



La croissance régulière de la population et de l'occupation des sols, une activité industrielle en constante évolution, la conscience de la fragilité de notre environnement naturel et de la nécessité de le préserver, nous poussent à comprendre l'origine des contaminations qui affectent notre cadre de vie. En présence d'un contaminant minéral, le premier réflexe est de rechercher une cause anthropique. Toutefois, la nature peut receler de nombreux "pièges" naturels, et bien des secteurs vierges de toute activité humaine peuvent s'avérer totalement "pollués" par une géologie très discrète.

©BRGM-im@gé

L'eau, facteur de libération de l'arsenic naturel



Michel Bonnemaison
DR. ES SCIENCES
SERVICE DES RESSOURCES
MINÉRALES - BRGM
m.bonnemaison@brgm.fr

Notre environnement naturel est constitué de roches très variées. La banalité de cette évidence est telle que nous finissons par oublier totalement que ces mêmes roches, modèlent nos paysages et définissent notre cadre de vie. **Souvent masquée par une couverture végétale, l'omniprésence de cette géologie se révèle parfois de manière brutale et inattendue, mais également de manière insidieuse en introduisant dans notre environnement des "contaminations naturelles" qu'il est parfois très difficile de distinguer des pollutions accidentelles.**

Si trois particules fondamentales, le proton, le neutron et l'électron, se combinent en 115 atomes différents, ces atomes se groupent à leur tour en minéraux pour former la majeure partie de la matière solide que nous connaissons ; les roches dures, la terre ou le sable que nous foulons, mais également la majeure partie des matériaux que nous produisons, sont composés de ces minéraux. Ceux-ci, nombreux d'environ 3500 espèces, sont les briques fondamentales de notre environnement.

Ces minéraux, aux compositions très variées, offrent des caractéristiques physico-chimiques bien précises qui peuvent influencer directement sur notre cadre de vie et notre santé.



Lorsqu'ils sont de très petite taille, ils se retrouvent sous forme de poussières dans l'air que nous respirons. Généralement, ce phénomène ne présente pas d'autre inconvénient qu'une gêne estivale par jour de grand vent, mais quelquefois, lorsque les minéraux dispersés par le vent sont de nature fibreuse, comme les amiantes, le risque peut être beaucoup plus important. Transportés par le vent dans la haute atmosphère, certains de ces aérosols peuvent voyager sur des milliers de km, comme les loess du Sahara qui, déposés sur les sols de l'Europe, en modifient sensiblement la composition.

Pour exister, ces minéraux doivent être en équilibre avec leur milieu. Une modification de cet équilibre peut entraîner leur transformation en de nouveaux minéraux, accompagnée de la libération d'une partie (ou parfois de la totalité) des éléments chimiques qui les constituent. Par exemple, le sel de cuisine (cristaux de halite), parfaitement stable dans l'air sec, se dissout rapidement dans l'eau douce en libérant le sodium et le chlore qui le constituent.

Heureusement, la quasi-totalité des minéraux présentent une grande stabilité et ne sont pas sensibles aux modifications "mineures" de notre environnement.

Une question d'équilibre

À l'échelle humaine, la libération du contenu chimique de la grande majorité des minéraux ne peut s'opérer que par des procédés industriels, particulièrement bien illustrés par l'activité métallurgique. Toutefois, à

Les minéraux les plus résistants finissent par s'altérer sous l'action combinée du climat et de la biosphère.

l'échelle des temps géologiques et soumis aux conditions de la surface, les minéraux les plus résistants finissent par s'altérer sous l'action combinée du climat et de la biosphère. Les sols, si indispensables à notre agriculture en sont les témoins les plus banals ; leur chimie et leur minéralogie actuelles reflétant la composition des roches d'origine dont ils sont issus.

Certains minéraux relativement abondants, comme les sulfures, sont particulièrement instables dans un environnement superficiel. Cette classe minéralogique, dont les espèces constituent une des principales sources de métaux exploités, est à l'origine des principales pollutions par les éléments métalliques en trace, qu'elles soient anthropiques ou naturelles.

Sous l'action combinée de l'eau et de l'oxygène de l'air, mais également sous celle de l'activité bactérienne, les sulfures s'oxydent rapidement pour se transformer en encroûtements de sulfates, d'oxydes et



Arsénopyrite : FeAsS

© Minér@lia

► MINÉRALOGIE DE L'ARSENIC



Tétraédrite (Cuivre gris) :
(Cu, Ag, Zn, Fe)₁₂ (Sb,As)₄ S₁₃

Élément très commun de l'écorce terrestre, l'arsenic entre dans la composition de plus de 150 espèces minérales (sulfures, arséniures, sulfosels, oxydes et hydroxydes, sulfates, chromates, phosphates, arséniates, silicates) avec de nombreux autres éléments métalliques : Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Sb, Pb, ... Une majorité de ces espèces minérales est très sensible aux variations du pH et

du potentiel d'oxydo-réduction. Les rabattements de nappes, les modifications de la composition d'un sol ou même les remontées de nappes, peuvent provoquer la déstabilisation de certains de ces minéraux, la néoformation d'autres, avec libération de traces métalliques indésirables dans les eaux.



“ De très nombreuses roches cristallines, volcaniques ou volcano-sédimentaires peuvent renfermer des proportions importantes d'arsenic. ”

hydroxydes de fer. Ce processus, qui peut opérer sur des temps très courts, de quelques mois à quelques années, provoque un départ du soufre sous forme d'acide sulfurique plus ou moins dilué, ainsi que celui des autres éléments contenus, comme les métaux de base (Cu, Pb, Zn), les métaux lourds (Cd, Co, Ni, Hg,...), ou les métalloïdes (As, Se, ...) dans les eaux environnantes.

Cet abaissement du pH de l'eau peut à son tour provoquer la déstabilisation d'autres espèces minérales, qui libéreront aussi tout ou partie de leur contenu ionique.

Les métaux lourds et l'arsenic

La fin du XX^e siècle a vu émerger la conscience environnementale, et avec elle la préoccupation associée à la nocivité des éléments traces métalliques sur la santé humaine. Longtemps considérées comme résultant exclusivement de l'activité industrielle, les

pollutions par le mercure, le cadmium, le plomb, le chrome, etc. ont été recherchées dans l'environnement immédiat des installations associées à leur extraction, leur élaboration ou leur utilisation ; l'extrême rareté des concentrations minérales qui les contiennent ne pouvant que confirmer cette intuition.

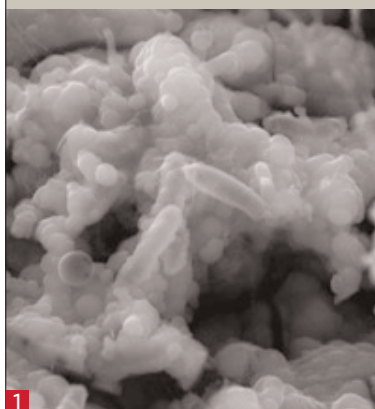
Malheureusement, un métalloïde particulièrement toxique, l'arsenic, fait exception à cette règle. Cet élément s'avère très banal dans l'écorce terrestre, et de très nombreuses roches cristallines, volcaniques ou sédimentaires peuvent renfermer des proportions importantes d'arsenic sous forme de sulfures, dont l'espèce la plus commune est l'arsénopyrite ou mispickel.

Les concentrations d'arsénopyrite ont été particulièrement étudiées à partir des années 60, lorsque l'étroite relation entre ce minéral et les concentrations aurifères avait été clairement établie par la géochimie d'exploration minière. Associé au métal précieux de manière quasi-systématique, tout en étant bien plus largement distribué, ce métalloïde est l'un des traceurs les plus utilisés pour repérer les gisements d'or, mais également d'étain et de tungstène.

En France, le programme d'inventaire systématique du potentiel minier à partir d'analyses géochimiques de sols et de sédiments de ruisseaux a fourni des précieuses informations sur la distribution régionale des concentrations d'arsénopyrite. Ces travaux ont permis de montrer pour la première fois l'extrême abondance de ce minéral qui peut, à partir de fractures ou de coupoles intrusives, imprégner des formations géologiques sur plusieurs dizaines de km.

Le principe de cette exploration systématique de l'or est fort simple. Partant du constat métallogénique que la totalité des gisements aurifères du socle hercynien sont associés à l'arsenic, localiser des gisements d'or inconnus pouvait s'effectuer en recherchant les concentrations anormales en arsenic, beaucoup plus

► BACTÉRIES ARSÉNITE-OXYDANTES



1 ► Souche Caso1 de bactéries provoquant l'oxydation rapide des sulfures d'arsenic. Ces bactéries sont utilisées dans des processus industriels pour détruire le réseau

cristallin des sulfures et libérer ainsi leur contenu métallique : or, mais aussi le cobalt.

2 ► Colonies de bactéries **Variovorax Paradoxus.**

Ces bactéries se retrouvent naturellement dans les sols. Se nourrissant de sulfures d'arsenic, elles provoquent la libération du métalloïde dans les eaux.

faciles à localiser en raison de leur taille. L'arsenic, initialement contenu dans les roches et les minerais, se retrouve piégé sous différentes formes chimiques dans les sols et les sédiments qui résultent de leur altération supergène. Lors de ce transfert, son support minéralogique change et passe du sulfure, à l'équilibre avec la roche non altérée, à celui d'arséniates, de phosphates, de sulfates ou d'oxydes et hydroxydes de fer en équilibre (parfois réversible) avec les conditions de la surface. Ce changement d'état se produit dans un espace restreint, ce qui suppose un déplacement peu important de l'élément chimique.

Ainsi, une roche riche en arsenic développe par altération une auréole géochimique riche en arsenic

“
Les eaux de surface
restent généralement
libres de la présence
d'arsenic.”

dans les sols qui se forment au-dessus, et l'érosion disperse à son tour une anomalie dans les sédiments fins du réseau hydrographique qui les draine.

Il est intéressant de noter, que, bien que les teneurs enregistrées dans les sols ou les sédiments soient parfois élevées (les teneurs de plusieurs centaines de grammes par tonne sont communes), les eaux de surface restent généralement libres de la présence d'arsenic, ce dernier restant piégé dans des phases minérales, surtout oxydes et hydroxydes, en équilibre avec l'environnement.

La carte des anomalies naturelles en arsenic dans les sédiments de ruisseau du Massif Central (fig. 1) qui est présentée ci-contre ne doit donc pas être lue comme une carte de contamination en arsenic avec risque associé pour la santé.

L'arsenic analysé, correspond à la fraction fine des sédiments de ruisseaux, qui concentre les minéraux stables riches en cet élément.

Bien qu'incomplet, l'inventaire minier du Massif Central n'ayant été réalisé qu'à environ 50 % (les trous de la carte !), ce travail attire l'attention sur la taille importante des formations arséniées. Les anomalies, souvent de très grande dimension, correspondent à divers types de roches ou de drains hydrothermaux.

Les anomalies non linéaires de la carte correspondent pour l'essentiel à des schistes noirs et des auréoles thermiques dans l'encaissant immédiat de certaines intrusions granitiques.

Les anomalies linéaires de grande extension sont liées aux zones de cisaillement associées aux phases tectoniques tardy-hercyniennes (300 MA). L'arsénopyrite y imprègne les roches affectées par les

Fig. 1 : Massif Central, sédiments de l'Inventaire, isovalues As.

Fig. 1: Massif Central, Inventory sediments, As isovalues.

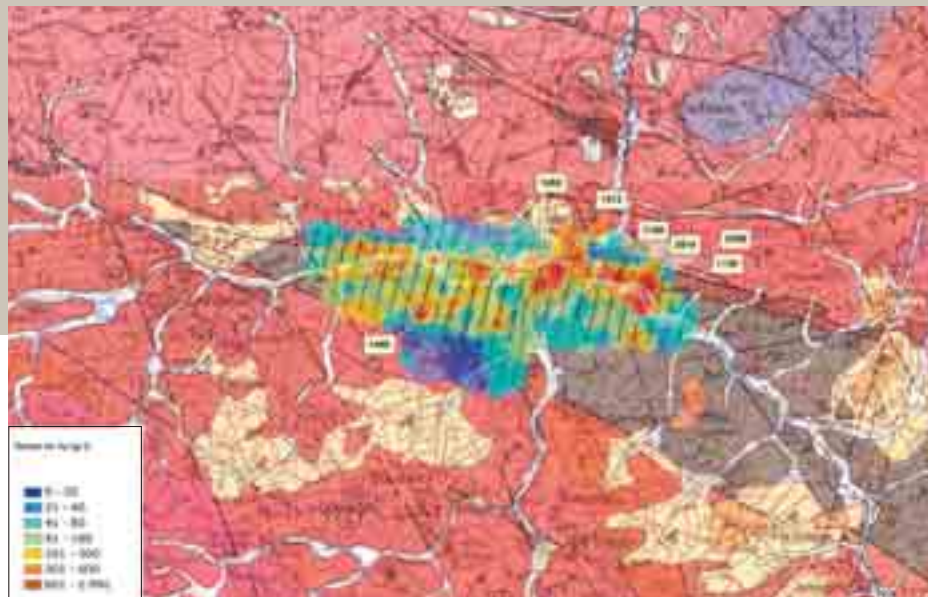
© BRGM-lm@gé



Fig. 2 : Carte géologique montrant le petit sillon houiller de Viges-Villerange dans la Creuse (en marron) avec développement de fortes anomalies en As dans les sols - exprimées en g/t - au niveau de la bordure nord (mylonites : zone hachurée de la carte).

Fig. 2: Geological map showing the small Viges-Villerange coal belt in the Creuse (brown) with strong As anomalies in the soil (g/t) along its northern edge (cross-hatched area on the map: mylonite).

© BRGM-Im@gé



“ Sa présence dans les eaux superficielles correspond bien souvent à une activité humaine ayant perturbé l'équilibre du milieu. ”

cisaillements sur des volumes considérables, le long de segments mylonitiques (roches finement broyées par les déformations du socle) souvent puissants de plusieurs centaines de mètres et pouvant atteindre des extensions de plusieurs dizaines de km. Ces segments arséniés entaillent totalement les massifs cristallins français (Bretagne, Massif Central, Vosges) mais se rencontrent également, quoique plus morcelés par la tectonique alpine, dans les Alpes et les Pyrénées.

Dans ces structures, les teneurs dans la roche atteignent fréquemment plusieurs centaines de grammes par tonne et peuvent localement dépasser quelques %. Lorsque ces roches s'altèrent, les sols développés à leurs dépens enregistrent des niveaux de teneur comparables, en général inférieurs, mais toujours importants, atteignant fréquemment quelques milliers de grammes par tonne.

Ces zones de faiblesse de l'écorce terrestre, qui ont servi de drains pour les fluides hydrothermaux arséniés (eaux chaudes d'origine magmatique ou métamorphique qui ont déposé les minéraux métalliques, dont les sulfures d'arsenic, dans les roches qu'elles ont imprégnées), correspondent à des sites à forte occupation humaine :

- Constituées de roches broyées et altérées, elles ont guidé le réseau hydrographique et correspondent souvent aux vallées, lieu privilégié de l'habitat.

- Ce sont des zones à forte perméabilité, et de nombreux captages d'eau sont préférentiellement implantés sur leur trajet .

- Les zones les plus fortement imprégnées ont pu être exploitées pour leur contenu en métaux précieux ou en métaux lourds.

- Ces zones mylonitiques servent également de bordure aux bassins houillers, et ont facilité les émissions volcaniques ou les intrusions de granites spécialisés, en favorisant ainsi un nouvel apport et une dissémination d'arsenic dans les roches de ces bassins.

De l'arsenic dans l'eau !

Dans un milieu en équilibre ayant atteint sa maturité⁽¹⁾, l'arsenic se trouve généralement piégé dans des minéraux, et nous ne devrions pas le rencontrer dans les eaux de surface, si l'on fait exception des sources chaudes⁽²⁾ du volcanisme récent. En France, une étude récente réalisée dans le cadre du futur Atlas géochimique européen montre que le fond géochimique en As des eaux de surface est voisin de 0,73 µg/l.

En fait, sa présence dans les eaux superficielles correspond bien souvent à une activité humaine ayant perturbé l'équilibre du milieu, et cette activité peut être très éloignée d'une activité industrielle

⁽¹⁾ Milieu où les minéraux métastables de l'arsenic (sulfates, arséniates, phosphates) ont été oxydés et ont laissé place aux seuls oxydes et hydroxydes.

⁽²⁾ 20 % des sources thermales renferment des teneurs en As supérieures à 50 µg / l.

associée classiquement à cet élément. Ainsi, la réalisation de travaux publics, comme l'ouverture d'une route ou le fonçement d'un tunnel, s'ils s'effectuent dans des roches imprégnées d'arsénopyrite, provoquera inéluctablement une déstabilisation de ce sulfure et libérera de l'arsenic dans les eaux de ruissellement.

Cette contamination s'exprime particulièrement dans les captages d'eau souterraine. La présence d'arsenic dans les nappes phréatiques est un processus dont le détail peut s'avérer particulièrement complexe. Cependant, un phénomène fort simple est à l'origine de ce processus.

La nappe phréatique subit des battements correspondant aux diverses variations d'origine naturelle : influence saisonnière, variations de la pluviométrie, etc. On peut cependant considérer, qu'à l'échelle des temps géologiques, ce battement de la nappe s'effectue dans un milieu déjà oxydé, où les sulfures ont déjà disparu depuis longtemps et où une bonne partie (la totalité ?) de l'arsenic libéré a été piégée par les oxydes et hydroxydes de fer.

Lors d'un pompage, le rabattement de la nappe peut aboutir à la mise « hors d'eau » d'une zone ayant maintenu jusque là l'équilibre nécessaire à la stabilité des sulfures⁽³⁾.

Le déséquilibre produit par cette mise hors d'eau va rapidement provoquer l'oxydation de ces sulfures et la libération de l'arsenic contenu principalement dans

l'arsénopyrite. Il est important de noter que ce processus prendra un certain temps, et que la contamination ne sera effective que quelque temps (mois, années ?) après le début du pompage. La cinétique de cette réaction dépendra de très nombreux facteurs : nature des roches, porosité, association de sulfures, proximité de la surface, activité bactérienne, ...

L'origine de la contamination de l'eau d'un forage n'est donc pas obligatoirement à associer à un épandage superficiel accidentel ou à une percolation de l'arsenic naturellement contenu dans les sols (si ceux-ci ont atteint leur équilibre). Cependant, on note une excellente corrélation spatiale entre les anomalies naturelles des sols et la contamination en arsenic des captages d'eau. Cette corrélation traduit surtout la relation qui existe entre l'anomalie du sol et la nature des roches sous-jacentes, phénomène qui est le fondement de la géochimie d'exploration.

Une carte de « l'aléa arsenic »

Longtemps après sa réalisation, la carte des anomalies géochimiques en As (sol ou sédiments de ruisseau) trouve une nouvelle utilité. En localisant les roches arséniées, elle permet d'appréhender un « aléa arsenic » en attirant l'attention sur des secteurs où la remobilisation d'un stock d'arsenic préexistant à la faveur de travaux d'aménagement est possible, voire probable.

Ainsi, une étude préalable de cette géochimie, jointe à une interprétation géologique et structurale des terrains sous-jacents, peut permettre d'estimer, avant son forage, le risque de contamination par l'arsenic d'un captage d'eau souterraine. ■



Arsenic, the most "popular" poison, is a metalloid very widely distributed in geological formations like black shale, specialized granite intrusions and their aureoles, lava and volcano-sedimentary formations. It is also found in the veins of hydrothermal deposits criss-crossing crystalline bedrock. Trapped in the soils that come from these rocks, it creates many geochemical anomalies in many places characterised by very high concentrations (in the order of the % level) over areas of several kilometres (10 to 50 km). While surface waters that drain these anomalies usually do not contain significant quantities of arsenic, most groundwater wells drilled into them draw water contaminated by concentrations sometimes well above drinking water limits. This is due to the destabilisation of metastable mineral phases when the equilibrium in the natural environment is disrupted, similar to drawdown around a water well. A geological and geochemical approach enables precise mapping of the risk of natural contamination in the case of pumping or large scale public works projects.



Fig. 3 : Corrélation entre la contamination par l'arsenic de captages d'eau souterraine dans la Région d'Echassière (rectangles bleus - teneurs exprimées en $\mu\text{g/l}$) et l'anomalie enregistrée dans les sédiments de ruisseau (points noirs - teneurs exprimées en g/t).

Fig. 3: Correlation between arsenic contamination in groundwater wells in the Echassière region (blue rectangles, concentrations in $\mu\text{g/l}$) and anomalies measured in stream sediments (black dots, concentrations in g/t).

© BRGM-lm@gé

⁽³⁾ Dans l'industrie minière, les rejets de sulfures sont maintenus dans des bassins sous une couche d'eau, ce qui empêche leur oxydation et la libération des métaux qu'ils contiennent. De graves problèmes de pollution peuvent survenir si cet ennoisement est interrompu (rupture de digues, etc.).