

*Caractérisation d'une contamination des eaux
par l'arsenic : exemples d'Auzon et d'Auzelles
(Auvergne)*

Etude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 2000-EAU-713

novembre 2001
BRGM/RP-50737-FR



*Caractérisation d'une contamination des eaux
par l'arsenic : exemples d'Auzon et d'Auzelles
(Auvergne)*

Etude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 2000-EAU-713

B. Sanjuan, C. Crouzet, M. Brach

novembre 2001
BRGM/RP-50737-FR



Mots-clés : Auvergne, Usine désaffectée, Auzon, Auzelles, Contamination, Eau, Arsenic, Arséno-pyrite, Analyses chimiques, Isotopes, Spéciation.

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

Sanjuan B., Crouzet C., Brach M. (2001) - Caractérisation d'une contamination des eaux par l'arsenic : exemples d'Auzon et d'Auzelles (Auvergne). RP-50737-FR, 46 p., 6 fig., 10 tabl.

© BRGM, 2001, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM

Synthèse

La contamination des eaux naturelles par des éléments tels que l'arsenic suscite une prise de conscience croissante quant aux effets de ces perturbations sur la santé humaine. L'objectif de cette étude est de présenter les principaux résultats obtenus sur les deux sites de contamination en arsenic sélectionnés, dans le cadre de la fiche de Service public 2000-EAU-713, pour tester et valider une approche méthodologique, qui permette de caractériser au mieux et de façon systématique une contamination des eaux par l'arsenic. Cette approche multidisciplinaire, qui doit faire appel à des travaux en géologie, hydrogéologie et géochimie et, qui bénéficie de la propre expérience du BRGM, est indispensable pour orienter les actions à mener contre la contamination.

Le premier site, la zone de l'ancienne usine désaffectée d'Auzon, située dans le département de la Haute-Loire (43) et qui produisait des composés arséniés à partir de minéraux de sulfures de fer (pyrites, arséno-pyrites), est affecté par une contamination dont l'origine industrielle est relativement évidente. Dans le deuxième site, la région d'Auzelles, située dans le département du Puy-de-Dôme (63), la contamination, bien qu'inconnue, serait plutôt d'origine naturelle. Ces deux sites ont été sélectionnés en concertation avec le SGR Auvergne. Pour chacun des sites, une campagne de prélèvements d'eaux et de mesures géochimiques in situ a été menée. Pendant la campagne de septembre 2000, dix échantillons d'eau ont été prélevés sur le site d'Auzon et pendant celle d'octobre, huit dans la région d'Auzelles. Des séparations As(III)/As(V) ont été réalisées sur le terrain afin de déterminer la spéciation de cet élément.

Les analyses chimiques et isotopiques des eaux montrent, sur le site d'Auzon, que ces eaux, bicarbonatées calciques et riches en CO₂, qui interagissent avec des formations sédimentaires, sont d'origine météorique, superficielles et récentes. Les calculs de saturation effectués au moyen du code géochimique EQ3NR indiquent que ces eaux ont de très faibles degrés d'interaction avec l'ensemble des minéraux qu'elles rencontrent (sous-saturation, en règle générale). L'existence de relations linéaires significatives entre les concentrations de nombreuses espèces (sodium, potassium, calcium, magnésium, bicarbonates, sulfates, bore, strontium) et celles des chlorures suggère que les eaux des piézomètres sont affectées par un processus de mélange entre eau de formation et eau de pluie, dans des proportions variables.

Il apparaît que la contamination en As des eaux (jusqu'à 2 mg/l) proviendrait essentiellement d'un processus d'oxydation d'arséno-pyrite (FeAsS), minéral de sulfure de fer et d'arsenic (voir de pyrite riche en As) ou de réalgar (AsS), minéral de sulfure d'arsenic, qui enrichissent la solution en sulfates et en arsenic et tendent à l'acidifier. L'oxydation d'arséno-pyrite est en bon accord avec l'historique du site et les observations minéralogiques, qui avaient été effectuées précédemment, à partir desquelles une étroite association entre Fe et As avait été observée. La signature isotopique du soufre-34 des sulfates suggère plutôt une origine secondaire de ce minéral. Les calculs de saturation indiquent que la plupart des eaux prélevées dans les

piézomètres sont à l'équilibre avec la barytine (BaSO_4), qui précipite à la suite de l'oxydation de l'arséno-pyrite.

Sur le site d'Auzelles, la contamination des eaux en arsenic, bien que beaucoup plus faible que sur le premier site, est relativement importante (jusqu'à $140 \mu\text{g}/\text{l}$ en solution). Les compositions chimiques et isotopiques des eaux étudiées sont semblables. Elles sont caractéristiques d'eaux d'origine météorique, très superficielles et récentes, circulant en milieu granitique. La particularité de ces eaux est leur très faible minéralisation et valeur de pH (comprise entre 5,1 et 5,5). Ces faibles valeurs de pH sont associées à des valeurs de pressions partielles de CO_2 relativement élevées (entre 25 et 60 mbar). La faible minéralisation de ces eaux ainsi que des calculs de saturation réalisés au moyen du code EQ3NR indiquent une faible interaction de ces eaux avec les roches encaissantes.

Les sulfates ainsi que l'arsenic dissous, tout comme pour les eaux du site d'Auzon, semblent être contrôlés par un minéral arsénio-sulfuré du type FeAsS ou AsS . Etant donné la prédominance de As(V) en solution et le caractère superficiel des eaux, il peut être conclu que cette contamination est plutôt causée par un processus d'origine superficielle. Tout ceci est en bon accord avec la description, par le passé, d'arséno-pyrite superficielle, près du site. Néanmoins, la présence de ce minéral sur le site demanderait à être confirmée par des études minéralogiques et chimiques des sols et des roches de ce site. La signature isotopique du soufre des sulfates dissous suggère que cette espèce provient plutôt de l'oxydation de sulfures d'origine secondaire.

Sur les deux sites, la prédominance de la forme As(V) rend, dans une certaine mesure, la pollution moins dangereuse pour la santé humaine, cette forme étant l'une des moins toxiques. A l'issue de cette étude, il apparaît que la contamination en arsenic des eaux naturelles par des processus d'oxydation de sulfures de fer et/ou d'arsenic est relativement fréquente. Ce type de contamination peut aboutir à des concentrations en arsenic en solution importantes.

Cette étude ainsi que celle effectuée dans le Sundgau, en Alsace (Sanjuan *et al.*, 1997), a permis de montrer qu'une approche multidisciplinaire aussi détaillée et systématique que possible, qui intègre, à la fois, la caractérisation des roches environnantes et celle des eaux contaminées, est, le plus souvent, indispensable pour déterminer l'origine de la contamination, qu'elle soit naturelle ou anthropique. En effet, des processus, tels que les mélanges entre eaux et/ou les réactions d'oxydo-réduction concernant l'arsenic et les minéraux sulfurés associés, sont des phénomènes complexes, qui peuvent poser de nombreux problèmes au cours de la phase d'interprétation et rendre cette tâche très difficile. L'origine thermique de l'arsenic en solution ou sa libération à partir de la réduction d'hydroxydes de fer sont aussi des processus, qui peuvent être caractérisés par un tel type d'approche.

Cette approche, qui peut s'appliquer sur tout autre site contaminé, comprend :

- une phase de sélection des échantillons de roche et d'eau suivant des critères géologiques, hydrogéologiques et géochimiques ;

- une campagne d'échantillonnage et de mesures physico-chimiques sur site adaptée ;
- un choix approprié des analyses minéralogiques, chimiques et isotopiques à faire ;
- une phase d'interprétation des résultats, qui doit s'appuyer sur la modélisation des processus d'interaction eau-roche.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Contexte géologique et hydrogéologique	11
2.1. Site d'Auzon.....	11
2.2. Site d'Auzelles.....	11
3. Prélèvements et mesures géochimiques in situ	13
3.1. Campagne de prélèvements d'échantillons d'eau.....	13
3.1.1. Site d'Auzon.....	13
3.1.2. Site d'Auzelles.....	13
3.2. Mesures géochimiques in situ	16
4. Analyses chimiques et isotopiques des eaux	19
4.1. Analyses chimiques	19
4.2. Analyses des concentrations d'arsenic et spéciation	26
4.3. Analyses isotopiques	27
5. Interprétation des résultats	29
5.1. Caractéristiques chimiques et origine des eaux.....	29
5.1.1. Site d'Auzon.....	29
5.1.2. Site d'Auzelles.....	35
5.2. Origine de l'arsenic	37
6. Conclusion	43
Bibliographie	45

Liste des figures

Fig. 1 - Carte de localisation des points de prélèvement d'eau sur le site d'Auzon (vieille usine désaffectée)	14
Fig. 2 - Carte de localisation des points de prélèvement d'eau sur le site d'Auzelles (émergences des sources)	15
Fig. 3a - Teneurs isotopiques en deutérium en fonction de celles en oxygène-18.....	32
Fig. 3b - Teneurs isotopiques en deutérium en fonction des concentrations en chlorure	32
Fig. 3c - Teneurs isotopiques en oxygène-18 en fonction des concentrations en chlorure	32
Fig. 4 - Concentrations en sodium, potassium, calcium, magnésium, bicarbonates et sulfates en fonction de celles en chlorure (Site d'Auzon).	33
Fig. 5 - Concentrations en bore, strontium, arsenic et baryum en fonction de celles en chlorure (Site d'Auzon).....	34
Fig. 6 - Valeur du logarithme du produit [activité (SO ₄) x activité (H ₂ AsO ₄) x 10 ^{-3pH}] pour les échantillons d'eau prélevés sur les sites d'Auzon, d'Auzelles et au cours d'études précédentes	39

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Coordonnées des sources captées d'Auzelles	12
Tabl. 2 - Prélèvements et conditionnements des échantillons d'eau sur les sites d'Auzon et d'Auzelles	16
Tabl. 3 - Résultats des mesures sur site, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzon (campagne de septembre 2000).....	17
Tabl. 4 - Résultats des mesures sur site, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzelles (campagne d'octobre 2000)	18
Tabl. 5 - Techniques analytiques utilisées.....	19
Tabl. 6 - Résultats des analyses chimiques et isotopiques, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzon (campagne de septembre 2000).....	20
Tabl. 7 - Résultats des analyses chimiques et isotopiques, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzelles (campagne d'octobre 2000).....	23
Tabl. 8 - Calculs des indices de saturation (IS) des échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzon vis-à-vis de quelques minéraux, réalisés au moyen du code géochimique EQ3NR.....	30
Tabl. 9- Calculs des indices de saturation (IS) des échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzelles vis-à-vis de quelques minéraux, réalisés au moyen du code géochimique EQ3NR.....	36
Tabl. 10 - Calculs des indices de saturation (IS) des échantillons d'eau provenant d'une étude antérieure (Sanjuan <i>et al.</i> , 1997) vis-à-vis de quelques minéraux, réalisés au moyen du code géochimique EQ3NR.....	40

1. Introduction

La contamination des eaux naturelles par des éléments tels que l'arsenic suscite une prise de conscience croissante quant aux effets de ces perturbations sur la santé humaine. L'arsenic est connu comme poison en toxicité aigüe mais son caractère cancérigène à long terme a également été mis en évidence. Plusieurs cas d'études de contamination d'origine naturelle ou anthropique d'eau potable par l'arsenic peuvent être recensés en France et dans le reste du monde. Dans certaines collectivités locales françaises, les teneurs en arsenic des eaux sont comprises entre 10 et 50 µg/l. Le passage de la norme de potabilité actuelle (50 µg/l) à celle projetée dans les directives européennes (10 µg/l) devra probablement être accompagné d'une série d'actions à mener par ces collectivités. Par ailleurs, la toxicité de l'arsenic en solution et le traitement de ces eaux sont fortement dépendants de la spéciation de cet élément.

L'objectif de cette étude est de présenter et de discuter les principaux résultats obtenus sur les deux sites de contamination en arsenic sélectionnés, dans le cadre de la fiche de Service public 2000-EAU-713, pour tester et valider une approche méthodologique, qui permette de caractériser au mieux et de façon systématique une contamination des eaux par l'arsenic. Cette approche multidisciplinaire, qui doit faire appel à des travaux en géologie, hydrogéologie et géochimie et, qui bénéficie de la propre expérience du BRGM, est indispensable pour orienter les actions à mener contre la contamination.

Le premier site, la zone de l'ancienne usine désaffectée d'Auzon, située dans le département de la Haute-Loire (43) et qui produisait des composés arséniés à partir de minéraux de sulfures de fer (pyrites, arséno-pyrites), est affecté par une contamination dont l'origine industrielle est relativement évidente. Dans le deuxième site, la région d'Auzelles, située dans le département du Puy de Dôme (63), la contamination, bien qu'inconnue, serait plutôt d'origine naturelle. Ces deux sites ont été sélectionnés en concertation avec le SGR Auvergne. Pour chacun des sites, une campagne de prélèvements d'eaux et de mesures géochimiques in situ a été menée. Pendant la campagne de septembre 2000, dix échantillons d'eau ont été prélevés sur le site d'Auzon et pendant celle d'octobre, huit, dans la région d'Auzelles. Des séparations As(III)/As(V) ont été réalisées sur le terrain afin de déterminer la spéciation de cet élément.

Les analyses chimiques et isotopiques des eaux ont été réalisées dans les laboratoires du BRGM (accrédités COFRAC- Essais programme 100, Eaux).

2. Contexte géologique et hydrogéologique

2.1. SITE D'AUZON

Le site dit « Vieille usine » est une friche industrielle classée « site pollué ». Cette usine transformait le mispickel, par grillage, en produits destinés aux traitements phytosanitaires (bouillies métalliques arsénées) et ce, jusqu'à la fin de la seconde guerre mondiale. Laissé en l'état pendant une cinquantaine d'années, le site a fait l'objet d'une étude réalisée par le SGR Auvergne pour estimer l'étendue réelle de l'impact du site sur la nappe et identifier les zones contaminées (BRGM, 2000).

La géologie, l'hydrogéologie du site et la stratigraphie des terrains sont décrites dans l'étude citée ci-dessus.

Le site, développé de part et d'autre du ruisseau Auzon, est situé en Haute-Loire, sur la rive droite de l'Allier, à la confluence de l'Auzon. La plaine alluviale de l'Allier suit une direction de failles majeures NW-SE séparant deux blocs géologiques distincts : à l'ouest, les formations houillères du graben de Brioude Brassac et à l'est, les formations granitiques et gneissiques du Livradois (Goguel, 1964 ; carte géologique détaillée de la France, n°175, feuille de Brioude).

Toute la zone de l'usine a été construite sur un ensemble de terrains rapportés et constitués essentiellement de résidus de grillage, dits remblais, d'épaisseur variant de un à trois mètres, riches en oxydes de fer. Ces remblais reposent sur des alluvions provenant de l'Allier et de l'Auzon et sont constitués principalement de sable argileux noirâtre ou marron, dans la partie supérieure, reposant sur un niveau de sable graveleux. Ces alluvions forment un réservoir aquifère exploité, d'épaisseur moyenne de 7 à 8 m, atteignant jusqu'à 12 m dans les zones de confluence.

2.2. SITE D'AUZELLES

Le site d'Auzelles, dans le département du Puy-de-Dôme, a été retenu du fait des concentrations relativement élevées en arsenic dans des sources d'AEP. Ces zones à teneurs excessives en éléments toxiques ont fait l'objet d'une étude menée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 99-D-653 (BRGM, 1999).

Deux zones, dans la région du Bas Livradois, sur les communes d'Echandelys et de Saint-Eloy-la-Glacière, présentent des anomalies en arsenic sur certains captages jusqu'à 95 et 115 µg/l, respectivement. Ce secteur, situé à l'est de la Limagne d'Allier, est à dominante granitique (Aubert *et al.*, 1982 ; carte géologique de la France, n°718, feuille d'Issoire). Il est peu fourni en minéralisation mais ce sont généralement des sulfures, liés à la mise en place, dans les fractures mylonitisées, de venues siliceuses chaudes. Il s'agit de pyrite, de chalcopyrite, de mispickel (ou arséno-pyrite), ce dernier semblant essentiellement lié aux structures orientées N100°E. Tous ces minéraux sont

mal cristallisés. Des minéraux de ce type ont été trouvés et répertoriés, à proximité d'Auzelles (Houssemaine, 1942 ; Aubert *et al.*, 1982).

Quelques indices de galène argentifère ont fait l'objet d'exploitation active à la fin du siècle dernier, notamment à Sagnes (nord-ouest de Cunhalt) et surtout à Auzelles, où le filon le plus riche (la Molette) a livré 10 000 tonnes de minerai à 60% de plomb, renfermant 700 à 1200 ppm d'argent (Aubert *et al.*, 1982).

Correspondant à la partie occidentale du Livradois, le plateau granitique, lardé de filons et sillonné de fractures, indique une altitude croissant vers l'est, passant de 650 à plus de 1000 m ; il en est de même de la hauteur annuelle des précipitations, qui dépasse 1000 mm dans le secteur d'Echandelys-Fournols, tandis qu'elle n'atteint pas 700 m à Issoire (Aubert *et al.*, 1982).

Les conditions climatiques et la tectonisation ont favorisé la formation d'une frange d'altération superficielle, d'épaisseur variable, arénacée ou à blocailles. Les nombreuses sources, dispersées, à débit unitaire faible, toujours inférieur à 1 l/s, correspondent à un aquifère discontinu s'écoulant à la base de l'arène et dans les diaclases, fissures ou fractures du granite sous-jacent, ou encore à la faveur de zones filoniennes broyées. L'importance de cette ressource ne doit pas être minimisée : le S.I.A.E.P. du Bas-Livradois exploite 30 captages gravitaires fournissant un débit global supérieur à 50 m³/h (Aubert *et al.*, 1982).

Les sources étudiées font partie du réseau de captage en AEP, géré par le S.I.A.E.P. du Bas-Livradois. Elles sont répertoriées dans la Banque de Données du Sous-Sol (BSS) selon les coordonnées présentées dans le tableau 1.

Source	x (km)	y (km)	z (m) +/- 5m
Chabreyrat	694,33	2 063,16	1 035
Pellet	694,15	2 063,17	1 020
Tonnelier	694,24	2 063,07	1 020
Echallier 1	694,22	2 064,41	935
Echallier 2	694,23	2 064,35	945
Echallier 3	694,19	2 064,84	900
Echallier 4	694,17	2 064,59	905
Mauchet Arbre blanc	695,40	2 063,57	995

Tabl. 1 - Coordonnées des sources captées d' Auzelles (N°BSS : 718 8X).

Le granite de Saint-Eloy d'où émergent les trois sources d'Echandelys, est recoupé en partie sommitale par un filon N110, à remplissage de quartz et probablement de sulfures. La zone d'émergence sur la commune de Saint-Eloy La glacière apparaît dans un talweg orienté N10-20, guidé par la grande fracturation du massif du Miodet. Les sources s'étagent à partir du contact entre le granite de Saint-Eloy et l'enclave d'anatexites, au nord, avec une probable conjonction entre la fracturation régionale et la couronne métamorphique autour du granite pour créer ces émergences.

3. Prélèvements et mesures géochimiques in situ

Des contacts préliminaires avec le SGR-Auvergne et la DDASS locale ont permis de sélectionner des points d'eaux (sources, piézomètres, rivières), qui ont été échantillonnés au cours de deux campagnes de prélèvements d'échantillons d'eau et de mesures sur site.

3.1. CAMPAGNE DE PRÉLÈVEMENTS D'ÉCHANTILLONS D'EAU

3.1.1. Site d'Auzon

Afin d'avoir une zone de surveillance relativement large, six points d'eaux, dont quatre piézomètres, ont été échantillonnés entre le 26 et le 28 septembre 2000 (fig. 1) :

- le piézomètre PZ1, en amont de l'usine, sur la rive droite de l'Auzon ;
- le piézomètre PZ2 sur la rive gauche de l'Auzon, à proximité des anciens fours de grillage et hangars de l'usine ;
- les piézomètres PZ3 et PZ4, sur la rive droite de l'Auzon, implantés respectivement sur la plateforme remblayée et en contrebas de ce remblai sur le sol naturel.

Les piézomètres 2, 3 et 4 sont répartis sur des zones contaminées dont la teneur en As varie entre 0,1 et 0,5 %.

Les mesures et prélèvements ont été réalisés sur l'eau avant (échantillon noté A) et après vidange par pompage (échantillon noté B) des piézomètres.

Des prélèvements et mesures sur site ont été effectués dans l'Auzon au niveau du PZ2 et dans l'Allier, en aval de la confluence.

3.1.2. Site d'Auzelles

Les sources Chabreyrat, Pellet et Tonnelier, d'une part, et les sources Echallier et Mauchet Arbre Blanc, d'autre part, sont situées respectivement dans la zone de captage de la commune d'Echandelys et la commune de St Eloy La Glacière (fig. 2).

Les prélèvements et les mesures ont été effectués, dans le cas où cela était possible, à la résurgence, à la sortie du drain de captage ou bien, dans le bassin tampon (environ 1 m³), alimentant les réservoirs de collecte des eaux de diverses provenances. Sur les deux sites, les eaux ont été échantillonnées et conditionnées selon les analyses demandées (tabl. 2).

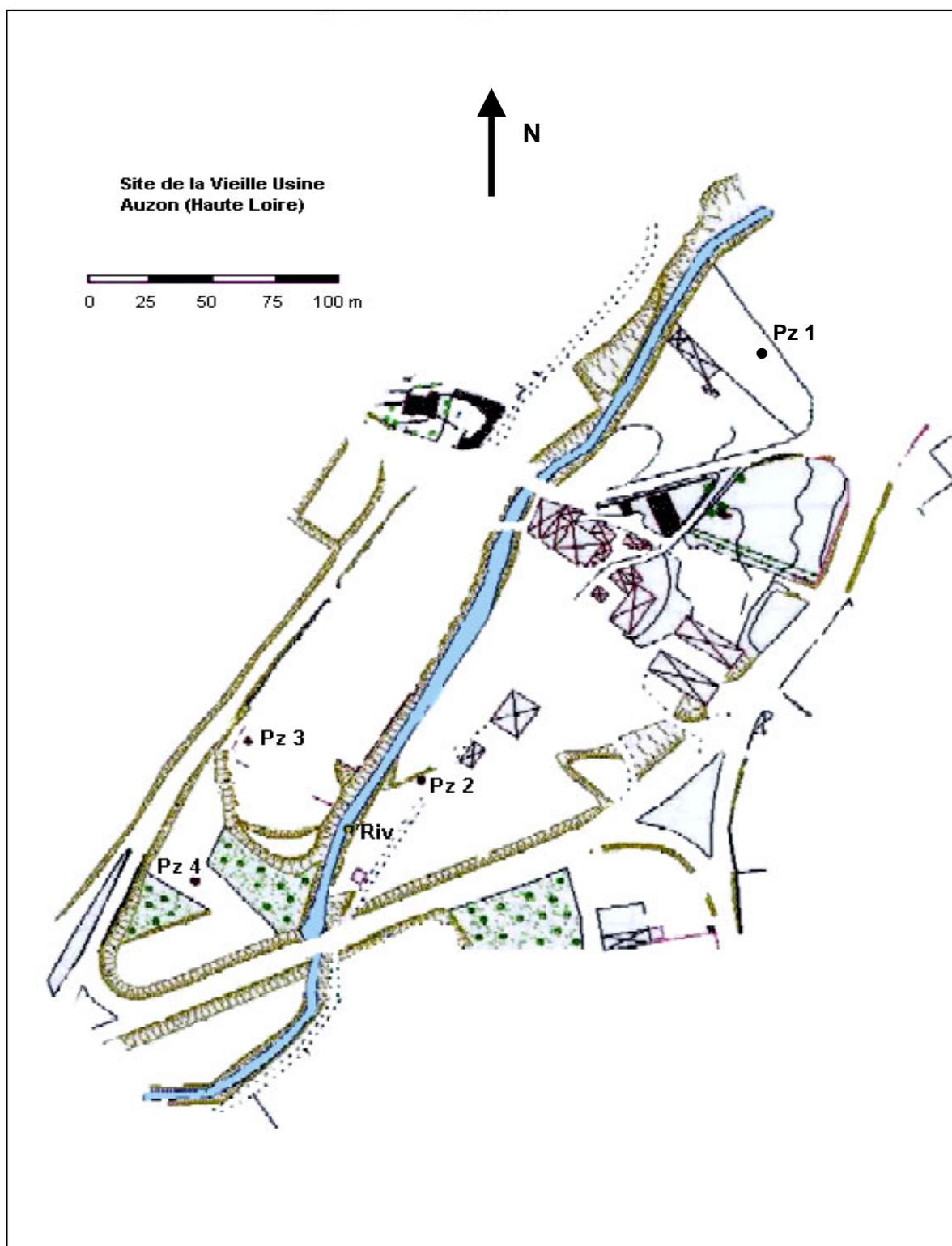


Fig. 1 - Carte de localisation des points de prélèvement d'eau sur le site d'Auzon (vieille usine désaffectée).



Fig. 2 - Carte de localisation des points de prélèvement d'eau sur le site d'Auzelles (émergences des sources).

Analyses	Flaconnage	Quantité prélevée	Conditionnement
Cations majeurs	Fl. PE	100 ml	< 0,45 µm, pH < 2 (HNO ₃)
Anions majeurs et traces	Fl. PE	100 ml	< 0,45 µm
Eléments traces, infratracés	Fl. PE	100 ml	< 0,45 µm, pH < 2 (HNO ₃)
Carbone inorg. et organ.	Fl. Verre	50 ml	< 0,45 µm, pH < 2 (H ₂ SO ₄)
Isotopes ¹⁸ O, ³ H, ² H de l'eau	Fl. PE	1 l	
Isotope ³⁴ S des SO ₄ ²⁻	Fl. PE	2 l	
Séparation As ^{III} /As ^V	Fl. PE	20 ml	< 0,1 µm
Fe (sur site d'Auzon)	Fl. PE	5 ml	< 0,1 µm

Fl. PE : flacon en polyéthylène

Tabl. 2 - Prélèvements et conditionnements des échantillons d'eau sur le site d'Auzon et d'Auzelles.

3.2. MESURES GÉOCHIMIQUES IN SITU

Les mesures de température, conductivité, pH, Eh, oxygène dissous, alcalinité et sulfures ont été réalisées sur le terrain sur les deux sites. Les analyses de fer dans les solutions filtrées à 0,1 µm ont uniquement été effectuées sur le site d'Auzon. Les incertitudes absolues sur les mesures de température et de pH sont respectivement de 0,1°C et 0,05 unités pH. Pour les autres mesures, l'incertitude relative est de l'ordre de 5 %. Les résultats obtenus sur les deux sites sont reportés dans les tableaux 3 et 4.

La séparation As(III)/As(V) a été réalisée sur le terrain sur la fraction filtrée à 0,1 µm. La méthode employée est une technique chromatographique, qui sépare As(III) de As(V) à partir d'une colonne de résine AG1X8 échangeuse d'anions et d'acide chlorhydrique 0,12 M utilisé comme éluant (Ficklin, 1983 ; Criaud et Fouillac, 1986 ; mode opératoire BRGM). Cette méthode a été effectuée sur le terrain afin d'éviter toute perturbation ultérieure aux prélèvements (oxydation de As(III) par l'oxygène de l'air, coprécipitation avec des oxydes de fer). Cette technique ne tient pas compte des complexes organiques d'arsenic qui, s'ils sont présents, se retrouvent essentiellement avec As(III) (Dudermel-Le Cornec, 1992). Dans ce cas, seule la détermination des valeurs des concentrations de As(V) est possible.

Prélèvement				Mesures sur site							Analyses	
Lieu	Identif.	Hauteur piézo m	Date	Heure	T °C	pH	Cond. 20°C µS/cm	O ₂ dissous %	Eh _{brut} mV	Eh _{corr.} mV	Alc. méq/l	Fe _{tot.} mg/l
PZ1		2,45	26/09/00	10h00	17,5	6,36	203	58	317	529	n.d.	n.d.
					17,8	6,51	113	57	317	529	n.d.	n.d.
PZ2	PZ1A PZ1B		26/09/00	16h00	17,6	6,51	177	58	313	525	n.d.	n.d.
					18,0	6,45	98	57	268	480	n.d.	n.d.
		17,9	6,52	103	58	264	476	n.d.	n.d.			
		18,1	6,49	194	54	276	487	0,560	<0,1			
		15,1	6,29	139	42	191	405	0,855	0,3			
		24,6	6,12	370	49	377	584	n.d.	n.d.			
PZ3		2,15	26/09/00	14h00	25,2	6,37	n.d.	59	240	446	n.d.	n.d.
					26,0	6,35	242	53	285	490	n.d.	n.d.
		26,2	6,14	310	47	296	501	n.d.	n.d.			
		23,4	6,00	240	54	282	489	0,941	<0,1			
		15,5	6,05	233	50	344	557	0,881	<0,1			
		20,7	6,33	232	22	229	438	n.d.	n.d.			
PZ4		6,60	27/09/00	16h00	18,4	6,57	215	18	250	461	n.d.	n.d.
					16,3	7,13	208	21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		16,1	7,09	209	12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.			
		16,2	7,07	201	14	n.d.	n.d.	1,650	<0,1			
		14,7	6,24	163	28	180	392	0,807	<0,1			
		17,7	6,17	196	43	349	561	n.d.	n.d.			
Auzon Allier	PZ4A PZ4B		27/09/00	14h00	17,0	6,12	162	39	186	398	n.d.	n.d.
					18,1	6,20	153	46	256	467	n.d.	n.d.
		17,3	6,20	151	39	311	523	n.d.	n.d.			
		16,0	6,17	151	n.d.	324	536	n.d.	n.d.			
		16,6	6,16	151	46	329	542	0,610	<0,1			
		13,2	6,05	157	43	253	468	0,635	<0,1			
	15,4	6,66	124	81	358	572	8	0,745	<0,1			
	17,4	7,73	82	101	340	552	9,9	0,424	<0,1			

n.d. : non déterminé

Tabl. 3 - Résultats des mesures sur site effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzon (campagne de septembre 2000).

Lieu	Nom	Date	T (°C)	Cond. 20°C μS/cm	pH	O ₂ %	O ₂ mg/l	Eh _{brut} mV	Eh _{corr.} mV	Alc. méq/l
Echandélys	Tonnelier	10/10/00	8,4	21,6	5,60	89	10,50	294	544	0,158
	Chabreyrat	10/10/00	8,3	27,3	5,41	80	9,48	274	524	0,144
	Pellet	10/10/00	8,9	30,0	5,51	67	7,80	296	546	0,102
St Eloy La Glacière	Echallier 1	11/10/00	8,4	38,3	5,41	87	9,60	315	565	0,138
	Echallier 2	11/10/00	8,8	46,6	5,55	96	11,05	265	515	0,155
	Echallier 3	11/10/00	8,4	29,0	5,10	92	10,91	214	464	0,107
	Echallier 4	11/10/00	8,9	35,0	5,38	95	11,02	171	421	0,136
Mauchet	Arbre Blanc	11/10/00	8,5	33,0	5,40	100	11,80	269	519	0,153

Tabl. 4 - Résultats des mesures sur site, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzelles (campagne d'octobre 2000).

4. Analyses chimiques et isotopiques des eaux

4.1. ANALYSES CHIMIQUES

Les techniques d'analyse utilisées dans les laboratoires du BRGM (tabl. 5) sont toutes des méthodes couramment utilisées en analyse des eaux (plasma à couplage inductif + spectrométrie de masse : ICP-MS, spectrophotométrie par absorption atomique, chromatographie ionique, colorimétrie, titration, four). Les résultats analytiques obtenus sont reportés dans les tableaux 6 et 7.

Paramètres	Technique analytique	Erreur analytique
<i>Analyses chimiques eaux</i>		
cations majeurs et éléments traces (K, Ca, Mg, SiO ₂ , Sr, Ba, Mn, Li, Al, Fe, B, As, Fe, Cd, Cu, Pb, Zn, Be, Cr, Co, Ni, Ag)	ICP/MS	5 % (majeurs) - 10 % (traces)
anions (Cl, SO ₄ , NO ₃ , NO ₂ , PO ₄ , F)	chromatographie ionique	5 % (majeurs) - 10 % (traces)
alcalinité	titration au HCl (méthode de Gran)	5 %
NH ₄	chromatographie ionique	10 %
Na	Spectr. absorption atomique flamme	5-10 %
As	Spectr. absorption atomique four	10 %
C _{organique} , C _{inorganique}	TOC Shimadzu	5 %
<i>Analyses isotopiques eaux</i>		
oxygène-18 (eau)	spectrométrie en phase gazeuse sur CO ₂ équilibré avec l'eau	0,1 ‰
deutérium (eau)	spectrométrie en phase gazeuse sur H ₂ équilibré avec l'eau	0,8 ‰
tritium (eau)	scintillation liquide après enrichissement électrolytique	1 UT
soufre-34 (sulfates)	spectrométrie en phase gazeuse après transformation BaSO ₄ ---> SO ₂	0,3 ‰

Tabl. 5 - Techniques analytiques utilisées.

Echantillon	Date	Heure	T °C	pH	Eh _{orr.} mV	δ ¹⁸ O ‰	δD ‰	³ H UT	δ ³⁴ S ‰	TDS _{calc.} mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Cl mg/l	Alc. _{mes.} mg/l HCO ₃	Alc. _{est.} mg/l HCO ₃	C _{inorg.} mg/l	C _{org.} mg/l	SO ₄ mg/l	NO ₃ mg/l	SiO ₂ mg/l	B.I. %
PZ1A	26/09/00	10h00	18,1	6,49	487	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	89,7	7,9	2,5	9,8	3,1	8,0	40	37,1	7,87	4,15	13,5	3,6	17,5	-1,76
PZ1B	26/09/00	16h00	15,1	6,29	405	-8,0	-53,7	8	6,5	106,9	9,2	2,4	11,5	3,8	7,7	53	52,6	10,43	2,23	14,0	3,5	17,9	-5,64
PZ2A	26/09/00	14h00	23,4	6,00	489	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	184,0	12,5	4,0	25,8	6,9	14,6	62	59,7	12,20	2,03	47,4	11,1	17,6	-2,09
PZ2B	27/09/00	10h00	15,5	6,05	557	-8,0	-54,0	8	5,0	190,8	13,4	4,1	27,1	7,3	14,7	61	57,4	12,00	2,77	52,6	11,4	17,5	0,32
PZ3A	27/09/00	16h00	16,2	7,07	nd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	200,0	21,0	2,9	19,0	8,4	10,6	111	105,8	21,84	2,58	29,5	0,2	18,7	-0,85
PZ3B	28/09/00	10h00	14,7	6,24	392	-7,9	-53,6	7	5,9	128,8	10,5	3,1	16,5	5,0	11,0	54	51,6	10,62	1,91	25,7	3,5	16,9	1,39
PZ4A	27/09/00	14h00	16,6	6,16	542	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	127,0	10,0	3,0	16,6	5,7	10,8	47	42,1	9,25	3,07	31,5	4,2	17,5	5,22
PZ4B	27/09/00	17h00	13,2	6,05	468	-7,9	-53,3	8	6,8	126,0	10,1	3,0	16,5	5,8	10,6	46	42,4	9,05	1,60	33,2	2,8	16,9	4,94
Riv. Auzon	27/09/00	9h00	15,4	6,66	572	-7,7	-51,8	8	5,0	111,5	9,8	3,0	13,3	4,2	9,6	51	48,2	10,03	1,91	20,1	1,4	15,0	0,76
Allier	27/09/00	11h25	17,4	7,73	552	-7,4	-48,4	9	7,1	63,0	6,5	2,0	6,0	2,7	8,2	33	29,4	6,49	n.d.	5,7	2,5	5,7	-1,89

n.d. : non déterminé

Tabl. 6 - Résultats des analyses chimiques et isotopiques, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzon (campagne de septembre 2000).

Echantillon	Date	Heure	PO ₄ mg/l	NH ₄ mg/l	NO ₂ mg/l	F mg/l	B mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	Li mg/l	Sr mg/l	Ba mg/l	Mn mg/l
PZ1A	26/09/00	10h00	< 0,1	< 0,01	0,01	< 0,1	0,022	< 0,03	< 0,02	< 0,01	0,06	0,055	0,056
PZ1B	26/09/00	16h00	0,1	< 0,01	0,01	0,1	0,026	< 0,03	0,43	< 0,01	0,10	0,074	0,428
PZ2A	26/09/00	14h00	< 0,5	< 0,01	0,02	0,1	0,055	< 0,03	< 0,02	< 0,01	0,12	0,072	< 0,005
PZ2B	27/09/00	10h00	< 0,5	< 0,01	0,02	0,1	0,055	< 0,03	< 0,02	< 0,01	0,12	0,075	< 0,005
PZ3A	27/09/00	16h00	< 0,5	< 0,01	< 0,01	0,3	0,044	< 0,03	< 0,02	0,06	0,24	0,062	1,126
PZ3B	28/09/00	10h00	< 0,5	< 0,01	< 0,01	0,1	0,040	< 0,03	< 0,02	< 0,01	0,09	0,062	0,137
PZ4A	27/09/00	14h00	< 0,5	< 0,01	< 0,01	0,1	0,037	< 0,03	< 0,02	< 0,01	0,08	0,054	< 0,005
PZ4B	27/09/00	17h00	1,4	< 0,01	< 0,01	0,1	0,040	< 0,03	< 0,02	< 0,01	0,08	0,064	0,145
Riv. Auzon	27/09/00	9h00	0,1	< 0,01	0,03	< 0,1	0,033	< 0,03	0,05	< 0,01	0,08	0,061	0,010
Allier	27/09/00	11h25	< 0,1	< 0,01	0,03	< 0,1	0,022	< 0,03	0,08	< 0,01	0,04	0,020	0,007

Tabl. 6 - Résultats des analyses chimiques et isotopiques, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzon (campagne de septembre 2000) (suite).

Echantillon	Date	Heure	As(SAA) 0,45 µm µg/l	As(SAA) 0,1 µm µg/l	As(V) %	As(ICP/MS) µg/l	Ag µg/l	Be µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l
PZ1A	26/09/00	10h00	44	38	100	51	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<2	<5
PZ1B	26/09/00	16h00	152	122	78	183	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<2	<5
PZ2A	26/09/00	14h00	814	726	100	929	<5	<5	<2	<2	<5	3	<5	<2	<5
PZ2B	27/09/00	10h00	782	724	100	861	<5	<5	<2	<2	<5	3	<5	<2	5
PZ3A	27/09/00	16h00	119	113	100	135	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<2	7
PZ3B	28/09/00	10h00	716	694	99	790	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<2	7
PZ4A	27/09/00	14h00	2140	2030	100	2906	<5	<5	6	<2	<5	3	<5	<2	<5
PZ4B	27/09/00	17h00	1995	1820	100	2372	<5	<5	<2	<2	<5	2	<5	<2	<5
Riv. Auzon	27/09/00	9h00	101	102	100	116	<5	<5	5	<2	<5	3	<5	<2	6
Allier	27/09/00	11h25	2,4	2,4	100	<10	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<2	<5

Tabl. 6 - Résultats des analyses chimiques et isotopiques, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzon (campagne de septembre 2000)(fin).

Lieu	Nom	Date	T (°C)	pH	Eh _{corr.} mV	δ ¹⁸ O ‰	δD ‰	³ H UT	δ ³⁴ S ‰	TDS _{calc.} mg/l	Na mg/l	K mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l	Cl mg/l	Alc _{mes.} mg/l HCO ₃	Alc _{est.} mg/l HCO ₃	SO ₄ mg/l	SiO ₂ mg/l	NO ₃ mg/l	B.I. %
Echandélys	Tonnellier	10/10/00	8,4	5,60	544	-9,4	-61,7	7	8,0	22,1	3,9	0,8	1,1	0,3	1,3	15,0	12,3	0,9	20,1	1,5	-4,18
	Chabreyrat	10/10/00	8,3	5,41	524	-8,9	-59,1	8	8,0	21,6	3,9	0,8	1,2	0,3	1,6	15,0	11,9	1,0	18,1	0,9	-0,30
	Pellet	10/10/00	8,9	5,51	546	-9,3	-61,6	5	8,0	19,7	3,6	0,6	1,2	0,3	1,3	13,0	9,6	1,3	19,0	1,8	2,53
St Eloy La Glacière	Echallier 1	11/10/00	8,4	5,41	565	-9,0	-59,4	8	7,6	29,1	3,6	0,7	2,8	0,9	2,0	13,0	10,7	5,1	19,7	3,3	-0,70
	Echallier 2	11/10/00	8,8	5,55	515	-9,1	-60,6	8	7,6	37,2	4,0	1,9	3,5	1,3	2,3	17,0	13,2	4,8	19,3	6,2	4,72
	Echallier 3	11/10/00	8,4	5,10	464	-8,8	-57,8	9	7,3	22,8	3,7	0,6	1,4	0,5	2,2	11,0	8,8	1,3	18,3	4,3	-5,21
	Echallier 4	11/10/00	8,9	5,38	421	-8,8	-57,1	8	7,3	27,9	4,3	0,4	2,8	0,7	2,3	15,0	11,6	2,6	21,1	3,2	9,00
Mauchet	Arbre Blanc	11/10/00	8,5	5,40	519	-9,0	-58,5	8	n.d.	27,1	4,0	0,6	2,4	0,5	2,0	14,0	11,7	1,9	19,8	4,0	-0,54

n.d. : non déterminé

Tabl. 7 - Résultats des analyses chimiques et isotopiques, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzelles (campagne d'octobre 2000).

Lieu	Nom	Date	NO ₂ mg/l	NH ₄ mg/l	PO ₄ mg/l	Al mg/l	Fe mg/l	F mg/l	B mg/l	Li mg/l	Sr mg/l
Echandélys	Tonnelier	10/10/00	< 0,01	< 0,1	< 0,5	< 0,03	< 0,02	< 0,1	< 0,02	< 0,01	0,01
	Chabreyrat	10/10/00	< 0,01	< 0,1	< 0,5	< 0,03	< 0,02	< 0,1	< 0,02	< 0,01	0,01
	Pellet	10/10/00	< 0,01	< 0,1	< 0,5	< 0,03	< 0,02	< 0,1	< 0,02	< 0,01	0,01
St Eloy La Glacière	Echallier 1	11/10/00	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,03	< 0,02	< 0,1	< 0,02	< 0,01	0,03
	Echallier 2	11/10/00	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,03	< 0,02	< 0,1	< 0,02	< 0,01	0,04
	Echallier 3	11/10/00	< 0,01	< 0,1	< 0,5	< 0,03	< 0,02	< 0,1	< 0,02	< 0,01	0,01
	Echallier 4	11/10/00	< 0,01	< 0,1	< 0,5	0,05	0,05	< 0,1	< 0,02	< 0,01	0,02
Mauchet	Arbre Blanc	11/10/00	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,03	< 0,02	< 0,1	< 0,02	< 0,01	0,02

Tabl. 7 - Résultats des analyses chimiques et isotopiques, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzelles (campagne d'octobre 2000)(suite).

Lieu	Nom	Date	As(SAA) <0,45 µm µg/l	As(SAA) <0,1 µm µg/l	As(V) %	As(ICP/MS) µg/l	Ag µg/l	Ba µg/l	Be µg/l	Cd µg/l	Co µg/l	Cr µg/l	Cu µg/l	Mn µg/l	Ni µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l
Echandélys	Tonnefier	10/10/00	105	104	100	109	<5	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<5	<2	30
	Chabreyrat	10/10/00	97	98	100	106	<5	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<5	<2	27
	Pellet	10/10/00	125	127	100	137	<5	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<5	<2	24
St Eloy La Glacière	Echallier 1	11/10/00	11	10	100	16	<5	7	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<5	<2	<5
	Echallier 2	11/10/00	11	13	70	22	<5	18	<5	2	<2	<5	<2	<5	<5	<2	5
	Echallier 3	11/10/00	103	106	100	122	<5	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<5	<2	36
	Echallier 4	11/10/00	42	49	100	57	<5	7	<5	<2	<2	<5	<2	7	<5	<2	25
Mauchet	Arbre Blanc	11/10/00	15	15	100	20	<5	<5	<5	<2	<2	<5	<2	<5	<5	<2	43

Tabl. 7 - Résultats des analyses chimiques et isotopiques, effectuées sur les échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzelles (campagne d'octobre 2000) (fin).

Les alcalinités ont été mesurées sur site et au laboratoire. Etant donné l'incertitude analytique (5 %) et la faible minéralisation de ces eaux, on peut considérer que les valeurs obtenues sont concordantes (tabl. 3, 4, 6 et 7). Néanmoins, pour chaque échantillon d'eau, c'est la moyenne des deux valeurs (Alc_{est} dans les tableaux 6 et 7), qui a été considérée comme représentative de l'eau prélevée, car elle permettait de minimiser la valeur de la balance ionique. Les valeurs de ce paramètre, qui dépassent rarement les 5 % (tabl. 6 et 7), sont un indicateur de la bonne qualité des analyses des espèces majeures.

Sur le site d'Auzon, les valeurs moyennes d'alcalinité sont également en bon accord avec les concentrations analysées en carbone inorganique (tabl. 6), ce qui suggère, vu les compositions chimiques des eaux, que l'alcalinité est essentiellement représentée par la concentration en bicarbonates (HCO_3). Ce paramètre semble être indépendant de la concentration en carbone organique dissous, qui, pourtant, n'est pas toujours négligeable face à la concentration en carbone inorganique (tabl. 6).

Pour les échantillons d'eau d'Auzon, le fer a été dosé à la fois sur le terrain ($< 0,1\mu m$) et au laboratoire ($< 0,45\mu m$). Les résultats obtenus sont en bon accord (tabl. 3 et 6).

4.2. ANALYSES DES CONCENTRATIONS D'ARSENIC ET SPÉCIATION

Les différentes fractions d'arsenic résultant du traitement de séparation réalisé sur le terrain (As(III) et As(V)) ont été analysées par spectrophotométrie d'absorption atomique four. La bonne concordance de la somme As(III)+As(V) avec la concentration de As total a permis de valider ces données analytiques.

Des analyses d'arsenic total en solution ont également été réalisées par ICP/MS (tabl. 6 et 7). La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes analytiques indique des valeurs semblables pour les faibles à moyennes concentrations tandis qu'un écart relativement important, supérieur à l'incertitude analytique admise, est constaté pour les concentrations les plus élevées. Cet écart demande des travaux de recherche complémentaires. En l'absence de ces travaux, ce sont les résultats analytiques obtenus par absorption atomique qui ont été sélectionnés pour interpréter les données. Des comparaisons entre données obtenues sur échantillons d'eau filtrés à 0,45 et 0,1 μm montrent qu'il existe très peu de différence entre elles (tabl. 6 et 7).

Pour la majorité des eaux, les résultats analytiques indiquent que l'arsenic est sous sa forme As(V), ce qui semble en bon accord avec le contexte et les valeurs obtenues pour le potentiel d'oxydo-réduction et la concentration en oxygène dissous. Etant donné les résultats obtenus, As(III) n'a pas été analysé par polarographie.

4.3. ANALYSES ISOTOPIQUES

Les techniques d'analyses utilisées sont reportées dans le tableau 5. Les analyses isotopiques de deutérium, d'oxygène-18 et de soufre-34 des sulfates dissous ont été réalisées sur 6 échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzon et sur tous les échantillons prélevés sur le site d'Auzelles (sauf Arbre Blanc, en soufre-34). Comme la quantité d'eau prélevée par échantillon à Auzelles était insuffisante pour effectuer l'analyse du soufre-34 (concentrations en sulfate dissous très faibles), l'eau de plusieurs échantillons a été regroupée de la façon suivante : Tonnelier-Chabreyrat-Pellet, Echallier 1 et 2, Echallier 3 et 4. Tous les résultats sont présentés dans les tableaux 6 et 7.

5. Interprétation des résultats

5.1. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET ORIGINE DES EAUX

5.1.1. Site d'Auzon

Les valeurs de conductivité, confirmées par les résultats des analyses chimiques et des TDS calculés (tabl. 3 et 6), indiquent des minéralisations faibles à moyennes des eaux étudiées. A l'exception du piézomètre PZ3, où l'eau indique des pH pouvant aller jusqu'à 7,13, les valeurs de pH mesurées sur les eaux des autres piézomètres oscillent entre 6,0 et 6,5 (tabl. 3), ce qui leur donne un caractère légèrement acide.

Les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) sont présentées en données brutes et en données corrigées du potentiel d'électrode (tabl. 3). Ce paramètre est plutôt reporté à titre indicatif car l'équilibre rédox n'est pas atteint dans les eaux naturelles. Il en résulte que la notion même de Eh a peu de sens dans ces solutions (Michard, 1989). Le plus souvent, les potentiels mesurés dans ces eaux sont des potentiels mixtes causés par la présence de plusieurs couples rédox. A partir des données mesurées (Eh > 400 mV), on peut noter que les eaux présentent plutôt un caractère oxydant, ce qui est en bon accord avec les concentrations en oxygène dissous observées (tabl. 3).

Le calcul de la pression partielle de CO₂ à partir des valeurs de pH et d'alcalinité (tabl. 8) indique que les valeurs de ce paramètre sont très supérieures à la pression partielle de CO₂ à l'équilibre avec l'atmosphère (de l'ordre de 0,32 mbar). La présence de sulfures (utilisation d'acétate de cadmium) n'a été détectée dans aucun piézomètre.

Les analyses chimiques des eaux montrent, à Auzon, que toutes les eaux sont bicarbonatées calco-sodiques, ce qui est caractéristique d'eaux superficielles interagissant avec des formations sédimentaires, qui acquièrent l'essentiel de leur salinité par dissolution de carbonates. Néanmoins, les calculs de saturation effectués au moyen du code géochimique EQ3NR (Wolery, 1995 ; tabl. 8) indiquent que ces eaux ont de très faibles degrés d'interaction avec l'ensemble des minéraux qu'elles rencontrent (sous-saturation, en règle générale). La silice dissoute semble être contrôlée par la calcédoine ou la cristobalite.

Les calculs de saturation effectués pour des minéraux pour lesquels la valeur du Eh est nécessaire (sulfures, oxydes et hydroxydes de fer) sont à considérer avec beaucoup de précaution car la valeur de Eh utilisée a été celle mesurée sur site et n'est pas forcément celle de l'équilibre rédox de l'eau vis-à-vis du minéral en question. De plus, la majorité des concentrations en fer, inférieures au seuil de détection, ne permet pas de faire des calculs de saturation précis pour les minéraux contenant cet élément.

Caractérisation d'une contamination des eaux par l'arsenic : Auzon et Auzelles

Echantillon	PZ1A	PZ1B	PZ2A	PZ3A	PZ3B	PZ4A	Allier
Date	26/09/01	26/09/00	26/09/00	27/09/00	28/09/00	27/09/00	27/09/00
T (°C)	18,1	15,1	23,4	16,2	14,7	16,6	17,4
pH	6,49	6,29	6,00	7,07	6,24	6,16	7,73
Eh (mV)	487	405	489	392	392	542	552
HCO ₃ (mg/l)	37,1	52,6	59,7	106	51,6	42,1	29,4
SO ₄ (mg/l)	13,5	14,0	47,4	29,5	25,7	31,5	5,7
Ba (mg/l)	0,055	0,074	0,072	0,062	0,062	0,054	0,020
Sr (mg/l)	0,060	0,100	0,120	0,240	0,090	0,080	0,040
Fe (mg/l)	< 0,02	0,43	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,08
As _{tot} (mg/l)	38	122	726	113	694	2030	2,4
Formes As prédominantes	63% H ₂ AsO ₄ ⁻ 37% HAsO ₄ ⁻	73% H ₂ AsO ₄ ⁻ 27% HAsO ₄ ⁻	83% H ₂ AsO ₄ ⁻ 17% HAsO ₄ ⁻	70% HAsO ₄ ⁻ 30% H ₂ AsO ₄ ⁻	75% H ₂ AsO ₄ ⁻ 25% HAsO ₄ ⁻	78% H ₂ AsO ₄ ⁻ 22% HAsO ₄ ⁻	91% HAsO ₄ ⁻ 9% H ₂ AsO ₄ ⁻
P _{CO2} (mbar)	11,2	24,0	58,4	8,0	26,1	26,2	0,51
IS Anhydrite	-3,41	-3,36	-2,49	-2,89	-2,98	-2,88	-3,97
IS Aragonite	-2,54	-2,57	-2,38	-1,29	-2,50	-2,64	-1,61
IS Arsenic	-52,76	-44,00	-48,29	-47,94	-41,81	-53,83	-67,92
IS Arsenolite	-40,12	-32,04	-34,54	-36,69	-29,29	-38,33	-56,14
IS Arsénopyrite	-157,18	-132,50	-146,25	-143,83	-129,26	-163,40	-195,52
IS As ₂ O ₅	-28,32	-26,84	-24,45	-29,24	-25,22	-24,06	-34,89
IS As ₄ O ₆ (cubi)	-80,14	-63,97	-69,00	-73,29	-58,47	-76,56	-112,19
IS As ₄ O ₆ (mono)	-79,89	-63,73	-68,73	-73,04	-58,23	-76,31	-111,94
IS Barytine	-0,34 (sat.)	-0,15 (sat.)	0,14 (sat.)	0,01 (sat.)	0,02 (sat.)	0,01 (sat.)	-1,11
IS Calcédoine	0,33 (sat.)	0,41	0,23 (sat.)	0,40	0,40	0,37 (sat.)	-0,14 (sat.)
IS Calcite	-2,39	-2,43	-2,23	-1,15	-2,35	-2,49	-1,46
IS Célestite	-4,54	-4,32	-3,79	-3,69	-4,14	-4,10	-5,06
IS Claudetite	-40,2	-32,12	-34,62	-36,78	-29,37	-38,41	-56,22
IS Cristobalite	0,05 (sat.)	0,12 (sat.)	-0,06 (sat.)	0,11 (sat.)	0,10 (sat.)	0,08 (sat.)	-0,43
IS Dolomite	-3,92	-3,99	-3,66	-1,30	-3,88	-4,09	-1,91
IS Dolomite Désord.	-5,52	-5,60	-5,21	-2,91	-5,50	-5,70	-3,51
IS Fe(OH) ₃	sous-saturation	0,34 (sat.)	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	0,09 (sat.)
IS Fe ₂ (SO ₄) ₃	sous-saturation	-41,22	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	-51,36
IS FeSO ₄	sous-saturation	-13,32	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	-20,80
IS Ferrite-Ca	sous-saturation	-1,16	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	1,10
IS Ferrite-Mg	sous-saturation	-1,05	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	1,37
IS Goethite	?	5,60	?	?	?	?	5,31
IS Gypse	-3,16	-3,09	-2,30	-2,63	-2,70	-2,62	-3,72
IS Hématite	?	12,12	?	?	?	?	11,57
IS Magnésite	-3,20	-3,25	-3,06	-1,83	-3,22	-3,28	-2,12
IS Magnétite	?	7,52	?	?	?	?	2,75
IS Orpiment	-285,72	-238,14	-263,15	-259,71	-227,77	-296,44	-367,30
IS Pyrite	sous-saturation	-128,65	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	-194,96
IS Pyrrhotite	sous-saturation	-79,25	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	-118,44
IS Quartz	0,61	0,69	0,50	0,68	0,68	0,65	0,14 (sat.)
IS Réalgar	-110,29	-91,49	-101,33	-100,00	-87,29	-114,21	-142,53
IS Sidérite	-6,46	-3,09	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	sous-saturation	-9,07
IS Strontianite	-2,71	-2,55	-2,73	-1,13	-2,68	-2,90	-1,73
IS Withérite	-0,15 (sat.)	-0,05 (sat.)	-0,42	0,91	-0,19 (sat.)	-0,45	0,57

Tabl. 8 - Calculs des indices de saturation (IS) des échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzon vis-à-vis de quelques minéraux, réalisés au moyen du code géochimique EQ3NR.

Dans ce cas, la valeur du seuil de détection analytique a été utilisée dans les calculs et ne peut qu'indiquer, lorsque le contexte est favorable, l'état de saturation de l'eau vis-à-vis de ces minéraux (tabl. 8). Par exemple, si l'eau est sous-saturée vis-à-vis d'un minéral contenant du fer en prenant la valeur du seuil de détection, elle sera encore plus sous-saturée avec une concentration en fer plus basse que le seuil de détection.

Les résultats des analyses de tritium obtenus sur les eaux des piézomètres, comparés à ceux trouvés pour les eaux de rivière, suggèrent que les eaux des piézomètres sont superficielles, qu'elles circulent vite et qu'elles sont issues, en grande partie, de l'infiltration de précipitations relativement récentes. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs de Eh et les concentrations d'oxygène dissous mesurées sur place.

Les compositions isotopiques en deutérium et en oxygène-18 des eaux étudiées suivent la droite mondiale des eaux météoriques (fig. 3a). Néanmoins, les écarts de valeurs marqués entre, d'une part, l'eau des piézomètres, et d'autre part, l'eau des rivières, indiquent des recharges en eau quelque peu différentes. Les valeurs en deutérium et en oxygène-18 des eaux des piézomètres sont proches les unes des autres. Cependant, le diagramme D-Cl (fig. 3b), qui concerne des espèces conservées, autrement dit des espèces qui n'interagissent pas avec la roche, et dans une moindre mesure, le diagramme ^{18}O -Cl (fig. 3c), suggèrent que les eaux des piézomètres sont affectées par un processus de mélange entre eau de formation et eau de pluie, dans des proportions variables. Ainsi, l'eau du piézomètre PZ1 est la plus diluée (proportion de pluie la plus élevée) et celle du piézomètre PZ2 constitue le pôle le plus minéralisé (proportion d'eau de formation la plus importante). Ce processus de mélange semble être relativement indépendant de la profondeur à laquelle se trouve l'eau dans les piézomètres (tabl. 3).

Les figures 4 et 5, qui représentent les concentrations en sodium, potassium, calcium, magnésium, bicarbonates, sulfates, bore et strontium en fonction de celles en chlorure (espèce conservée), indiquent des relations linéaires relativement significatives (coefficient de régression souvent supérieur à 0,9). Ces relations reflètent très probablement le processus de mélange, qui affecte les eaux des piézomètres et qui a été évoqué antérieurement.

Dans les diagrammes Na-Cl, Mg-Cl, HCO_3 -Cl et Sr-Cl, l'échantillon d'eau PZ3A se distingue nettement des autres échantillons. Les concentrations en sodium, magnésium, strontium et bicarbonates sont plus élevées, ce qui suggère une dissolution de minéraux carbonatés par l'eau plus importante que sur les autres échantillons, suivi d'un processus d'échange d'ions entre calcium et sodium.

Par rapport aux autres échantillons, l'importance de ce processus d'échange d'ions pourrait être due à la présence d'une couche d'argiles tassée sous le poids des remblais, qui constituent le sol à cet endroit. En effet, les argiles, en règle général, ont une forte capacité d'échange d'ions et tendent à limiter la circulation de l'eau.

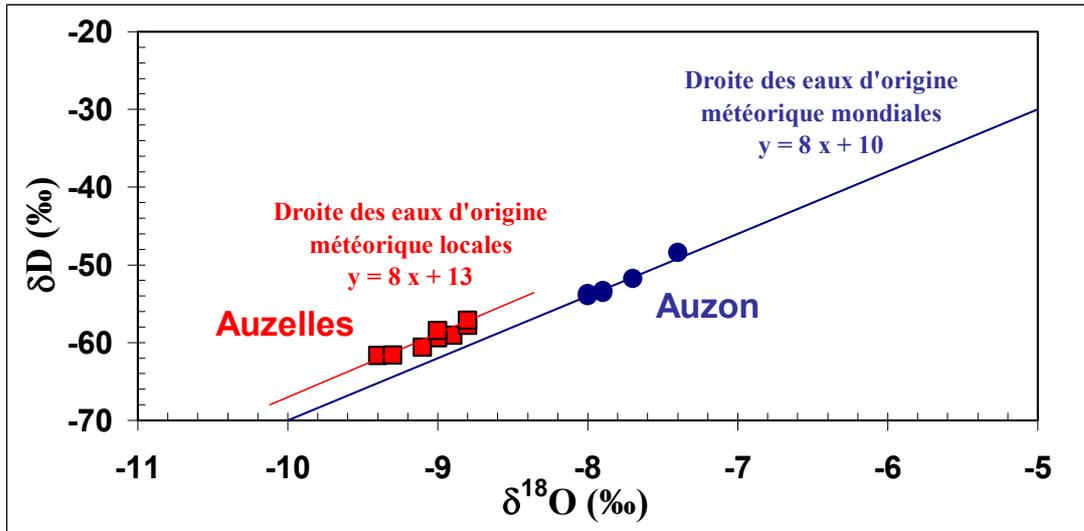


Fig. 3a - Teneurs isotopiques en deutérium en fonction de celles en oxygène-18.

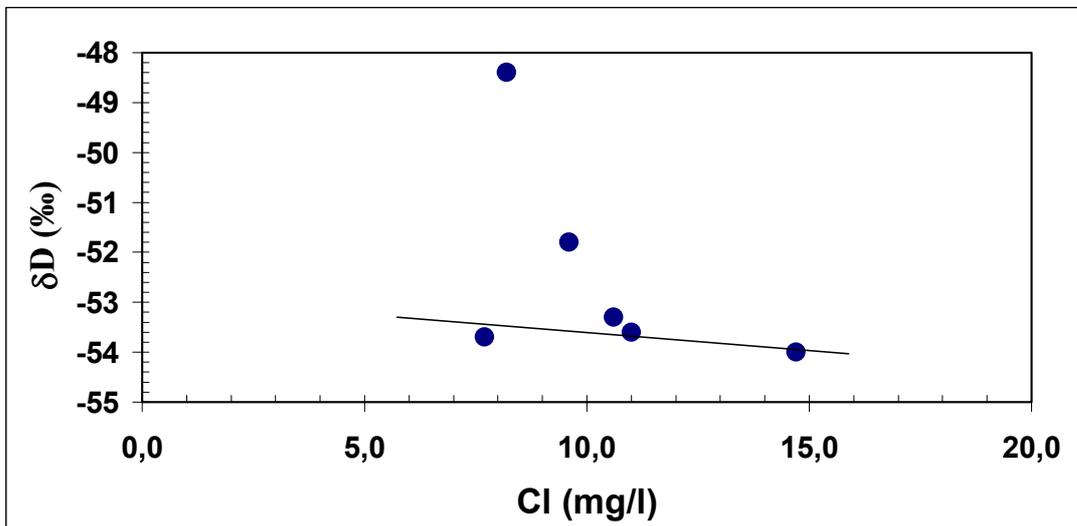


Fig. 3b - Teneurs isotopiques en deutérium en fonction des concentrations en chlorure (site d'Auzon).

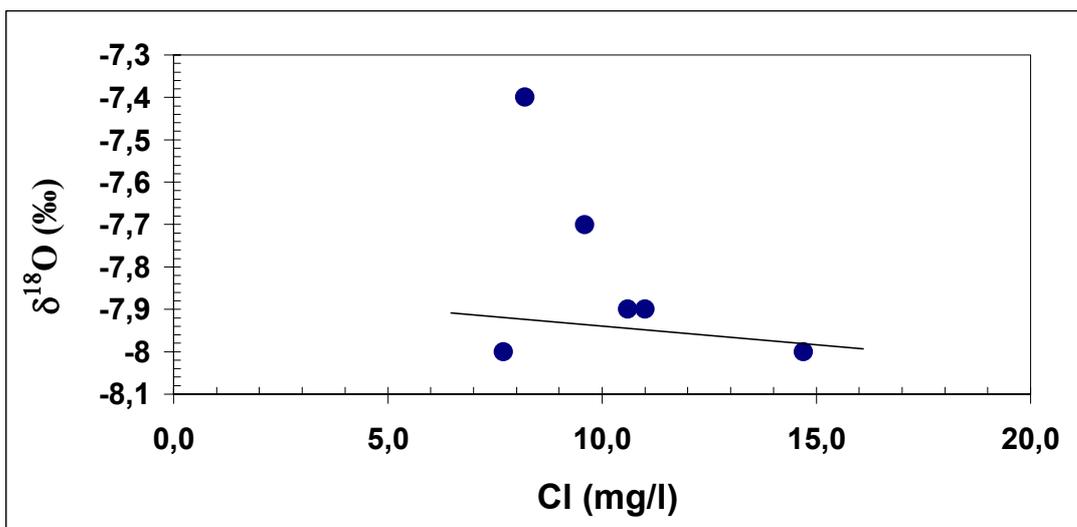


Fig. 3c - Teneurs isotopiques en oxygène-18 en fonction des concentrations en chlorure (site d'Auzon).

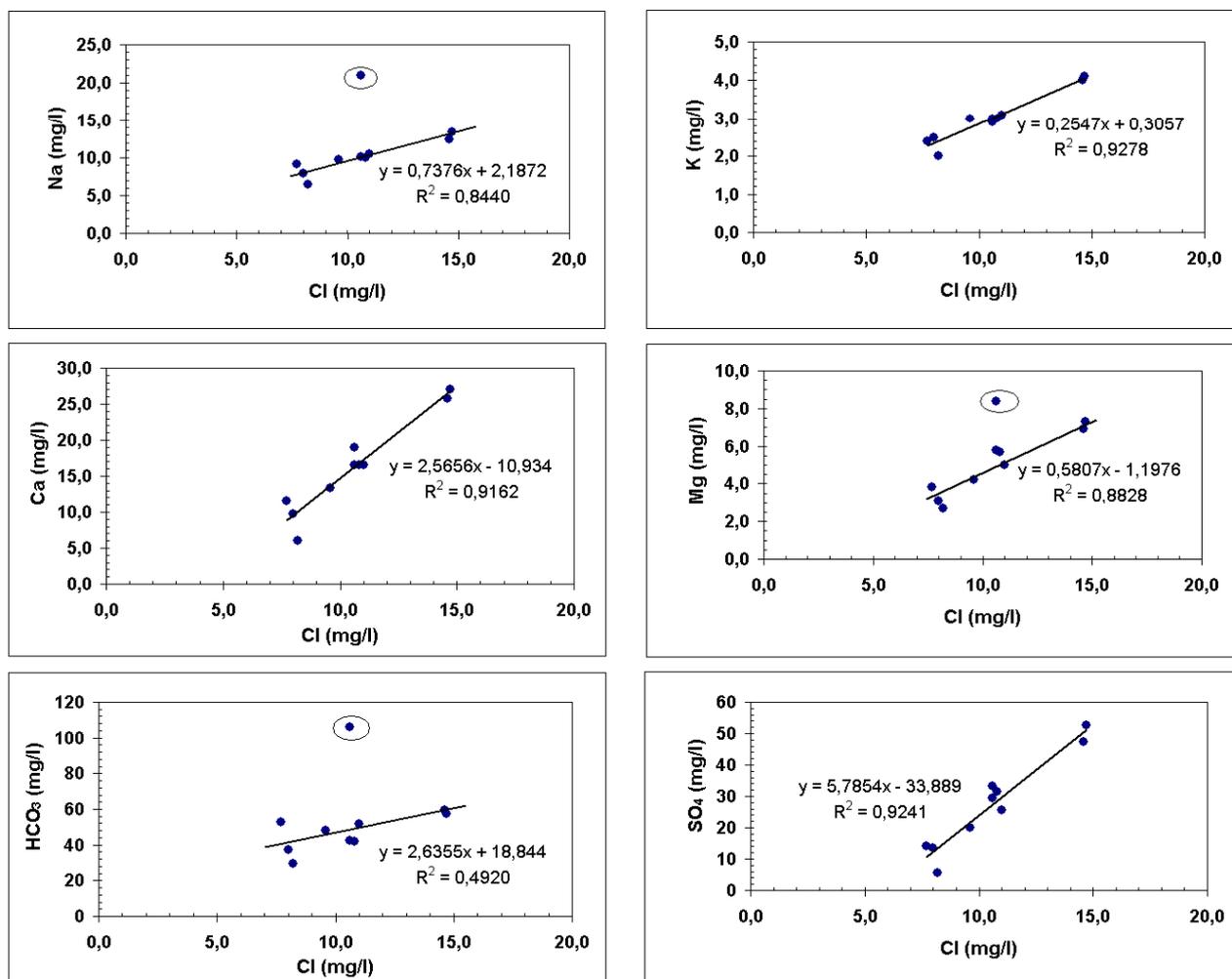


Fig. 4 - Concentrations en sodium, potassium, calcium, magnésium, bicarbonates et sulfates en fonction de celles en chlorure (site d'Auzon). Les points entourés d'un cercle n'ont pas été pris en compte dans le calcul du coefficient de régression linéaire et de l'équation de cette régression.

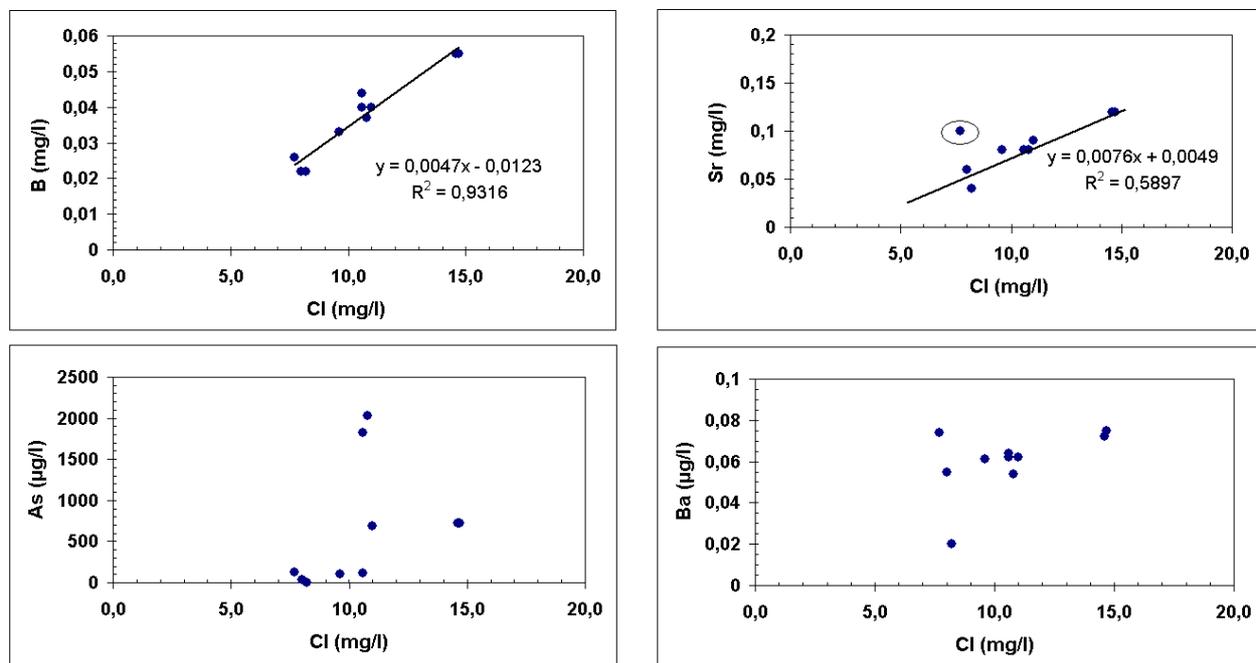


Fig. 5 - Concentrations en bore, strontium, arsenic et baryum (site d'Auzon). Le point entouré d'un cercle n'a pas été pris en compte dans le calcul du coefficient de régression linéaire et de l'équation de cette régression.

Les eaux des quatre piézomètres et de l'Auzon sont contaminées en arsenic, dont les concentrations en solution varient de 38 à 2 030 µg/l (norme de potabilité française inférieure à 50 µg/l et norme de potabilité européenne inférieure à 10 µg/l). Comme nous le verrons ultérieurement, les concentrations en arsenic des eaux des piézomètres sont probablement contrôlées par l'oxydation d'un sulfure d'arsenic. Le processus de dilution semble affecter seulement les concentrations en arsenic des eaux du piézomètre PZ1 et de l'Auzon.

Les calculs de spéciation réalisés avec le code géochimique EQ3NR indiquent que ce sont des complexes fluorés d'arsenic ($\text{AsO}_3\text{F}^{2-}$) qui sont majoritaires dans les eaux où les fluorures ont été détectés (tabl. 6). Toutefois, il a été montré par Gaskova *et al.* (1999), qui ont fait une revue critique des constantes thermodynamiques relatives à l'arsenic, que les données, tirées de Wagman *et al.* (1982), sont questionnables. Compte tenu des valeurs de pH et de Eh mesurées ainsi que des résultats obtenus sur la spéciation de As (prédominance de As(V)), les espèces prépondérantes sont probablement H_2AsO_4^- et/ou HAsO_4^{2-} . Ceci est illustré par les calculs de spéciation lorsqu'on ne considère pas les fluorures et on utilise la valeur de Eh mesurée sur site (tabl. 7). Les complexes organiques n'ont pas été pris en compte dans les calculs de spéciation mais doivent être relativement négligeables. Sachant que As(V) est l'une des formes les moins toxiques,

la prédominance de cette forme dans ces eaux rend la pollution, dans une certaine mesure, moins dangereuse pour la santé humaine.

5.1.2. Site d'Auzelles

Les valeurs de conductivité, confirmées par les résultats des analyses chimiques et les TDS calculés (tabl. 4 et 7), indiquent des minéralisations très faibles et semblables des eaux étudiées. Les valeurs de pH mesurées sur toutes les eaux oscillent entre 5,1 et 5,6 (tabl. 4), ce qui leur donne un caractère acide. A partir des données mesurées et corrigées du potentiel de l'électrode ($E_h > 420$ mV, voir > 500 mV), on peut noter que les eaux présentent un caractère oxydant, ce qui est en bon accord avec les concentrations en oxygène dissous observées (tabl. 4).

Tout comme pour les eaux du site d'Auzon, le calcul de la pression partielle de CO_2 à partir des valeurs de pH et d'alcalinité (tabl. 9) indique que les valeurs de ce paramètre (entre 25 et 60 mbar) sont très supérieures à la pression partielle de CO_2 à l'équilibre avec l'atmosphère. La présence de sulfures (utilisation d'acétate de cadmium) n'a été détectée dans aucun piézomètre.

La particularité des eaux du site d'Auzelles est leur très faible minéralisation et valeur de pH ainsi que la similarité de leur composition chimique et isotopique. Ce sont des eaux bicarbonatées silico-sodiques, superficielles et relativement enrichies en CO_2 , qui circulent en milieu granitique. Les calculs de saturation effectués au moyen du code géochimique EQ3NR (Wolery, 1995 ; tabl. 9) montrent que, dans l'ensemble, ces eaux ont des degrés d'interaction avec les minéraux qu'elles rencontrent encore plus faibles que ceux des eaux du site d'Auzon.

Là encore, pour les mêmes raisons déjà évoquées précédemment, les calculs de saturation effectués pour des minéraux pour lesquels la valeur du E_h est nécessaire (sulfures, oxydes et hydroxydes de fer) sont à considérer avec beaucoup de précaution.

Les valeurs de pH et de minéralisation plus faibles que celles trouvées pour les eaux des piézomètres du site d'Auzon peuvent s'expliquer par une présence moins importante de minéraux carbonatés sur le site d'Auzelles (milieu granitique), dont la dissolution a tendance à minéraliser l'eau et à faire augmenter le pH. La silice dissoute, par contre, semble également être contrôlée par la cristobalite (tabl. 9).

Les résultats des analyses de tritium obtenus sur les eaux du site d'Auzelles (tabl. 7) sont comparables à ceux trouvés pour les eaux du site d'Auzon (tabl. 6). Ceci suggère que toutes les eaux du site d'Auzelles sont superficielles, qu'elles circulent vite et qu'elles sont issues, en grande partie, de l'infiltration de précipitations relativement récentes. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs de E_h et les concentrations d'oxygène dissous mesurées sur place (tabl. 4).

Echantillon	Echallier 2	Echallier 3	Echallier 4	Tonnelier	Pellet
Date	11/10/00	11/10/00	11/10/00	10/10/00	10/10/00
T (°C)	8,8	8,4	8,9	8,4	8,9
pH	5,55	5,10	5,38	5,60	5,51
Eh (mV)	515	464	421	544	546
HCO ₃ (mg/l)	13,2	8,8	11,6	12,3	9,6
SO ₄ (mg/l)	4,8	1,3	2,6	0,9	1,3
Ba (mg/l)	0,018	< 0,005	0,007	< 0,005	< 0,005
Sr (mg/l)	0,040	0,010	0,020	0,010	0,010
Fe (mg/l)	< 0,02	< 0,02	0,05	< 0,02	< 0,02
As _{tot} (mg/l)	13	106	49	104	127
Formes As prédominantes	94% H ₂ AsO ₄ ⁻	98% H ₂ AsO ₄ ⁻	96% H ₂ AsO ₄ ⁻	94% H ₂ AsO ₄ ⁻	95% H ₂ AsO ₄ ⁻
	6% HAsO ₄ ⁻	2% HAsO ₄ ⁻	4% HAsO ₄ ⁻	6% HAsO ₄ ⁻	5% HAsO ₄ ⁻
P _{CO2} (mbar)	31,1	58,7	40,7	26,0	25,1
IS Anhydrite	-4,31	-5,25	-4,66	-5,51	-5,30
IS Aragonite	-4,48	-5,49	-4,79	-4,95	-5,10
IS Arsenic	-50,47	-42,29	-40,45	-52,48	-51,99
IS Arsenolite	-37,03	-28,80	-28,10	-37,58	-36,99
IS Arsénopyrite	sous-saturation	sous-saturation	-125,66	sous-saturation	sous-saturation
IS As ₂ O ₅	-27,21	-24,44	-25,68	-25,49	-25,12
IS As ₄ O ₆ (cubi)	-73,94	-57,48	-56,09	-75,04	-73,87
IS As ₄ O ₆ (mono)	-73,72	-57,27	-55,87	-74,82	-73,66
IS Barytine	-1,02	sous-saturation	-1,68	sous-saturation	sous-saturation
IS Calcédoine	0,60	0,59	0,63	0,63	0,59
IS Calcite	-4,33	-5,34	-4,64	-4,80	-4,95
IS Célestite	-5,10	-6,23	-5,65	-6,39	-6,23
IS Claudetite	-37,11	-28,88	-28,18	-37,66	-37,08
IS Cristobalite	0,30 (sat.)	0,28 (sat.)	0,33 (sat.)	0,32 (sat.)	-0,20 (sat.)
IS Dolomite	-7,78	-9,82	-8,76	-8,85	-9,19
IS Dolomite Désord.	-9,45	-11,49	-10,24	-10,53	-10,86
IS Fe(OH) ₃	sous-saturation	sous-saturation	-2,30	sous-saturation	sous-saturation
IS Fe ₂ (SO ₄) ₃	sous-saturation	sous-saturation	-43,32	sous-saturation	sous-saturation
IS FeSO ₄	sous-saturation	sous-saturation	-14,18	sous-saturation	sous-saturation
IS Ferrite-Ca	sous-saturation	sous-saturation	-9,21	sous-saturation	sous-saturation
IS Ferrite-Mg	sous-saturation	sous-saturation	-9,28	sous-saturation	sous-saturation
IS Goethite	?	?	3,04	?	?
IS Gypse	-3,97	-4,91	-4,32	-5,16	-4,97
IS Hématite	?	?	7,00	?	?
IS Jarosite	sous-saturation	sous-saturation	-10,28	sous-saturation	sous-saturation
IS Jarosite-Na	sous-saturation	sous-saturation	-11,08	sous-saturation	sous-saturation
IS Magnésite	-5,18	-6,21	-5,66	-5,79	-5,97
IS Magnétite	?	?	0,31 (sat.)	?	?
IS Orpiment	-270,61	-228,77	-217,01	-287,39	-284,28
IS Pyrite	sous-saturation	sous-saturation	-120,38	sous-saturation	sous-saturation
IS Pyrrhotite	sous-saturation	sous-saturation	-75,72	sous-saturation	sous-saturation
IS Quartz	0,88	0,87	0,92	0,91	0,88
IS Réalgar	-104,41	-87,73	-83,20	-110,67	-109,47
IS Sidérite	sous-saturation	sous-saturation	-4,69	sous-saturation	sous-saturation
IS Strontianite	-4,26	-5,48	-4,78	-4,83	-5,02
IS Withérite	-1,89	sous-saturation	-2,52	sous-saturation	sous-saturation

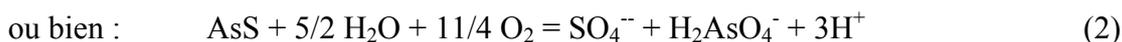
Tabl. 9 - Calculs des indices de saturation (IS) des échantillons d'eau prélevés sur le site d'Auzelles vis-à-vis de quelques minéraux, réalisés au moyen du code géochimique EQ3NR.

Les compositions isotopiques en deutérium et en oxygène-18 des eaux étudiées, contrairement aux eaux prélevées sur le site d'Auzon, suivent une droite légèrement différente de celle représentative des eaux d'origine météorique mondiales, mais qui possède une pente similaire (fig. 3a). Cette nouvelle relation linéaire peut être considérée comme représentative des eaux d'origine météorique locale. La légère dispersion des valeurs en deutérium et en oxygène-18 de chaque échantillon d'eau (tabl. 7 ; fig. 3a) témoigne de l'existence de recharge quelque peu différentes pour toutes ces eaux.

Sur le site d'Auzelles, la contamination des eaux en arsenic, bien que beaucoup plus faible que sur le premier site, est relativement importante (jusqu'à 140 µg/l en solution ; tabl. 7). Comme nous le verrons dans le chapitre suivant et comme pour les eaux des piézomètres du site d'Auzon, les concentrations en arsenic des eaux sont probablement contrôlées par l'oxydation d'un sulfure d'arsenic. Les calculs de spéciation réalisés avec le code géochimique EQ3NR, qui ne considèrent pas les complexes organiques d'arsenic, indiquent que les espèces prépondérantes sont H_2AsO_4^- et/ou HAsO_4^{2-} lorsque la valeur de Eh utilisée est celle mesurée sur site (tabl. 9). Ceci est en bon accord avec le caractère très superficiel de ces eaux et les mesures de spéciation réalisées en laboratoire où il ressort que la forme As(V) est prédominante.

5.2. ORIGINE DE L'ARSENIC

Les produits ioniques des réactions d'oxydation de l'arséno-pyrite (FeAsS), minéral de sulfure de fer et d'arsenic, ou du réalgar (AsS), minéral de sulfure d'arsenic, telles que :



sont définis de la façon suivante :

$$Q_1 = (\text{SO}_4^{--}) (\text{H}_2\text{AsO}_4^-) (\text{H}^+)^3 / f(\text{O}_2)^{7/2}$$

$$Q_2 = (\text{SO}_4^{--}) (\text{H}_2\text{AsO}_4^-) (\text{H}^+)^3 / f(\text{O}_2)^{11/4}.$$

Les parenthèses représentent les activités des espèces et f la fugacité du gaz oxygène. Aux conditions de température et de pression de l'étude, on peut considérer que la fugacité d'un gaz est semblable à sa pression partielle.

Les valeurs des constantes de loi d'action de masse associées aux réactions (1) et (2), d'après les données thermodynamiques tirées de la base de données data0.com.R2 du code EQ3NR (Wolery, 1995), sont respectivement : $\log K_1 = 209,73$ et $\log K_2 = 146,17$.

L'oxydation de ces minéraux enrichit la solution en sulfates et en arsenic et tend à l'acidifier. Le fer précipite sous forme d'hydroxyde de fer, qui peut éventuellement piéger un peu d'arsenic (excellent piège de cet élément). Cela ne semble pas être le cas

sur les sites d'Auzon et d'Auzelles. En présence de minéraux carbonatés, qui représentent un pouvoir tampon important, l'acidification de la solution est atténuée tant que ces minéraux réagissent.

Le diagramme de la figure 6 a été créé en utilisant les résultats des calculs de spéciation effectués au moyen du code EQ3NR, dont des exemples sont donnés dans les tableaux 8, 9 et 10. Sur cette figure, l'alignement des points suivant une droite horizontale autour d'une valeur moyenne de $-27,2 \pm 0,65$ suggère, pour la plupart des eaux des sites d'Auzon et d'Auzelles, que l'arsenic en solution provient essentiellement d'un processus d'oxydation d'arséno-pyrite (voir de pyrite, riche en As), ou de réalgar, suivant les réactions d'équilibre chimique (1) et (2).

Si les complexes fluorés d'arsenic avaient été considérés avec les constantes thermodynamiques recommandées par Gaskova *et al.* (1999) dans les calculs de spéciation des eaux du site d'Auzon (absence de fluorure dans les eaux du site d'Auzelles), l'alignement des points serait, sans doute, encore meilleur et l'écart-type, associé à la valeur moyenne, inférieur à 0,65.

La droite horizontale obtenue sur ce diagramme suppose que les eaux étudiées sont soumises à une valeur de fugacité en oxygène plus ou moins constante. La valeur estimée pour la réaction concernant l'arséno-pyrite est de l'ordre de $10^{-67,61}$ atm, ce qui correspond à un Eh de -85 mV. Pour la réaction concernant le réalgar, cette valeur serait de $10^{-63,04}$ atm, ce qui correspond à un Eh de -18 mV.

Les constantes thermodynamiques de la base de données data0.com.R2 du code EQ3NR (Wolery, 1995), relatives à l'arséno-pyrite et au réalgar, sont largement remises en cause par Gaskova *et al.* (1999). Les variations que l'on peut trouver, dans la littérature, entre les valeurs de ces constantes, concernent plusieurs ordres de grandeur. Si on utilise les données recommandées par ces derniers auteurs, on obtient une valeur de fugacité en oxygène de $10^{-64,62}$ atm (ce qui correspond à un Eh de -42 mV) pour la réaction faisant intervenir l'arséno-pyrite et de $10^{-65,42}$ atm (ce qui correspond à un Eh de -54 mV) pour la réaction relative au réalgar. Les nouvelles valeurs trouvées de Eh pour les deux réactions sont très proches l'une de l'autre, si bien qu'il est difficile de faire le choix entre l'une des deux réactions. De toute façon, ces valeurs de Eh ne sont pas très différentes des précédentes et toutes les valeurs calculées entrent dans la gamme de Eh que l'on peut rencontrer dans les eaux naturelles.

Par contre, toutes les valeurs calculées sont très différentes des valeurs de Eh mesurées (tabl. 3 et 4) et sont en désaccord avec la prédominance de la forme As(V) analysée et utilisée dans les calculs puisque, à ces Eh, c'est la forme As(III) qui est prépondérante. Ces discordances montrent une fois de plus que le Eh mesuré sur site ne traduit pas l'existence d'un équilibre rédox dans les eaux naturelles. Il n'est, donc, pas possible d'utiliser le code EQ3NR pour calculer l'état de saturation de l'eau vis-à-vis de ce type de minéraux car on ne peut pas rentrer dans le code plusieurs valeurs de Eh, qui seraient

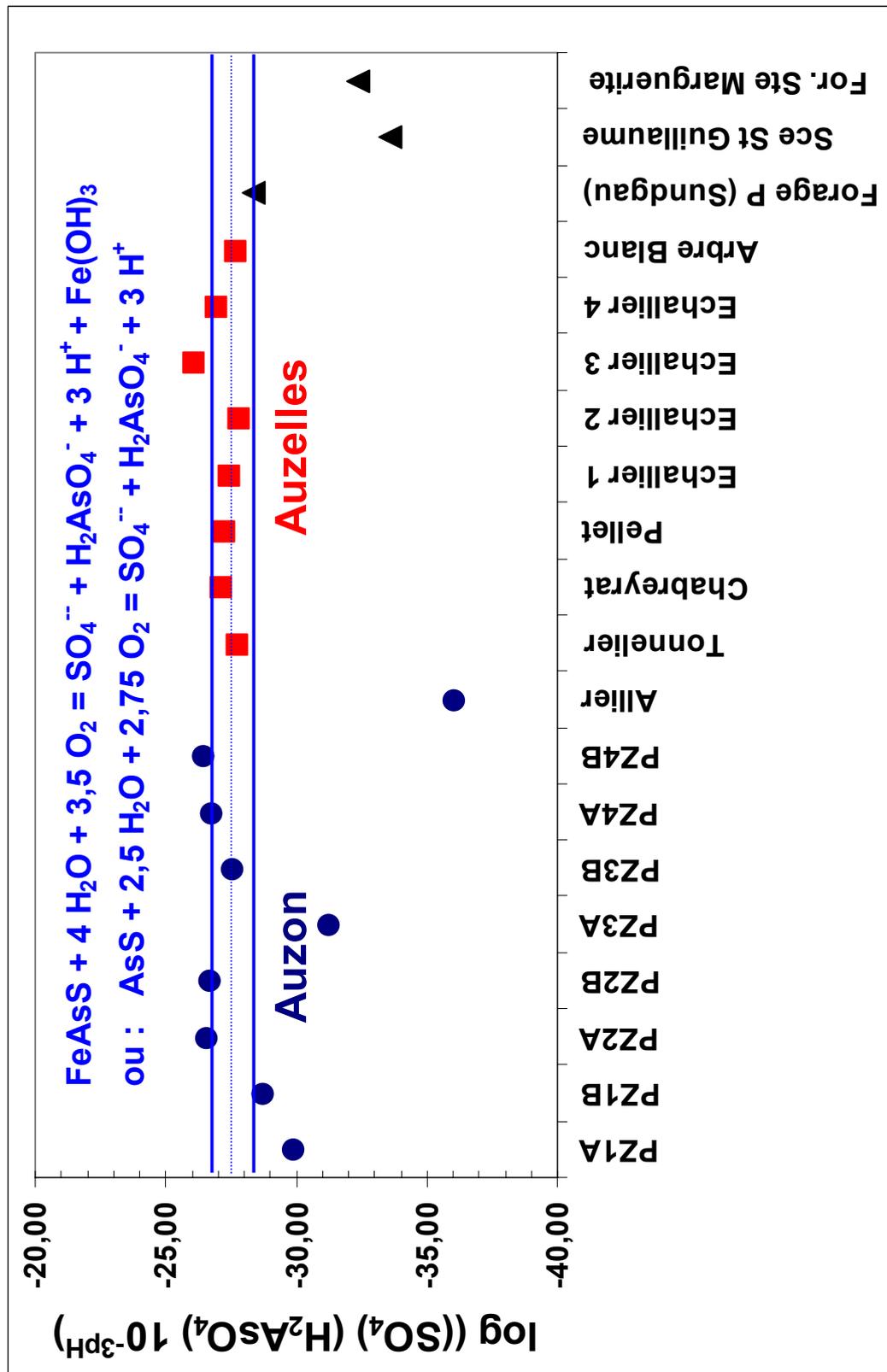


Fig. 6 - Valeur du logarithme du produit [activité (SO₄) x activité (H₂AsO₄) x 10^{-3pH}] pour les échantillons d'eau prélevés sur les sites d'Auzon, d'Auzelles et au cours d'études précédentes.

Echantillon	Ferrette (Sundgau) Forage P	Sainte Marie-aux-Mines Source St Guillaume	Neuwiller Forage Sainte Marguerite
Date	avr-97	avr-97	avr-97
T (°C)	14,8	10,7	32,4
pH	6,85	8,16	7,50
Eh (mV)	500	400	65
HCO ₃ (mg/l)	346	161	451
SO ₄ (mg/l)	92,2	71,4	75,1
Ba (mg/l)	0,042	0,031	0,103
Sr (mg/l)	0,350	0,220	0,740
Fe (mg/l)	0,05	< 0,02	1,89
As _{tot} (mg/l)	5960	3852	226
Formes As prédominantes	62% HAsO ₄ ⁻	97% HAsO ₄ ⁻	89% HAsO ₄ ⁻
	38% H ₂ AsO ₄ ⁻	3% H ₂ AsO ₄ ⁻	11% H ₂ AsO ₄ ⁻
P _{CO2} (mbar)	40,2	0,91	15,1
IS Anhydrite	-1,80	-2,27	-2,35
IS Aragonite	-0,32 (sat.)	0,21 (sat.)	0,05 (sat.)
IS Arsenic	-54,30	-49,46	-23,20
IS Arsenolite	-39,27	-38,25	-18,37
IS Arsénopyrite	-164,00	sous-saturation	-71,98
IS As ₂ O ₅	-25,20	-30,39	-30,05
IS As ₄ O ₆ (cubi)	-78,44	-76,39	-36,64
IS As ₄ O ₆ (mono)	-78,20	-76,16	-36,35
IS Barytine	0,16 (sat.)	0,12 (sat.)	0,19 (sat.)
IS Calcédoine	0,17 (sat.)	0,19 (sat.)	0,06 (sat.)
IS Calcite	-0,18 (sat.)	0,36 (sat.)	0,19 (sat.)
IS Célestite	-3,25	-3,45	-2,94
IS Claudérite	-39,35	-38,33	-18,43
IS Cristobalite	-0,12 (sat.)	-0,11 (sat.)	-0,21 (sat.)
IS Dolomite	0,06 (sat.)	1,63	1,19
IS Dolomite Désord.	-1,56	-0,02 (sat.)	-0,30 (sat.)
IS Fe(OH) ₃	-0,35 (sat.)	sous-saturation	0,10 (sat.)
IS Fe ₂ (SO ₄) ₃	-44,01	sous-saturation	-46,37
IS FeSO ₄	-16,70	sous-saturation	-10,95
IS Ferrite-Ca	-0,54	?	2,02
IS Ferrite-Mg	-0,88	?	2,14
IS Goethite	4,91	?	5,13
IS Gypse	-1,52	-1,96	-2,24
IS Hématite	10,74	?	11,25
IS Jarosite	-5,69	sous-saturation	-6,54
IS Jarosite-Na	-7,47	sous-saturation	-9,64
IS Magnésite	-1,46	-0,44	-0,59
IS Magnétite	3,22	?	11,00
IS Orpiment	-300,18	-271,77	-121,04
IS Pyrite	-163,64	sous-saturation	-64,51
IS Pyrrhotite	-100,44	sous-saturation	-40,14
IS Quartz	0,45	0,48	0,33 (sat.)
IS Réalgar	-115,59	-104,47	-45,67
IS Sidérite	-5,77	sous-saturation	0,39
IS Strontianite	-0,79	0,03 (sat.)	0,36
IS Withérite	0,95	1,91	1,92

Tabl. 10 - Calculs des indices de saturation (IS) des échantillons d'eau provenant d'une étude antérieure (Sanjuan et al., 1997) vis-à-vis de quelques minéraux, réalisés au moyen du code géochimique EQ3NR.

associés à différents couples rédox. De plus, les concentrations analysées en fer dissous sont très mal contraintes. Si on utilise, dans les calculs de spéciation et de saturation, réalisés au moyen de EQ3NR, les valeurs de Eh calculées (Eh négatif), on trouve une prédominance de la forme As(III), ce qui est en contradiction avec les analyses de spéciation réalisées en laboratoire. Si on choisit de prendre les valeurs de Eh mesurées, on est largement sous-saturé vis-à-vis de l'arséno-pyrite ou du réalgar, comme le montrent les tableaux 8 et 9.

L'oxydation d'arséno-pyrite serait plutôt en bon accord avec l'historique du site d'Auzon et les observations minéralogiques, qui avaient été effectuées précédemment, à partir desquelles une étroite association entre Fe et As avait été observée (BRGM, 2000). Les calculs de saturation (tabl. 8) indiquent que la plupart des eaux prélevées dans les piézomètres sont à l'équilibre avec la barytine (BaSO_4), qui précipite à la suite de l'oxydation de l'arséno-pyrite. La saturation des eaux contaminées en arsenic vis-à-vis de ce minéral avait également été observée au cours de l'étude réalisée dans le Sundgau, en Alsace, et sur un échantillon d'eau prélevé à Sainte Marie-aux-Mines (Sanjuan *et al.*, 1997 ; tabl. 10).

L'oxydation d'arséno-pyrite serait également en bon accord avec la description, par le passé, de la présence de mispickel superficiel, près du site d'Auzelles (Houssemaine, 1942 ; Aubert *et al.*, 1982). Néanmoins, l'existence de ce minéral sur le site d'Auzelles demanderait à être confirmée par des études minéralogiques et chimiques des sols et des roches de cette zone.

La signature isotopique du soufre-34 des sulfates dissous, variant de 5,0 à 8,0 ‰, suggère plutôt une altération par oxydation de minéraux sulfurés d'origine secondaire, provenant d'un milieu granitique (Krouse, 1980 ; Ohmoto, 1986 ; Michelot, 1988).

Sur la figure 6, quelques échantillons d'eau du site d'Auzon se retrouvent en dessous de la droite horizontale. Ainsi, les échantillons PZ1A et PZ1B sont probablement affectés par un processus postérieur de dilution de l'eau. Bien que les calculs de spéciation n'aient pas été effectués pour l'eau de l'Auzon et que cet échantillon n'ait pas été reporté sur la figure 6, son comportement est probablement très similaire à celui des échantillons PZ1A et PZ1B. L'échantillon PZ3A, quant à lui, possède des caractéristiques chimiques légèrement différentes des autres eaux : pH, concentrations en sodium et bicarbonates sont plus élevés. Ces modifications, qui affectent cette eau, altèrent son état d'équilibre vis-à-vis des minéraux de sulfures d'arsenic. Enfin, il est évident que l'eau de l'Allier, qui possède une très faible concentration en arsenic, n'est pas concernée par les réactions (1) et (2).

Parmi des eaux contaminées en arsenic, provenant d'une étude précédente (Sanjuan *et al.*, 1997), on peut constater, sur la figure 6, que la concentration en arsenic la plus élevée des eaux du Sundgau (Alsace), qui correspondait à l'eau d'un forage d'une profondeur de 80 m, semble également être contrôlée par les réactions 1 et/ou 2. Ceci est en bon accord avec les conclusions tirées de cette étude.

Par contre, les concentrations en arsenic des eaux prélevées à Sainte-Marie-aux-Mines (eau de la source Saint-Guillaume) ou à Neuwiller (eau thermale provenant d'un forage) ne semblent pas être contrôlées par ce type de réactions. Pour l'eau de Sainte-Marie-aux-Mines, qui présente une valeur de pH relativement élevée, des modifications postérieures (processus de mélange, par exemple, qui aurait pour effet d'augmenter le pH ; stock important de carbonates, qui tamponne le pH à des valeurs relativement élevées) ont pu affecter cette eau. Pour l'eau thermale du forage de Neuwiller, il est tout à fait probable que l'arsenic ait une autre origine.

En conclusion, en raison d'une absence d'équilibre rédox global dans les eaux naturelles, il est difficile de calculer des états de spéciation et de saturation des eaux vis-à-vis d'espèces et de minéraux, qui dépendent de réactions rédox. Le diagramme de la figure 6, basé sur un déséquilibre rédox mais qui nécessite, néanmoins, l'utilisation du code EQ3NR, semble être un bon moyen de mettre en évidence le contrôle des concentrations en arsenic par des sulfures d'arsenic.

6. Conclusion

A l'issue de cette étude, il apparaît que l'arsenic en solution, sur les deux sites sélectionnés, est essentiellement sous forme de As(V), forme moins toxique et plus facile à piéger lors de traitement par floculation avec des sels ferriques. A partir des analyses chimiques et isotopiques des eaux contaminées, on peut conclure que l'origine de cet élément sur le site d'Auzon provient de l'ancienne activité de l'usine (résidus de grillage) tandis que sur le site d'Auzelles, elle est naturelle.

Le mécanisme de mise en solution de l'arsenic sur les deux sites semble être l'altération par oxydation d'un minéral sulfuré secondaire, qui est très probablement de l'arséno-pyrite (voir de la pyrite riche en As). Ceci est en bon accord avec les observations minéralogiques, qui évoquent la présence de ce minéral sur les deux sites. Dans le cas du site d'Auzon, cette réaction est associée à la formation de barytine, tout comme cela avait été observé dans la région du Sundgau (Alsace).

La contamination en arsenic des eaux naturelles par des processus d'oxydation de sulfures de fer et/ou d'arsenic semble relativement fréquente. Ce type de contamination peut aboutir à des concentrations en arsenic en solution importantes.

Cette étude ainsi que celle effectuée dans le Sundgau, en Alsace (Sanjuan *et al.*, 1997), a permis de montrer qu'une approche multidisciplinaire aussi détaillée et systématique que possible, qui intègre, à la fois, la caractérisation des roches environnantes et celle des eaux contaminées, est, le plus souvent, indispensable pour déterminer l'origine de la contamination, qu'elle soit naturelle ou anthropique. En effet, des processus, tels que les mélanges entre eaux et/ou les réactions d'oxydo-réduction concernant l'arsenic et les minéraux sulfurés associés, sont des phénomènes complexes, qui peuvent poser de nombreux problèmes au cours de la phase d'interprétation et rendre cette tâche très difficile. L'origine thermique de l'arsenic en solution ou sa libération à partir de la réduction d'hydroxydes de fer sont aussi des processus, qui peuvent être caractérisés par un tel type d'approche.

Cette approche, qui peut s'appliquer sur tout autre site contaminé, comprend :

- une phase de sélection des échantillons de roche et d'eau suivant des critères géologiques, hydrogéologiques et géochimiques ;
- une campagne d'échantillonnage et de mesures physico-chimiques sur site adaptée ;
- un choix approprié des analyses minéralogiques, chimiques et isotopiques à faire ;
- une phase d'interprétation des résultats, qui doit s'appuyer sur la modélisation des processus d'interaction eau-roche.

Bibliographie

- Aubert M., Batard F., Bouiller R., Gagnière G., Giot D., Jeambrun M., Saint-Joanis R., Tricot B. (1982) - Notice explicative de la feuille Issoire à 1/50 000, 53 p.
- BRGM (1999) - Département du Puy-de-Dôme, Identification des zones à teneurs excessives en éléments toxiques dans les eaux souterraines en liaison avec les périmètres miniers et le fond géochimique naturel. BRGM n° R 40960-24 p.
- BRGM (2000) - Site de la vieille usine à Auzon. Rapport de synthèse des travaux de caractérisation de l'état du site. Recommandations en vue de la réhabilitation du site. BRGM R40910, 65 p.
- Cherry J.A., Shaikh A.U., Tallman D.E., Nicholson R.V. (1979) - Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *In* W. Back and D.A. Stephenson (Guest Editors), Contemporary Hydrogeology - The George Burke Maxey Memorial volume. *J. Hydrol.*, 43, p. 373-392 (special issue).
- Criaud A., Fouillac C. (1989) - The distribution of arsenic (III) and arsenic (V) in geothermal waters : Examples from the Massif Central of France, the Island of Dominica in the Leeward Islands of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, U.S.A., and southwest Bulgaria. *Chem. Geol.*, 76, p. 259-269.
- Dudermel-Le Cornec F. (1992) - Couplage de la technique d'injection en flux continu avec la spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence (FIA/ICP AES). Application à la préconisation et à la spéciation d'éléments traces. Thèse de l'Université de Strasbourg, 188 p.
- Ficklin W.H. (1983) - Separation of arsenic (III) and arsenic (V) in ground waters by ion-exchange. *Talanta*, vol. 30, n° 5, p. 371-373.
- Gaskova O., Azaroual M., Piantone P. (1999) - Arsenic behaviour in subsurface hydrogeochemical systems - A critical review of thermodynamic data for minerals and aqueous species of arsenic. BRGM R40629, 47 p.
- Goguel J. (1964) - Carte géologique détaillée de la France à 1/80 000 - Feuille de Brioude (n°175). Notice détaillée, 8 p.
- Houssemaine commandant (1942) - Présence de mispickel et de chalcopryrite à Auzelles. *Revue de la Société d'Histoire Naturelle d'Auvergne*. Vol. 8, n°4, p. 141-142.
- Karg F. (2000) - L'arsenic sur les sites pollués : la spéciation est primordiale. *Environnement et technique*, n°196, p. 34-38.

- Krouse H.R. (1980) - Sulphur isotopes in our environment. *In Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. 1, Fritz P. and Fontes J.-Ch. Eds. Elsevier, p. 435-471.
- Michard G. (1989) - Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Editions Publisud, 357 p.
- Michelot J.L. (1988) - Hydrologie isotopique des circulations lentes en milieu cristallin fracturé : essai méthodologique. Thèse de l'Université de Paris-sud (Orsay), 164 p.
- Ohmoto H. (1986) - Stable isotope geochemistry of ore deposits. *In Stable isotopes in high temperature geological processes*, J.W. Valley, H.P. Taylor Jr. and J.R. O'Neil Editors, p. 491-556.
- Sanjuan B., Daesslé M., Ménillet F. (1997) - Caractérisation des aquifères contaminés par de l'arsenic dans le Haut-Rhin - Rapport BRGM n° R39799, 56 p.
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. (1982) - The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in SI units: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, V. 11, supp. 2, 392 p.
- Wolery T.J. (1995) - EQ3NR, A computer program for geochemical aqueous speciation solubility. Calculations : Theoretical manual, User's guide and related documentation (version 7.2b). Lawrence Livermore National Laboratory, 246 p.

BRGM
SERVICE ANALYSE ET CARACTÉRISATION MINÉRALE
Unité Mesure in situ, expérimentation
BP 6009 - 45060 Orléans cedex 2 - France - Tél. : 33 (0)2 38 64 34 34