

COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES

environnement et qualité de la vie

LES REJETS INDUSTRIELS CONTENANT DE L'ARSENIC EN MILIEU MARIN



EUR 5532 f

LES REJETS INDUSTRIELS CONTENANT DE L'ARSENIC EN MILIEU MARIN - Rapport final

Commission des Communautés européennes
Service de l'Environnement et de la protection du consommateur, Bruxelles
Luxembourg, août 1976 - 200 pages - B.Fr. 200,---

Le présent rapport propose une contribution présentée sous l'angle industriel visant à apprécier l'impact sur l'environnement marin des rejets industriels contenant de l'arsenic.

Les grands problèmes suivants sont examinés :

- présence dans l'environnement d'arsenic naturel;
- principaux apports dus aux diverses activités humaines;
- impacts de l'arsenic et de ses composés sur le bios;
- possibilités de contrôle et d'arrêt d'effluents arsenicaux.

En conclusion, ce travail fournit quelques éléments de jugement supplé-

mentaires susceptibles de contribuer à l'élaboration des recommandations pour une meilleure protection de notre environnement.

Effluent industriel, arsenic, dérivés arsenicaux, bios marin, dispersion, contrôle, prévention.

environnement et qualité de la vie

LES REJETS INDUSTRIELS CONTENANT DE L'ARSENIC EN MILIEU MARIN

Rapport final

**Service de l'Environnement et de la
protection du consommateur**

AVERTISSEMENT

Ni la Commission des Communautés européennes,
ni aucune personne agissant au nom de la Commission,
n'est responsable de l'usage qui pourrait être fait des informations ci-après.

© CECA, CEE, CEEA, Luxembourg 1976

Publié par :
Commission des Communautés européennes
Direction générale Information scientifique et
technique et gestion de l'information

Bâtiment Jean Monnet - Kirchberg
Luxembourg (Grand-Duché)

Ce rapport, préparé à la demande de la Commission des Communautés Européennes, reflète la politique de l'Association Européenne Océanique. Cette politique consiste à soutenir les Communautés dans la préparation de mesures internationales généralement acceptables en matière de protection de l'environnement marin.

Le rapport, bien qu'il ne traite que des effets d'un élément particulier et de ses dérivés, et qu'il se borne à examiner leurs relations directes avec la production et l'utilisation industrielles, est fondé sur la philosophie selon laquelle une politique de l'environnement ne peut réussir que si elle est appliquée par toutes les parties, gouvernements, industrie et consommateurs.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 - OCCURRENCE NATURELLE DE L'ARSENIC - RAPPELS GENERAUX

1.1 Dans les milieux physiques

- a. L'arsenic dans les minéraux
- b. Principaux types de minerais contenant de l'arsenic
 - b.1 Principaux types de minerais où l'arsenic se trouve comme élément constitutif
 - b.2 Minerais contenant de l'arsenic sous forme d'impuretés ou à titre d'élément disséminé
- c. L'arsenic dans les eaux naturelles
 - c.1 Eaux de pluie, neige et glace
 - c.2 Eaux des lacs et des rivières
 - c.3 Eaux souterraines et thermales
 - c.4 Eaux et saumures des champs pétroliers
 - c.5 Eaux marines
- d. L'arsenic dans les sédiments
 - d.1 Sédiments lacustres et fluviaux
 - d.2 Sédiments marins (notamment en zones d'estuaires)

1.2 Dans les milieux vivants

CHAPITRE 2 - OCCURRENCES INDUSTRIELLES DE L'ARSENIC

2.1 Rappels généraux préliminaires

- a. La situation de l'arsenic au début du siècle
- b. La situation de l'arsenic dans les années "30"
- c. La situation de l'arsenic à l'heure actuelle

- 2.2 Occurrence de l'arsenic en métallurgie
 - a. La pyrométallurgie
 - a.1 Phase ignée
 - a.2 Phase oxydée
 - a.3 Phase gazeuse
 - b. L'hydrométallurgie
- 2.3 Occurrence de l'arsenic dans les domaines chimiques et parachimiques
 - a. Généralités
 - b. Occurrence de l'arsenic dans les opérations de fabrication de l'acide sulfurique

CHAPITRE 3 - PRINCIPALES UTILISATIONS DE L'ARSENIC

- 3.1 Données générales
- 3.2 Utilisations phytosanitaires
 - a. Les désherbants arsenicaux
 - b. Défoliants et dessicants
 - c. Les fongicides
 - d. Les insecticides
- 3.3 Rappel des principales utilisations dans le domaine industriel
 - a. Emplois dans l'industrie du verre
 - a.1 L'arsenic utilisé comme agent de raffinage et de décoloration
 - a.2 Utilisation de l'arsenic dans la confection des verres de haute transparence à l'infrarouge
 - b. Usages métalliques de l'arsenic
 - b.1 Usages dans les alliages non-ferreux
 - b.2 Utilisation dans les semi-conducteurs
- 3.4 Utilisations dans les domaines de la santé et de l'hygiène

- a. Pharmacie humaine
 - a.1 Les dérivés minéraux
 - a.2 Les dérivés organiques
 - a.3 Produits d'utilisation thérapeutique actuelle
 - a.4 Les eaux thermales arsenicales
 - b. Pharmacie vétérinaire
 - b.1 Produits utilisés à titre curatif ou préventif
 - b.2 Produits utilisés comme additifs alimentaires (stimulateurs de croissance et bactériostatiques)
- 3.5 Autres utilisations
- a. Chimie
 - b. Les inhibiteurs de corrosion
 - c. Peintures
 - d. Domaine des catalyseurs
 - e. Epuration des gaz de synthèse
 - f. Les gaz de "combat"

CHAPITRE 4 - RAPPEL DE STATISTIQUES DE PRODUCTION, CONSOMMATION ET UTILISATION

- 4.1 Production
- 4.2 Consommation
- 4.3 Utilisation

CHAPITRE 5 - RECENSEMENT DES DIVERSES TECHNIQUES DE PREVENTION CONNUES DANS LE CAS D'EFFLUENTS CONTENANT DE L'ARSENIC

- 5.1 Généralités
- 5.2 Rejets gazeux et particulaires
 - a. Systèmes de prévention en voie sèche
- 5.3 Rejets liquides et boueux

IV

- a. Cas des rejets industriels
- b. Traitement des eaux municipales pour la production d'eau potable
- c. Appréciation des coûts de l'épuration des effluents
- d. Libération de l'arsenic éventuellement contenu dans les sédiments véhiculés par les rivières

5.4 Déchets solides

- a. Le stockage des résidus solides
- b. Recyclage ou rejet de déchets arsenicaux

CHAPITRE 6 - RISQUES ECOTOXICOLOGIQUES

6.1 Généralités

6.2 Le rôle actuel de l'arsenic dans les domaines de l'alimentation, de la santé et de l'hygiène

6.3 Les principales sources d'exposition

- a. Expositions professionnelles
 - a.1 Sur le plan industriel
 - a.2 Sur le plan agricole
- b. Expositions non professionnelles

6.4 L'arsenic dans les milieux aquatiques naturels

- a. Occurrence
- b. Formes de présence
 - b.1 Introduction
 - b.2 Problème des composés arséno-organiques aromatiques

6.5 Regroupement des diverses teneurs d'As dans les milieux vivants (Flore, faune marines - Homme)

- a. Flore marine
 - a.1 As total
 - a.2 As inorganique

- b. Faune marine
 - c. Profil d'une biocoenose
 - 6.6 Transfert au bios et mécanismes biologiques
 - a. Interactions et Accoutumance
 - a.1 Les uns sont d'ordre physico-chimique
 - a.2 Les autres d'ordre biologique
 - b. Pénétration et métabolisme chez l'homme
 - b.1 Absorption
 - b.2 Distribution et fixation
 - b.3 Réactions métaboliques
 - 6.7 Données toxicologiques
 - a. Au niveau de la flore et de la faune
 - b. Au niveau de l'homme
 - b.1 A l'échelon individuel
 - b.2 Epidémiologie et santé publique
 - c. Traitements d'échantillons biologiques
 - 6.8 L'arsenic en nutrition
 - a. Chez les animaux
 - b. Chez l'homme
 - 6.9 Impact de la pollution des eaux marines par l'As
 - a. Sur le milieu
 - b. Sur l'homme
 - 6.10 Les contraintes d'analyse prévisionnelle
- CHAPITRE 7 - METHODES D'ANALYSE ET DE MESURE**
- 7.1 Méthodes d'analyse de l'arsenic
 - a. Détermination chimique de l'arsenic

- b. Détermination physique ou physico-chimique
 - b.1 Dosage mettant en oeuvre la radioactivité
 - b.2 Dosage par fluorescence
 - b.3 Autres méthodes
- 7.2 Techniques d'analyse et de mesure biologiques
 - a. Fractionnement et décomposition des échantillons biologiques
 - b. Techniques de dosage

CHAPITRE 8 - RAPPEL DES PRINCIPALES LEGISLATIONS EXISTANTES

- 8.1 Rappel de quelques données sur la qualité de l'air
- 8.2 Rappel des principales dispositions réglementaires et législatives pour l'eau
- 8.3 Cas des effluents liquides industriels
- 8.4 Cas de la réglementation concernant la vente et l'utilisation des produits phytosanitaires

CHAPITRE 9 - CONCLUSIONS - RECOMMANDATIONS GENERALES ET SPECIFIQUES

- 9.1 Recommandations générales
- 9.2 Recommandations spécifiques
 - a. Considérations préliminaires
 - b. Recommandations spécifiques

ANNEXE 1 - REVUE DES PRINCIPALES ESPECES MINERALES CONTENANT DE L'ARSENIC

ANNEXE 2 - L'ARSENIC NATUREL DANS LES DIVERS MILIEUX PHYSIQUES

ANNEXE 3 - RAPPELS GENERAUX SUR LA METALLURGIE DE QUELQUES MINERAIS ARSENICAUX

ANNEXE 4 - REVUE DES PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES COURANTS DE L'ARSENIC

ANNEXE 5 - RAPPEL DE LA CLASSIFICATION RETENUE POUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

ANNEXE 6 - RAPPEL GENERAL DES DIVERSES OPERATIONS ET EQUIPEMENTS
UTILISES POUR LA PURIFICATION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

ANNEXE 7 - RAPPEL DE QUELQUES POINTS DE LA LEGISLATION FRANCAISE
EN MATIERE DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES

ANNEXE 8 - RAPPEL DE LA REGLEMENTATION FRANCAISE DES ACTIVITES
INDUSTRIELLES CONCERNANT L'ARSENIC ET LE REJET DES
DECHETS ARSENICAUX

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES PERSONNES AYANT CONTRIBUE A L'ETUDE ENTREPRISE

INTRODUCTION

Le monde entier a présent à l'esprit le passé "historique" de l'arsenic toujours considéré par le grand public comme un produit, et par extension, comme un polluant particulièrement dangereux.

Jusque vers la fin du 19ème siècle la présence d'arsenic normal dans la matière vivante et plus particulièrement dans les tissus humains fut formellement déniée.

En utilisant une version perfectionnée de la méthode de **Marsh** publiée en 1836, pour la détection de très faibles quantités d'arsenic dans les matières organiques, **A. Gautier** parvint à la conviction que l'arsenic constituait un élément normal de certains tissus animaux.

Lors de la croisière scientifique de **S.A.S. Le Prince de Monaco** avec le yacht "Princesse Alice" de juillet à septembre 1902, **G. Bertrand** étudia et reconnut la présence de l'arsenic normal dans *les organes d'une assez longue série d'animaux marins, capturés loin des côtes, quelquefois à une grande profondeur dans l'Atlantique*. Parallèlement, l'arsenic fut également détecté, au cours de la croisière, dans un nombre restreint de sédiments marins.

Comme nous le rappellerons au début du chapitre 2, si certaines des utilisations de l'arsenic notées par **G. Bertrand** à l'époque conduisant à des *contaminations industrielles* ont complètement disparu, certaines autres se sont développées d'une manière importante.

De nombreuses études et recherches sur les métabolismes de l'arsenic dans divers milieux, avec des méthodes de plus en plus fines, sont encore effectuées et s'il semble aujourd'hui presque certain que la réputation de l'arsenic dépasse large-

ment ses capacités toxiques réelles, des quantités importantes de ce métalloïde sous des formes diverses sont toujours déversées dans le milieu naturel, spécialement le milieu marin.

Que connaissons-nous de la présence dans notre environnement de l'arsenic naturel ? Quelles sont aujourd'hui les principales sources d'apports provenant des diverses activités humaines ? Quels sont les impacts de l'arsenic et de ses composés sur l'environnement marin ? Le présent rapport se propose d'apporter à ces questions quelques éléments de réponse, principalement orientés sous l'angle industriel et de fournir aux responsables de la Commission des Communautés européennes qui auront à décider et rédiger les recommandations en vue d'une meilleure protection de notre environnement, quelques éléments de jugements supplémentaires que nous souhaitons aussi objectifs que possible.

CHAPITRE 1

·
OCCURRENCE NATURELLE DE L'ARSENIC
RAPPELS GÉNÉRAUX
·

CHAPITRE 1 - OCCURRENCE NATURELLE DE L'ARSENIC - RAPPELS GÉNÉRAUX

1.1 DANS LES MILIEUX PHYSIQUES

a. L'arsenic dans les minéraux

L'arsenic, 33ème élément de la classification de Mendeleïev s'avère très largement distribué dans la nature et son comportement chimique se situe entre celui du phosphore et celui de l'antimoine auxquels l'arsenic peut se substituer plus ou moins complètement dans les divers minéraux rencontrés dans la nature. Cette faculté de substitution existe également, comme nous le verrons ultérieurement, dans les milieux vivants.

Le tableau 1.1.a-I ci-dessous donne un extrait de la classification périodique de Mendeleïev.

Tableau 1.1.a-I

PERIODE	GROUPE IV	GROUPE V	GROUPE VI
2	6 C - 12,010	7 N - 14,008	8 O - 16,0000
3	14 Si- 28,06	15 P - 30,98	16 S - 32,066
4	22 Ti- 47,90	23 V - 50,95	24 Cr- 52,01
	32 Ge- 72,60	33 As- 74,91	34 Se- 78,96
5	40 Zr- 91,22	41 Nb- 92,91	42 Mo- 95,95
	50 Sn- 118,70	51 Sb- 121,76	52 Te- 127,61

Présent dans les minéraux de base entrant dans la composition des roches (quartz, feldspath) à l'état de traces (0 à 1 ou 2 ppm), l'arsenic se trouve également dans les roches ignées (péridotites, serpentinites) à des concentrations pouvant atteindre 10 ppm. Dans les roches basiques (basaltes) ou intermédiaires (andésites); dans les granits, l'arsenic est aussi très souvent présent (0 à 2 ou 3 ppm, exceptionnellement plus de 5 ppm). D'une manière plus globale, l'écorce terrestre contiendrait en moyenne 0,0005% soit 5 ppm d'arsenic (7)*

Différentes études montrent également que les divers types de sols des Etats-Unis peuvent contenir en moyenne entre 5 et 10 ppm d'arsenic (7). Par ailleurs, une étude récente indique pour des sols norvégiens, en sites forestiers, des concentrations en arsenic allant de 0,59 à 5,70 ppm (6). Enfin, signalons que certains sols de Nouvelle Zélande (Waiotapu Valley) contiennent jusqu'à 10000 ppm d'arsenic (36).

Pour mémoire, nous rappellerons la présence d'arsenic dans les météorites (quelques ppm à 30 ppm, avec des concentrations exceptionnelles atteignant plus de 250 ppm) ainsi que dans les roches lunaires (0 à 2,5 ppm)(7).

Une récapitulation des principales espèces minérales contenant de l'arsenic est donnée dans l'annexe 1 du présent rapport. Par ailleurs, l'annexe 2 résume les principaux résultats trouvés dans la littérature de mesure de l'arsenic naturel dans les divers milieux physiques examinés.

b. Principaux types de minerais contenant de l'arsenic

Deux principales classes de minerais peuvent être distinguées :

* *Les chiffres entre parenthèses renvoient aux références indiquées dans la bibliographie*

- . minerais où l'arsenic se trouve comme élément constitutif,
- . minerais contenant de l'arsenic sous forme d'impuretés ou à titre d'élément disséminé.

b.1 Principaux types de minerais où l'arsenic se trouve comme élément constitutif (2), (3), (7)

Nous donnerons ci-dessous quelques types de minerais où l'arsenic est présent en tant qu'élément de constitution dans des proportions relativement importantes.

1) *Minerais de l'arsenic*

En plus de l'arsenic natif qui peut constituer un minerai d'arsenic, nous signalerons:

- le réalgar, AsS , dont la composition en % est la suivante: As = 70,1, S = 29,9,
- et l'orpiment As_2S_3 , forme altérée du minéral précédent qui contient 61% d'arsenic et 39% de soufre.

2) *Minerais du cuivre*

Les minerais de cuivre contenant de l'arsenic sont essentiellement représentés par les minerais sulfurés (sulfures de cuivre et de fer associés à des sulfures d'arsenic).

Dans cette catégorie rentrent:

- les "cuièvres gris" $(\text{Cu, Fe, Zn, Ag})_{12}(\text{Sb, As})_4\text{S}_{13}$ dont une variété est constituée par les tennantites à arsenic dominant $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. Une composition

typique (en %) des cuivres gris est rappelée ci-dessous:

As = 20,3 ; Cu = 51,6 ; S = 28,1

- l'énargite, Cu_3AsS_4 , de composition suivante en %:

As = 19 ; Cu = 48,3 ; S = 32,6

Signalons que ces deux minerais ainsi que d'autres minerais de cuivre se rencontrent souvent en association avec la pyrite qui peut contenir de l'arsenic comme impureté (traces à quelques %).

3) *Minerais du plomb*

Trois minerais accessoires du plomb sont à signaler:

- la pyromorphite de la série isomorphe du phosphate $\text{Pb}_5(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_3\text{Cl}$,
- le mimétèse ou arséniate de plomb, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3\text{Cl}$,
- et la vanadinite, $3(\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{PbO})\text{PbCl}_2$ où le vanadium peut être remplacé par l'arsenic comme dans le cas de l'endlichite ou vanadinite arsenicale.

4) *Minerais du nickel et du cobalt*

Parmi les minerais arséniés du nickel et du cobalt, nous indiquerons plus particulièrement:

- la nickeline, NiAs de composition suivante en %:

As = 56,1 ; Ni = 43,9

- la gersdorffite, NiAsS (45,2% d'As),

- la rammelsbergite NiAs_2 (71,8% d'As),
- la cobaltine, CoAsS , contenant 45% d'arsenic, 35,5% de cobalt et 19,3% de soufre,
- la safflorite, CoAs_2 (71,8% d'As),
- le glaucodot, $(\text{Co,Fe})\text{AsS}$ qui peut contenir de 15 à 25% de cobalt,
- enfin, nous signalerons un minerai multiple, la skutterudite, $(\text{Co,Ni})\text{As}_3$ qui contient jusqu'à 79,2% d'arsenic.

5) Autres types de minerais

Nous signalerons entre autres ici:

- le mispickel ou arsénopyrite, FeAsS , de composition suivante en %:

$$\text{As} = 46 \text{ ; Fe} = 34,3 \text{ et S} = 19,7$$

le mispickel peut contenir de 10 à 20 g d'or par tonne de tout venant,

- la löllingite, FeAs_2 (72,8% d'As),
- la leucopyrite, Fe_2As_3 (66,8% d'As),
- la proustite qui constitue un minerai d'argent, Ag_3AsS_3 et contenant 15,2% d'arsenic, 65,4% d'argent et 19,4% de soufre,
- la zeunérite, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2,8\text{H}_2\text{O}$ qui est un arséniate d'uranium.

b.2 Minerais contenant de l'arsenic sous forme d'impuretés ou à titre d'élément disséminé

Certains minerais ou concentrés de minerais contiennent, toujours ou très fréquemment, un certain nombre d'impuretés sous forme de métaux ou métalloïdes.

Ainsi, l'arsenic est presque toujours présent dans les galènes, minerai principal du plomb, à des concentrations allant de traces à près de 1% (50 à 1000 ppm dans des galènes provenant des Etats-Unis, 80 à 1000 ppm dans des galènes du Japon).

De même la blende, minerai principal du zinc, contient pratiquement toujours de l'arsenic, allant de traces pour les concentrés de blendes d'El Abed en Algérie, à 1700 ppm (0,17%) pour ceux de Roudnik en Yougoslavie. Certains concentrés de blendes canadiens (Buchans) contiennent pour leur part environ 400 ppm (0,04%) d'arsenic.

Certains minerais et sulfures du cuivre, en dehors des cuivres gris et de l'énergite, contiennent souvent des traces d'arsenic, comme par exemple dans le cas du cuivre natif et de la bourbonite ($PbCuSbS_3$) où l'arsenic peut remplacer dans certains cas l'antimoine.

D'autre part, les pyrites, principal minerai de soufre, en dehors du soufre natif, peuvent contenir de l'arsenic, à des concentrations allant de zéro à environ 2% (80 à 5000 ppm pour des pyrites du Nord-Est japonais, 2200 à 3300 ppm pour des pyrites russes, 110 à 20000 ppm pour des pyrites provenant de la province du Yukon au Canada, jusqu'au % dans les pyrites espagnoles - Pyrites de Rio).

Enfin, nous rappellerons que certains éléments n'ont pas ou peu de minerais propres, mais existent à faible con-

centration dans d'autres minerais d'où ils sont extraits comme co-produits en même temps que les éléments majeurs.

Ainsi, l'arsenic peut être récupéré au cours du traitement de minerais divers de cuivre et de plomb qui peuvent contenir jusqu'à 2 ou 3% d'arsenic, de minerai cobalt et de minerais aurifères dont les teneurs en arsenic peuvent excéder 11%.

Le problème posé en métallurgie par la co-production ou la sous-production d'éléments associés à l'élément principal lorsque les utilisations de ces co-produits tendent à diminuer alors que le produit principal est en expansion devrait être à l'avenir l'objet d'une attention vigilante.

En effet, il est très difficile sinon impossible de maîtriser les quantités de co-produits ou sous-produits issues d'opérations métallurgiques basées sur des minerais dont la composition minéralogique est imposée par la nature.

En ce qui concerne l'arsenic dont les diverses utilisations dans le monde tendent à stagner sinon à décliner, la question des co-produits issus du traitement d'éléments en expansion tels que cuivre, plomb, zinc, nickel et cobalt risque de poser à terme le problème aigu du stockage et de l'élimination de quantités croissantes d'arsenic non utilisé, si des mesures adéquates ne sont pas développées rapidement.

c. L'arsenic dans les eaux naturelles

Un assez grand nombre de mesures de l'arsenic dans les eaux naturelles a été réalisé dans les dernières décennies. Plus récemment J. Bouquiaux, à la demande de la

Commission des Communautés européennes, fit l'analyse en 1973, d'un certain nombre d'échantillons prélevés dans diverses masses d'eaux européennes en vue de déterminer la présence des divers métaux et métalloïdes contenus et d'en mesurer les concentrations (72).

L'annexe 2 résume, en quelques tableaux, les principaux résultats obtenus par divers auteurs. Nous rappellerons toutefois ci-dessous la place occupée par l'arsenic dans les diverses sortes d'eaux rencontrées dans la nature, **tout en insistant sur les difficultés de distinguer l'arsenic naturel des apports dûs aux activités humaines.**

c.1 Eaux de pluie, neige et glace

Pour mémoire, nous rappellerons que les eaux de pluie contiennent environ 1 ppb d'arsenic (1,6µg par litre relevé au Royaume-Uni) alors que des échantillons de neige en Antarctique ont révélé des concentrations centrées sur 0,6 ppb d'arsenic (7).

c.2 Eaux des lacs et des rivières

Pour les **eaux des lacs**, des concentrations allant du ppb à quelques dizaines de ppb (0,86 à Aoki-ko au Japon ; 54,5 ppb à Aghios Vassilios en Grèce) ont été relevées dans diverses parties du monde (Japon, Grèce, Brésil, Suède, etc.) (7).

Les **eaux de rivière** peuvent présenter des concentrations variant entre 0,2 ppb et plus de 20 ppb (104), l'arsenic se trouvant sous une forme dissoute ou en suspension. Toutefois, en amont de sites industriels, certaines rivières suédoises peuvent contenir jusqu'à 2 ppm d'arsenic (7).

c.3 Eaux souterraines et thermales

Les chiffres trouvés dans la littérature indiquent pour

les **eaux souterraines** des concentrations en arsenic pouvant dépasser 20 ppb, les valeurs les plus fréquemment rencontrées se situant entre 0.1 et 1 ppb, l'arsenic pouvant être sous forme trivalente ou pentavalente. De fortes concentrations sont signalées au Canada (10.000 ppb dans l'Ontario) et à Formose (2.500 ppb).

De nombreuses données existent quant aux teneurs en arsenic des **eaux thermales**, les concentrations relevées variant d'une manière très large entre pratiquement 0 et plus de 10 ppm (13,7 ppm à Maxquelle Bad Dürkheim en Allemagne). Au Japon la valeur moyenne des concentrations en arsenic de 190 sources d'eaux chaudes étudiées se situe au voisinage de 0,3 ppm. En Italie certaines eaux de sources atteignent des concentrations en arsenic voisines de 70 ppm. (7)(14)

Si peu de données semblent exister quant à la présence d'arsenic naturel dans les nappes phréatiques, nous soulignerons le danger de contamination de telles nappes d'eau qui peuvent devenir les vecteurs de dispersion de pollutions de toutes origines, urbaines, agricoles ou industrielles.

c.4 Eaux et saumures des champs pétroliers

Quelques analyses ont été conduites sur les eaux et saumures provenant de champs pétroliers pour lesquelles des valeurs de concentration allant de 0 à 1,1 ppm ont été relevées.

Peu de données semblent exister, en particulier dans le domaine offshore et un effort de connaissance dans ce secteur paraît nécessaire sinon indispensable compte tenu des risques certains de pollution encourus. Toutefois, comme nous le verrons au chapitre 3 suivant, les boues de forage contiennent de l'arsenic utilisé comme

inhibiteur de corrosion et il sera parfois difficile de distinguer l'arsenic naturel des apports extérieurs.

Pour mémoire, nous rappellerons que les saumures de certains lacs salés peuvent contenir d'assez grandes quantités d'arsenic, telles les valeurs de 198 et 243 ppm relevées dans les saumures du Lac Searles en Californie. (7)

c.5 Eaux marines

Depuis les premières analyses de Daubrée en 1850 puis de G. Bertrand à bord du "Princesse Alice" de S.A.S. Le Prince Albert de Monaco en 1903, un assez grand nombre d'analyses d'eau de mer est connu, donnant des valeurs de concentration en arsenic comprises entre 2 et 8 ppb, la valeur moyenne étant centrée au voisinage de 3 ppb. (1)

Ces valeurs sont considérées comme significatives d'un point de vue biologique, de nombreux organismes marins concentrant l'arsenic, cette concentration étant notamment liée au phénomène de transport des phosphates du milieu aux organismes marins. Nous reviendrons d'ailleurs ultérieurement plus en détail sur ces questions importantes.

Le tableau 1.1.c ci-après, tiré de l'ouvrage de H.U. Sverdrup, M.W. Johnson et R.H. Fleming, donne une analyse complète de l'eau de mer tout en situant l'arsenic parmi les autres corps présents (10 à 20 ppb). (8)

d. L'arsenic dans les sédiments

d.1 Sédiments lacustres et fluviaux

Les sédiments déposés au fond de certains lacs peuvent contenir des proportions notables d'arsenic en relation,

Tableau 1.1.c

ELEMENTS EN SOLUTION DANS L'EAU DE MER

(gaz dissous non compris)

Elément	mg/kg (ppm) Cl = 19,00‰	Poids atomique	Sources
Chlore	18980	35,457	
Sodium	10561	22,997	
Magnesium	1272	24,32	
Soufre	884	32,06	
Calcium	400	40,08	
Potassium	380	39,096	
Brome	65	79,916	
Carbone	28	12,01	
Strontium	13	87,63	
Bore	4,6	10,82	
Silice	0,02 - 4,0	28,06	
Fluor	1,4	19,00	
Azote	0,01 - 0,7	14,008	
Aluminium	0,5	26,97	
Rubidium	0,2	85,48	
Lithium	0,1	6,940	
Phosphore	0,001-0,10	30,98	
Baryum	0,05	137,36	
Iode	0,05	126,92	
Arsenic	0,01 - 0,02	74,91	
Fer	0,002-0,02	55,85	
Manganèse	0,001-0,01	54,93	
Cuivre	0,001-0,01	63,57	
Zinc	0,005	65,38	Atkins (1936)
Plomb	0,004	207,21	Boury (1938)
Selenium	0,004	78,96	Goldschmidt and Strock (1935)
Cesium	0,002	132,91	Wattenberg (1938)
Uranium	0,0015	238,07	Föyn et al (1939)
Molybdène	0,0005	95,95	Ernst and Hoermann (1936)
Thorium	< 0,0005	232,12	Föyn et al (1939)
Cerium	0,0004	140,13	Goldschmidt (1937)
Argent	0,0003	107,880	Haber (1928)
Vanadium	0,0003	50,95	Ernst and Hoermann(1936)
Lanthane	0,0003	138,92	Goldschmidt (1937)
Yttrium	0,0003	88,92	Goldschmidt (1937)
Nickel	0,0001	58,69	Ernst and Hoermann (1936)
Scandium	0,00004	45,10	Goldschmidt (1937)
Mercure	0,00003	200,61	Goldschmidt (1937)
Or	0,000006	197,2	Haber
Radium	0,2 - 3 x 10 ⁻¹⁰	226,05	Evans, Kip and Moberg (1938)
Cadmium			Fox and Ramage (1931)
Chrome			Webb (1937)
Cobalt			Thompson and Robinson (1932)
Etain			Thompson and Robinson (1932)

Tiré de "The Oceans" par Sverdrup, Johnson, Fleming. (8)

semble-t-il, avec la présence de carbone d'origine organique.

Ainsi, les sédiments déposés au fond du lac Michigan aux Etats-Unis contiendraient de 2 à 43 ppm, la moyenne étant centrée autour d'une valeur comprise entre 4 et 9 ppm (11).

Les boues du lac de Gamba (Lagoa do Gamba - Brésil) alimenté par des venues thermales contiendraient 4,72% d' As_2O_3 , et les sédiments d'un marais à Waiotapu en Nouvelle Zélande recèleraient entre 68 et 19000 ppm d'arsenic soit près de 2% (36).

Par ailleurs, de Groot (37), note pour les sédiments du Rhin et de l'Ems des concentrations respectives d'arsenic de 310 et 60 ppm pour la totalité de la fraction de sédiments inférieure à 16 microns. Dans ce cas nous devons toutefois noter qu'il ne s'agit pas d'arsenic naturel -surtout dans le Rhin et dans la totalité-.

d.2 Sédiments marins (notamment en zones d'estuaires)

Dès 1903, G. Bertrand relevait une teneur de 0,3 ppm environ d'arsenic dans un échantillon de sédiments marins (sables et graviers) prélevé au large des Açores à une profondeur de 1187 m (1).

Aujourd'hui, si peu de choses est connu sur le rôle des sédiments dans le cycle de l'arsenic en milieu marin, nous signalerons toutefois ici que des valeurs de concentration en arsenic allant de 1 à 60 ppm ont été relevées dans des sédiments marins d'âges divers (3 à 15 ppm dans le Puget Sound ; 6,6 ppm dans des argiles profondes de la partie occidentale de l'océan Atlantique, 14,2 et 20 ppm pour 2 échantillons prélevés dans l'océan Pacifique à grande profondeur ; de 4,7 à 60 ppm pour des

vases de la baie de Minamata au Japon).

Des concentrations beaucoup plus grandes sont connues dans des sédiments marins récents, mais dont l'origine industrielle est suffisamment identifiée (290 à 980 ppm en particulier au voisinage direct d'une fonderie sur la côte ouest des Etats-Unis).

Tant que les sédiments d'origine fluviale ne sont pas soumis à l'influence de la mer, les métaux présents restent fixés aux particules en suspension. Ainsi, la quantité de métaux présente dans l'eau, sous forme de solution, serait de 2 à 3 fois plus faible que celle correspondant aux métaux liés aux particules solides.

A l'embouchure du Rhin, avant d'entrer toutefois dans la zone d'influence marine, de Groot (37) estime que le "débit" annuel d'arsenic est compris entre 1300 et 1400 t: 440 t se trouvent à l'état dissous, 925 t étant présentes par ailleurs sous forme fixée aux sédiments.

Au contact des eaux marines une portion plus ou moins grande de ces métaux fixés repasserait en solution sous forme de composés organo-métalliques.

1.2 DANS LES MILIEUX VIVANTS

De la même façon que dans les milieux physiques l'arsenic se retrouve d'une manière ubiquitaire dans les milieux vivants.

Pour sa part le bios marin a montré de fortes concentrations, aussi bien en haute mer que dans les eaux côtières.

Sans entrer dans les détails de l'occurrence de l'arsenic dans les diverses espèces marines, qui sera traitée dans le chapitre 3 -Risques écotoxicologiques- du deuxième

rapport périodique, nous rappellerons ci-après à titre indicatif, les fourchettes de concentration moyenne retrouvées aux divers niveaux de la classification:

- algues marines 1 à 12 ppm
- coelentérés 5 à 20 ppm
- mollusques 1,5 à 50 ppm
- poissons 0,2 à 15 ppm (matière fraîche)

Ces chiffres ne représentent en fait qu'une moyenne hypothétique car quelle que soit l'espèce, la concentration en arsenic est essentiellement variable aussi bien en fonction des conditions physico-chimiques du biotope concerné que de l'âge et du stade d'évolution de l'espèce mesurée. Par ailleurs, toute concentration exprimée en arsenic total n'a de signification réelle que si dans le même temps, la forme chimique sous laquelle l'arsenic est présent est suffisamment caractérisée (minérale, organique, combinée, etc.).

Ce rapport, préparé à la demande de la Commission des Communautés Européennes, reflète la politique de l'Association Européenne Océanique. Cette politique consiste à soutenir les Communautés dans la préparation de mesures internationales généralement acceptables en matière de protection de l'environnement marin.

Le rapport, bien qu'il ne traite que des effets d'un élément particulier et de ses dérivés, et qu'il se borne à examiner leurs relations directes avec la production et l'utilisation industrielles, est fondé sur la philosophie selon laquelle une politique de l'environnement ne peut réussir que si elle est appliquée par toutes les parties, gouvernements, industrie et consommateurs.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 - OCCURRENCE NATURELLE DE L'ARSENIC - RAPPELS GÉNÉRAUX

1.1 Dans les milieux physiques

- a. L'arsenic dans les minéraux
- b. Principaux types de minerais contenant de l'arsenic
 - b.1 Principaux types de minerais où l'arsenic se trouve comme élément constitutif
 - b.2 Minerais contenant de l'arsenic sous forme d'impuretés ou à titre d'élément disséminé
- c. L'arsenic dans les eaux naturelles
 - c.1 Eaux de pluie, neige et glace
 - c.2 Eaux des lacs et des rivières
 - c.3 Eaux souterraines et thermales
 - c.4 Eaux et saumures des champs pétroliers
 - c.5 Eaux marines
- d. L'arsenic dans les sédiments
 - d.1 Sédiments lacustres et fluviaux
 - d.2 Sédiments marins (notamment en zones d'estuaires)

1.2 Dans les milieux vivants

CHAPITRE 2 - OCCURRENCES INDUSTRIELLES DE L'ARSENIC

2.1 Rappels généraux préliminaires

- a. La situation de l'arsenic au début du siècle
- b. La situation de l'arsenic dans les années "30"
- c. La situation de l'arsenic à l'heure actuelle

- 2.2 Occurrence de l'arsenic en métallurgie
 - a. La pyrométallurgie
 - a.1 Phase ignée
 - a.2 Phase oxydée
 - a.3 Phase gazeuse
 - b. L'hydrométallurgie
- 2.3 Occurrence de l'arsenic dans les domaines chimiques et parachimiques
 - a. Généralités
 - b. Occurrence de l'arsenic dans les opérations de fabrication de l'acide sulfurique

CHAPITRE 3 - PRINCIPALES UTILISATIONS DE L'ARSENIC

- 3.1 Données générales
- 3.2 Utilisations phytosanitaires
 - a. Les désherbants arsenicaux
 - b. Défoliants et dessiccants
 - c. Les fongicides
 - d. Les insecticides
- 3.3 Rappel des principales utilisations dans le domaine industriel
 - a. Emplois dans l'industrie du verre
 - a.1 L'arsenic utilisé comme agent de raffinage et de décoloration
 - a.2 Utilisation de l'arsenic dans la confection des verres de haute transparence à l'infrarouge
 - b. Usages métalliques de l'arsenic
 - b.1 Usages dans les alliages non-ferreux
 - b.2 Utilisation dans les semi-conducteurs
- 3.4 Utilisations dans les domaines de la santé et de l'hygiène

- a. Pharmacie humaine
 - a.1 Les dérivés minéraux
 - a.2 Les dérivés organiques
 - a.3 Produits d'utilisation thérapeutique actuelle
 - a.4 Les eaux thermales arsenicales
 - b. Pharmacie vétérinaire
 - b.1 Produits utilisés à titre curatif ou préventif
 - b.2 Produits utilisés comme additifs alimentaires (stimulateurs de croissance et bactériostatiques)
- 3.5 Autres utilisations
- a. Chimie
 - b. Les inhibiteurs de corrosion
 - c. Peintures
 - d. Domaine des catalyseurs
 - e. Epuration des gaz de synthèse
 - f. Les gaz de "combat"

CHAPITRE 4 - RAPPEL DE STATISTIQUES DE PRODUCTION, CONSOMMATION ET UTILISATION

- 4.1 Production
- 4.2 Consommation
- 4.3 Utilisation

CHAPITRE 5 - RECENSEMENT DES DIVERSES TECHNIQUES DE PREVENTION CONNUES DANS LE CAS D'EFFLUENTS CONTENANT DE L'ARSENIC

- 5.1 Généralités
- 5.2 Rejets gazeux et particulaires
 - a. Systèmes de prévention en voie sèche
- 5.3 Rejets liquides et boueux

- a. Cas des rejets industriels
- b. Traitement des eaux municipales pour la production d'eau potable
- c. Appréciation des coûts de l'épuration des effluents
- d. Libération de l'arsenic éventuellement contenu dans les sédiments véhiculés par les rivières

5.4 Déchets solides

- a. Le stockage des résidus solides
- b. Recyclage ou rejet de déchets arsenicaux

CHAPITRE 6 - RISQUES ECOTOXICOLOGIQUES

6.1 Généralités

6.2 Le rôle actuel de l'arsenic dans les domaines de l'alimentation, de la santé et de l'hygiène

6.3 Les principales sources d'exposition

- a. Expositions professionnelles
 - a.1 Sur le plan industriel
 - a.2 Sur le plan agricole
- b. Expositions non professionnelles

6.4 L'arsenic dans les milieux aquatiques naturels

- a. Occurrence
- b. Formes de présence
 - b.1 Introduction
 - b.2 Problème des composés arséno-organiques aromatiques

6.5 Regroupement des diverses teneurs d'As dans les milieux vivants (Flore, faune marines - Homme)

- a. Flore marine
 - a.1 As total
 - a.2 As inorganique

- b. Faune marine
 - c. Profil d'une biocoenose
 - 6.6 Transfert au bios et mécanismes biologiques
 - a. Interactions et Accoutumance
 - a.1 Les uns sont d'ordre physico-chimique
 - a.2 Les autres d'ordre biologique
 - b. Pénétration et métabolisme chez l'homme
 - b.1 Absorption
 - b.2 Distribution et fixation
 - b.3 Réactions métaboliques
 - 6.7 Données toxicologiques
 - a. Au niveau de la flore et de la faune
 - b. Au niveau de l'homme
 - b.1 A l'échelon individuel
 - b.2 Epidémiologie et santé publique
 - c. Traitements d'échantillons biologiques
 - 6.8 L'arsenic en nutrition
 - a. Chez les animaux
 - b. Chez l'homme
 - 6.9 Impact de la pollution des eaux marines par l'As
 - a. Sur le milieu
 - b. Sur l'homme
 - 6.10 Les contraintes d'analyse prévisionnelle
- CHAPITRE 7 - METHODES D'ANALYSE ET DE MESURE**
- 7.1 Méthodes d'analyse de l'arsenic
 - a. Détermination chimique de l'arsenic

- b. Détermination physique ou physico-chimique
 - b.1 Dosage mettant en oeuvre la radioactivité
 - b.2 Dosage par fluorescence
 - b.3 Autres méthodes
- 7.2 Techniques d'analyse et de mesure biologiques
 - a. Fractionnement et décomposition des échantillons biologiques
 - b. Techniques de dosage

CHAPITRE 8 - RAPPEL DES PRINCIPALES LEGISLATIONS EXISTANTES

- 8.1 Rappel de quelques données sur la qualité de l'air
- 8.2 Rappel des principales dispositions réglementaires et législatives pour l'eau
- 8.3 Cas des effluents liquides industriels
- 8.4 Cas de la réglementation concernant la vente et l'utilisation des produits phytosanitaires

CHAPITRE 9 - CONCLUSIONS - RECOMMANDATIONS GENERALES ET SPECIFIQUES

- 9.1 Recommandations générales
- 9.2 Recommandations spécifiques
 - a. Considérations préliminaires
 - b. Recommandations spécifiques

ANNEXE 1 - REVUE DES PRINCIPALES ESPECES MINERALES CONTENANT DE L'ARSENIC

ANNEXE 2 - L'ARSENIC NATUREL DANS LES DIVERS MILIEUX PHYSIQUES

ANNEXE 3 - RAPPELS GENERAUX SUR LA METALLURGIE DE QUELQUES MINERAIS ARSENICAUX

ANNEXE 4 - REVUE DES PRINCIPAUX COMPOSES CHIMIQUES COURANTS DE L'ARSENIC

ANNEXE 5 - RAPPEL DE LA CLASSIFICATION RETENUE POUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

ANNEXE 6 - RAPPEL GENERAL DES DIVERSES OPERATIONS ET EQUIPEMENTS
UTILISES POUR LA PURIFICATION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS

ANNEXE 7 - RAPPEL DE QUELQUES POINTS DE LA LEGISLATION FRANCAISE
EN MATIERE DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES

ANNEXE 8 - RAPPEL DE LA REGLEMENTATION FRANCAISE DES ACTIVITES
INDUSTRIELLES CONCERNANT L'ARSENIC ET LE REJET DES
DECHETS ARSENICAUX

BIBLIOGRAPHIE

Liste des personnes ayant contribué à l'étude entreprise

INTRODUCTION

Le monde entier a présent à l'esprit le passé "historique" de l'arsenic toujours considéré par le grand public comme un produit, et par extension, comme un polluant particulièrement dangereux.

Jusque vers la fin du 19ème siècle la présence d'arsenic normal dans la matière vivante et plus particulièrement dans les tissus humains fut formellement déniée.

En utilisant une version perfectionnée de la méthode de **Marsh** publiée en 1836, pour la détection de très faibles quantités d'arsenic dans les matières organiques, **A. Gautier** parvint à la conviction que l'arsenic constituait un élément normal de certains tissus animaux.

Lors de la croisière scientifique de **S.A.S. Le Prince de Monaco** avec le yacht "Princesse Alice" de juillet à septembre 1902, **G. Bertrand** étudia et reconnut la présence de l'arsenic normal dans *les organes d'une assez longue série d'animaux marins, capturés loin des côtes, quelquefois à une grande profondeur dans l'Atlantique*. Parallèlement, l'arsenic fut également détecté, au cours de la croisière, dans un nombre restreint de sédiments marins.

Comme nous le rappellerons au début du chapitre 2, si certaines des utilisations de l'arsenic notées par **G. Bertrand** à l'époque conduisant à des *contaminations industrielles* ont complètement disparu, certaines autres se sont développées d'une manière importante.

De nombreuses études et recherches sur les métabolismes de l'arsenic dans divers milieux, avec des méthodes de plus en plus fines, sont encore effectuées et s'il semble aujourd'hui presque certain que la réputation de l'arsenic dépasse large-

ment ses capacités toxiques réelles, des quantités importantes de ce métalloïde sous des formes diverses sont toujours déversées dans le milieu naturel, spécialement le milieu marin.

Que connaissons-nous de la présence dans notre environnement de l'arsenic naturel ? Quelles sont aujourd'hui les principales sources d'apports provenant des diverses activités humaines ? Quels sont les impacts de l'arsenic et de ses composés sur l'environnement marin ? Le présent rapport se propose d'apporter à ces questions quelques éléments de réponse, principalement orientés sous l'angle industriel et de fournir aux responsables de la Commission des Communautés européennes qui auront à décider et rédiger les recommandations en vue d'une meilleure protection de notre environnement, quelques éléments de jugements supplémentaires que nous souhaitons aussi objectifs que possible.

CHAPITRE 1

•
OCCURRENCE NATURELLE DE L'ARSENIC
RAPPELS GÉNÉRAUX
•

CHAPITRE I - OCCURRENCE NATURELLE DE L'ARSENIC - RAPPELS GÉNÉRAUX

1.1 DANS LES MILIEUX PHYSIQUES

a. L'arsenic dans les minéraux

L'arsenic, 33ème élément de la classification de Mendeleïev s'avère très largement distribué dans la nature et son comportement chimique se situe entre celui du phosphore et celui de l'antimoine auxquels l'arsenic peut se substituer plus ou moins complètement dans les divers minéraux rencontrés dans la nature. Cette faculté de substitution existe également, comme nous le verrons ultérieurement, dans les milieux vivants.

Le tableau 1.1.a-I ci-dessous donne un extrait de la classification périodique de Mendeleïev.

Tableau 1.1.a-I

PERIODE	GROUPE IV	GROUPE V	GROUPE VI
2	6 C - 12,010	7 N - 14,008	8 O - 16,0000
3	14 Si- 28,06	15 P - 30,98	16 S - 32,066
4	22 Ti- 47,90	23 V - 50,95	24 Cr- 52,01
	32 Ge- 72,60	33 As- 74,91	34 Se- 78,96
5	40 Zr- 91,22	41 Nb- 92,91	42 Mo- 95,95
	50 Sn- 118,70	51 Sb- 121,76	52 Te- 127,61

Présent dans les minéraux de base entrant dans la composition des roches (quartz, feldspath) à l'état de traces (0 à 1 ou 2 ppm), l'arsenic se trouve également dans les roches ignées (péridotites, serpentinites) à des concentrations pouvant atteindre 10 ppm. Dans les roches basiques (basaltes) ou intermédiaires (andésites); dans les granits, l'arsenic est aussi très souvent présent (0 à 2 ou 3 ppm, exceptionnellement plus de 5 ppm. D'une manière plus globale, l'écorce terrestre contiendrait en moyenne 0,0005% soit 5 ppm d'arsenic (7)*

Différentes études montrent également que les divers types de sols des Etats-Unis peuvent contenir en moyenne entre 5 et 10 ppm d'arsenic (7). Par ailleurs, une étude récente indique pour des sols norvégiens, en sites forestiers, des concentrations en arsenic allant de 0,59 à 5,70 ppm (6). Enfin, signalons que certains sols de Nouvelle Zélande (Waiotapu Valley) contiennent jusqu'à 10000 ppm d'arsenic (36).

Pour mémoire, nous rappellerons la présence d'arsenic dans les météorites (quelques ppm à 30 ppm, avec des concentrations exceptionnelles atteignant plus de 250 ppm) ainsi que dans les roches lunaires (0 à 2,5 ppm)(7).

Une récapitulation des principales espèces minérales contenant de l'arsenic est donnée dans l'annexe 1 du présent rapport. Par ailleurs, l'annexe 2 résume les principaux résultats trouvés dans la littérature de mesure de l'arsenic naturel dans les divers milieux physiques examinés.

b. Principaux types de minerais contenant de l'arsenic

Deux principales classes de minerais peuvent être distinguées :

* Les chiffres entre parenthèses renvoient aux références indiquées dans la bibliographie

- . minerais où l'arsenic se trouve comme élément constitutif,
- . minerais contenant de l'arsenic sous forme d'impuretés ou à titre d'élément disséminé.

b.1 Principaux types de minerais où l'arsenic se trouve comme élément constitutif (2), (3), (7)

Nous donnerons ci-dessous quelques types de minerais où l'arsenic est présent en tant qu'élément de constitution dans des proportions relativement importantes.

1) Minerais de l'arsenic

En plus de l'arsenic natif qui peut constituer un minerai d'arsenic, nous signalerons:

- le réalgar, AsS , dont la composition en % est la suivante: As = 70,1, S = 29,9,
- et l'orpiment As_2S_3 , forme altérée du minéral précédent qui contient 61% d'arsenic et 39% de soufre.

2) Minerais du cuivre

Les minerais de cuivre contenant de l'arsenic sont essentiellement représentés par les minerais sulfurés (sulfures de cuivre et de fer associés à des sulfures d'arsenic).

Dans cette catégorie rentrent:

- les "cuivres gris" $(\text{Cu, Fe, Zn, Ag})_{12}(\text{Sb, As})_4\text{S}_{13}$ dont une variété est constituée par les tennantites à arsenic dominant $(\text{Cu, Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$. Une composition

typique (en %) des cuivres gris est rappelée ci-dessous:

As = 20,3 ; Cu = 51,6 ; S = 28,1

- l'énargite, Cu_3AsS_4 , de composition suivante en %:

As = 19 ; Cu = 48,3 ; S = 32,6

Signalons que ces deux minerais ainsi que d'autres minerais de cuivre se rencontrent souvent en association avec la pyrite qui peut contenir de l'arsenic comme impureté (traces à quelques %).

3) *Minerais du plomb*

Trois minerais accessoires du plomb sont à signaler:

- la pyromorphite de la série isomorphe du phosphate $\text{Pb}_5(\text{PO}_4, \text{AsO}_4)_3\text{Cl}$,
- le mimétèse ou arséniate de plomb, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3\text{Cl}$,
- et la vanadinite, $3(\text{V}_2\text{O}_5, 3\text{PbO})\text{PbCl}_2$ où le vanadium peut être remplacé par l'arsenic comme dans le cas de l'endlicheite ou vanadinite arsenicale.

4) *Minerais du nickel et du cobalt*

Parmi les minerais arséniés du nickel et du cobalt, nous indiquerons plus particulièrement:

- la nickeline, NiAs de composition suivante en %:

As = 56,1 ; Ni = 43,9

- la gersdorffite, NiAsS (45,2% d'As),

- la rammelsbergite NiAs_2 (71,8% d'As),
- la cobaltine, CoAsS , contenant 45% d'arsenic, 35,5% de cobalt et 19,3% de soufre,
- la safflorite, CoAs_2 (71,8% d'As),
- le glaucodot, $(\text{Co,Fe})\text{AsS}$ qui peut contenir de 15 à 25% de cobalt,
- enfin, nous signalerons un minerai multiple, la skutterudite, $(\text{Co,Ni})\text{As}_3$, qui contient jusqu'à 79,2% d'arsenic.

5) Autres types de minerais

Nous signalerons entre autres ici:

- le mispickel ou arsénopyrite, FeAsS , de composition suivante en %:

$$\text{As} = 46 \text{ ; Fe} = 34,3 \text{ et S} = 19,7$$

le mispickel peut contenir de 10 à 20 g d'or par tonne de tout venant,

- la löllingite, FeAs_2 (72,8% d'As),
- la leucopyrite, Fe_2As_3 (66,8% d'As),
- la proustite qui constitue un minerai d'argent, Ag_3AsS_3 , et contenant 15,2% d'arsenic, 65,4% d'argent et 19,4% de soufre,
- la zeunérite, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2,8\text{H}_2\text{O}$ qui est un arséniate d'uranium.

b.2 Minerais contenant de l'arsenic sous forme d'impuretés ou à titre d'élément disséminé

Certains minerais ou concentrés de minerais contiennent, toujours ou très fréquemment, un certain nombre d'impuretés sous forme de métaux ou métalloïdes.

Ainsi, l'arsenic est presque toujours présent dans les galènes, minerai principal du plomb, à des concentrations allant de traces à près de 1% (50 à 1000 ppm dans des galènes provenant des Etats-Unis, 80 à 1000 ppm dans des galènes du Japon).

De même la blende, minerai principal du zinc, contient pratiquement toujours de l'arsenic, allant de traces pour les concentrés de blendes d'El Abed en Algérie, à 1700 ppm (0,17%) pour ceux de Roudnik en Yougoslavie. Certains concentrés de blendes canadiens (Buchans) contiennent pour leur part environ 400 ppm (0,04%) d'arsenic.

Certains minerais et sulfures du cuivre, en dehors des cuivres gris et de l'énergite, contiennent souvent des traces d'arsenic, comme par exemple dans le cas du cuivre natif et de la bourbonite ($PbCuSbS_3$) où l'arsenic peut remplacer dans certains cas l'antimoine.

D'autre part, les pyrites, principal minerai de soufre, en dehors du soufre natif, peuvent contenir de l'arsenic, à des concentrations allant de zéro à environ 2% (80 à 5000 ppm pour des pyrites du Nord-Est japonais, 2200 à 3300 ppm pour des pyrites russes, 110 à 20000 ppm pour des pyrites provenant de la province du Yukon au Canada, jusqu'au % dans les pyrites espagnoles - Pyrites de Rio).

Enfin, nous rappellerons que certains éléments n'ont pas ou peu de minerais propres, mais existent à faible con-

centration dans d'autres minerais d'où ils sont extraits comme co-produits en même temps que les éléments majeurs.

Ainsi, l'arsenic peut être récupéré au cours du traitement de minerais divers de cuivre et de plomb qui peuvent contenir jusqu'à 2 ou 3% d'arsenic, de minerai cobalt et de minerais aurifères dont les teneurs en arsenic peuvent excéder 11%.

Le problème posé en métallurgie par la co-production ou la sous-production d'éléments associés à l'élément principal lorsque les utilisations de ces co-produits tendent à diminuer alors que le produit principal est en expansion devrait être à l'avenir l'objet d'une attention vigilante.

En effet, il est très difficile sinon impossible de maîtriser les quantités de co-produits ou sous-produits issues d'opérations métallurgiques basées sur des minerais dont la composition minéralogique est imposée par la nature.

En ce qui concerne l'arsenic dont les diverses utilisations dans le monde tendent à stagner sinon à décliner, la question des co-produits issus du traitement d'éléments en expansion tels que cuivre, plomb, zinc, nickel et cobalt risque de poser à terme le problème aigu du stockage et de l'élimination de quantités croissantes d'arsenic non utilisé, si des mesures adéquates ne sont pas développées rapidement.

c. L'arsenic dans les eaux naturelles

Un assez grand nombre de mesures de l'arsenic dans les eaux naturelles a été réalisé dans les dernières décennies. Plus récemment J. Bouquiaux, à la demande de la

Commission des Communautés européennes, fit l'analyse en 1973, d'un certain nombre d'échantillons prélevés dans diverses masses d'eaux européennes en vue de déterminer la présence des divers métaux et métalloïdes contenus et d'en mesurer les concentrations (72).

L'annexe 2 résume, en quelques tableaux, les principaux résultats obtenus par divers auteurs. Nous rappellerons toutefois ci-dessous la place occupée par l'arsenic dans les diverses sortes d'eaux rencontrées dans la nature, **tout en insistant sur les difficultés de distinguer l'arsenic naturel des apports dûs aux activités humaines.**

c.1 Eaux de pluie, neige et glace

Pour mémoire, nous rappellerons que les eaux de pluie contiennent environ 1 ppb d'arsenic (1,6µg par litre relevé au Royaume-Uni) alors que des échantillons de neige en Antarctique ont révélé des concentrations centrées sur 0,6 ppb d'arsenic (7).

c.2 Eaux des lacs et des rivières

Pour les **eaux des lacs**, des concentrations allant du ppb à quelques dizaines de ppb (0,86 à Aoki-ko au Japon ; 54,5 ppb à Aghios Vassilios en Grèce) ont été relevées dans diverses parties du monde (Japon, Grèce, Brésil, Suède, etc.) (7).

Les **eaux de rivière** peuvent présenter des concentrations variant entre 0,2 ppb et plus de 20 ppb (104), l'arsenic se trouvant sous une forme dissoute ou en suspension. Toutefois, en amont de sites industriels, certaines rivières suédoises peuvent contenir jusqu'à 2 ppm d'arsenic (7).

c.3 Eaux souterraines et thermales

Les chiffres trouvés dans la littérature indiquent pour

les **eaux souterraines** des concentrations en arsenic pouvant dépasser 20 ppb, les valeurs les plus fréquemment rencontrées se situant entre 0.1 et 1 ppb, l'arsenic pouvant être sous forme trivalente ou pentavalente. De fortes concentrations sont signalées au Canada (10.000 ppb dans l'Ontario) et à Formose (2.500 ppb).

De nombreuses données existent quant aux teneurs en arsenic des **eaux thermales**, les concentrations relevées variant d'une manière très large entre pratiquement 0 et plus de 10 ppm (13,7 ppm à Maxquelle Bad Dürkheim en Allemagne). Au Japon la valeur moyenne des concentrations en arsenic de 190 sources d'eaux chaudes étudiées se situe au voisinage de 0,3 ppm. En Italie certaines eaux de sources atteignent des concentrations en arsenic voisines de 70 ppm. (7)(14)

Si peu de données semblent exister quant à la présence d'arsenic naturel dans les nappes phréatiques, nous soulignerons le danger de contamination de telles nappes d'eau qui peuvent devenir les vecteurs de dispersion de pollutions de toutes origines, urbaines, agricoles ou industrielles.

c.4 Eaux et saumures des champs pétroliers

Quelques analyses ont été conduites sur les eaux et saumures provenant de champs pétroliers pour lesquelles des valeurs de concentration allant de 0 à 1,1 ppm ont été relevées.

Peu de données semblent exister, en particulier dans le domaine offshore et un effort de connaissance dans ce secteur paraît nécessaire sinon indispensable compte tenu des risques certains de pollution encourus. Toutefois, comme nous le verrons au chapitre 3 suivant, les boues de forage contiennent de l'arsenic utilisé comme

inhibiteur de corrosion et il sera parfois difficile de distinguer l'arsenic naturel des apports extérieurs.

Pour mémoire, nous rappellerons que les saumures de certains lacs salés peuvent contenir d'assez grandes quantités d'arsenic, telles les valeurs de 198 et 243 ppm relevées dans les saumures du Lac Searles en Californie. (7)

c.5 Eaux marines

Depuis les premières analyses de Daubrée en 1850 puis de G. Bertrand à bord du "Princesse Alice" de S.A.S. Le Prince Albert de Monaco en 1903, un assez grand nombre d'analyses d'eau de mer est connu, donnant des valeurs de concentration en arsenic comprises entre 2 et 8 ppb, la valeur moyenne étant centrée au voisinage de 3 ppb. (1)

Ces valeurs sont considérées comme significatives d'un point de vue biologique, de nombreux organismes marins concentrant l'arsenic, cette concentration étant notamment liée au phénomène de transport des phosphates du milieu aux organismes marins. Nous reviendrons d'ailleurs ultérieurement plus en détail sur ces questions importantes.

Le tableau 1.1.c ci-après, tiré de l'ouvrage de H.U. Sverdrup, M.W. Johnson et R.H. Fleming, donne une analyse complète de l'eau de mer tout en situant l'arsenic parmi les autres corps présents (10 à 20 ppb). (8)

d. L'arsenic dans les sédiments

d.1 Sédiments lacustres et fluviaux

Les sédiments déposés au fond de certains lacs peuvent contenir des proportions notables d'arsenic en relation,

Tableau 1.1.c

ELEMENTS EN SOLUTION DANS L'EAU DE MER

(gaz dissous non compris)

Elément	mg/kg (ppm) Cl = 19,00‰	Poids atomique	Sources
Chlore	18980	35,457	
Sodium	10561	22,997	
Magnesium	1272	24,32	
Soufre	884	32,06	
Calcium	400	40,08	
Potassium	380	39,096	
Brome	65	79,916	
Carbone	28	12,01	
Strontium	13	87,63	
Bore	4,6	10,82	
Silice	0,02 -4,0	28,06	
Fluor	1,4	19,00	
Azote	0,01 -0,7	14,008	
Aluminium	0,5	26,97	
Rubidium	0,2	85,48	
Lithium	0,1	6,940	
Phosphore	0,001-0,10	30,98	
Baryum	0,05	137,36	
Iode	0,05	126,92	
Arsenic	0,01 -0,02	74,91	
Fer	0,002-0,02	55,85	
Manganèse	0,001-0,01	54,93	
Cuivre	0,001-0,01	63,57	
Zinc	0,005	65,38	Atkins (1936)
Plomb	0,004	207,21	Boury (1938)
Selenium	0,004	78,96	Goldschmidt and Strock (1935)
Cesium	0,002	132,91	Wattenberg (1938)
Uranium	0,0015	238,07	Föyn et al (1939)
Molybdène	0,0005	95,95	Ernst and Hoermann (1936)
Thorium	< 0,0005	232,12	Föyn et al (1939)
Cerium	0,0004	140,13	Goldschmidt (1937)
Argent	0,0003	107,880	Haber (1928)
Vanadium	0,0003	50,95	Ernst and Hoermann(1936)
Lanthane	0,0003	138,92	Goldschmidt (1937)
Yttrium	0,0003	88,92	Goldschmidt (1937)
Nickel	0,0001	58,69	Ernst and Hoermann (1936)
Scandium	0,00004	45,10	Goldschmidt (1937)
Mercure	0,00003	200,61	Goldschmidt (1937)
Or	0,000006	197,2	Haber
Radium	0,2 - 3 x 10 ⁻¹⁰	226,05	Evans, Kip and Moberg (1938)
Cadmium			Fox and Ramage (1931)
Chrome			Webb (1937)
Cobalt			Thompson and Robinson (1932)
Etain			Thompson and Robinson (1932)

Tiré de "The Oceans" par Sverdrup, Johnson, Fleming. (8)

semble-t-il, avec la présence de carbone d'origine organique.

Ainsi, les sédiments déposés au fond du lac Michigan aux Etats-Unis contiendraient de 2 à 43 ppm, la moyenne étant centrée autour d'une valeur comprise entre 4 et 9 ppm (11).

Les boues du lac de Gamba (Lagoa do Gamba - Brésil) alimenté par des venues thermales contiendraient 4,72% d'As₂O₃ et les sédiments d'un marais à Waiotapu en Nouvelle Zélande recèleraient entre 68 et 19000 ppm d'arsenic soit près de 2% (36).

Par ailleurs, de Groot (37), note pour les sédiments du Rhin et de l'Ems des concentrations respectives d'arsenic de 310 et 60 ppm pour la totalité de la fraction de sédiments inférieure à 16 microns. Dans ce cas nous devons toutefois noter qu'il ne s'agit pas d'arsenic naturel -surtout dans le Rhin et dans la totalité-.

d.2 Sédiments marins (notamment en zones d'estuaires)

Dès 1903, G. Bertrand relevait une teneur de 0,3 ppm environ d'arsenic dans un échantillon de sédiments marins (sables et graviers) prélevé au large des Açores à une profondeur de 1187 m (1).

Aujourd'hui, si peu de choses est connu sur le rôle des sédiments dans le cycle de l'arsenic en milieu marin, nous signalerons toutefois ici que des valeurs de concentration en arsenic allant de 1 à 60 ppm ont été relevées dans des sédiments marins d'âges divers (3 à 15 ppm dans le Puget Sound ; 6,6 ppm dans des argiles profondes de la partie occidentale de l'océan Atlantique, 14,2 et 20 ppm pour 2 échantillons prélevés dans l'océan Pacifique à grande profondeur ; de 4,7 à 60 ppm pour des

vases de la baie de Minamata au Japon).

Des concentrations beaucoup plus grandes sont connues dans des sédiments marins récents, mais dont l'origine industrielle est suffisamment identifiée (290 à 980 ppm en particulier au voisinage direct d'une fonderie sur la côte ouest des Etats-Unis).

Tant que les sédiments d'origine fluviale ne sont pas soumis à l'influence de la mer, les métaux présents restent fixés aux particules en suspension. Ainsi, la quantité de métaux présente dans l'eau, sous forme de solution, serait de 2 à 3 fois plus faible que celle correspondant aux métaux liés aux particules solides.

A l'embouchure du Rhin, avant d'entrer toutefois dans la zone d'influence marine, de Groot (37) estime que le "débit" annuel d'arsenic est compris entre 1300 et 1400 t: 440 t se trouvent à l'état dissous, 925 t étant présentes par ailleurs sous forme fixée aux sédiments.

Au contact des eaux marines une portion plus ou moins grande de ces métaux fixés repasserait en solution sous forme de composés organo-métalliques.

1.2 DANS LES MILIEUX VIVANTS

De la même façon que dans les milieux physiques l'arsenic se retrouve d'une manière ubiquitaire dans les milieux vivants.

Pour sa part le bios marin a montré de fortes concentrations, aussi bien en haute mer que dans les eaux côtières.

Sans entrer dans les détails de l'occurrence de l'arsenic dans les diverses espèces marines, qui sera traitée dans le chapitre 3 -Risques écotoxicologiques- du deuxième

rapport périodique, nous rappellerons ci-après à titre indicatif, les fourchettes de concentration moyenne retrouvées aux divers niveaux de la classification:

- algues marines 1 à 12 ppm
- coelentérés 5 à 20 ppm
- mollusques 1,5 à 50 ppm
- poissons 0,2 à 15 ppm (matière fraîche)

Ces chiffres ne représentent en fait qu'une moyenne hypothétique car quelle que soit l'espèce, la concentration en arsenic est essentiellement variable aussi bien en fonction des conditions physico-chimiques du biotope concerné que de l'âge et du stade d'évolution de l'espèce mesurée. Par ailleurs, toute concentration exprimée en arsenic total n'a de signification réelle que si dans le même temps, la forme chimique sous laquelle l'arsenic est présent est suffisamment caractérisée (minérale, organique, combinée, etc.).

C H A P I T R E 2

.

OCCURRENCES INDUSTRIELLES
DE L'ARSENIC

.

CHAPITRE 2 - OCCURRENCES INDUSTRIELLES DE L'ARSENIC

2.1 RAPPELS GENERAUX PRELIMINAIRES

Avant d'aborder la question des occurrences industrielles de l'arsenic dans les domaines de la métallurgie, de la chimie et de la parachimie, nous rappellerons brièvement l'évolution de la situation de l'arsenic jusqu'à présent.

a. La situation de l'arsenic au début du siècle

Nous avons rappelé dans l'introduction du présent rapport les études de G. Bertrand sur l'arsenic au cours de l'une des croisières scientifiques de S.A.S. Le Prince de Monaco (1) de juillet à septembre 1902.

Les résultats de ces mesures, que nous avons déjà partiellement rappelés, peuvent constituer des points de repères intéressants, compte tenu du niveau relativement faible de pollution marine de toutes origines à l'époque, bien que G. Bertrand note dans son mémoire daté de 1903 *"Non seulement les énormes quantités de houille qui sont consommées par les usines, les chemins de fer, etc., déversent dans l'atmosphère de certaines régions des proportions notables d'acide arsénieux, mais tous les produits qui, de près ou de loin, ont eu contact avec l'acide sulfurique, dérivé lui-même des pyrites, contiennent une certaine quantité du métalloïde. C'est ainsi que les superphosphates, le sulfate d'ammoniaque, employé par tonnes comme engrais, ont introduit l'arsenic dans presque tous les sols cultivés. De là, le métalloïde a dû passer dans les plantes qui servent de nourriture aux animaux et à l'homme. L'acide arsénieux servait déjà vers 1840, à chauler le blé. Les drèches, qui résultent de la saccharification de diverses céréales en présence d'acide sulfurique, sont utilisées pour la nourriture des bestiaux. Le malt, desséché dans les gaz de combustion de la houille, a quelquefois introduit assez d'arsenic dans la bière pour qu'on explique ainsi certains accidents. Le glucose, obtenu par*

l'action de l'acide sulfurique sur l'amidon, rend compte de la présence de l'arsenic dans un grand nombre de produits alimentaires: bières, confitures, liqueurs, etc. Sans parler d'une foule d'autres substances: matières colorantes, produits chimiques ou de toilette, médicaments, etc., qui renferment aussi de l'arsenic".

Comme nous allons le voir dans les deux paragraphes suivants, cette situation va très rapidement évoluer, certaines utilisations, mentionnées ci-dessous, vont complètement disparaître pour faire place toutefois à d'autres qui se développeront rapidement.

b. La situation de l'arsenic dans les années "30"

Nous citerons simplement à ce sujet, quelques passages de l'ouvrage de F. Barillet sur "La sécurité dans les laboratoires et fabriques de produits chimiques", publié en 1939 et réédité en 1946 (25).

"Beaucoup de matières premières de l'industrie métallurgique contiennent de l'arsenic -qui peut exister dans de nombreux métaux non raffinés ainsi que dans des alliages (Cu, Pb, Zn...) d'anciennes fabrications, notamment où la proportion d'As pouvait être assez élevée. A la fusion et à la coulée de ces alliages ou des métaux de récupération (vieux zinc, vieux plomb...) il peut y avoir formation de fumées arsenicales.

"Dans l'industrie chimique, la présence d'As dans certains acides techniques entraîne celle de cette impureté dans beaucoup de produits fabriqués par leur intermédiaire.

"L'arsenic existe dans les pyrites et les blendes...en proportion non négligeable parfois...

"Les phosphates bruts peuvent contenir de petites quantités d'As... les houilles peuvent inclure du mispickel...

"Parmi les opérations industrielles exposant à l'intoxication arsenicale on peut citer:

- . le grillage de minerais contenant de l'arsenic,*

- . l'utilisation d'As₂O₃ en émaillerie,
- . la destruction des "crasses" à la surface des bassins de verrerie,
- . la récupération des "laitiers", en métallurgie,
- . l'emploi d'As₂O₅ ou As₂O₃ comme agents d'oxydo-réduction, comme additifs "inhibiteurs",
- . certaines opérations d'épilage, de mordantage...,
- . l'utilisation maladroite et surabondante de pesticides arsenicaux".

L'auteur a spécialement étudié l'occurrence AsH₃, citant notamment:

"L'action de l'eau, de l'humidité atmosphérique

- . sur des scories de traitement de minerais complexes (Sn par exemple) pouvant contenir des arséniures,
- . sur des ferrosiliciums, silico-spiegels...,
- . sur les scories de fabrication de ferro-alliages arsenicaux,
- . sur du carbure de calcium ou sur la cyanamide impurs,
- . à l'extinction de cokes de fonderie éventuellement etc.

"L'action des acides dans les opérations suivantes:

- . décapage de tôles, dessablage de la fonte à l'HF, récupération de fer blanc par dissolution sulfurique, attaque de vieux métaux (zincs arsenicaux...),
- . lessivage chlorhydrique ou sulfurique de minerais arsenicaux, attaque de scories de déphosphoration, fabrication extemporanée (artisanale) d'hydrogène,
- . quelquefois, les conditions de travail peuvent produire une concentration de composés arsenicaux en un point précis d'un cycle de fabrication comme par exemple pour le sulfate d'ammoniac, le sulfate de cuivre, etc.,
- . l'attaque de poussières de fours à pyrites pour l'obtention de sélénium, de tellure...,
- . de même, la précipitation du cuivre par le fer (cémentation) et la récupération du cadmium à l'aide de poudre de zinc peuvent être accompagnées de dégagement d'AsH₃ etc."

L'auteur, F. Barillet, indiquait déjà à la réédition de son ouvrage après la seconde guerre mondiale (25), que pour un certain nombre des opérations industrielles citées, les risques étaient très diminués, sinon pratiquement éliminés par suite des progrès de la technique et de substitution de technologie. Ceci est encore plus vrai maintenant, mais ce rappel était nécessaire avant d'examiner la situation telle qu'elle se présente aujourd'hui, près de 50 ans plus tard.

c. La situation de l'arsenic à l'heure actuelle

Nous allons maintenant essayer d'apprécier les occurrences de l'arsenic d'origines industrielles aussi bien au niveau de la production d' As_2O_3 point de départ des composés commerciaux arsenicaux, qu'au niveau de l'utilisation de ces derniers.

Bien que nous rappellerons ci-après quelques chiffres globaux, cette appréciation sera faite, dans ce chapitre, d'une manière plutôt qualitative.

La production mondiale actuelle d'arsenic se situe aux environs de 60 000 tonnes par an. Ce chiffre proche de la production d'antimoine est inférieur d'environ cent fois de celui de la production de cuivre. Cinq pays participaient d'une manière importante à cette production en 1973:

. la Suède	15 000 t,
. la France	11 000 t,
. le Mexique	10 000 t,
. les Etats-Unis	11 000 t,
. l'U.R.S.S.	7 000 t.

Plusieurs causes de contaminations peuvent être distinguées à l'heure actuelle, contaminations qui peuvent

avoir lieu, d'une part dans des opérations relevant du domaine de la métallurgie:

- . génération,
- . purification et raffinage de l' As_2O_3 ,

d'autre part des opérations relevant plutôt des domaines de la chimie et de la parachimie à savoir:

- . transformation de l' As_2O_3 en composés commerciaux de l'arsenic,
- . utilisation de ces composés.

Dans ce contexte deux points principaux s'imposent à l'évidence:

- 1) Une part très importante de la production d' As_2O_3 est constituée comme sous-produit (ou co-produit) de la métallurgie du cuivre, du plomb et de l'or, la production d' As_2O_3 est évidemment en relation directe avec l'utilisation des minerais correspondants qui contiennent de l'arsenic, et les opérations de grillage en particulier seront à surveiller avec attention.

Par ailleurs, étant donné que l'équilibre production-consommation, malgré une certaine souplesse dans le choix des minerais ne peut manifestement être assurée à la fois pour les produits principaux et les co-produits, certaines difficultés peuvent surgir principalement en période de développement important des produits principaux alors qu'il n'en est pas de même pour les co-produits.

- 2) L'ensemble des règlements européens et mondiaux tendent à imposer des niveaux d'émission de SO_2 aux cheminées des installations de grillage de minerais de plus en

plus bas. Le soufre et l'arsenic se trouvant souvent associés, les très faibles taux permis de SO_2 , obligent pour être respectés, à une récupération quasi intégrale de As_2O_3 .

Dans ce contexte, l'un des principaux problèmes et probablement le plus important, sera celui de se rendre maître des matières résiduelles et déchets arsenicaux dont il faudra assurer l'élimination la plus sûre aux moindres frais.

2.2 OCCURRENCE DE L'ARSENIC EN METALLURGIE

Avant d'aborder plus en détail les principales occurrences de l'arsenic en métallurgie (pyrométallurgie et hydrométallurgie) nous rappellerons tout d'abord sous quelles formes peut se retrouver l'arsenic en tant qu'élément polluant potentiel dans les opérations générales de **grillage**.

Deux formes principales de pollution peuvent se présenter.

Tout d'abord, rappelons la **pollution atmosphérique**, car As_2O_3 qui sublime à 192°C se retrouve en majeure partie dans les fumées sous forme de vapeurs, et peut être également entraîné avec les poussières dans les courants gazeux. Ceci conduit à la nécessité d'un refroidissement contrôlé des fumées et à la captation soigneuse des poussières. Ces questions seront abordées dans le chapitre 5 consacré aux techniques de prévention.

Mais, que vont devenir les **résidus solides et boueux** résultant du traitement des fumées ?

Actuellement il y a peu d'incitations à récupérer As_2O_3 brut contenu dans les fumées de grillage et de fusion dans les fonderies au-delà des besoins réels (la présence d'autres traces de métaux tels que Te, Se, Sn, Sb peut toutefois inciter et favoriser une récupération poussée). Il peut donc

également exister une pollution par les déchets.

Nous signalerons seulement pour mémoire ici, le cas du grillage des pyrites arsenicales conduisant à l'obtention d'acide sulfurique, car nous rejoignons là le domaine de la chimie qui sera repris ultérieurement.

En ce qui concerne les opérations métallurgiques, deux grands cas sont à distinguer:

- . la pyrométallurgie,
- . l'hydrométallurgie.

a. La pyrométallurgie

En général, dans les opérations de fusion, trois phases sont à distinguer.

a.1 Phase ignée

Cette phase réduite est généralement constituée par le métal ou la matte, parfois par un carbure, un siliciure ou un arséniure (speiss).

a.2 Phase oxydée

Celle-ci est constituée par un laitier, une scorie ou plus rarement un sel fondu.

a.3 Phase gazeuse

Cette dernière, sauf dans le cas des fours électriques, se compose essentiellement des gaz de combustion.

En ce qui concerne les métaux, et principalement ceux à réduire (Ag, Cu, Pb, Sb, Ni, Co...), ceux-ci passent dans

la **phase réduite**. Les métaux difficiles à réduire restent dans la phase oxydée (CaO, MgO, Al₂O₃, TiO, éventuellement MnO, FeO...). Quant aux métaux volatils Zn, Cd, parfois Pb, Mg, ces derniers passent fréquemment dans la phase gazeuse.

Pour leur part, les métalloïdes et l'arsenic en particulier, se répartissent dans les 3 phases mais en général, d'une manière moins sélective que les métaux.

Les éléments S, As, C, P, Si sont en partie retenus en combinaison avec les métaux (le Cu retient particulièrement le soufre ; le Fe, le Ni, le Co retiennent les autres métalloïdes).

Dans la **phase oxydée** nous trouvons les combinaisons oxydées supérieures des métalloïdes comme par exemple SO₃, As₂O₅, P₂O₅, SiO₂ etc., combinés aux oxydes basiques.

Enfin, dans la **phase gazeuse** les combinaisons oxydées qui ne sont pas suffisamment acides pour être retenues par les oxydes basiques (SO₂, As₂O₃, Co etc.) vont à la phase gazeuse sauf dans de rares exceptions.

La répartition des métaux et des métalloïdes entre les différentes phases peut varier avec l'allure du four et selon que l'opération est plus ou moins oxydante ou réductrice.

b. L'hydrométallurgie

Après une opération préliminaire (bien souvent un grillage oxydant, sulfatant, chlorurant désarsenifiant, existe une opération de mise en solution (soit acide, soit alcaline, soit avec des sels complexants, et le cas échéant mettant en oeuvre des bactéries).

Ensuite seulement, la séparation de l'élément à valoriser par extraction par solvant, sur résine, par précipitation ou cémentation, électrolyse etc. Cette séparation intervient bien souvent après une **phase de purification** plus ou moins complexe.

Il est difficile de donner des indications générales sur les chemins préférentiels de l'élément As qui dépend entre autres, en phase aqueuse, du pH et de la présence d'autres éléments complexants ou agents favorisant la précipitation.

Nous noterons par exemple que l'un des avantages de l'attaque acide de minerais contenant de l'arsenic et une quantité suffisante de fer, est que l'arsenic reste dans le résidu du fait de la formation d'arséniate ferrique insoluble.

Dans certains cas, la lixiviation bactérienne pourrait être utilisée. L'élimination de l'arsenic de minerais d'étain sulfurés oxydés pourrait, par exemple, être conduite de cette manière.

L'annexe 3 rappelle quelques grands points relatifs aux opérations métallurgiques du cuivre, du plomb/zinc, du cobalt et de l'antimoine.

2.3 OCCURRENCE DE L'ARSENIC DANS LES DOMAINES CHIMIQUES ET PARACHIMIQUES

a. Généralités

En ce qui concerne l'occurrence de l'arsenic, aussi bien au niveau de la production qu'à celui de l'utilisation des produits arsenicaux, nous insisterons tout d'abord sur le très grand nombre de composés arsenicaux commercialisés mais aussi sur leur grande variété tant au point

de vue de leurs propriétés physiques que de celui de leur stabilité chimique.

Croire que tous ces composés -dit W.R. Penrose (11)- possèdent des toxicités du même ordre est faux et dangereux*.

Tant que l'on ne possède pas une analyse suffisamment précise des formes sous lesquelles se trouve l'arsenic, il n'est pas possible d'avoir une idée complète et valable de ce qui s'appelle la contamination par l'arsenic.

Nous développerons plus en détail ces points importants aux chapitre 6 "Risques écotoxicologiques" et 7 "Méthodes d'analyse et de mesure".

Enfin, nous signalerons que l'annexe 4 en fin du présent rapport donne une revue des principaux composés chimiques courants de l'arsenic.

b. Occurrence de l'arsenic dans les opérations de fabrication de l'acide sulfurique

L'acide sulfurique occupe une place très importante** dans les industries chimiques et parachimiques.

Avant que le soufre élémentaire ne prenne dans la fabrication de cet acide la place qu'il occupe actuellement, on utilisait principalement comme matière première, des pyrites (le plus souvent arsenicales, comme par exemple certaines pyrites espagnoles) ou en alternative des blendes

* "...an assumption that all arsenic compounds have the same toxicity is wrong and dangerous".

** On consomme dans le monde à peu près autant d'acide sulfurique que de sucre (renseignement Bulletin de l'Unesco, 1975).

ou divers gaz de récupération provenant le plus souvent d'opérations métallurgiques.

Lorsque l'acide provenant de pyrites arsenicales était fabriqué suivant le procédé des "chambres de plomb" une grande partie de l'arsenic se retrouvait dans l'acide et par conséquent, dans les produits fabriqués avec cet acide si aucune disposition spéciale n'était prise.

Lorsque l'acide est fabriqué suivant le procédé "de contact" l'acide ne contient pratiquement pas d'arsenic, car celui-ci s'avère être un poison des masses catalytiques. Le gaz contenant le SO_2 doit donc être purifié, par passage dans des tours de lavage arrosées par de l'acide concentré qui sèche le gaz et élimine les impuretés (une purge de cet acide permet de maintenir les conditions d'épuration).

Nous noterons par ailleurs, qu'un peu d'arsenic subsiste dans les pyrites après grillage. Si celles-ci sont récupérées pour valoriser le cuivre qu'elles contiennent, cet arsenic peut se retrouver au cours de la récupération.

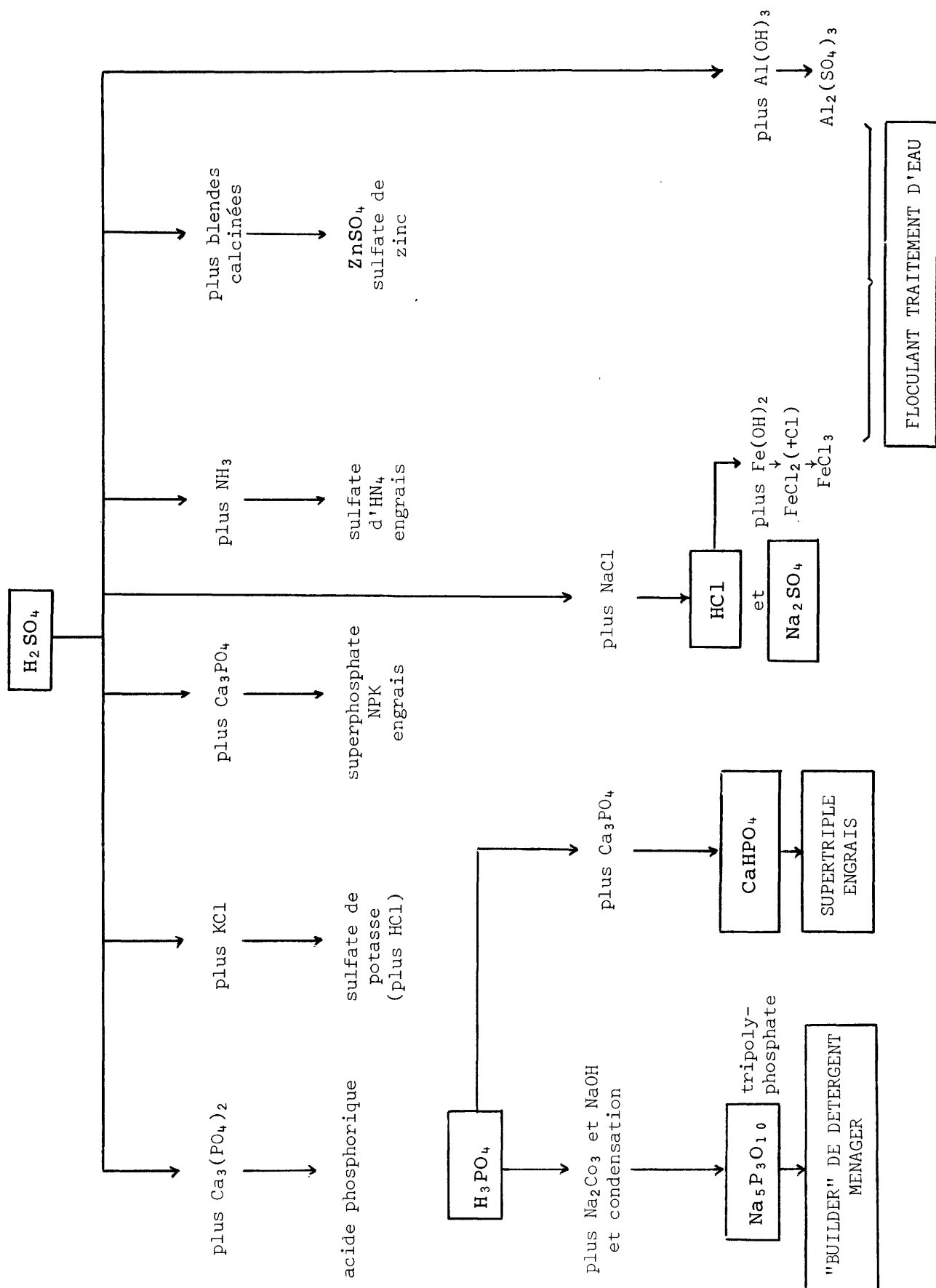
Le schéma 2.3.b ci-après montre que si l'acide sulfurique contient des impuretés (par ex. l'arsenic), ces impuretés peuvent, le cas échéant, se retrouver dans des produits aussi divers que:

- formules détergentes,
- fertilisants,
- flocculants (pour traitement d'eau) etc.

Il est d'ailleurs possible d'intercaler une étape de désarsenification soit:

- au niveau H_2SO_4 ,

Figure 2.3.b - EXEMPLE DE FILIATION DE L'ARSENIC COMME IMPURETE DE L'ACIDE SULFURIQUE



- au niveau H_3PO_4 ,
- au niveau HCl ,

ou à la fabrication de leurs sels.

Par exemple, il est possible de désarsenifier assez complètement les sels de soude de l'acide phosphorique par le Na_2S (le sulfure d'arsenic précipite).

CHAPITRE 3

•
PRINCIPALES UTILISATIONS
DE L'ARSENIC
•

CHAPITRE 3 - PRINCIPALES UTILISATIONS DE L'ARSENIC

3.1 DONNEES GENERALES

Actuellement, environ 55 000 tonnes à 60 000 tonnes d' As_2O_3 sont produites annuellement dans le monde.

Du point de vue de l'utilisation ce tonnage se répartit approximativement comme suit :

- 50% entrent dans la fabrication de différents composés arsenicaux dans les pesticides en général (extermination des mauvaises herbes en particulier),
- 14% supplémentaires sont utilisés dans la fabrication des composés destinés à la préservation du bois, principalement sous forme d'arséniate de chrome, de cuivre et de zinc,
- 22% sont absorbés en verrerie dans les opérations de raffinage et de décoloration,
- 7% sont utilisés pour la production d'arsenic métal entrant dans la composition de certains alliages non ferreux ou la fabrication de semi-conducteurs,
- 7% vont à des usages divers tels que les produits pharmaceutiques et vétérinaires, les pigments, certaines applications chimiques telles que catalyseurs, inhibiteurs de corrosion, etc.

Nous signalerons qu'en 1968 et pour les Etats-Unis (20) la répartition des utilisations de l' As_2O_3 était sensiblement différente, faisant apparaître, en particulier, une utilisation beaucoup plus grande dans les produits phytosanitaires :

. Composés phytosanitaires arsenicaux y compris préservation des bois	75%
. Verreries	17%
. Utilisations chimiques (catalyseurs et réactifs)	4%
. Alliages non-ferreux	3%
. Produits pharmaceutiques et vétérinaires	1%

Quoiqu'il en soit, l'emploi des composés arsenicaux comme pesticides (2/3 dans le 1er cas et 3/4 dans le second), reste, bien qu'en déclin, le domaine d'utilisation le plus important et nous pouvons nous attendre à ce que les sources potentielles de pollution les plus importantes en dehors des opérations de production (métallurgie, fonderie) se trouvent associées aux utilisations phytosanitaires.

Avant d'aborder plus en détail les tendances des diverses utilisations des composés arsenicaux, nous rappellerons ci-dessous la filière chimique conduisant, à partir de l' As_2O_3 , aux groupes les plus importants des produits arsenicaux :

1) Arsenic métal

Obtenu par réduction (avec le carbone ou un produit carboné) de l' As_2O_3 ,

2) As_2O_5

Obtenu par oxydation de l' As_2O_3 , généralement par action de l'acide nitrique. L' As_2O_5 est le point de départ des arséniates,

3) Obtention de **sels solubles** comme l'arséniate ou l'arsénite de soude, et des **sels insolubles** comme l'arséniate tricalcique, l'arséniate diplombique, etc. Ces fabrications sont assez courantes et développées dans la plupart des traités de chimie minérale. Par exemple, la préparation de l'arséniate de soude peut reposer sur l'action du carbonate de soude sur l'acide arsénique, en solution - ou sur l'action, à chaud du nitrate de soude sur l'acide arsénieux, en phase solide.

Par ailleurs, l'arséniate d'aluminium peut être obtenu par double décomposition en phase liquide de l'arséniate de soude avec un sel d'aluminium.

4) Les principaux groupes d'**organo-arséniés** tels qu'arsines, diarsines, halogénures d'arsines, oxydes d'arsines, etc. font également l'objet de préparations classiques.

S'il paraît assez difficile de dégager pour les fabrications de ces produits organiques très divers des modes de contaminations particuliers, par contre en ce qui concerne l'arsenic métal, l' As_2O_5 et les sels dérivant de l' As_2O_3 , et de l' As_2O_5 , les diverses occurrences sont peu différentes de celles qui ont été données pour l' As_2O_3 .

3.2 UTILISATIONS PHYTOSANITAIRES

La situation se présente différemment de ce qu'elle était il y a 20 ou 25 ans.

Avant la découverte des produits organiques : organochlorés et phosphorés, thiocarbamates...l'utilisation de l'arséniate de chaux (par exemple contre le doryphore), ou de l'arséniate de plomb (pour le traitement des arbres fruitiers entre autres) avait une place relativement importante, qu'elle a perdu du fait de législations contraignantes concernant la sécurité d'emploi, et aussi de la commercialisation de produits organiques plus sélectifs ou plus puissants et/ou plus économiques

à l'emploi sinon toujours plus sûrs.

L'utilisation dans le domaine agricole de composés à base d' As_2O_5 et d' As_2O_3 s'est donc raréfiée et, du moins en France, limitée à des cas bien précis comme le montre l'index des produits phytosanitaires (17). Par exemple l'emploi de l'arsénite de sodium pour combattre la Pyrale de la vigne ou encore l'emploi de diméthylarsinate de sodium pour combattre les fourmis.

En Europe, la législation va dans le même sens qu'en France. Par exemple l'Allemagne de l'Ouest vient de prendre une série d'interdictions effectives au 1er juin 1974*.

Aux Etats-Unis, dans certains Etats du moins, les pesticides** doivent être enregistrés annuellement et une Commission de contrôle peut dresser une liste d'utilisations contrôlées (Restricted Uses), (par exemple, en Caroline du Nord, l'arsénite de soude est sur une telle liste).

Nous allons passer en revue rapide le cas des désherbants (totaux ou sélectifs), des défoliants, dessicants... puis le cas des fongicides et préservateurs du bois, enfin les insecticides, rodenticides...

* 14 types de substances sont condamnées, dont celles contenant As, Pb, Cd, Se.

** Nous croyons bon de rappeler la définition des pesticides: est définie comme "pesticide" toute substance destinée à prévenir l'action ou à détruire tout insecte, vers, rongeurs, moisissures ou mauvaises herbes (les régulateurs de plantes, défoliants, dessicants... sont inclus dans la définition).

a. Les désherbants arsenicaux

Les plus employés sont d'après Dolique (14) :

- . l'arsénite de sodium,
- . l'acide cacodylique et le cacodylate de soude,
- . l'acide méthylarsonique et surtout ses dérivés mono et disodiques.

Le Roskill (20) indique que la consommation d'arsénite de soude comme herbicide a décliné* mais que l'utilisation de composés organo-arsenicaux moins toxiques tel que le disodium méthylarsénate (dont Ansul Chemical Co est un important producteur aux USA et en Malaisie) est en croissance.

La production de ces organo-arséniés aux USA en 1970 a été d'environ 13 800 tonnes contenant au moins 5 000 tonnes d'As₂O₃.

En dehors du contrôle des mauvaises herbes dans les plantations de caoutchouc, ces produits sont largement utilisés comme herbicide sélectif de post émergence pour contrôler le "Johnson grass" et bien d'autres mauvaises herbes dans les champs de coton, mais aussi dans les gazons, etc.

Le disodium méthyl arsénate est plus sélectif que l'arsénite de soude et le coton est plus tolérant pour ce composé que pour le monosodium méthyl arsénate qui contrôle les mêmes espèces.

* Elle aurait probablement décliné plus sévèrement, si l'usage par l'US Army en tant que défoliant n'avait pas influé dans le sens inverse.

La consommation de ces composés organo-arséniés aurait doublé aux USA de 1966 à 1970.

b. Défoliants et dessiccants

Les produits arsenicaux sont également utilisés comme **défoliants et dessiccants**. L'acide cacodylique est un bon dessiccant du coton et il en est de même de As_2O_3 . Cette dessiccation rend plus simple l'emploi des machines à récolter le coton.

Il y a toutefois lieu de contrôler que cet emploi n'élève pas la teneur en arsenic dans la graine de coton, ce qui aurait pour effet d'augmenter la teneur en As de l'huile de coton et des tourteaux utilisés en alimentation animale, mais il ne semble pas que ce soit le cas.

c. Les fongicides

Les produits arsenicaux sont très utilisés comme fongicides, en particulier pour la production du bois, soit en badigeonnage, soit en injection sous pression.

D'autre part, l'arsénite de soude permet en viticulture la lutte contre deux maladies graves de la vigne : l'esca et l'excoriose.

En ce qui concerne le **traitement des bois**, comme dans les techniques suédoises, on injecte sous pression des solutions par exemple d'arséniate de soude, ou d'arséniates complexes de chrome, de cuivre ou de zinc. L'insolubilisation est pratiquement intégrale, ce qui élimine les risques de toxicité.

Toutefois, dans certaines conditions sévères d'utilisation (tours de refroidissement, usages marins), un certain risque de lixiviation semble exister (87).

D'après Roskill (20), l'arsenic sous forme de composé soluble pentavalent de cuivre et de chrome (CCA)* est largement utilisé. La pression d'injection est de l'ordre de 13 kg/cm² la quantité de sel retenu dans les fibres varie de 4 kg par m³ selon l'importance du degré de préservation.

Dans quelques pays européens (France, RFA, Autriche, Suisse...) il y a une législation à propos de l'usage des préservateurs arsenicaux du bois pour les utilisations intérieures. Il est cependant connu que le contact de l'humidité même prolongé sur plusieurs années n'entraîne pas de suintements, mais il a été suspecté que certaines bactéries arsenico résistantes pouvaient, dans certaines conditions, métaboliser les produits injectés en arsines.

D'autre part, certaines craintes en cas d'incendie ont aussi été exprimées.

Mais ces deux éventualités ne sont pas prouvées. Et l'on peut signaler à ce sujet que le Danemark a éliminé les restrictions d'emploi compte tenu de l'absence de preuves.

Le Comité de développement de l'arsenic a estimé qu'en 1968, il y a eu une consommation mondiale de 15 000 t de composé CCA** en y incluant les "Wolman Salts" c'est-à-dire les composés CCA manufacturés par ou sous licence Kopper Co. Inc.(USA).

d. Les insecticides

Les produits arsenicaux "insecticides" peuvent être divisés en :

- Arsenicaux solubles

* *Composé Chrome, Cuivre, Arsenic.*

** *Contenant environ 30% d'As₂O₅*

- . arsenic,
- . arséniate de soude.

- Arsenicaux dits insolubles

- . acéto arsénite de cuivre,
- . arséniate d'alumine,
- . arséniate de chaux,
- . arséniates de plomb...

L'activité insecticide d'un composé arsenical est le plus souvent en relation avec le pourcentage d'arsenic qu'il contient alors que la phytotoxicité est liée au pourcentage d'arsenic soluble qui peut entrer dans le tissu vivant de la plante et en faire un poison.

L'insecticide idéal serait d'une teneur élevée en arsenic, non soluble dans l'eau, mais soluble dans le fluide de l'appareil digestif de l'insecte.

Les arsénites sont utilisés dans les appâts, comme par exemple dans le cas des fourmicides.

Les arséniates pentavalents sont souvent moins puissants, comme insecticides, mais plus stables, et plus sûrs envers les plantes.

Le plus ancien insecticide inorganique de ce type a été l'arséniate de cuivre -ou l'acéto arséniate- très peu employé à l'heure actuelle.

Les produits les plus utilisés sont maintenant l'arséniate de calcium et surtout l'arséniate de plomb moins phytotoxique que le précédent.

Le tableau 3.2.d-I ci-après rappelle les quantités utilisées dans le monde, en tonnes, entre 1966 et 1970.

Tableau 3.2.d-I

Type de composé	1966 t	1967 t	1968 t	1969 t	1970 t
Arséniate de Ca	1626	1499	1874	2082	(2129)
Arséniate de Pb	4924	4326	3904	5024	(5115)
Autres inorganiques	2271	981	324	323	(265)
Total (en ingrédient actif)	8821	6806	6102	6429	(7509)

Le tableau 3.2.d-II ci-après détaille par pays, les consommations d'arséniates inorganiques entre 1966 et 1970 (20).

Comme nous l'avons dit plus haut, un peu partout des restrictions d'emplois ont été édictées. Par exemple aux Indes, nous rappellerons que "l'Insecticides Act", en 1974, a désapprouvé l'emploi général des arséniates de Ca et de Pb. Ceci rend une appréciation de l'avenir très difficile.

Pour clore ce paragraphe et à titre d'aperçu général sur les dangers relatifs des pesticides, nous rappelons :

- . que les composés contenant de l'arsenic sont sur la liste de ceux qui s'accablent dans les tissus graisseux et les lipides notamment,
- . et qu'il y a suspicion concernant les propriétés potentiellement cancérogènes.

Toutefois, il semble que ces produits soient loin d'être persistants. Nous reverrons ce point dans le cadre de la transformation et de la métabolisation des composés arsenicaux dans le chapitre consacré à ces importantes questions.

Tableau 3.2.d-II

Consommation d'insecticides arsenicaux dans le monde, en tonnes,
(produits actifs) (20)

	1966	1967	1968	1969	1970	197
Algérie						
Total	2,000.0	695.1	
Canada						
Arséniate de calcium	7.7	25.9	28.3	...	547.0	
Arséniate de plomb	191.9	171.6	199.1	174.5	193.5	
Autres	
Colombie						
Arséniate de calcium	...	10.3	470.0	497.3	500.0	
Arséniate de plomb	...	118.7	348.0	484.5	490.0	
Chypre						
Arséniate de plomb	3.8	4.0	4.4	
Egypte						
Arséniate de calcium	...	3.0	3.0	130.0	109.0	
El Salvador*						
Total	4.1	9.1	3.9	
Grèce						
Arséniate de plomb	61.3	52.0	41.9	
Islande						
Arséniate de calcium	0.1	0.1	

* *Importations*

	1966	1967	1968	1969	1970	197
Iran						
Total	21.4	-	-	
Israël						
Arséniate de calcium	20.0	72.0	24.0	4.0	-	
Arséniate de plomb	1.0	2.0	3.0	-	-	
Autres	170.4	198.9	190.5	198.9	190.5	
Italie						
Arséniate de calcium	17.7	35.8	30.2	13.9	16.2	
Arséniate de plomb	610.0	521.7	454.6	379.5	379.4	
Autres	-	11.8	98.9	92.2	71.2	
Japon						
Arséniate de calcium	44.8	48.4	47.2	36.8	7.2	
Arséniate de plomb	785.3	546.6	372.2	469.1	290.9	
Jordanie						
Arséniate de plomb	0.7	-	-	-	-	
Corée du Sud						
Arséniate de plomb	11.5	7.4	10.2	11.5	...	
Luxembourg						
Autres	...	0.1	1.2	
Maroc						
Total	24.7	
Ile Ryuku						
Total	5.0	6.9	3.8	8.4	3.7	

	1966	1967	1968	1969	1970	197
Espagne						
Arséniate de calcium	201.6	248.0	368.0	440.0	...	
Arséniate de plomb	99.0	105.0	313.2	...	510.0	
Autres	45.5	59.1	25.6	24.0	...	
Uruguay						
Arséniate de plomb	10.0	7.0	5.0	3.0	2.0	
U.S.A.*						
Arséniate de calcium	1,334.5	1,056.4	903.3	960.3	950.0	
Arséniate de plomb	3,149.7	2,790.5	2,153.2	3,502.3	3,250.0	
Totaux						
Arséniate de calcium	1,626.4	1,499.4	1,874.3	2,082.3	(2,129.4)	
Arséniate de plomb	4,924.2	4,326.5	3,904.8	5,024.4	(5,115.8)	
Autres produits arsenicaux	2,215.9	965.0	316.2	315.1	261.7	
Autres (non spéci- fiés)	55.2	16.0	7.7	8.4	3.7	
Total	8,821.7	6,806.9	6,103.0	7,430.2	(7,510.6)	

* Utilisations non précisées

En particulier, les composés arsenicaux ne paraissent pas se concentrer de façon régulière dans les diverses espèces composant les chaînes alimentaires, ni intervenir directement sur les processus de photosynthèse.

3.3 RAPPEL DES PRINCIPALES UTILISATIONS DANS LE DOMAINE INDUSTRIEL

a. Emplois dans l'industrie du verre

Nous rappellerons les trois principales utilisations de l'arsenic en verrerie à savoir :

- comme agent de raffinage et de décoloration. L'arsenic agit alors par complexation des ions Fe^{++} et Mn^{++} , éliminant ainsi les couleurs verdâtre du fer et violette du manganèse,
- par ailleurs, l'arsenic entre sous la forme d' As_2S_3 pur dans la confection des verres de haute transparence à infrarouge et de faible point de fusion ($200^\circ C$),
- enfin, l'arsenic peut être utilisé comme pigment (violet et bleu de cobalt) et entrer également dans la fabrication de certains émaux (carreaux blancs).

a.1 L'arsenic utilisé comme agent de raffinage et de décoloration

Presque tous les verres contiennent un peu de fer, ce qui donne un reflet verdâtre causé par l'association des effets des ions ferreux à teinte bleue et des ions ferriques à teinte jaune. Pour obtenir la décoloration on oxyde les ions ferreux, dont l'effet est plus marqué, et l'on ajoute un colorant complémentaire, généralement du sélénium. Ce dernier, généralement associé au couple $As_2O_3/NaNO_3$, a tendance, à l'heure actuelle, à être remplacé par des "terres rares" qui ne nécessitent pas l'ajout d' As_2O_3 . D'ailleurs, lorsque

le fer réduit est peu important, il est possible de le laisser tel quel et faire une "compensation optique" qui ne nécessite pas l'emploi d' As_2O_3 .

En général, à l'heure actuelle, et surtout aux USA, l'emploi des composés arsenicaux s'avère plutôt en déclin.

Environ 12 000 tonnes d'arsenic seraient utilisées par an en verrerie. La production mondiale de verre étant de l'ordre de 40 à 50 millions de tonnes par an, le pourcentage d'arsenic contenu est très faible*, et il ne semble pas qu'une contamination importante due à cet emploi soit à craindre à l'utilisation, d'autant que rien ne laisse prévoir une extension importante.

a.2 Utilisation de l'arsenic dans la confection des verres de haute transparence à l'infrarouge

En ce qui concerne la famille des verres à base de sulfures, séléniures et tellures des métaux du groupe de l'arsenic, et qui sont appelés aux Etats-Unis "Chalcogenide Glasses", ils sont certainement appelés à se développer compte tenu des besoins en matériaux transmettant l'infrarouge entre 8 et 11 microns. Les verres contenant de l' As_2O_3 satisfont à ce critère et sont d'autre part très résistants aux attaques chimiques et à des températures relativement élevées.

b. Usages métalliques de l'arsenic

b.1 Usages dans les alliages non-ferreux

1) Cuivre

L'ajout d'arsenic peut améliorer les propriétés mécaniques du cuivre et en augmenter, en particulier, la dureté.

* *R. Dolique indique 3 à 5‰ (14)*

2) Alliage Cu-Zn

L'ajout d'arsenic conduit à l'alliage bien connu sous le nom de "bronze amirauté" mais dont l'usage est en déclin.

3) Alliage Cu-Sn

Dans cet alliage, l'arsenic augmente le point de fusion et diminue la conductibilité.

4) Plomb

L'arsenic est ici utilisé pour faciliter la coulée du "plomb de chasse" par action sur les phénomènes de tension superficielle.

Actuellement, dans le domaine des accumulateurs une partie de l'antimoine du plomb antimonié a tendance à être remplacée par de l'arsenic. Ce dernier emploi semble en développement.

A ce titre nous rappellerons ci-après les valeurs extrêmes de composition pour les grilles d'accumulateurs telles qu'elles ressortaient des spécifications de constructeurs en 1935 et en 1972.

Tableau 3.3.b

Comparaison des spécifications des grilles d'accumulateurs en 1935 et 1972. Valeurs extrêmes de composition pour divers éléments (80).

(voir tableau page suivante)

Tableau 3.3.b

Valeurs extrêmes pour divers éléments entrant dans la composition des grilles d'accumulateurs (80)

ELEMENT	SPECIFICATIONS de 1935	SPECIFICATIONS de 1972
Antimoine	6 - 12	2,75 - 6,25 %
Arsenic	0,05 - 0,15 %	0,05 - 0,60 %
Etain	0,10 - 0,55 %	0,02 - 0,65 %
Argent	- - 0,005%	- - 0,10 %
Fer	0,005 - 0,01 %	0,002 - 0,01 %
Cuivre	0,05 - 0,10 %	0,01 - 0,12 %
Nickel	traces - 0,01 %	- - 0,01 %
Cobalt	- -	- - 0,005%
Zinc	- - 0,006%	- - 0,006%
Bismuth	0,005 - 0,05 %	0,02 - 0,05 %
Soufre	- -	- - 0,002%

5) Alliages pour soudure à base de Pb, Sb, Sn, As

Des précautions doivent être prises aussi bien à la fabrication qu'à l'utilisation de ces alliages.

b.2 Utilisation dans les semi-conducteurs

Dans ce cas, l'arsenic doit être d'une extrême pureté. Le silicium et le germanium utilisés comme matériaux semi-conducteurs sont dopés par des arséniures* tels que GaAs ou InAs.

* Cf. 5ème Symposium international sur les arséniures de Gallium - Deauville, septembre 1974

Pour sa part, l'arséniure de gallium (GaAs) peut également avoir des applications électroniques diverses comme par exemple :

- pour la fabrication de diodes électroluminescentes dans le proche infrarouge et utilisées en informatique et en télémechanique,
- dans les émetteurs de lumière rouge (alliages GaAs-AlAs ou GaAs-GaP) utilisés pour l'affichage alphanumérique,
- dans les lasers, GaAs est utilisé pour la construction de circuits optoélectroniques,
- dans les émetteurs hyperfréquences et transistors T.H.F.,
- dans les émetteurs d'électrons à cathode froide, etc.

Les quantités utilisées étant très faibles (8 à 10 tonnes par an) et les prix de ces composants très élevés, il ne semble pas exister de risques importants de contamination dûs à ce secteur d'utilisation.

3.4 UTILISATIONS DANS LES DOMAINES DE LA SANTE ET DE L'HYGIENE

Deux volets sont à considérer selon les secteurs d'application :

- la pharmacie humaine,
- la pharmacie vétérinaire.

a. Pharmacie humaine

a.1 Les dérivés minéraux

- anhydride arsénieux : granules de Diascoride,
- sulfure d'arsenic officinal (jaune),
- iodure d'arsenic : liqueur de Donovan,
- arsénite de potassium, liqueur de Fowler,
- les **arséniates** (obtenus à partir de l'acide orthoarsénique et donnant 3 types de sels : mono, bi, trimétalliques)
 - . arséniate d'ammonium,
 - . arséniate d'antimoine (granules),
 - . arséniate de fer,
 - . arséniate de potassium,
 - . arséniate de sodium officinal (liqueur de Pearson),

y adjoindre : l'arséniate de quinine.

a.2 Les dérivés organiques

Quatre séries qui pourraient aussi être classées en composés cycliques et acycliques :

1) Les arsénoïques

- . arséno-benzène (arsphénamine, salvarsan),
- . novarsénobenzène (néoarsphénamine, néosalvarsan, rhodarsan),
- . sulfarsénobenzène, thiansphénamine,
- . galyl, ludyl.

2) Les arsénones (dérivés des acides arsénieux)

- . carbasone (cf. amibiase),
- . fontarsan (cf. syphilis).

3) Les dérivés des acides arséniques

- . acide cacodylique,
- . di-méthylarsinate de sodium,
- . arrhéнал,
- . (arsylène = propénylarsinate de sodium).

4) Les dérivés des acides arsoniques

- . arrhéнал (cf. méthylarsinates),
- . à partir de l'acide phénylarsonique : arsacétine, acétarsol.

a.3 Produits d'utilisation thérapeutique actuelle

Le tableau 3.4.a-I ci-après donne la liste des produits figurant sur la nomenclature des marques commercialisées en 1973 en France. Le tableau 3.4.a-II précise deux autres composés.

Nous adjoindrons à cette liste l'arsenic radioactif, utilisé comme traceur pour le diagnostic de certaines tumeurs cérébrales.

a.4 Les eaux thermales arsenicales

Nous rappellerons pour mémoire que de nombreuses eaux thermales contiennent des quantités non-négligeables d'arsenic, comme indiqué au point 3 de l'annexe 2 en fin du présent rapport.

Tableau 3.4.a-I

Liste des produits pharmaceutiques commercialisés en France
(1973)

Nom	Composition	Principales indications
Arséniode	Triiodure d'As et Méthylarsinate de Na	Stimulant
Arsini-quiniforme	Acétylarsinate de quinine	Paludisme
Bémarsal	Dérivé de l'acide arsonique	Amibiase, oxyurose, trichomonas
Rovamycine-diphétarsone	Spiramycine + Bémarsal	Amibiase, oxyurose, et entéro-colites
Stovarsol	Acide benzarsonique	Amibiase, entéro-colites, syphilis

Tableau 3.4.a-II

Autres produits pharmaceutiques

Arsobal	Méthylarsilanne	Maladie du sommeil
Trimélarсан	Dithiarsolanne de K	Maladie du sommeil et filariose

b. Pharmacie vétérinaire

b.1 Produits utilisés à titre curatif ou préventif

- acide arsénieux (cité plus pour mémoire que pour emploi réel),
- les arséniates de : Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn,
- les cacodylates.

b.2 Produits utilisés comme additifs alimentaires (stimulateurs de croissance et bactériostatiques)

- acide phénylnitroarsonique,
- arséno-benzène,
- acide arsanilique.

Le tableau 3.4.b ci-dessous donne les index de résistance aux effets toxiques de l'arsenic de diverses espèces animales, résistance qui varie dans de très larges proportions.

Tableau 3.4.b

Index de résistance à l'arsenic de diverses espèces animales

Espèces considérées	Index de résistance aux effets toxiques de l'As
Volailles	1
Chiens	1
Porcs	10
Moutons, chèvres, chevaux	200
Bovins	300

Nous signalerons à ce sujet que l'acide arséno-acétique serait un tonique pour les chevaux.

Par ailleurs, en ce qui concerne les ecto-parasites -question que nous aurions pu examiner au chapitre des utilisations phytosanitaires- signalons que les bains antiparasitaires pour la désinfection des moutons et des bovins sont réalisés à base de mixtures contenant de l' As_2O_3 .

Enfin, le problème de la contamination des sols par le fumier du bétail ou de la volaille dont l'alimentation comporte des additifs arséniés, devrait être l'objet d'une attention particulière.

Nous signalerons à ce sujet que des projets d'utilisation des "lisiers" de porcs comme substrat nutritif dans des opérations intégrées d'aquaculture sont en cours d'élaboration et qu'il y aurait lieu d'étudier avec précision et approfondir les problèmes délicats liés au cycle et au transfert de l'arsenic en milieu marin en présence de bactéries de diverses natures.

3.5 AUTRES UTILISATIONS

Nous rappellerons ci-dessous un certain nombre d'utilisations de l'arsenic et des composés arsenicaux, qui se trouvent en marge des grands secteurs que nous venons de passer en revue.

a. Chimie

Rappelons qu'en général, une **oxydation** par l'acide arsénique (par exemple dans le cas de la fabrication de fushine à partir d'aniline, toluédine), laisse un résidu de transformation, l' As_2O_3 , qu'il est possible de retrouver dans les eaux mères et les effluents.

On préfère dans bien des cas un oxydant ne laissant pas de "restes" potentiellement contaminants comme par exemple l'eau oxygénée, qui d'ailleurs est relativement bon marché.

b. Les inhibiteurs de corrosion

Nous rappellerons que les composés arséniés sont également utilisés comme **inhibiteurs de corrosion**.

Par exemple dans les opérations de détartrage (de chaudières de navires...), le détartrant était l'HCl inhibé par des composés entre autres arsenicaux (mode d'emploi très strict). Actuellement, l'emploi d'acide sulfamique en détartrage (l'inhibition étant réalisée par des composés du type Diéthylthio urée) a éliminé, semble-t-il, complètement les composés arsenicaux pour cet usage. D'autre part, l'hydrazine est un bon agent de désoxygénation (des eaux de chaudières par exemple).

Sauf en tant qu'inhibiteurs complémentaires, les huiles de graissage ne semblent pas contenir de composés arsenicaux. Par contre, les liquides contenant des glycols peuvent, dans certains cas, contenir des arséniates de potassium et de sodium, principalement du fait que les chromates ne peuvent être utilisés pour cet usage puisqu'ils oxydent les glycols. Toutefois, l'utilisation de ces arséniates dans les antigels ne semble pas pratiquée en France.

c. Peintures

Le vert de Scheele $[\text{AsO}_3\text{HCu}, (\text{AsO}_3)_2\text{Cu}]$ est historique mais depuis quelques années le vert de Schweinfurt, synonyme de vert de Paris, c'est-à-dire l'acéto arsénite de cuivre $[(\text{CH}_3\text{Coo})_2\text{Cu}, 3(\text{As}_2\text{O}_3)_2\text{Cu}]$ l'a remplacé.

Les violets et bleus de cobalt (ortho arséniates et pyroarséniates) sont plutôt du domaine des couleurs pour artistes.

Pour les peintures contre les salissures marines, disons que la présence d'arsenic, et surtout de certains composés tels que le 10, 10' oxybis phenox-arsine qui serait un agent antifouling assez efficace n'a pas permis un développement significatif de ce type de peinture, du fait de son potentiel toxique.

d. Domaine des catalyseurs

L'action oxydo réductrice de l'arsenic ainsi que les divers équilibres physico-chimiques possibles permettraient de penser que des applications dans le domaine de la catalyse sont envisageables comme pour le Se, le Ge, le Sn, le Sb, le Bi, le Te, etc. qui sont ses cousins dans la table de Mendeleïev.

Un catalyseur japonais utilisé pour la synthèse de composés acryliques comporte de l'arsenic associé au Bismuth.

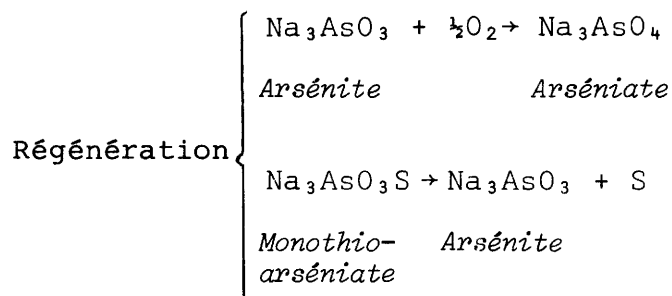
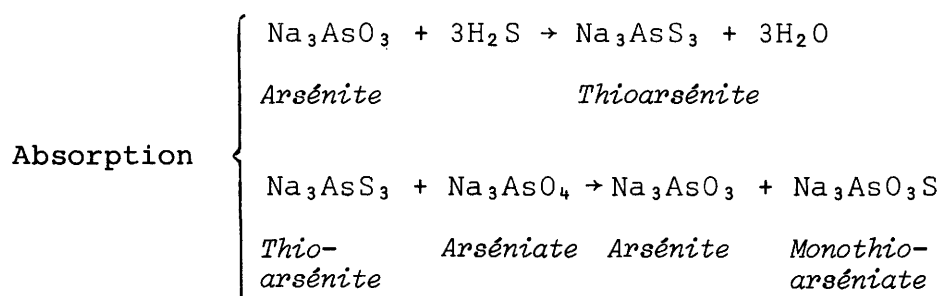
Toutefois les risques, du type de ceux existant avec les catalyseurs au mercure, sont très réduits.

e. Epuration des gaz de synthèse

Dans le domaine de l'absorption du CO_2 et de l' H_2S , pour l'épuration de gaz de synthèse le **procédé Thylox** utilise une solution légèrement alcaline de thioarsénite de Na ou NH_4 . Notons que ce procédé ancien -datant d'avant la seconde guerre mondiale- pour éliminer l' H_2S (ou le transformer en S), est de moins en moins utilisé.

Le procédé **Vetrocoke** est utilisé lorsque le gaz de synthèse contient une quantité appréciable de CO_2 , en même temps qu' H_2S . Ce procédé a recours à une solution d'arsénite et d'arséniate associés à des carbonates alcalins et à des sels de fer.

- Pour l' H_2S nous rappellerons la série de transformations subies à pH et à Rh convenables (Procédé Gianmarco Vetrocoke) dont les réactions chimiques peuvent se résumer ainsi :



- Pour le CO_2 , les carbonates sont transformés en bicarbonates.

Au cours du temps, des boues (déchets solides de fer et d'arsenic), se forment ; il existe un problème d'élimination de ces boues, qui ne présente pas de véritables difficultés (sauf celles provoquées par la crainte exagérée de l'opinion) car les quantités en jeu sont relativement peu importantes et les usines qui utilisent ce procédé, sont bien outillées.

f. Les gaz de "combat"

Nous rappellerons pour mémoire, le cas particulier de l'arsenic envisagé comme "gaz de combat".

A une dose inférieure au ppm dans l'air, le dichlorométhyl arsine serait vésicant (CH_3AsCl_2).

Le chloro diphényl arsine (C_6H_5)₂AsCl provoque des étournements, des vomissements et l'empoisonnement fatal.

Nous rappellerons également l'existence de la Lewisite, résultant de l'action incomplète de C_2H_2 sur le AsCl_3 et qui constitue un redoutable gaz de combat.

Ces utilisations n'ont pas été sans influencer l'opinion publique dans la création du réflexe exagéré de défense vis-à-vis de l'arsenic qui existe aujourd'hui.

C H A P I T R E 4

·
R A P P E L D E S T A T I S T I Q U E S D E P R O D U C T I O N ,
C O N S O M M A T I O N E T U T I L I S A T I O N
·



CHAPITRE 4 - RAPPEL DE STATISTIQUES DE PRODUCTION, DE CONSOMMATION ET D'UTILISATION

A l'heure actuelle la plupart des pays producteurs d'arsenic ou de composés arsenicaux gardent secrets les chiffres de leur production annuelle et il est d'autant plus difficile d'avoir une idée exacte de cette production, que la situation concernant les stockages et déstockages de quantités d'arsenic qui peuvent être importantes, constitue elle aussi une inconnue majeure.

4.1 PRODUCTION

Pour 1974, la production mondiale d'arsenic (presque exclusivement sous forme d' As_2O_3) semble se situer entre 55 000 et 60 000 tonnes par an, en excluant les quantités actuellement stockées par le Pérou.

Le tableau 4.1-I rappelle la production, par pays, d' As_2O_3 entre 1967 et 1971 (20). Seuls quelques chiffres de source privée sont disponibles pour 1973 et 1974.

La carte de la figure 4.1-II ci-après, donne pour 1973 une vue synoptique des principaux centres mondiaux de production d' As_2O_3 .

Par ailleurs, le tableau 4.1-III donne la comparaison des niveaux de production de l'As par rapport à ceux de quelques métaux et métalloïdes basée sur des chiffres de 1973/1974.

4.2 CONSOMMATION

L'ensemble des pays de l'Est étant exclu, la consommation mondiale d' As_2O_3 en 1972 est généralement estimée à 55000 tonnes environ.

La carte représentée à la figure 4.2-I ci-après, rappelle les principaux centres de consommation d' As_2O_3 dans le monde.

Tableau 4.1-I

Evolution de la production mondiale d'As₂O₃ pour les divers pays producteurs (20)

Pays	Années						
	1967	1968	1969	1970	1971	1973	1974
Brésil	221	312	300	398	148	500	
Canada	342	314	154	64	-		
France	14170	13513	14000 ⁽¹⁾	14000 ⁽¹⁾	14000 ⁽¹⁾	11000 ⁽¹⁾	11000 ⁽¹⁾
RFA	104	605	588	370	30 ⁽¹⁾	1000 ⁽¹⁾	
Japon	643	686	580	884	956	1000 ⁽¹⁾	
Italie						900 ⁽¹⁾	
Mexique	11336	10247	7983	9140	11510	10000 ⁽¹⁾	
Pérou	267	1226	481	772	770	10000*	
Portugal	252	183	247	190	190 ⁽¹⁾	300	
Sud-Ouest ⁽²⁾ Africain	301	486	2217	4062	3701	4 à 5000 ⁽¹⁾	
Espagne	129	130	92	17	-		
Suède(**)	20200	21100	16500	16400	17500	15200	13300 ⁽¹⁾
URSS ⁽¹⁾	7002	7022	7100	7150	7150	7000 ⁽¹⁾	
TOTAUX	54967	55824	50242	53447	55955	51900⁽³⁾	
USA	-	-	-	-	-	11000 ⁽¹⁾	

(1) Estimations

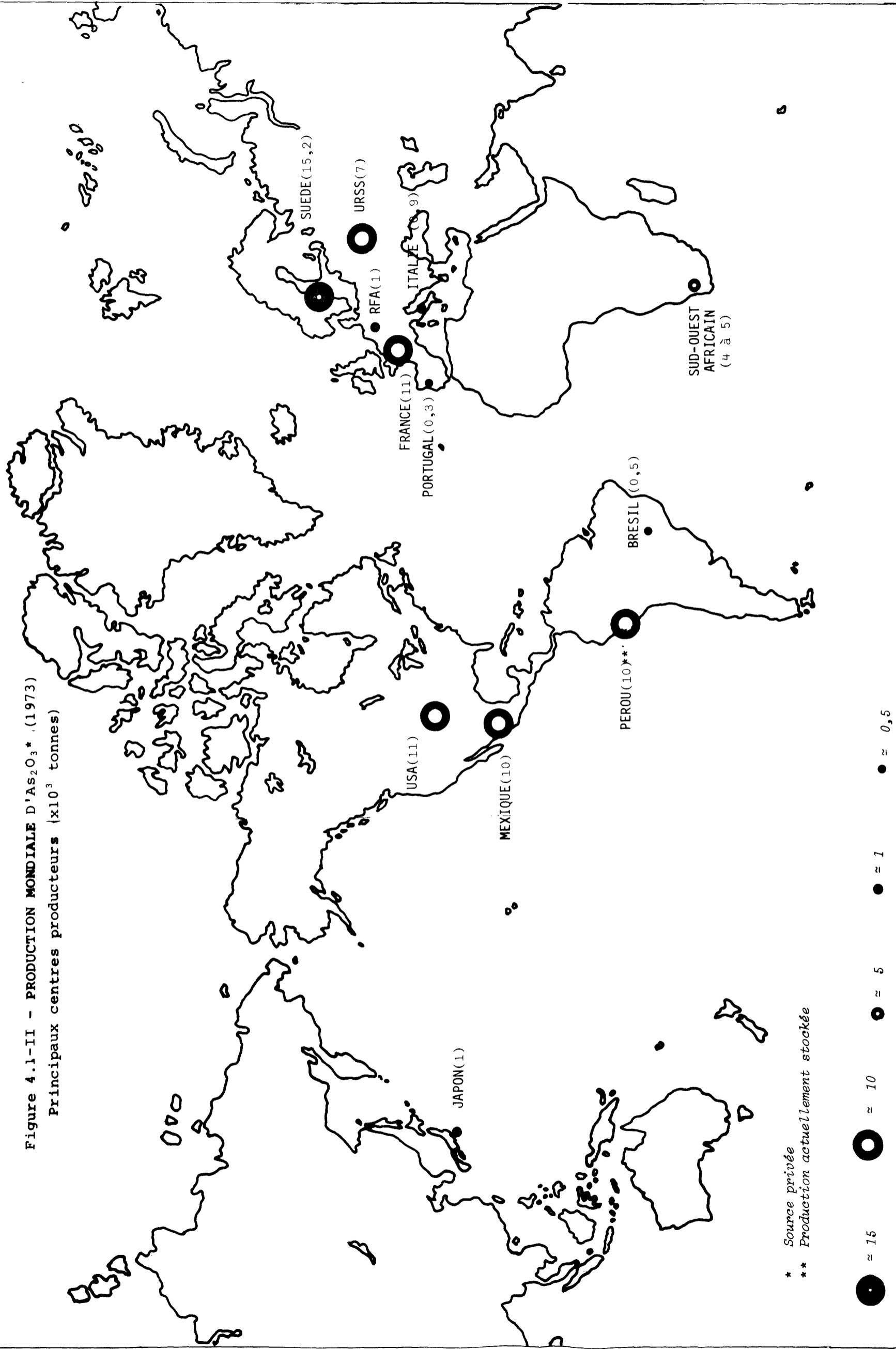
(2) Production de la Tsumeb Corp.

(3) Estimations y compris 10000t pour le Pérou actuellement stockées

* Actuellement stockée

** Ces chiffres comprennent l'arsenic utilisé dans la production d'As métal.
Par ailleurs, il conviendrait d'ajouter une production de 11000 t d'arsenic
métal pour 1973 et 1050 t pour 1974

Figure 4.1-II - PRODUCTION MONDIALE D'As₂O₃* (1973)
Principaux centres producteurs (x10³ tonnes)



* Source privée

** Production actuellement stockée

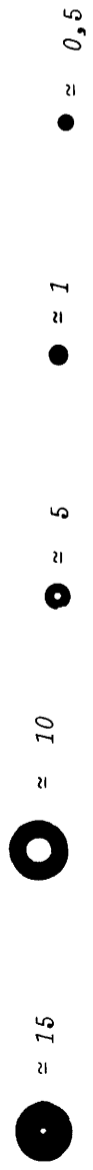
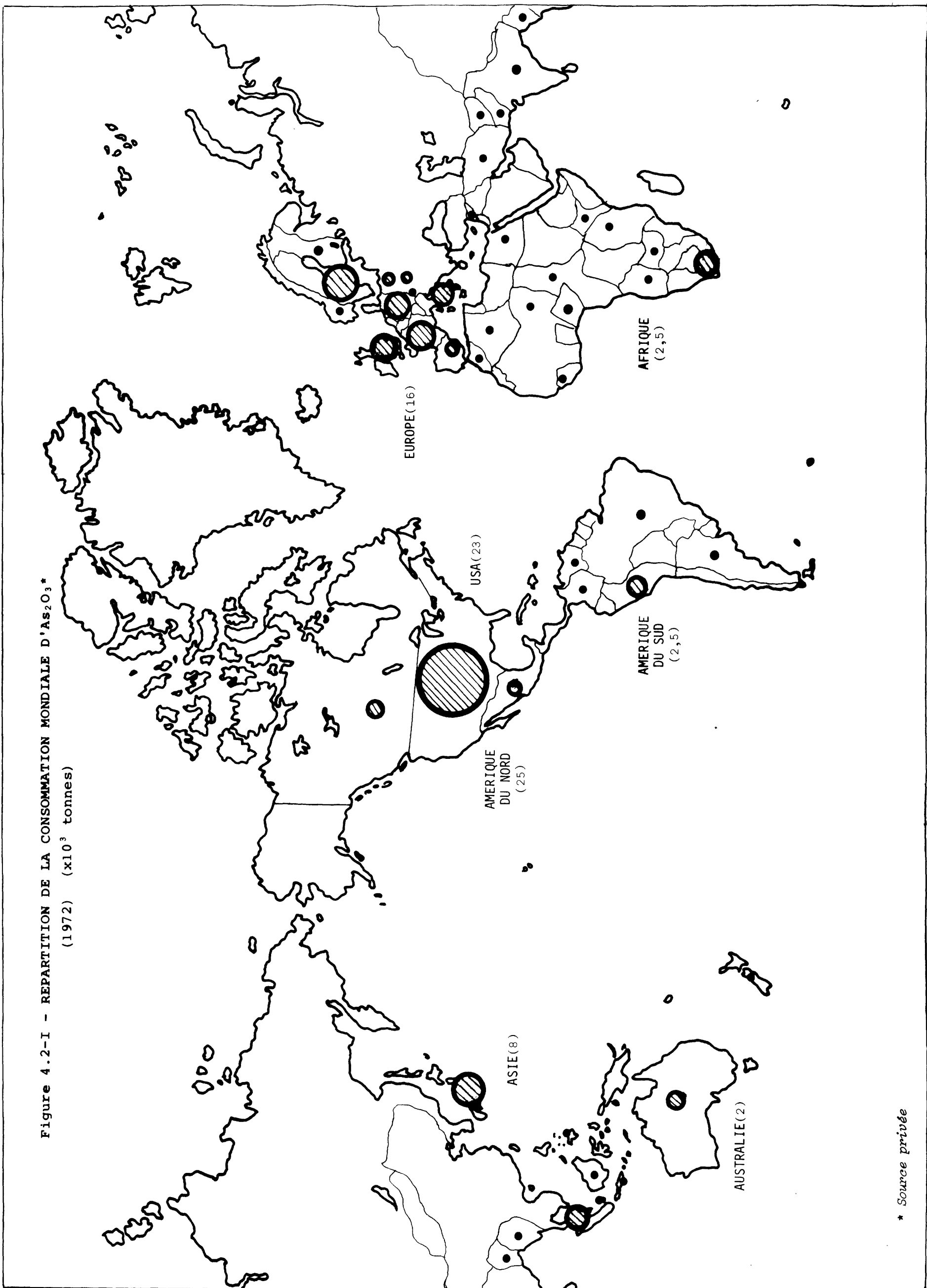


Figure 4.2-I - REPARTITION DE LA CONSOMMATION MONDIALE D'As₂O₃*
(1972) (x10³ tonnes)



* Source privée

Tableau 4.1-III

Niveaux de production mondiale de quelques métaux et métalloïdes

Métaux et métalloïdes	Tonnages annuels
Aluminium	12 . 10 ⁶
Antimoine	60 . 10 ³
Arsenic	1,5 . 10 ³
Bismuth	2,2 . 10 ³
Cadmium	16,5 . 10 ³
Cobalt	21 . 10 ³
Cuivre	8 . 10 ⁶
Etain	0,2 . 10 ⁶
Nickel	0,6 . 10 ⁶
Plomb	4,1 . 10 ⁶
Soufre	16 . 10 ⁶
Zinc	5 . 10 ⁶

4.3 UTILISATIONS

Nous avons rappelé au chapitre 3, paragraphe 3.1 ci-avant, comment la production annuelle d' As_2O_3 se répartissait entre les diverses utilisations de ce composé et de ses dérivés.

Les trois groupes de graphiques de la figure 4.3-I permettent d'apprécier les tendances d'évolution des différents secteurs d'utilisation depuis 1966 jusque dans les années 80.

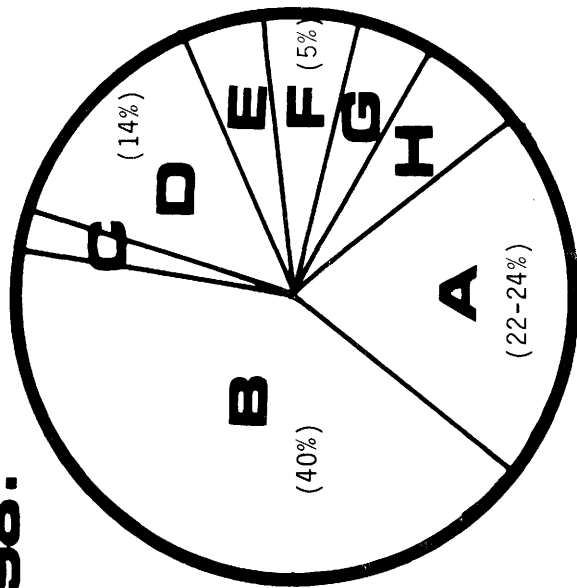
Pour l'essentiel nous pouvons formuler les conclusions suivantes en ce qui concerne l'horizon 1980-1985:

- les utilisations d' As_2O_3 , principalement en verrerie, devraient rester constantes ou montrer une légère progression,
- les composés organiques arsenicaux utilisés comme pesticides -surtout herbicides- devraient relativement progresser dans les années à venir,
- les composés arsenicaux de divers métaux (Cr, Cu, Zn) utilisés pour le traitement des bois, vont très vraisemblablement se maintenir, en pourcentage, à leur niveau actuel,
- par contre, nous pouvons nous attendre à une très nette régression de l'arsénite de sodium utilisé comme désherbant du fait de ses propriétés hautement toxiques,
- enfin, les utilisations de l'arsenic comme élément d'alliage (Cu, Pb) devraient, pour leur part, probablement augmenter dans les années à venir.

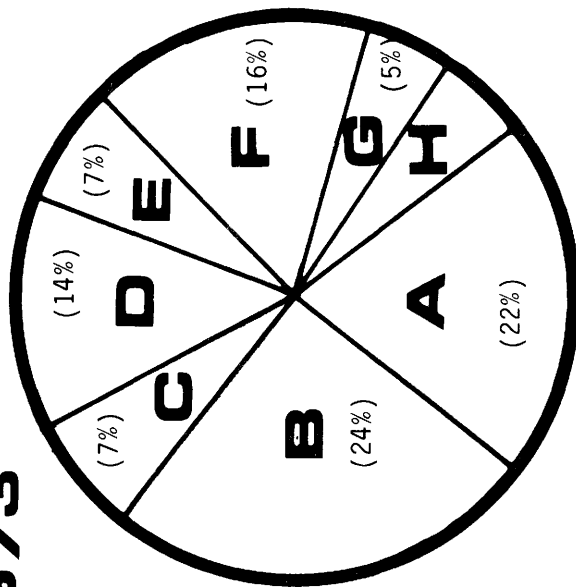
Figure 4.3-I - CONSOMMATION D'ARSENIC ET DE PRODUITS ARSENICAUX* **198.**

- Evolution de la répartition entre les divers usages

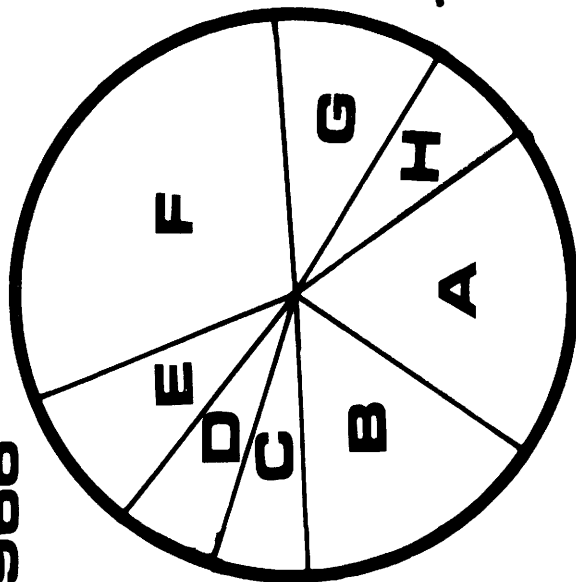
- A** As₂O₃ utilisé principalement en verrerie
- B** Composés organiques (pesticides, herbicides)
- C** Acide arsénieux (traitement du coton, principalement aux USA)
- D** Composés arsenicaux (Cr,Cu,Zn) pour la protection des bois



1973



1966



E Arsénites de Pb et de Ca

F Arsénite de Na

G Composés divers (pyrotechnie, cosmétiques, pharmacie)

H As métal pour alliages divers (accumulateurs, etc.)

* Source privée

CHAPITRE 5

RECENSEMENT DES DIVERSES TECHNIQUES
DE PRÉVENTION CONNUES DANS LE CAS
D'EFFLUENTS CONTENANT DE L'ARSENIC

CHAPITRE 5 - RECENSEMENT DES DIVERSES TECHNIQUES DE PRÉVENTION CONNUES DANS LE CAS D'EFFLUENTS CONTENANT DE L'ARSENIC

5.1 GENERALITES

D'une manière assez générale, on peut tracer un tableau correspondant au traitement des pollutions suivant leurs caractéristiques physiques.

1. Rejets gazeux ou particulaires correspondant à la pollution atmosphérique,
2. Rejets liquides et boueux correspondant plutôt à la pollution des eaux,
3. Et les résidus solides.

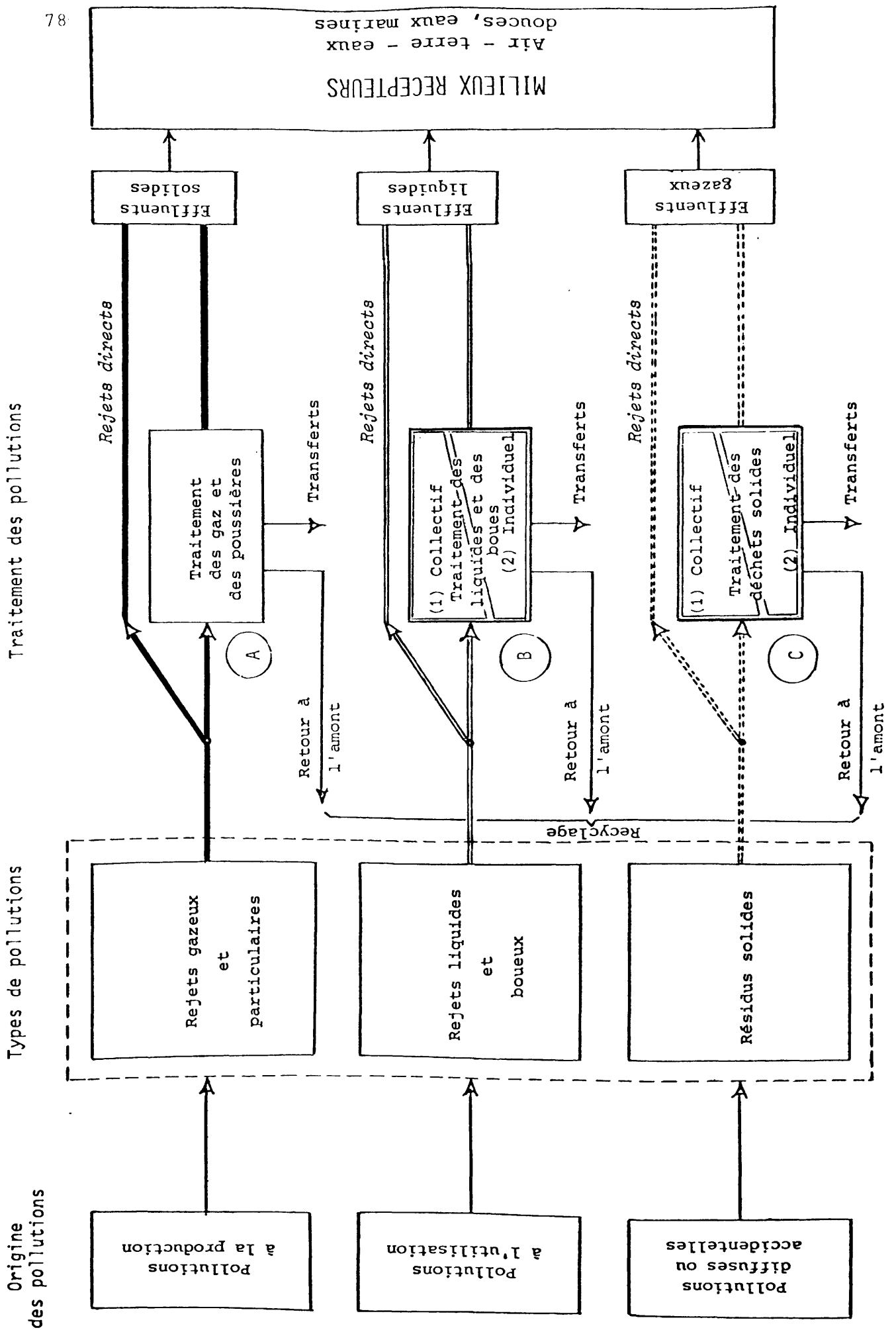
A chacun de ces groupes, correspondent des types de traitements rappelés schématiquement à la figure 5.1-I et que nous allons examiner dans le cadre assez bien défini des pollutions dues à l'arsenic.

Par ailleurs, l'annexe 6 rappelle les diverses opérations et équipements utilisés pour la purification générale des effluents industriels (82).

5.2 REJETS GAZEUX ET PARTICULAIRES

Bien que les analyses, comme par exemple celles faites par Ebbe Almquist (81), des pollutions atmosphériques globales ne reprennent pas les composés arsenicaux comme source de pollution ayant des conséquences actuelles ou potentielles -à l'échelle du globe-, il est néanmoins important d'en étudier la prévention aux émissions correspondant entre autres à celles de l'industrie métallurgique, et de l'industrie chimique.

Figure 5.1-1 TABLEAU SYNOPTIQUE DES DIVERS TYPES DE POLLUTIONS DUES A L'ARSENIC, DE LEURS ORIGINES ET DES TRAITEMENTS POSSIBLES



a. Systèmes de prévention en voie sèche

Nous allons essayer de le faire dans le cadre du grillage, soit de pyrites arsenicales, soit de minerais de métaux non ferreux comme le cuivre, le plomb, le zinc, le cobalt... dans lesquels sont associés soufre et arsenic. Ceci relie en un sens, la prévention des pollutions sulfureuses à la prévention des contaminations arsenicales. La figure 5.2-I précise les diverses opérations de prévention dans le cas de la préparation des concentrés de cuivre et de plomb.

L' As_2O_3 est le composé arsenical le plus fréquemment rencontré dans les gaz au grillage. Selon la température ou la pression, on le retrouve soit à l'état de vapeur, sous sa forme dimère As_4O_6 , soit à l'état solide* sous forme amorphe ou cristalline, soit adsorbé sur d'autres particules en suspension dans le courant gazeux.

Nous allons donner un exemple de grillage désarsenifiant -le procédé Boliden- et nous examinerons à la suite, les techniques de récupération des particules (figure 5.2-II).

Le procédé B.A.S.F. en deux phases turbulentes et les procédés en "four rotatif" sont d'autres exemples de grillage désarsenifiant.

Les procédés de grillage qui utilisent la "fluidisation" donnent beaucoup de poussières entraînées avec les gaz, beaucoup plus que les "fours rotatifs" et surtout que les "fours à étages" qu'ils tendent à remplacer. Il existe ainsi souvent, dans le cas des pollutions atmosphériques, un souci d'arrêt des "poussières" associé à celui d'arrêt de l'arsenic.

D'une manière générale, une première récupération de poussières pauvres en arsenic, est faite dans les chambres à poussières ou en cyclone chaud. Puis, au cours de la récupération de

* As_2O_3 se sublime à $192^\circ C$

Figure 5.2-I PREPARATION DE CONCENTRES DE CUIVRE ET DE PLOMB
Contrôle des pollutions gazeuses et particulaires

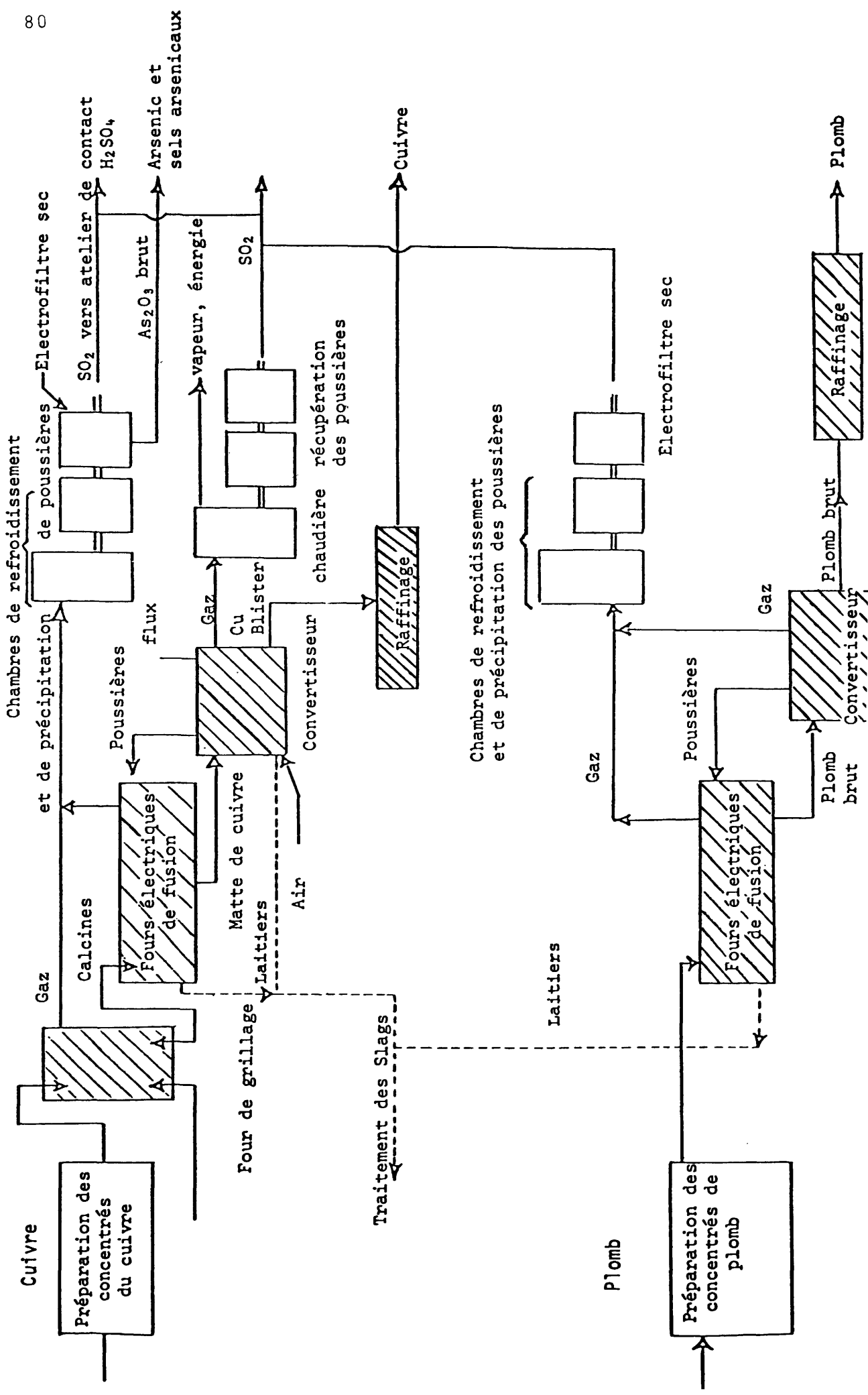
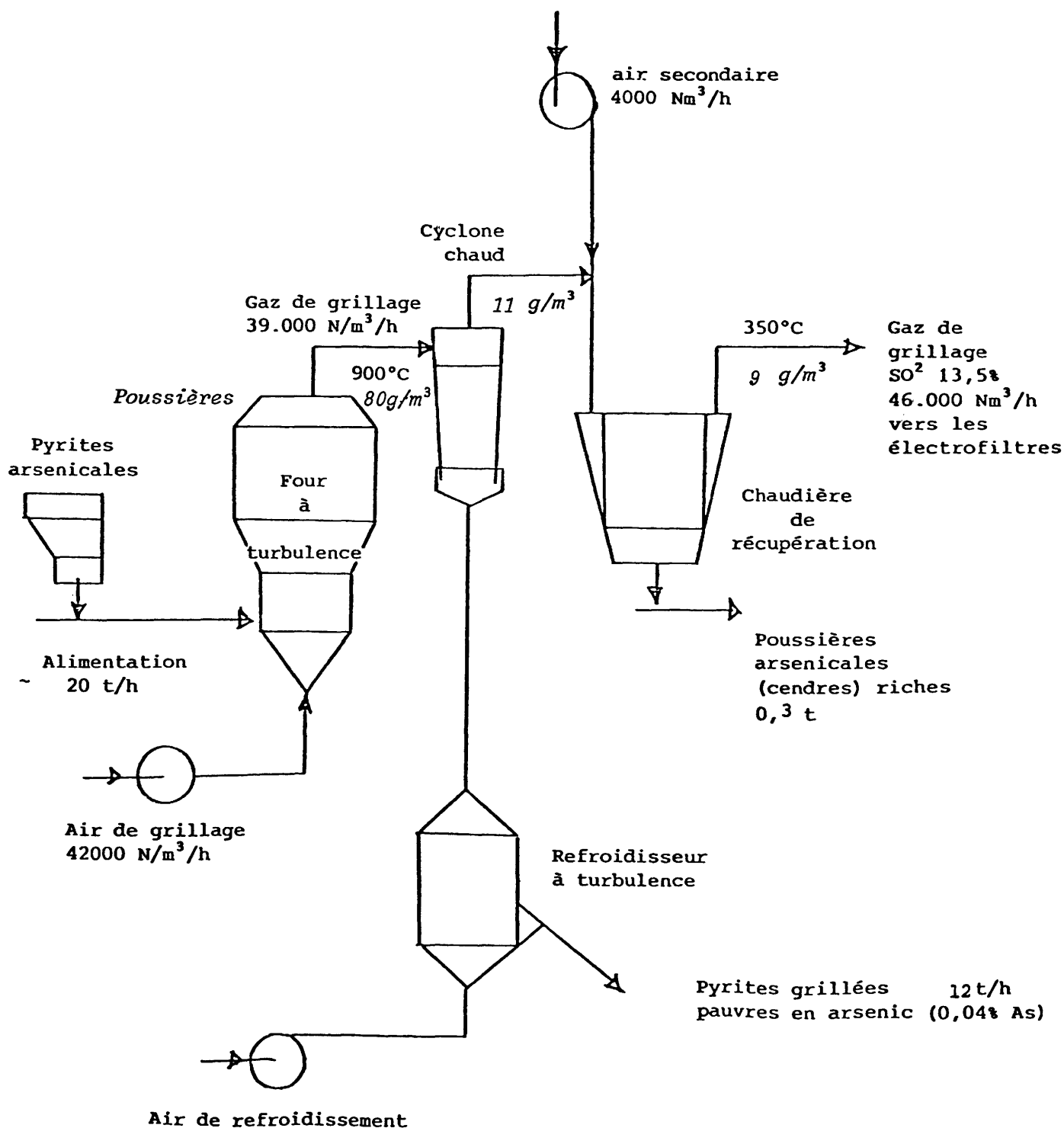


Figure 5.2-II - Exemple du grillage désarsenifiant des pyrites dans un four à turbulence type Boliden (en une phase, sur la base de 20 t/h de pyrites à l'alimentation)



calories, dans des chaudières généralement sans réfractaires (et à tubes rectilignes pour faciliter les nettoyages), on collecte une grande partie des poussières arsenicales "riches" en arsenic.

Soulignons qu'au cours de la condensation de As_2O_3 , dans les chambres à poussières, celui-ci se retrouve sous forme amorphe si la température des parois est au-delà de 200/300°C ou sous forme de cristaux fins octaédriques en dessous de cette température.

Il est encore possible de retenir les poussières dans les gaz chauds, par les "électrofiltres" ou "Cottrell" secs et par des "filtres à manches" ou sacs en tissus appropriés pour terminer d'abattre les poussières fines*. Ces filtres à manches sont aussi appelés filtres à poches, ou à sacs. Ils peuvent arrêter les particules au moins jusqu'à 1μ .

Ceci correspond aux systèmes de dépoussiérage "à sec", généralement préférés (quand on le peut), bien que les rendements de captation soient parfois inférieurs à ceux obtenus en milieu humide, pour des raisons de simplicité, de prix moindre. Il n'y a pas par ailleurs de **transfert de pollution** (pas d'effluents liquides ou boueux). Dans le dépoussiérage à sec, les poussières abattues peuvent généralement plus facilement être recyclées ou stockées. Les dangers de corrosion sont enfin généralement moindres.

Pour fixer un ordre de prix pour le dépoussiérage à l'aide de filtres à manches (technique assez souvent utilisée en queue des installations), indiquons la dépense d'environ $0,9 \times 10^6$ u.c. pour la filtration de $250.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

* Voir H.F. Lund (82)

b. Systèmes de prévention en voie humide

Les dépoussiérages par arrosage avec une liqueur circulante appropriée, sont toutefois largement utilisés. L'appareillage peut être constitué soit par des chambres, plus généralement des tours, soit par une série de "scrubbers" (Venturi ou autre système dynamique de contact entre gaz et liquide).

La liqueur circulante est généralement décantée ou filtrée. Rappelons aussi l'utilisation au stade finition du dépoussiérage des filtres électrostatiques humides ou des lits filtrants (par exemple à laine de verre...) ou matelas arrosés, pour arrêter les particules microniques ou submicroniques.

Rappelons que l'anhydride arsénieux est assez soluble dans l'eau (plutôt sous sa forme amorphe que cristalline, dont la solubilité correspond grosso modo à une dizaine de grammes par litre à 0°C ; et à environ 80 g/l pour un peu moins de 100°C). Si la liqueur est alcaline, il y a formation d'arséniate (cf. paragraphe 5.3 suivant sur les pollutions en phase liquide).

La pollution atmosphérique arsenicale provenant de la préparation des métaux non ferreux, principalement Cu, Pb et Zn, semble correspondre à une pollution particulaire extrêmement fine. Les poussières microniques ou submicroniques s'échappant en queue des installations, peuvent contenir de l'As₂O₃ adsorbé.

Nous indiquerons d'autre part, et d'une façon générale, que le niveau actuellement toléré pour les émissions de SO₂ étant très bas (le degré d'efficacité des techniques de récupération des particules solides (et des brouillards) pouvant être par ailleurs très bon), cela se traduit par un assainissement général, du point de vue de l'arsenic, au voisinage des fonderies.

Pour en finir avec le chapitre de la prévention correspondant à l'atmosphère, rappelons que l'incinération de résidus contenant de l'arsenic peut conduire à des fumées arsenicales. On a signalé à ce sujet que certains herbicides arsenicaux étaient utilisés par exemple pour la protection du coton, l'incinération des résidus agricoles de cette industrie produit un niveau d'émission qui peut ne pas être négligeable (83).

Nous n'entrerons pas dans le détail des techniques d'arrêt de l'AsH₃ gazeux, qui sont assez spécifiques. Signalons seulement que dans certains masques à gaz, l'arrêt des arsines se fait par l'hopcalite. Ce catalyseur à base de manganèse et de cuivre (à l'état oxydés) a pour effet d'oxyder l'AsH₃ (comme il le fait pour l'oxyde de carbone à température ambiante). Les produits oxydés résultants sont retenus par une pastille alcaline et par filtration sur cellulose.

5.3 REJETS LIQUIDES ET BOUEUX

a. Cas des rejets industriels

Dans le cas des effluents gazeux, nous avons vu que compte tenu de l'état physique de l'As₂O₃ aux températures de captation des poussières, un arrêt efficace des particules constitue une bonne méthode de prévention des pollutions industrielles arsenicales majeures de l'atmosphère. De même, quand il s'agit d'effluents liquides et boueux, la précipitation par mise au pH approprié des composés solubles, accompagnée d'un traitement adéquat pour flocculer les sédiments et précipités, constitue une bonne méthode courante pour la prévention des pollutions dues à l'arsenic dans les milieux liquides.

Il a été fréquemment rapporté (84) que l'arsenic, en tant que déchet industriel en solution, en compagnie de métaux lourds,

pouvait être éliminé par précipitation en même temps que ces autres éléments polluants.

Lund (82) a suggéré, sur la base de cette élimination de l'arsenic accompagnant celle des métaux lourds, que l'arsenic pouvait être complexé avec ces métaux. Quoiqu'il en soit, l'emploi de l'hydroxyde de fer ou d'alumine comme flocculant pour faciliter cette élimination est souvent cité.

Les flocculants peuvent être ajoutés à l'effluent soit avant, soit après mise au pH, sous leur forme commerciale courante*.

Lorsque l'effluent à traiter contient une quantité suffisante de sels de fer, on arrive généralement à une élimination quasi complète de l'arsenic par "traitement à la chaux".

Selon que l'arsenic est présent sous forme trivalente ou pentavalente, l'élimination est plus ou moins aisée.

En effet, si Fe, Al, Zn et autres métaux sont connus pour former des arsénates insolubles, les arsénites par contre sont un peu solubles. **C'est pourquoi il est intéressant de transformer l'arsenic trivalent en arsenic pentavalent avant de sédimenter ce dernier avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$.**

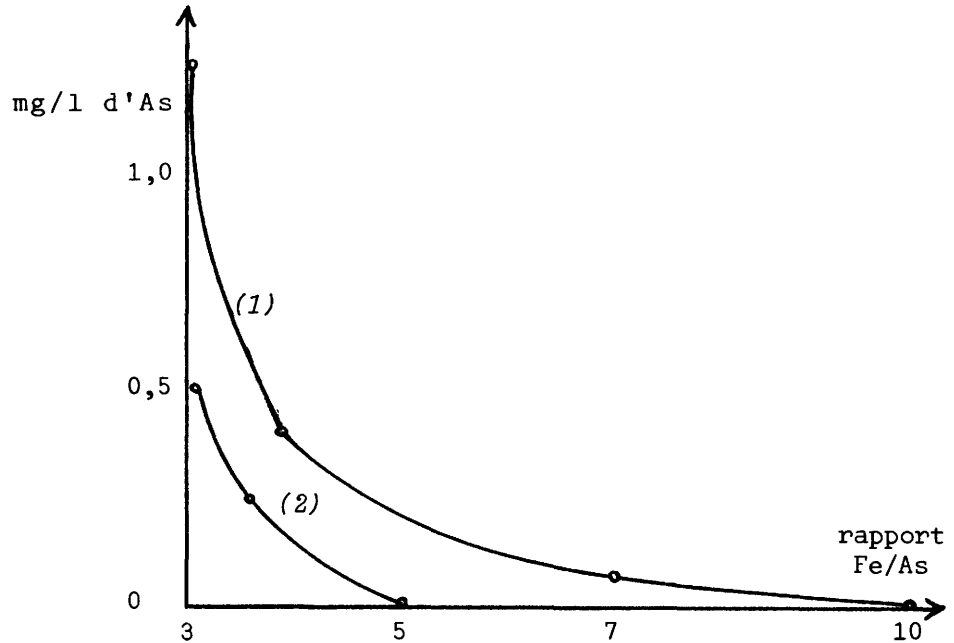
La figure 5.3.a-I ci-après indique les épurations possibles par le traitement à la chaux selon le degré d'oxydation et le rapport Fe/As de l'effluent, mais peut-être les résultats sont-ils un peu optimistes.

Lorsqu'il n'y a pas de stade de floculation et à plus forte raison en absence de métaux lourds, il est généralement difficile de descendre au-dessous des seuils recommandés pour les eaux potables (85).

* Citons: le chlorure ferrique, le sulfate d'alumine, également le WAC qui est un chlorure d'aluminium complexe pour le traitement des eaux.

Figure 5.3.a-I

Influence de la concentration en fer de l'effluent sur l'efficacité de l'élimination de l'arsenic (98)



C'est le cas par exemple, du traitement par simple mise au pH par lait de chaux, sans ajout ou présence préalable de métaux lourds. Par contre, s'il y a ajout de flocculants à base de fer ou d'aluminium ou, s'il y a traitement de finition, il est possible d'arriver à une rétention quasi complète de l'arsenic. Nous verrons cela un peu plus loin au chapitre qui correspond à l'élimination de l'arsenic pour la production d'eau potable.

Dans le cadre de la purification des effluents industriels, on peut rappeler les pH correspondant à la précipitation des métaux (en milieu dilué):

Eléments	pH	Eléments	pH
Fe^{3+}	2,0	Ni^{2+}	6,7
Al^{3+}	4,1	Cd^{2+}	6,7
Cr^{3+}	5,3	Co^{2+}	6,9
Cu^{2+}	5,3	Zn^{2+}	7,0
Fe^{2+}	5,5	Hg^{2+}	7,3
Pb^{2+}	6,0	Mn^{2+}	8,5

(1) Composés As^{3+}
 (2) Composés As^{5+}

Quant à l'arsenic, il commence déjà à précipiter à des pH qui correspondent à la précipitation du fer³⁺ et de l'aluminium³⁺ et ce plus facilement que le selenium.

La technologie d'arrêt courante est donc d'oxyder le milieu s'il ne l'est pas déjà, d'ajouter de la chaux (généralement sous forme de lait de chaux), de flocculer par la formation d'hydrate ferrique et de séparer les sédiments. C'est le traitement conventionnel à la chaux dont le principe est rappelé à la figure 5.3.a-I.

Il serait également possible de précipiter avec des carbonates alcalins (comme pour le plomb), lorsque l'on veut obtenir un précipité de fer plus facilement filtrable.

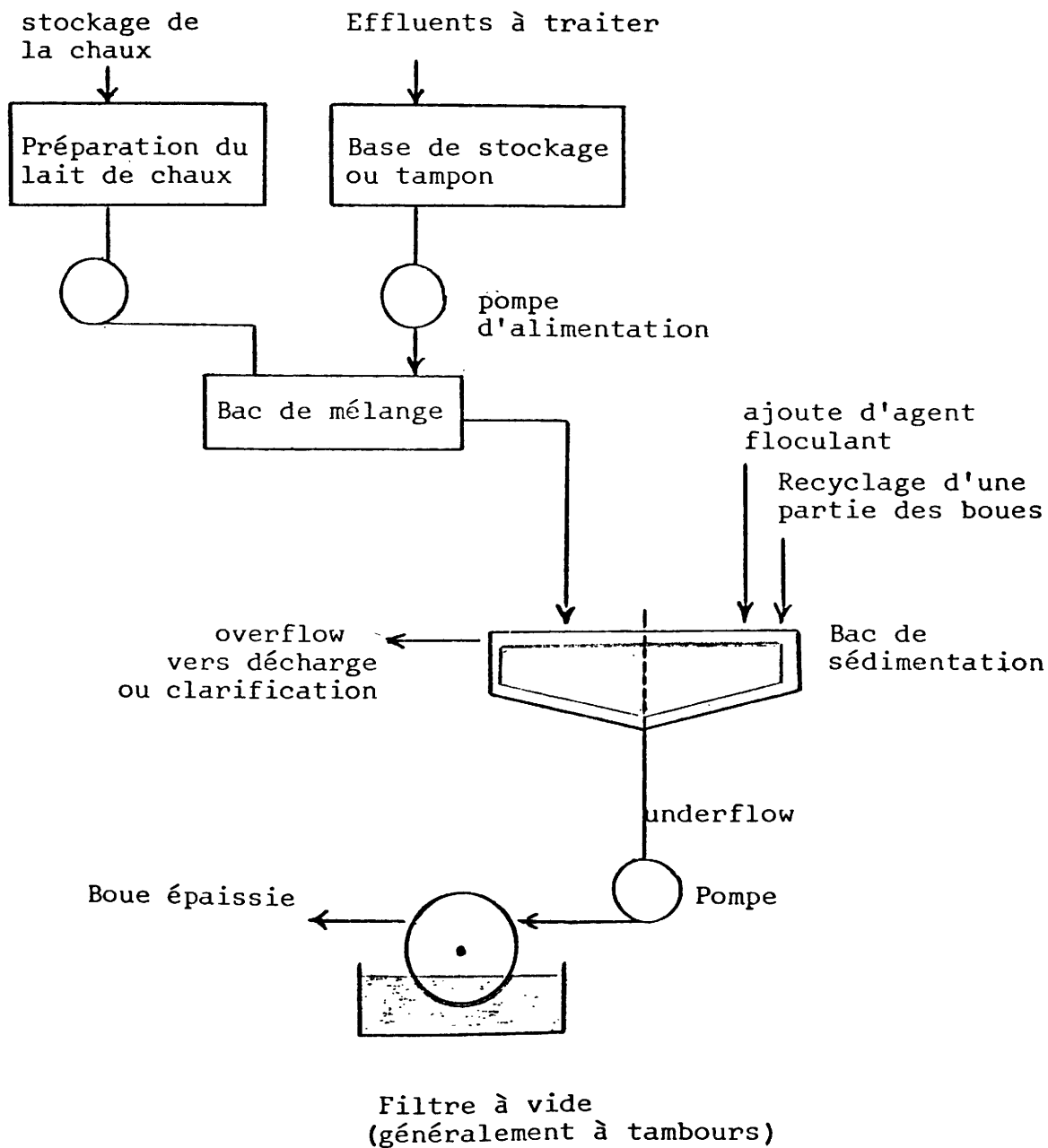
Si l'on veut extraire les composés arsenicaux d'un milieu qu'il n'est pas possible de neutraliser suffisamment (par exemple dans un milieu phosphorique), on ajoute Na₂S pour précipiter le sulfure d'arsenic. C'est une technique employée dans l'industrie chimique.

Une technologie plus poussée correspond à l'utilisation de résines échangeuses d'ions. Bien sûr, d'un point de vue économique, les coûts d'exploitation sont nettement plus élevés que ceux correspondant aux techniques précédentes. Dans ce cas, après oxydation pour augmenter le caractère anionique du composé arsenical, on utilise les propriétés d'échange d'une résine anionique.

b. Traitement des eaux municipales pour la production d'eau potable

Lorsqu'il s'agit d'arriver au seuil très bas de l'O.M.S. pour l'eau potable -c'est-à-dire en dessous de 0,05 mg/l- il y a lieu de prendre certaines précautions et, un traitement de finition du type "charbon activé" est généralement effectué.

Figure 5.3.a-I - Schéma du traitement conventionnel à la chaux



l'occurrence et le comportement du mercure, du cuivre et de l'arsenic dans l'estuaire du Rhin au contact direct des eaux de la mer du Nord.

Il apparaît nettement que dans la zone correspondant au changement de salinité, ces métaux, généralement adsorbés sur des sédiments, sont plus ou moins solubilisés à l'état de complexes organo métalliques.

Les pourcentages mobilisés qui atteignent 90% pour le mercure, seraient de l'ordre de 75% pour l'As. La cause de cette mobilisation serait due, entre autres, à la décomposition intensive de la matière organique des sédiments.

Il est aussi possible de se demander si la salinité importante de l'eau de mer ne joue pas un rôle d'agent de libération des éléments présents, dont l'arsenic, adsorbés sur les sédiments comme cela se passe dans le cas des résines échangeuses d'ions en présence de liqueurs salines.

Quoiqu'il en soit, il serait bon d'examiner dans certains cas, l'insolubilité des éléments d'un stockage de déchets, non seulement en fonction d'un lessivage possible à l'eau douce (pluie), mais aussi par lessivage avec des liqueurs salines (eau de mer) (87).

Nous devons également attirer l'attention sur le document de E.A. Crecelius et al (86), dans lequel les auteurs indiquent, dans le cas du Puget Sound aux Etats-Unis, que la majorité de l'arsenic et de l'antimoine apportée à l'estuaire, est véhiculée par la rivière sous forme de particules et, que la libération de ces métaux ou métalloïdes au contact des eaux salines est peu importante, ce qui diffère des constatations de De Groot (37) à propos de l'estuaire du Rhin.

5.4 DECHETS SOLIDES

a. Le stockage des résidus solides

Que l'on épure l'air ou les effluents liquides, quand il s'agit d'As, des déchets solides sont produits et doivent aller à un recyclage ou à la récupération d'As₂O₃, selon leur teneur en ce composé et leur pureté.

Quand le recyclage et la récupération ne sont pas possibles il faut s'en débarrasser et, la mise en terril est possible sur des aires étanches.

Les produits arsenicaux sont en général très dilués, et il faut s'assurer que ceux-ci sont insolubles et non lessivables par la pluie.

Une autre méthode, plus récente, d'éviter les accidents de contamination au voisinage des terrils, consiste à faire de grandes tranchées, assez profondes (5m à 7m), et de largeur et longueur suffisantes pour le stockage des quantités voulues de résidus. Ces fossés sont tapissés de feuilles de plastique (par exemple acryliques), ou de feutres imprégnés de résines (par exemple polyesters et goudrons), qui servent à isoler les résidus de la terre. Les produits sont alors recouverts d'autres feuilles de plastique puis, d'une épaisseur de terre suffisante.

Les prix de la réalisation d'étanchéité des fosses par feuilles de plastique ou feutres résineux, se situent approximativement aux niveaux suivants:

- feutre plus résine acrylamide et goudron (procédé Solétanche)

4,55 à 9,10 u.c./m²

selon l'importance, pose non comprise.

- plastique acrylique

environ 5,50 u.c./m² posé.

Les déchets arsenicaux concentrés et dangereux peuvent être mis en fûts et stockés en endroits donnés (mines de sel...). Le dumping en mer est contrôlé (Convention d'Oslo)*. Pour la France, une autorisation de départ du port d'embarquement et de décharge en mer doit être demandée aux autorités préfectorales et maritimes.

b. Recyclage ou rejet de déchets arsenicaux

Dans la plupart des cas, quand l'arsenic est associé au plomb, au zinc, etc., (dans les alliages), les déchets retournent à la métallurgie. Les précautions à prendre alors pour le retraitement de ces déchets d'alliages sont du même type que celles utilisées lors de la récupération des vieux métaux et alliages. Les déchets correspondant à l'industrie chimique ayant une faible valeur comparée à celle des métaux associés (cas précédent), ceux-ci ne sont réutilisés que lorsque leur teneur en As₂O₃ est très importante. Dans le cas contraire, il y a lieu de s'en débarrasser.

Dans le cas des résidus de l'épuration des gaz de synthèse par le procédé Vetrocoke, et du fait des réactions secondaires il se forme au cours du temps des boues qu'il y a lieu de purger périodiquement des installations. Le tonnage n'est pas très important, mais suffisant (quelques tonnes/mois) pour qu'une solution économique soit recherchée.

Certains préfèrent le dumping contrôlé de ces boues après dilution avec d'autres résidus (autres boues d'épuration, organiques), mais, la technique de stockage en fosse étanche (comme indiqué précédemment) paraît être également un mode d'élimination valable si toutes les précautions sont correctement prises.

* *L'arsenic est sur la liste grise*

C H A P I T R E 6

·
RISQUES ÉCOTOXICOLOGIQUES
·

CHAPITRE 6 - RISQUES ÉCOTOXICOLOGIQUES

6.1 GENERALITES

L'approche des problèmes susceptibles d'être posés par l'arsenic dans l'environnement ne peut être que singulière, au sens où cet élément, à l'inverse des autres composés métalliques, s'est imposé comme sujet de préoccupation écologique, non point par l'affirmation expérimentale de ses facultés polluantes, mais bien par une "aura" de toxique majeur dont la genèse est aussi, sinon plus, historique et sociologique que fortement toxicologique.

La démarche, confirmée par les plus récentes investigations, apparaît comme le ré-ajustement, sinon la minoration d'un potentiel prétendu, visant à mieux cerner l'impact réel ; elle n'en est pas moins difficile, car l'entité Arsenic cache, de fait, de multiples composés qui, intégrés aux systèmes vivants ou industriels apparaissent tour à tour ou simultanément comme :

- . des agents bio-actifs, le plus souvent moins toxiques que nombre d'autres composés,
- . des agents létaux dont on a tiré plus d'avantages que de risques,
- . des agents industriels aux nombreuses applications.

L'intérêt croissant pour les phénomènes éco-toxiques et les efforts subséquents tendant à la détermination des risques encourus, tant au niveau des faune et flore que de l'homme, ont naturellement focalisé l'attention sur un élément encore synonyme de poison, dans la compréhension courante.

La tentative d'analyse du rôle et du devenir de l'As dans les milieux aquatiques et plus particulièrement marins, révèle tout à la fois un comportement particulier par comparaison avec ce qui se passe au niveau des milieux vivants terrestres, et un

équilibre sans cesse remanié des divers composés entre eux.

Ces deux données rendent complexe toute interprétation et soulignent l'insuffisance des connaissances ; c'est l'optique de mieux cerner un problème et non prétendre le résoudre qui est proposée ici.

6.2 LE ROLE ACTUEL DE L'ARSENIC DANS LES DOMAINES DE L'ALIMENTATION, DE LA SANTE ET DE L'HYGIENE

L'arsenic, comme tout élément toxique, s'est révélé un agent bio-actif, l'un ou l'autre qualificatif n'étant qu'une question de dosage et de nature du composé utilisé.

Si les premières décades de ce siècle ont vu de nombreuses applications dans les domaines les plus divers (il est rare à cet égard qu'un seul et même élément puisse conduire à l'intoxication volontaire en temps de guerre et en même temps à la thérapeutique de certaines maladies), ses indications, dans les domaines pris en considération, se sont trouvées fortement réduites, essentiellement par l'introduction de nouveaux agents chimiques plus maniables et par l'hypersensibilisation de l'opinion à son égard. Ainsi:

- en alimentation humaine, et puisqu'il est difficile en consommation usuelle de respecter un régime journalier à moins de 0,1 ppm, l'arsenic est exclu de tout conditionnement alimentaire, sa seule présence reconnue étant d'ailleurs une motivation "anti-marketing" absolue ; ceci a sans doute contribué à taxer l'arsenic d'aucune action physiologique bénéfique, alors qu'il est prouvé que certaines populations de montagne agrémentaient leurs aliments d'arsenic naturel dont ils prétendent tirer vigueur et protection,
- en hygiène humaine (et notamment corporelle), sa polarité à l'égard de l'ectoderme (peau, téguments, phanères) en interdit l'utilisation,

- en pharmacie, la plupart des indications à base d'arsenic ont cédé le pas à des agents thérapeutiques plus efficaces et plus maniabiles.

La seule indication persistante et susceptible d'influer de façon indirecte sur l'alimentation consiste en l'emploi d'arsénates comme herbicides et pesticides.

Pour mémoire, enfin, signalons l'inclusion, à titre d'additifs, de certains composés arsenicaux dans les régimes administrés au bétail (porcs).

Il en résulte que l'apport volontaire est aujourd'hui minime et que, sous réserves de circonstances exceptionnelles, il n'existe plus de cas mortel imputable à l'arsenic par prescription médicamenteuse ou ingestion d'aliments naturels.

Il reste à apprécier le risque involontaire par contamination de l'environnement.

6.3 LES PRINCIPALES SOURCES D'EXPOSITION

Elles sont rappelées ici pour mémoire.

a. Expositions professionnelles

a.1 Sur le plan industriel

- . Traitement des minerais de Cu, Au, Pb,
- . Fabrication et manipulation de composés arsenicaux (industries chimiques et pharmaceutiques).

a.2 Sur le plan agricole

Manipulation des dérivés arsenicaux (vignes).

b. Expositions non professionnelles

- . Atmosphère contaminée en zones industrielles (centrales thermiques à charbon),
- . Contamination des milieux aquatiques proches d'usines traitant des minerais (eaux souterraines et fluviales) et passage éventuel dans l'eau de boisson,
- . Eaux contaminées par des détergents.

6.4 L'ARSENIC DANS LES MILIEUX AQUATIQUES NATURELS

a. Occurrence

Elément ubiquitaire, l'As est naturellement présent dans le milieu marin, qu'il provienne du volcanisme sous-marin, de divers composants géomorphiques ou du lessivage par les eaux naturelles de diverses roches ou minerais terrestres.

Les concentrations répertoriées montrent une grande amplitude selon les zones géographiques (cf. tableaux de l'annexe 2), ce qui souligne d'emblée que: **de fortes teneurs d'As existent à l'état naturel, en certaines zones non exposées à une quelconque activité humaine.**

L'amplitude moyenne de concentration de l'As (quelle qu'en soit sa forme), dans **l'eau de mer** varie de 1 à 10 ppb, avec une fréquence statistique voisine de 4 ppb.

Il est actuellement difficile, par défaut de connaissances, d'étudier le rôle exact des **sédiments**: qu'il s'agisse de sédiments marins, lacustres ou lagunaires, ils affichent selon les endroits des teneurs en As très variables et pour certains sans aucune relation apparente avec un quelconque apport terrigène ; il est probable, au demeurant, que cet arsenic résulte de la décomposition de la matière vivante:

l'amplitude moyenne varie de 3 à 15 ppm, des teneurs exceptionnelles de plusieurs centaines de ppm ayant été signalées.

Dans la **biosphère**, l'As occupe une place assez particulière: alors que les organismes marins synthétisent des composés arséno-organiques à partir d'As inorganique, il n'a été jusqu'à présent trouvé aucune correspondance d'une telle possibilité dans les organismes terrestres.

Liée aux phénomènes de filtration-concentration spécifiques de la forme marine, cette faculté contribue à expliquer de très fortes teneurs constatées en milieu marin (\rightarrow 100 ppm), alors que les teneurs constatées pour les organismes terrestres dépassent rarement un ppm.

b. Formes de présence

b.1 Introduction

Jusqu'à une époque récente, la plupart des concentrations étaient exprimées en terme d'As total, la complexité des préparations et méthodes d'analyse rendant délicates la caractérisation et quantification des diverses fractions.

Actuellement, il apparaît essentiel sinon fondamental de caractériser la nature des divers composés et leur répartition respective: c'est l'étude indispensable pour évaluer le potentiel toxique de l'élément.

La nature métalloïde de l'As explique sa complexité chimique: il présente 3 états d'oxydation:

As ⁰	\rightarrow	métallique
As ³⁺	\rightarrow	arsénites
As ⁵⁺	\rightarrow	arsénates

Rapporté aux milieux aquatiques, qui combinent l'oxydation naturelle au potentiel réducteur des micro-organismes, l'As total n'est donc que la sommation globale de divers composés ou dérivés en équilibre évolutif, c'est-à-dire soumis, sous l'influence de facteurs extrinsèques, à des conversions permanentes et réciproques, très schématiquement rappelées par la figure 6.4.b-I.

Nous aurions ainsi:

- au niveau de l'eau de mer, coexistence des arsénites et des arsénates avec une large prédominance pour les derniers,
- au niveau des sédiments, prédominance des dérivés arséno-organiques,
- au niveau du bios, les composés inorganiques et organiques coexistent avec une large prédominance pour les derniers,
- au niveau des eaux douces, les diverses analyses conduites semblent confirmer l'existence de cet équilibre, les eaux largement brassées montrent une prédominance d'arsénates, les volumes d'eau inerte étant plus chargés en arsénites*.

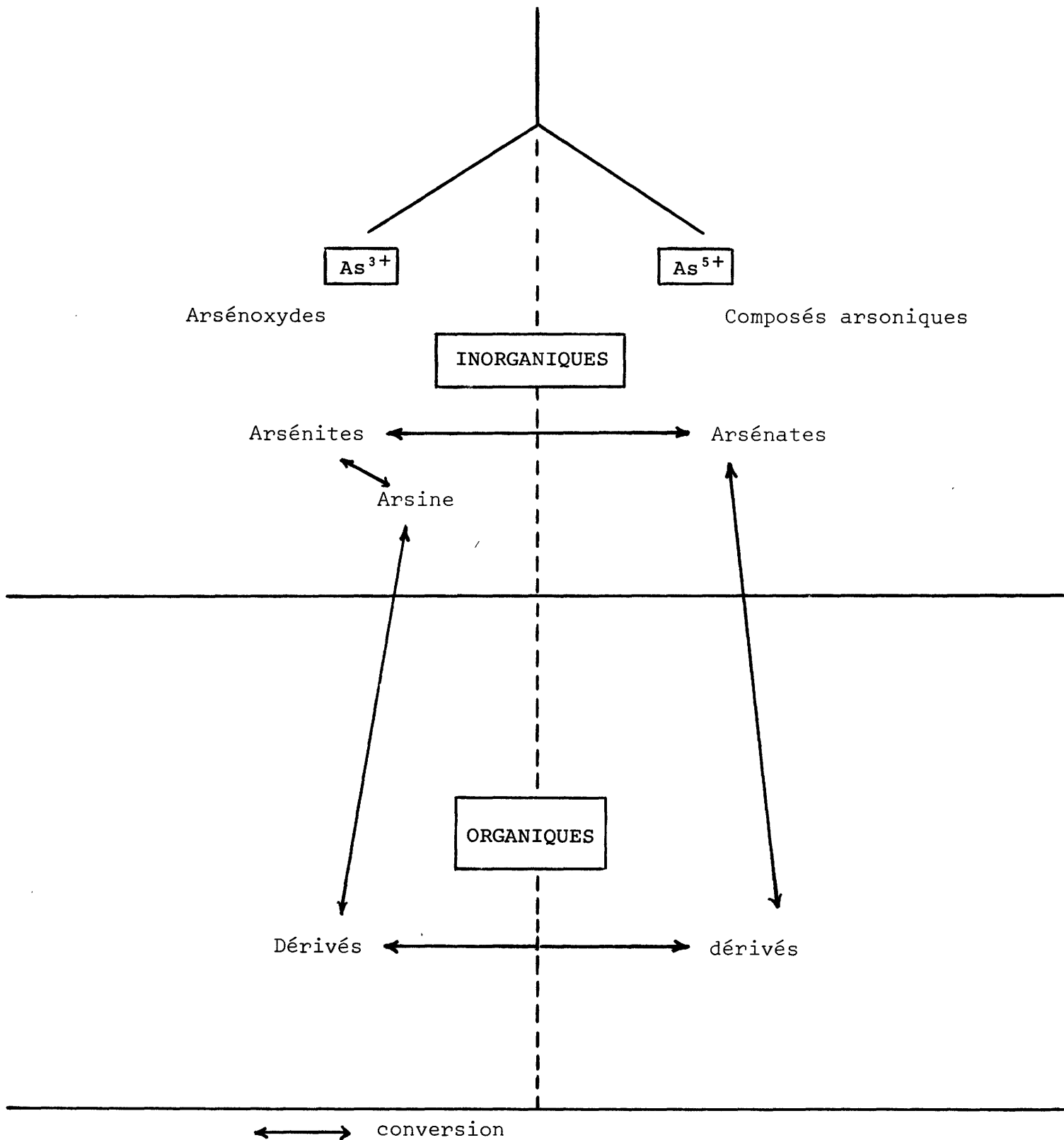
b.2 Problème des composés arséno-organiques aromatiques (5)

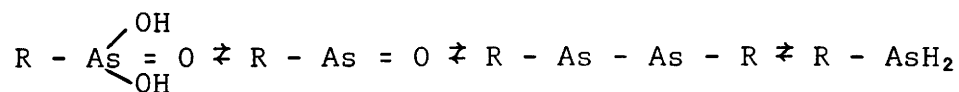
Ces composés ont été utilisés depuis longtemps en chimie thérapeutique. Leur importance a décru depuis l'emploi des antibiotiques.

Les composés arséno-organiques aromatiques se rencontrent sous quatre états d'oxydation différents qui peuvent se substituer de l'un à l'autre assez facilement:

**N.B. à ce niveau, il en résulte d'ores et déjà (cf. toxicologie) un fait à souligner: les eaux naturelles souterraines (et notamment les nappes phréatiques), moins soumises aux phénomènes d'oxygénation, peuvent compléter leur teneur normale d'arsénites par les eaux de lixiviation chargées de contaminants (pesticides, herbicides, détergents...), et présenter des concentrations de composés arsenicaux toxiques incompatibles avec les normes d'eau de boisson.*

Figure 6.4.b-I Schéma général des conversions possibles entre les divers composés arséniés
As Métallique





Quand le radical R est égal à C₆H₅, les composés existants sont alors:

- I - acide phenylarsonique,
- II - phenylarsénoxyde,
- III - arsénobenzol,
- IV - phenylarsine.

L'oxydation s'effectue plus facilement que la réduction et souvent, il est possible de l'obtenir par simple action de l'oxygène.

Les phases de réduction peuvent s'opérer comme suit:

- . I → II par PCl₃, phenylhydrazine, H₂S, composés-mercapto, sulfhydrile, etc. par exemple,
- . I, II → III par ZnCl₂, amalgame de sodium, composés dithioniques, composés phosphoreux et hypophosphoreux, etc.,
- . I, II, III → IV par la poudre de zinc dans HCl.

Les phases d'oxydation peuvent être les suivantes:

- . IV → III facilement par l'air,
- . III → II par l'oxygène, plus lentement (facilitée par un catalyseur, fer par exemple).

Les composés arsénoxydes sont plus stables. Par un moyen d'oxydation plus énergique, comme l'eau oxygénée par exemple, les halogènes, les chloramines etc., il est possible de transformer les formes IV, III, II en I.

Cette faculté de transformation est l'un des points importants des qualités thérapeutiques de ces composés.

6.5 REGROUPEMENT DES DIVERSES TENEURS D'AS DANS LES MILIEUX VIVANTS (Flore, faune marines - Homme)

Les tableaux qui suivent présentent, regroupées, les concentrations les plus significatives retrouvées au niveau des publications concernant l'arsenic.

Elles émanent de différents auteurs, ce qui sous-entend qu'elles ont été déterminées par des méthodes de fractionnement et d'analyse différentes.

La plupart sont exprimées en teneur d'arsenic total ; certaines, parmi les plus récentes, déterminent la nature organique ou inorganique des composés et, sur le plan de l'interprétation toxicologique, sont les plus intéressantes.

a. Flore marine

a.1 As total

Algues	Valeur moyenne	Amplitude	Teneur exceptionnelle
Laminaria hyp.	60	50 à 70	109
Ascophyllum nod.	30	20 à 40	
Fucus serr.	25		
Pelvetia can.	22		

Résultats exprimés en ppm poids sec (88)

a.2 As inorganique

Algues	Teneur en ppm poids sec
Chlorophycées	
Chaetomorpha	5
Chladophora	10
Spongomorpha	8
Ulva lact.	4
Phaeophycées	
Ascophyllum nod.	38
Fucus ves.	58
Fucus evan.	30 à 75
Laminaria long.	52
Laminaria dig.	50
Rhodophycées	
Ahnfeltia plic.	2
Ceramium rab.	7
Chondrus crisp.	5
Gelidium cart.	5
Gigartina stal.	10
Gracilaria coy.	8
Halosaccion ram.	8
Phyllophora men.	-
Rhodymenia palm.	10

Il apparaît que les algues en général concentrent l'arsenic qui se retrouve à un gradient moyen de 4 → 15 ppm. Les algues brunes (phaeophycées) échappent à ce créneau avec un gradient moyen de 30 → 70 ppm.

La teneur standard de l'eau de mer étant fixée à 0.002 ppm, le facteur de concentration oscille donc entre 50 et 6000.

Il ne semble pas y avoir de fixation préférentielle (mince teneur au niveau des stipes et des filaments) ni de fluctuations saisonnières.

b. Faune marine

Espèce	Valeur moyenne	Amplitude	Teneur exceptionnelle
Cadus morhua (morue)	5	1.5 → 16.5	65
Clupea (hareng)	5	1 → 7.8	15
Hippoglossus (halibut)	3	1 → 6	
Mallotus (capelin)	10.9	0.2 → 6.6	
Scomber (maquereau)	4		
Thunnus (thon)			72.5

en ppm de poids sec (46, 59, 73, 74, 75)

Invertébrés	Valeur moyenne	Amplitude	Teneur exceptionnelle
Zooplancton	6.0		
Mytilus (moule)	14.3	14.1 → 16.7	
Crevette	63	62.9 → 80.2	
Halibut foie	93.9	23.7 → 228	
muscle	69.8	14.7 → 307	
Morue foie	21.9	7.6 → 46.3	
muscle	62.5	23.9 → 152	

en ppm de poids sec (76)

A partir de broyats

Espèce	Résidu hydrosoluble	Résidu insoluble
Hareng immature	13	2.3
mature	24	3.6
Halibut	186	8
Maquereau	15.2	4.5
Thon	21.8	5

(46, 59, 73, 74, 75)

As inorganique et dérivés arséno-organiques

Espèce	Part inorganique	Part organique
Crevette (<i>pen.</i>)	2.5	29.5
Hareng	1	5.2
Maquereau	1.8	4.0
Morue	1.3	23
Moule	1.5	12.4

en ppm poids sec par activation neutronique. (46, 59, 73, 74, 75)

Dans les huiles de poisson

Espèce	Valeur moyenne	Amplitude
Plancton	non décelé	
Poissons eau douce		
perche	0.2	
saumon	0.1	
Poissons eau de mer		
Anguille	0.5 → 1	
Hareng	10	3.6 → 14
Halibut	5	
Pleuronectes	2	1 → 4
Morue	2	1 → 4
Scomber (foie)	5	4 → 7
Baleines	2	

en ppm (46, 59, 73, 74, 75)

c. Profil d'une biocoenose

(Lieu: Eaux côtières de Southampton)

Espèce	Teneur en ppm de poids sec
Algues	
Ahnfeltia	39
Chondrus	11
Fucus	48
Halydris	26
Laminaria	45
Eponges	
Halicondria	2.8
Coelentérés	
Tealia	72
Vers	
Nereis	5.2
Décapodes	
Palaemon	16
Gastropodes	
Buccinum	11
Crepidula	10
Littorina	19
Nucella	38
Patella	13
Lamellibranches	
Crassostrea	10
Mytilus	15
Ostrea	2.6 → 8.2
Céphalopodes	
Sepia branchies	198
tunique	73
Echinodermes	
Asterias	10
Poissons	
Anguille (muscle)	1.7
Gadus	4.8
Marone (muscle)	7.1
Platiechtys	8.7
Scomber	2.2
Sédiments proximaux	5.5 → 19

L'arsenic est concentré par la faune marine et l'amplitude moyenne pour toutes les espèces varie de 1 à 100 ppm. Rapporté à la teneur moyenne de l'eau de mer, le facteur de concentration oscille donc de 300 à 30.000.

La nature des composés arsenicaux présents dans les diverses espèces n'est pas clairement élucidée: il est généralement reconnu que la majeure partie de l'As fixé, l'est sous forme organique sans que l'on puisse pour autant préjuger de son état d'oxydation (As^{3+} ou As^{5+}).

Les derniers travaux menés (et notamment ceux de Lunde), ont apporté de précieuses indications sur la nature de ces complexes arséno-organiques: les uns sont hydrosolubles, les autres sont lipo-solubles, et peuvent aussi bien les uns que les autres, être **synthétisés** par les espèces marines.

L'intercomparaison statistique des diverses mesures donne les amplitudes moyennes suivantes:

Algues	10	→	50 ppm
Mollusques	3	→	30 ppm
Poissons (chair)	1	→	10 ppm
Sédiments en référence	1	→	10 ppm

Si donc les diverses espèces concentrent l'As par rapport à l'eau de mer, il ne semble pas y avoir pour autant accumulation progressive par passages successifs aux différents niveaux trophiques.

6.6 TRANSFERT AU BIOS ET MECANISMES BIOLOGIQUES

Bien que les mécanismes de pénétration et de transfert des éléments-trace au bios marin soient imparfaitement connus, il est probable que la fixation d'As comme celle d'autres éléments

s'effectue selon l'un des processus suivants:

- . ingestion directe à partir de particules en suspension dans l'eau de mer,
- . ingestion de matière organique déjà chargée en As,
- . intégration de l'ion métallique dans les mécanismes physiologiques,
- . échange, par osmose ou déplacement, au niveau des muqueuses,
- . complexion avec les molécules organiques réceptives.

Schématiquement:

- les espèces végétales et les unicellulaires prélèvent directement par simple diffusion,
- chez les invertébrés présentant une perméabilité cutanée (coelentérés, vers, mollusques et échinodermes), les ions peuvent librement diffuser ; la composition du liquide extra-cellulaire et partant la concentration en éléments sont grossièrement similaires à celles de l'eau de mer avoisinante,
- ailleurs, le prélèvement et la fixation sont directement liés au métabolisme cellulaire ; ils dépendent à cet égard d'un grand nombre de facteurs (température, taux de croissance...) ; l'affinité de l'As à intégrer les systèmes enzymatiques assure son intégration, à l'état organique, aux divers métabolites.

En ce qui concerne la fonction inorganique de l'arsenic, il semble:

- qu'aux niveaux trophiques les plus bas, la majeure partie soit transformée en composés arséno-organiques difficilement dégradables,

- que, fixé par transfert bio-chimique au niveau des muqueuses, il subisse à terme la même transformation,
- que, diffusant à travers la peau, il ne subisse pas une telle transformation et persiste à l'état inorganique (As^{3+} ou As^{5+}).

Le processus de simple diffusion étant parfaitement réversible, l'excrétion ou la déplétion sont aussi importantes que la pénétration-fixation et, en tout état de cause, absolument pas comparable ni assimilable à ce qui se passe au niveau des espèces terrestres.

Il en résulte que l'on peut tenir pour peu importante la concentration d'As inorganique, ce qui, sur le plan toxicologique, peut avoir une signification importante (cf. plus loin).

Aux niveaux trophiques supérieurs (poissons), la synthèse de dérivés organiques, si elle est possible, ne semble pas intervenir de façon conséquente, ce qui laisse à penser que la concentration en arséno-organiques s'effectue à partir de l'alimentation.

On peut ainsi présumer du **rôle important des micro-organismes** dans une telle transformation et de l'identité probable des composés organiques dans les différentes espèces.

Enfin, la formation de dérivés arséno-organiques liposolubles est un élément important dans l'appréciation des risques toxiques, car ces composés sont peu sensibles aux fragmentations et libérations digestives.

a. Interactions et Accoutumance

La nature composite des dérivés et leur faculté d'interconversion permettent sans doute d'expliquer la grande variation de

réceptivité et d'accumulation d'une part entre les espèces et, au sein d'une même espèce, entre les divers organes et tissus. Il n'est cependant pas possible, en l'état actuel des connaissances, de proposer une systématisation: celle-ci ne peut découler que de la caractérisation des dérivés et de leurs effets spécifiques.

Le dosage, en termes d'As total n'ayant qu'une valeur indicative, l'appréciation de la toxicité potentielle réclame en préalable l'appréciation, difficile, d'un certain nombre de facteurs:

- le rythme de "concentration/dépletion": la réversibilité pour certains dérivés arsenicaux a déjà été soulignée,
- les localisations organiques préférentielles: l'As semble peu lié aux protéines,
- les mécanismes de défense et de détoxification,
- les interactions des divers paramètres entre eux:

a.1 Les uns sont d'ordre physico-chimique

- . avant tout, la température, qui agit sur la vitesse des réactions bio-chimiques (et notamment enzymatiques) et sur les échanges trans-membraneux, (une augmentation de 10° intervenant de manière rapide sinon brutale, risque de doubler le rythme de fixation),
- . le taux d'oxygène dissous d'autant plus important qu'il agit directement sur la conversion Arsénites ↔ Arsénates,
- . la présence simultanée d'autres toxiques soit en termes de compétition (ex. antagonisme As-Sélénium), soit en termes de potentialisation (ex. As-Plomb, As-Cyanides), soit enfin en termes d'interférences (ex. As-Phosphates ou nitrates).

a.2 Les autres d'ordre biologique

Outre la faculté naturelle d'auto-compensation qui peut être débordée en certaines zones exposées (estuariers, eaux côtières), c'est avant tout dans le cas de l'arsenic, le rôle des micro-organismes :

- . tant au niveau des sédiments que des particules en suspension, ils induisent la formation des complexes organo-métalliques,
- . la symbiose, le saprophytisme ou le parasitisme, modifient le métabolisme des espèces liées et, pour certaines d'entre elles, on peut tenir pour probable que la concentration/fixation dépend étroitement de la population bactérienne associée,
- . enfin, leur action directe sur les processus enzymatiques contribue également à souligner que les diverses transformations de l'arsenic dans le bios marin dépend en grande partie de la définition du rôle des micro-organismes.

b. Pénétration et métabolisme chez l'homme

Ils dépendent essentiellement de la nature du composé ;

b.1 Absorption

L'élément arsenic est faiblement absorbé ; si ingéré, il transite et est éliminé sans modification.

Les arsénoxydes sont absorbés au niveau du tractus digestif qui représente la voie majeure d'entrée de l'As dans l'organisme ; néanmoins, les poumons et la peau peuvent en incorporer certaines quantités, spécialement dans le cas d'expositions professionnelles ou dans les zones industrielles à forte pollution atmosphérique.

b.2 Distribution et fixation

En dépit de certaines variations individuelles, le processus statistique montre, à la suite d'une administration unique, l'élimination de la majeure partie par la voie urinaire durant les premières 48 heures ; cette élimination se poursuit à doses progressivement décroissantes, pendant 2 semaines ; l'élimination par la voie fécale intéresse moins de 10% de la dose administrée.

Les localisations préférentielles sont le foie, les reins et la rate qui, cependant, sont assez rapidement épurés ; la fixation au niveau des téguments et des muqueuses persiste plus longtemps.

A terme, la plus grande partie de la masse fixée se localise dans les systèmes osseux et musculaires ; le reste persiste pendant quelques mois dans l'ectoderme (et plus spécialement les cheveux).

En cas d'exposition chronique, c'est principalement au niveau de cet ectoderme qu'a lieu l'accumulation.

b.3 Réactions métaboliques

La nature du composé influe sur le comportement métabolique ainsi :

- les arsénites ne sont pas fixés au niveau du cerveau mais traversent la barrière placentaire,
- les arsénates sont gérés par un processus homéostatique au niveau rénal, qui prévient l'accumulation,
- Ce processus n'intervient que partiellement dans la régulation des arsénites.

L'arsenic, élément ubiquitaire, se retrouve naturellement chez l'homme (cf. figure 6.6.b-I). On ne lui a jusqu'à présent reconnu aucun rôle physiologique ; pour autant, on ne peut exclure une possibilité d'activité fonctionnelle indirecte (peut-être par action sur la flore microbienne intestinale), qui semble bénéfique.

Comme pour les espèces animales, la forme pentavalente prédomine à travers des régulations d'oxydo-réduction.

De même, on retrouve chez l'homme, les interactions avec le sélénium (antagonisme), les phosphates et nitrates et probablement d'autres éléments (cyanides...).

6.7 DONNEES TOXICOLOGIQUES

La grande diversité des composés se traduit par des différences de structure, de stabilité et de complexion qui, rapportées à l'intégration dans les systèmes organiques, entraînent des effets physio-pathologiques très différenciés.

Le tableau 6.7-I ci-après, schématise d'après un regroupement proposé par W.R. Penrose (11), les diverses classes chimiques des composés arséniés et les données correspondantes d'appréciation toxique:

a. Au niveau de la flore et de la faune

Si pour l'homme, une dose limite permmissible s'entend comme la quantité maxima administrable sans effet létal, il en va de façon toute différente pour le bios aquatique qui est constamment exposé à des concentrations données de composé toxique: l'exposition est similaire à celle d'un homme consommant de façon régulière une eau de boisson contaminée.

C'est dire, et tout spécialement dans le cas de l'arsenic, que l'étude des problèmes de pollution passe d'abord par la

Figure 6.6.b-I DISTRIBUTION DE L'ARSENIC CHEZ L'ADULTE NORMAL
 (teneurs en As des différents organes en $\mu\text{g}/\text{kg}$ ou ppb)

Adulte normal : teneurs en As des différents organes ($\mu\text{g}/\text{kg}$ ou ppb)

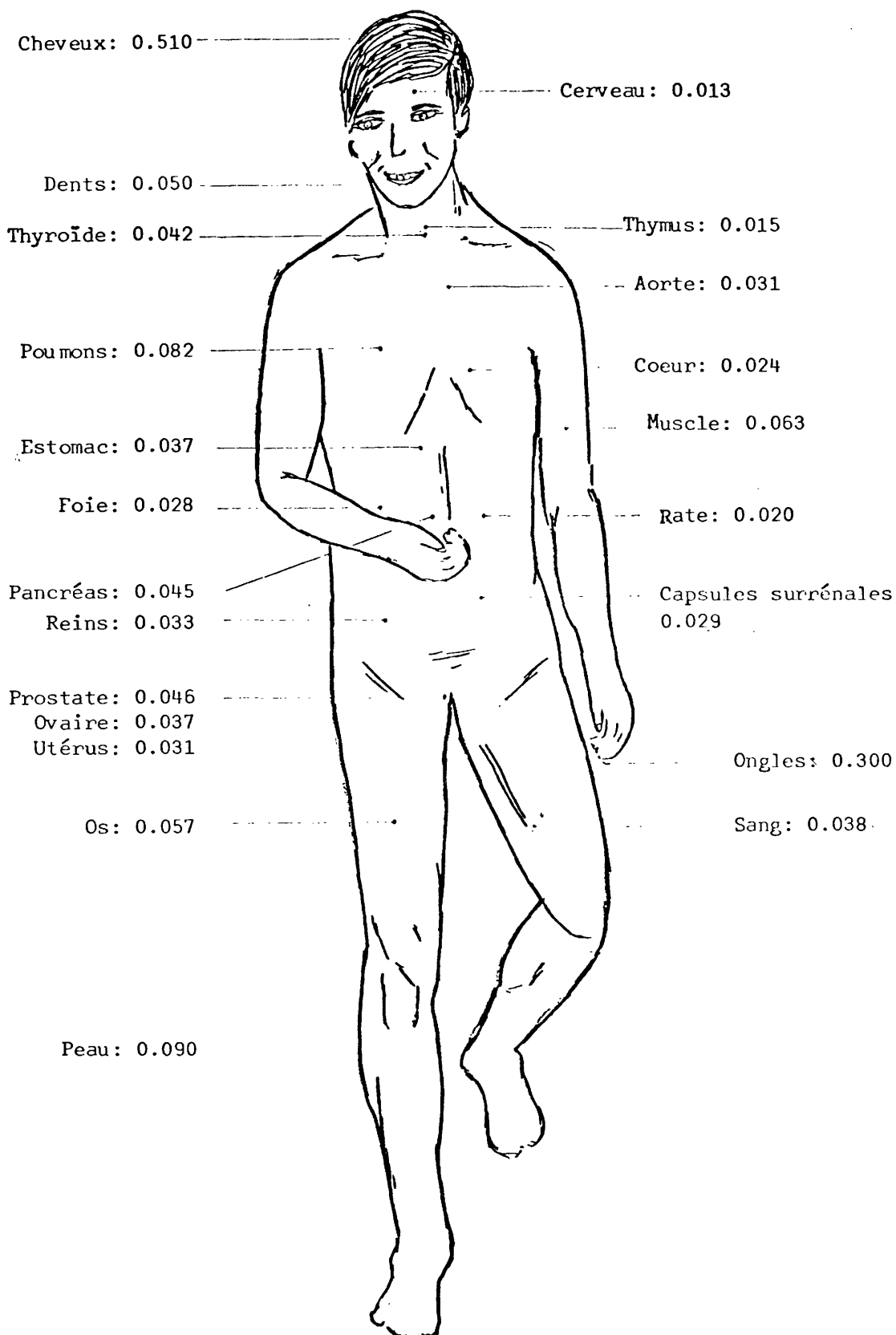


Figure 6.7-I - DIVERS COMPOSES ARSENIÉS ET APPRECIATION TOXIQUE CORRESPONDANTE (11)

Classe chimique	Nature	Effet	Mécanisme d'action	Utilisations (citées en référence)
Arsines	As ⁺⁺⁺ inorganique organique	Hémolyse	inhibition enzymatique	gaz de combat
Arsénites	As ⁺⁺⁺ inorganique			
Arsénoxydes	As ⁺⁺⁺			
Arsénates	As ⁵⁺ inorganique			
Composés arsoniques	As ⁵⁺			
Composés arséno-organiques	stable			
As métallique				parfois consommé

définition de la relation entre la nature du composé et l'effet spécifique entraîné.

Un élément est considéré comme toxique si, au-delà d'une certaine teneur, il affecte la croissance, la reproduction et/ou le métabolisme d'un organisme ; la plupart d'entre eux le sont à faible dose. Le problème pour l'arsenic est, comme on l'a déjà présenté, plus complexe, la nature des composés induisant des effets subséquents différents.

De plus, la cible première des composés arsenicaux étant les systèmes enzymatiques, vu le grand nombre de ceux-ci au niveau cellulaire, il est compréhensible dès lors, que les toxicités soient elles-mêmes essentiellement variables.

Deux hypothèses d'action toxique peuvent être imputées aux composés arsenicaux:

- composé se comportant comme anti-métabolite: c'est le cas des arsénates occupant le site ou déplaçant les phosphates et nitrates,
- formation de complexes de chélation ou d'inhibition avec les inducteurs et catalyseurs essentiels.

Par contre, il ne semble pas que l'As puisse influencer, par action directe, sur la perméabilité de la membrane cellulaire, ni qu'il puisse se substituer aux éléments constitutionnels de la structure cellulaire.

En l'état actuel des connaissances, si de fortes concentrations d'As, aux premiers stades de la dilution, peuvent de façon non spécifique et comme pour d'autres éléments, avoir des conséquences létales sur le bios, par voie mécanique essentiellement, il est pratiquement impossible de conclure quant à une activité spécifique.

b. Au niveau de l'homme

b.1 A l'échelon individuel

Deux mécanismes toxiques différents l'un de l'autre:

- . As^{3+} : blocage enzymatique par complexion avec les groupes SH,
- . As^{5+} : arsénolyse, c'est-à-dire modification du métabolisme hydrocarboné par compétition avec les phosphates.

Le taux de conversion de l'une à l'autre forme semble être le facteur dominant du développement des effets toxiques.

Par ingestion d'arsénoxydes, la dose létale moyenne oscille entre 100 et 200 mg ; il n'existe pas d'évaluation en ce qui concerne les arsénates.

- Bien que l'induction carcinogénétique après ingestion d' As^{3+} soit actuellement reconnue, il convient de préciser que les seules données irréfutables se rapportent au cancer de la peau induit après une exposition de plus d'une vingtaine d'années à de fortes concentrations dans l'eau de boisson.

Quant à la responsabilité de l'As dans le développement des cancers des autres organes, aussi bien que dans les transformations mutagénétiques ou chromosomiques, il n'est point possible actuellement de trancher ; tout au plus peut-on émettre l'hypothèse que de telles éventualités réclameraient des conditions exceptionnelles, en durée d'exposition, en concentration et en potentialisation avec d'autres toxiques.

b.2 Epidémiologie et santé publique

Les problèmes posés par l'As, en terme de santé publique, ont reçu une attention toute particulière: l'on sait, à cet

égard, qu'au début de ce siècle, la constitution de nombre de dossiers d'expertise a conduit à des conclusions et recommandations qui, bien au-delà de la rigueur scientifique, émergeaient à des motivations des plus variées (socio-politiques notamment).

Certaines publications récentes ont, à juste raison, clarifié le problème As en estimant sa part de responsabilité. Comme toujours pour un agent toxique, il convient de distinguer:

1. Les circonstances d'exposition anormale

C'est avant tout le cas des patients soumis à un traitement prolongé par les composés arsenicaux inorganiques, qui confirme leur responsabilité dans le développement des cancers de la peau.

En atmosphère industrielle, l'exposition chronique à As^{3+} d'après les études statistiques menées, ne permet point de lui attribuer le rôle d'agent pathogène causal ; dans certaines circonstances cependant (traitement de minerais arsénifères, exposition aux insecticides), combiné à d'autres agents, il existe une potentialisation d'effets conduisant à un accroissement du risque et des manifestations pathogènes.

2. Les circonstances d'exposition environnementale

L'arsenic, on l'a vu, se retrouve à l'état naturel dans les sols et les eaux souterraines ; en plusieurs régions, des études épidémiologiques non contestables ont relié les symptômes d'intoxication à la présence de fortes teneurs d'As dans l'eau de boisson (de 2.5 à 20 ppm).

Pour autant, il ne semble y avoir aucun cas reconnu d'empoisonnement par l'As accumulé par des organismes vivants consommés.

Sur le plan légal, certains pays ont conservé la norme depuis longtemps fixée à 0.05 mg/kg de poids corporel comme apport quotidien admissible ; cette tolérance assure une protection d'autant plus suffisante qu'au vu des dernières investigations, elle semble même pécher par excès.

La limite de 2.6 ppm dans les produits alimentaires, adoptée aux USA, confirme qu'une révision des seuils de tolérance basée sur les rôles respectifs des As inorganiques et organiques, est souhaitable.

c. Traitements d'échantillons biologiques

Un traitement des échantillons biologiques, avant la détermination de l'élément en traces, est souvent essentiel à l'étude si l'on veut déterminer la façon dont cet élément est lié chimiquement.

Il n'est pas possible de faire un relevé de toutes les opérations intéressantes et de leur choix. Ceci relève des programmes d'étude qui s'attachent à la distribution de l'arsenic dans les organismes marins et terrestres et aux seuils de toxicité. G. Lunde a décrit, entre autres études, la détermination de l'As dans les organismes marins.

"L'un des types les plus simples de préfractionnement, consiste dans la séparation de la phase huileuse du reste de l'échantillon.

Les composants soluble-eau qui ne sont pas complexés dans l'huile sont éliminés par lavage.

L'huile peut être ensuite fractionnée suivant la polarité des différents types de lipides. Ceci par chromatographie sur gel de silice, l'élution se faisant par hexane d'abord, puis hexane/diethylether..., et enfin, par mélange chloroforme-methanol.

La phase huileuse peut ensuite être saponifiée, permettant d'observer si l'élément suit la fraction saponifiable ou

insaponifiable.

Dans un tel travail, la somme totale de l'élément pisté doit être continuellement comparée aux niveaux trouvés dans les fractions particulières."

"On peut préparer à partir d'un matériau biologique, la phase soluble-eau par un bouillon à chaud, ou hydrolyse enzymatique, puis séparation des ions inorganiques des complexes et composés organiques de l'élément à pister."

Les méthodes de séparation sont également basées sur la chromatographie liquide. La façon dont les formes inorganiques de l'élément se comportent au cours de la séquence de séparation peut dans la plupart des cas être observée par l'addition préalable d'un traceur radioactif.

A propos des méthodes de fractionnement, la M.G.F. (molecular gel filtration), qui sépare molécules et agrégats suivant leur taille, doit être mentionnée.

De même que pour la détection des fractions radioactives, la T.L.C. (thin layer chromatography) est intéressante. Parmi les méthodes de séparation, l'extraction par solvant et le passage sur résines échangeuses d'ions sont souvent utiles.

Nous pensons qu'il est intéressant d'insister sur cet aspect de connaissance de la nature chimique sous laquelle l'élément As se trouve dans l'échantillon à étudier, comme le fait d'ailleurs G. Lunde dans l'étude des composés arséno-organique solubles des poissons marins (46).

Sur un plan plus technique, les diverses méthodes d'analyse et de mesure biologiques, feront l'objet d'une mise au point relativement détaillée dans le chapitre 7 suivant.

6.8 L'ARSENIC EN NUTRITION

a. Chez les animaux

L'arsenic a indubitablement un rôle bénéfique sur la croissance et la santé de certaines espèces (porcs et vaches notamment) ; mais l'on doit là aussi distinguer l'As inorganique qui, à fortes doses, devient toxique des composés arséno-organiques qui sont vraisemblablement à la base de cette action bénéfique.

Le processus d'action n'est pas clairement établi ; en toute hypothèse, il pourrait s'agir soit :

- d'une action indirecte par modification et contrôle des micro-organismes de la sphère digestive,
- soit d'une interaction métabolique avec des éléments tels que le phosphore au niveau enzymatique.

En ce qui concerne la faune et la flore marines, la teneur en As, supérieure à celle retrouvée dans la faune terrestre, a posé le problème de l'utilisation des produits de la mer comme additifs ou bases d'alimentation pour le bétail (farines de poisson, "marine protein concentrate", algues...), la majeure partie de l'As fixé étant sous forme organique, il est probable (mais soumis à confirmation) que la présence d'As, aux doses signalées, n'a aucun effet négatif.

Quant à l'hypothèse émise que la fixation d'As par les organismes marins serait physiologiquement orientée vers une auto-protection à l'égard des micro-organismes, aucune confirmation expérimentale n'a pu être apportée : cette théorie demeure purement spéculative sinon suspecte de déterminisme.

b. Chez l'homme

La concentration d'arsenic de certains aliments peut se trouver accrue, notamment en ce qui concerne les produits de la pêche, ou même la viande des animaux domestiques nourris par une alimentation à base de produits marins.

L'arsenic naturellement présent dans les aliments et les boissons, n'est pas considéré comme un élément essentiel en nutrition ; de plus, et du fait de sa réputation d'élément hautement toxique, des limites maximales ont été édictées par la plupart des législations: le calcul des apports globaux possibles d'As par l'alimentation est estimé à 0.03 mg/kg de poids corporel ; l'apport quotidien admissible est fixé à 0.05 mg/kg de poids corporel.

Toutes les recherches en cours, non seulement confirment la nature organique de l'As ingéré par la voie des produits alimentaires, mais encore montrent qu'il est rapidement excrété sans rétention d'As élémentaire.

On peut donc estimer que l'As présent dans les produits consommés d'origine marine ne présente en aucun cas un danger ou un risque pour le consommateur et que, sous réserve d'une contamination exceptionnelle, toujours possible, les problèmes soulevés dans ce contexte traduisent plus des phobies nutritionnelles que des menaces scientifiquement justifiées ; cela n'exclut de toute façon pas les contrôles périodiques à effectuer sur les produits prélevés en zones notoirement exposées.

6.9 IMPACT DE LA POLLUTION DES EAUX MARINES PAR L'AS

Théoriquement, les risques polluants entraînés par l'As s'expriment en effets:

- sur le milieu (flore et faune),
- sur l'homme (directement ou par l'intermédiaire de l'alimentation).

a. Sur le milieu

Comme déjà signalé, de fortes teneurs d'As sont constatées tant au niveau des eaux que des espèces vivantes ; si, en certaines zones (estuaires notamment), ces concentrations peuvent être expliquées par un apport terrigène, il n'en reste pas moins vrai que d'aussi fortes concentrations peuvent être retrouvées dans des zones non soumises à une quelconque activité humaine.

De plus, et de façon apparemment paradoxale, certaines biocoenoses exposées montrent des teneurs en As, dans les plus hauts niveaux trophiques, inférieures à la moyenne (s'agit-il d'un rôle protecteur de la flore qui fixerait la majorité de l'As ?).

Le transfert et les transformations de l'As dans les espèces marines ne sont pas élucidés ; même dans l'ignorance où nous sommes d'un éventuel cycle de l'arsenic, il est pratiquement certain que le bios marin sait comment le gérer métaboliquement : contrairement à d'autres éléments traces, il n'existe actuellement aucune certitude d'un effet majeur de dégradation (ni au niveau de la croissance, ni au niveau de la reproduction, ni au niveau de modifications du biotope).

b. Sur l'homme

Les phénomènes de dilution propres aux milieux aquatiques excluent pratiquement tout risque par exposition directe ; quant à l'influence éventuelle de rejets riches en As sur l'équilibre bactérien, elle ne semble devoir entraîner aucun risque supplémentaire, d'autant que les fonctions d'oxygénation et d'auto-épuration oeuvrent dans le sens d'une réduction de toxicité (ceci s'applique en particulier

aux eaux de baignade).

En termes pratiques, seul persiste le problème de l'alimentation, soit par contamination des eaux de boisson, soit par ingestion de produits consommables enrichis en As.

En ce qui concerne les produits de la pêche, les facultés d'épuration des diverses espèces consommées liées aux précautions prises à l'encontre d'autres polluants (pour les bivalves notamment), laissent à penser qu'il n'y a guère de risque pour l'homme, vu ses habitudes alimentaires courantes, d'être exposé à une intoxication (aussi bien aiguë que chronique) ; les perspectives d'utilisation de concentrés protéiques marins comme additifs alimentaires, impliquent cependant une surveillance au niveau de la production industrielle ; à ce titre, il serait intéressant de préciser, par les techniques de mariculture, quelle est la destinée des composés arséniés inclus aux granulés d'alimentation.

L'eau de boisson encourt en définitive le risque le plus marqué de contamination et, mis à part les processus de dessalinisation d'eau de mer, il s'agit bien évidemment des eaux douces naturelles ou épurées.

C'est essentiellement à ce niveau que doivent s'effectuer les dosages de contrôle et plus particulièrement en ce qui concerne les nappes phréatiques réceptives de zones d'agriculture intensive ou de forte implantation industrielle.

6.10 LES CONTRAINTES D'ANALYSE PREVISIONNELLE

Au terme de cette analyse qui s'est efforcée de réunir et conjuguer les divers résultats des travaux menés jusqu'alors, il reste difficile de formuler un schéma cohérent de recommandations visant à la prévention des risques de pollution par l'arsenic.

Il est néanmoins possible de souligner des facteurs jugés déterminants:

1. Les recherches toxicologiques menées chez l'homme à propos de l'As l'ont été pendant une très longue période dans un environnement où le scientifique était intimement lié au légal et au juridique. Il en est résulté une approche par les biologistes tout naturellement induite par le back-ground toxicologique qui contribue encore en certaines circonstances à hypersensibiliser les débats au point d'obscurcir la recherche de l'objectivité,
2. Au niveau du bios marin, tout semble indiquer que les différentes espèces ont une "connaissance bio-chimique" de l'élément qui peut au maximum figurer comme un constituant sinon naturel, du moins habituel,
3. L'unicité de l'As en tant qu'agent toxique n'est actuellement prétendue qu'au niveau de certaines campagnes publicitaires ou de pseudo-informations entachées d'incompétence.

Pour autant, cette représentation n'est pas sans influencer sur certains pouvoirs de décision, notamment au niveau législatif, qui attribuent à l'As une priorité de recherche qui pourrait être très valablement transférée à d'autres composés plus toxiques,

4. L'opinion précédente n'exclut pas pour autant un effort de recherche plus spécialement orienté sur les points suivants:
 - . caractérisation des dérivés de métabolisation et appréciation de leurs effets spécifiques,
 - . détermination du cheminement de l'As au travers des niveaux trophiques en milieu marin,
 - . élucidation des interactions entre As et autres éléments, et leur signification pathogénique.



CHAPITRE 7

.

MÉTHODES D'ANALYSE ET
DE MESURE

.

CHAPITRE 7 - MÉTHODES D'ANALYSE ET DE MESURE

7.1 METHODES D'ANALYSE DE L'ARSENIC

Il est non seulement important de savoir doser l'élément As en terme d'arsenic total dans les différents milieux: air, eaux douces et marines, effluents et décharges solides, et en particulier dans les milieux biologiques, mais il est également essentiel de déterminer d'une façon suffisamment claire la façon dont cet élément est lié chimiquement dans les échantillons étudiés.

D'abord en ce qui concerne l'As comme tel:

Un certain nombre de méthodes offrent des sensibilités adéquates dans une gamme qui va de l'ordre de grandeur du nanogramme et, ce sont plutôt des méthodes physiques, aux ordres de grandeur de 1 à μg , il s'agit plutôt alors de déterminations chimiques.

a. Détermination chimique de l'arsenic

On peut utiliser la séquence suivante:

1. Evolution de l'élément As en AsH_3 ,
2. Absorption, détection de l' AsH_3 .

L' AsH_3 est un gaz dont le point d'ébullition est de 55°C . L'arsenic peut être converti assez facilement en arsine par l'action de l'hydrogène.

La méthode d'évolution en arsenic a des bases très anciennes. On ne peut oublier que la publication originale de Marsh date de 1836.

La réaction de base de la méthode de Marsh est la réduction par l'hydrogène naissant, d'un composé oxygéné de l'arsenic en AsH_3 .

L'hydrogène naissant en milieu aqueux est le plus souvent obtenu par action sur du zinc, de l'acide chlorhydrique. L'arsine gaz entraînée par le courant d'hydrogène doit être détectée.

Disons que la méthode au diéthylthiocarbamate d'Ag, qui d'ailleurs est encore l'objet d'étude de perfectionnement, par exemple en vue du remplacement du solvant pyridineux qui est d'une manipulation désagréable à cause de son odeur et de sa toxicité, est considérée actuellement comme la plus valable des méthodes chimiques, malgré certaines difficultés rencontrées lors de teneurs importantes de composés inhibiteurs de la réaction de transformation des composés arséniés en AsH_3 (par exemple teneurs importantes en Ni, Co...).

b. Détermination physique ou physico-chimique

b.1 Dosage mettant en oeuvre la radioactivité

La radioactivité des composés arsenicaux peut être mise à profit pour leur dosage.*

La méthode d'analyse par activation neutronique est une méthode fort intéressante pour les calibrations (méthode de référence), mais qui demande à être réalisée seulement dans un laboratoire très spécialisé. Nous donnons un exemple de son emploi dans l'analyse des sédiments du Puget (86), dans lesquels on a essayé de relier la teneur en arsenic et sa distribution dans les sédiments avec une source de contamination industrielle ancienne.

Les échantillons de sédiments collectés, conservés à froid, sont soumis aux opérations suivantes:

* *L'As 76 a une période de 27 heures*
L'As 74 a une période de 18 jours
L'As 73 a une période de 70 jours

- . Séchage à 80°C pendant 48 heures,
- . Prise d'échantillon: 0,5 à 1 g,
- . Irradiation: 1 à 2 heures dans un flux de neutrons thermiques 10^{12} n cm⁻² sec⁻¹,
- . Repos: 3 à 6 jours,
- . Temps de comptage: fonction de l'activité et de la sensibilité du détecteur (Diode Geli), le pic à 559 kev étant utilisé.

L'article (86) mentionne qu'en ce qui concerne l'eau de mer, on a aussi utilisé la méthode N.A.A., l'arsenic étant pré-concentré par coprécipitation au pH voulu avec l'hydroxyde ferrique.

A titre d'exemple on peut aussi indiquer que la N.A.A., combinée à l'autoradiographie a été utilisée pour l'étude de la distribution d'éléments en trace (dont l'As) dans les huiles d'organismes marins et lacustres par G. Lunde (cf. Int. Rev. Gcs. Hydrobiol. 52 2 1967 p. 265-279).

Les déterminations étaient basées sur l'activation neutronique des huiles et, la mesure de la radioactivité induite par un spectromètre γ sans traitement chimique aucun de ces huiles. Les échantillons d'huiles de poissons étudiés, contenaient de 0,1 à 25 ppm d'As.

L'emploi de la méthode par activation neutronique dépend évidemment des facilités que l'on a pour activer l'échantillon en pile et faire le comptage. Et ceci peut être coûteux et long. La limite de détection est d'environ 1ng d'As.

b.2 Dosage par fluorescence X

C'est une technique multi-éléments. Elle n'est pas sensible à la forme chimique de l'élément.

Les effets de matrice pouvant être importants avec certains échantillons, il y a lieu de les diminuer par transfert convenable, préconcentrations, extraction par solvants, co-précipitation... Peu de références spécifiques à l'As.

b.3 Autres méthodes

1. La polarographie est possible, sans extraction, mais il y a des interférences, par exemple celle des tensio actifs, qui agissent sur la goutte de mercure. Cette méthode est surtout valable pour l'eau pure ou des échantillons débarrassés complètement de matière organique.

2. L'absorption atomique est peu sensible. Un article de Kai C. Tam (90), indique pourtant une utilisation de la spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme* pour le dosage de l'As dans l'eau, après extraction par solvant: le diethylammonium diethyldithiocarbamate dans CCl₄.

7.2 TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE MESURE BIOLOGIQUES

Dans le chapitre 6.7 ci-avant, consacré aux problèmes de toxicologie, nous avons rappelé les principales questions posées par le traitement des échantillons biologiques (cf.paragraphe 6.7.c).

Nous nous efforcerons, dans les pages suivantes, de faire une mise au point des diverses techniques d'analyse et de mesure biologiques utilisées telles qu'elles ressortent de la littérature.

Au vu des nombreuses investigations menées, les techniques analytiques usuelles pour la détermination des teneurs en As peuvent être jugées insuffisantes.

L'introduction relativement récente des techniques d'activation neutronique et de fluorescence par rayons X, sensibles et

* *Flameless Atomic Absorption Spectrophotometry*

précises, n'a pas pour autant solutionné le problème des examens de routine, puisque de telles techniques demeurent chères et complexes.

Les méthodes d'analyse procèdent de 3 types, complémentaires, de manipulation:

- fractionnement des échantillons ou prélèvements (surtout biologiques), et éventuelle préconcentration,
- dosage de l'élément: soit en masse totale, soit dans diverses fractions,
- marquage radioactif de l'élément introduit dans un système biologique et comptage (As^{74}).

Au préalable, il convient de souligner à nouveau trois points:

- lorsque l'échantillon à tester est d'origine biologique, les méthodes de préparation et de conditionnement actuellement proposées demeurent incomplètes, même si des progrès ont été réalisés récemment dans ce domaine (cf. Lunde),
- la dissociation des rôles respectifs des As inorganiques et organiques doit être étudiée avant que l'on puisse interpréter correctement les dosages faits ; c'est, en plus, la seule voie pour une appréciation réaliste du risque polluant,
- mis à part les résultats que peut fournir l'activation neutronique, la plupart des taux d'As total doivent être interprétés par défaut.

a. Fractionnement et décomposition des échantillons biologiques

La plupart des dosages effectués ont utilisé le principe de digestion par les acides nitriques ou sulfuriques ; il est difficile d'affirmer que la totalité de l'As est retrouvée.

La technique utilisant le nitrate de magnesium est diversement appréciée selon les auteurs.

Pourquoi l'As est-il difficile à isoler ?

1. La majorité de l'As présent dans les espèces vivantes est sous forme organique,
2. Les composés arséno-organiques ont une stabilité à l'oxydation très variable,
3. Dans les techniques d'oxydation, il n'est pas sûr que tout l'As organique soit récupéré.

Cela conduit à l'appréciation suivante:

- . les résultats en As total d'après les méthodes couramment appliquées n'ayant jamais donné lieu à une confrontation avec une méthode de récupération absolue, l'ensemble des concentrations présentées peuvent être suspectées,
- . l'évaluation du risque polluant de l'As passe d'abord par la destination de l'As inorganique et l'As organique et leurs influences respectives.

En ce qui concerne la **préséparation des échantillons biologiques**, G. Lunde (46,59,73,74,75) signale:

1. Une des techniques les plus simples est la séparation en As hydrosoluble et As liposoluble. Le fractionnement de la phase huileuse peut se faire par chromatographie et récupération par solvants.
2. La répartition de l'As dans les différents organes et constituants cellulaires peut être approchée par séparation fractionnée des extraits aqueux protéino-peptidiques (par

exemple par digestion enzymatique des tissus et gel-filtration).

En ce qui concerne la **fraction hydrosoluble** obtenue par hydrolyse enzymatique, la séparation en As inorganique et complexes organiques est plus délicate.

La plupart des méthodes se réfèrent au principe de chromatographie liquide ; l'As inorganique peut être suivi par traçage radioactif.

Autre méthode: gel-filtration moléculaire, combinée à ions radioactifs.

b. Techniques de dosage

Deux grands types selon qu'elles procèdent de principes physiques ou chimiques.

Les deux tableaux 7.2.b-I et 7.2.b-II suivants résument les diverses techniques proposées dans la littérature.

Figure 7.2.b-I METHODES D'ANALYSES PHYSIQUES UTILISEES DANS LES ETUDES BIOLOGIQUES

Méthodes d'analyse physiques	Sensibilité	Précision	Spécificité	Praticabilité	Inconvénients	Indications d'utilisation
Polarographie	assez bonne, de 0.5 à 5 ppb pour échantillons liquides	dépend de la nature de l'échantillon à tester	interférences (notamment avec tensio-actifs)	maniable et rapide	défaut de sensibilité pour échantillons biologiques	détection rapide pour prélèvements suspects
Absorption atomique spectrophotométrique AA	assez médiocre si instrumentation non améliorée très bonne si lampe à micro-ondes: 0.1 ppb	peu précise ± 1 à 3 ppm bonne si échantillon-nage suffisant	peu de problèmes d'interférences	méthode rapide (20 échantillons à l'heure)	pré-concentration le plus souvent nécessaire	
Activation neutronique NAA	de l'ordre du nanogramme	réclame un pré-conditionnement pour les échantillons biologiques	bonne	facile sauf si séparation nécessaire pas de problème de volume d'échantillon	difficile pour examen de routine	laboratoire de recherche de pointe
Fluorescence par rayons X	très bonne sensibilité de l'ordre du nanogramme	dépend du contrôle précis des paramètres	pas de référence spécifique pour l'As. Ne permet pas la distinction de la structure chimique	réclame une préparation soignée des échantillons de référence dans le cas d'analyse biologique	méthode multi-éléments peu adaptée à l'analyse unique difficile pour examen de routine	
Emission atomique	de l'ordre du nanogramme dans les appareils les plus récents		permet la distinction de la structure chimique	stade de pré-commercialisation		distingue As ³⁺ As ⁵⁺ et As organique sur un seul échantillon
Colorimétrie (avec réactifs spécifiques)	ordre du nanogramme		interférences nombreuses	longue et complexe préparation de l'échantillon		

Figure 7.2.b-II METHODES D'ANALYSES CHIMIQUES UTILISEES DANS LES ETUDES BIOLOGIQUES

Méthodes chimiques	Principe	Agents chimiques utilisés	Sensibilité	Précision
Absorption de l'Arsine	Conversion de l'Arsénite en arsine	Zn et acide hydrochlorique Electrolyse Na borohydrure	0.2 ppb < 0.2 ppb	bonne (adapt. A.P.H. Ass.)
Méthodes au molybdate	Gutzeit	Iodure alcalin Chlorure mercurique	détection de 40µg soit 40 ppb	bonne si précautions expérimentales
Co-précipitation	Hydroxyde ferrique		1 ppb	bonne si pré-séparation
Extraction par solvant	Benzène			utile pour séparation
Distillation		Acide hydrochlorique Acide hydrobromique		détection de l'As inorganique

CHAPITRE 8

·
RAPPEL DES PRINCIPALES
LÉGISLATIONS EXISTANTES
·

CHAPITRE 8 - RAPPEL DES PRINCIPALES LÉGISLATIONS EXISTANTES

D'une manière générale, en ce qui concerne les divers seuils de l'arsenic, seuils d'émission ou d'exposition dans l'air ambiant ou teneurs limites dans les eaux potables ou potabilisables ou encore, teneurs limites dans les effluents industriels liquides, la situation reste assez complexe et diffère d'un pays à l'autre.

Nous essaierons dans les quelques pages suivantes, de rappeler brièvement les principales législations existantes dans le monde, applicables tant au domaine de l'air qu'aux milieux aquatiques, dans le cadre d'activités diverses.

8.1 RAPPEL DE QUELQUES DONNEES SUR LA QUALITE DE L'AIR

Dans un certain nombre de pays le **taux d'exposition** correspondant à la concentration moyenne pondérée pour une journée de 24 heures, est fixé assez bas.

En URSS par exemple, ce taux est fixé à $0,003 \text{ mg/m}^3$ d'arsenic (compté en As).

Dans d'autres pays, certaines règles fixent, pour le travail en usine, ce que l'on appelle les niveaux de sécurité de travail (safe working levels). Pour les Etats-Unis, ce niveau est fixé à $0,5 \text{ mg/m}^3$, en Suède celui-ci est dix fois moindre.

Il ne faut pas confondre ici évidemment, **taux d'exposition** avec **taux maximum d'émission** à la cheminée. Ce dernier, par exemple, est fixé dans le Royaume-Uni à 115 mg/m^3 pour des débits inférieurs à environ $140\ 000 \text{ m}^3/\text{mn}$ (2000 cfm) et à 46 mg/m^3 pour des débits supérieurs à cette dernière valeur.

Ce taux limite d'émission est fixé dans d'autres pays en kilogrammes émis à l'heure. Au-delà de ce taux, il est nécessaire de soumettre le cas aux autorités compétentes. C'est ainsi que

ce maximum, compté en As, est fixé à 0,030 kg/h en Tchécoslovaquie (82).

8.2 RAPPEL DES PRINCIPALES DISPOSITIONS REGLEMENTAIRES ET LEGISLATIVES POUR L'EAU

La plupart des pays, dans l'intérêt de la santé et de l'hygiène publiques, ont édicté des règles visant à prévenir les dangers d'une contamination par l'arsenic et ses dérivés, à l'échelon individuel et collectif.

Au niveau des pays de la CEE nous rappellerons spécialement les deux documents suivants:

- Proposition de directive relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (J.O. C-214 du 18 septembre 1975) et,
- Directive du Conseil de la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire dans les Etats membres (J.O. L-194 du 25 juillet 1975).

Des valeurs-guide sont ainsi fixées pour les pays de la CEE, pour l'arsenic dans le cas des eaux à destination alimentaire humaine en fonction du traitement potabilisant effectué. Pour des traitements physiques simples cette valeur est fixée à 0.05 ($5 \cdot 10^{-2}$) et à 0.01 dans le cas où un traitement physico-chimique complet est effectué.

En ce qui concerne le transfert éventuel de polluants arsenicaux par les milieux liquides, les différentes normes adoptées sont fonction des types d'eau considérés: les critères varient en effet non seulement en fonction des traitements envisagés comme dans le cas ci-dessus, mais aussi en fonction du lieu d'émission, du lieu de rejet, de la destination...

En tout état de cause, la grille de standardisation ci-dessous proposée ne peut pas être couverte en entier d'après les données réglementaires retrouvées:

Spécifique	{	<ul style="list-style-type: none"> eau de boisson <ul style="list-style-type: none"> . au robinet ou dans réservoirs . eau de table embouteillée eau à usage sanitaire et ménager eau pour l'alimentation animale eau d'irrigation
Collectif	{	<ul style="list-style-type: none"> effluents domestiques effluents urbains effluents industriels
Environnement	{	<ul style="list-style-type: none"> eau des milieux vecteurs (rivières, fleuves, gros collecteurs) eau salée <ul style="list-style-type: none"> . en zone de récréation . en zone de conservation de faune . en zone industrielle . en zone de navigation (ports y compris)

Le tableau 8.2-I ci-après regroupe les concentrations limites admissibles en vigueur dans certains pays; il convient de souligner que certains pays d'Amérique latine ont porté cette norme pour l'eau potable à 0.2 mg/l, sans conséquence morbide apparente jusqu'à présent.

Le tableau de la figure 8.2-II suivante, donne les références de deux textes de la législation italienne, concernant les teneurs maximum admissibles d'arsenic dans les effluents liquides rejetés dans le milieu naturel.*

* Nous rappellerons ici que le Pô reçoit annuellement entre sa source et son embouchure, 243 t d'arsenic, 11×10^6 t d'ammonium, 64.000 t de produits pétroliers, 3.000 t de détergents, 7 t d'insecticides et 65 t de métaux lourds (mercure, nickel, plomb, cuivre et zinc), et apporte à la mer quelque 40×10^6 m³ de sédiments et matériaux solides divers pour un débit total d'environ 400 milliards de m³ (400×10^9 m³).

Figure 8.2-I CONCENTRATION LIMITE ADMISSIBLE D'ARSENIC. (EN TANT QU'AS)
DANS DIVERS TYPES DE MILIEUX POUR DIVERS PAYS

	All. Fed.	All. Dem.	Canada	France	Suède	Tchécoslo- vaquie	U.S.A.	USSR	O.M.S.
Eau potable	1) * 0.05mg/l		1)				1)		0,05mg/l
Eaux sanitaires et ménagères								0.05mg/l	
Eau pour alimentation animale	0.05mg/l								
Eau permanente d'irrigation intermittente							1mg/l 10mg/l		
Denrées alimentaires exposées aux pesticides				2) de 0.1 à 5 ppm					
Effluents collectifs	0	0.3mg/m ³			0.05mg/m ³	0.3mg/m ³	0.5mg/m ³	0.3mg/m ³	
Eaux de navigation	0.2mg/l								

Remarques: 1) Concentration souhaitée: 0

" acceptable: 0.01mg/l

Limite max. permmissible: 0.05mg/l

* 1 mg/l = 1 ppm

2) Selon la composition des ingrédients;
de plus, autorisation de mise en circulation
des produits

Figure 8.2-II

Rappel des principales législations italiennes concernant l'arsenic dans les effluents liquides rejetés dans le milieu naturel

Textes législatifs	Rejets en mer	Rejets en milieu lacustre	Rejets en rivière	Rejets par émissaires
Circulaire n° 105 du Ministère de la santé du 2 juillet 1973	0,5 ppm	0,2 ppm	0,2 ppm	0,5 ppm
Acte n° 32 de la région piémontaise du 8 novembre 1974	--	0,2 ppm	0,2 ppm	0,5 ppm

Le chiffre de 0,05 mg/l (50 ppb), qui est souvent repris tant pour les eaux potabilisables que pour les eaux d'alimentation du bétail*, semble montrer combien le nom d'arsenic fait encore impression en terme de toxicité. Aucune différenciation n'est généralement faite entre les divers composés arsenicaux qui peuvent d'ailleurs assez aisément se transformer les uns dans les autres et vice versa.

Dans le cas des effluents généraux, la concentration maximum permise dans les collecteurs (collecteurs d'eaux de pluies et d'orages) et les rivières à relativement grands débits, est fixée dans beaucoup de cas à 1 ppm d'As ou parfois moins (cf. tableau 8.2-II ci-avant).

8.3 CAS DES EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

En France, les effluents des établissements industriels font l'objet de réglementations particulières qui ont évolué depuis

* L'arsenic est couramment utilisé comme additif alimentaire dans l'élevage des porcs et des poulets

la loi du 19 décembre 1917 qui ne visait d'ailleurs pas seulement à éviter le danger de dégradation des eaux.

L'instruction du 6 juin 1953 sert de base aux établissements classés et entend soumettre ces établissements à des règles suffisamment précises pour que l'épuration des effluents soit possible et réalisée.

Cette instruction publiée au J.O. du 20 juin 1953 est traduite par des arrêtés préfectoraux de base ou des arrêtés complémentaires. Il existe d'autre part des contraintes imposées à l'occasion des demandes d'autorisation d'exploiter.

En ce qui concerne l'arsenic en particulier, la législation de juin 1953 interdisant les rejets toxiques, il faudrait démontrer que les composés arsenicaux rejetés ne sont pas toxiques pour obtenir une dérogation. Il est d'ailleurs permis de penser à ce sujet que l'instruction de juin 1953 sera probablement l'objet de remaniement.

Pour sa part, la loi du 16 décembre 1964 se présente comme une loi-cadre visant à l'amélioration générale de la qualité de l'eau et à la lutte contre la dégradation des eaux.

Cette loi, point de départ d'une véritable "politique de l'eau", est à la base de la création du Secrétariat permanent d'étude des problèmes de l'eau et des Agences de bassins. Il est prévu qu'à la suite d'un inventaire des ressources en eau et de leur état pollution (objet du décret du 10 janvier 1969), des normes de qualité et donc des seuils devront être établis.

Rappelons enfin qu'en ce qui concerne les déchets, une "Agence nationale des déchets" est en cours de constitution sur le modèle des Agences de bassins.

8.4 CAS DE LA REGLEMENTATION CONCERNANT LA VENTE ET L'UTILISATION DES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

La réglementation phytosanitaire s'est accrue depuis quelques années d'un grand nombre de textes officiels qui ont pour objectif d'ordonner le marché et l'utilisation des pesticides.

La protection des récoltes est un des éléments de l'agriculture moderne qui permettent d'accroître les rendements et d'améliorer la qualité. Cette protection doit toutefois s'accompagner de la protection de la santé humaine et animale et de la protection de l'environnement.

Un traitement phytosanitaire doit être une action pensée et préparée. L'utilisateur doit être scrupuleux, notamment sur les points essentiels suivants:

- Respect de la dose d'utilisation,
- Respect des délais entre date de traitement et date de récolte,
- Respect des méthodes d'épandage recommandées.

La commercialisation et l'utilisation des pesticides répondent à une législation qui en garantit la conformité par rapport à l'échantillon déposé, l'innocuité dans des conditions d'emploi précises, et l'efficacité.

L'annexe 7 rappelle quelques points de la législation française en matière de produits phytosanitaires, tirés de l'Index des produits phytosanitaires publié par l'Association de Coordination Technique Agricole (ACTA) (17).

C H A P I T R E 9

.

CONCLUSIONS
RECOMMANDATIONS GÉNÉRALES
ET SPÉCIFIQUES

.

CHAPITRE 9 - CONCLUSIONS - RECOMMANDATIONS GÉNÉRALES ET SPÉCIFIQUES

Une fois posés, le problème de la dégradation de l'environnement -ainsi que l'unanime souci de le résoudre- il reste à définir les "responsabilités" des agents polluants considérés.

Rapporté aux milieux liquides, le fait de prendre en considération un seul composé toxique constitue déjà une amputation à l'interprétation la plus réaliste possible, tant il est vrai qu'en un milieu donné, l'impact polluant ne correspond pas à la sommation, mais à l'interaction complexe de divers éléments.

Dans le cadre d'une étude spécifique comme celle abordée ici -l'arsenic et ses composés- un certain nombre d'obstacles rendent délicate l'appréciation des risques au niveau du milieu marin et appellent la formulation de recommandations quant aux procédures utilisées ou à rechercher dans trois secteurs principaux:

- le secteur des techniques de prélèvement et d'analyse,
- celui de l'interprétation du risque toxique,
- et celui de l'impact nutritionnel dans le cadre d'une politique de la protection du consommateur.

A cela, seront ajoutées des recommandations concernant les technologies de prévention, principalement au niveau des opérations de production des composés arsenicaux.

9.1 RECOMMANDATIONS GÉNÉRALES

Ces recommandations sont en fait les mêmes que celles formulées dans le premier rapport "Les rejets métalliques d'origine industrielle en milieu marin" (EUR 5331 f)

préparé par l'Association Européenne Océanique pour la Commission des Communautés européennes.

Sans les formuler à nouveau, nous rappellerons que ces recommandations portaient pour l'essentiel, sur les points suivants:

- . Comportement en milieu marin des sels ou composés en cause (formes physico-chimiques de présence, nature des composés organiquement liés),
- . Problème de fiabilité des résultats d'analyses (inter-comparaison des méthodes d'analyse),
- . Problème des pollutions provenant des utilisateurs finaux de certains produits à base de corps ou de composés étudiés.

9.2 RECOMMANDATIONS SPECIFIQUES

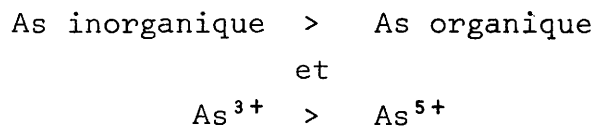
a. Considérations préliminaires

a.1 Ainsi que nous l'avons fait dans le cadre de la première étude réalisée (EUR 5331 f), nous rappellerons que les diverses techniques de prévention actuellement existantes et dont nous recommanderons la généralisation, reposent sur le principe de l'arrêt des éléments polluants dans l'effluent final.

Par contre, il ne sera pas question dans le présent travail des avantages et des perspectives qu'ouvriraient le développement et l'adoption de techniques de production parfaitement propres, dans lesquelles les entrées seraient constituées d'air, d'eau (éventuellement "potabilisable") et de matières premières, les sorties se composant de produits finis, d'air et d'eau (éventuellement "potabilisable").

a.2 D'une manière générale, et dans le cadre des techniques de prévention actuellement utilisées ou

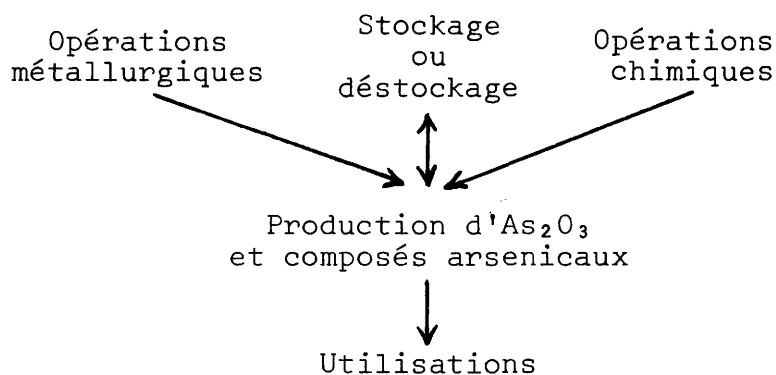
envisageables pour l'élément qui nous préoccupe (As et ses composés), il sera important de se souvenir de la gradation suivante en matière de toxicité potentielle pour l'environnement:



En matière de technique de prévention, il y aura donc très souvent, sinon toujours, intérêt d'aller dans le sens d'une augmentation de la valence.

b. Recommandations spécifiques

b.1 Le schéma ci-après résume les occurrences possibles d'effluents polluants du fait de l'homme



Dans le cas des opérations de production, y compris celles de stockage et déstockage, les techniques de prévention dont la généralisation apparaît hautement souhaitable concernent en particulier:

- l'élimination dans les effluents gazeux des particules contenant de l'arsenic (abattage),
- la précipitation des composés arsenicaux dans les effluents liquides et boueux.

1) Epuration des effluents gazeux

Celle-ci concerne plus particulièrement les opérations métallurgiques et notamment le "grillage".

Nous noterons ici que dans bien des cas l'arsenic est associé au soufre, mais aussi que les législations actuelles tendent à imposer un taux très bas de SO_2 dans les effluents gazeux. La présence d' As_2O_3 dans l'environnement atmosphérique des métallurgies du plomb, du zinc, etc., est de ce fait maintenant beaucoup moins à craindre.

Si l'utilisation de techniques d'arrêt bien connues (Cottrell, tours humides, précipitateurs électrostatiques, sacs à poussières divers, etc.), donne des résultats généralement satisfaisants, une attention toute particulière doit par contre être portée aux transferts éventuels de pollutions, l' As_2O_3 contenu dans les effluents gazeux peuvent se retrouver dans les effluents liquides puis dans les boues.

2) Epuration des effluents liquides

Deux principaux cas sont à considérer:

- **Elimination de l'arsenic d'effluents contenant en même temps des quantités importantes de sels de fer.**

Il est maintenant bien connu qu'il est possible d'abaisser la teneur en arsenic de ces effluents par addition de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous forme de lait de chaux par exemple, en agitant la mixture pendant environ 1 heure à pH 10.

Si le rapport Fe/As a une valeur au moins égale à 10/1, l'épuration de l'effluent peut être conduite jusqu'à la limite de 0,05 mg/l (qui constitue le seuil actuel-

lement requis pour les eaux de boisson). Toutefois, cette opération -en particulier la coagulation- doit être conduite avec beaucoup de soin.

- Elimination de l'arsenic d'effluents ne contenant pas de grandes quantités de sels de fer.

Il est alors nécessaire de transformer complètement l'arsenic trivalent en arsenic pentavalent et de provoquer la sédimentation de ce dernier avec la chaux plus ajout, de préférence, d'un flocculant.

L'oxydation peut être effectuée par exemple par la pyrolusite (MnO_2) en milieu acide, mais également par l'eau oxygénée (H_2O_2).

En général une oxydation totale (100%) est obtenue avec une consommation d'eau oxygénée ne dépassant pas 4 à 5 fois la consommation théorique, puis traitement avec $Ca(OH)_2$ à pH 10 en milieu agité (moins de 1 heure).

Le niveau final d'As dans l'effluent résiduel satisfait les normes sanitaires en vigueur (0,05 mg/l).

3) Problème des déchets solides

Nous rappellerons à ce sujet les méthodes de stockage en fosses étanches décrites au point 5.4 précédent qui paraissent être une solution satisfaisante.

En cas de stockage en terrils à ciel ouvert, il importera de surveiller soigneusement le stockage et de contrôler l'absence d'arsenic solubilisable dans les eaux de ruissellement, ainsi que les possibilités d'envolement de poussières.

b.2 Appréciation des risques au niveau du milieu marin

Les recommandations qu'il est ici possible de formuler

touchent à trois secteurs distincts:

1) Techniques de prélèvement et d'analyse

Les techniques de prélèvement conditionnant la quantification des analyses, devraient idéalement -pour une zone donnée- répondre à 3 règles:

- **prélèvements conjugués**, c'est-à-dire visant à la fois le milieu véhiculaire (eau de mer à 50 cm de la surface par exemple), les sédiments, la flore fixée (espèce témoin: Laminaires par exemple), la faune benthique et les espèces fixées (Bivalves par exemple),
- **prélèvements concomittants**, c'est-à-dire à un temps donné et en fonction d'une répartition géographique programmée (zones de courants et dérive, zones battues et plus stagnantes...),
- **prélèvements cycliques**, dont la rythmicité peut répondre tant aux fluctuations d'exposition qu'à la bio-chimio-cinétique des espèces.

Pour leur part, les techniques de traitement et d'analyse des échantillons posent un problème important, principalement dans le cas d'échantillons biologiques.

Les recherches récentes ou en cours (cf. 46, 59, 73, 74, 75) montrent que, non seulement les concentrations exprimées en arsenic total telles que données par les techniques classiques pèchent par défaut, mais rendent toute interprétation de toxicité délicate sinon impossible.

De la caractérisation correcte de la forme ou des formes organiques d'As présentes dans la matière vivante découlera la validité des mesures.

A ce titre, il y aurait lieu de promouvoir des recherches pour le développement de méthodes de caractérisation fiables, précises et rapides.

Le préfractionnement des phases (fractions hydro et liposolubles) et leurs analyses séparées dans le cadre d'une procédure d'analyse fiable (activation neutronique par exemple), représente une pratique expérimentale à souligner.

2) Interprétation du risque toxique

Comme nous venons de le voir, l'indétermination des composés arsenicaux liés organiquement, constitue un obstacle important pour une interprétation correcte du risque toxique.

Par ailleurs, d'autres données du cycle métabolique dans la matière vivante sont encore ignorées et devraient faire l'objet de recherches approfondies. Nous citerons en particulier:

- les possibilités d'interconversion des divers composés arséniés entre eux ou avec d'autres composés et l'unicité éventuelle du composé résultant,
- les fixations tissulaires préférentielles,
- les rythmes de fixation/épuration dont l'élucidation, au regard notamment de certains types d'aquaculture (Bivalves) peut conduire à des applications préventives,
- les possibilités de synergie et d'antagonisme toxiques avec d'autres éléments (sélénium et plus spécialement le couple sélénium-arsenic par exemple dont l'étude se révèle de plus en plus urgente).

3) Impact nutritionnel et protection du consommateur

Il est hors de doute, que la plupart, sinon toutes les espèces marines commercialisées peuvent présenter des

teneurs en arsenic non négligeables (Crustacés, Bivalves, etc.). Quelle est alors la nature du risque encouru ? S'il est difficile de formuler une réponse directe, du moins peut-on émettre certaines opinions :

- si l'arsenic est, à juste titre, reconnu comme agent bio-toxique, il est difficile de le présenter comme un toxique majeur dans le cas des espèces marines consommées,
- l'arsenic est bio-accumulable au niveau de certaines espèces mais cette bio-accumulation n'a de signification réelle que si elle est couplée avec la bio-épuration (bio-chimio cinétique),
- enfin, autant dans le cadre d'une **alimentation** répondant aux règles d'hygiène européenne, il est peu probable -sauf conjugaison de circonstances particulièrement exceptionnelles- que l'arsenic à lui seul puisse engendrer des intoxications de masse*, autant le besoin demeure d'une **surveillance attentive des eaux de boisson** -et principalement des eaux potabilisables- par dosages répétés d'échantillons représentatifs, notamment pour les zones multi polluées.

* De même peut-on assumer la probable absence de risque toxique en cas d'expositions prolongées par le canal de l'alimentation à base marine.

LES REJETS INDUSTRIELS
CONTENANT DE L'ARSENIC
EN MILIEU MARIN

·
ANNEXES

A N N E X E 1

REVUE DES PRINCIPALES
ESPÈCES MINÉRALES CONTENANT
DE L'ARSENIC

I - REVUE DES PRINCIPALES ESPÈCES MINÉRALES CONTENANT DE L'ARSENIC

1.1 METALLOIDES NATIFS

- a. Arsenic As
 d = 5,63 à 5,78

L'arsenic natif se trouve souvent en compagnie de l'antimoine (Sb) avec des traces de S, Fe, Ag, Au, Ni et plus rarement Bi et Va. Il s'oxyde à l'air en un mélange d'arsenic et d'arsénolite.

L'arsenic, d'un point de vue minéralogique est un minéral des parties hautes des filons contenant des sulfoarséniures d'argent ou des arséniures de nickel et de cobalt. Son occurrence est fréquente mais rarement en quantités importantes.

L'arsenic natif se rencontre en association avec la barytine, l'antimoine (allemontite : As, Sb), le réalgar, l'orpiment, l'arsénolite, les sulfures minéraux de l'argent, du cobalt et du nickel ainsi que dans les calcaires dolomitiques.

Dans certains cas, l'arsenic natif peut constituer un minerai d'arsenic. Des gisements sont connus en France (Ste Marie aux Mines), Saxe, Bohême, Roumanie, Etats-Unis (Arizona, Louisiane), Canada, Bornéo, Japon et Chili.

- b. Antimoine Sb
 d = 6,7

L'antimoine natif se rencontre souvent avec l'arsenic, l'argent et le fer.

Comme l'arsenic, l'antimoine est un minéral accessoire d'altération des filons d'arséniures et d'antimoniures. L'antimoine est trouvé en association avec l'argent, les minerais arséniés et antimoniés, la stibine, le quartz, la blende, la pyrite, la galène, l'arsenic (allemontite :

As, Sb).

L'antimoine natif, peut parfois constituer un minerai d'antimoine.

Les principaux gîtes connus se situent en France (Allemont), Saxe, Bohême, Canada, Bornéo, Australie.

c. Bismuth Bi
 d = 9,70 à 9,83

Le bismuth se rencontre souvent avec des traces de soufre, de tellure, d'arsenic et d'antimoine.

Souvent associé à la galène, le bismuth peut se trouver en filons dans les granites et les gneiss, accompagnant les minéraux du cobalt, nickel, argent et antimoine.

Trouvé en Australie, Bolivie, Canada, France (Corrèze), Saxe, Bohême, etc. le bismuth natif constitue le principal minerai de bismuth.

d. Soufre S
 d = 2,07

Pour mémoire nous signalerons que le soufre natif qui constitue le minerai de soufre peut contenir parfois des traces d'arsenic, de sélénium, de tellure etc.

1.2 GROUPE DES SULFURES METALLOIDIQUES

a. Réalgar AsS (S = 29,9 ; As = 70,1)
 d = 3,56

Le réalgar s'altère à l'air en orpiment (As_2S_3) et arsénolite (As_2O_3).

Associé communément à l'orpiment, à l'arsenic, au stibine, le réalgar est un minéral accessoire de certains filons.

d'argent, de plomb, d'or, etc. Il n'existe qu'exceptionnellement des filons de réalgar (Corse).

Le réalgar est un minéral des solfatares, des sources thermales, il existe par ailleurs dans certaines argiles et dolomies. Il se produit enfin dans les incendies de houillères.

b. Orpiment As_2S_3 (S = 39 ; As = 61)
 d = 3,4 à 3,5

L'orpiment résulte de l'altération de l'arsenic, des minéraux de l'argent, et aussi de l'altération du réalgar.

C'est un minéral des filons hydrothermaux de très basse température. Il existe également dans les dépôts d'eaux thermales ou des fumerolles volcaniques. Enfin, de petits cristaux d'orpiment sont présents dans certaines argiles.

L'orpiment est trouvé en association avec les minéraux suivants : stibine, réalgar, arsenic, calcite, gypse et baritine. Nous signalerons ici l'existence de la dimorphite (As_4S_3).

c. Zinkénite $6\text{PbS}, 7\text{Sb}_2\text{S}_3$
 d = 5,30

Pour mémoire, nous mentionnerons la zinkénite, minéral peu commun de filon de basse température et dans lequel l'arsenic peut se substituer en partie à l'antimoine.

1.3 GROUPE DES OXYDES D'ARSENIC

a. Ce groupe est représenté par l'arsénolite (As_2O_3 , d = 3,87), minéral d'altération de l'arsenic, du réalgar et éventuellement de l'énargite, du cuivre gris, de la smaltine et du mispickel.

L'arsénolite est un minéral assez rare et se trouve associé aux minéraux de l'arsenic (minerais d'arsenic, de plomb, de nickel, de cobalt, d'antimoine, etc.), à l'érythrine, au réalgar et à l'orpiment.

L'arsénolite peut aussi apparaître dans les feux de mine.

- b. Pour mémoire nous signalerons la claudétite (As_2O_3 , $d = 4,15$) qui est la forme monoclinique de l'oxyde d'arsenic.

1.4 GROUPE DES MONOSULFURES

- a. Galène PbS
 $d = 7,58$

Il est à signaler que la galène, principal minerai de plomb et minerai d'argent, peut parfois contenir de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du sélénium, du cadmium, du zinc et du cuivre.

- b. Pentlandite $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$
 $d = 3,5 \text{ à } 4$

La pentlandite, espèce voisine et presque toujours associée à la pyrrhotine (minerai de nickel) se rencontre dans des roches très basiques en présence de sulfures et d'arséniures (arséniures de nickel en particulier).

- c. Nickeline NiAs ($\text{Ni} = 43,9$; $\text{As} = 56,1$)
 $d = 7,66 \text{ à } 7,83$

La nickeline est un minéral de moyenne ou haute température et se rencontre dans les filons mésothermaux d'argent, de cobalt, etc. ainsi que les roches basiques (norites) ou dépôts métallifères dérivés de ces roches.

Accessoirement, la nickeline peut être un minerai de nickel.

1.5 GROUPES DE LA PYRITE ET DE LA MARCASSITE

a. Pyrite FeS_2
 $d = 4,95 \text{ à } 5$

Il est à signaler que la pyrite, principal minerai du soufre et parfois minerai d'or, peut renfermer certaines quantités d'arsenic, d'antimoine, de nickel, de cobalt, etc.

b. Cobaltine CoAsS (S = 19,3 ; As = 45 ; Co = 35,5)
 $d = 6,33$

Minéral de haute ou moyenne température, la cobaltine se trouve assez souvent dispersée dans les gneiss, micaschistes et diopsidites et plus rarement en filons avec les minéraux du cobalt, du nickel et divers arséniures.

Eventuellement, la cobaltine est un minerai du cobalt.

Nous signalerons l'existence d'une espèce minérale voisine de la cobaltine, la gersdorfitte (NiAsS).

c. Smaltine/Chloanthite
 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{3-x}$ ($0 < x < 1$)
 $d = 5,7 \text{ à } 6,8$

Ces minéraux accompagnent les minéraux du nickel, du cobalt, de l'argent, du bismuth, etc. dans les filons mésothermaux. La smaltine est principalement associée aux minéraux d'argent, la chloanthite à la nickeline.

La smaltine et la chloanthite sont éventuellement des minerais de nickel et de cobalt.

Les teneurs en cobalt et nickel peuvent varier d'une manière continue pour former un certain nombre de variétés pour lesquelles la proportion d'arsenic peut différer sensiblement.

Ainsi nous pouvons citer :

- la chathamite (variété ferrifère)
- la chloanthite (Ni, Co)As_{3-x}
- la manchérite Ni₁₁As₈
- l'orcélite Ni₂As
- la rammelsbergite Ni As₂
- la safflorite CoAs₂
- la skuttérodite (Co, Ni)As₃
- la smaltine (Co, Ni)As_{3-x}

d. Marcasite FeS₂
d = 4,89

Il est à signaler que la marcasite peut contenir parfois de faibles quantités d'arsenic.

e. Mispickel (Arsénopyrite)
FeAsS (Fe = 34,3 ; As = 46 ; S = 19,7)
d = 6,07

Le mispickel est le plus commun des minéraux arséniés.

Minéral de haute température, le mispickel se rencontre dans les filons en association avec le quartz, l'or, l'étain, le wolfram, etc. et contient souvent des métaux divers tels que l'or, l'argent, le cobalt (jusqu'à 12%), le nickel, le plomb, le bismuth, l'antimoine etc.

Le mispickel est le minerai d'arsenic. Il peut parfois être également minerai d'or.

Une espèce minérale voisine est à signaler : la löllingite ou leucopyrite (FeAs₂).

f. Glaucodot (Co,Fe)AsS (15 à 25% de Co)
d = 5,9 - 6

Associé le plus souvent à la cobaltine, le glaucodot est un minéral des gîtes du cobalt.

1.6 MINÉRAUX D'ALTERATION DES ARSENIURES

- a. Scorodite $\text{As}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 4\text{H}_2\text{O}$
 $d = 3,03 \text{ à } 3,28$

La scorodite est un minéral d'altération typique des gangues oxydées et se produit par altération des minéraux arséniés en particulier du mispickel.

- b. Pharmacosidérite $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 (\text{OH})^3 5\text{H}_2\text{O}$
 $d = 2,8$

Produit par oxydation des minéraux arséniés (mispickel, cuivre gris, etc.), la pharmacosidérite se trouve en association avec la scorodite, la limonite, l'érythrine, etc.

Nous signalerons enfin, la symplectite, $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$

- c. Erythrine $\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{CoO}, 8\text{H}_2\text{O}$
 $d = 3,06$

L'erythrine provient de l'oxydation des minerais arséniés du cobalt qui peut être remplacé parfois par du fer, du calcium ou du nickel et passer ainsi à l'annabergite.

- d. Annabergite $\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{NiO}, 8\text{H}_2\text{O}$
 $d = 3,07$

Moins commun que l'érythrine, l'annabergite est un minéral d'oxydation des minerais arséniés du nickel et peut se trouver en association avec la smaltine, le nickel est remplaçable en particulier par le cobalt pour donner l'érythrine.

1.7 MINÉRAUX DU CUIVRE SULFURES ET OXYDES

- a. Cuivre natif Cu
 $d = 8,95$

Généralement lié à des roches éruptives basiques, le cuivre

natif qui constitue en association avec la chalcosine, la chalcopyrite et divers minéraux oxydés du cuivre un minerai du cuivre.

Il est à noter que le cuivre natif peut contenir certaines quantités d'arsenic, d'antimoine, de bismuth, d'argent, de fer de mercure de germanium etc.

- b. Cuivres gris $(\text{Cu,Fe,Zn,Ag})_{12}(\text{Sb.As})_4\text{S}_{13}$
 (Cu = 51,6 ; As = 20,3 ; S = 28,1)
 (Cu = 45,8 ; Sb = 29,2 ; S = 25)
 d = 4,62 à 5,1

Les cuivres gris sont des minéraux primaires de moyenne ou basse température, rarement trouvés dans les dépôts métamorphiques de contact, mais dans les filons mésothermaux et épithermaux.

Dans les cuivres gris, l'arsenic et l'antimoine peuvent se remplacer en toutes proportions et le bismuth peut parfois se substituer à l'arsenic.

Les cuivres gris (sulfosels) sont des minerais du cuivre et parfois minerais d'argent.

Plusieurs variétés sont connues :

- les panabases à antimoine dominant,
- la freibergite (3 à 30% Ag),
- la schwartzite (6 à 17% Hg),
- la malinovskite (3 à 16% Pb),
- les tennantites à arsenic dominant $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$

- c. Enargite Cu_3AsS_4 (S = 32,6 ; As = 19,1 ; Cu = 48,3)
 d = 4,45

L'enargite est un minerai de certains filons mésothermaux et se trouve en association avec la galène, les cuivres

gris, les minéraux de l'argent, la blende, la pyrite, etc.

L'arsenic contenu dans l'enargite peut être plus ou moins complètement remplacé par l'antimoine (la famatinite) et parfois par le zinc et le fer.

La luzonite (Cu_3AsS_4) est une variété tétragonale.

- d. Bournonite PbCuSb S_3 (Pb = 42,5 ; Cu = 13 ; Sb = 24,7 ;
S = 19,8)
d = 5,7 à 5,9

La bournonite (sulfosel) est un minéral assez commun trouvé en inclusions microscopiques dans la galène.

Ce minéral est principalement trouvé en filons mésothermaux en association avec la galène, les cuivres gris, la blende, la chalcopryrite etc. et constitue un minerai de cuivre.

L'arsenic peut remplacer l'antimoine.

Nous signalerons également l'existence de la géocronite [$\text{Pb}_5(\text{SbAs})_2\text{S}_8$].

- e. Libéthénite $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ ($\text{P}_2\text{O}_5 = 29,8$; $\text{CuO} = 66,4$;
 $\text{H}_2\text{O} = 3,8$)
d = 3,97

La libéthénite est un minéral accessoire de la zone d'oxydation des gîtes de cuivre dans lequel l'arsenic peut parfois remplacer le phosphore en petites quantités.

- f. Olivénite $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ ($\text{As}_2\text{O}_5 = 40,7$; $\text{CuO} = 56,1$;
 $\text{H}_2\text{O} = 3,2$)
d = 4,46

L'olivénite constitue un minéral accessoire des affleurements de certains gîtes de cuivre arsénié.

Le phosphore peut se substituer en partie à l'arsenic et le fer au cuivre.

Deux espèces minérales voisines sont à signaler :

- l'adamine $(\text{Zn,Cu})_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$
- l'euchroïte $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}), 3\text{H}_2\text{O}$

Nous citerons enfin la cornwallite, $\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$

- g. Liroconite $\text{Cu}_2\text{Al}(\text{AsO}_4)(\text{OH})_4, 4\text{H}_2\text{O}$
 $d = 2,9 \text{ à } 3$

Comme l'olivénite, la liroconite est un minéral d'affleurement des gîtes de cuivre dans lequel le phosphore peut remplacer l'arsenic.

La chalcophyllite $[\text{Cu}_{18}\text{Al}_2(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{29}, 33\text{H}_2\text{O}]$ constitue une espèce voisine de la liroconite.

1.8 MINÉRAUX DES TERRES RARES ET DE L'URANIUM

- a. Chalcolite $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2, 8 \text{ à } 12\text{H}_2\text{O}$
 $d = 3,05 \text{ à } 3,22$

La chalcolite est un minéral secondaire qui se forme par oxydation de la pechblende, spécialement dans les gangues des filons cupro-uranifères.

La chalcolite peut parfois aussi être d'origine hydrothermale. C'est un minéral d'uranium dans lequel l'arsenic peut remplacer en partie le phosphore et le plomb remplacer le cuivre.

La zeunérite, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$ est l'arséniat correspondant à la métachalcolite, $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$.

b. Autres espèces

Nous signalerons :

- l'uranospinite (As_2O_5 , 2UO_3 , CaO , $8\text{H}_2\text{O}$)
- la trögerite (As_2O_5 , 3UO_3 , $12\text{H}_2\text{O}$)
- la walpurgite ($2\text{As}_2\text{O}_5$, 3UO_3 , $5\text{Bi}_2\text{O}_3$, $12\text{H}_2\text{O}$)
- la coffinite (USiO_4) qui peut contenir jusqu'à 60% d'uranium et des quantités variables de silice, d'arsenic et de vanadium.

1.9 MINÉRAUX DES MÉTAUX PRÉCIEUX

- a. Argent natif Ag
 $d = 10,1 \text{ à } 11$

L'argent peut avoir une origine primaire (hydrothermal : méso ou épithermal) et se trouver avec les autres minéraux de l'argent ou avec les arséniures et sulfures de nickel et de cobalt ou une origine secondaire (zones de cémentation et d'oxydation des gîtes d'argent).

L'argent natif peut se trouver avec l'or (jusqu'à 10%) avec le mercure et moins souvent avec l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le cuivre, le platine.

- b. Polybasite $(\text{Ag.Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}$
 $d = 6 \text{ à } 6,2$

La polybasite qui peut constituer un minerai d'argent est soit d'origine primaire (filons épi ou mésothermaux) ou d'origine secondaire (cémentation). Ce minéral est trouvé en association avec les cuivres gris, les sulfosels d'argent et de plomb, etc.

L'antimoine contenu peut être remplacé par l'arsenic pour conduire l'espèce voisine connue sous le nom de pearcélite $(\text{Ag,Cu})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$.

- c. Pyrargyrite Ag_3Sb_3 ou $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$
 $d = 5,85$

La pyrargyrite peut avoir comme la polybasite deux origines (primaire ou secondaire) et constitue un minerai de l'argent

L'antimoine peut être remplacé en petites quantités par l'arsenic sans qu'il y ait toutefois passage à la proustite.

- d. Proustite Ag_3AsS_3 ou $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$
 (S = 19,4 ; Ag = 65,4 ; As = 15,2)

La proustite a les mêmes gisements que la pyrargyrite et l'antimoine peut remplacer en petites quantités l'arsenic.

La proustite constitue un minerai de l'argent dont la forme dimorphe est la xanthoconite (Ag_3AsS_3).

- e. Dyscrase Ag_3Sb
 $d = 9,74$

Le dyscrase est un minéral de filons accompagnant les autres minéraux sulfurés et antimoniés de l'argent.

Le dyscrase qui peut contenir parfois de l'arsenic ne constitue que très exceptionnellement un minerai de l'argent.

f. Autres espèces

Nous signalerons les variétés suivantes :

- la diaphorite $5(\text{Pb}, \text{Ag}_2)\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$
- la freislebenite $5(\text{Pb}, \text{Ag}_2)\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$
- la freibergite $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ag})_3(\text{Sb}, \text{As})\text{S}_x$
- la smithite (AgAsS_2)

1.10 MINÉRAUX DE L'OR, DU PLATINE ET MÉTAUX ASSOCIÉS

- a. Arsénopyrite FeAsS
 et pyrites FeS_2 }(avec Au en particulier)
- b. Sperrylite PtAs_2
 $d = 10,6$

La sperrylite est un minéral relativement rare des ségrégations sulfurées, qui se trouve également en association avec l'or. Comme dans le cas de beaucoup de composés de l'arsenic l'antimoine peut remplacer ce dernier dans une certaine proportion $[\text{Pt}(\text{As},\text{Sb})_2]$.

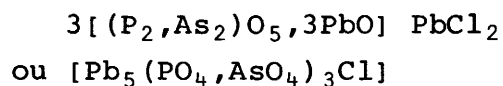
c. Autres espèces

Nous citerons en particulier :

- la géversite $\text{Pt}(\text{Sb},\text{As},\text{Bi})_2$
- l'arseno-palladinite (Pd_3As)
 (Pd_5As_2) ; $(\text{Pd},\text{Pb})_3\text{As}$; $\text{Pd}_5(\text{As},\text{Sb})_2$
- l'hollingworthite (RhAsS)
 $(\underline{\text{Rh}},\text{Ru},\text{Pt},\text{Pd},\text{Ir},\text{Co},\text{Ni})\text{AsS}$
- l'irarsite (IrAsS)
 $(\underline{\text{Ir}},\text{Rh},\text{Pt},\text{Pd},\text{Os},\text{Ni},\text{Co})\text{AsS}$
- l'osarsite (OsAsS)
 $(\underline{\text{Os}},\text{Ru},\text{Ni},\text{Ir},\text{Pd},\text{Pt},\text{Rh})\text{AsS}$

1.11 GROUPE DES PHOSPHATES

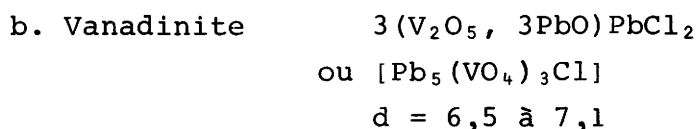
a. Pyromorphite/Mimétèse



Ce sont des minéraux d'origine secondaire, fréquents aux affleurements des filons de plomb.

La pyromorphite ($d = 6,9$ à 7) et le mimétèse ($d = 7$ à $7,25$) se trouvent en association avec la galène, la cérusite, la calamine, la malachite, la vanadinite, etc.

Ces minéraux peuvent être des minerais accessoires du plomb.



Provenant de l'altération de sulfures et de silicates vanadifères, la vanadinite se rencontre en association avec la wulfénite et les minéraux oxydés du plomb.

Le phosphore et l'arsenic remplacent souvent le vanadium comme dans l'endlichite ou vanadinite arsenicale dans laquelle $\frac{V}{As} = 1$.

La vanadinite est un minerai de vanadium et parfois minerai de plomb.

c. Phosphates

Nous noterons pour mémoire que les phosphates utilisés comme minerai du phosphore, pour la fabrication des engrais et en chimie, contiennent à l'état de traces, divers métaux ou métalloïdes dont l'uranium et l'arsenic. Ainsi, les phosphates de Floride peuvent contenir de $0,4$ à $21,2$ ppm d'arsenic, les phosphates de l'Arkansas de $14,6$ à 188 ppm, ceux de l'Idaho, Montana, Utah, Colombie britannique entre $4,5$ et 105 ppm et les fluorapatites de Virginie, du Canada et d'URSS entre $4,3$ et $28,2$ ppm d'arsenic.

II - RÉCAPITULATION DES PRINCIPALES ESPÈCES MINÉRALES CONTENANT DE L'ARSENIC

		<i>Teneur en As %</i>
Adamine	$As_2O_5, 4(Zn, Cu)O, H_2O$	
Adélite	$As_2O_5, 2MgO, 2CaO, H_2O$	
Aérugite	(Ni)	23,9
Aéroxène	(V)	7
Algodonite	Cu_6As	16,42
Allactite	$As_2O_5, 7MnO, 4H_2O$	
Allemontite	As, Sb	
Alloclase	$(Co, Fe)(As, Bi)S$	
Annabergite	$As_2O_5, 3NiO, 8H_2O$	
Ardennite	(SiO_3)	1,8 à 6,1
Armangite	$Mn_3(AsO_3)_2$	32,5
Arsenic natif	As	
Arséniosidérite	$3As_2O_5, 4Fe_2O_3, 6CaO, 9H_2O$	25,3 à 26
Arsénolite	As_2O_3 (voir claudétite)	75,73
Arseno-palladinite	(Pd_3As)	
Arsénopyrite	FeAsS	

N.B. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que beaucoup de formules ne sont pas définitivement fixées et l'on constate un certain nombre de contradictions d'un auteur à l'autre, d'un ouvrage à l'autre.

Arsénrössléríte		26,2
Atelestite	$As_2O_5, 3Bi_2O_3, 2H_2O$	
Austinite	$CaZn(AsO_4)(OH)$	
Baumhauerite	$mPbS, nAs_2S_3$	
Bayldonite	$As_2O_5, PbO, 3CuO, 2H_2O$	21,3
Berzelite	$As_2O_5, 3(Ca, Mg, Mn)O$ aussi $(Mg, Mn)_2(Ca, Na)_3(AsO_4)_3$	38,2 à 39,3
Beudantite	(SO_4)	8,3
Brandtite	$As_2O_5, MnO, 2CaO, 2H_2O$	
Cahnite	$Ca_2B(OH)_4(AsO_4)$	24,8
Calréríte	$As_2O_5, 3(Ni, Mg)O, 8H_2O$	
Carynite	$As_2O_5, 3(Pb, Mn, Ca, Na_2)O$	
Céruléíte	$As_2O_5, CuO, 2Al_2O_3, 8H_2O$	22,54
Chalcolite	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2, 8$ à $12H_2O$	
Chalcophyllite	$As_2O_5, Al_2O_3, 9CuO, 27H_2O$	9,4
Chathamite	(variété ferrifère de la chloanthite)	
Chenevixite	$As_2O_5, Fe_2O_3, 2CuO, 3H_2O$	
Chloanthite	$(\underline{Ni}, Co)As_{3-x}$	
Claudétite	As_2O_3 (voir arsénolite)	75,73

Cobaltine	CoAsS	
Conichalcite	As ₂ O ₅ , 2CuO, 2CaO, $\frac{3}{2}$ H ₂ O	
Cornwallite	As ₂ O ₅ , 5CuO, 3H ₂ O	
Corynite	Ni(As,Sb)S (voir wolfachite)	
Cuivre gris	(Cu,Fe,Zn,Ag) ₁₂ (Sb.As) ₃ S ₁₃	
Diaphorite	5(Pb,Ag ₂)S, As ₂ S ₃	
Dimorphite	As ₄ S ₃	75,70
Dixénite	(SiO ₃)	23,10
Domeykite	Cu ₃ As	28,21
Dufreynoisite	2PbS, As ₂ S ₃	
Durangite	As ₂ O ₅ , Al ₂ O ₃ , 2NaF	34,6 à 35,9
Dussertite	BaFe ₃ H[(OH) ₆ (AsO ₄) ₂]	20,8
Enargite	Cu ₃ AsS ₄	19,04
Endlichite	(V)	1,3 à 8,8
Eodémitite	As ₂ O ₃ , 4PbO, 2PbCl ₂	
Epigénite	As ₂ S ₅ , 4Cu ₂ S, 3FeS	
Erinite	As ₂ O ₅ , 5CuO, 2H ₂ O	
Erythrine	As ₂ O ₅ , 3CoO, 8H ₂ O aussi (Co,Ni) ₃ (AsO ₄) ₂ , 8H ₂ O	

Euchroïte	$\text{As}_2\text{O}_5, 4\text{CuO}, 7\text{H}_2\text{O}$	
Fermorite	(PO_4)	16,5
Finnemanite	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_3)_3\text{Cl}$	15,6
Forbésite	$\text{As}_2\text{O}_5, 2(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}, 9\text{H}_2\text{O}$	
Freibergite	$(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ag})_3(\text{Sb}, \text{As})\text{S}_x$	
Freislebenite	$5(\text{Pb}, \text{Ag}_2)\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$	
Géocronite	$\text{Pb}_5(\text{SbAs})_2\text{S}_8$	
Gersdorffite	NiAsS	45,23
Géversite	$\text{Pt}(\text{Sb}, \text{As}, \text{Bi})_2$	
Glaucodot	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$	
Gratonite	$m\text{PbS}, n\text{As}_2\text{S}_3$	
Guitermanite	$3\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$	
Haïdingérite	$\text{As}_2\text{O}_5, 2\text{CaO}, 3\text{H}_2\text{O}$	37,10
Hédiphane	(Pb)	13 à 19
Hémafibrine	$\text{As}_2\text{O}_5, 6\text{MnO}, 5\text{H}_2\text{O}$	
Hématolite	$\text{As}_2\text{O}_5(\text{Al}, \text{Mn})_2\text{O}_3, 8\text{MnO}, 8\text{H}_2\text{O}$	
Hernesite	$\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{MgO}, 8\text{H}_2\text{O}$	
Hollingworthite	RhAsS	
Irarsite	IrAsS	

Jordanite	$4\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$	
Kampylite	(Pb)	12 à 14,8
Karyinite	(Mn)	12 à 32,50
Köttigite	$\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{ZnO}, 8\text{H}_2\text{O}$	
Lautite	CuAsS	43,92
Lavendulane	(Cu)	30,60
Legrandite	$\text{Zn}_{14}(\text{OH})(\text{AsO}_4)_9 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	
Lengenbachite	$m\text{PbS}, n\text{As}_2\text{S}_3$	
Lengschalcite	$\text{As}_2\text{O}_5, 4\text{CuO}, 3\text{H}_2\text{O}$	
Leucopyrite	Fe_2As_3	66,79
Léveingite	$m\text{PbS}, n\text{As}_2\text{S}_3$	
Lindackérite	(SO_4)	18,6
Liroconite	$5\text{As}_2\text{O}_5, 4\text{Al}_2\text{O}_3, 18\text{CuO}, 55\text{H}_2\text{O}$	
Liskeardite	$(\text{Al}, \text{Fe})\text{AsO}_4, 2(\text{OH})_3(\text{Al}, \text{Fe}), 5\text{H}_2\text{O}$	17,59
Löllingite	FeAs_2	72,85
Lorandite	$\text{Tl}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$	21,87
Luzonite	Cu_3AsS_4	
Mansfieldite	$\text{Al}(\text{AsO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$	36,81
Mauchérite	$\text{Ni}_{11}\text{As}_8$	45,97

Mazapilite	$2As_2O_5, 2Fe_2O_3, 3CaO, 6H_2O$	
Mcgovernite	(SiO_3)	11,5
Mimétèse	$As_2O_5, 3PbO + \frac{1}{3}PbCl_2$	14 à 16
Mispickel	FeAsS	46,01
Mixite	(Bi)	17,9 à 19,8
Nickeline	NiAs	56,07
Olivénite	$As_2O_5, 4CuO, H_2O$	14 à 30
Orcélite	Ni_2As	
Orpiment	As_2S_3	60,91
Osarsite	OsAsS	
Pearceite	$(Ag, Cu)_{16}As_2S_{11} / 9Ag_2S, As_2S_3$	6 à 7
Pharmacolite	$As_2O_5, 2CaO, 5H_2O$	
Pharmacosidérite	$3As_2O_5, 4Fe_2O_3, 15H_2O$ aussi $Fe_3(AsO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$	24 à 24,70
Phosphoscorodite	(PO_4)	17
Picropharmacolite	$As_2O_5, 3(Ca, Mg)O, 6H_2O$	
Pittizite	$Fe_{20} \{ (OH)_{24} [(AsO_4), (PO_4), (SO_4)]_{13} \}, 9H_2O$	16 à 25,7
Plinkinte	$As_2O_5, Mn_2O_3, 4MnO, 4H_2O$	
Proustite	$Ag_3AsS_3 / 3Ag_2S \cdot As_2S_3$	15,14
Pyromorphite	$[Pb_5(PO_4, AsO_4)_3Cl]$	

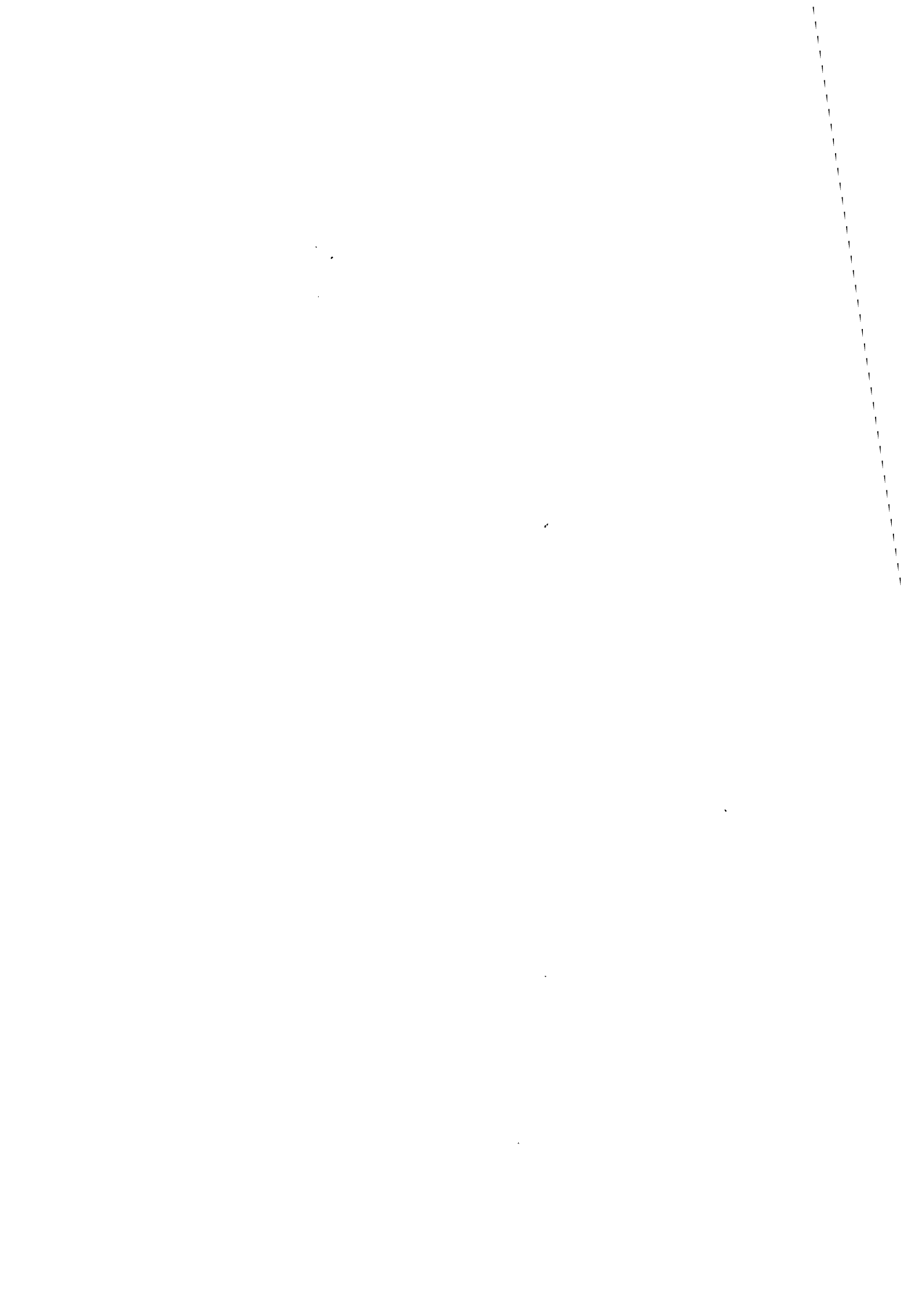
Rammelsbergite	NiAs_2	71,85
Rathite	$m\text{PbS}, n\text{As}_2\text{S}_3$	
Réalgar	AsS	70,00
Rhagite	$\text{As}_2\text{O}_5, 5\text{Bi}_2\text{O}_3, 9\text{H}_2\text{O}$	
Roosvéelite	(Bi)	21,05
Rosélite	$\text{As}_2\text{O}_5, 3(\text{Ca}, \text{Co}, \text{Mg})\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$	
Safflorite	CoAs_2	71,8
Sarkinite	$\text{As}_2\text{O}_5, 4\text{MnO}, \text{H}_2\text{O}$	
Sarmientite	$\text{Fe}_2[(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{AsO}_4)] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	14,80
Sartorite	$\text{PbS}, \text{As}_2\text{S}_3$	
Schallérite	(SiO_3)	9
Scorodite	$\text{As}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	
Seligmanite	PbCuAsS_3	16,99
Skorodite		31,3 à 34
Skultenite	$\text{PbH}(\text{AsO}_4)$	20,9
Skutterudite	CoAs_3	79,23
Smaltine	(<u>Co</u> , Ni) As_{3-x}	71,77
Smithite	AgAsS_2	30,34
Sperrylite	PtAs_2	

Symplesite	$\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{FeO}, 8\text{H}_2\text{O}$	24,7
Synadelphite	$\text{As}_2\text{O}_5(\text{Al}, \text{Mn})_2\text{O}_3, 5\text{MnO}, 5\text{H}_2\text{O}$ aussi $(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Pb})_4(\text{AsO}_4)(\text{OH})_5$	
Tennantites	$(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	20,26
Tilasite	$\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$	
Trichalcilte	$\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{CuO}, 5\text{H}_2\text{O}$	
Trigonite	$\text{Pb}_3\text{MnH}(\text{AsO}_3)_3$	21,8
Trögerite	$\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{UO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$	
Tyrolite	$\text{As}_2\text{O}_5, 5\text{CuO}, 9\text{H}_2\text{O}$	
Uranospinite	$\text{As}_2\text{O}_5, 2\text{UO}_3, \text{CaO}, 8\text{H}_2\text{O}$	
Urbaite	$\text{TlAs}_2\text{SbS}_5$	
Walpurgite	$2\text{As}_2\text{O}_5, 3\text{UO}_3, 5\text{Bi}_2\text{O}_3, 12\text{H}_2\text{O}$	
Wapplérite	$\text{As}_2\text{O}_5, 2\text{CaO}, 8\text{H}_2\text{O}$	
Witneyite	Cu_9As	
Wolfachite	$\text{Ni}(\text{As}, \text{Sb})\text{S}$ (voir corynite)	
Xanthiosote	(Ni)	33,00
Xanthoconite	$3\text{Ag}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_3$	
Yukonite	$\text{CaFe}_2[(\text{OH})_3(\text{AsO}_4)_3], 6\text{H}_2\text{O}$	22,10
Zeunérite	$\text{As}_2\text{O}_5, 2\text{UO}_3, \text{CuO}, 8\text{H}_2\text{O}$	

A N N E X E 2

L'ARSENIC NATUREL DANS
LES DIVERS MILIEUX PHYSIQUES

REVUE GÉNÉRALE



I - L'ARSENIC DANS LES MINERAUX

Type de minéral	Teneur	Référence ou Source
Météorites	traces - 273 ppm	Smales, Onishi, Hamaguchi, Nichiporuk et Chodos dans (7)*
Quartz	0,4 - 1,3 ppm	Onishi et Sandell dans (7)
Feldspath	0,7 - 1,7 ppm	Onishi et Sandell dans (7)
Magnetite (avec ilménite)	2,7 - 41 ppm	Onishi et Sandell dans (7)
Plagioclase	0,8 - 2,1 ppm	Onishi et Sandell dans (7)
Basaltes	0,5 - 6,5 ppm	Bülow et Otto ; Onishi et Sandell dans (7)
Andésite	0,5 - 5,8 ppm	Onishi et Sandell dans (7)
Galène	traces - 10000 ppm	Fleischer, Marshall et Joensuu dans (7)
Pyrites	traces - 20000 ppm	Fleischer, Boyle Oftedahl, Takahashi (7)
Sols USA	quelques ppm-10ppm	Williams et Whetstone (7)
Sols Norvège	0,59 - 5,70 ppm	Låg dans (6)
Charbons divers (Europe, Nouvelle Zélande, USA)	0 - 200 ppm	Tremearne et Jacob dans (7)
Charbons d'Afrique du Sud	0,26 - 10,3 ppm	Kunstmann et Bodenstein dans (7)
Charbons d'URSS	1,3 - 60 ppm	Tsynovnikov dans (7)
Phosphates divers (USA)	0,4 - 188 ppm	Tremearne et Jacob dans (7)

* Les chiffres entre parenthèses renvoient aux références indiquées dans la bibliographie.

II - L'ARSENIC DANS LES EAUX NATURELLES

2.1 Eaux de pluie, neige et glace

Milieu	Teneur	Référence ou Source
Eau de pluie (Suisse)	1,7 - 4,9 ppb	Fellenberg dans (7)
Eau de pluie (Japon)	0,01 - 13,9 ppb	Kanamori et Sugawara (7)
Eau de pluie (Pacifique Nord)	0,2 - 1 ppb	Kanamori et Sugawara (7)
Neige (Antarctique)	0,60 ppb	Kanamori et Sugawara (7)
Glace (Antarctique)	0,60 - 0,75 ppb	Kanamori et Sugawara (7)

2.2 Eaux des lacs et des rivières

Milieu	Teneur	Référence ou source
Waikato river (Nouvelle Zélande)	30 - 70 ppb	P.F. Reay dans (11)
Kansas river (USA)	3 - 8 ppb	(11)
Eaux de lacs (Grèce)	1,3 - 54,5 ppb	Grimanis et al dans (7)
Columbia river (USA)	0,45 - 4,87 ppb	Silker dans (7)
Rivières de Cornouailles (R.U)	max. 15 ppb	Portmann dans (7)
Elbe* près de Hambourg (RFA)	20 - 25 ppb	Schröder et Lühr dans (7)
Elbe* (RFA)	Total 22,1 ppb (16,1 ppb dissous 6 ppb suspension)	Heide et Moenke dans (7)
Diverses rivières japonaises (40)	0,25 - 7,7 ppb	Kanamori et Sugawara (7)
Danube*	1,2 - 7,8 ppb	J. Bouquiaux (72)
Weser*	0,5 - 13,2 ppb	J. Bouquiaux (72)
Rhin*	traces - 26 ppb	J. Bouquiaux (72)
Maas* (Frontière Hollandaise)	2 - 26,5 ppb	J. Bouquiaux (72)
Fleuve Pô (Italie) Crissolo*	0,1 ppb	Communiqué par Fiat-Siteco
Entre Turin et la rivière Tanaro*	1,3 - 3,1 ppb	

* A noter qu'une partie non chiffrable de l'arsenic contenu n'a pas une origine naturelle

2.3 Eaux souterraines et thermales

Milieu	Teneur	Référence ou source
Désert Mojave (USA) (24 puits)	0 - 40 ppb	G.C. Whitnack dans (11)
Madoc, Ontario (Canada)	10000 ppb	J. Wyllie dans (11)
Université de Nagoya (Japon)	0,4 ppb	K. Sugawara dans (11)
Sud-Ouest de Formose (nombreux puits)	0 - 2500 ppb	Y.S. Shen dans (11)
Eaux souterraines (Japon)	0,12 - 3,4 ppb	Kanamori et Sugawara (7)
Eaux souterraines près de Hambourg	10 - 15 ppb	Schröder et Lühr dans (7)
Vichy (France)	0,28 - 0,72 ppm	Accoyer dans (7)
Maxquelle Bad Dürkheim (RFA)	13,7 ppm	Fresenius et Schneider dans (7)
Vals (France)	1,1 ppm	
La Bourboule (France)	1,6 - 4,7 ppm	
Chaussy (France)	5,8 - 6,5 ppm	

2.4 Eaux et saumures provenant des champs pétroliers et lacs salés

Milieu	Teneur	Référence ou Source
Champ pétrolier de l'Alberta (Canada)	0,5 - 1,1 ppm	White dans (7)
Champ pétrolier du Wyoming (Salt Creek) (USA)	0,01 ppm	White et al dans(7)
Lac Searles, Californie (USA)	198 et 243 ppm	White et al dans(7)

2.5 Eaux marines

Lieu de prélèvement	Teneur (As)	Référence ou Source
Caraïbes	2,3-8,3 ppb	D.L. Johnson dans (11)
Golfe du Mexique	0,8-4,5 ppb	D.L. Johnson dans (11)
Atlantique (ouest)	1,5-3,8 ppb	D.L. Johnson dans (11)
Manche	1,6-5,0 ppb	A.A. Smales et B.D. Pate dans (11)
Ile Sugashima (JAPON)	1,7 ppb	K. Sugawara dans (11)
Environs de Liver- pool (R.U.)	2,0 ppb	J.E. Portman et J.P. Riley dans (11)
Eaux littorales des Philippines et du Japon	1,2-2,5 ppb	Sugawara et al dans (7)
Océan Indien	1,3-5 ppb	Sugawara et al dans (7)

III - L'ARSENIC DANS LES SEDIMENTS

3.1 Sédiments lacustres et fluviaux

Lieu de prélèvement	Teneur	Référence ou Source
Lac Michigan	2 - 43 ppm	R.R. Ruch et al dans (11)
Divers lacs japonais	0 - 36,7 ppm	Kanamori dans (7)
Sédiments des marais de Waiotapu (Nouvelle Zélande)	68 - 19000ppm	G. Wickström dans (36)

3.2 Sédiments marins (et de zones d'estuaires)

Lieu de prélèvement	Teneur	Référence ou Source
Trinity Bay (Terre Neuve)	1,8- 1,9 ppm	(11)
Puget Sound (USA)	3 - 15 ppm	Carpenter dans (11)
Mer d'Azov	3,2- 12,7 ppm	Fedosov dans (7)
Mer du Japon (Argiles pélagiques)	5,8- 12,5 ppm	Onishi et Sandell dans (7)
Océan Pacifique (Argiles pélagiques)	14,2- 20 ppm	Onishi et Sandell dans (7)
Océan Atlantique (Argiles pélagiques)	4 - 16,4 ppm	Portmann et Riley dans (7)
(Sédiments de la baie de Minamata, Japon)	(4,7- 60 ppm)	(Hamaguchi) dans(7)
Sédiments du Pacifique Est	2 -104 ppm	Boström et Peterson dans (62)
Southampton (surface) Severn (surface)	14 ppm	Leatherland 1974

A N N E X E 3

RAPPELS GÉNÉRAUX
SUR LA MÉTALLURGIE DE
QUELQUES MINÉRAIS ARSENICAUX

I - DONNÉES GÉNÉRALES SUR LA MÉTALLURGIE DU CUIVRE

Les éléments de cette annexe sont tirés d'un certain nombre de documents et en particulier:

- des Techniques de l'ingénieur (64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71),
- de l'Encyclopédie de Ullmanns (5),
- et de diverses autres sources, en particulier (63), dont les références complètes sont données à la Bibliographie ci-après.

1.1 CAS DU MINÉRAI DE CUIVRE ET D'ARSENIC DE BOLIDEN (SUEDE)

a. Composition du minerai

As	12,5%
Cu	2,5%
S	26,0%
Ag	80g/t
Au	20g/t

b. Traitement

Il faut d'abord griller pour éliminer l'arsenic qui gênerait la récupération de l'or.

Après addition d'amaigrissant (chaux et quartz) le minerai est d'abord grillé (fours à étages ou fours tournants où la majorité de l'As et une partie du soufre sont éliminées.

Les gaz quittent les fours à 600°C environ, et vont aux chambres à poussières. Les gaz doivent être refroidis assez vite pour que l'As₂O₃ se solidifie* sous la

* point de fusion de As₂O₃ : 315°C

forme cristalline et non vitreuse.

Les gaz vont ensuite à l'installation de récupération électrostatique (Cottrell):

- . environ 1/3 de l' As_2O_3 est récupéré aux chambres à poussières,
- . 2/3 sont récupérés aux Cottrells.

Le rendement de récupération de l' As_2O_3 est de 80 à 95%.

Après l'installation de précipitation électrostatique, le gaz, qui contient 5/6% de SO_2 allait primitivement à la cheminée. Ce n'est plus possible compte tenu des contraintes de l'environnement*.

Les poussières à teneur suffisante en As_2O_3 (Rohmehl) vont au raffinage et donnent le Weissmehl (à 99,9% de As_2O_3).

1.2 REFLEXIONS GENERALES SUR LA CONTAMINATION ARSENICALE DANS LES OPERATIONS DE LA METALLURGIE DU CUIVRE

La majeure partie des réserves de minerai de cuivre est plutôt constituée par des minerais sulfurés que par des variétés oxydées (à teneur de 1% de Cu au moins).

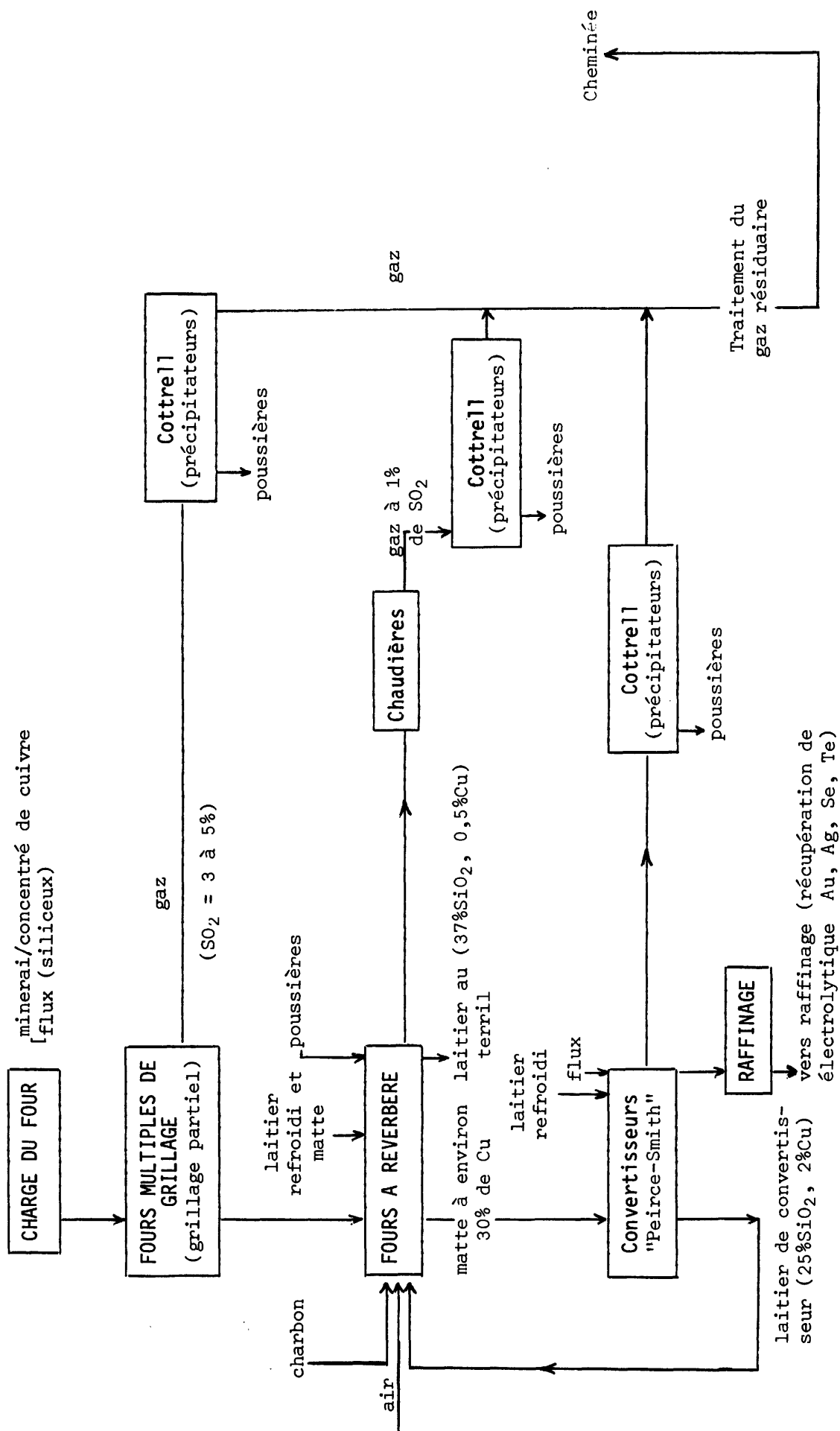
D'une manière générale, le traitement pyrométallurgique ou hydrométallurgique est précédé d'une opération de concentration par flottation qui délivre un "concentré" contenant de 15 à 35% de Cu.

a. Traitement pyrométallurgique

Le schéma 1.2.a suivant correspond à l'ensemble d'un traitement pyrométallurgique d'un minerai de cuivre.

* 100.000 t/an du minerai à 12,5% d'As et 25% S correspond à un potentiel de 16.000 t/an d' As_2O_3 et d'environ 80.000 t/an d'acide sulfurique.

Figure 1.2.a - Schéma d'ensemble d'un traitement pyrométallurgique



Les problèmes d' As_2O_3 sont en majeure partie constitués par le problème des poussières dont il faut débarrasser les gaz. Les technologies seront examinées ultérieurement.

Un problème plus aigu est actuellement celui de l'élimination du SO_2 des gaz avant leur envoi à la cheminée*. De façon à ce que cette purification ne soit pas trop onéreuse, il s'agit d'obtenir des concentrations en SO_2 suffisantes. La plupart des améliorations espérées dans les traitements pyrométallurgiques vont dans ce sens.

Le fait d'adjoindre à une installation de récupération de poussières, une installation de récupération du SO_2 ne peut qu'améliorer la non contamination de l'atmosphère par des résidus arsenicaux.

Il s'agit pourtant de ne pas transformer une pollution atmosphérique en pollution de l'eau ou des sols, par transfert.

b. Traitement hydrométallurgique

La lixiviation directe des sulfures par un procédé du type Sheritt-Gordon, (procédé de lixiviation directe commercialement le plus important), n'est viable que pour des traitements de concentrés sulfurés nickelifères, mais pas pour CuS de moindre valeur.

On opère généralement par une opération préliminaire de grillage, suivie d'une lixiviation à l'acide sulfurique, les solutions après épuration étant envoyées à l'installation d'électrolyse.

* En effet, les lois fédérales américaines qui fixent les seuils d'émission imposent généralement de descendre aux standards très stricts suivants : 0,1 ppm SO_2 pour moyenne de 24h et 0,02 ppm comme moyenne annuelle. Les contraintes à l'échelon européen deviennent également de plus en plus sévères.

Où passe l'arsenic dans ce cas

Au grillage oxydant, le problème n'est pas différent de celui des opérations pyrométallurgiques rappelé ci-avant. Toutefois, ce problème est un peu plus simple, compte tenu de la plus grande concentration du gaz en SO_2 , ce qui rend d'ailleurs l'installation d'un atelier adjacent d'acide sulfurique économiquement viable.

Actuellement les grillages du type "flash roasting" ou du type "fluo solid" sont souvent préférés au grillage sur sole. Les quantités de poussières enlevées avec les gaz sont plus importantes, les récupérateurs cyclones, manches etc. étant équipés pour un retour des poussières selon un cycle automatique.

Une petite quantité d' As_2O_3 reste dans les calcines et se retrouve, du moins en partie, dans la solution de sulfate de Cu après lixiviation à l'acide sulfurique. Cette impureté ne se dépose pas à la cathode, elle reste soluble dans l'électrolyte. Il faut toutefois que la concentration en As reste en dessous d'une certaine limite (8 à 10 g/l d'As -à comparer avec la teneur en Cu, de l'ordre de 30g/l).

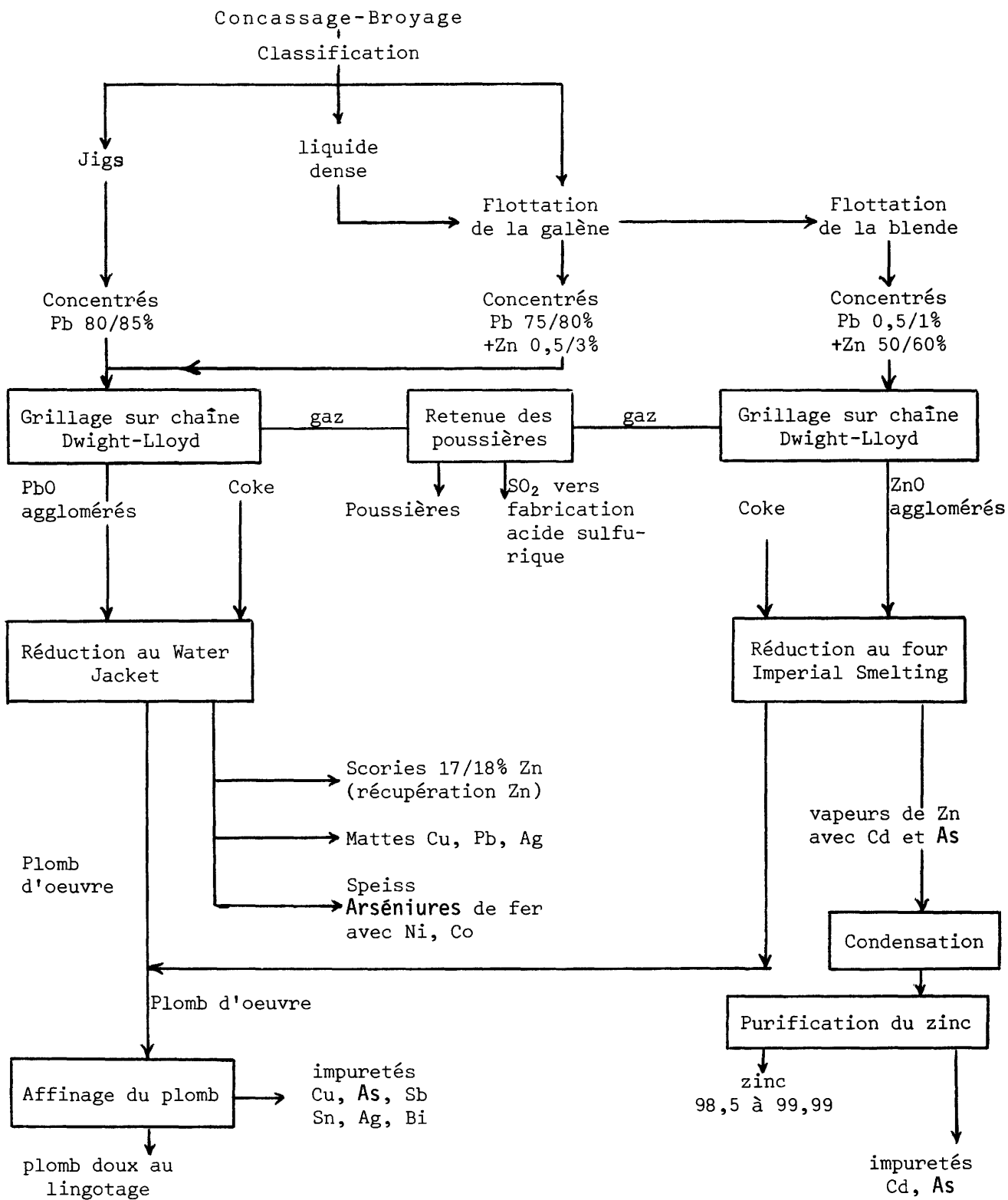
Il faut donc purger, les purges étant envoyées à une section de purification où le cuivre (et éventuellement le Ni) est récupéré.

II - OCCURRENCE DE L'ARSENIC DANS LA MÉTALLURGIE DU PLOMB ET DU ZINC

2.1 RAPPEL DE LA FILIERE METALLURGIQUE A PARTIR DE MINERAIS SULFURES

Le schéma 2.1 ci-après rappelle les principaux stades de cette filière.

Figure 2.1 Filière métallurgique du plomb et du zinc à partir de minerais sulfurés



2.2 QUELQUES COMMENTAIRES SUR LE SCHEMA PRECEDENT

a. Traitement des gaz de grillage

Actuellement, surtout si le grillage est fait dans des systèmes type flash, le refroidissement des gaz est obtenu en chaudière, produisant de la vapeur, utilisée généralement pour fournir de l'électricité à l'usine. La récupération des poussières se fait à la base des bouilleurs, se poursuit dans les cyclones, puis dans les précipiteurs électrostatiques (et éventuellement dans des filtres à poche*).

Comme nous l'avons dit à propos de la métallurgie du cuivre, les contraintes de rejet du SO₂ vont dans le sens d'une amélioration de la récupération des poussières.

b. Réduction au "water-jacket"

Le plomb d'oeuvre renferme un certain nombre d'impuretés qui peuvent aller de quelques dizaines de g par t, jusqu'à quelques pourcents.

Ex. de composition	Cu 0,40%	Sn 0,03%
	As 0,35%	Bi 0,2%
	Sb 0,60%	Ag 0,1%

Mattes, speiss et scories sont évacués du four en même temps, la matte et le speiss se séparant des scories par décantation.

b.1 Scories

Les éléments principaux des scories sont des silicates, de fer et de chaux, elles contiennent aussi du Mn, de la

* sacs de tissu filtrant (laine ou plus récemment Orlon) qu'on nettoie périodiquement (généralement par secouage et arrêt ou inversion du courant gazeux) pour éviter le colmatage.

magnésie, et souvent une quantité de zinc non négligeable (17 à 18%) qui est généralement récupérée.

b.2 Matte

La matte est une association de sulfure CuS , FeS , PbS et contient souvent aussi de l'argent. Le Cu , Pb et Ag sont récupérés.

b.3 Speiss

Celui-ci est un arséniure de fer formé par l'action du fer sur les arséniures et les antimoniures résultant de la réduction des arséniates et des antimoniates.

Il retient éventuellement le Ni et le Co de la charge. Lorsque ces métaux sont en quantités suffisantes, le speiss peut être traité pour les récupérer.

Ex. de composition de speiss :

Pb 1,88% - Cu 3,17% - **As 25,4%** - Fe 54,6% - S 2,75% -
($\text{Ni}+\text{Co}$) 2,26% - Sb 4,80% - Ag 160 g/t.

Le speiss est alors grillé et l' As_2O_3 passe dans les fumées. Les produits grillés sont mélangés à la matte plombo-cuivreuse, puis ensuite fondus. Le fer est scorifié, les produits enrichis pouvant contenir jusqu'à 30-35% de Ni-Co .

Les fumées sortant du four de fusion entraînent des poussières riches en plomb, et des produits volatilisés.

Les fumées de la fusion contiennent environ Pb 60%, Zn 5%, S 10%, As 0,5% et renferment quelquefois une quantité importante de Cd .

Les poussières et les produits condensés sont retenus par

les appareils du type filtre à sac ou électrostatique.

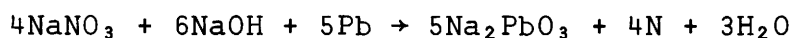
c. Affinage du plomb d'oeuvre

Cet affinage comporte généralement les phases suivantes :

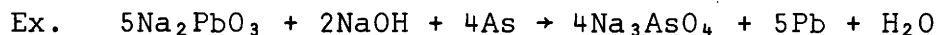
- . fonte (liquation),
- . écumage des crasses (sulfures et arséniures de fer, cuivre, nickel...),
- . rajout de soufre pour élimination du reste de cuivre par écumage.

L'affinage est ensuite terminé par oxydation par le nitrate de sodium qui est ajouté peu à peu à un bain de soude caustique en contact avec le Pb.

Il se forme du plombate de soude :



plombate qui oxyde successivement l'arsenic, l'étain et l'antimoine, en revenant à l'état plomb.



Cette opération s'effectue en maintenant la température aux environs de 360 à 380°C.

La soude fondue, saturée des sels des impuretés (au maximum d'oxydation) et qui contient encore 50% de soude libre est granulée dans l'eau puis filtrée. L'arséniat trisodique resté dissous dans l'eau alcaline chaude est transformé en arséniat tricalcique. Le gâteau d'arséniat de chaux est alors séparé.

Le produit granulé filtré de la première opération est repris par l'eau, le stanat de soude solubilisé est trans-

formé en stanate de chaux et séparé.

L'antimoine de soude insoluble est récupéré en dernier.

La soude est recyclée.

III - MÉTALLURGIE DU COBALT

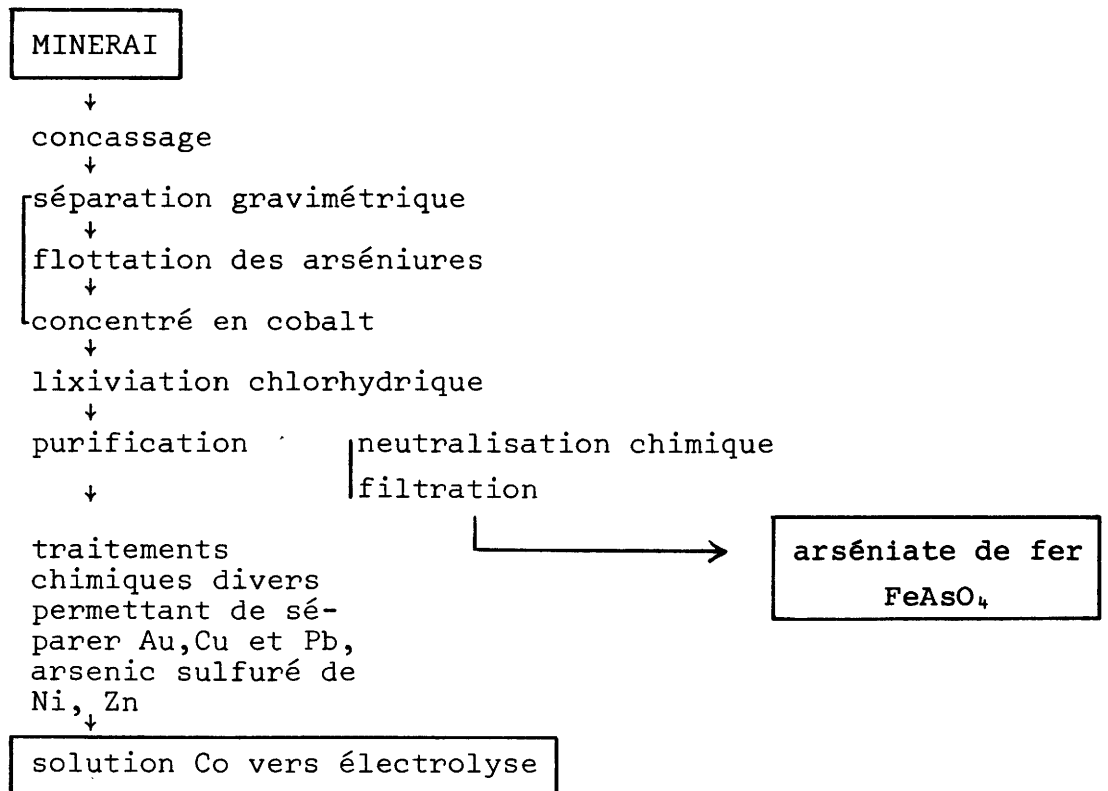
A titre de rappel nous donnerons ci-dessous les principaux stades de traitement du minerai exploité à Bou Azer au Maroc.

Ce minerai à quartz-calcite est très arsénié et se caractérise par des filons à sulfures et sulfo-arséniures.

Le cobalt est le principal élément exploité, mais Au, Cu, Pb, Ni, Zn, sont éventuellement aussi récupérés.

Le schéma III-1 rappelle les grands stades de traitement.

Figure III-1 GRANDS STADES DE TRAITEMENT DU MINERAI DE BOU-AZER (MAROC)



L'électrolyse se fait aux environs de pH 7 comme pour le nickel.

Par ailleurs, le Co contenu dans les purges d'électrolyte est récupéré par précipitation de l'hydroxyde.

IV - MÉTALLURGIE DE L'ANTIMOINE ET DU BISMUTH

4.1 ANTIMOINE

a. Métallurgie

En général, la stibine (Sb_2S_3), principal minerai d'antimoine se rencontre en association avec la galène, la pyrite et le mispickel.

Dans la tétrahédrite, composé complexe de pyrites de cuivre et de stibine, une partie du cuivre peut être remplacée par d'autres métaux, tandis qu'une partie de l'antimoine peut être remplacée par ou associée à l'arsenic.

Le schéma 4.1.a ci-après donne les principaux stades de traitement d'un minerai tout-venant (quartz à stibine dominante avec plus ou moins de mispickel et parfois du réalgar et du cinabre).

b. Affinage de l'antimoine

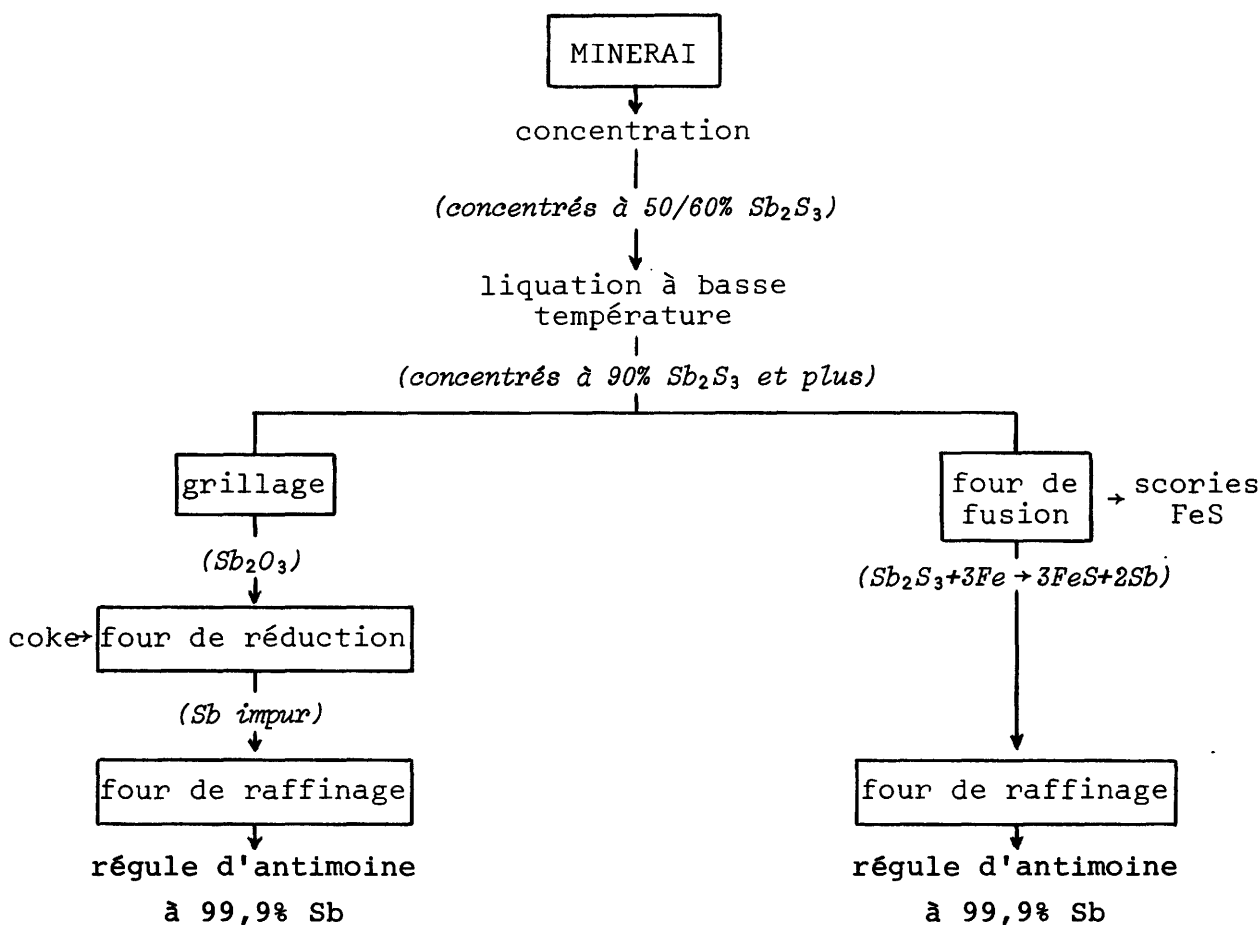
L'antimoine est fondu avec de la soude caustique, en quantités variables avec les quantités d'impuretés à éliminer.

On injecte de l'air dans le bain de métal et de soude. L'injection est réglée pour ne pas augmenter trop la teneur du métal.

L'arsenic passe à l'état d'arséniate.

Le fer et l'étain sont éliminés au cours de la même opération.

Figure 4.1.a PRINCIPAUX STADES DU TRAITEMENT D'UN MINERAI D'ANTI-MOINE



4.2 BISMUTH

Le bismuth peut être aussi raffiné (élimination de As, Sb, Pb...) par fusion en présence de soude et de carbonate de soude.

Le métal est d'abord fondu dans un creuset de fer ; quand la température atteint 300/400°C, on ajoute une quantité donnée de soude, puis de petites additions de Na_2CO_3 . Le plomb passe à l'état d'oxyde PbO .

L'arsenic et l'antimoine sont transformés en arséniate et antimoniate de soude.

A N N E X E 4

REVUE DES PRINCIPAUX COMPOSÉS
CHIMIQUES COURANTS DE L'ARSENIC

Famille	Formule	Nom	% As	Particularité
Sels d'acides alkyl ou arylarsoniques	Ex: $\begin{array}{c} \text{ONa} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{As} - \text{O} \\ \diagup \\ \text{ONa} \end{array}$	méthylarsonate disodique	37,5	solubilité: 43 g dans 100 g/ eau (à 25°C)
Acides arsiniques et sels correspondants	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{R}_2\text{As} - \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ $(\text{CH}_3)_2\text{As} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$	acide cacodylique	54,2	peu toxique
Arsines	RH_2As R_2HAS R_2AsAsR_2	Ex. triméthylarsine cacodyle		
Arsenic métal		brut, raffiné, de haute pureté.	99,9999	

A noter la correspondance avec le phosphore.

Famille	Formule	Nom	% As	Particularité
Composés oxydés				
Anhydride trivalent	As_2O_3	trioxyde	75,7	peu soluble dans l'eau
Acide correspondant	$As(OH)_3$	acide arsénieux		
Sels de cet acide	Ex: Na_2O, As_2O_3	arsénite de soude	57,6	soluble vert de Paris
Anhydride pentavalent	As_2O_5	aceto arsénite de cuivre	48,3	
Acide correspondant	H_3AsO_4	pentoxyde		
Sels de cet acide	Ex: $PbHASO_4$	acide arsénique	25,0	très peu soluble dans l'eau
	$[Ca_3(AsO_4)_2]_3 \cdot 4CaO$	arséniate de plomb	21,6	très peu soluble dans l'eau
	$Na_2H AsO_4 \cdot (12H_2O)$	arséniate calcique	21,2	soluble
		arséniate disodique		
Sulfures	As_4S_6	trisulfure		
Halogénures	Ex: $AsCl_3$	trichlorure		liquide
Hydrures	AsH_3	hydrogène arsénié		gaz très toxique (400 fois plus toxique que l'acide cacodylique)
Arséniures	As_2H_4	diarsine		
	Ex: $GaAs, InAs$	arséniures de gallium et d'indium		
Composés organiques				
Acide arsonique	$R As \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow O \\ \nearrow OH \end{matrix}$	Ex. acide méthylarsonique acide phénylarsonique		R = CH_3 R = C_6H_5

A N N E X E 5

.

RAPPEL DE LA CLASSIFICATION
RETENUE POUR LES
PRODUITS PHYTOSANITAIRES

.



I - GÉNÉRALITÉS

Du fait des progrès de la chimie de synthèse, le domaine des pesticides s'enrichit sans cesse de nouveaux produits qui tendent à une plus grande spécificité d'action d'où la nécessité d'une présentation structurée.

Parallèlement, une meilleure connaissance de l'action de ces divers produits a conduit à une codification (plus ou moins précise et restrictive selon les pays) tant pour la protection de l'espace ou du matériau visés que pour celle de l'homme, des animaux et de l'environnement.

Il en découle une réglementation qui impose son contrôle tant au niveau de la production (formulation du produit, teneur en résidus), qu'au niveau de la commercialisation et de l'utilisation.

A ce titre, certains composés arsenicaux ont disparu des index de produits phytosanitaires.

II - CLASSIFICATION

2.1 Insecticides et acaricides

- Traitement des parties aériennes,
- Traitement des semences,
- Traitement des sols,
- Traitement des locaux et denrées entreposées,
- Acaricides spécifiques,
- Lutte contre les fourmis.

2.2 Fongicides

- Traitement des parties aériennes,
- Traitement des semences,
- Traitement des sols,
- Traitement des locaux et denrées entreposées,
- Bactéricides.

2.3 Associations

2.4 Herbicides

- Désherbants sélectifs,
- Défanants,
- Débroussaillants,
- Désherbants totaux.

2.5 Nématicides

2.6 Attractifs et répulsifs

2.7 Rodenticides

2.8 Mollusquicides

2.9 Substances de croissance

2.10 Adjuvants, mouillants, produits divers

III - UTILISATIONS CLASSIQUES DES COMPOSÉS ARSENICAUX

3.1 En tant qu'insecticides

a. Arséniate de sodium (hydrosoluble)

Contre insectes et fourmis.

b. Arsenicaux dits "insolubles"

b.1 arsénite de cuivre

b.2 arséniate d'aluminium

b.3 arséniate de chaux

b.4 arséniate de plomb

Seuls l'arsénite de cuivre et l'arséniate de plomb (soit seuls soit combinés) ont une utilisation conséquente.

3.2 En tant que fongicides

a. Arsénite de sodium

b. Arsénite de calcium

c. Arsénite de plomb (plantations de café)

3.3 En tant qu'herbicides

a. Désherbants

a.1 Arsénite de sodium (vergers, céréales, hévéa)

a.2 Cacodylate de sodium (arboricide, pelouse et pâturages)

a.3 Dérivés de l'acide méthylarsonique

b. Défoliants

b.1 Acide cacodylique

b.2 Acide arsénique

3.4 Autres utilisations

a. Traitement des bois

a.1 Arsénite de sodium

a.2 Arséniates complexes (Cu, Cr, Zn)

b. Traitement anti-fouling

IV - UTILISATIONS ACTUELLES

4.1 Insecticides - Acaricides

a. Arsénite de sodium $\text{As}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$

Très toxique : tableau A, agit par ingestion. Classé comme insecticide-fongicide phytotoxique.

Firmes productrices : Ciba-Geigy, La Littorale, Prochim, Procida.

b. Diméthylarsinate de sodium AsO_2Na

Toxique : tableau C, agit par ingestion.

Firmes productrices : Pepero, Sovilo

4.2 Fongicides

Arsénite de sodium (cf. plus haut).

N.B.1 Les arséniates de plomb et de calcium sont maintenant interdits en France.

N.B.2 Pour plus de détail, "l'index des produits phytosanitaires" publié par l'Association de Coordination Technique Agricole (ACTA) pourra être utilement consulté (17).

A N N E X E 6

·

RAPPEL GÉNÉRAL DES DIVERSES
OPÉRATIONS ET ÉQUIPEMENTS UTILISÉS
POUR LA PURIFICATION DES EFFLUENTS
INDUSTRIELS

·

RECENSEMENT GÉNÉRAL DES
DIVERSES OPÉRATIONS UNITAIRES
UTILISÉES POUR LA PURIFICATION
DES EFFLUENTS (82)

- (1) Neutralisation
- (2) Oxydation et réduction chimiques
- (3) Sédimentation
- (4) Clarification
- (5) Filtration
- (6) Flottation
- (7) Echange d'ions
- (8) Lagunage
- (9) Désémulsion
- (10) Adsorption
- (11) Traitement biologique
- (12) Incinération directe
- (13) Concentration des boues
- (14) Tours de refroidissement
- (15) Dessalement

REVUE GÉNÉRALE DES ÉQUIPEMENTS
DESTINÉS À LA PURIFICATION DES GAZ
ET À L'ARRÊT DES PARTICULES (82)

(1) TYPES FILTRANTS

- a. Tissus*
- b. Matelas fibreux
- c. Lits fixes* ou dansants (adsorbours)

(2) PRECIPITATEURS (Electrostatiques)

- a. Secs - à plaques* ou à tubes
- b. Humides

(3) TYPES A INERTIE

- a. Chambres (chicanées)
- b. Cyclones* secs ou humides

(4) ABSORBEURS HUMIDES

- a. Tours*
- b. Laveurs rotatifs*

* Types d'appareillage les plus fréquents

A N N E X E 7

.

RAPPEL DE QUELQUES POINTS
DE LA LÉGISLATION FRANÇAISE EN
MATIÈRE DE PRODUITS PHYTOSANITAIRES



I - A LA COMMERCIALISATION

La vente des spécialités antiparasitaires n'est autorisée qu'après avis favorable du ministère de l'agriculture, suivant la loi d'homologation du 22 décembre 1972 modifiant celle du 2 novembre 1943. Cet avis peut revêtir soit une forme provisoire (autorisation provisoire de vente), soit un accord définitif (homologation).

En outre, certains pesticides constitués d'un produit chimique simple peuvent faire l'objet d'une norme (AFNOR) et être utilisés en agriculture dans les conditions fixées par un arrêté du ministre de l'agriculture et de ce fait, ne plus faire l'objet d'autorisation provisoire ou d'homologation.

Avant d'obtenir l'autorisation provisoire de vente, les fabricants de pesticides doivent fournir un dossier toxicologique. Ce dossier donne des informations précises sur la toxicité à long terme et à court terme du produit. L'étude du dossier est faite par la Commission des toxiques en agriculture.

Rappelons que pour les substances les plus toxiques (Tableau A), leur emploi est interdit en agriculture, sauf sous certaines conditions fixées par un arrêté ministériel de dérogation. Leur emballage porte obligatoirement une bande rouge orangée portant en caractères noirs le mot "Poison".

Les produits moins nocifs (Tableau C) sont reconnaissables par la présence sur l'emballage d'une bande verte portant en caractère noir le mot "Dangereux".

II - A LA DISTRIBUTION DES PESTICIDES

Elle est réglementée par le décret du 26 novembre 1956.

III - A L'UTILISATION

Les produits phytopharmaceutiques visés par la loi du 2 novembre 1943 doivent être appliqués dans les conditions prévues par l'arrêté du 1er juin 1971.

D'autre part, l'arrêté du 26 septembre 1965 fixe les conditions d'emplois en agriculture des substances vénéneuses.

Nota: la plupart des insecticides et même des pesticides ont en général une **action non négligeable sur les poissons**. Les risques en cours de traitement sont quasi inexistant (à part évidemment le cas des algicides), mais par contre ils sont très importants lorsque les emballages, les restes de bouillies, les eaux de rinçage du matériel parviennent dans une mare ou un cours d'eau. Cette pratique est strictement interdite, et des sanctions pénales sont prévues en France.

II - PROBLÈME DES RÉSIDUS DE TRAITEMENT DANS LES ALIMENTS

La réglementation française prévoit pour la protection du consommateur, un délai de carence entre la date du dernier traitement et celle de la récolte.

Le législateur a tenu d'autre part à ce que la protection du consommateur soit confirmée par la fixation de teneurs maximales en pesticides dans les denrées destinées à l'alimentation humaine ou animale (décret n° 71-644 du 30 juillet 1971).

Actuellement, la détermination des teneurs acceptables en résidus dans les aliments, fait l'objet de discussions au sein d'une commission spécialisée de la CCE.

A N N E X E 8

RAPPEL DE LA RÉGLEMENTATION FRANÇAISE
DES ACTIVITÉS INDUSTRIELLES CONCERNANT
L'ARSENIC ET LE REJET DES DÉCHETS ARSENICAUX

**RAPPEL DE LA RÉGLEMENTATION FRANÇAISE DES ACTIVITÉS INDUSTRIELLES
CONCERNANT L'ARSENIC ET LE REJET DES DÉCHETS ARSENICAUX***

La France dispose, depuis le XIXe siècle d'une législation concernant nombre d'activités industrielles, commerciales et artisanales créant des nuisances pour l'environnement. Cette législation résulte d'une loi du 19 décembre 1917 dite loi sur les établissements classés dangereux, insalubres et incommodes.

Au titre de cette réglementation, une nomenclature de nombreuses activités industrielles, commerciales et artisanales a été dressée. Certaines utilisations de l'arsenic se trouvent répertoriées sous les numéros suivants de cette nomenclature.

N°	Désignation des industries	Inconvénients	Classe	Rayon d'affichage	Date du 1er classement
12	Acide arsénieux (fabrication ou raffinage de l') par volatilisation et condensation	Emanations nuisibles accidentelles, poussières nocives pour le bétail	2		22.07.1911
13	Acide arsénique (fabrication de l') au moyen de l'anhydride arsénieux et de l'acide nitrique	Emanations nuisibles accidentelles, altération des eaux	2		21.12.1866
63	Arsenic (fabrication des sulfures d')	Emanations nuisibles accidentelles, altération des eaux	2		14.01.1815
64	Arséniates métalliques (fabrication des) quel que soit le procédé mis en oeuvre	Emanations nuisibles accidentelles, altération des eaux	2		31.12.1866
294	Minerais sulfurés ou arsenicaux (grillage des)				
	1° Quand il y a condensation des gaz et que les poussières sont recueillies	Fumées, poussières et émanations nuisibles accidentelles	2		14.01.1815
	2° Dans tous les autres cas	Fumées, poussières, émanations nuisibles	1	5	

* *Eléments fournis par le Centre de formation et de documentation sur l'environnement industriel - Paris.*

Cependant, il existe nombre d'industries qui utilisent ou rejettent de l'arsenic ou des déchets arsenicaux qui ne sont pas classés dans la nomenclature au titre arsenic, mais qui sont l'objet d'un classement de par leurs activités industrielles propres. C'est le cas des usines fabriquant entre autres du sulfure doré arsénié, des colorants de produits pharmaceutiques et d'insecticides, des peintures, des ateliers de traitement de surface des métaux, de la fabrication d'acétylène, de la fabrication d'acide chlorhydrique et d'autres activités non mentionnées dans cette étude.

En effet, l'arsenic, quelle que soit sa forme, est considéré comme faisant partie des métaux lourds et susceptibles dans certaines conditions de présenter une toxicité.

Dès lors, il sera l'objet d'une réglementation, soit directe (numéros de la nomenclature cités), soit indirecte (constituée par les dispositions prises dans le cadre de telle ou telle activité de fabrication, colorants par exemple).

Au niveau de la procédure, le Préfet du département concerné par l'installation industrielle (1ère ou 2ème classe), édictera dans un arrêté d'autorisation, les dispositions techniques devant être respectées par l'industriel pour qu'il n'ait pas de nuisances, ni de pollutions.

Si l'établissement est de 3ème classe, les prescriptions générales à respecter seront annexées au récépissé de déclaration, délivré par le Préfet.

REJET DES EAUX RESIDUAIRES

Dans le cadre des établissements classés seront appliquées les dispositions de la circulaire du 6 juin 1953 (J.O. du 20 juin 1953) relative aux rejets des eaux résiduaires par les établissements classés comme dangereux, insalubres et incommodes.

Cette circulaire fixe les conditions techniques à respecter, quant aux:

- conditions de rejet,
- modes de rejet,
- caractéristiques du rejet (pH neutralisé entre 5,5 et 8,5).

En plus de cette réglementation, de portée générale, certaines branches industrielles ont fait l'objet d'une réglementation complémentaire. Ainsi, l'industrie de traitement de surface des métaux qui, notamment rejettent des déchets arsenicaux, a fait l'objet d'une circulaire du 4 juillet 1972 (J.O. du 27 juillet 1972). Ce texte comporte les dispositions suivantes:

Titre I - Objectifs

- Prévention pollution de l'air,
- Prévention pollution des eaux superficielles,
- Prévention pollution des eaux souterraines,
- Prévention pollution eau de mer,
- Prévention du bruit.

Titre II - Ateliers nouveaux

Dispositions techniques concernant les nouvelles installations.

Titre III - Ateliers existants

Dispositions techniques devant être respectées par les installations existantes.

Actuellement, il n'y a pas, dans le domaine des déchets arsenicaux, d'autres réglementations spécifiques.

Parallèlement à la réglementation de la loi du 19 décembre 1917 sur les établissements classés, d'autres dispositions peuvent s'appliquer

tel l'article L.47 du Code de la Santé publique, le Code d'Administration communale, le règlement Sanitaire départemental (Art. 80), le Code Rural (Art. 434.I), Code Domaine Public Fluvial (Art. 28)... Ces différents textes prohibent les rejets présentant une toxicité.

Enfin, la loi du 16 décembre 1964 sur l'eau (J.O. du 18 décembre 1964; rectificatifs 15 janvier et 6 février 1965) a prévu, pour toutes les activités entraînant des conséquences sur l'eau, un régime juridique tendant à sa protection et qui s'ajoute aux dispositions qui viennent d'être indiquées. Ainsi, a été défini, pour toutes les activités susceptibles d'entraîner une altération ou une pollution des eaux (Art. 1 et 2), le principe général de l'autorisation de déversement dans les eaux superficielles, souterraines, et la mer dans les limites territoriales.

Le décret d'application prévu à l'article 6-1° de cette loi a été pris le 23 février 1973 (Décret 73.218 - 23 février 1973 portant application des articles 2 et 6-1° de la loi n° 64.1245 - décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution; J.O. du 2 mars 1973, rectificatif 7 avril 1973).

Ce décret fondamental, est divisé en plusieurs parties:

Titre I

Dispositions générales.

Titre II

Conditions techniques auxquelles sont subordonnées les autorisations.

Titre III

Délivrance des autorisations

Titre IV

Modification, régularisation et retrait des autorisations.

Les arrêtés d'application concernant ce texte ont paru le 13 mai 1975 (J.O. du 18 mai 1975).

- Le 1er arrêté fixe les conditions techniques auxquelles sont subordonnées les autorisations de déversement...
- Le 2ème arrêté précise les cas dans lesquels certains déversements, considérés comme "de nocivité négligeable", sont exemptés de l'autorisation,
- Le 3ème arrêté fixe certains seuils de pollution au-delà desquels l'autorisation devra être donnée sur l'avis de certains organismes régionaux et nationaux.

DEPOTS DE DECHETS

Ces dépôts sont réglementés d'une part par les dispositions de la loi du 19 décembre 1917 sur les établissements classés et d'autre part de l'article 1er du Décret 73.218 du 23 février 1973 précisées dans les arrêtés du 13 mai 1975 ainsi que dans d'autres réglementations, dispersées dans le Code Rural, le Code de l'Urbanisme, le Code de la Santé publique etc. Il manquait cependant, pour les déchets, une loi-cadre analogue à celles qui régissent la pollution de l'air et la pollution de l'eau.

Cette lacune a été comblée par la loi n° 75.633 du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux (J.O. du 16 juillet 1975).

Cette loi pose le principe de l'enlèvement obligatoire des déchets, leur élimination et la récupération des matériaux qu'ils contiennent.

Toutefois, les dispositions essentielles de cette loi ne sont pas encore en vigueur, les décrets d'application n'étant pas encore intervenus.

B I B L I O G R A P H I E



1. BERTRAND (Gabriel), 1903.- Recherches sur l'existence normale de l'arsenic dans l'organisme, in : *Résultats des campagnes scientifiques accomplies... par Albert Ier...* Fasc. 24, 30 p., fig.- Monaco, Impr. de Monaco.
2. ROUTHIER (Pierre), 1963.- Liste des minéraux principaux des divers métaux, in : *Les gisements métallifères, géologie et principes de recherche*, vol. 2, pp. 988-997.- Paris, Masson et Cie.
3. FISCHESSE (Raymond), 1955.- *Données des principales espèces minérales*.- Paris : J. & R. Sennac.- 683 p.
4. CABRI (L.J.), 1972.- The mineralogy of the platinum-group elements. *Minerals science and engineering, a review journal*, vol. 4, n° 4, pp. 3-29.
5. WALLDEN (Sven) & HILMER (Hans), 1974.- Arsen und Arsen-Verbindungen, in : *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4 ed., pp. 46-66.- S.l. Verlag Chemie.
6. LÅG (J.), 1974.- Soil selenium in relation to precipitation. *Ambio*, vol. 3, n° 6, pp. 237-238.
7. ONISHI (H.), 1969.- Arsenic, section 33. *Handbook of Geochemistry*, vol. 2/3.- Berlin : Springer Verlag.
8. SVERDRUP (H.U.), JOHNSON (M.W.) & FLEMING (R.H.), 1942.- Organisms and the composition of sea water, in : *The oceans, their physics, chemistry, and general biology*, pp. 228-266.- Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall, Inc.
9. SVERDRUP (H.U.), JOHNSON (M.W.) & FLEMING (R.H.), 1942.- chemistry of sea water, in : *The oceans, their physics, chemistry, and general biology*, pp. 165-227.- Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, Inc.
10. MARTIN (Dean F.), 1972.- Arsenic, in : *Marine chemistry*, vol. 1, pp. 289-293.- New York, Marcel Dekker, Inc.
11. PENROSE (W.R.), 1974.- Arsenic in the marine and aquatic environments : analysis, occurrence, and significance. *CRC Critical reviews in environmental control*, October 1974, pp. 465-482.
12. GOLDBERG (Edward D.), 1957.- Biogeochemistry of trace metals. In : *Treatise on marine ecology and paleo-ecology*, vol. 1, Ecology, pp. 345-357.- New York, Geological Society of America. (Memoir 67).
13. Arsenic, in : *Encyclopédie internationale des sciences et des techniques*, pp. 734-737.- Paris, Presses de la Cité, 1969-1974.
14. DOLIQUE (Roger), 1968.- *L'arsenic et ses composés*.- Paris, Presses universitaires de France.- 128 p.

15. LUH (Ming-Dean), BAKER (Robert A.) & HENLEY (Don E.), 1973.- Arsenic analysis and toxicity - a review. *The science of the total environment*, vol. 2, pp. 1-12.
16. *Arsenic development committee*.- Paris, Comité pour la promotion de l'arsenic, s.d.- 20 p.
17. *Index des produits phytosanitaires*.- Paris, Association de coordination technique agricole, 1974.- 336 p.
18. MAGNUSON (L.M.), VAUGH (T.C.), GALLE (O.K.) & al., 1970.- Arsenic in detergents : possible danger and pollution hazard. *Science*, vol. 168, n° 3929, pp. 389-390.
19. SITTING (M.), 1973.- Arsenic, in : *Pollutant removal handbook*, pp. 56-58.- Park Ridge, N.J. Noyes Data Corporation.
20. *Arsenic - World survey of production, consumption and prices with special reference to future trends*.- London, Roskill Information Services Ltd, 1973.- iv-89 p.
21. Prévention de la pollution marine d'origine tellurique. *Echos de Grande-Bretagne, supplément économique*, n° 541, 9 janvier 1975.
22. SANTANIELLO (Robert M.), 1971.- Water quality criteria and standards for industrial effluents, in : *Industrial pollution control handbook*, ed. Herbert F. Lund, pp. 4-23 - 4-40.- New York, McGraw Hill book co.
23. SCHROEDER (Henry A.), 1971.- *Pollution, profits and progress*.- Brattleboro, Vermont, The Stephen Greene Press.- 136 p.
24. MANCY (K.H.) & WEBER (W.J.), 1971.- *Analysis of industrial wastewaters*.- New York, Wiley-Interscience.- pp. 413-562.- (Reprinted from : *Treatise on analytical chemistry*, part III, vol. 2).
25. BARILLET (Francis), 1946.- Arsenic et composés, in : *La sécurité dans les laboratoires et les fabriques de produits chimiques minéraux*, fasc. 4, 3e partie : *Intoxications, incendies et explosions par agents chimiques*, pp. 428-443.- Paris, L'industrie chimique et le phosphate réunis.
26. WINELL (Margareta), 1975.- An international comparison of hygienic standards for chemicals in the work environment. *Ambio*, vol. 4, n° 1, pp. 34-36.
27. *Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man : some inorganic and organometallic compounds*, vol. 2 ... outcome of the meeting of 2 IARC working groups ... Lyon, 7 October and 29 November - 4 December 1972.- Lyon, International agency for research on cancer, 1973.- 181 p.

28. HILL (A.B.) & FANING (E.L.), 1948.- Studies in the incidence of cancer in a factory handling inorganic compounds of arsenic. I. Mortality experience in the factory. *British journal of industrial medicine*, vol. 5, n° 1, pp. 1-6.
29. PERRY (K.), BOWLER (R.G.), BUCKELL (H.M.) & al., 1948.- Studies in the incidence of cancer in a factory handling inorganic compounds of arsenic. II. Clinical and environmental investigations. *British journal of industrial medicine*, vol. 5, n° 1, pp. 6-15.
30. *Risques pour la santé du fait de l'environnement.*- Genève, Organisation mondiale de la santé, 1972.- 406 p.
31. OEHME (F.W.), 1972.- Mechanisms of heavy metal toxicities. *Clinical toxicology*, vol. 5, n° 2, pp. 151-167.
32. HALSTEAD (B.W.), 1972.- Toxicity of marine organisms caused by pollutants, in : *Marine pollution and sea life*, ed. M. Ruivo, pp. 584-594.- London, Fishing news (books) Ltd.
33. IDLER (D.R.), 1972.- Effects of pollutants on quality of marine products and effects on fishing, in : *Marine pollution and sea life*, ed. M. Ruivo, pp. 535-541.- London, Fishing news (books) Ltd.
34. *Baseline studies of pollutants in the marine environment and research recommendations : the IDOE baseline conference*, May 24-26, 1972, New York.- S.l., 1972.- xii-54 p.
35. *Long-term programme in environmental pollution control in Europe - The hazards to health of persistent substances in water : report on a Working group convened by the Regional office for Europe of the World Health Organization*, Helsinki, 10-14 April 1972.- Copenhagen, World Health Organization, Regional Office for Europe, 1973.- iii-17 p.
36. *Long-term programme in environmental pollution control in Europe - The hazards to health of persistent substances in water : Annexes to a report on a Working group convened by the Regional office for Europe of the World Health Organization. Technical documents on arsenic, cadmium, lead, manganese and mercury*, Helsinki, 10-14 April 1972.- Copenhagen, World Health Organization, Regional office for Europe, 1973.- iii-159 p.
37. DE GROOT (A.J.), 1971.- Occurrence and behaviour of heavy metals in river deltas, with special reference to the Rhine and Ems rivers. In : *North Sea Science*, NATO...Conference, 15-20 November 1971, pp. 308-325.- Cambridge, Mass., MIT Press.
38. *Utrikeshandel 1973 - Sveriges officiella statistik*, Stockholm, Statistiska, Centralbyrån, 1974.
39. *Minerals yearbook, 1971.*- Washington, D.C., Bureau of Mines, 1971

40. *Statistical summary of the mineral industry, world production exports and imports, 1967-1971 : arsenic.*- London, Her Majesty's Stationery Office, 1973.- pp. 30-33.- (Institute of geological sciences, Mineral resources division).
41. *Commodity year book 1974 : arsenic* : New York N.Y., Commodity research bureau, Inc. 1974.- p. 59.
42. *Non-ferrous metal works of the world 2nd ed.*- London, Metal bulletin books, Ltd. 1974.- 1013 p.
43. VINOGRADOV (A.P.), 1953.- *The elementary chemical composition of marine organisms.*- New Haven : Sears Foundation for marine research. xiv-649 p.- (Memoir, 2).
44. RILEY (J.P.) & SEGAR (D.A.), 1970.- The distribution of major and some minor elements in marine animals. I. Echinoderms and coelenterates. *Journal of the marine biological association of the United Kingdom*, vol. 50, n° 3, pp. 721-730.
45. SEGAR (D.A.), COLLINS (J.D.) & RILEY (J.P.), 1971.- The distribution of the major and some minor elements in marine animals. II. Molluscs. *Journal of the marine biological association of the United Kingdom*, vol. 51, n° 1, pp. 131-136.
46. LUNDE (Gulbrand), 1969.- Water soluble arseno-organic compounds in marine fishes. *Nature*, vol. 224, n° 5314, pp. 186-187.
47. PRINGLE (B.H.), HISSONG (D.E.), KATZ (E.L.) & al., 1968.- Trace metal accumulation by estuarine molluscs. *Journal of the sanitary engineering division, Proceedings of the American society of civil engineers*, vol. 94, pp. 455-475.
48. YOUNG (E.G.) & LANGILLE (W.M.), 1958.- The occurrence of inorganic elements in marine algae of the Atlantic provinces of Canada. *Canadian journal of botany*, vol. 36, pp. 301-310.
49. LEATHERLAND (T.M.), BURTON (J.D.), CULKIN (F.) & al., 1973.- Concentrations of some trace metals in pelagic organisms and of mercury in Northeast Atlantic Ocean water. *Deep-Sea Research*, vol. 20, n° 8, pp. 679-685.
50. CRAIG (Sally), 1967.- Toxic ions in bivalves. *Journal of the American osteopathic association*, vol. 66, pp. 1000-1002.
51. COX (Charles R.), 1967.- *Techniques et contrôle du traitement des eaux.*- Genève, Organisation mondiale de la santé.- 429 p., ill.
52. *Méthode générale de dosage de l'arsenic - méthode photométrique au diéthylthiocarbamate d'argent.* Norme internationale ISO.- Genève, I.S.O., 1973.- 20 p.
53. GORSUCH (T.T.), 1959.- Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials. *Analyst*, vol. 84, pp. 135-173.

54. FUKAI (Rinnosuke) & MEINKE (W. Wayne), 1962.- Activation analyses of vanadium, arsenic, molybdenum, tungsten, rhenium and gold in marine organisms. *Limnology and oceanography*, vol. 7, n° 2, pp. 186-200.
55. GAFFORD (R.D.), 1972.- Automation of monitoring equipment for marine pollution studies, in : *Marine pollution and sea life*, ed. M. Ruivo, pp. 491-500.- London, Fishing news (books) Ltd.
56. SOMERS (E.) & SMITH (D.M.), 1971.- Source and occurrence of environmental contaminants. *Food and cosmetics toxicology*, vol. 9, n° 2, pp. 185-193.
57. (Résumé des réponses au questionnaire sur les pratiques en usage concernant certains pesticides) - Paris, Organisation européenne et méditerranéenne pour la protection des plantes, s.d.- 69 p.
58. SCHROEDER (Henry A.) & BALASSA (Joseph J.), 1966.- Abnormal trace metals in man : arsenic. *Journal of chronic disease*, vol. 19, n° 1, pp. 85-106.
59. LUNDE (Gulbrand), 1972.- Analysis of arsenic and bromine in marine and terrestrial oils. *Journal of the American oil chemists' society*, vol. 49, pp. 44-47.
60. GESAMP - Rapport sur la sixième session, supplément : liste des substances nocives, texte provisoire.- S.l., 1974.- 51 p.
Arsenic : pp. 6-8, 49-51.
61. BOSTRÖM (K.), JOENSUU (O.), KREAMER (T.) & al., 1974.- New finds of exhalative deposits on the East Pacific rise. *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, vol. 96, pp. 53-60.
62. BOSTRÖM (K.) & VALDES (S.), 1969.- Arsenic in ocean floors. *Lithos*, vol. 2, pp. 351-360.
63. TREILHARD (Donald G.), 1973.- Copper : state of the art. *Chemical engineering*, vol. 80, n° 9, pp. P-Z.
64. CARDOT (René), 1956.- Métallurgie du cuivre. *Techniques de l'ingénieur*, M 8, M 2250, 24 p.
65. LEFERRER (Ferdinand), 1956.- Métallurgie du plomb. *Techniques de l'ingénieur*, M 8, M 2260, 16 p.
66. GRUNBERG (Romain), 1956.- Métallurgie du zinc. *Techniques de l'ingénieur*, M 8, M 2270, 20 p.
67. ROQUES (Emile), 1956.- Métallurgie de l'or. *Techniques de l'ingénieur*, M 8, M 2280, 11 p.
68. ROQUES (Emile), 1956.- Métallurgie de l'argent. *Techniques de l'ingénieur*, M 8, M 2290, 9 p.

69. LAMY (Léon), GIROUX (André) & GALLON (Georges), 1956.- Métallurgie de l'étain. *Techniques de l'ingénieur*, M 8, M 2300, 15+6 p.
70. LISTRAT (Jean), 1956, 1965.- Métallurgie de l'antimoine. *Techniques de l'ingénieur*, M 8, M 2310, 1+7 p.
71. ROQUES (Emile), 1956.- Métallurgie du bismuth. *Techniques de l'ingénieur*, M 8, M 2330, 6 p.
72. BOUQUIAUX (J.), 1973.- *Non-organic micro-pollutants of the environment*, vol. 1.: Listing of the results transmitted by the delegates (Arsenic).- (Bruxelles, Commission des Communautés européennes).- (17 p.)- (Non publié).
73. LUNDE (Gulbrand), 1967.- Activation analysis of bromine, iodine, and arsenic in oils from fishes, whales, phyto- and zooplankton of marine and limnetic biotopes. *Internationale Revue der gesamte Hydrobiologie*, vol. 25, n° 2, pp. 265-279.
74. LUNDE (Gulbrand), 1970.- Analysis of arsenic and selenium in marine raw materials. *Journal of the science of food and agriculture*, vol. 21, pp. 242-247.
75. LUNDE (Gulbrand), 1972.- The analysis of arsenic in the lipid phase from marine and limnetic algae. *Acta chemica Scandinavica*, vol. 26, n° 7, pp. 2642-2644.
76. BOHN (Arne), 1975.- Arsenic in marine organisms from West Greenland. *Marine pollution bulletin*, vol. 6, n° 6, pp. 87-89.
77. Arsenic, in : *Encyclopedia of chemical technology*, ed. by Kirk-Othmer, 2nd ed., vol. 2, pp. 711-733.- New York, London, Inter-science, 1963.
78. LAVAUX (James), 1932.- Arsenic, in : *Traité de chimie minérale*, publ. sous la dir. de Paul Pascal, t. 3, pp. 529-660.- Paris, Masson & Cie Ed.
79. WOOLSON (E.A.), 1975.- Bioaccumulation of arsenicals. *ACS Symposium series, 7 : Arsenical pesticides*, pp. 97-107.- Washington, D.C., American chemical society.
80. Battery manufacturers specifications for grid metal, in : *Grid metal manual*, p. 12.- S.I., IBMA, 1973.
81. ALMQVIST (Ebbe), 1974.- An analysis of global air pollution. *Ambio*, vol. 3, n° 5, pp. 161-167.
82. LUND (Herbert F.), 1971.- *Industrial pollution control handbook*.- New York, McGraw-Hill Book Co.- xxvi-862 p.
83. SULLIVAN (R.J.), 1969.- *Air pollution aspects of arsenic and its compounds*.- Springfield, Va., National technical information service. cité dans : SITTIG (Marshall), 1973.- *Pollutant removal handbook*.- Park Ridge, N.J., Noyes data corporation.

84. PATTERSON (J.W.) & MINEAR (R.A.), 1973.- Treatment technology for arsenic. In : *Wastewater treatment technology*, 2nd ed., pp. 1-13.- Chicago, Ill., Illinois institute for environmental quality.
85. NILSSON (Rolf), 1971.- Removal of metal by chemical treatment of municipal waste waters. *Water research*, vol. 5, pp. 51-60.
86. CRECELIUS (Eric A.), BOTHNER (Michael H.) & CARPENTER (Roy), 1975.- Geochemistries of arsenic, antimony, mercury and related elements in sediments of Puget Sound. *Environmental science & technology*, vol. 9, n° 4, pp. 325-333.
87. DAHLGREN (Sven-Eric), 1975.- Some practical implications from recent research on the fixation of CCA preservatives. [Document prepared for] *The International research group on wood preservation, working group III : Preservatives and methods of treatment*, 10 p.- (Document n° IRG/WP/358)
88. REINE, in : LOFOTEN, cité dans : LUNDE (Gulbrand), 1974.- *The analysis and characterisation of trace elements (in particular bromine, selenium and arsenic) in marine organisms*.- Blinder, Oslo, Central Institute for industrial research.
89. ROUVIER (Jean), 1970.- *Pollution de l'eau et de l'air*.- Paris, Ministère de la santé publique et de la sécurité sociale.- 17 p.
90. *Dosage de l'arsenic - Méthode photométrique au diéthylldithiocarbamate d'argent*. Norme française homologuée.- Paris, Association française de normalisation, 1969.- 5 p., ill.- (NF T 20-054)
91. SCHACKMANN (Heinrich), 1954.- Die Bedeutung von Schwefelkiesabbränden für die Eisenindustrie. *Stahl u. Eisen*, vol. 74, n° 23, pp. 1468-1473.
92. COLOMBO (U.P.), SIRONI (G.), HEATH (T.) & al., 1965.- Fluosolids reduction of hematite at Montecatini. Preprint : *Annual meeting of the American institute of mining, metallurgical and petroleum engineers, Inc.*, Chicago, Ill., February 14-18, 1975.- 27 p.
93. Montedison chlorination process removes and recovers non-ferrous metals and arsenic. *Sulphur*, n° 106, 1973, pp. 52-57.
94. COLOMBO (U.), MARIANI (L.), SIRONI (G.) & al., 1972.- Non ferrous metals removal and recovery from pyrite calcines by chlorination : the Montedison process. Paper presented at *the Scientific conference...* Kosice University (Czechoslovakia), September 20-22, 1972.- 15 p., ill.
95. LUNDE (Gulbrand) & STEINNES (Eiliv), 1975.- Presence of lipid-soluble chlorinated hydrocarbons in marine oils. *Environmental science & technology*, vol. 9, n° 2, pp. 155-157.
96. FROST (Douglas V.), 1975.- Is selenium depletion the answer to the 'arsenic cancer' mystery? *Feedstuffs*, April 7, 1975, 6 p.
97. LUNDE (Gulbrand) & GETHER (Jørgen), 1975.- The sum of chlorinated and of brominated non-polar hydrocarbons in water. *Bulletin of environmental contamination & toxicology*, not yet published, 7 p.

98. SKRIPACH (T.), KAGAN (V.), ROMANOV (M.) & al., 1970.- Removal of fluorine and arsenic from the wastewater of the rare-earth industry. [Paper presented at] *5th international water pollution research conference*, San Francisco, July 26-August 1, 1970.- 7 p.
99. LIPPERT (K.K.), PIETSCH (H.B.), ROEDER (A.) & al., 1969.- Recovery of non-ferrous metal impurities from iron ore pellets by chlorination (CV or LDK process). [Reprinted from] *Transactions/Section C of the Institution of mining and metallurgy*, vol. 78.- 11 p.
100. BERG (A.), 1968.- *Abröstung von arsenarmen und arsenhaltigen Schwefelkiesen und anderen sulfidischen Erzen nach verschiedenen Verfahren, vorzugsweise im Wirbelschichtofen*. gehalten... am 3 mai 1968 in der Versuchs-Anlage der Lurgi Gesellschaften anlässlich der Erfahrungsaustausches mit Herren der Farbwerke Hoechst, A.G., Frankfurt/Main-Höchst.- 31 p.- (Non publié)
101. *Rösttechnik*.- Frankfurt am Main, Lurgi Gesellschaften, 1970.- 26 p., ill.- (Lurgi Handbuch 9)
102. *Purification of industrial gases, waste gases and exhaust air by absorption, adsorption and catalysis*.- Frankfurt am Main, Lurgi Gesellschaften, 1970.- 42 p., ill.- (Lurgi Manual 3)
103. GRENIER-SARGOS (Aline), 1973.- *Tous les problèmes juridiques des pollutions et nuisances industrielles*.- Paris, J. Delmas.- 205 p.- (Ce qu'il faut savoir)
104. *Inventaire du degré de pollution des eaux superficielles : rivières et canaux - Campagne 1971 : rapport général*.- Paris : La Documentation française, 1973.- 152 p.: ill.- (Environnement)

LISTE DES PERSONNES
AYANT CONTRIBUÉ À L'ÉTUDE ENTREPRISE

LISTE DES PERSONNES
AYANT CONTRIBUÉ À L'ÉTUDE ENTREPRISE

ASSOCIATION EUROPEENNE OCEANIQUE (EUROCEAN)

M. Jacques CONSTANS
Directeur Général adjoint d'EUROCEAN

Secrétariat d'EUROCEAN

M. Jean BENOIT

Conseiller scientifique

Dr. Claude MILLET

Expert en pharmaco-
toxicologie marine

COMITE DE LECTURE D'EUROCEAN

Dr. R. BATTAIN
Conseiller en chimie industrielle

Technital s.p.a.
Italie

M. M. BLOMKVIST
Directeur de recherche

Boliden a.b.
Suède

M. P. DOBBELMANN
*Département Développement des
marchés*

Akzo n.v.
Pays-Bas

Dr. R. FOX
*Directeur adjoint, Département
écologie, Siteco s.p.a.*

Fiat s.p.a.
Italie

Dr. D.J. KROON
*Département recherches sur
l'environnement*

Philips Gloeilampen-
fabrieken n.v.
Pays-Bas

M. G. OLGARD
Vice-Président, Incentive a.b.

Skandinaviska Enskilda
Banken
Suède

BUREAUX DE VENTE

Les documents publiés par la Commission des Communautés européennes sont vendus par l'Office des publications officielles aux adresses ci-après et au prix indiqué en dernière page de couverture. Lors de la commande, bien indiquer la référence exacte et le titre du document.

BELGIQUE — BELGIË

Moniteur belge — Belgisch Staatsblad
Rue de Louvain, 40-42 — Leuvenseweg 40-42
1000 Bruxelles — 1000 Brussel. — Tél. 512 00 26
CCP 000-2005502-27 — Postrekening 000-2005502-27
Sous-dépôt — Agentschap
Librairie européenne — Europese Boekhandel
Rue de la Loi, 244 — Wetstraat 244
1049 Bruxelles — 1049 Brussel

DANMARK

J.H. Schultz — Boghandel
Montergade 19
1116 København K — Tel. 14 11 95

DEUTSCHLAND (BR)

Verlag Bundesanzeiger
5 Köln 1 - Breite Straße
Postfach 108 006 — Tel. (0221) 21 03 48
(Fernschreiber: Anzeiger Bonn 08 882 595)
Postscheckkonto 834 00 Köln

FRANCE

*Service de vente en France des publications
des Communautés européennes — Journal officiel*
26, rue Desaix — 75 732 Paris - Cedex 15
Tél. (1) 578 61 39 — CCP Paris 23-96

IRELAND

Stationery Office — The Controller
Beggar's Bush — Dublin 4
Tel. 76 54 01

ITALIA

Libreria dello Stato
Piazza G. Verdi 10
00198 Roma — Tel. (6) 85 08
CCP 1/2640

Agenzie

00187 Roma	— Via del Tritone 61/A e 61/B
00187 Roma	— Via XX Settembre (Palazzo Ministero delle finanze)
20121 Milano	— Galleria Vittorio Emanuele 3
80121 Napoli	— Via Chiaia 5
50129 Firenze	— Via Cavour 46/R
16121 Genova	— Via XII Ottobre 172
40125 Bologna	— Strada Maggiore 23/A

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

*Office des publications officielles
des Communautés européennes*
Boîte postale 1003 — Luxembourg
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/300

NEDERLAND

Staatsdrukkerij- en -uitgeverijbedrijf
Christoffel Plantijnstraat, 's-Gravenhage
Tel. (070) 81 45 11 — Postgiro 42 53 00

UNITED KINGDOM

H.M. Stationery Office
P.O. Box 569
London S.E. 1 9 N H — Tel. 01-928 6977, ext. 365

UNITED STATES OF AMERICA

European Community Information Service
2100 M Street, N.W. — Suite 707
Washington, D.C. 20 037 — Tel. 296 51 31

SCHWEIZ — SUISSE — SVIZZERA

Librairie Payot
6, rue Grenus — 1211 Genève
CCP 12-236 Genève — Tél. 31 89 50

SVERIGE

Librairie C.E. Fritze
2, Fredsgatan — Stockholm 16
Post Giro 193 — Bank Giro 73/4015

ESPAÑA

Libreria Mundi-Prensa
Castelló 37 — Madrid 1
Tel. 275 46 55

AUTRES PAYS

*Office des publications officielles
des Communautés européennes*
Boîte postale 1003 — Luxembourg
Tél. 49 00 81 — CCP 191-90
Compte courant bancaire : BIL 8-109/6003/300

Tous les rapports scientifiques et techniques publiés par la Commission des Communautés européennes sont signalés dans le périodique mensuel «**euro-abstracts**». Pour souscrire un abonnement (1 an : FB 1 025,—) prière d'écrire à l'adresse indiquée ci-dessous.

PRICE : FB 200,— DKr 31,50 DM 13,50 FF 24,— Lit 3650,— Fl 13,80 £ 2,40 \$ 5,80