

Avril 2006

**L'arsenic dans le bassin versant de l'Isle amont, de La
Meyze (Haute Vienne) à Corgnac (Dordogne) :
état des lieux et comportement**



L'Isle à l'amont de Corgnac (Dordogne)

par Cécile Grosbois, Hubert Bril et Jean-Pierre Floc'h,

D'après les travaux de l'équipe Hydr'ASA « Dynamique des éléments traces »:
Hubert Bril, Alexandra Courtin-Nomade, Jean Pierre Floc'h, Jérôme Gautier,
Cécile Grosbois, François Martin, Catherine Néel, Christophe Roussel

Laboratoire de Géologie, UMR CNRS 6532, Faculté des Sciences,
123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges cedex

SOMMAIRE

1- LES ENJEUX REGIONAUX D'UNE EXPLOITATION AURIFERE	6
2- LE SUJET D'ETUDE : LE BASSIN VERSANT DE L'ISLE AMONT	6
3 - SOUS QUELLES FORMES SE TROUVE L'ARSENIC, DANS LES DECHETS MINIERES, DANS L'EAU ET DANS LES SEDIMENTS DE L'ISLE ?	8
Les formes de l'arsenic dans la fraction aqueuse de l'Isle amont	8
Les formes de l'arsenic dans la fraction solide	9
4- QUELLES SONT LES QUANTITES D'ARSENIC SUR L'ENSEMBLE DU BASSIN VERSANT AMONT ? QUELLE EST L'INFLUENCE DES ACTIVITES MINIERES PASSEES ?	11
Définition du niveau naturel en arsenic dans le bassin versant de l'Isle amont	11
Teneurs en arsenic dans la fraction aqueuse de l'Isle	12
Teneurs en arsenic dans la fraction solide de l'Isle	14
5- L'ARSENIC EST IL BIODISPONIBLE ?	15
6- CONCLUSIONS	16
BIBLIOGRAPHIE DU LABORATOIRE HYDRASA – LIMOGES SUR LE SUJET	17

Figure 1 : Les déchets miniers (haldes) de Chéni près de Saint Yrieix ont été abandonnés en 1944 ; on estime leur masse totale à 600 000 tonnes contenant environ 0.6 % d'arsenic. Il y a six ans, la mise en place d'une digue par l'ancien exploitant a limité l'exportation de particules fines et arseniées vers l'Isle.



EN GUISE D'INTRODUCTION

Nous sommes heureux de vous présenter les travaux de recherche effectués depuis 10 ans par le laboratoire HydrASA – Limoges sur le bassin versant de l'Isle amont. Cette zone est naturellement riche en arsenic (en moyenne dans les roches, 50 mg/kg soit près de 10 fois la moyenne de ce que l'on trouve sur Terre). Cet élément, accompagnateur classique des minerais aurifères (uranifères etc.) est un polluant potentiel. Depuis 22 siècles dans le sud du Limousin, les exploitations minières ont modifié la topographie, creusé des kilomètres de galeries et traité entre 2 et 3 millions de tonnes de minerai. Les déchets ont été stockés d'abord à l'air libre, puis ces dernières années en souterrain. Depuis des milliers d'années, les précipitations (environ 900 litres/an /km²) ont entraîné vers les rivières des particules arrachées aux sols des collines de la région et les analyses des concentrations dans les sédiments ont révélé que la rivière charriait des quantités conséquentes d'arsenic, sans que l'on puisse distinguer la forme dissoute de celle particulaire, ni établir de liens simples entre ces concentrations et des événements, climatiques, hydrologiques ou autres.

Depuis quelques années, à la suite des études toxicologiques effectuées dans les régions les plus exposées, une attention particulière a été portée sur les contaminations en arsenic et la norme européenne de la teneur en arsenic dans l'eau potable a été abaissée à 10 µg/L au maximum.

Nous nous sommes donc posé le problème de l'arsenic dans le bassin de l'Isle amont pour essayer d'établir les causes des enrichissements observés et comprendre les mécanismes qui sont impliqués.

Le travail qui est présenté dans les pages qui suivent est un résumé

- de milliers de mesures de terrain (pH, conductivité, débit, pluviométrie etc...)
- de milliers d'analyses d'eau : concentrations en arsenic, en fer, en sulfates, mais également en plomb, zinc et antimoine etc...
- de centaines de mesures aux rayons X pour les particules
- de dizaines de journées au microscope électronique, à la microsonde ou à l'aide de spectroscopies diverses
- de constructions d'appareillages, d'aménagements variés lorsque c'était nécessaire.

Ce travail a fait l'objet de nombreuses communications à des congrès, de nombreuses publications scientifiques et de trois thèses. Quoique dans le domaine public, ces travaux ne soient pas toujours faciles à lire, ce résumé exprime notre volonté de mettre nos observations et interprétations à la disposition de tous.

Qu'il nous soit permis de remercier ceux qui nous ont aidés dans ce travail : le **Conseil régional du Limousin et l'Etat français** qui, par l'intermédiaire de leur soutien à la recherche fondamentale, ont financé la quasi totalité de ces travaux, nos collègues de l'Université de Bordeaux 1 avec qui nous collaborons depuis 2003, nos collègues techniciens de l'Université de Limoges, en particulier MM. Peymirat et Rochette.

Cécile Grosbois, Hubert Bril, Jean-Pierre Floc'h, le 3 avril 2006

RESUME

MOTS CLES : exploitations minières aurifères, dynamique de l'arsenic, région Limousin, département de la Dordogne, bassin versant de l'Isle

Le district minier du haut bassin versant de l'Isle est le second district aurifère français. Il a fourni au total 27 tonnes d'or et autres co-produits parmi lesquels plus de 30 000 tonnes d'arsenic. Cet élément pose aujourd'hui des problèmes environnementaux. Aussi, depuis 1996, le laboratoire HydrASA - Limoges (ex LASEH) a étudié des anciens sites miniers dans le haut bassin de l'Isle ainsi que l'évolution des teneurs en arsenic dans les eaux, les sédiments ou les sols environnants. Ces études ont précisé les contours de l'impact minier sur tout le haut bassin. Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

1. Cette zone renferme un fort potentiel polluant, initialement sous forme de sulfures liés aux gisements et indices aurifères. Les travaux miniers ont un impact certain sur la mobilité des éléments métalliques potentiellement polluants car ils ont créé des voies de circulation souterraine pour les eaux et laissé des quantités importantes de déchets. Ils ont favorisé l'oxydation des sulfures, porteurs de métaux dans les haldes de mines, ce qui a conduit localement à une baisse du pH des eaux et à la mise en solution de nombreux métaux.
2. Dans la zone considérée, les eaux superficielles (ruisseaux, rivière) et les eaux souterraines (nappes superficielles ou circulations d'eau le long des grandes fractures) sont fortement interconnectées ; les sédiments rencontrés dans les lits des cours d'eau proviennent de l'érosion naturelle des sols et des déchets miniers.
3. Dans les eaux de rivière, l'arsenic dissous est essentiellement sous forme oxydée (V), tandis que dans les matières en suspension, il se présente sous des formes diverses (associé à des sulfures, à des oxydes de fer et de manganèse et à des argiles).
4. Si le flux annuel moyen en arsenic dissous de la rivière peut être estimé à 1,5 tonnes et les concentrations moyennes mesurées à 23 µg/Litre, la surveillance hydrologique journalière que nous avons effectuée montre que des variations très importantes ont lieu et sont inversement corrélées au débit.
5. A ce flux dissous s'ajoute un transport de l'arsenic sous forme particulaire (matières en suspension). Le flux annuel moyen en arsenic particulaire est du même ordre de grandeur soit un flux total annuel compris entre 3 et 4,5 tonnes/an.
6. L'examen des matières en suspension dans la rivière et des sédiments fins montre que certains porteurs d'arsenic sont très sensibles aux variations des conditions du milieu et qu'ils constituent donc une menace de relargage différé de cet élément.
7. Les anciennes mines ne constituent pas la seule source de l'arsenic présent dans la rivière : les sols de la région, développés sur les anomalies géochimiques, pourraient constituer une part significative. Il reste cependant, en croisant des méthodes de caractérisation et des expérimentations en laboratoire sur des objets représentant les deux sources potentielles de la pollution arseniée du haut bassin versant de l'Isle (sols et déchets miniers), à comprendre en le modélisant, l'ensemble du système sols-eau de cette zone.

1- LES ENJEUX REGIONAUX D'UNE EXPLOITATION AURIFERE

L'exploitation de l'or dans le district de Saint-Yrieix-La-Perche a représenté pendant des décennies un fort enjeu économique (15000 euros le lingot d'or en 2006), un enjeu social important par les emplois directs ou induits qu'elle a apporté autour des zones minières dans le sud de la Haute-Vienne et en Dordogne et enfin un enjeu environnemental comme toutes les exploitations et toutes les industries.

Cet enjeu environnemental est devenu plus prégnant depuis la fermeture des mines car on s'interroge, à la lumière des nouvelles normes européennes, sur ce que ces mines nous ont légué pour longtemps.

Les principaux mécanismes impliqués dans les problèmes d'environnement liés à l'exploitation des districts miniers aurifères sont les suivants :

- l'or est toujours associé à des minéraux sulfurés qui contiennent des quantités importantes d'éléments traces potentiellement toxiques comme l'arsenic (1 kilogramme d'arsenic pour 1 gramme d'or extrait),
- lorsqu'ils sont exposés aux intempéries (ils ne l'étaient pas avant les activités minières), ces minéraux sulfurés libèrent les éléments qu'ils contiennent dans le milieu naturel : eau, sols, sédiments, végétaux...

Nos études se sont focalisées sur le comportement de l'arsenic, qui est un élément potentiellement polluant assez abondant dans la région affectée par l'exploitation aurifère.

Les principales questions que nous poserons sont les suivantes :

A- Sous quelles formes se trouve l'arsenic dans les déchets miniers du bassin versant de l'Isle amont, dans l'eau de l'Isle, dans les sédiments de la rivière?

B- Quelles sont les quantités d'arsenic sur l'ensemble du bassin versant amont ? Quelle est l'influence des activités minières passées ?

C- L'arsenic est-il biodisponible ? pour qui ? les cibles pouvant être les ressources en eau potable, la faune (notamment les macroinvertébrés et les populations piscicoles) et la flore.

2- LE SUJET D'ETUDE : LE BASSIN VERSANT DE L'ISLE AMONT

L'Isle est l'un des 2 affluents principaux de la Dordogne. Le haut bassin de l'Isle, depuis sa source près de la Meyze (Haute-Vienne) jusqu'à Cognac (Dordogne, Figure 2), représente 432 km² et un linéaire de cours d'eau de 55 km. Il draine l'ancien district minier aurifère de Saint-Yrieix-La Perche.

Dans ce district, l'or se trouve dans des veines de quartz, directement sous forme native ou le plus souvent, associé à des sulfures. Ce district a été exploité à l'époque gallo-romaine (-250 à +100 après JC) et par intermittence depuis les années 1900 jusqu'à la fermeture des derniers sites en 2000. La période la plus productive se situe entre 1982

et 2000 avec 27 tonnes d'or produites (Tableau 1) grâce à des techniques de broyage (jusqu'à 160 µm) et de récupération par amalgamation et cyanuration.

Ce district minier est traversé par l'Isle entre le point kilométrique PK 5 (PK 0 étant la source) et le PK 22. Il est divisé en 3 zones selon la localisation des filons aurifères et de la distance à la rivière (Figure 1) : à zone I, la plus productive en terme d'or extrait, la zone II est drainée directement par l'Isle entre le PK 7 et le PK 12 et enfin, la zone III, compris entre le PK 16 et PK 22, comprend l'usine de traitement du minerai et les bassins de rétention au PK 19. Au moins 1 400 000 tonnes de stériles miniers ont été générés et entreposés sur l'ensemble des sites. La composition minéralogique de ces stériles est faite de quartz (à plus de 80%), de sulfures de fer, pyrite $-FeS_2-$ et arsénopyrite $-FeAsS-$ mais aussi de sulfures de zinc, sphalérite $-ZnS-$, de plomb, galène $-PbS-$ et d'antimoine, stibine $-Sb_2S_3-$ ainsi que différents types d'argiles. Des dispositifs environnementaux, tels le suivi de la composition des eaux souterraines, la plantation de résineux sur les stériles, la mise en place de bassins de décantation, de barrages et de structures de drainage, sont à ce jour présents sur plusieurs sites miniers.

Figure 2: Localisation des sites miniers dans le bassin versant de l'Isle amont ; en rouge, quelques structures aurifères. (MCO = mine à ciel ouvert)

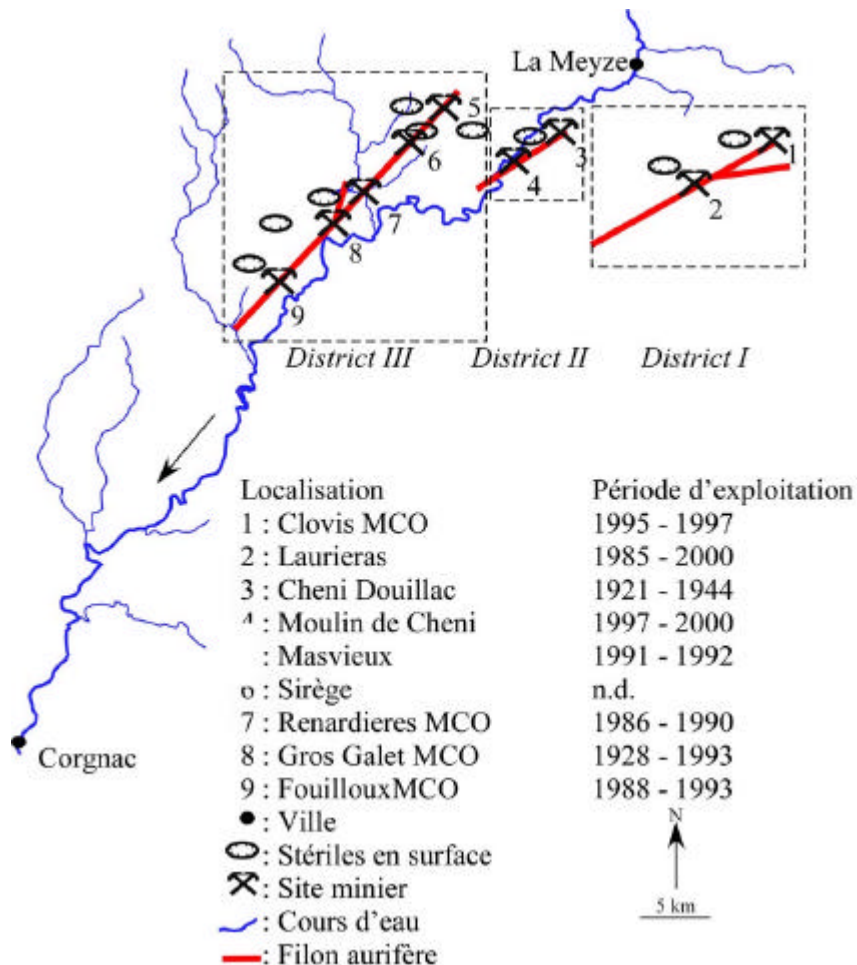


Tableau 1 : Production aurifère dans le bassin versant de l'Isle (Nicaud, 2001).

Période	-III à 100 après JC	1900-1914	1920-1945	1982-1988	1988-2000
Tonnes d'or extraites	10	1	9	7	20

3 - SOUS QUELLES FORMES SE TROUVE L'ARSENIC, DANS LES DECHETS MINIERs, DANS L'EAU ET DANS LES SEDIMENTS DE L'ISLE ?

L'identification des formes d'un élément potentiellement polluant permet de déterminer sa toxicité vis-à-vis du milieu naturel. En ce qui concerne l'arsenic, les formes les plus toxiques sont la forme gazeuse, l'arsine AsH_3 , car elle est facilement introduite à l'intérieur d'un organisme par inhalation, et les formes inorganiques comme les arsénites trivalents, $As(III)$, et les arséniates pentavalents, $As(V)$. De façon générale, les arsénites sont plus mobiles et plus toxiques pour le monde vivant que les arséniates car ils complexent le soufre des protéines et inhibent alors des fonctions enzymatiques.

Les formes de l'arsenic dans la fraction aqueuse de l'Isle amont

La fraction aqueuse se compose des eaux de surface (cours d'eau), des eaux souterraines (eaux des nappes associées aux cours d'eau, eaux des puits et piézomètres, eaux interstitielles du sol) et des eaux de pluies.

Les **eaux de surface** de l'Isle sont suivies journalièrement depuis septembre 2004 grâce à un préleveur automatique que nous avons installé à 5 km en amont de Corgnac. Cette station d'étude, située 15 km en aval du dernier site minier, représente donc la qualité des eaux et des sédiments à la sortie d'un district minier aurifère. D'autres prélèvements d'eaux ont été faits depuis la zone source (la Meyze) jusqu'à Corgnac en fonction du régime hydrologique.

Les **eaux souterraines** ont été prélevées ponctuellement sur l'ensemble du bassin amont dans des puits domestiques et des piézomètres. La comparaison entre nos mesures et celles de la banque de données sur le suivi des eaux souterraines de la DRIRE, nous a permis d'extrapoler sur une période plus importante.

Enfin, les **eaux de pluies** ont été étudiées pendant 6 mois en amont de Jumilhac-le-Grand (Dordogne) grâce à un pluviomètre que nous avons installé chez un particulier.

D'après les conditions physico-chimiques (température, pH et potentiel d'oxydoréduction) des eaux superficielles et des eaux de pluies, l'arsenic dissous se trouve essentiellement sous forme pentavalente, principalement avec les anions $H_2AsO_4^-$ et $HAsO_4^{2-}$ dans un milieu au pH neutre. Comme les conditions varient très peu au cours d'une année hydrologique, ces formes d'arsenic restent prépondérantes tout au long de l'année dans les eaux superficielles.

Dans les eaux souterraines et à la résurgence de celles-ci, qui sont plus anoxiques et plus acides que les eaux superficielles et qui présentent des conditions physico-chimiques plus variables (fonction de l'origine de l'alimentation hydrologique de celles-

ci et de la pluviométrie), l'arsenic dissous se trouve essentiellement sous 2 formes : l'arsenic III sous forme de H_3AsO_3 et l'arsenic V sous forme H_2AsO_4^- .

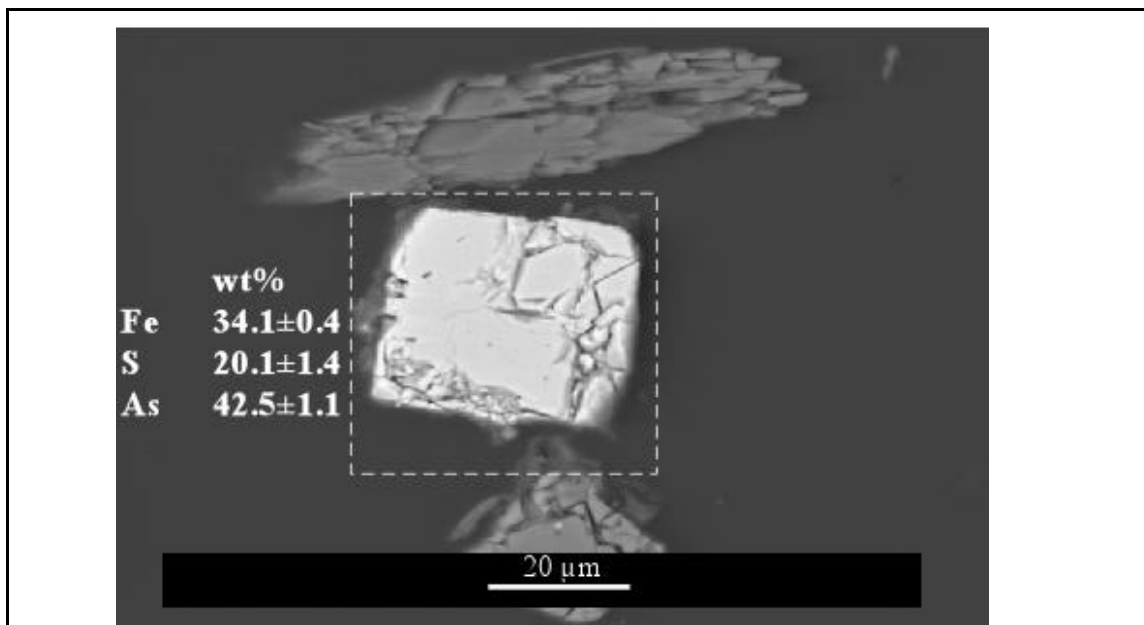
Les formes de l'arsenic dans la fraction solide

La fraction solide étudiée se compose des **sédiments** de fond, des laisses de crues, des matières en suspension et des dépôts dits secondaires. Les sédiments de fond ont été prélevés dans le lit de la rivière sur quelques centimètres de profondeur. Les laisses de crues ainsi que les dépôts, quand ils étaient présents, ont été prélevés sur les berges. Tous ont été étudiés depuis la zone source de l'Isle autour de la Meyze jusqu'à Cognac. Les matières en suspension ont été prélevées journallement avec la fraction aqueuse grâce au préleveur automatique.

Dans ces solides, **l'arsenic particulaire se retrouve sous 3 formes:**

- associé aux sulfures tels l'arsénopyrite (FeAsS , avec l'arsenic sous forme 0 ; Figure 3) et les pyrites arséniées ($\text{As}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ avec $x = 0.1$). Ces minéraux sont d'origine naturelle et détritique : ils se retrouvent dans le fond de la rivière par érosion mécanique et l'exploitation minière des filons aurifères et des stériles entreposés à l'air libre sur différents sites miniers.

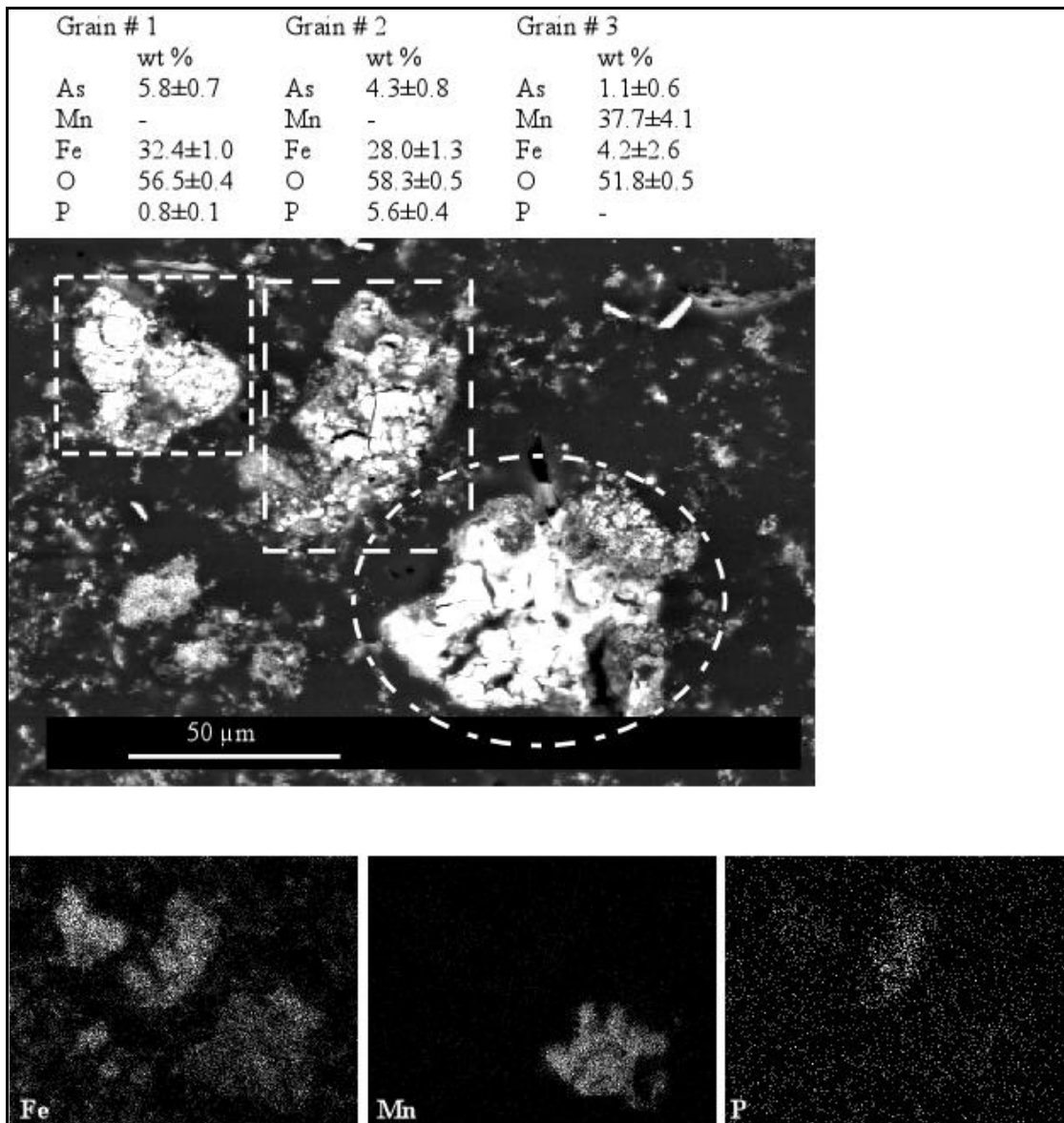
Figure 3 : Photo au microscope électronique à balayage d'un grain d'arsénopyrite avec sa composition chimique ponctuelle (analyses microsonde en % pondéral) dans les sédiments de fond prélevés au point kilométrique 23.3.



- associé à des oxy-hydroxydes de fer (sous forme d'arsenic V) et de manganèse qui se forment directement sur les berges ou le fond du lit de la rivière (Figure 4). Ces dépôts secondaires se forment in-situ à la faveur de résurgences souterraines et/ou de suintements d'eaux interstitielles qui sont dans les 2 cas plutôt réduits et anaérobies. Aussi, par ces conditions physico-chimiques, elles contiennent du fer et du manganèse à

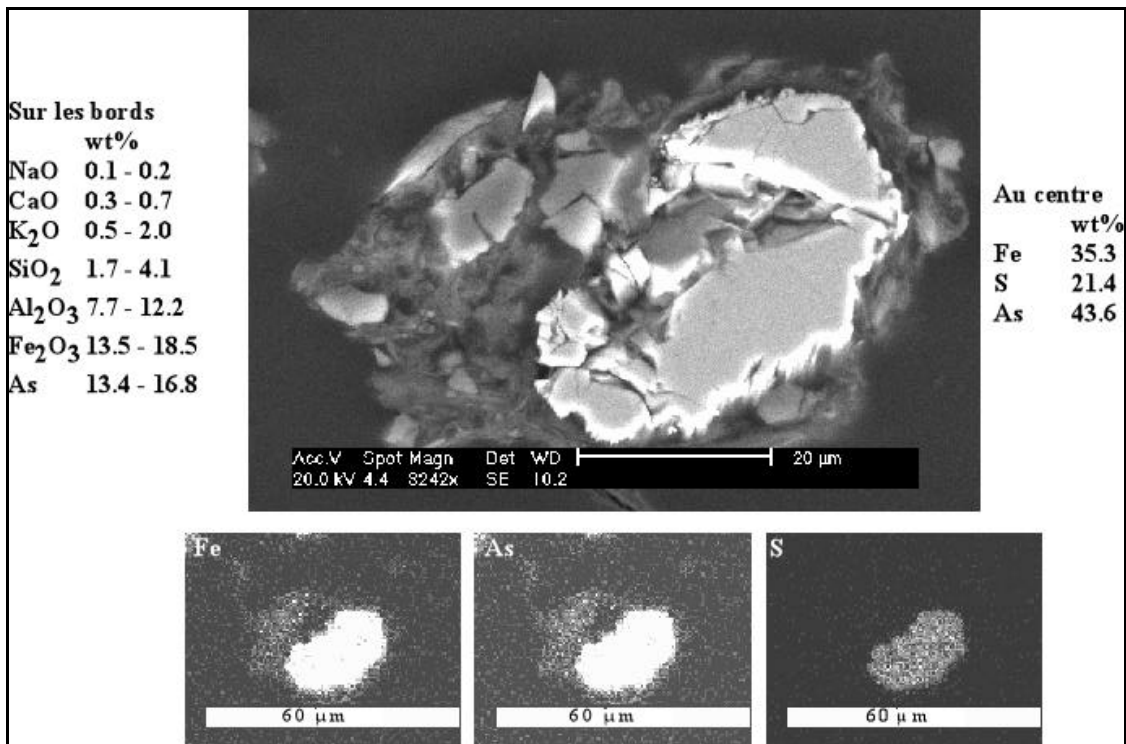
l'état dissous. Quand elles arrivent à la surface dans des conditions plus oxydantes, ces eaux s'oxydent, les éléments dissous aussi et ces eaux deviennent sursaturées en fer et manganèse. Des dépôts d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse se forment alors, qui contiennent (par sorption et/ou coprécipitation) des éléments traces comme l'arsenic dans leur structure.

Figure 4 : Grains d'oxy-hydroxydes de fer (#1 et 2) et de manganèse (#3) avec leurs compositions chimiques et leur répartition élémentaire dans des sédiments de fond prélevés au point kilométrique 16.8.



- l'arsenic peut être associé à des particules alumino-silicatées (Figure 5) dont l'origine et la minéralogie sont en cours de caractérisation.

Figure 5 : Grain d'arsénopyrite entouré d'un agglomérat de petites particules alumino-silicatées avec leurs compositions chimiques ponctuelles et leur répartition élémentaire dans des sédiments de fond prélevés au point kilométrique 16.8. Les trois images du bas représentent la répartition spatiale des éléments sur le grain photographié en haut. On voit clairement que l'arsenic et le fer ne sont pas associés au soufre à la gauche du grain principal.



4- QUELLES SONT LES QUANTITES D'ARSENIC SUR L'ENSEMBLE DU BASSIN VERSANT AMONT? QUELLE EST L'INFLUENCE DES ACTIVITES MINIERES PASSEES ?

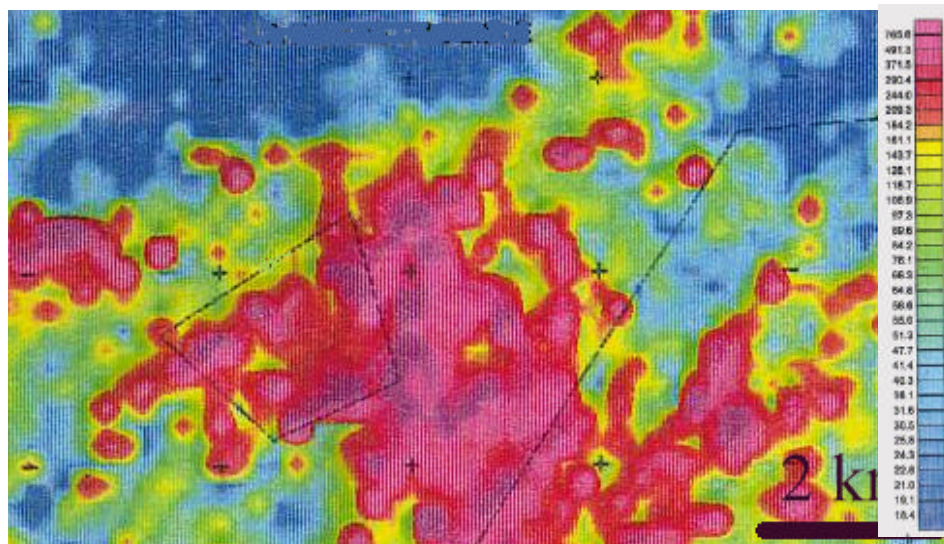
Définition du niveau naturel en arsenic dans le bassin versant de l'Isle amont

Pour connaître la signification d'une concentration en un élément, savoir si il y a enrichissement ou appauvrissement d'une zone par rapport à une autre ou bien à une période donnée de l'année, il est nécessaire de déterminer le niveau naturel de la zone d'étude. Ce niveau naturel dépend de la nature des roches et sols qui sont érodés et lessivés et des apports atmosphériques s'ils ne sont pas influencés par des activités anthropiques. Ce **niveau naturel est appelé bruit de fond géochimique**.

Dans les eaux de l'Isle, le bruit de fond géochimique de l'arsenic dissous a été déterminé sur un affluent de l'Isle, le Crassat, qui draine le même type de roches et de sols que les eaux de l'Isle mais dont le sous-bassin ne présente aucune activité minière. Le fond géochimique en arsenic dissous dans les eaux de surface est voisin de $6\pm 1 \mu\text{g/L}$ ou parties par milliard –ppb- (22 analyses) pour le suivi 2002-2004.

Pour déterminer le bruit de fond géochimique de l'arsenic particulaire, des sédiments de fond ont été prélevés en amont du district minier I (Figure 1) et seule la fraction la plus fine, $<63 \mu\text{m}$, a été prise en compte pour éviter des effets de granulométrie sur la composition chimique. Le fond géochimique en arsenic dans la fraction solide $<63 \mu\text{m}$ est de $66\pm 13 \text{ mg/kg}$ ou parties par million –ppm- (3 analyses ; Grosbois et al, 2006). Cela correspond à l'ensemble des sols et roches désignés en bleu de la figure 6.

Figure 6 : Extrait d'une carte de prospection de COGEMA montrant la richesse en arsenic du district de Saint-Yrieix ; la colonne de droite montre les teneurs en arsenic (exprimées en mg/kg).



Teneurs en arsenic dans la fraction aqueuse de l'Isle

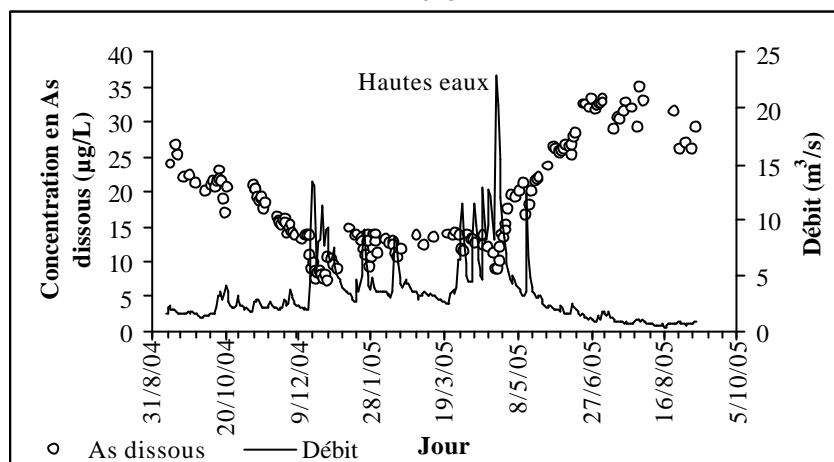
A 15 km en aval du district minier de Saint-Yrieix, la concentration en arsenic des eaux de l'Isle amont dépasse systématiquement le bruit de fond naturel quelle que soit la période de l'année hydrologique (de septembre à août, les basses eaux étant en été et début d'automne et les hautes eaux en hiver et printemps).

De plus, ces concentrations varient d'un facteur 3 au cours de l'année hydrologique 2004-2005. Les plus faibles valeurs en arsenic dissous sont observées pendant les hautes eaux hivernales avec un minimum d'arsenic dissous de $7.5 \mu\text{g/L}$ observé le 29 Décembre 2004 (Figure 7). La concentration moyenne en arsenic dissous,

pondérée des débits (moyenne qui est indépendante des variations hydrologiques, un fort débit étant le plus souvent associé à une plus faible concentration uniquement par un phénomène de dilution et non par un apport plus faible) est de 11.9 µg/L pendant les hautes eaux.

Les plus fortes valeurs sont observées pendant les basses eaux jusqu'à 35 µg/L le 31 Juillet 2005 (Figure 7). La **concentration moyenne** pondérée des débits pendant cette période est de 23 µg/L, deux fois plus importante que pendant les hautes eaux hivernales.

Figure 7 : Variations temporelles au cours de l'année hydrologique 2004-2005 en arsenic dissous dans les eaux de l'Isle à l'amont de Cognac (24). Les concentrations en arsenic sont plus fortes pendant les périodes de basses eaux (en grisé sur la figure)



Les eaux de surface de l'Isle à cette station représentent une ressource en eau potable importante pour la communauté de communes de Nantheuil (Dordogne). Or, celles-ci dépassent la limite en arsenic de potabilité des eaux, fixée à 10 µg/L pendant l'été, soit 37% de l'année 2004- 2005. **Cela représente un flux total annuel en arsenic dissous de 1.5±0.3 t/an** qui est essentiellement exporté pendant les hautes eaux. Pendant cette période, les apports d'arsenic dissous qui contribuent à ce flux sont principalement les eaux de ruissellement qui lessivent à la fois les roches et sols naturellement riches en arsenic dans cette région (voir chapitre sur la fraction solide) mais aussi les eaux de lessivage des stériles miniers. Ces apports, même si ils sont concentrés, ils sont dilués par la quantité importante d'eau qui passe à la station. Les eaux de pluie du district de Saint Yrieix présentent de très faibles teneurs en arsenic (<5 µg/L) du même ordre de grandeur que le bruit de fond naturel ; il s'agit donc d'un apport négligeable.

Pendant les basses eaux, les apports sont principalement liés aux eaux d'exhaures de mines (dont les teneurs en arsenic dissous peuvent dépasser les 150 µg/L) et aux apports par les eaux souterraines (compris entre 50 µg/L d'arsenic dissous pour des eaux souterraines éloignées des structures filoniennes aurifères jusqu'à 500 µg/L pour celles qui drainent ces structures). Ces apports sont plus concentrés que ceux d'hiver et ils ne sont pas dilués puisqu'il y a moins d'eau qui transite dans le cours d'eau. Ils expliquent

pourquoi les eaux de surface pendant l'été sont très concentrées en arsenic, dépassant le seuil de potabilité fixé à 10 µg/L.

Teneurs en arsenic dans la fraction solide de l'Isle

Afin que les compositions chimiques de chacune de ces différentes composantes solides soient comparables entre elles, seule la fraction granulométrique inférieure à 63 µm a été étudiée pour limiter les hétérogénéités granulométriques (les particules fines étant plus concentrées en éléments traces de façon générale que les plus grossières).

Dans les sédiments, la détermination des éléments traces enrichis vis-à-vis du bruit de fond géochimique naturel (évalué à 66±13 mg/kg) est évaluée par un facteur d'enrichissement F, calculé de la façon suivante : F est le rapport des concentrations d'arsenic et de zirconium dans le sédiment prélevé [As]/[Zr] normé par ce même ratio dans le bruit de fond géochimique naturel. La normalisation au zirconium, élément dont la concentration n'évolue que très peu au cours de l'érosion mécanique des sédiments, nous permet de limiter les effets de minéralogie sur les compositions chimiques totales.

Les éléments majeurs et les éléments traces lithophiles comme le baryum (dont les concentrations ont uniquement une origine naturelle) présentent des facteurs d'enrichissement F voisins de l'unité tout le long de l'Isle (Figure 7). Par contre, des facteurs F supérieurs à 2 signifient des éléments potentiellement enrichis : les plus enrichis sont l'arsenic, avec 2<F<18, et le tungstène, avec 2<F<13. Les autres éléments enrichis sont le cadmium et le mercure, 1<F<6 (Figure 8).

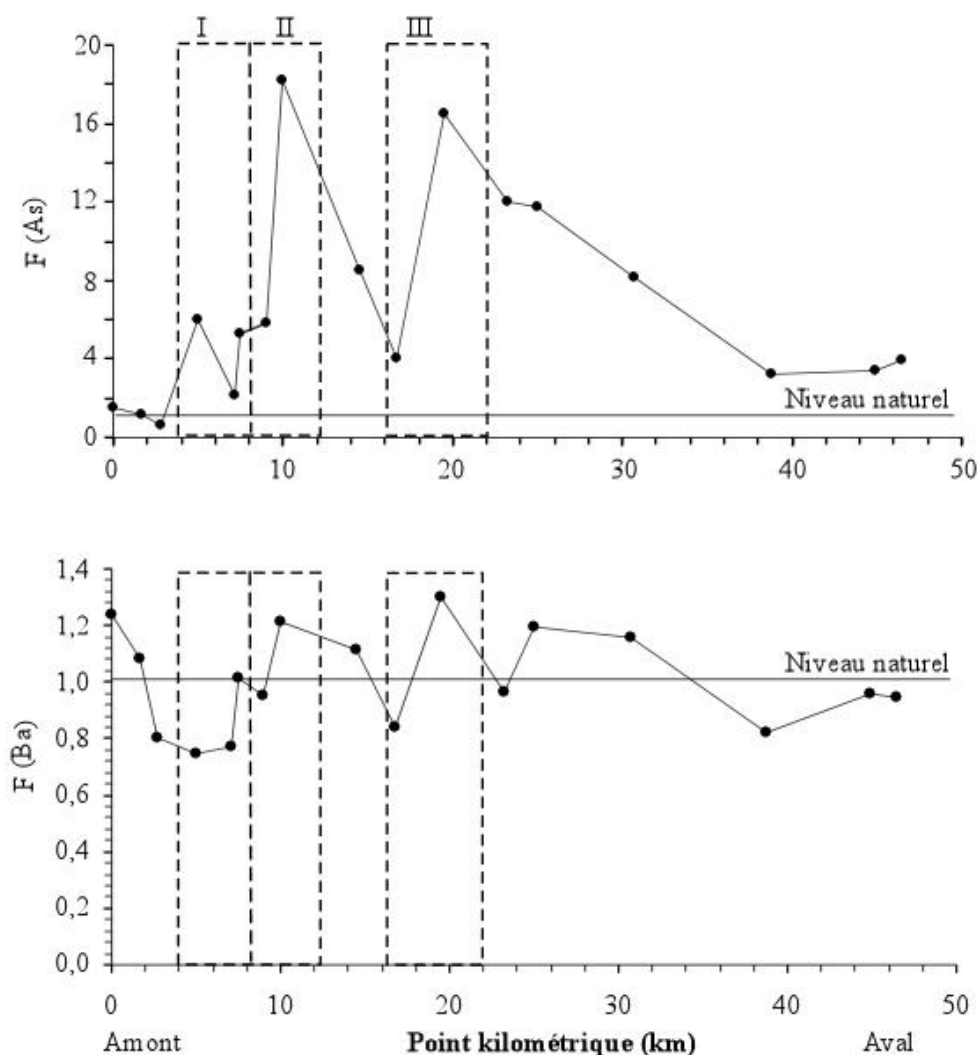
La répartition spatiale des facteurs d'enrichissement en arsenic dans les sédiments de fond du bassin versant amont de l'Isle nous montre l'influence des différents sites miniers. En effet, en amont du district minier, les teneurs en arsenic sont d'origine naturelle puisque F est voisin de 1. Puis dans chaque zone I, II ou III, le facteur d'enrichissement F augmente, indiquant des apports supplémentaires en arsenic. A la sortie de chaque zone, F diminue mais les sédiments de fond restent tout de même enrichis 20 km en aval du district minier (F ~ 4).

Les sédiments de fond, aux alentours et en aval du district minier, sont enrichis en arsenic car à l'échelle du grain, ils contiennent des minéraux riches en arsenic, que ce soient des arsénopyrites avec plus de 30% d'arsenic, des pyrites arséniées avec 0.4 à 1.1% d'arsenic ou des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse avec des teneurs ponctuelles variant de 0.01 à 9.8%.

De plus, l'étude des matières en suspension, de leurs variations de concentrations et de composition chimique nous a permis de calculer le flux d'arsenic particulaire qui sort du bassin versant minier : il est estimé à 1.3±0.2 t/an pour l'année hydrologique 2004-2005. L'arsenic est donc autant exporté vers l'aval par le transport solide des matières en suspension que sous forme dissoute.

(nota : le transport de l'arsenic par les sédiments de fond qui se déplacent par saltation ne peut pas être appréhendé dans cette étude, ce mode de transport étant très difficile à mesurer dans notre cas).

Figure 8: Evolution en fonction de la distance à la source du facteur d'enrichissement F qui montre l'impact des trois zones minières (I, II, III) sur les concentrations en arsenic dans les sédiments de l'Isle ; au PK 40, l'arsenic est 3 à 4 fois plus abondant qu'à la source de la rivière. La figure du bas montre que pour le baryum, élément non affecté par les activités minières, les concentrations sont les mêmes avant et après les zones minières.



5- L'ARSENIC EST IL BIODISPONIBLE ?

L'arsenic dissous a toujours été plus disponible pour la faune et la flore que l'arsenic piégé dans des phases solides. Aussi, bien que les eaux de surface de l'Isle amont présentent des concentrations en arsenic plus faibles d'au moins un facteur dix mille que les différentes phases solides étudiées ici, elles présentent des formes d'arsenic et des teneurs qui peuvent nuire au bon fonctionnement du milieu naturel. Elles doivent

rester un sujet de préoccupation et de surveillance afin de contribuer à l'amélioration de la qualité du milieu naturel et préserver des ressources en eau potentielles.

Quant au réservoir de sédiments de fond qui sont très enrichis et qui sont transportés vers l'aval du district minier, ils peuvent être considérés comme un stock potentiel d'arsenic qui, par lessivage et perturbation des conditions du milieu, peut facilement être transféré vers la fraction aqueuse. Le potentiel de ce stock et la mobilité de l'arsenic sous sa forme solide dépendent essentiellement de la stabilité des phases porteuses d'arsenic au cours du lessivage. Cette stabilité est très différente selon le type de phases porteuses analysé. L'arsenic peut être considéré comme piégé durablement dans les minéraux primaires hérités, par exemple les sulfures lorsqu'ils sont présents dans les sédiments. En effet, bien que ces minéraux soient considérés comme instables en milieu oxydant et à pH neutre, très peu de grains de sulfures présentent des signes d'altération (pas de zonation ni de texture colloforme n'ont pu être observées). Ainsi, même si ces grains sont les plus concentrés en arsenic, ils seront peu remobilisés dans le contexte hydrologique et chimique de l'Isle amont, au moins à une échelle de temps courte. L'arsenic, piégé dans les oxy-hydroxides de fer et de manganèse, est beaucoup plus biodisponible. En effet, ces minéraux secondaires sont reconnus pour leur très faible stabilité lors de variations physico-chimiques du milieu. Ils peuvent voir leur structure évoluer, ils peuvent aussi se dissoudre et libérer l'arsenic qu'ils contiennent vers la fraction aqueuse. Ce type de phase porteuse est beaucoup moins stable que les sulfures et peut être considéré comme une source potentielle d'arsenic. Enfin, pour les phases alumino-silicatées, une caractérisation plus précise du type de liaison entre l'arsenic et la structure minéralogique est nécessaire pour évaluer leur potentiel de relargage au cours du lessivage auquel ils sont soumis naturellement.

6- CONCLUSIONS

Devant la complexité de ce système où l'arsenic présent dans les eaux superficielles et souterraines provient à la fois des sols environnants, des déchets miniers anciens et récents et des circulations d'eau souterraine le long des fractures du socle, il importe de se doter des instruments de gestion et de décision les plus simples et les plus efficaces possibles. Il faut donc maintenant, en croisant des méthodes de caractérisation et des expérimentations en laboratoire sur les objets représentant les sources potentielles de la pollution arseniée du haut bassin versant de l'Isle à comprendre en le modélisant, l'ensemble du système sols-eau- déchets miniers de cette zone.

BIBLIOGRAPHIE DU LABORATOIRE HYDRASA – LIMOGES SUR LE SUJET

1. Thèses soutenues à l'Université de Limoges portant en partie ou en totalité sur le haut bassin versant de l'Isle

1998 Christophe **ROUSSEL** (Thèse, direction H. Bril 70% et A. Fernandez). Hydrochimie, bilans chimiques et spéciation de As et des métaux (Pb, Zn, Cu) dans les haldes d'une ancienne mine d'or (Cheni, France). (financement : région Limousin)

2001 : Alexandra **COURTIN-NOMADE** (Thèse, direction H. Bril 70 %, et JC Bollinger, LSEE, Limoges). "Mobilité de l'arsenic, liaisons arsenic-fer et spéciation de l'arsenic dans les haldes d'anciennes mines du Massif central français". (financement : PDZR).

2005 : Jérôme **GAUTIER**, (thèse, direction J.P. Floc'h, F. Martin, C. Grosbois) : (financement région Limousin). Caractérisation géochimique et minéralogique de ferrihydrites en contexte minier (District aurifère de Saint-Yrieix-La-Perche, Haute-Vienne, France) : comportement de l'arsenic (financement : région Limousin).

2. Publications internationales (uniquement)

GROSBOIS C., SCHAEFER J., BLANC G. AND BRIL H. – Metal release into rivers induced by sulfide oxidation in a mining-influenced basin : example of the Upper Isle River Basin. Soumis à *Science of the total environment*.

GROSBOIS C., COURTIN-NOMADE A., MARTIN F. AND BRIL H. – Transportation and evolution of trace element bearing phases in bed sediments in a mining- influenced basin : Example of the upper Isle river basin, France. Soumis à *Applied Geochemistry*

GAUTIER J., GROSBOIS C., COURTIN-NOMADE A., FLOC'H J.P., MARTIN F., 2006 - Transformation of natural associated ferrihydrite downstream a remediated mining site. *European Journal of Mineralogy*, in press.

C. ROUSSEL, H. BRIL, A. FERNANDEZ, 2000 - Arsenic speciation : involvement in the evaluation of environmental impact caused by mine wastes. *Journal of Environmental Quality*, 29, 182-188.

C. ROUSSEL, C. NÉEL, H. BRIL, 2000 - Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *The Science of the Total Environment*, 263, 209-219.