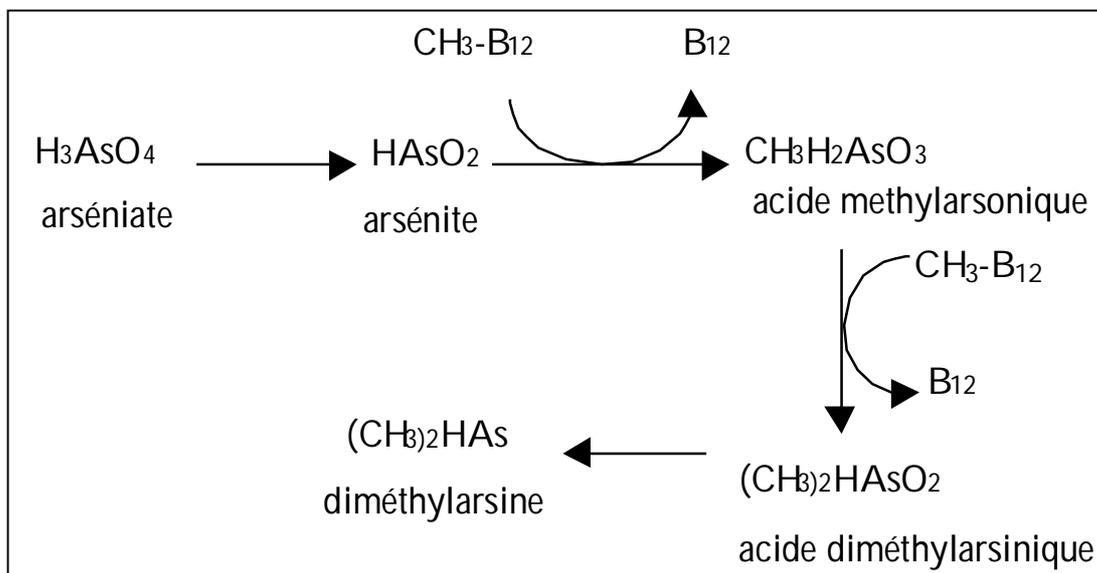


Fig. 5 - Voie métabolique de biométhylation chez *Methanobacterium* sp. en conditions anaérobies (d'après McBride et Wolfe, 1971).

Conditions aérobies

Des bactéries isolées de l'environnement (*Proteus* sp., *Escherichia coli*, *Flavobacterium* sp., *Corynebacterium* sp., *Pseudomonas* sp.) préacclimatées à des concentrations de 100 mg.L⁻¹ d'arséniate de sodium sont capables, en conditions aérobies, de l'oxyder en arsénite puis de le méthyler en méthylarsine volatile.

Les bactéries *Serratia marino rubra*, *Aeromonas* sp., *Escherichia coli* et *Flavobacterium* sp. sont capables de transformer l'arsenic accumulé dans leurs cellules en formes arséniées mono- et diméthylées. La transformation de l'arsenic en espèces triméthylées serait plutôt le fait des algues marines et d'eaux douces.

En conditions aérobies, l'arsénobétaine est transformée en métabolites à un niveau supérieur que les autres composés arsenic méthylés. Des bactéries appartenant au groupe *Vibrio-Aeromonas* isolées, de sédiments côtiers de Yoshimi (Japon), sont capables de dégrader l'arsénobétaine, en aérobiose, en DMA. Ces bactéries nécessitent la présence d'une source de carbone autre que l'arsénobétaine pour être active (Hanaoka *et al.*, 1991).

Honschopp *et al.* (1996) ont isolé une souche bactérienne appartenant au groupe *Flavobacterium-Cytophaga*, capable de méthyler As(III) et As(V) en TMA. Cette souche a été isolée d'un sol ne contenant que 1,5 mg.kg⁻¹ d'arsenic. La biométhylation est un processus de détoxification potentiel pour les sols contaminés, car le TMA gazeux pourrait être extrait de la phase solide puis récupéré par adsorption. La souche isolée par Honschopp *et al.* (1996) se développe plus rapidement en présence de concentrations en arsénite et en arséniate de 100 mg.L⁻¹ qu'en absence de ces composés. Par contre, sa croissance est affectée par 200 mg.L⁻¹ d'arsenic. La méthylation est plus rapide en présence d'arsénite qu'en présence d'arséniate, ce qui peut s'expliquer par la toxicité supérieure de l'arsénite par rapport à l'arséniate. Le taux de méthylation atteint 10 % de la teneur initiale en arsenic. La souche de *Flavobacterium-Cytophaga* accumule moins d'arsenic que d'autres organismes résistant à cet élément, mais ces derniers ne réalisent pas la méthylation.

b) Déméthylation par les bactéries

Holm *et al.* (1980) décrivent l'influence des phénomènes d'adsorption sur la vitesse de déméthylation des polluants de type MMAA et DMAA (herbicides). Ils montrent que l'adsorption a un effet non négligeable sur la minéralisation du DMAA et du MMAA en arséniate. La production d'arsine dans les sols implique que les formes méthylées de l'arsenic ont été déméthylées (ou oxydées ou décarboxylées) en arséniate ou arsénite. Ces composés ont ensuite été réduits en arsine.

C'est le cas des études réalisées par Cheng et Focht (1979) qui ont étudié la production d'arsine et de méthylarsines gazeux dans les sols. Ils ont étudié ses transformations par l'intermédiaire de deux souches bactériennes appartenant aux genres *Pseudomonas* et *Alcaligenes*, en présence de sol et des composés arséniés suivants : arséniate, arsénite,

acides méthylarsonique et diméthylarsinique. En présence d'arséniate ou d'arsénite, seul l'arsine (AsH_3) est produite lorsque les bactéries sont placées en conditions anaérobies. Les arsines méthylées sont produites à partir des acides méthylés correspondants, qui conduisent également au dégagement d'arsine. Les souches bactériennes étudiées sont donc capables d'induire la déméthylation des acides méthylarsonique et diméthylarsinique. Par contre, aucun phénomène de méthylation n'a été observé.

Des composés organo-arséniés comme le méthane arsonate monosodium (MSMA) sont déméthylés pour former de l'arséniate et du CO_2 (Shariatpahani *et al.*, 1983). Des bactéries appartenant aux genres *Nocardia*, *Flavobacterium*, *Achromobacter* et *Pseudomonas*, isolées de l'environnement, déméthylent le MSMA mais aussi méthylient ce composé pour générer des méthylarsines. La dégradation du MSMA par les micro-organismes du sol a été étudiée par Von Endt *et al.* (1968). Ils ont mis en évidence que 1,7 à 10 % du MSMA appliqué au sol était dégradé en 60 jours par les micro-organismes endogènes du sol. Quatre micro-organismes ont été isolés de ce sol et se révèlent être capables de minéraliser 3 à 20 % du MSMA en culture liquide (avec une concentration initiale de 10 mg.L^{-1} de MSMA).

L'arsénobétaïne est un composé couramment présent dans les organismes marins indépendamment du niveau trophique dans lequel ils se situent et de leur zone de nourriture. L'arsénobétaïne est dégradée, en aérobiose, par les micro-organismes des sédiments marins et ceux associées aux microalgues. Des bactéries issues de milieux marins sont capables de dégrader l'arsénobétaïne jusqu'au stade arséniate [As(V)] en absence de toute source de carbone supplémentaire. Par contre, en présence de source de carbone (extrait de levure, peptone), l'arsénobétaïne est dégradée en oxyde triméthylarsinique (Hanaoka *et al.*, 1995).

Hanako *et al.* (1995) montrent que l'arsénobétaïne est dégradée par des bactéries marines aérobies. En présence d'un milieu ZoBell, seul l'oxyde de triméthylarsine est produit. Par contre, en milieu minéral, de l'arsenic inorganique est produit en plus du TMA. Dans ce dernier cas, les bactéries présentes dans les eaux marines peuvent utiliser l'arsénobétaïne ou le TMA comme seule source de carbone et les dégrader en arsenic inorganique.

Des concentrations très élevées en composés organo-arséniés insolubles comme le diphenylchlorarsine, le triphénylarsine (TP), le triphénylarsine sulfuré et l'oxyde bis diphenylarsine ont été trouvés dans le sol et l'aquifère d'un ancien site militaire de manufacture de bombes et d'agents chimiques (Clark I) (Kohler *et al.*, 2001). Les auteurs ont isolé des bactéries capables d'oxyder le TP et le TPO (oxyde triméthylarsine) en formant de l'arsenic inorganique et des composés organo-arséniés solubles en présence d'oxygène. Ces bactéries appartiennent aux groupes *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Arthrobacter* et *Stenotrophomonas* et sont capables de résister à des concentrations en As(V) comprises entre 1 et 25 g.L^{-1} et en As(III) de 1 à 6 g.L^{-1} .

Résumé

La méthylation est un mécanisme de résistance développé par les micro-organismes car les composés arséniés méthylés sont beaucoup moins toxiques que les formes d'arsenic inorganiques. Différents micro-organismes bactériens et fongiques sont capables de métyler l'arsenic inorganique présent dans le sol. La voie de méthylation des bactéries et des champignons est différente. La biométhylation par les bactéries aura comme produit final le diméthylarsine (DMA) qui est un composé stable en absence d'oxygène. Par contre, les champignons sont capables de transformer les composés arséniés inorganiques et organiques en arsines méthylés qui sont volatiles (TMA).

Il se produit aussi dans les sols le processus inverse qui est une déméthylation des composés organo-arséniés. Ces composés sont minéralisés pour former de l'arsenic inorganique et du gaz carbonique.

4.5.4. Transformation As(V)/As(III) et As(III)/As(V)

a) Oxydation de l'arsenic [As(III)/As(V)]

- Oxydation hétérotrophe

Les bactéries sont généralement 10 fois plus résistantes à l'arséniate qu'à l'arsénite (Tamaki et Frankenberger Jr, 1992). Les bactéries oxydent As(III) en As(V) en présence d'une source de carbone organique nécessaire à leur croissance. Pour certaines de ces bactéries, l'oxydation de l'arsenic est considérée comme un mécanisme de détoxification (équation 2).



Des micro-organismes bactériens résistant à de hautes teneurs en arsenic, capables d'oxyder As(III) en un composé moins toxique As(V), ont été identifiés dès 1918, en Afrique du Sud, dans des bacs destinés à la désinfection du bétail. On peut aussi citer l'exemple d'une souche bactérienne *Alcaligenes faecalis*, isolée d'eaux usées, capable d'oxyder l'arsénite en arséniate (Phillips et Taylor, 1976) et qui n'utilise pas l'énergie potentiellement disponible résultant de l'oxydation de l'arsénite pour sa croissance.

En 1954, Turner et Legge (*in* Phillips et Taylor, 1976) découvrent que l'oxydation de l'arsénite est liée à la synthèse d'une enzyme soluble, qu'ils nomment *arsénite deshydrogénase*. Cette enzyme est inductible (sa synthèse est stimulée en présence d'arsenic) et son activité semble couplée au transport des électrons jusqu'à l'oxygène. Les bactéries étudiées par ces auteurs étaient des organismes hétérotrophes (*Pseudomonas*, *Xanthomonas*, *Achromobacter*, *Alcaligenes*).

D'autres bactéries, comme une souche d'*Alcaligenes* isolée du sol, sont capables d'utiliser l'énergie produite lors de l'oxydation de As(III) en As(V) pour leur croissance en présence d'une source de carbone organique (Osborne et Ehrlich, 1976). Actuellement, l'oxydation de As(III) en As(V) a été prouvée pour plus de 15 souches bactériennes (Hambusch *et al.*, 1995). L'oxydation de As(III) en As(V) est couplée à la croissance des micro-organismes présents dans les eaux de nappe. Une concentration en oxygène dissous égale à 0,9 mg.L⁻¹ est suffisante pour que les bactéries oxydent 35 µg.L⁻¹ As(III).

Une souche bactérienne oxydant l'arsenic, *Agrobacterium albertimagni* AOL15, a été isolée de la surface d'un macrophyte (végétal aquatique d'eau douce) mais se révèle être incapable de croître en condition autotrophe en présence d'arsenic. Les auteurs suggèrent que l'oxydation de l'arsenic serait un mécanisme de détoxification (Salmassi *et al.*, 2002).

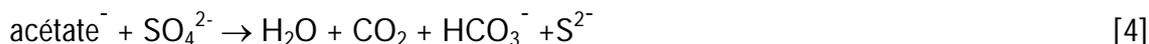
• Oxydation autotrophe

Les micro-organismes autotrophes sont capables de se développer en utilisant l'arsénite comme donneur d'électron, l'oxygène comme accepteur d'électron et le CO₂ (ou le HCO₃⁻) comme source de carbone. Le premier micro-organisme chimio-autotrophe oxydant As(III) en As(V) a été isolé des effluents provenant d'une mine d'or (Ilyaletdinov et Abdrashitova, 1979). Cette bactérie, *Pseudomonas arsenotoxidans*, se développe sur un milieu minéral contenant 1,3 g.L⁻¹ d'arsénite avec un temps de génération de l'ordre de 2 jours. Une souche bactérienne chimiolithoautotrophe (NT-26) capable d'oxyder l'arsénite en arséniate a aussi été isolée d'un résidu issu d'une mine d'or du territoire nord-australien (Santini *et al.*, 2000). Elle serait apparentée à la branche des *Agrobacterium/Rhizobium* de la famille des α-Protéobactéries (analyse des séquences d'ADN ribosomal 16S). En présence de 5 mM d'arsénite dans le milieu minéral, le temps de génération de la souche est de 7,6 heures.

Réduction de l'arsenic [As(V)/As(III)]

La réduction microbienne directe de l'arséniate en une forme plus mobile l'arsénite est connue chez les bactéries, les algues et les champignons (Cullen et Reimer, 1989). L'activité microbienne est une réaction significative dans la mobilisation de l'arsenic présent dans les sédiments. Les bactéries réductrices du fer peuvent entraîner la dissociation de As(V) des sédiments comme résultat de la dissolution des oxydes de fer. Les bactéries sulfato-réductrices vont produire de l'hydrogène sulfuré (H₂S), qui va stimuler la réduction de l'arséniate. Certaines bactéries anaérobies sulfato-réductrices (BSR) résistantes à l'arsenic vont réduire les sulfates en sulfures via l'oxydation d'une source carbonée (comme le lactate et l'acétate) selon les réactions suivantes (Dinsdale *et al.*, 1992) :





L'arsenic est ensuite précipité par le sulfure produit biologiquement :



Certaines bactéries réduisent As(V) au cours d'un mécanisme d'excrétion de l'arsenic, qui leur permet de résister à cet élément. Cependant, ce mécanisme est relativement peu significatif dans l'environnement par rapport à la réduction dissimilatrice de As(V). La réduction dissimilatrice (couplée au métabolisme de croissance de l'arséniate) est réalisée par des bactéries endogènes aux sédiments marins et d'eau douce, ce qui prouve la distribution très large de ce type de métabolisme. Les bactéries sont capables d'utiliser As(V) comme accepteur d'électrons en présence d'une source de carbone comme le lactate (équation 6).



La réduction de As(V) en As(III) a aussi été observée au niveau de la zone de transition aérobie-anaérobie dans les sédiments des lacs et dans les sols (Dowdle *et al.*, 1996). Les donneurs d'électrons suivants accélèrent la réduction de l'arsenic par les sédiments : l'hydrogène moléculaire, le lactate, le glucose et l'acétate dans une moindre mesure. La réduction de As(V) est réalisée préférentiellement par rapport à celle du sulfate. Par contre, lorsqu'il est présent, NO_3^- est utilisé préférentiellement à As(V).

Une dizaine de micro-organismes respirant l'arséniate ont été isolés d'environnements contaminés aux USA et en Australie (Ahmann *et al.*, 1994 ; Oremland *et al.*, 1994 ; Laverman *et al.*, 1995 ; Macy *et al.*, 1996 ; Newman *et al.*, 1997) (tabl. 7).

La souche bactérienne identifiée comme *Desulfotomaculum auripigmentum* précipite de l'arsenic trisulfure (As_2S_3). La précipitation de As_2S_3 résulte de la réduction de As(V) en As(III) et du S(VI) en S(II) (Newman *et al.*, 1997) lorsque les concentrations en As(III) et en S(II) atteignent 1 mM. *Bacillus arsenicoselenatis* et *Bacillus selenitireducens* sont deux espèces bactériennes, isolées d'un lac alcalin (pH = 9,8) et hypersalin (salinité = 90 g.L⁻¹), possédant la capacité de respirer le sélénium et l'arséniate (Switzer Blum *et al.*, 1998). Ces deux espèces bactériennes sont capables de coupler l'oxydation du lactate avec la réduction de As(V) et dans une moindre mesure la réduction du Fe(III).

L'arséniate et/ou son produit et l'arsénite, sont des inhibiteurs potentiels des 3 processus anaérobies suivants : la dénitrification, la sulfato-réduction et la méthanogénèse. En présence d'acétate, la méthanogénèse est inhibée par 2,5 mM As(V). Cependant, la méthanogénèse et la sulfato-réduction sont inhibées à plus faible concentration en As(V) (< 2 mM) que la dénitrification (Dowdle *et al.*, 1996).

Espèce	Environnement	Donneurs d'électrons	Accepteurs d'électrons
<i>C. arsenatis</i> ^a	Effluent minier (Or)	Acétate	As(V), NO ₃ ⁻
<i>D. auripigmentum</i> ^b	Upper Mystic Lake, MA, USA	H ₂ , H ₂ +acétate, lactate, pyruvate, butyrate, malate, éthanol, glycérol	As(V), SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , fumarate
<i>B. selenitireducens</i> ^c	Mono Lake, CA, USA	Lactate, pyruvate	Se(IV), As(V), fumarate, NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , triméthylamine oxyde, faible O ₂
<i>B. arsenicoselenatis</i> ^d	Mono Lake, CA, USA	Lactate, malate	Se(IV), As(V), fumarate, Fe(III), NO ₃ ⁻ ,
<i>S. arsenophilus</i> ^e	Eaux usées d'Aberjona, MA, USA	Lactate, pyruvate, H ₂ +acétate	As(V), NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , faible O ₂
<i>S. barnesii</i> ^f	Massie Slough, NV, USA	Lactate, pyruvate, H ₂ +acétate	Se(VI), NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , As(V), Fe(III), fumarate, S(O), S ₂ O ₃ ²⁻ , faible O ₂
<i>Desulfitobacterium sp. Souche GBFH</i> ^g	Lake Cœur d'Alène, USA	Formate	As(V), Fe(III), Se(VI), Mn(IV), S ⁰ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , fumarate, MnO ₂

^a (Macy *et al.*, 1996) ; ^b (Newman *et al.*, 1997) ; ^{c,d} (Oremland *et al.*, 1994) ; ^e (Ahmann *et al.*, 1994) ; ^f (Lavermann *et al.*, 1995), ^g (Niggemeyer *et al.*, 2001).

Tabl. 7 - Diversité des bactéries respirant l'arséniate (d'après Stolz et Oremland, 1999).

Résumé

Il y a 2 voies d'oxydation de l'arsenic : la première est réalisée par les bactéries chimiolithoautotrophes qui vont se développer en utilisant l'énergie dégagée par l'oxydation de As(III), la seconde est un mécanisme de détoxification où la croissance microbienne n'est pas couplée à l'oxydation de As(III).

En conditions anaérobies, les micro-organismes (bactéries, champignons, algues) vont réduire l'arséniate As(V) en arsénite As(III) en utilisant As(V) comme accepteur d'électrons. Cette réduction peut être couplée à la réduction du soufre pour former un précipité de sulfure d'arsenic. Elle peut être aussi couplée à la méthanogénèse.

Les bactéries résistantes à l'arsenic et capables d'oxyder ou de réduire l'arsenic inorganique appartiennent à des familles et des genres bactériens très variés.

4.5.5. Conséquences environnementales des biotransformations de l'arsenic par les micro-organismes

Les transformations de l'arsenic par les micro-organismes, par leur action directe ou indirecte, vont avoir des implications dans le cycle global de l'arsenic (tabl. 8). L'influence de l'activité microbienne impliquée dans la transformation et la mobilité de As dans les sols est difficile à quantifier. Des incubations courtes, en laboratoire avec du sol non contaminé, ont montré que les micro-organismes ont peu d'influence sur les processus de sorption de As. L'influence microbienne peut être beaucoup plus importante lors d'études à long terme où la microflore endogène de sols contaminés a été acclimatée à la présence de As contrairement aux études de sorption/désorption de As en conditions de laboratoire (Smith *et al.*, 1998).

Action microbienne sur l'arsenic	Conséquence environnementale
Méthylation	<ul style="list-style-type: none"> • Détoxication • Augmentation de la mobilité de l'arsenic
Volatilisation	<ul style="list-style-type: none"> • Emission d'arsenic dans l'atmosphère mais facilement oxydable
Déméthylation	<ul style="list-style-type: none"> • Libération de As(V) et diminution de la mobilité par sa rapide adsorption sur les oxydes de fer et de manganèse
Réduction	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de la toxicité et de la mobilité • Formation de As₂S₃ en présence de sulfures et en conditions anoxiques • Dissolution des oxydes de fer
Oxydation	<ul style="list-style-type: none"> • Détoxication • Diminution de la mobilité par précipitation de As(V) avec les oxydes de fer et de manganèse
Action microbienne indirecte	Conséquence environnementale
Réduction du fer par des bactéries spécifiques en conditions anoxiques	<ul style="list-style-type: none"> • Dissolution des oxydes de fer et libération de As(V) dans les eaux
Production de sulfures par des bactéries sulfato-réductrices	<ul style="list-style-type: none"> • Immobilisation de l'arsenic par formation de As₂S₃

Tabl. 8 - Effet de l'activité microbiologique sur la mobilisation et la toxicité de l'arsenic (d'après Molénat *et al.*, 2000).

5. Les techniques de dépollution des sols et des eaux

5.1. GÉNÉRALITÉS

Les traitements pour éliminer les métaux dans les sols et les eaux sont essentiellement physico-chimiques (EPA, 1990). Les procédés utilisés dépendent du mode d'application qui peut être in situ (sans excavation du sol pollué, la pollution est traitée sur place), sur site (le sol pollué est excavé et le traitement se fait sur place) ou hors site (le sol pollué est excavé et le sol est considéré comme un déchet et doit être traité par le procédé approprié) (tabl. 9).

Suivant les procédés, les coûts sont variables de 10 à 1 200 €.t⁻¹, ils dépendent aussi de la classe des déchets produits à mettre en décharge.

Il existe de très nombreux procédés de traitement des sols pollués par les métaux (tabl. 9), mais réellement peu sont appliqués. Ceux qui semblent les plus utilisés sont : confinement - solidification/stabilisation - mise en décharge - lavage - ou des combinaisons de ces procédés (par exemple stabilisation/décharge).

La base de données A.S.T.R.E.S. (1999) donne un descriptif détaillé de chacun des procédés.

Procédé	Mode d'application	Milieu
Excavation	Hors site	Sol
Flottation	Hors site/sur site	Sol
Lavage à l'eau par voie physique	Hors site/sur site	Sol
Mise en solution/Extraction	Hors site/sur site/in situ	Sol
Incinération	Hors site/sur site	Sol
Oxydation/Réduction chimique	Hors site/sur site/in situ	Sol/Eau
Electromigration	Hors site/sur site/in situ	Sol
Pyrolyse	Hors site	Sol
Vitrification	Hors site/in situ	Sol
Confinement	Hors site/sur site/in situ	Sol
Stabilisation/Solidification	Hors site/sur site/in situ	Sol
Phytoremédiation	In situ	Sol
Flushing (lavage)	In situ	Sol
Lagunage	Hors site/sur site	Eau
Pompage	Hors site	Eau
Ecrans biologiques ou biofiltres	In situ	Eau

Tabl. 9 - Liste des procédés utilisés pour le traitement des sols et eaux pollués par les métaux (A.S.T.R.E.S., 1999).

Dans son dernier rapport (2002b), l'EPA a identifié 13 procédés applicables aux pollutions en arsenic des sols, des déchets et des eaux (ann. 2). Dans le cas des solides, le procédé le plus employé, à l'heure actuelle, est la stabilisation/solidification avec 58 essais à grande échelle et 19 pilotes identifiés. Ce qui met ce procédé loin devant tous les autres (vitrification, lavage/extraction chimique, flushing...). Dans le cas des eaux, le procédé le plus employé est la précipitation/coprécipitation avec 45 essais à grande échelle et 24 pilotes identifiés. L'utilisation de membrane (filtration) est aussi répandue mais seulement en tant que pilote (25 contre 2 essais à grande échelle).

5.2. QUELQUES EXEMPLES DE TRAITEMENTS ADAPTÉS À L'ARSENIC

5.2.1. Traitements physico-chimiques

a) Lavage à l'eau par voie physique

Le sol est mélangé à de l'eau et les agrégats sont désintégrés par frottement. Par divers procédés (tamisage, flottation et filtration), les fractions grossières (peu polluées) sont séparées des autres fractions. Cette technique simple permet de réduire fortement les coûts des matériaux à traiter en diminuant les volumes. Les fractions grossières peu polluées peuvent être valorisées comme matériau de remblai mais les eaux de lavage doivent généralement être traitées et les fractions fines polluées doivent être mises en décharge.

b) Isolation par confinement

Il existe deux types de confinement, soit un confinement de surface composé d'un système d'étanchéité - drainage permettant d'éviter les infiltrations soit un confinement vertical qui permet de stopper les migrations horizontales de polluants vers l'extérieur. Ces confinements sont rendus possibles par la pose de barrières étanches (géomembrane PEHD, paroi en coulis...) installées à l'aide de techniques d'injection.

c) Stabilisation/Solidification

Le procédé COLMIX développé par la filiale Inertec de Soletanche-Bachy permet, lorsque l'évacuation des sols n'est pas possible, d'immobiliser les polluants par stabilisation/solidification en injectant un liant hydraulique dans les sols. Les matériaux « inertes » peuvent être laissés sur place. Généralement, les sols les plus pollués sont envoyés en centre de stockage de classe 1 et le traitement en place par stabilisation/solidification n'est appliqué que sur les sols les moins pollués.

Les liants les plus utilisés dans les pollutions à l'arsenic sont le ciment (Portland) et les cendres volantes (EPA, 2002). Il est parfois nécessaire d'ajuster le pH à une valeur optimum (chaux, phosphates...) pour accélérer la solidification, augmenter la résistance des matériaux formés et diminuer la solubilité de l'arsenic.

d) Mise en solution/extraction

Le sol est mélangé à une solution d'extraction (acide, base ou agent complexant) puis la partie solide est séparée de la partie liquide. Comme tous les anions, As va avoir tendance à désorber pour des valeurs de pH élevé. Le Hécho (1995) a obtenu, pour un même sol, des rendements d'extraction deux fois plus élevés avec un mélange hypochlorite en milieu basique qu'avec des acides (HNO_3 ou HCl à 1 M). Ce procédé d'extraction a fait l'objet d'un dépôt de brevet (n° 9500432).

e) Traitement des eaux

De nouvelles techniques de traitement, notamment par coprécipitation (sels de fer ou d'aluminium, chaux, oxydes de manganèse...), échange d'ions et filtration sur alumine activée ou charbon de bois, sont en cours d'expérimentation sur le terrain.

Un des procédés qui semble le plus prometteur est l'utilisation des sels de fer ou d'aluminium. Dans les eaux contenant de l'arsenic trivalent, un prétraitement est nécessaire, As(III) est oxydé en As(V) par réaction avec le chlore, l'hypochlorite, l'ozone ou un autre agent oxydant. Des sels de Fe ou de Al sont ajoutés à l'eau, il s'en suit une floculation des oxydes et hydroxydes de Fe(III) ou de Al(III) sur lesquels l'arsenic est adsorbé. Il suffit d'une filtration ou décantation pour éliminer l'arsenic de l'eau. Sur les 12 projets recensés traitant des eaux destinées à la consommation (EPA, 2002), seuls 2 ont permis d'abaisser la teneur en arsenic au-dessous des $10 \mu\text{g.L}^{-1}$.

5.2.2. Traitements biologiques

Les quelques traitement biologiques d'élimination de l'arsenic sont de deux ordres :

- procédés de traitement indirect c'est-à-dire que l'arsenic est piégé sur des oxydes de fer et/ou de manganèse dont la précipitation est catalysée par les bactéries ;
- procédés de traitement direct où les bactéries vont oxyder ou réduire l'arsenic.

a) Procédé BasR™

La société Applied Biosciences a développé un procédé biologique d'élimination de l'arsenic. Il est capable d'éliminer l'arsenic jusqu'à une concentration inférieure à $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ avec un temps de rétention de l'ordre de 5 heures et à un faible coût ($0,132 \$$ par m^3 d'eau traitée).

Ce procédé utilise les bactéries anaérobies sulfato-réductrices (BSR) et des bactéries arsenic réductrices (BAR), actives à des pH proches de la neutralité, qui vont précipiter l'arsenic en solution sous forme de complexes sulfurés arséniés insolubles :

- les BSR réduisent les sulfates en sulfures ;

- les BAR réduisent l'arséniate [As(V)] en arsénite [As(III)] qui va précipiter sous forme de sulfures arséniés.

Il s'agit d'un traitement ex-situ, de pompage et traitement (« pump and treat »). Les eaux ou effluents contaminés sont pompés au travers d'un réacteur à lit-fixé et les précipités sulfurés d'arsenic s'accumulent dans la matrice. Lorsque la colonne est saturée, un « stripping » (décapage) est réalisé et les précipités d'arsenic sont éliminés de la solution par les techniques de séparation solide/liquide conventionnelles.

b) Elimination de l'arsénite en bioréacteur à lit-fixé

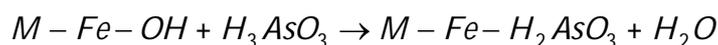
Le procédé de traitement est basé sur les propriétés de certaines bactéries (*Gallionella* et *Leptothrix*) naturellement présentes dans les eaux contaminées à oxyder le fer et le manganèse solubles. L'arsenic est éliminé par adsorption sur les oxydes de fer et de manganèse ainsi formés. Dans les conditions expérimentales définies ci-après (oxygène dissous : 2,7 mg.L⁻¹, potentiel rédox : 280-290 mV, pH 7,2, concentration initiale en fer de 2,8 mg.L⁻¹), de l'ordre de 80 % de l'arsenic est éliminé (Katsoyiannis *et al.*, 2002).

Ce traitement présente plusieurs avantages par rapport aux méthodes de traitement physico-chimiques :

- il ne nécessite pas l'addition d'autres produits chimiques pour oxyder et éliminer l'arsénite ;
- il ne nécessite pas un suivi constant comme dans le cas des autres procédés d'adsorption ;
- il permet l'élimination conjointe de plusieurs polluants inorganiques comme le fer, le manganèse et l'arsenic.

c) Procédé de traitement biologique des eaux souterraines contaminées par l'arsenic (mis au point par SAUR UK)

Il s'agit d'une élimination indirecte de l'arsenic par les bactéries oxydantes du fer. En conditions optimales de pH, température et concentrations en oxygène, l'eau souterraine est pompée au travers d'un filtre à sable qui sera colonisé par les bactéries endogènes oxydantes du fer. L'arsénite va se fixer (par coprécipitation ou bien adsorption) sur les oxydes de fer produits lors de l'activité bactérienne :



- à des concentrations élevées en fer (10 mg.L⁻¹), plus de 90 % de l'arsenic est éliminé. Avec une concentration initiale en arsenic de 75 µg.L⁻¹, la concentration finale en sortie de réacteur est inférieure à 10 µg.L⁻¹. De plus, le fer est complètement éliminé ;
- à des concentrations en fer plus faibles (1,5 mg.L⁻¹), seulement 40 % de l'arsenic est éliminé.

Pour une élimination complète de l'arsenic, la concentration initiale en fer doit être supérieure à 5 mg.L⁻¹. Dans le cas où les eaux contaminées contiendraient peu de fer, il sera nécessaire de rajouter une source de fer exogène (sous forme de sulfate ferreux).

d) Procédé d'oxydation biologique de l'arsenic

Un brevet relatif à l'élimination de l'arsenic sous forme As(III) par oxydation biologique via une population bactérienne CasO1 a été déposé par le BRGM en octobre 2001. Contrairement aux autres procédés, la population bactérienne isolée par le BRGM oxyde directement As(III) en As(V) en réacteurs à lit-fixé. Ce consortium microbien est capable d'oxyder l'arsenic en utilisant le CO₂ comme source de carbone, l'arsénite comme donneur d'électron et l'oxygène comme accepteur d'électron. Cette population est capable d'oxyder l'arsénite jusqu'à une concentration de 1 g.L⁻¹, dans une gamme de pH allant de 3 à 8 (optimum de pH compris entre 6 et 7). En réacteur à lit fixé (support minéral : pouzzolane), la population CAsO1 est capable d'oxyder l'arsénite (concentration initiale de 100 mg.L⁻¹) à une vitesse de 160 mg.L⁻¹.h⁻¹ avec un temps de séjour de 1 heure (pH 6,5 - 7) (Battaglia-Brunet *et al.*, 2002).

Ce traitement biologique d'effluents arséniés présente des avantages par rapport aux traitements physico-chimiques : il est autotrophe, nécessite un faible apport en nutriments, oxydation dans un grand intervalle de pH, de température et de concentration en arsenic.

5.3. LA GESTION DES SOLS POLLUÉS

5.3.1. Valeurs guides proposées (tabl.10)

	VDSS	VCI sol		VCI eau	
		usage sensible	usage non sensible	usage sensible	usage non sensible
Arsenic	19	37	120	10	100

Tabl. 10 - Valeurs guides en matière de pollution des sols et des eaux. Les unités pour les concentrations sont exprimées en µg.L⁻¹ pour les eaux et en mg.kg⁻¹ de matière sèche pour les sols. Source : Gestion des sites pollués ; évaluation simplifiée des risques MEDD.

(VDSS) : Valeur de définition de source sol. Ces valeurs peuvent indiquer si un sol peut être une source de pollution.

(VCI) : Valeur de constat d'impact. Cette valeur permet de constater l'importance de l'impact du milieu sol pour un usage donné dans le cadre de l'évaluation simplifiée des risques. Ces valeurs reposent sur les études de toxicité des polluants.

5.3.2. Prescription et objectifs des travaux de réhabilitation

Dans le cas d'une pollution avérée sur un site, le préfet prescrira des travaux de réhabilitation (à travers un arrêté) selon les principes de la méthodologie nationale sur le traitement et la réhabilitation des sites et sols pollués qui sont définis dans un ensemble de circulaires du ministère de l'Environnement. Rappelons que ces circulaires sont définies dans le cadre de la loi de 1976 sur les ICPE. Les principes applicables pour la prescription des travaux de réhabilitation des sites et sols pollués sont exposés dans la circulaire du 10 décembre 1999. La prescription des travaux fait généralement suite à différentes démarches, notamment celle définie par la circulaire 3 avril 1996, relative à la réalisation de diagnostics initiaux et de l'évaluation simplifiée des risques (ESR).

La fixation des objectifs de réhabilitation sera déterminée en application de la circulaire du 10 décembre 1999. Le diagnostic approfondi et l'évaluation détaillée des risques (EDR) doivent permettre d'apprécier les risques induits par la pollution. Cette étape d'EDR suppose d'une part une caractérisation de la source de pollution, d'autre part un examen des différentes voies de transfert susceptibles d'entraîner une diffusion de cette pollution, et enfin une identification correcte des cibles à protéger et des risques pour la santé humaine.

« La fixation des objectifs de réhabilitation s'appuiera donc généralement sur la définition et la comparaison de plusieurs scénarios de réhabilitation en terme d'impact sanitaire et environnemental, et de coût. »

« Les objectifs de réhabilitation seront ainsi fixés de façon à ce que le terrain, une fois traité soit adapté à l'usage envisagé et à ce que le sol et le sous-sol ne présentent pas d'inconvénients, y compris à terme, au regard des intérêts visés à l'article 1 de la loi du 19 juillet 1976. Dans certains cas, vous pourrez constater que la réalisation des travaux sur le site est inutile au vu de l'usage envisagé. »

« Dans tous les cas, il conviendra d'évaluer au préalable les risques ou les nuisances liés aux travaux de réhabilitation projetés, en particulier lorsque les procédés de traitement sont localisés sur site ou à proximité d'habitations. »

« Lorsque des terres polluées sont évacuées du site, le responsable doit être en mesure de justifier de la destination de ces dernières et que celles-ci soient éliminées ou réutilisées, s'assurer qu'elles ne sont pas susceptibles de produire d'inconvénients, au regard des intérêts visés à l'article 1er de la loi du 19 juillet 1976. »

Les différents principes énoncés montrent que les objectifs de réhabilitation sont propres à chaque site et fonction de différents paramètres dont les impacts sanitaires et environnementaux et l'usage du site.

6. Conclusion

L'arsenic est un élément chimique naturellement présent dans la croûte terrestre, tous les sols contiennent une certaine quantité d'arsenic (en moyenne : 6 mg.kg^{-1} dans les sols). De nombreuses substances contenant de l'arsenic sont d'origine naturelle mais bien d'autres proviennent des activités humaines. L'arsenic a longtemps été utilisé comme insecticide et herbicide, ce qui explique la contamination de nombreux sols agricoles et particulièrement les vergers, en plus des sites industriels et miniers contaminés en arsenic. En outre, les sols peuvent être contaminés dans les zones d'égouttage des bois traités au CCA mais aussi dans un rayon de quelques centimètres autour des ouvrages faits avec ces bois traités. Il existe aussi des occurrences naturelles dans certaines formations géologiques pouvant atteindre plusieurs centaines de milligrammes d'arsenic par kilogramme de sol

On sait depuis des centaines d'années que l'arsenic est un poison et qu'il peut être mortel à dose élevée. Quand on pense aux effets de l'arsenic, on est porté à penser aux symptômes violents, ce ne sont évidemment pas là les effets sur l'organisme observés à la suite de l'exposition à de faibles doses d'arsenic durant de longues périodes. A faibles doses, l'arsenic peut causer des lésions à plusieurs tissus humains : la peau, les muqueuses, le système nerveux, le foie et le système vasculaire.

L'arsenic étant présent naturellement dans le milieu naturel, tout le monde y est légèrement exposé. Les aliments et l'eau représentent l'essentiel de la dose quotidienne totale de l'arsenic adsorbée par ingestion. La dose absorbée par contact avec la peau est négligeable. Presque partout en France, l'eau potable contient très peu d'arsenic, mais dans les zones d'anomalies géochimiques les eaux montrent des teneurs en arsenic élevées plus fréquentes. L'abaissement de la concentration en arsenic de 50 à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans les eaux potables risque d'augmenter le nombre d'AEP avec des teneurs en arsenic supérieures aux normes de potabilité en vigueur actuellement.

Dans le milieu naturel, l'arsenic est majoritairement sous forme anionique. Les deux degrés d'oxydation principaux sont les formes V et III, As(III) étant la forme la plus mobile et la plus toxique. La spéciation de l'arsenic est aussi régie par des phénomènes microbiologiques qui sont responsables des transformations de As(V) en As(III) et vice versa. Les mécanismes d'oxydo-réduction et les phénomènes d'adsorption sur des minéraux tels que les oxyhydroxydes métalliques et les argiles sont les principaux phénomènes qui gouvernent le transfert de l'arsenic dans les milieux de subsurfaces.

C'est à partir de ces mécanismes que des traitements ont été mis au point pour les eaux et les sols pollués en arsenic.

Avant de pouvoir décider du type de traitement adéquat, il faut pouvoir définir un « seuil de dépollution ». D'après l'annexe 5 du guide « Gestion des sites

(potentiellement) pollués » (MATE, 2002), il est clairement expliqué qu'il faut tenir compte du fond géochimique pour établir la valeur guide à utiliser :

« Les valeurs de définition de source - sol à retenir pour la définition de la source de pollution seront choisies égales à la valeur suivante :

- valeurs françaises, dérivées des VCI ;
- rapport des valeurs néerlandaises $(T + I)/2$ (T : référence, I : intervention de mai 1994), s'il n'y a pas de valeur française disponible ;
- en absence de valeurs des Pays-Bas, les « Sensitive land Use » (SLU) définis par le Swedish EPA ;

Sous réserve que ces valeurs soient supérieures à x fois le bruit de fond géochimique local si celui-ci est connu, x étant égal à 2 pour les substances ubiquistes et à 5 pour les autres substances. »

Encore faut-il connaître le bruit de fond !

Il est donc nécessaire de compléter la base de données existante sur les fonds géochimiques des sols en France. En effet, celle-ci est incomplète et principalement liée à la prospection minière et plus particulièrement aux zones hercyniennes.

La priorité semble donc de compléter les travaux de l'Inventaire Minier National (réalisé entre 1975 et 1991) qui ne couvre que 20 % du territoire national.

Ceci pourrait être fait en choisissant des moyens légers utilisables sur des sites comme les kits d'analyses ou les appareils portables de fluorescence X qui donnent des résultats encourageants quand à leur futur utilisation.

Il semble aussi important de poursuivre les travaux sur la spéciation et les mécanismes de transfert et de piégeage de l'arsenic qui est un élément au comportement biogéochimique complexe et particulièrement sensible aux conditions chimiques environnantes.

Il est important de continuer ces travaux sur la spéciation de l'arsenic en plus de compléter les données sur le fond géochimique en France car depuis plus de 10 ans l'ensemble des travaux menés sur les métaux et les métalloïdes a clairement établi que la teneur totale d'un élément chimique n'était pas suffisante pour « déterminer » les risques liés à l'élément.

Dans le cadre des sites et sols pollués en arsenic, les principaux risques sont la pollution des eaux des nappes sous-jacentes. Les risques par les autres voies d'exposition sont moins importants. Ces risques peuvent être soit liés à la consommation directe de sol (cette exposition peut être importante chez l'enfant en bas âge et pour le bétail) ou soit par voie respiratoire, le risque est faible dans le cas des sites et sols pollués (sauf en milieu réducteur où de l'arsine peut être produite ou en présence de bactéries pouvant transformer l'arsenic inorganique en arsenic méthylé et donc volatil) mais ce risque peut

devenir important en milieu professionnel pour les personnes exposées directement à l'arsenic.

Les eaux peuvent être utilisées soit comme eaux potables ou soit pour l'irrigation des cultures, dans les deux cas leur utilisation entraîne un risque.

L'arsenic trivalent est considéré comme plus toxique que As(V) mais, si dans les intoxications aiguës cette différence a une grande importance, celle-ci s'estompe dans le cas des intoxications chroniques à faibles doses. Il est donc important, dans le suivi de la qualité des eaux, d'analyser toutes les formes d'arsenic inorganiques.

Dans les sols, ce n'est pas la toxicité de As(III) qui semble le plus important mais le fait que cette forme d'arsenic soit plus mobile que As(V) qui s'adsorbe rapidement sur les (oxy)hydroxydes de fer en particulier, alors que As(III) reste dans la solution du sol. Il risque donc de migrer plus rapidement vers les nappes phréatiques que As(V).

Dans le cas où le transfert particulaire (érosion de stériles après un orage) est important la forme As(V) adsorbée sur des colloïdes (oxydes, argiles...) sera elle aussi à prendre en compte.

Les risques résultant de la présence d'arsenic au niveau des anomalies géochimiques ou par des apports anthropiques doivent être suivis attentivement car ces sols pollués en arsenic sont une source potentielle de contamination des eaux.

Bibliographie

- Abrahams P.W., Thornton I. (1987) - Distribution and extent of land contaminated by arsenic and associated metals in mining regions of southwest England. *Trans. Instn. Min. Metall.*, 96, B1-B8.
- Ahmann D., Roberts A.L., Krumholz L.R., Morel F.M.M. (1994) - Microbe grows by reducing arsenic. *Nature*, 371, 750 p.
- Anderson L.C.D., Bruland K.W. (1991) - Biogeochemistry of Arsenic in Natural Waters: The Importance of Methylated Species. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 420-427.
- Andreae M.O. (1979) - Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: the influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. *Limnol. Oceanog.*, 24, 440-452.
- Aposhian H.V., Gurzau E.S., Le X.C., Gurzau A., Healy S.M., Lu X., Ma M., Yip L., Zakharyan R.A., Maiorino R.M., Dart R.C., Tircus M.G., Gonzalez-Ramirez D., Morgan D.L., Avram D., Aposhian M.M. (2000) - Occurrence of Monomethylarsonous Acid in Urine of Humans Exposed to Inorganic Arsenic. *Chem. Res. Toxicol.*, 13, 693-697.
- Armstrong C.W., Stroube R.B., Rubio T. Siudyla E.A., Miller G.B. Jr. (1984) - Outbreak of fatal arsenic poisoning caused by contaminated drinking water. *Arch. Environ. Health*, 39, 4, 276-279.
- Artignan D., Chery L., Husson Y. (1995a) - Valorisation de l'inventaire géochimique du département de l'Ardèche. Rap. BRGM R 38398, 22 p.
- Artignan D., Chery L., Husson Y. (1995b) - Valorisation de l'inventaire géochimique du département de la Loire. Rap. BRGM R 38397, 21 p.
- A.S.T.R.E.S. (1999) - Banque de données, Technologies, entreprises pour la dépollution des sols, des sédiments, des eaux de nappes. CNRRSP, Pôle de Compétence sur les sites, sols pollués, CR-Rom, 2^e version.
- Azaroual M., Lassin A., Bodéan F., Piantone P. (2001) - Mécanismes de transfert réactif de l'arsenic dans le système de drainage de l'ancienne mine d'or de Chéni (Massif central, France) ; « Industrie Minérale, Environnement » Paris, Ecole des Mines, 5-6 février 2001.
- Azcue J.M., Mudroch A., Rosa F., Hall G. (1994) - Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water, sediments of Jack of Clubs lakes, BC, *Environ. Technol.*, 15, 669-678.
- Backer D.E., Chesnin L. (1975) - Chemical monitoring of soils for environment quality, animal, human health. *Adv. Agron.*, 27, 305-374.
- Bajpai S., Chaudhuri M. (1999) - Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide-coated sand. *J. Environ. Engin.*, 125, 782-784.

- Baranger. Ph., Bodenan. F., Battaglia Brunet. F., Dictor. M.C., Kervevan. C., Amraoui. N., Lassin. A., Azaroual. M. (2002) - Study of arsenic transfer in a former gold mine site (Cheni, France) : a bio-hydrogeochemical approach., in SWEMP 2002 - 7th International Symposium on Environmental issues and Waste Management in Energy and Mineral Production, Cagliari, Sardinia, Italy, 7 au 10 octobre, 809-814.
- Barbier J. (2001) - Occurences naturelles de l'arsenic en France : roches, sols, milieux associés. *Les Techniques de l'Industrie Minérales*, n° 11, septembre 2001, 51-66.
- Barbier J., Chery L. (1997) - Relation entre fond géochimique naturel, teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (antimoine, arsenic, baryum, chrome, nickel, plomb, zinc. Application (Auvergne, Limousin), validation. Rap. BRGM R 39544, 51 p.
- Battaglia-Brunet F., Dictor M.C., Garrido F., Crouzet C., Morin D., Dekeyser K., Clarens M., Baranger P. (2002) - An arsenic(III)-oxidizing bacterial population : selection, characterization, performance in reactor. *Applied Microbiology*, 93, 1-12.
- Belzile N., Tessier A. (1990) – Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 103-109.
- Bhumbla D.K., Keefer R.F. (1994) - Arsenic mobilization, bioavailability in soils. In « Arsenic in the Environment, Part I : Cycling, characterization ». Eds J.O. Nriagu (John Wiley & sons, Inc.), 51-82.
- Biological Arsenic Removal (BASR™) Process . www.bioprocess.com
- Bodénan F., Baranger Ph., Lassin A., Piantone P., Braibant G. (2001) - Comportement biogéochimique de l'arsenic dans un ancien site minier (Chéni, France) - I. Suivi hydrogéochimique ; « Industrie Minérale, Environnement » Paris, Ecole des Mines, 5-6 février 2001 ; 23-26.
- Boisson-Gruppen J. (1999) - Réhabilitation de sols pollués en éléments traces par des amendements minéraux. Faisabilité et durabilité d'après la mobilité des éléments et la phytotoxicité du sol, Thèse de l'INPL, Nancy, 170 p.
- Bombach G., Pierra A., Klemm W. (1994) - Arsenic in contaminated soil, river sediment. *Frenesius J. Anal. Chem.*, 350, 49-53.
- Bowell R.J., (1994) - Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*, 9, 3, 279-286.
- Bowell, R.J., Morley, N.H., Din, V.K. (1994) - Arsenic speciation in soil porewaters from the Ashanti Mine, Ghana. *Appl. Geochem.*, 9, 15-22.
- Bowen H.J.M. (1979) - Elemental Chemistry of the Elements. Academic Press, London, New York, 60-61.
- Boyle R.W., Jonasson I.R. (1973) - The geochemistry of arsenic, its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.*, 2 : 251-296.
- BRGM (1995) - Risque de pollution par les métaux lourds, arsenic, des eaux destinées à la consommation humaine. Identification des zones susceptibles d'être contaminées en liaison avec les indices, travaux miniers en Haute-Corse. Rap. BRGM R 38190, 15 p.

- BRGM (2000) – Site de la vieille usine à Auzon. Rapport de synthèse des travaux de caractérisation de l'état du site. Recommendations en vue de la réhabilitation du site. Rap. BRGM R 40910, 65 p.
- Bright D.A., Dodd M., Reimer K.J. (1996) - Arsenic in subArctic lakes influenced by gold mine effluent: the occurrence of organoarsenicals, "hidden" arsenic. *The Science of the Total Environment*, 180, 165-182.
- Cancès B. (2001) - Spéciation, mécanismes de transfert de l'arsenic sur une friche industrielle contaminée, rapport d'avancement (1^{re} année), Rap. CNRSSP/01/20, 26 p.
- Challenger F. (1945) - Biological methylation. *Chem. Rev.* 36, 315-361.
- Chappell J., Chiswell B., Olszowy H. (1995) - Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction, *Talanta*, 42, 3, 323-329.
- Cheng C.N., Focht D.D. (1979) - Production of Arsine, methylarsines in soil, in culture. *Applied Environmental Microbiology*, 38, 494-498.
- Chéry L., Gateau C. (1998) - Mise à disposition de l'inventaire géochimique sur le territoire national (pour identifier les zones à risques de teneurs naturelles élevées en métaux lourds dans les eaux destinées à l'AEP) - Rap. BRGM R 40207.
- Cherry J.A, Shaikh A.U., Tallman D.E., Nicholson R.V. (1979) - Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *J. Hydrol.* 43, 373-392.
- Chilvers D.C., Peterson P.J. (1987) - Global cycling of arsenic, *in* : Lead, Mercury, Cadmium, Arsenic in the Environment, Hutchinson, T.C., Meema, K.M. (Eds.), J Wiley, Sons, New York, 279-301.
- Cottard F., Bouroullec I., Dutartre Ph., Fleury L. (2002) - Audits environnementaux de six mines fermées ou abandonnées de la région Midi-Pyrénées, Rapport BRGM/RP-51538-FR, 77 p + ann.
- Courtin-Nomade A. (2001) – Mobilité de l'arsenic, liaisons arsenic-fer et spéciation de l'arsenic dans les haldes d'anciennes mines du Massif Central français. Thèse de l'Université de Limoges, 267 p + ann.
- Cox D.P., Alexander M. (1973) - Effect of phosphate, other anions on trimethylarsine formation by *Candida humicola*. *Appl. Microbiol.* 25, 408-413.
- Cox D.P., Alexander M. (1973) - Production of trimethylarsine gas from various arsenic compounds by three sewage fungi. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 9 : 84-88.
- Cullen W.R., McBride B.C., Reimer M. (1979a) - Induction of the aerobic methylation of arsenic by *Candida humicola*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 21, 157-161.
- Cullen W.R., McBride B.C., Pickett A.W. (1979b) - The transformation of arsenicals by *Candida humicola*. *Can. J. Microbiol.*, 25, 1201-1205.
- Cullen W.R., Reimer J.R. (1989) - Arsenic Speciation in the Environment. *Chem. Rev.*, 89, 713-764.

- Davis A., Ruby M.V., Bergstrom P.D. (1992) - Bioavailability of arsenic, lead in soils from the Butte, Montana, Montana, Mining district, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 3, 461-468.
- Deuel, L.E., and Swoboda, A.R., 1972 - Arsenic solubility in a reduced environment. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 36, 276-278..
- Dictor M.C., Battaglia-Brunet F., Baranger P. (2001a) - Biogeochemical Behaviour of Arsenic in a disused mine site (Cheni, France) : influence of microbial Processes. Proceeding of the 6th International Conference on the Biogeochemistry of trace elements, University of Guelph, Ontario, Canada.
- Dictor M.C., Battaglia-Brunet F., Baranger P. (2001b) - Biogeochemical Behaviour of Arsenic in an old mine site (Cheni, France): influence of microbial Arseniate reduction. Proceeding of the 15th International Symposium on Environmental Biogeochemistry, Wroclaw, Poland, September 11-15. Eds J. Weber, E. Jamroz, J. Drozd, Karczewska A.
- Dindsale B.E., Belin D.D., Altringer P.B. (1992) - Biological arsenic removal from mining, milling waters by anaerobic sulfate-reducing bacteria. Environmental issues, wate management in Energy, Minerals Production, Singhal, al. (eds.), Balkema, Rotterdam, 1389-1400.
- Dowdle P. R., Laverman A. M., Oremland R. S. (1996) - Bacterial dissimilatory reduction of arsenic(V) to arsenic(III) in anoxic sediments. *Applied Environmental Microbiology*, 62, 1664-1669.
- Driehaus W., Jekel M., Hildebrandt U. (1998) - Granular ferric hydroxide: a new adsorbent for removal of arsenic from natural water. *J. Water SRT - Aqua*, 47, 30-35.
- Driehaus W., Seith R., Jekel M. (1995) - Oxidation of arsenate(III) - with manganese oxides in water treatment. *Wat. Res.*, 29, 297-305.
- Dunlap L.G. (1921) - Perforations of the nasal septum due to inhalation of Arsenous oxide. *JAMA*, 76, 568-569.
- Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) – Surface complexation modelling. Hydrous ferric oxide. John Wiley & Sons, New York, 393 p.
- Eary L.E., Schramke J.A. (1990) – Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen. In : Melchior D.C., Bassett R.L. (Eds.), Chemical modeling of aqueous systems II. ACS Symposium Series. American Chemical Society, Washington DC, 379-396.
- Eisenlohr L. (2000) - Ancienne usine de produits phytosanitaires. Compte-rendu de la campagne d'échantillonnage - Sols et eaux souterraines. CNRSSP/00/04.
- Eisenlohr L., Laperche V. (2001) - Echantillonnage d'un site contaminé par l'arsenic. Comparaison de différentes stratégies et représentativité de l'échantillonnage des sols, Rap. CNRSSP/01/11, 33 p + ann.

- von Endt D.W., Kearney P.C., Kaufman D.D. (1968) - Degradation of monosodium methanearsonic acid by soil microorganisms. *J. Agr. Food Chem.*, 16, 17-20.
- EPA (1990) - Handbook on In Situ Treatment of Hazardous Waste-Contaminated Soils. EPA/540/2-90/002, 157 p.
- EPA (2002a) - Environmental Technology Verification (ETV) program :
http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01_vr_AS_75.pdf,
http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01_vr_AsTopHE_AAA.pdf,
http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01_vr_quick.pdf,
http://www.epa.gov/etv/pdfs/vrvs/01_vr_nano-band.pdf
- EPA (2002b) – Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste, and Water. EPA-542-R-02-004, 132 p.
- Foster A.L., Brown Jr. G.E., Tingle T.N., Parks G.A. (1998) - Quantitative arsenic speciation in mine tailings using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, vol. 83, 553-568.
- Frost R.R., and Griffin R.A. (1977) - Effect of pH on Adsorption of Arsenic and Selenium from Landfill Leachate by Clay Minerals. *Soil Sci. Am. J.*, 41, 53-57.
- Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas, G.A. (1993) - Surface chemistry of ferrihydrite: Part2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2271-82.
- Gao S., Burau R.G. (1997) - Environmental factors affecting rates of arsine evolution from, mineralization of arsenicals in soil. *J. Environ. Qual.*, 26, 753-763.
- Goldberg S., Glaubig R.A. (1988) - Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonite Soil-Arsenic. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1297-1300.
- Griffin R.A., Frost R.R., Au K.K., Robinson G.D., Shimp N.F. (1977) – Attenuation of pollution in municipal leachate by clay minerals. Part 2 – Heavy metal adsorption. *Environ. Geol. Notes.*, 79, 1-47.
- Goldberg S. (1986) - Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. *Soil Science Society of America Journal*. 50, 5, 1154-1157.
- Goldberg S., Lebron I., Suarez D.L., Hinedi Z.R. (2001) - Surface characterization of amorphous aluminium oxides *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 78-86.
- Grossl P.R., Eick M., Sparks D.L., Goldberg S., Ainsworth C.C. (1997) - Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environ. Sci. Tech.*, 31, 321-326.
- Hamsch B., Raue B., Brauch H.J. (1995) - Determination of arsenic(III) for the investigation of the microbial oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) - *Acta Hydrochimica, Hydrobiologica*, 23, 166-172.
- Hanako K., Tagawa S., Kaise T. (1991) - Conversion of arsenobetaine to dimethylarsinic acid by arsenobetaine-decomposing bacteria isolated from coastal sediment. *Applied Organometallic Chemistry*, 5, 435-438.

- Hanaoka K., Hasagawa S., Kawabe N., Tagawa S., Kaise T. (1990) - Aerobic, anaerobic degradation of several arsenicals by sedimentary micro-organisms. *Applied Organometallic Chemistry*, 4, 239-243.
- Hanaoka K., Nakamura O., Ohno H., Tagawa S., Kaise T. (1995) - Degradation of arsenobetaine to inorganic arsenic by bacteria in seawater. *Hydrobiologia*, 316, 75-80.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. (1999) - Surface structural ion adsorption modeling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr)-oxides. *J. coll. Interf. Sci.*, 210, 182-193.
- Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P. (1971) - Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces. *Discuss. Faraday Soc.*, 52, 334-342.
- van der Hoek E. E. , Bonouvrie P. A. , Comans R. N. J (1994) - Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Appl. geochem.* 9, 4, 403-412.
- Holm. T.R., Anderson M.A., Stanford R.R., Iverson D.G. (1980) - The influence of adsorption on the rates of microbial degradation of arsenic species in sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 25, 23-30.
- Honschopp S., Brunken N., Nahrkorn A., Breunig H.J. (1996) - Isolation, characterization of a new arsenic methylating bacterium from soil. *Microbiol. Res*, 151, 37-41.
- Ilyaletdinov A.N., Abdrashitova S.A. (1981) - Autotrophic oxidation of arsenic by a culture of *Pseudomonas arsenitoxidans*. *Mikrobiologiya*, 50, 197-204.
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (2000) - Fiche de données toxicologiques, environnementales des substances chimiques : Arsenic. 53 p.
- Institut National de Recherche et de Sécurité (1992) - Arsenic, composés minéraux, in : Fiches Toxicologique, CDU (Ed.), France, 1-6.
- Jacotot B., Le Parco J-C. (1999) - Nutrition, alimentation. 2^e éd. revue, mise à jour, Ed. Masson, Paris, 311 p.
- Jain C.K., Ali I. (2000) - Arsenic: occurrence, toxicity, speciation techniques. *Wat. Res.*, 34, 4304-4312.
- Jain A., Raven K.P., Loeppert R.H. (1999) - Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1179-1184.
- Jiménez de Blas O., Rodriguez Mateos N. (1996) - Determination of total arsenic and selenium in soils and plants by atomic absorption spectrometry with hybride generation and flow injection analysis coupled techniques. *Journal of AOAC International*, 79, 3, 764-768.
- Johnson D.L., Pilson M.E.Q. (1975) - The oxidation of arsenite in seawater. *Environ. Lett.* 8, 157-171.

- Journée Technique (2002) - Journée Technique : Arsenic, Pau, 26 septembre.
- Juillot F. (1998) - Localisation, spéciation de l'arsenic, du plomb, du zinc dans les sites, sols contaminés, comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb. Thèse université de Paris 7, 227 p.
- Kim M.J. (2001) - Separation of inorganic arsenic species in groundwater using ion exchange method. *Bull. Environ.Contam.Toxicol.*, 67, 46-51.
- Katsoyiannis I., Zouboulis A., Althoff H., Bartel H. (2002) - As(III) removal from groundwaters using fixed-bed bioreactors. *Chemosphere*, 47, 325-332.
- Kohler M., Hofmann K., Volsgen F., Thurow K., Koch A. (2001) - Bacterial release of arsenic ions, organoarsenic compounds from soil contaminated by chemical warfare agents. *Chemosphere*, 42, 425-429.
- Laffite Ph. (1985) - Rapport d'étude sur la contamination des sols autour du dépôt de produits chimiques d'Auzon. Référence ANRED PL/MFB/2705.
- Laffite Ph. (1986) - Dépôt de produits chimiques d'Auzon, détermination du volume des terrains contaminés. Référence ANRED PL/TC/2162.
- Lahman, E., Munari, S., Amicarelli, V., Abbaticchio, P., Gabellieri, R. (1986) - Environment, Quality of Life. Heavy Metals: Identification of air quality problems, environmental problems in the European Community. Volumes 1, 2. Commission of the European Communities Report Number EUR 10678, CEC, 1987.
- Lansiart M., Sauter M. (1983) - Constat d'impact de la mine d'or de Chéni (Hte Vienne). Rap. BRGM 83 SGN 721 Env.
- Laperche V. (2000) - Etude de la spéciation et de la distribution de l'arsenic sur le site de la vieille usine d'Auzon. Etat des lieux - Caractérisation des échantillons. CNRSSP/00/22.
- Laperche V., Hammade V. (2002) - Diagnostic rapide sur site. Utilisation de méthodes d'évaluation de la teneur en métaux de sols pollués par mesure de leur susceptibilité magnétique et par fluorescence X, Rap. CNRSSP/02/05, 16 p + ann.
- Laverman A.M., Blum J.S., Schaeffer J.K., Philips E.J.P., Lovley D.R., Oremland R.S. (1995) - Growth of strain SES-3 with arséniate, other diverse electron acceptors. *Applied Environmental Microbiology*, 61, 3556-3561.
- Laville-Timsit L., Artignan D., Husson Y., Gandolfi J.M., Delbos R. (1993) - Cartographie régionale des concentrations en métaux lourds dans les sols. Essai de corrélation avec la qualité des eaux souterraines. Phase III : Interprétation, synthèse. Rap. BRGM R 36862, 12 p.
- Le Chapelain J.R., Mignon R. (1987) - Recherche du tungstène dans le district de la Châtaigneraie (Cantal, Aveyron – Massif Central) - Une décennie de recherche minière dans la Châtaigneraie, *Chron. Rech. Min.*, 487, 11-30.

- Leckie J.O., Benjamin M.M., Hayes K., Kaufman G., Altmann S. (1980) - Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide. Final Report EPRI CS-1513, Palo Alto, CA.
- Lee D.C, Roberts J.R., Kelly J.J., Fishman S.M. (1995) - Whole bowel irrigation as an adjunct in the treatment of radiopaque arsenic. *Am. J. Emerg. Med.*, 13, 2, 244-245.
- Le Hécho I. (1995) – Décontamination de sols de sites industriels pollués en métaux et arsenic par extraction chimique ou électrocinétique. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. N° 264, 225 p.
- Li X., Thornton I. (1993) - Arsenic, antimony and bismuth in soil and pasture herbage in some old metalliferous mining areas in England, *Environmental Geochemistry*, 15, 2/3, 135-144.
- Loebenstein J.R.(1994) - The Materials Flow of Arsenic in the United States. U.S. Bureau of Mines, U.S. Department of the Interior. IC 9382, 12 p.
- Lund U., Fobian A. (1991) - Pollution of two soils by arsenic, chromium and copper, Denmark, *Geoderma*, 49, 83-103.
- Lützenkirchen J., Lövgren L. (1998) - Experimental study of arsenite adsorption on goethite. In: Proc.Goldschmidt 1998, Toulouse, France. *Miner. Mag.*, 62A, 927-928.
- Mabuchi K., Lilienfeld A.M., Snell L.M. (1979) - Lung cancer among pesticide workers exposed to inorganic arsenicals. *Arch. Environ. Health*, 34, 5, 312-320.
- Macy J.M., Nunan K., Hagen K.D., Dixon D.R., Harbour P.F., Cahill M., Sly L.I. (1996) - *Chrysiogenes arsenatis*, gen nov., sp. nov., a new arseniate-respiring bacterium isolated from gold mine wastewater. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 46, 1153-1157.
- Maggs R. (2000) - A Review of Arsenic in Ambient Air in the UK. A report produced for the Department of the Environment, Transport, the Regions, the Scottish Executive, The National Assembly for Wales. http://www.aeat.co.uk/netcen/airqual/reports/arsenic00/arsenic_report.htm
- Manning B.A., Fendorf S.E., and Goldberg S. (1998) - Surface structures and stability of arsenic(III) on Goethite : Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2383-2388.
- Manning B.A., and Goldberg S. (1997) - Adsorption and Stability of Arsenic(III) at the Clay Mineral-Water Interface. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2005-2011.
- Mass M.J., Tennant A., Roop B.C., Cullen W.R., Stylbo M., Thomas D.J., Kligerman A.D. (2001) - Methylated Trivalent Arsenic Species Are Genotoxic, *Chem. Res. Toxicol.*, 14, 4, 355-361.
- Masscheleyn P.H., Delaune R.D., Patrick W. H. J.R (1991) - Effect of redox potential, pH on arsenic speciation, solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1414-1419.

- Matera V. (1998) - Etude du comportement et de la spéciation de l'arsenic dans des sols de sites industriels très pollués, Rapport bibliographique, Rap. CNRSSP/98/11, 43 p + ann.
- Matera V. (2001) - Etude de la mobilité, de la spéciation de l'arsenic dans les sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 231 p.
- Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'environnement (2002) - Gestion des sites (potentiellement) pollués, version 2, annexe 5C du 9 décembre 2002, Editions BRGM.
- McBride B.C., Wolfe R.S. (1971) - Biosynthesis of dimethylarsine by Methanobacterium. *Biochemistry*, 10, 4312-4317.
- McGeehan S.L. (1996) - Arsenic sorption and redox reactions - relevance to transport and remediation, *J. Environ. Sci. Health*, 31, 9, 2319-2336.
- Meng X., Bang S., Korfiatis G.P. (2000) - Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Wat. Res.*, 34, 1255-1261.
- Molénat N., Holeman M., Pinel R. (2000) - L'arsenic, polluant de l'environnement : origines, distribution, biotransformations. *L'actualité chimique*, juin 2000, 12-23.
- Moore J.N., Walker J.R., and Hayes T.H. (1990) - Reaction scheme for oxidation of As(III) to As(V) by Birnessite. *Clays and Clay Minerals*, 38, No. 5, 549-555.
- Morin G., Lecocq D., Juillot F., Ildefonse Ph., Calas G., Belin S., Briois V., Dillman Ph., Chevallier P., Gauthier Ch., Sole A., Petit P.E., Borenstajn S. (2002) - EXAFS evidence of pharmacosiderite, arsenic (V) sorbed on iron oxides in a soil overlying the Echassières geochemical anomaly, Allier, France. *Bull. Soc. Géol. France*, 173, 3, 281-291.
- Myneni S.C.B., Traina S.J., Logan T.J., Waychunas G.A. (1997) - Oxyanion behavior in alkaline environments ; sorption, desorption of arséniate in ettringite. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1761-1768.
- Namasivayam C., Senthilkumar S. (1998) - Removal of arsenic(V) - from aqueous solution using industrial solid waste: adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4816-4822.
- Nesbitt H.W., Canning G.W., Bancroft G.M. (1998) - XPS study of reductive dissolution of 7Å-birnessite by H₃AsO₃, with constraints on reaction mechanism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 2097-2110.
- Neuzil E. (1990) - Les oligo-éléments chez l'animal : de l'atomistique à la physiologie. *C.R. Acad. Agric. Fr.*, 76, 61-78.
- Newman D.K., Ahmann D., Morel F.M.M. (1998) - A brief review of microbial arséniate respiration. *Geomicrobiology*, 15, 255-268.
- Newman D.K., Beveridge T.J., Morel F.M.M. (1997) - Precipitation of arsenic trisulfide by *Desulfotomaculum auripigmentum*. Applied, *Environmental Microbiology*, 63, 2022-2028.

