

Mobilité et phytotoxicité de l'arsenic dans un sol pollué par une activité ancienne de destruction d'armes chimiques de la première guerre mondiale

Fabienne Battaglia-Brunet, Marina Le Guédard, Nicolas Devau, Hugues Thouin, Catherine Joulian, Pablo Houlemare, Daniel Hube, Mickael Charron, Dominique Breeze, Kirsti Loukola-Ruskeeniemi, et al.

► **To cite this version:**

Fabienne Battaglia-Brunet, Marina Le Guédard, Nicolas Devau, Hugues Thouin, Catherine Joulian, et al.. Mobilité et phytotoxicité de l'arsenic dans un sol pollué par une activité ancienne de destruction d'armes chimiques de la première guerre mondiale. 4es rencontres nationales de la recherche sur les sites et sols pollués, Nov 2019, Montrouge, France. 2019. hal-02364503

HAL Id: hal-02364503

<https://hal-brgm.archives-ouvertes.fr/hal-02364503>

Submitted on 15 Nov 2019

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

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



**Quatrièmes Rencontres nationales
de la Recherche sur les sites et sols pollués**
**26 et 27 novembre 2019, Le Beffroi de Montrouge
(Portes de Paris)**

Candidature pour : Communication orale Communication poster Vidéo de 180s
 Communication poster
avec présentation d'outil

**Mobilité et phytotoxicité de l'arsenic dans un sol pollué par une activité
ancienne de destruction d'armes chimiques de la première guerre
mondiale**

**Fabienne BATTAGLIA-BRUNET¹, Marina LE GUEDARD², Nicolas DEVAU¹, Hugues THOUIN¹,
Catherine JOULIAN¹, Pablo HOULLEMARE¹, Daniel HUBE¹, Mickael CHARRON¹, Dominique
BREEZE¹, Kirsti LOUKOLA-RUSKEENIEMI³, Jennifer HELLAL¹**

¹ : BRGM, 3, avenue C. Guillemin, Orléans, France, f.battaglia@brgm.fr; n.devau@brgm.fr;
h.thouin@brgm.fr; c.joulian@brgm.fr; d.hube@brgm.fr; m.charron@brgm.fr; d.breeze@brgm.fr;
j.hellal@brgm.fr

² : LEB Aquitaine Transfert, Villenave d'Ornon, France, marina.le-guedard@u-bordeaux.fr

³ : Geological Survey of Finland, Espoo, Finland, kirsti.loukola-ruskeeniemi@gtk.fi

* contact : f.battaglia@brgm.fr

Résumé

Certaines terres agricoles ont été enrichies en arsenic par des activités anthropiques, induisant un risque pour la qualité des récoltes et des eaux de surface ou souterraines. Un ancien site de destruction d'armes chimiques converti en terre agricole fait l'objet de recherches dans le cadre du projet Water JPI AgriAs, « Evaluation et gestion de la contamination en arsenic dans les sols agricoles et les eaux ». Ce site comprend à la fois un « point chaud » de pollution, présentant une concentration en As total proche de 1000 ppm, et des zones proches non polluées. Des travaux de laboratoire, à plusieurs échelles, ont permis d'étudier l'influence d'amendements agricoles et de l'état redox des sols sur la mobilité de l'arsenic vers l'eau, sa spéciation et son caractère phytotoxique. Les résultats de ces travaux seront exploités, à l'échelle du projet global, en termes d'amélioration des démarches d'évaluation et de recommandations pour minimiser les risques associés à la présence d'arsenic dans les sols cultivés.

Introduction

L'arsenic (As) et ses composés, en particulier les formes inorganiques AsV et AsIII, sont toxiques et cancérogènes. La population mondiale exposée à des risques liés à la présence d'arsenic dans l'eau potable ou les aliments est estimée à 220 millions de personnes [1]. Dans certaines régions d'Europe, des concentrations élevées en arsenic dans les sols ont été révélées [2], très souvent en lien avec la composition des roches sous-jacentes (fond géochimique). Cependant, dans certains cas, les activités humaines ont contribué à enrichir les sols en arsenic. L'arsenic présent dans des terres agricoles est susceptible d'être transféré dans les récoltes, ou vers l'environnement via les eaux d'infiltration ou de ruissellement. Afin d'acquérir les connaissances nécessaires et d'améliorer la prise en compte et les méthodes d'évaluation du risque associé à la présence d'arsenic dans les sols cultivés, un des objectifs du projet Water JPI AgriAs est de déterminer l'influence des engrais et des conditions d'oxydo-réduction sur la mobilité et la bio-disponibilité de l'arsenic, en lien avec son comportement bio-géochimique.

Matériel et méthodes

Le site d'étude est une ancienne usine de recyclage et destruction d'obus chimiques de la première guerre mondiale, localisée à 25 km de Verdun (Meuse). Après la fin de cette activité industrielle, le site a été reconverti en terre agricole, d'abord comme pâture, puis cultivée (orge, maïs, blé) entre 2002 et 2015. La campagne de prélèvement de sols a été réalisée en mai 2017. Le sol de surface (0-20 cm) a été prélevé à la tarière sous la forme d'un composite de cinq lots sur une zone carrée de 3 m x 3 m. Deux types de sols ont été prélevés, un sol pollué présentant une concentration moyenne de 983 ppm d'As total, et un sol de référence contenant en moyenne 21,8 ppm d'As total. Ces deux sols ont été utilisés pour réaliser différentes expériences visant à déterminer les facteurs susceptibles d'influencer la mobilité et la spéciation de l'arsenic, ainsi que sa biodisponibilité. Les deux lots présentent les caractéristiques d'un sol marno-calcaire (environ 25% de CaCO_3) basique (pH 8,2-8,3).

L'effet d'apports d'engrais sur la mobilité, la spéciation et la phytotoxicité de l'arsenic a été étudié en contexte de sol non saturé en eau par des séries d'essais en batch. La mobilité et la spéciation de l'arsenic dans l'eau percolant à travers le sol (150 g) dans des microcosmes sans plantes, incubés pendant 3 mois, a été étudiée en présence de différents types d'engrais (PK, sulfate d'ammonium et fumier), apportés dans des proportions proches des pratiques agricoles réelles. La phytotoxicité des sols a été évaluée, dans les mêmes conditions de fertilisation, par le test AFNOR XP X 31-233 utilisant la composition foliaire en acides gras de *Lactuca sativa* développée en conditions contrôlées. Des essais complémentaires ont été menés en pots, dans lesquels de l'orge a été planté. Cette expérience a permis d'étudier l'effet de doses croissantes de sulfate d'ammonium, en présence des plantes. En parallèle, des essais de percolation en colonnes (300 mL) de sol saturé en eau additionnée de substrats organiques ont permis d'étudier l'effet des conditions d'oxydo-réduction sur la biogéochimie de l'arsenic.

Résultats et discussion

Les expériences de laboratoire en microcosme ont permis d'évaluer la mobilité de l'arsenic présent dans le site agricole pollué par une ancienne activité de destruction d'armes chimiques. La composition de l'eau utilisée pour arroser les sols dans les microcosmes est proche de celle d'une eau de pluie. Les quantités d'arsenic transférées du sol vers l'eau sont donc proches de celles qui peuvent être mobilisées par la pluie sur le site, au niveau du point chaud de pollution. A chaque arrosage (20 à 25 mL d'eau pour 150 g de sol), la concentration en As total dans l'eau de percolation était comprise entre 2 et 5 mg/L pour le sol pollué, alors qu'elle demeurait toujours inférieure à 5 µg/L pour le sol de référence non pollué. L'arsenic issu du sol pollué est toujours constitué à plus de 99,5% d'AsV. Les quantités totales d'arsenic mobilisés au cours de l'expérience (Figure 1) atteignent des valeurs comprises entre 250 000 et 400 000 ng pour les microcosmes de sol pollué (1A), alors qu'elles demeurent inférieures à 400 ng avec le sol de référence (1C).

L'AsIII mobilisé à partir du sol pollué représente entre 800 et 1000 ng (1B). La spéciation de l'arsenic n'a pas pu être réalisée dans l'eau de percolation des microcosmes de sol non pollué (car les concentrations en As total étaient trop faibles). Cependant, les données disponibles indiquent que le flux d'AsIII issu du sol pollué non saturé est supérieur au flux d'As total provenant du sol de référence. L'AsIII étant plus mobile et plus toxique que l'AsV, cette donnée est donc importante en termes de potentielle toxicité, et d'impact environnemental.

Les différents amendements agricoles, apportés suivant des doses comparables à celles des réelles pratiques agricoles sur le site, n'ont pas d'impact significatif sur la spéciation et sur la mobilisation de l'arsenic. Cependant, une tendance est observée au niveau des données d'arsenic total (Figure 1A et 1C) : l'amendement de sulfate d'ammonium semble réduire légèrement la mobilité de l'arsenic, aussi bien dans le sol pollué que dans le sol de référence.

Le test réalisé en pots avec *Lactuca sativa* permet d'évaluer la phytotoxicité, donc indirectement la biodisponibilité, pour les plantes de l'arsenic dans les sols prélevés sur le site de Verdun. L'index Omega-3 est sensiblement plus faible dans les feuilles de Laitues cultivées sur le sol pollué que dans celles des laitues cultivées sur le sol de référence (Figure 2). Sur le sol non pollué, l'index Omega-3 n'est pas influencé par l'apport d'engrais. Par contre, sur le sol pollué, l'apport de sulfate d'ammonium induit une augmentation significative de l'index Omega-3, traduisant une diminution de la phytotoxicité.

L'expérience réalisée en pot et en présence d'orge a permis de tester l'effet de trois doses de sulfate d'ammonium sur la mobilité de l'arsenic : un apport équivalent aux pratiques agricoles réelles, dix fois et cent fois cette dose. Deux fertilisations ont été effectuées, la première 3 semaines après semis et la seconde un mois plus tard. Les résultats de tests de lixiviation réalisés sur des prélèvements de sol montrent une diminution significative, de 30 à 40%, de la mobilité de l'arsenic quand la dose de sulfate d'ammonium est 100 fois supérieure à la dose généralement appliquée sur site.

Les mécanismes impliqués dans ce phénomène restent à préciser. L'AsV demeure l'espèce arséniée largement majoritaire (99% ou plus), aussi bien dans le sol que dans les solutions de percolation ou de lixiviation.

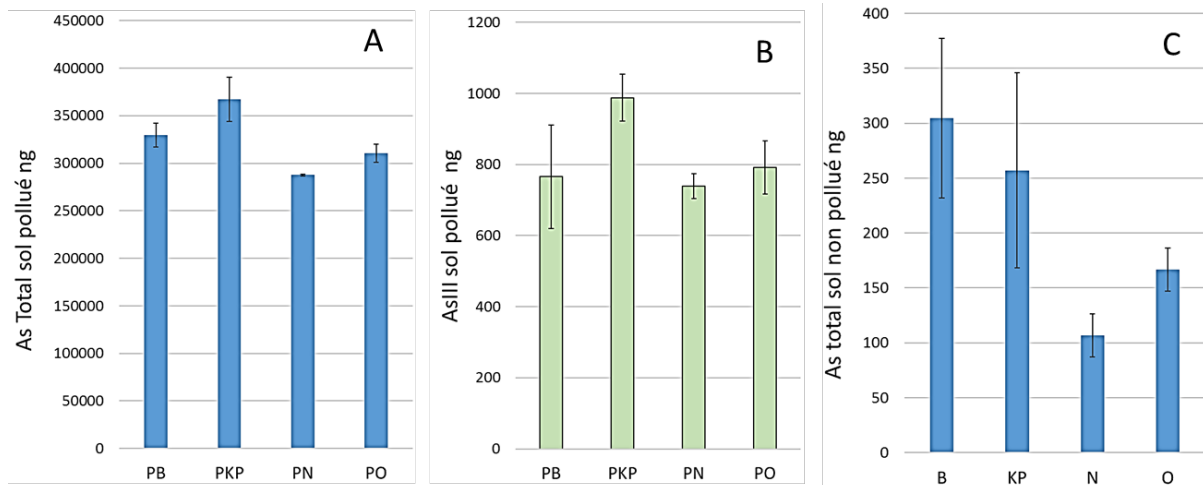


Figure 1. Quantités d'arsenic mobilisées par microcosme (150 g de sol). A : sol pollué, As total. B : sol pollué, AsIII. C: sol non pollué, As total. B: essai blanc sans amendement; KP : engrais KP 20/25 ; N : sulfate d'ammonium. O : engrais organique.

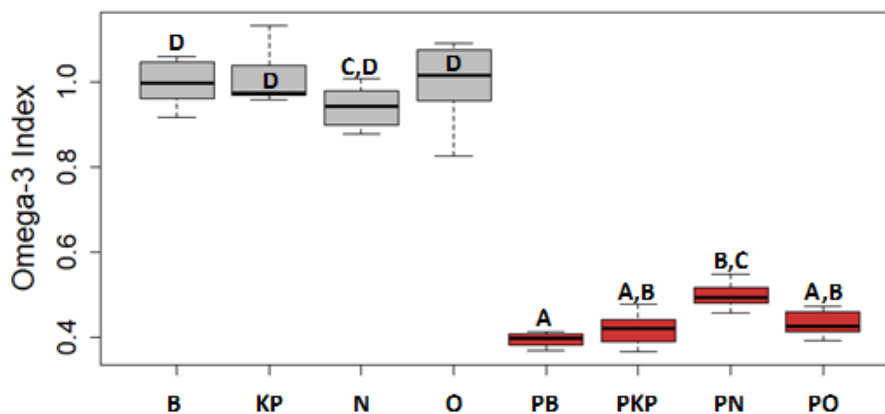


Figure 2. Influence des amendements agricoles sur la phytotoxicité des sols pollués par l'arsenic. Gris : sol non pollué. Rouge (P) : sol pollué. B: essai blanc sans amendement; KP : engrais KP 20/25 ; N : sulfate d'ammonium. O : engrais organique.

Conclusions et perspectives

L'expérience réalisée en pot et en présence d'orge a permis de tester l'effet de trois doses de sulfate d'ammonium sur la mobilité de l'arsenic : un apport équivalent aux pratiques agricoles réelles, dix fois et cent fois cette dose. Deux fertilisations ont été effectuées, la première 3 semaines après semis et la seconde un mois plus tard. Les résultats de tests de lixiviation réalisés sur des prélèvements de sol montrent une diminution significative, de 30 à 40%, de la mobilité de l'arsenic quand la dose de sulfate d'ammonium est 100 fois supérieure à la dose généralement appliquée sur site. Les mécanismes impliqués dans ce phénomène restent à préciser. L'AsV demeure l'espèce arsénisée largement majoritaire (99% ou plus), aussi bien dans le sol que dans les solutions de percolation ou de lixiviation.

Les apports d'amendements agricoles ne sont pas les seuls événements susceptibles d'influencer la mobilité et la toxicité de l'arsenic. Lors de fortes précipitations, un sol agricole peut se trouver dans des conditions de saturation en eau complète pendant plusieurs jours. Il est donc important de déterminer l'impact de ces périodes de saturation sur la spéciation et la mobilité de l'arsenic. Les essais réalisés en colonnes de sol pollué de Verdun saturé en eau, avec apport de substrats organiques, ont montré que la concentration en arsenic dans l'eau de percolation atteint des valeurs proches de 30 mg/L. Dans ces conditions, la proportion de AsIII est beaucoup plus importante et devient l'espèce majoritaire. La saturation et l'apport de substrat organique combinés ont eu pour effet d'établir des conditions réductrices favorables à la bio-réduction et à la mobilisation de l'arsenic présent dans le sol.

L'établissement de conditions réductrices, correspondant à des apports organiques combinés à de fortes précipitations, pourraient induire une augmentation significative de la mobilité de l'arsenic. En revanche, les résultats obtenus en conditions de sol non saturé suggèrent que les apports azotés de type sulfate d'ammonium (un des amendements agricoles les plus appliqués sur le site) pourraient avoir eu pour effet de diminuer la mobilité de l'arsenic et la phytotoxicité du sol, calcaire et basique, du site de Verdun. Les résultats de l'ensemble de ces expériences, comprenant des caractérisations complémentaires des phases solides et de l'eau, seront intégrés à une démarche de modélisation du comportement de l'arsenic dans un sol agricole pollué. Ils pourront contribuer à une amélioration des méthodes d'évaluation des risques, et représentent une expérience potentiellement utile pour l'identification et la quantification des flux d'arsenic sur les autres anciens sites de destruction d'armes chimiques.

Références

[1] Naujokas, MF, Anderson, B, Ahsan, H et al. (2013). The broad scope of health effects from chronic arsenic exposure: update on a worldwide public health problem. *Environmental Health Perspectives* 121, 295–302

[2] Tarvainen, T., Albanese, S., Birke, M., Ponavic, M., Reimann, C. & the GEMAS Project Team (2013). Arsenic in agricultural and grazing land soils of Europe. *Applied Geochemistry* 28, 2 – 10.

Remerciements

Le projet AgriAs est co-financé par l'UE et l'Academy of Finland, L'Agence Nationale de la Recherche, la Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft and Forskningsrådet FORMAS, dans le cadre de l'ERA-NET Cofund WaterWorks2015 Call. Cet ERA-NET fait partie intégrale des activités de recherche collaboratives "2016 Joint Activities » développées par le « Water Challenges for a Changing World Joint Programme Initiative (Water JPI) ».