Ineris-21-180783-08802-v3.0

30/08/2021

Facteurs d'influence de la bioaccessibilité orale de métaux et métalloïdes dans les sols

Etat de l'art - Caractérisation des propriétés physico-chimiques des sols

GEODERIS
L'expert public pour les risques liés à l'après-mine

INERIS
maîtriser le risque
pour un développement durable

PRÉAMBULE

Le présent document a été établi sur la base des informations transmises à l'Ineris. La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations fournies.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du présent document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La prestation ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser le document après cette date.

L'établissement du présent document et la prestation associée sont réalisés dans le cadre d'une obligation de moyens.

Au vu de la mission qui incombe à l'Ineris au titre de l'article R131-36 du Code de l'environnement, celui-ci n'est pas décideur. Ainsi, les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre de cette prestation ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur. Par conséquent la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du présent document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour toute utilisation du document en dehors de son objet.

En cas de contradiction entre les conditions générales de vente et les stipulations du présent préambule, les stipulations du présent préambule prévalent sur les stipulations des conditions générales de vente.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Sites et Territoires

Rédaction : Corinne HULOT

Vérification : Nathalie VELLY

Approbation : Document approuvé le 30/08/2021 par Martine RAMEL

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Arnaud PAPIN, Julien CAUDEVILLE (Ineris) et Philippe Baranger (GEODERIS)

Table des matières

1 Contexte général et objectifs ... 12
2 Contexte dans la gestion des sites et sols pollués ... 14
3 Etat de l'art ... 14
3.1 Rappels de quelques notions sur la bioaccessibilité orale ... 14
3.2 Facteurs d'influence de la biodisponibilité et bioaccessibilité ... 15
3.2.1 Introduction ... 15
3.2.2 Comportements dans les sols de l'arsenic, du cadmium, du plomb et de l'antimoine ... 15
3.2.3 Propriétés physico-chimiques des sols ... 16
3.2.4 Spéciation ... 16
3.2.5 Synthèse issue de la littérature sur les principaux facteurs d'influence ... 18
3.2.6 Modèles de prédiction des bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales à partir de paramètres physico-chimiques des sols ... 19
4 Matériels et méthodes ... 22
4.1 Présentation des sites d'étude ... 22
4.2 Echantillonnage des sols ... 22
4.3 Caractérisations des sols, protocoles analytiques ... 23
4.3.1 Analyses physico-chimiques des sols ... 23
4.3.2 Mesures de la spéciation ... 25
4.3.3 Analyses biologiques : bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales ... 27
4.3.4 Analyses granulométriques ... 28
4.3.5 Mesures par diffraction des rayons X en roche totale ... 28
4.4 Interprétation des données, approches statistiques ... 29
5 Résultats et discussion ... 30
5.1 Concentrations en As, Cd, Pb et Sb dans les sols ... 30
5.1.1 Arsenic ... 31
5.1.2 Cadmium ... 33
5.1.3 Plomb ... 35
5.1.4 Antimoine ... 37
5.2 Caractéristiques physico-chimiques des sols ... 38
5.2.1 Texture des sols ... 39
5.2.2 Teneurs en matière organique ... 40
5.2.3 Teneurs en calcaire ($CaCO_3$) total ... 41
5.2.4 Teneurs en Si libre, Al libre, Fe libre, Al total et Fe total ... 42
5.2.5 Teneurs en phosphore (P_2O_5) assimilable ... 43
5.2.6 Teneurs en chlorures ... 43
5.2.7 Teneurs en sulfures ... 44
5.2.8 pH ... 45
5.3 Spéciation ... 52
5.3.1 Phases minéralogiques ... 52
5.3.2 Distribution de l'arsenic, du cadmium et du plomb dans les phases porteuses du sol – extraction séquentielle ... 57
5.3.3 Formes chimiques de l'Arsenic ... 67

5.4 Bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales 69
5.4.1 Arsenic 69
5.4.2 Cadmium 72
5.4.3 Plomb 75
5.4.4 Antimoine 78
5.4.5 Conclusions sur les caractérisations des bioaccessibilités 80
6 Liens entre bioaccessibilité et spéciation 81
7 Facteurs d'influence sur les bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales – Approches statistiques 87
7.1 Coefficients de corrélation de Pearson et de Spearman 87
7.1.1 Arsenic 88
7.1.2 Cadmium 93
7.1.3 Plomb 98
7.1.4 Conclusions 103
7.2 Analyse en composantes principales 105
7.3 Modèles de prédiction des bioaccessibilités avec des paramètres physico-chimiques des sols 106
7.3.1 Régression linéaire simple 106
7.3.2 Régression linéaire multiple 110
7.3.3 Modèles de prédiction issus de la littérature 114
8 Tests préliminaires de modélisations géochimiques appliquées aux tests UBM 133
8.1 Préambule 133
8.2 Contexte 133
8.3 Modélisation 133
8.4 Résultats et discussion 133
8.5 Conclusions 137
9 Intégration de la bioaccessibilité dans les évaluations des risques sanitaires 137
9.1 Modalités de mise en œuvre 137
9.2 Exemple de prise en compte de la bioaccessibilité en évaluation des risques 140
9.3 Conclusion sur la prise en compte de la bioaccessibilité dans les évaluations de risques sanitaires 142
10 Conclusions et perspectives 143
11 Références 148
12 Glossaire (acronymes et abréviations) 155
13 Liste des annexes 157

Liste des figures

Figure 1 : Schéma des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité en cas d'ingestion d'une matrice contaminée (source : adapté de Caboche (2009), RECORD (2011), Pelfrêne (2016) et InVS-Ineris (2012) 15
Figure 2 : Diagramme schématisant comment les espèces de Pb, la taille des particules et les morphologies affectent la biodisponibilité de ce métal (Ruby et al., 1999) 17
Figure 3 : Illustration schématique des étapes du test in vitro UBM 28
Figure 4 : Paramètres statistiques des concentrations en As total dans les sols pour les sites S-1, S-2, S-3, S-5 à historique minier et S-4 à historique industriel 31
Figure 5 : Paramètres statistiques des concentrations en Cd total dans les sols pour les sites S-1, S-2, S-5 à historique minier et S-4 à historique industriel 33
Figure 6 : Paramètres statistiques des concentrations en Pb total dans les sols pour les sites S-1, S-2, S-5 à historique minier et S-4 à historique industriel 35
Figure 7 : Paramètres statistiques des concentrations en Sb total dans les sols pour les sites S-1, S-2, S-5 à historique minier 37
Figure 8 : Distribution statistique de différentes fractions granulométriques des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3) 39
Figure 9 : Triangle des textures d'un sol 39
Figure 10 : Distribution statistique de la teneur en matière organique des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4) 40
Figure 11 : Distribution statistique des teneurs en calcaire total des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4) 41
Figure 12 : Distribution statistique des teneurs en Si libre, Al libre, Fe libre, Al total, Fe total des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4) 42
Figure 13 : Distribution statistique des teneurs en chlorures des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4) 43
Figure 14 : Distribution statistique de teneurs en sulfures des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4) 44
Figure 15 : Distribution statistique des pH des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4 45
Figure 16 : Distribution statistique de la fraction argileuse (phyllosilicates) des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4) 52
Figure 17 : Distribution des fractions d'arsenic extraites par les différentes phases d'extraction séquentielle 62
Figure 18 : Fraction d'arsenic extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle 62
Figure 19 : Distribution des fractions de cadmium extraites par les différentes phases d'extraction séquentielle 64
Figure 20 : Fraction de cadmium extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle 64
Figure 21 : Distribution des fractions de plomb extraites par les différentes phases d'extraction séquentielle 66
Figure 22 : Fraction de plomb extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle 66
Figure 23 : Répartition des différentes formes chimiques de l'arsenic exprimées en pourcentage par rapport à l'arsenic total 68
Figure 24 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour l'As pour les sites S-1, S-2, S-3, S-5 (historique minier) et S-4 (historique industriel) 70
Figure 25 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour l'As pour les sites S-1, S-3, S-5 (historique minier) et S-4 (historique industriel) en fonction des occupations 70
Figure 26 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour le Cd pour les sites S-1, S-2, S-5 (historique minier), et S-4 (historique industriel), tous types et occupations des sols 73
Figure 27 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour le Cd pour les sites S-1 et S-5 (historique minier) et le site S-4 (historique industriel) en fonction des occupations 73
Figure 28 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour le Pb pour les sites S-1, S-2, S-5 (historique minier) et S-4 (historique industriel), tous types et occupations des sols 76

Figure 29 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour le Pb pour les sites S-1 et S-5 (historique minier) et S-4 (historique industriel) en fonction des occupations des sols 76
Figure 30 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour l'Sb 78
Figure 31 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour l'Sb pour les sites S-1, S-3 et S-5 (historique minier) en fonction des occupations des sols..... 79
Figure 32 : Fraction d'arsenic extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle et bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales 84
Figure 33 : Fraction de cadmium extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle et bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales 85
Figure 34 : Fraction de plomb extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle et bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales 86
Figure 35 : ACP sur l'ensemble des échantillons..... 105
Figure 36 : Corrélations entre les concentrations bioaccessibles gastriques/gastro-intestinales et les concentrations totales mesurées dans les sols (mg/kg) pour As, Cd et Pb..... 109
Figure 37 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées versus modélisées pour l'As, le Cd et le Pb..... 113
Figure 38 : Concentrations bioaccessibles gastriques du plomb mesurées versus modélisées pour les sites S-1, S-2, S-4 115
Figure 39 : Concentrations bioaccessibles gastriques du plomb mesurées et modélisées (mg/kg) avec l'équation de Pelfrêne (2016) pour les sites S-1, S-2, S-4 117
Figure 40 : Concentrations bioaccessibles gastro-intestinales du plomb mesurées et modélisées (mg/kg) avec l'équation de Pelfrêne (2016) pour les sites S-1, S-2, S-4 118
Figure 41 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales du plomb mesurées et modélisées (mg/kg) pour le site S-1 120
Figure 42 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales du cadmium mesurées versus modélisées..... 121
Figure 43 : Concentrations bioaccessibles gastriques du cadmium mesurées et modélisées avec l'équation de Pelfrêne (2016) (mg/kg) pour les sites S-1, S-2, S-4..... 123
Figure 44 : Concentrations bioaccessibles gastro-intestinales du cadmium mesurées et modélisées avec l'équation de Pelfrêne (2016) (mg/kg) pour les sites S-1, S-2, S-4 124
Figure 45 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales du cadmium mesurées et modélisées (mg/kg) pour le site S-1 125
Figure 46 : Concentrations bioaccessibles gastro-intestinales du cadmium mesurées versus modélisées 126
Figure 47 : Concentrations bioaccessibles gastriques de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) avec l'équation de Juhasz et al. (2007a) pour les sites S-1, S-2, S-3, S-4 127
Figure 48 : Concentrations bioaccessibles gastriques de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) pour les sites S-1 et S-2 129
Figure 49 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) pour le site S-1 132
Figure 50 : Evolutions des teneurs en Pb restant en solution suite au test relatif à la phase gastrique en fonction des teneurs en Pb initialement contenu dans la phase solide 136
Figure 51 : Valeurs des QD et ERI calculées pour l'enfant en prenant en compte les concentrations totales et les concentrations bioaccessibles mesurées dans les sols 141

Liste des tableaux

Tableau 1 : Influence de l'historique de la contamination et de certains paramètres physico-chimiques du sol sur la biodisponibilité orale des métaux et métalloïdes (source : adapté de Caboche (2009), complété avec US DoD (2003), Santé Canada (2017))..... 18
Tableau 2 : Principaux modèles de prédiction de la bioaccessibilité de l'arsenic obtenue à partir des paramètres physico-chimiques du sol (source Caboche, 2009) 19
Tableau 3 : Relations entre les concentrations bioaccessibles de Cd, Pb et Zn (mg/kg) et des paramètres du sol données par des régressions multiples pas à pas, avec un niveau de significativité p < 0,0001(source : Pelfrêne, 2016)..... 20

Tableau 4 : Relations entre les concentrations bioaccessibles de Cd, Pb et Zn (mg/kg) et les fractions des extractions séquentielles (mg/kg) (source : Pelfrêne, 2016) 21
Tableau 5 : Relations entre les concentrations bioaccessibles de l'As, du Cd et du Pb (mg/kg) et des paramètres physico-chimiques du sol, avec n=30 (source : Louzon *et al*., 2020) 21
Tableau 6 : Synthèse des protocoles et normes des analyses physico-chimiques 23
Tableau 7 : Incertitudes analytiques du laboratoire de l'INRAE 24
Tableau 8 : Incertitudes analytiques du laboratoire de l'Ineris 24
Tableau 9 : Description des conditions expérimentales des 9 phases du protocole d'extraction séquentielle (source Caboche, 2009) 26
Tableau 10 : Composition des solutions utilisées dans le test de bioaccessibilité UBM 27
Tableau 11 : Incertitudes analytiques du laboratoire de l'Ineris 28
Tableau 12 : Distribution des concentrations en As pour chaque site 32
Tableau 13 : Distribution des concentrations en Cd pour chaque site 34
Tableau 14 : Distribution des concentrations en Pb pour chaque site 36
Tableau 15 : Distribution des concentrations en Sb pour chaque site 38
Tableau 16 : Paramètres physico-chimiques des échantillons de sols par occupation des sols des sites S-1, S-2, S-3 (historique minier) 46
Tableau 17 : Paramètres physico-chimiques des échantillons de sols par occupation des sols du site S-4 à historique industriel 50
Tableau 18 : Phases minéralogiques (%) des échantillons de sols par occupation des sols des sites S-1, S-2, S-3 à historique minier 54
Tableau 19 : Phases minéralogiques des échantillons de sols par occupation des sols du site S-4 à historique industriel 56
Tableau 20 : Pourcentage d'arsenic, de cadmium, de plomb extrait dans chacune des phases de la procédure d'extraction séquentielle pour les sols (moyenne, n=3) 58
Tableau 21 : Spéciation de l'As, du Cd et Pb en ordre préférentiel décroissant dans les sols selon l'extraction séquentielle. 67
Tableau 22 : Teneurs et pourcentages des différentes formes chimiques de l'arsenic 68
Tableau 23 : Bioaccessibilités gastriques (B. G.) et gastro-intestinales (B. G.-I.) de l'As 71
Tableau 24 : Bioaccessibilités gastriques (B. G.) et gastro-intestinales (B. G.-I.) du Cd 74
Tableau 25 : Bioaccessibilités gastriques (B. G.) et gastro-intestinales (B. G.-I.) du Pb 77
Tableau 26 : Bioaccessibilités gastriques (B. G.) et gastro-intestinales (B. G.-I.) de l'Sb 80
Tableau 27 : Résultats de bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinale et synthèse des extractions séquentielles pour l'arsenic, le cadmium et le plomb 82
Tableau 28 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et paramètres physico-chimiques pour l'As 88
Tableau 29 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et phases d'extractions séquentielles pour l'As 92
Tableau 30 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et paramètres physico-chimiques pour le Cd 93
Tableau 31 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et phases d'extractions séquentielles pour le Cd 97
Tableau 32 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et paramètres physico-chimiques pour le Pb 98
Tableau 33 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et phases d'extractions séquentielles pour le Pb 103
Tableau 34 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilité gastriques et gastro-intestinales et paramètres physico-chimiques pour des métaux/métalloïdes dont l'As, le Cd et le Pb 104
Tableau 35 : Modèles de prédiction pour les sites S-1, S-2, S-3 et S-4 110
Tableau 36 : Concentrations dans les sols, fractions bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales 140
Tableau 37 : Valeurs toxicologiques de référence 140
Tableau 38 : Synthèse de l'influence (corrélations) des paramètres physico-chimiques sur les bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinale pour des métaux/métalloïdes dont l'As, le Cd et le Pb 145

Résumé

Parmi les enjeux de la gestion des sites et sols pollués, associés à des anciennes activités industrielles, l'évaluation de l'exposition des populations aux polluants métalliques constitue une question majeure. Plus particulièrement, l'ingestion de terre et de poussières issues des sols est l'une des voies d'exposition principale, notamment pour des cibles sensibles que sont les enfants (comportement main - bouche).

En termes d'évaluation des risques sanitaires, le calcul des doses d'exposition est mis en œuvre en tenant compte de la concentration totale de l'élément dans le sol. Or, seule la fraction extraite de la matrice ingérée et absorbée par l'organisme (fraction biodisponible) de cet élément, est à même d'induire un effet toxique. Cette démarche conduit à une surestimation potentielle de l'exposition et des risques.

La biodisponibilité, qui correspond à la fraction ayant passé les barrières biologiques, permet une estimation plus réaliste de l'exposition. Néanmoins, la mesure de la biodisponibilité nécessite la réalisation d'expérimentations *in vivo sur des animaux qui* sont longues, coûteuses et engendrent des questions éthiques. Des travaux antérieurs ont permis de développer un estimateur de la biodisponibilité, au travers de la bioaccessibilité *in vitro,* à savoir la fraction extraite par des fluides digestifs. Cette dernière est ainsi mesurée par différents protocoles physiologiques pour s'approcher au mieux des mécanismes physiologiques de la digestion, dont l'essai UBM normalisé (norme NF ISO 17924 : 2019) pour l'ingestion de sols de certains métaux.

La mesure de bioaccessibilité permet de déterminer un facteur correctif de la dose d'exposition à mettre en œuvre dans le calcul de risque et ainsi, dans la plupart des cas, de diminuer les risques sanitaires supposés.

Selon la littérature, les concentrations totales, les paramètres physico-chimiques des sols ainsi que les formes chimiques dans lesquels les métaux sont liés aux constituants des sols sont des paramètres d'influence des bioaccessibilités orales gastrique et gastro-intestinale des métaux.

Dans ce contexte, l'Ineris a réalisé un travail de synthèse des valeurs de bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales mesurées depuis plusieurs années avec le test UBM, pour l'As, le Cd, le Pb et l'Sb dans des sols issus de sites contaminés, et a procédé à une série de caractérisations complémentaires de paramètres physico-chimiques des sols considérés, permettant une meilleure compréhension de leur influence sur la bioaccessibilité orale. Ces paramètres physico-chimiques ont concerné principalement la granulométrie des sols, le pH, les teneurs en matière organique, calcaire total, Si, Al, Fe libres, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na totaux, phosphore assimilable, chlorures, sulfures, ainsi que la présence de phases minéralogiques par DRX.

Suite à une première synthèse établie en 2020 dans le cadre de la caractérisation de ces paramètres physico-chimiques[1], le présent document intègre l'étude de la distribution de l'As, du Cd et du Pb dans les différentes phases porteuses (minérales, organiques) des sols par extraction séquentielle chimique (protocole à 9 phases) ainsi que la spéciation de l'arsenic (As III, As V et organiques) et les liens avec les variations de bioaccessibilité.

Cette étude a porté sur cent-soixante-quinze échantillons de sols issus de 5 sites[2] ayant connu par le passé des activités industrielles (production et transformation de métaux) et minières (minerais concentrés en As, Pb avec également Cd et Sb, …), aux caractéristiques variables en termes d'occupations du sol reflétant l'historique de contamination, les activités passées et actuelles (usages actuels, par exemple de type pelouse, potager), de paramètres physico-chimiques, de degrés de contamination en éléments métalliques. Une centaine d'échantillons ont fait l'objet d'analyses complémentaires.

Ce bilan, comportant également la mise en œuvre de plusieurs approches statistiques (coefficients de corrélation, régressions linéaires simples et multiples) a fait apparaître la grande complexité des phénomènes impliqués et a permis de dégager les principales observations suivantes et des paramètres gouvernant la variabilité des bioaccessibilités.

De larges gammes de valeurs de bioaccessibilités pour l'As, le Cd, le Pb, et l'Sb, et de larges gammes de valeurs de bioaccessibilités dans les sols pour une même substance, sont observées, montrant généralement des valeurs de bioaccessibilités du Pb supérieures à celles du Cd, de l'As et de l'Sb.

[1] Rapport Ineris référencé Ineris-19-180783-08802-v1.0 du 19/02/2020

[2] Les extractions séquentielles et la spéciation de l'As ont pu être réalisées respectivement sur 24 et 14 sols concernant 3 sites à historique minier des 5 sites étudiés.

Plus particulièrement pour :

- l'As, les bioaccessibilités gastriques et les bioaccessibilités gastro-intestinales sont globalement du même ordre de grandeur, respectivement avec une gamme de 2 à 65,5 % et de 1,2 à 54 % (excepté un cas à 99 %), avec quelques cas de bioaccessibilités gastriques supérieures aux bioaccessibilité gastro-intestinales ou a contrario des bioaccessibilité gastro-intestinales supérieures aux bioaccessibilités gastriques ;
- le Cd, les bioaccessibilités gastriques (de 8,4 à 99 %3) sont supérieures aux bioaccessibilités gastro-intestinales (de 0,5 à 45,3 %) ;
- le Pb, les bioaccessibilités gastriques (de 20 à 99 %4) sont significativement supérieures aux bioaccessibilités gastro-intestinales (de 0,4 à 41 %) ;
- l'Sb, les bioaccessibilités gastro-intestinales (de 0,5% à 46 %) sont légèrement supérieures5 aux bioaccessibilités gastriques (de 0,2% à 19 %).

Les résultats en termes de distribution de l'As, du Cd et du Pb en fonction des différentes phases porteuses (minérales, organiques) des sols obtenus par extraction séquentielle montrent que :

- l'As apparaît de façon prépondérante dans les fractions associées aux Oxydes de Fe amorphes (28% à 76%) et aux Oxydes de Fe cristallins (gamme de 5% à 54%), avec des moyennes de l'ordre de 40%) (deux fractions réductrices). L'As est en quantité significativement plus faible dans les autres fractions (des gammes comprises entre 5% et 20% (cas de la fraction « sulfures »)) ;
- le Cd est présent principalement dans les fractions « sulfures » (gamme de 9 à 44%) et « acido-soluble » (gamme de 13 à 32%, avec moyennes de 20% et 39%). Les autres fractions, en quantité intermédiaires sont celles associées aux oxydes de Fe cristallin (gamme de 1 à 17%) et aux oxydes de Fe amorphes (gamme de 1 à 16%) ;
- le Pb apparaît également de façon prépondérante dans la fraction associée aux sulfures (gamme de 10% à 88%, avec des moyennes de 38% et 64%). Les autres fractions, en quantité, sont celles associées aux « Oxydes de Fe amorphes » et aux « Oxydes de Fe cristallins », ce qui représente environ 1 à 56 % du plomb total, et ensuite la fraction « acido-soluble » représentant environ une dizaine de pourcents de la teneur en plomb total dans le cas des 3 sites étudiés ici. Les autres fractions, comme celle associée à la matière organique ne représentent que quelques pourcents du plomb total.

Les distributions des substances entre les différentes fractions montrent globalement l'ordre suivant[6] pour :

- l'As, dans le cas des sols des 3 sites miniers étudiés « Oxydes Fe amorphes » > ou ≈ « Oxydes Fe cristallins » > « Sulfures » ;
- le Cd, dans le cas d'un des sites, « Sulfures » > ou ≈ « Acido-soluble » > « Oxydes Fe cristallins » > « Oxydes Fe amorphes », et l'autre site, « Sulfures » > « Acido-soluble » ;
- le Pb, dans le cas des sols des 3 sites, « Sulfures » en prépondérance et ensuite soit > « Oxydes Fe amorphes » > « Oxydes Fe cristallins », ou > « Acido-soluble »[7].

L'étude de la spéciation de l'As a mis en évidence que l'arsenic V est présent en majorité dans l'ensemble des échantillons étudiés des 3 sites concernés, et en proportion non négligeable avec des pourcentages dans la gamme de 44,6% à 100%. D'autre part, l'arsenic III n'atteint généralement pas le pourcent (au maximum 2% au site 1 et 3% au site 3).

Les interprétations actuelles des distributions de l'As, du Cd et du Pb sur les différentes phases porteuses (minérales, organiques) du sol et les variations de bioaccessibilités des échantillons étudiés montrent principalement que les bioaccessibilités sont nettement plus faibles dans le cas de l'As qui est présent dans les sols et préférentiellement extrait lors de la phase caractéristique de la fraction « Oxydes de Fe amorphes », conformément à la littérature.

---

[3] A noter que seuls, 3 échantillons présentent une valeur de 99 %, la majorité des valeurs de bioaccessibilité gastriques étant globalement inférieures à 60%.

[4] A noter que 9 échantillons présentent une valeur de 99 %, la majorité des valeurs de bioaccessibilité gastriques étant globalement inférieures à 80%.

[5] A noter que seuls 6 échantillons présentent des bioaccessibilités gastro-intestinales supérieures à 19%.

[6] Les fractions avec des résultats majoritairement inférieurs à 10% ne sont pas indiquées.

[7] Sulfures > Oxydes Fe amorphes > Oxydes Fe cristallins ≈ Acido-soluble ; Sulfures > Acido-soluble, Sulfures > Oxydes Fe amorphes ≈ Oxydes Fe cristallins > Acido-soluble

Les résultats des coefficients de corrélation mettent en évidence l'influence de la matrice sol sur les variations de la bioaccessibilité, et notamment le rôle de la granulométrie des sols (particulièrement la teneur en argiles, limon), du pH, des teneurs en matière organique, $CaCO_3$ total, Fe libre, Al libre, Al total, Fe total, P_2O_5 total, chlorures, avec des importances variables en fonction des métaux/métalloïdes, des sites et de leur occupation[8]. Des corrélations sont également observées avec certaines fractions issues des extractions séquentielles pour certains des sites étudiés (notamment pour l'arsenic avec les fractions « Oxydes de Fe », pour le cadmium avec la fraction « Echangeable », comme pour le Pb, avec également les fractions « Acido-soluble » et « Oxydes de Fe ».

Les résultats de régressions linéaires simples montrent une bonne concordance entre les bioaccessibilités mesurées et modélisées pour l'As, le Cd et le Pb, avec la concentration totale en métaux/métalloïdes pour la bioaccessibilité gastrique, et dans une moindre mesure pour la bioaccessibilité gastro-intestinale.

A l'issue de la mise en œuvre des régressions linéaires multiples pour l'As, le Cd et le Pb, il apparait que les bioaccessibilités modélisées sont également proches des bioaccessibilités mesurées, en tenant compte pour :

- l'As uniquement des teneurs en As total, tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale,
- le Cd des teneurs en $CaCO_3$ total et Fe libre pour la bioaccessibilité gastrique et en $CaCO_3$ total, Fe libre et Al libre pour la bioaccessibilité gastro-intestinale,
- le Pb uniquement des teneurs en Pb total pour la bioaccessibilité gastrique et pour la bioaccessibilité gastro-intestinale, les teneurs en Pb total, en P_2O_5 et le pourcentage de limon (2 à 50 µm).

En ce qui concerne les tests mis en œuvre avec certaines régressions linéaires multiples, proposées comme modèles de prédiction dans la littérature (Juhasz *et al*., 2007a ; Tang *et al*., 2007 ; Pelfrêne, 2016 ; Louzon *et al.*, 2020), il apparait une bonne concordance entre les bioaccessibilités mesurées et prédites, avec cependant quelques exceptions, comme par exemple pour le Pb dans le cas de teneurs en Pb total élevées, ou pour le Cd pour les faibles teneurs en Cd total. Ces modèles comportent des paramètres similaires à ceux identifiés par l'Ineris dans le cadre des présents travaux, avec en complément notamment pour le Pb, la teneur en $CaCO_3$ total dans le cas de la bioaccessibilité gastrique, ou dans une moindre mesure le Fe total ou le pH pour l'As, dans le cas de la bioaccessibilité gastrique.

Il est à souligner qu'au stade actuel de l'étude, sans avoir examiné ces modèles sur un nombre plus important de données au regard des différents contextes environnementaux, les résultats de bioaccessibilités prédits ne sont pas à intégrer dans des calculs des expositions et des risques, mais les teneurs des paramètres concernés sont à considérer comme des paramètres d'orientation de choix des échantillons destinés aux mesures de bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales.

Les recommandations émises concernant les conditions de mise en œuvre de mesures de bioaccessibilité orale de l'As, du Cd et du Pb, et de leur utilisation en évaluation quantitative des risques sanitaires sont les suivantes :

- d'une manière générale, la nécessité de réaliser des mesures de bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales spécifiques au site étudié afin de déterminer le facteur correctif de la dose d'exposition à mettre en œuvre dans les calculs des expositions et des risques sanitaires, tenant compte des formulations proposées dans InVS-Ineris (2012)[9] ;
- la mise en œuvre d'un plan d'échantillonnage comportant :
  - un diagnostic des sols avec le cas échéant, la caractérisation de certains paramètres physico-chimiques de sols, notamment parmi ceux identifiés comme ayant une influence sur la bioaccessibilité orale et précités, permettant notamment d'orienter le choix des échantillons destinés aux mesures de bioaccessibilités avec le test UBM ;

[8] le terme occupation du sol reflète l'historique de la contamination, les activités passées et actuelles (usages actuels, par exemple de type pelouse, potager).

[9] Il est à noter qu'il s'avère nécessaire de s'assurer de l'absence de mise à jour des valeurs toxicologiques de référence orales pour l'As, le Cd, le Pb, qui nécessiterait de revoir les formulations proposées dans InVS-Ineris (2012) pour le calcul des doses d'exposition intégrant les fractions bioaccessibles.

- en amont du choix des échantillons pour des mesures de la bioaccessibilité avec le test UBM, la réalisation de mesures de bioaccessibilité avec un extractant chimique[10] pour une première évaluation de la bioaccessibilité gastrique de l'As, du Cd, du Pb (étape de screening),
- sur la base des informations obtenues, tenant compte des concentrations totales en As, Cd, Pb et des autres paramètres précités, la réalisation de mesures de bioaccessibilités avec le test UBM (bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales) nécessaires pour l'intégration des valeurs des fractions bioaccessibles dans les EQRS. Il est à souligner que les informations obtenues en amont permettent d'anticiper le gain potentiel des analyses de bioaccessibilité (réduction de l'estimation de l'exposition/coût des analyses/coût des opérations de dépollution ou de réhabilitation ultérieures).

Ainsi, l'intégration des fractions bioaccessibles permet des estimations plus réalistes des expositions et des risques, en particulier pour l'As et le Cd (dans le cas du Pb, des valeurs de bioaccessibilités attendues, *a minima* inférieures à 50 % sont nécessaires, ce qui n'est pas le cas dans la majorité des situations), et également des propositions d'actions mieux proportionnées.

En termes de perspectives, les travaux de cette étude mériteront d'être poursuivis pour approfondir l'étude des liens entre bioaccessibilités et spéciations obtenues par extractions séquentielles, via des nouvelles analyses statistiques en composantes principales (ACP). La poursuite de travaux concernant la spéciation et la bioaccessibilité devrait permettre à l'avenir d'identifier les principales phases porteuses de l'As, du Cd et du Pb fortement accessibles. L'identification de ces phases au niveau d'un site, soit par l'analyse historique, soit par l'analyse minéralogique, permettrait d'avoir une première indication quant à la bioaccessibilité pour l'homme de l'élément considéré.

Les tests préliminaires de simulations géochimiques avec le logiciel PHREEQC réalisés à l'équilibre thermodynamique dans les conditions se rapprochant le plus possible de celles du test UBM pour la phase gastrique (pH acide de 1,2) ont montré dans le cas du plomb que ce type de simulations pouvait constituer un outil particulièrement adapté à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la génération de la fraction bioaccessible gastrique. Ainsi, il apparaît intéressant de poursuivre la démarche de modélisation géochimique qui vise à comprendre les mécanismes mis en jeu et qui devrait permettre, à terme, de mieux appréhender le rôle des différents paramètres chimiques ayant une influence significative sur la fraction bioaccessible d'un métal ou d'un métalloïde. Initiées pour le plomb, les modélisations pourraient ainsi être étendues à d'autres éléments tels que l'arsenic, le cadmium et l'antimoine, et complétées par l'ajout des mécanismes de sorption/désorption de ces métaux et métalloïdes sur la ferrihydrite.

En outre, il apparait un besoin de valorisation opérationnelle des mesures de bioaccessibilités. Actuellement, elles sont rarement mises en œuvre dans les études, et le protocole UBM suivi seulement par quelques laboratoires est rarement réalisé en routine en raison du temps et de la technicité nécessaires.

Il convient de noter que ces travaux ont été réalisés en coûts partagés entre GEODERIS et l'Ineris dans le cadre de sa mission d'appui aux pouvoirs publics.

Pour citer ce document :

Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, GEODERIS, Facteurs d'influence de données de bioaccessibilités orales de métaux et métalloïdes dans les sols. Etat de l'art. Caractérisation des propriétés physico-chimiques des sols. Verneuil-en-Halatte : Ineris-21-180783-2077375-v3.0, 30/08/2021.

Mots-clés :

sites pollués, activités industrielles, après-mine, métaux, exposition, ingestion, bioaccessibilité orale, paramètres physico-chimiques des sols

[10] EDTA ou plus particulièrement HCl comme proposé par une équipe du LGCgE-ISA-YNCREA en collaboration avec l'ADEME, et notamment présentée à la normalisation ISO en 2019

1 Contexte général et objectifs

Parmi les enjeux de la gestion des sites et sols pollués, associés à des anciennes activités industrielles ou d'après-mines, l'évaluation de l'exposition des populations aux polluants métalliques constitue une question majeure.

La présence de métaux dans les sols entraîne des expositions directes, en lien avec l'ingestion et l'inhalation de particules de terre et de poussières, ou indirectes, en lien avec la consommation de denrées alimentaires (légumes ou fruits des jardins potagers).

Les diagnostics permettent de mesurer les concentrations totales dans les sols, les poussières ou les végétaux.

Il est ensuite considéré que la totalité du polluant est à même de pénétrer dans l'organisme et d'y exercer un effet toxique. Or, seule la fraction biodisponible du polluant, représentative de la fraction absorbée par l'organisme est réellement assimilée et est susceptible d'induire un effet toxique.

Les contaminants présents dans les sols ne sont pas exclusivement présents sous forme solubilisable. En effet, l'absorption des contaminants du sol par le tractus gastro-intestinal peut être significativement influencée par les propriétés spécifiques de la matrice sol (spéciation, taille des particules ingérées, propriétés physico-chimiques) (Ruby *et al*., 1999 ; Peijnenburg et Jager, 2003 ; etc.). Ainsi, le contaminant présent dans la matrice sol peut se trouver sous une forme non dissociable et ainsi être excrété par l'organisme sans être absorbé.

Sur la seule base de la concentration totale, l'exposition aux contaminants est ainsi surestimée pour la voie ingestion de sol (Allen, 2002 ; Oomen *et al*., 2006 ; etc.).

Ces quinze dernières années, ont été initiés le développement et la prise en compte des notions de biodisponibilité des polluants dans la gestion des sols contaminés (Nathanail et McCaffey, 2003 ; Environment Agency (UK), 2005 ; Oomen *et al*., 2006 ; etc.).

La détermination de la biodisponibilité est généralement entreprise à l'aide de tests in vivo utilisant des animaux comme modèles de l'homme (Casteel *et al*., 1997 ; US EPA, 2004 ; Roberts *et al*., 2006 ; Juhasz *et al*., 2007b). Cependant, ces études sont longues, coûteuses et engendrent des questions éthiques. De ce fait, il est impossible de mettre en œuvre ces études de biodisponibilité pour chaque site pollué (Casteel *et al*., 1997 ; Wragg et Cave, 2002).

Cela a conduit depuis plus d'une décennie à développer des tests in vitro simulant les conditions physico-chimiques du système digestif humain pour approcher la biodisponibilité de façon simplifiée (Ruby *et al*., 1996 ; Oomen *et al*., 2002 ; Wragg et Cave, 2002 ; Oomen *et al*., 2003 ; Schroder *et al*., 2004).

Ainsi, actuellement, la biodisponibilité des polluants, particulièrement en lien avec l'ingestion de particules de terre et de productions contaminées, est estimée par la mesure de la bioaccessibilité orale (i.e. la fraction extraite par les fluides digestifs) au moyen d'un test *in vitro,* le test UBM (norme NF ISO 17924 : 2019). La mesure de bioaccessibilité permet de déterminer le facteur correctif de la dose d'exposition à mettre en œuvre dans le calcul de risque et ainsi, dans la plupart des cas, de diminuer les risques sanitaires supposés.

La littérature (Caboche, 2009 ; Pelfrêne et *al*., 2012 ; Pelfrêne, 2016 ; Xia, 2016, etc.) étant plus particulièrement ciblée sur le cas de l'arsenic, du cadmium, du plomb, de l'antimoine, du zinc indique que des spécificités des paramètres physico-chimiques des sols résultent également des différences de bioaccessibilité orale des métaux.

La littérature décrit également que les différences de bioaccessibilité observées entre les métaux sont dues aux différentes formes chimiques dans lesquelles les métaux sont liés avec les constituants du sol, des paramètres physico-chimiques du sol et de leurs concentrations totales.

Parmi les différentes caractéristiques du sol influençant la bioaccessibilité, sont notamment cités : la teneur en matière organique, le pH, la taille des particules, la granulométrie, la teneur en argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, les sulfates, les phosphates, les chlorures, etc.

La variabilité de la fraction bioaccessible est également observée au sein d'un même usage, suggérant notamment par exemple que les pratiques culturales ont une influence sur les paramètres physico-chimiques des sols, les concentrations pseudo-totales en métaux et leurs bioaccessibilités.

Certains auteurs se sont intéressés également à la prédiction de la bioaccessibilité des métaux à partir de propriétés physico-chimiques.

L'objectif général du présent rapport est de fournir un retour d'expérience concernant les gammes de valeurs de bioaccessibilités orales mesurées avec le test UBM, de l'As, du Cd, du Pb et de l'Sb dans les sols et la compréhension de l'influence des paramètres physico-chimiques du sol sur la bioaccessibilité orale. Son objectif est également de mieux appréhender l'exposition et les risques des populations aux sols contaminés par des métaux, et de sensibiliser à la mesure de la bioaccessibilité dans les études Sites et Sols Pollués (SSP), en particulier sur les anciens sites miniers.

Les données étudiées pour mener ces travaux concernent des données acquises depuis plusieurs années sur des échantillons de sols issus de 5 sites ayant connu par le passé des activités industrielles (production et transformation de métaux) et minières (minerais concentrés en As, Pb avec également Cd et Sb, …), aux caractéristiques variables en termes d'historique de contamination, d'usages (jardins ornementaux avec pelouse, de jardins potagers, d'aires de jeux, chemins de randonnées, ...), de paramètres physico-chimiques, de degrés de contamination en éléments métalliques.

Les travaux ont porté sur une centaine d'échantillons en ce qui concerne les travaux sur l'influence des paramètres physico-chimiques sur la bioaccessibilité[11], et un nombre plus important, de l'ordre de 160 échantillons, en ce qui concerne le retour d'expérience général sur les valeurs de bioaccessibilité.

La démarche de l'Ineris pour cette étude a consisté en :

- une étude bibliographique complémentaire concernant principalement l'influence des propriétés physico-chimiques des sols sur la bioaccessibilité orale,
- sur la base d'une banque de sols prélevés dans le cadre d'études de l'Ineris et de GEODERIS menées sur des sites contaminés principalement par l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et l'antimoine (Sb), au regard de leur passé industriel ou minier, la mise en œuvre d'analyses complémentaires pour la caractérisation des paramètres physico-chimiques (principalement : pH, granulométrie, les teneurs en argiles, calcaire total, Si, Al, Fe libre, As, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na totaux, phosphore assimilable, chlorures, sulfures, ainsi que la présence de phases minéralogiques par DRX), la répartition de l'As, du Cd, du Pb dans les différentes fractions d'une extraction séquentielle, la répartition des formes de l'As, et pour la caractérisation de la bioaccessibilité (test UBM-Unified Barge Method, bioaccessibilité en phase gastrique et phase gastro-intestinale). Ces analyses avaient notamment pour objectif d'élargir le panel d'analyses disponibles à un nombre plus élevé de sols aux caractéristiques variables et de couvrir des gammes plus larges de caractéristiques de sols à des degrés variés de contamination[12],
- une évaluation des gammes de concentrations des éléments analysés et paramètres mesurés ainsi que des valeurs de bioaccessibilité,
- une détermination des facteurs d'influence sur la bioaccessibilités par le biais de coefficients de corrélation de Pearson et de Spearman,
- une mise en œuvre de régressions simples et multiples,
- une mise en œuvre de tests d'analyse en composantes principales (ACP),
- une mise en œuvre de tests des modèles de prédiction disponibles dans la littérature.

La base de données rassemble des échantillons de terre collectés au niveau des sols de surface (généralement des horizons de 0 à 3 cm de profondeur) et des sols superficiels de jardins potagers (généralement des horizons de 0 à 30 cm de profondeur)[13]. Ainsi, en termes d'usages actuels, ces sols sont notamment des sols de surface issus de jardins ornementaux avec pelouse, de jardins potagers, d'aires de jeux, de zone de randonnées...

Les sols étudiés ont également été sélectionnés, au regard des concentrations mesurées et du bénéfice potentiel que peut apporter la détermination de la bioaccessibilité sur une réduction significative des expositions réelles et des risques. Plus précisément, les sols présentant des concentrations très importantes n'ont pas été retenus. Il est à souligner que le choix des échantillons complémentaires en termes de gammes de concentrations a été borné en limite haute aux très fortes concentrations pouvant atteindre plusieurs milliers de mg/kg.

[11] En effet, la banque de données de sols disponibles ne permettait pas la réalisation de l'ensemble des nouvelles analyses nécessaires à cette phase de l'étude au regard de quantités de matière insuffisantes.

[12] Les analyses ont été réalisées pour partie dans les laboratoires de l'Ineris, de l'INRAE à Arras, UniLaSalle à Beauvais, d'Eurofins à Saverne, au regard des spécificités de chacun.

[13] Par « sol », il est également entendu des horizons constitués avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais.

Ainsi, entre 100 et 115 échantillons ont fait l'objet d'analyses complémentaires, en fonction des paramètres mesurés. Pour chaque gamme de concentration, plusieurs échantillons ont été retenus en termes de représentativité pour assurer la pertinence des analyses statistiques ultérieures.

Ces grands thèmes structurent les différentes sections de ce document.

2 Contexte dans la gestion des sites et sols pollués

Comme précédemment indiqué dans la section 1, parmi les enjeux de la gestion des sites et sols pollués, associés à des anciennes activités industrielles ou d'après-mines, l'évaluation de l'exposition des populations aux polluants métalliques constitue la question majeure et plus particulièrement pour les enfants, population la plus sensible.

Dans les évaluations des risques, il est considéré que la totalité du polluant est à même de pénétrer dans l'organisme et d'y exercer un effet toxique. Or, seule la fraction biodisponible du polluant, représentative de la fraction absorbée par l'organisme, est réellement assimilée et est susceptible d'induire un effet toxique.

Cette fraction biodisponible est approchée par la mesure de la bioaccessibilité orale gastrique et gastro-intestinale

La prise en compte de la bioaccessibilité mesurées par le biais du test UBM est explicitée dans le rapport InVS-Ineris (2012), avec notamment des éléments en termes d'utilisation dans le cadre de la politique nationale de gestion des sites et sols pollués, comportant la démarche « Interprétation de l'état des milieux » et le « Plan de gestion ».

Ces éléments de cadrage sont reprécisés comme suit dans les textes de 2017 (MTES, 2017).

« Dans la démarche d'Interprétation de l'État de Milieux (IEM), le recours à la bioaccessibilité permet d'affiner les évaluations quantitatives des risques sanitaires avant de s'engager dans une démarche de plan de gestion : sur le site étudié, des prélèvements en nombre suffisant sont réalisés sur les milieux d'expositions considérés, pour la réalisation de tests de bioaccessibilité en laboratoire.

La pertinence de ces analyses devra être mise en perspective avec les apports éventuels liés à cette donnée, en particulier, lorsque les teneurs sont importantes.

Dans la démarche de plan de gestion, lorsqu'elle est d'emblée requise, la prise en compte de la bioaccessibilité orale sera réservée à des situations singulières. Ainsi, lorsqu'il est démontré d'une part que l'influence de ce paramètre est significative sur le résultat de l'évaluation des risques et d'autre part qu'il impacte de manière très importante le bilan coût-avantage du projet, au point notamment de remettre en cause sa viabilité financière (grande surface concernée par exemple), ce paramètre pourra être retenu sous réserve d'un argumentaire détaillé. Celui-ci reposera sur des protocoles de mesures validés et sur un nombre d'échantillons suffisant pour garantir la représentativité et robustesse des résultats afin de sécuriser le scénario de gestion choisi. »

La prise en compte de la bioaccessibilité orale de l'arsenic dans les sols intervient également dans la stratégie de dépistage d'une contamination humaine par l'arsenic des sols, la stratégie de diagnostic médical des intoxications par l'arsenic des sols, ainsi que dans la stratégie de surveillance médicale des personnes résidant sur un site contaminé par l'arsenic (HAS, 2020[14]).

3 Etat de l'art

3.1 Rappels de quelques notions sur la bioaccessibilité orale

La fraction bioaccessible, ou bioaccessibilité orale d'un polluant présent dans une matrice (sol, poussières, nourriture, eau…), est la fraction de ce polluant qui est extraite de cette matrice (i.e. mise en solution) par la salive et par les fluides digestifs dans le tractus gastro-intestinal (Paustenbach, 2000). Cette fraction peut se définir comme le ratio de la quantité extraite sur la quantité ingérée. On parle de bioaccessibilité absolue car non déterminée par rapport à une référence.

$$\text{Bioaccessibilité absolue } (\%) = \frac{\text{dose extraite de la matrice terre par les fluides digestifs}}{\text{dose administrée ou ingérée}} \times 100$$

[14] « Dépistage, prise en charge et suivi des personnes potentiellement surexposées à l'arsenic inorganique du fait de leur lieu de résidence »

La bioaccessibilité absolue peut prendre des valeurs allant de 0 à 100%. Lorsqu'elle est égale à 0%, aucune molécule de polluant n'est dissoute dans les fluides digestifs, tandis qu'une bioaccessibilité de 100% indique que l'ensemble de la dose administrée est dissout dans les sucs digestifs. La fraction bioaccessible correspond à la quantité maximale d'une substance ingérée disponible à l'absorption et susceptible d'engendrer un effet toxique.

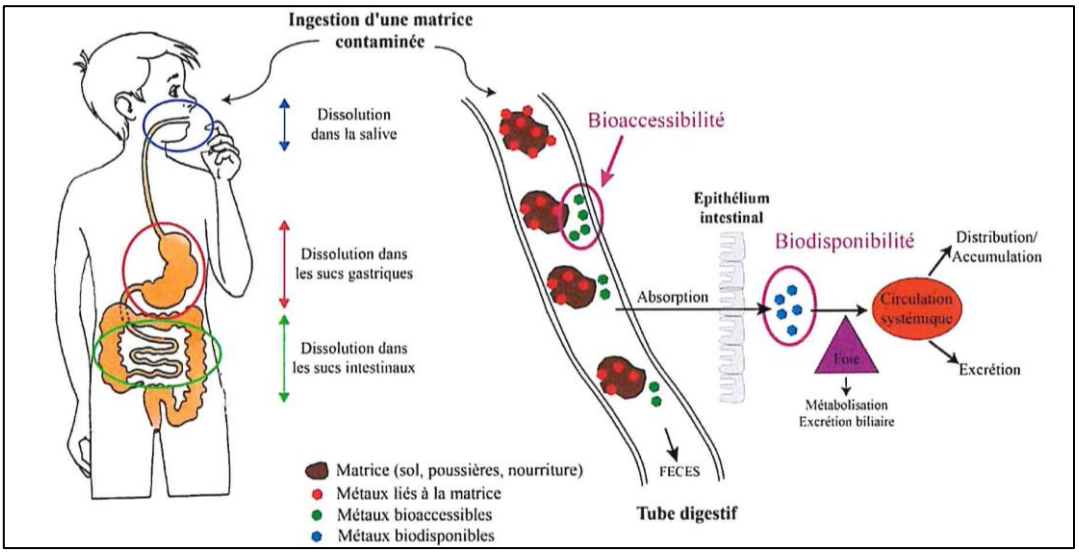


Figure 1 : Schéma des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité en cas d'ingestion d'une matrice contaminée (source : adapté de Caboche (2009), RECORD (2011), Pelfrêne (2016) et InVS-Ineris (2012)

3.2 Facteurs d'influence de la biodisponibilité et bioaccessibilité

3.2.1 Introduction

Le sol est un milieu très complexe où il est possible de distinguer, pour la fraction solide, une partie minérale dite « inerte » constituée essentiellement des minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas), qui proviennent de la roche mère, et une partie minérale dite « active » constituée des argiles, d'oxydes et hydroxydes métalliques. Le sol se compose également d'une fraction organique (organismes vivants, débris végétaux et animaux, humus). Au sein de la fraction minérale, les principaux composés susceptibles de retenir les éléments métalliques sont les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse (Baize, 1997). Ces différents constituants peuvent interagir avec les éléments métalliques présents dans la matrice sol, ce qui permet de les rendre moins mobiles et ainsi moins disponibles par rapport aux autres matrices (eau, nourriture) (Ruby *et al.*, 1999 ; Smith *et al.*, 2008). Plusieurs études ont permis de mettre en évidence que les contaminants présents dans les sols tendent à y être séquestrés avec le temps (Stewart *et al.*, 2003 ; Fendorf *et al.*, 2004 ; Juhasz *et al.*, 2007a ; etc.). En effet, après leur dépôt, les contaminants interagissent avec les particules du sol et subissent un processus de maturation qui consiste principalement en des phénomènes d'adsorption mais également de piégeage dans les micropores du sol ou dans la matière organique (Yang *et al.*, 2002 ; Lu *et al.*, 2005 ; Jushasz *et al.*, 2007a ; etc.). Ces substances séquestrées deviennent alors moins mobiles et moins disponibles (Davids *et al.*, 1993 ; Juhasz *et al.*, 2008 ; etc.).

3.2.2 Comportements dans les sols de l'arsenic, du cadmium, du plomb et de l'antimoine

L'arsenic peut être présent dans de nombreuses phases minérales (Roberts *et al.*, 2007), en espèces co-précipitées, adsorbées (principalement à la surface des oxyhydroxydes de fer, aluminium ou manganèse, ou encore sur les argiles (Stollenwerk, 2003) ou sous forme dissoute (As^{3+} ou As^{5+}) dans la solution du sol. L'affinité des composés de l'arsenic avec le sol et les sédiments est tellement importante que très peu d'As est lixivié par l'eau percolant dans les sols (Beesley *et al.*, 2010). En effet, l'adsorption de l'As sur les oxydes de fer peut être tellement importante en milieu neutre à acide que des diminutions importantes de la concentration en arsenic dans des eaux naturelles ont été corrélées avec la présence de ces minéraux (Azcue *et al.*, 1994). L'As(III) étant plus mobile que l'As(V), les formes

prédominantes dans les solutions des sols sont les oxyanions AsO_2^-, $HAsO_4^{2-}$ et $H_2AsO_3^{2-}$ bien que soient également trouvés As^{3+} et As^{5+} (Pantsar-Kallio and Manninen, 1997 ; Kabata-Pendias and Sadurki, 2004).

Le cadmium est présent sous de multiples formes, anioniques et cationiques ($CdCl^+$, $Cd(OH)^+$, $CdHCO_3^+$, $CdHS^+$, $CdCl_3^-$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$, $Cd(HS)_4^{2-}$) (Kabata-Pendias and Sadurki, 2004). Mais la quasi-totalité du Cd (99%) est associé aux colloïdes dans les sols. Sa concentration est dépendante de la texture du sol et augmente avec la teneur en argile. A pH supérieur à 7, le Cd s'adsorbe sur la matrice humique (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007). Il est fortement lié à la matière organique du sol (Basta *et al*., 1997 ; Autier and White, 2004). Le Cd est libéré en solution avec l'augmentation de la salinité (Jouanneau *et al*., 1990), ainsi qu'avec la diminution du pH (Elinder, 1992).

Le Plomb est présent à l'état cationique (Pb^{2+}, $PbCl^+$ et $PbOH^+$) ou anionique ($PbCl_3^-$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$) (Kabata-Pendias and Sadurki 2004). Peu soluble, il a tendance à très peu migrer en profondeur, notamment en présence de matière organique[15] ou à pH supérieur à 5. En effet, le Pb de la solution du sol limite sa mobilité par adsorption sur les surfaces minérales (argiles, oxydes de fer), formation de complexes organiques stables (avec la matière organique ou les acides humiques) ou encore la précipitation de phases secondaires peu solubles (sulfates, carbonates, phosphates). Ces propriétés lui confèrent une plus grande mobilité dans les sols sableux et acides (Merian *et al*., 2004).

L'antimoine est principalement présent sous forme Sb(V). Sb est très peu mobile lorsqu'il est lié à la matière organique ou aux oxydes (Fe-Mn) (Hammel *et al*., 2000). A pH faible, il est également fortement lié aux oxyanions. Des extractions séquentielles ont montré qu'il était essentiellement lié à la fraction résiduelle, confirmant sa faible disponibilité (Hou *et al*., 2006). Associé aux sulfures (sous forme de stibine), il est lessivable et donc mobile (Ashley *et al*., 2003 ; Wilson *et al*., 2004).

3.2.3 Propriétés physico-chimiques des sols

La littérature cite de nombreux facteurs influençant la bioaccessibilité orales des métaux et métalloïdes présents dans les sols. Sont notamment mentionnés, le pH, la texture du sol (surtout la teneur en argile), la teneur en matière organique, la CEC[16], le taux de carbonates, la présence de certains éléments pouvant adsorber le métal dans les sols, le plomb en particulier (Ruby *et al*., 1999 ; Rieuwerts *et al*., 2000).

Ainsi pour le plomb, des études mentionnent que des teneurs faibles en matière organique dans les sols sont associées à une forte bioaccessibilité du plomb (Tang *et al*., 2008 ; Saminathan *et al*, 2010). Cependant, Pelfrêne (2016) indique que des sols urbains et boisés caractérisés par de fortes matière organiques et carbonates montrent une bioaccessibilité plus importante que les sols agricoles ; ces résultats suggérant que le Pb est lié à d'autres constituants que la matière organiques (e.g. teneurs en carbonates, oxydes de Fe/Mn) qui sont labiles au regard du test UBM. Ainsi notamment l'étude de Denys *et al*. (2007) indique que dans les sols fortement carbonatés, il a été montré que des fortes associations entre Pb et carbonates rendent le Pb fortement bioaccessible au niveau du milieu très acide de l'estomac.

3.2.4 Spéciation

A l'origine, la spéciation définit l'état de valence d'un élément (Pb^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Cd^{2+}, Sb^{3+}) (Conil et Clozel, 1999). Cette notion a été étendue dans le domaine de la science du sol à l'étude des modes d'associations et de localisation des cations ou anions sur ou dans la matrice (Conil et Clozel, 1999). Dans ce rapport, la spéciation est définie par l'association d'un élément avec les différentes phases porteuses du sol (argiles, matière organiques, carbonates, oxy/hydroxydes de fer, de manganèse, d'aluminium…). Il est fait mention plus communément de distribution du contaminant au sein des phases porteuses plutôt que de spéciation au sens strict. Les éléments métalliques dans les sols se présentent sous un mélange complexe de phases solides et de morphologies différentes. Aussi, la spéciation est souvent identifiée comme un paramètre influençant l'exposition des organismes aux éléments métalliques et, ainsi, la biodisponibilité (Peijnenburg et Jager, 2003). Pour l'Homme, il a été montré qu'en fonction de la phase minéralogique à laquelle les métaux sont liés, l'absorption gastro-intestinale est différente (Davis *et al*., 1997 ; Ruby *et al*., 1999). Les mécanismes de digestion humaine, mettant en jeu des phénomènes chimiques et biologiques, auront pour effet potentiel de modifier les liaisons entre le contaminant et la matrice et pourront ainsi rendre les métaux disponibles pour l'absorption

[15] Il est à souligner toutefois que la présence de matières organiques dissoute va au contraire favoriser la mobilité du plomb.

[16] Capacité d'échange cationique

gastro-intestinale. Pour la matrice sol, différents mécanismes de fixation entre les constituants du sol et les métaux peuvent être mis en place et affecter ainsi la bioaccessibilité. Peu d'études se sont intéressées aux processus physiques et chimiques qui régissent la bioaccessibilité orale des contaminants dans les sols, et pourquoi ils sont dissous dans le tractus gastro-intestinal. Ruby *et al.* (1999) ont montré que la biodisponibilité de Pb et de As, suite à l'ingestion de terre, dépend de la spéciation mais également de la taille des particules ingérées et de l'encapsulation des phases minéralogiques au sein de la matrice (Caboche, 2009).

Pour estimer la distribution des éléments traces métalliques sur les phases porteuses dans les sols, outre les différentes méthodes physiques précitées, des méthodes chimiques (extractions séquentielles) peuvent être utilisées (Reeder *et al.*, 2006). Les dynamiques de dissolution, précipitation, fixation, désorption résultent de mécanismes abiotiques et biotiques, qui concernent soit directement les éléments eux-mêmes soit leurs phases porteuses. Ces différentes interactions sont regroupées sur la figure suivante. Les éléments métalliques dans les sols vont se présenter sous un mélange complexe de phases solides et de morphologie différentes. Ainsi, un élément métallique donné peut se trouver associé à de nombreuses phases porteuses dans les sols et toutes ses formes n'auront pas le même taux d'absorption au travers de l'épithélium intestinal (Ryan *et al.*, 2001 ; Oomen *et al.*, 2006 ; US EPA, 2007). Par exemple, le plomb et l'arsenic ont une forte capacité de réaction avec les constituants du sol et pourront être retrouvés sous de nombreuses formes dans les sols (Rieuwerts *et al.*, 1998 ; BRGM, 2004 ; Basso *et al.*, 2007).

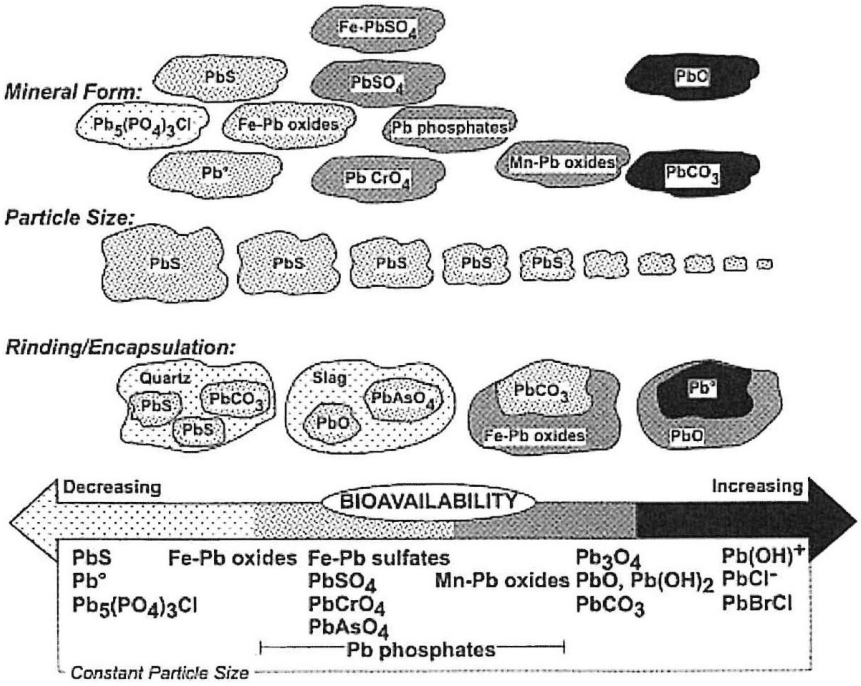


Figure 2 : Diagramme schématisant comment les espèces de Pb, la taille des particules et les morphologies affectent la biodisponibilité de ce métal (Ruby et al., 1999)

Plusieurs auteurs montrent que les contaminants présents dans les sols caractéristiques de zones naturelles sont moins bioaccessibles que des contaminants présents dans des sols de nature anthropique (retombées atmosphériques) (Ruby *et al.*, 1999 ; Rieuwerts *et al.*, 2000 ; Smith *et al.*, 2008). Ils justifient cette différence d'accessibilité en s'appuyant sur ces processus de « maturation-séquestration » et indiquent que des formes moins extractibles sont présentes dans les sols caractéristiques de zones naturelles. Ainsi, les différents constituants du sol pourront être décrits comme des phases porteuses des différents éléments métalliques permettant plus ou moins de les immobiliser ; ceci en fonction des phénomènes de liaisons développés (adsorption spécifique ou non, échange ionique, précipitation, co-précipitation ou complexation) (Evans, 1989 ; McBride, 1989 ; Sposito, 1989). Ces phénomènes d'interactions entre les éléments métalliques et les constituants minéraux et organiques du sol sont généralement regroupés sous le terme de spéciation (Caboche, 2009).

Par exemple, le carbonate de plomb est mieux absorbé que le plomb administré sous forme de nitrate de plomb ou d'oxydes de plomb eux-mêmes mieux absorbés que le plomb sous forme de sulfures

(Dieter *et al.*, 1993 ; Sips *et al.*, 2001 ; US EPA, 2004). Gasser *et al.* (1996) montrent que les taux et les constantes de dissolution du plomb sous des conditions simulant l'environnement gastrique sont dépendants de la spéciation de l'élément dans les sols. Ainsi, les phénomènes de sorption des ETM sur des phases insolubles, qui peuvent être irréversibles, sont donc des processus importants dans la diminution de la bioaccessibilité et de la biodisponibilité (Ruby *et al.*, 1992, 1996 ; Davis *et al.*, 1997). (Caboche, 2009).

Comme généralement décrite dans la littérature, la spéciation des éléments métalliques dans les sols dépendra du pH des sols, du taux de matière organique, de la présence de colloïdes inorganiques, d'oxydes de fer, de manganèse, d'aluminium (Sauvé *et al.*, 2000 ; Appel *et al.*, 2002 ; Stewart *et al.*, 2003). Ces différents paramètres influent sur divers mécanismes physico-chimiques et biologiques pouvant intervenir pour solubiliser, précipiter, concentrer les éléments métalliques présents dans le sol (Sposito, 1989 ; Manceau *et al.*, 2002 ; Caboche, 2009).

3.2.5 Synthèse issue de la littérature sur les principaux facteurs d'influence

D'après la littérature, le type d'association des éléments métalliques avec le sol est un facteur important dans la compréhension du processus de biodisponibilité. Selon les propriétés physico-chimiques spécifiques à chaque composé métallique et de la nature de la matrice sol, différents mécanismes de fixation pourront être mis en place.

En fonction des mécanismes mis en jeu, la dissolution des éléments métalliques dans le tractus digestif, c'est-à-dire la bioaccessibilité, pourra diminuer. Par conséquent, en fonction de la distribution des métaux sur les phases porteuses du sol, la bioaccessibilité pourra être plus ou moins faible comparée à une espèce métallique totalement soluble dans une matrice telle que l'eau, et impacter les résultats de l'évaluation des expositions.

Comme généralement décrite dans la littérature, la spéciation des éléments métalliques dans les sols dépendra du pH des sols, du taux de matière organique, de la présence de colloïdes inorganiques, d'oxydes de fer, de manganèse, d'aluminium (Sauvé *et al.*, 2000 ; Appel *et al*., 2002 ; Stewart et al., 2003). Ces différents paramètres influent sur divers mécanismes physico-chimiques et biologiques pouvant intervenir pour solubiliser, précipiter, concentrer les éléments métalliques présents dans le sol (Sposito, 1989 ; Manceau *et al*., 2002). Le tableau suivant résume le rôle de certains paramètres physico-chimiques du sol sur la biodisponibilité.

Tableau 1 : Influence de l'historique de la contamination et de certains paramètres physico-chimiques du sol sur la biodisponibilité orale des métaux et métalloïdes (source : adapté de Caboche (2009), complété avec US DoD (2003), Santé Canada (2017))

	Influence		
	Faible	**Moyenne**	**Forte**
Forme géochimique			
Sulfures	×		
Elémentaire (métal)	×		
Sulfates		×	
Carbonates			×
Oxydes	× *(Cr, Ni, Hg)*		× *(As, Pb)*
Taille des particules			
Petite			×
Grande	×		
Age de contamination			
Sulfures	× →	×	
Elémentaire (métal)	× →	×	
Carbonates		× ←	×
Oxydes		× ←	×
Chimie des sols			
pH acide		×	
pH basique			× *(Cd, Hg, Pb, Ni)*
Forte teneur en matière organique			× *(Hg, Pb)*
Forte teneur en agents complexant (Fe, Mn, Si)		× *(As)*	
Sol producteur de sulfures		× *(Cd, Hg, Pb, Ni)*	

3.2.6 Modèles de prédiction des bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales à partir de paramètres physico-chimiques des sols

Plusieurs auteurs ont étudié les corrélations entre les paramètres physico-chimiques du sol et la bioaccessibilité orale dans les sols, et également montré le lien entre certains paramètres et la bioaccessibilité orale par le biais de régression linéaire multiple.

De nombreux auteurs se sont intéressés à la prédiction de la bioaccessibilité des ETM à partir de propriétés physico-chimiques des sols.

Parmi les études, peuvent être notamment citées les suivantes :

- Caboche (2009) mentionne une synthèse des principaux modèles de prédiction de la bioaccessibilité de l'arsenic obtenue à partir des paramètres physico-chimiques des sols, repris dans le tableau suivant[17]. Il est à noter que Tang *et al.* (2007) propose également un modèle pour la bioaccessibilité gastro-intestinale qui n'avait pas été reprise par Caboche (2009) mentionnant uniquement celui pour la bioaccessibilité gastrique, et mentionnée en fin de tableau.

Tableau 2 : Principaux modèles de prédiction de la bioaccessibilité de l'arsenic obtenue à partir des paramètres physico-chimiques du sol (source Caboche, 2009)

Bioaccessibilité As = 67,85 + 0,409 [As] totale – 4,759 [Fe] totale	R^2 = 0,95; n = 50	Juhasz *et al.*, 2007
Bioccessibilité As = 11,3 pH – 30,5 log [Fe] totale	R^2 = 0,74; n = 36	Yang *et al.*, 2002
Bioaccessibilité As = 7,25 pH + 0,158 [As] totale -38,9	R^2 = 0,79; n = 5	Tang *et al.*, 2007
Bioccessibilité As = 250,9 + 0,15 [P] – 3,36 Argile – 40,5 pH – 0,34 CEC + 0,066 Total (Ca +Mg)	R^2 = 0,85; n = 12	Sarkar *et al.*, 2007a
Bioaccessibilité As = 457 + 0,14 [As] totale – 9,57 [Fe] totale	R^2 = 0,92; n = 21	Klinck *et al.*, 2005
Bioaccessibilité As G.-I. = 8,02 pH - 0,162 [As] totale -42,4	R^2 = 0,81 ; n=5	Tang et *al.*, 2007

- Poggio *et al.* (2009) montrent que la bioaccessibilité[18] du plomb est fonction de la teneur en matière organique et du pourcentage d'argile dans les sols (r^2=0,53 ; n=56, p<0,05).

  Cependant, les auteurs précisent que le modèle développé n'est valable que pour les sols de l'étude et que pour valider et extrapoler ce modèle de prédiction, il est nécessaire d'étudier d'autres sols provenant d'autres sites et présentant des caractéristiques différentes.

- Lévèque (2014) indique pour l'un des sites étudiés, une ICPE spécialisée dans la fabrication et la commercialisation de Pb secondaire, issu du recyclage et du traitement de batteries au plomb (automobiles & industriels) et autres matériaux plombeux (déchets, oxydes, etc.), avec 11 sols analysés (avec des gammes de concentrations de 20 à 42 400 mg/kg, et de bioaccessibilités gastriques de l'ordre de 27 à 80% et gastro-intestinales de 2 à 25%)[19], une relativement faible corrélation entre la bioaccessibilité gastrique du Pb et les paramètres physico-chimiques du sol (teneurs argiles, silt fin, silt grossier, sable fin, sable grossier, pH, matières organique, capacité d'échange cationique, carbonate et Pb total), avec comme coefficient de Pearson maximal, celui de la matière organique de 0,466 (avec p<0,05).

  L'auteur souligne que le faible nombre d'échantillons pourrait inciter à la prudence pour tirer des conclusions robustes. Il mentionne notamment l'étude de Wang *et al*., (2003) ayant également montré l'absence de forte corrélation entre le Pb bioaccessible et les caractéristiques physico-chimiques du sol (pH, texture, teneur en matière organique) pour 12 sols échantillonnés.

[17] Pour Juhasz et *al*. (2007a) : mesures de bioaccessibilité avec le test SBET incluant uniquement la phase gastrique ; pour Yang et *al*. (2002) : mesures avec une version simplifiée du test PBET (test PBET (Ruby et *al.*, 1996 ; Kelly et *al.*, 2002) incluant les phases gastrique et gastro-intestinale) ; pour Tang et *al.* (2007) : mesures avec le test physiologique proposé par Ruby et *al.* (1996) avec des modifications dérivées essentiellement du modèle *in vitro* proposé par Rodriguez et *al.* (1999), détaillé dans Tang et *al.* (2006) ; pour Sarkar et *al*. (2007a) : mesures avec les tests in vitro IVGS and IVGIA incluant les phases gastrique et gastro-intestinale ; pour Klinck et *al.* (2005) : mesures avec le test PBET incluant les phases gastrique et gastro-intestinale.

[18] mesure de bioaccessibilité avec le test PBET modifié

[19] mesure de bioaccessibilité avec le test UBM

- Pelfrêne *et al.* (2012) et Pelfrêne (2016) proposent sur la base des données de certains des sols agricoles sélectionnés dans la banque de terre du LGCgE-ISA Lille[20] des équations pour le Cd, le Pb et le Zn, reliant :
  - les bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinale aux teneurs en métal pseudo-totales (Cd, Pb, Zn), Fe et Mn libre, Fe et Al pseudo-totales carbonates ($CaCO_3$ total), phosphore assimilable (P_2O_5), matière organique, sables (sur la base de 390 échantillons de sols, dont 280 pour l'élaboration du modèle et 110 pour sa validation ; via des régressions linéaires multiples, pas à pas descendantes, avec $p < 0,0001$.

    Il est à souligner que l'auteur mentionne que les corrélations obtenues montrent que l'utilisation d'une importante base de données est nécessaire pour élaborer un modèle robuste prédictif de la bioaccessibilité orale des métaux dans les sols (n=186 pour le Cd, 233 pour le Pb et 280 pour le Zn). Une présentation plus détaillée est reprise en section 7.3.3 ; plusieurs modèles de prédictions ayant été mis en œuvre avec les données des études Ineris.

Tableau 3 : Relations entre les concentrations bioaccessibles de Cd, Pb et Zn (mg/kg) et des paramètres du sol données par des régressions multiples pas à pas, avec un niveau de significativité $p < 0,0001$(source : Pelfrêne, 2016)

Multiple linear regression equation	Explanatory variables in the best equation	Coefficient estimates	*p*-value	r^2
Cd				
Cd.bioacc G ~ Al tot + Cd tot				0.90
	Constant	−0.053	0.552	
	Al tot	0.012	0.049	
	Cd tot	0.75	<0.0001	
Cd.bioacc GI ~ $CaCO_3$ tot + Free Fe oxide + Cd tot				0.46
	Constant	0.56	<0.0001	
	$CaCO_3$ tot	−0.0024	0.041	
	Free Fe oxide	0.035	0.007	
	Cd tot	0.24	<0.0001	
Pb				
Pb bioacc G ~ $CaCO_3$ tot + OM + P_2O_5 + Al tot + Pb tot				0.90
	Constant	6.06	0.241	
	$CaCO_3$ tot	−0.25	<0.0001	
	OM	−0.42	<0.0001	
	P_2O_5	16.08	0.039	
	Al tot	−0.88	0.001	
	Pb tot	0.67	<0.0001	
Pb.bioacc GI ~ P_2O_5 + Pb tot				0.65
	Constant	−5.12	0.068	
	P_2O_5	17.07	0.002	
	Pb tot	0.19	<0.0001	
Zn				
Zn.bioacc G ~ $CaCO_3$ tot + OM + Al tot + Zn tot				0.90
	Constant	17.71	<0.0001	
	$CaCO_3$ tot	−0.12	0.012	
	OM	−0.27	0.019	
	Al tot	−1.03	0.0004	
	Zn tot	0.47	<0.0001	
Zn.bioacc GI ~ sand + $CaCO_3$ tot + Free Mn oxide + Al tot + Zn tot				0.88
	Constant	−25.37	<0.0001	
	Sand	0.021	<0.0001	
	$CaCO_3$ tot	−0.13	<0.0001	
	Free Mn oxide	20.24	0.008	
	Al tot	−0.34	0.004	
	Zn tot	0.16	<0.0001	

Where: bioacc G and bioacc GI, bioaccessible metal in the gastric and gastrointestinal phases, respectively, in mg kg^{-1}; sand in g kg^{-1}; OM, organic matter in g kg^{-1}; total $CaCO_3$ in g kg^{-1}; Cd, Pb and Zn tot, pseudototal concentrations in mg kg^{-1}; free Fe oxide in g kg^{-1}; Al tot, pseudototal contents in g kg^{-1}; P_2O_5, assimilated P in g kg^{-1}.

[20] Dont les gammes de concentrations sont pour le cadmium de 0,9 à 15 mg/kg, le plomb de 42 à 854 mg/kg. Les mesures de bioaccessibilité sont réalisées avec le test UBM.

– les bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinale aux fractions acido-soluble, réductrice, oxydable, résiduelle (sur la base de 36 échantillons ; via des régressions linéaires multiples, pas à pas descendantes, avec p <0,0001).

Tableau 4 : Relations entre les concentrations bioaccessibles de Cd, Pb et Zn (mg/kg) et les fractions des extractions séquentielles (mg/kg) (source : Pelfrêne, 2016)

Variable	Equations	r^2
Cd	Cd.bioacc G = 0,78 + 0,82 $[Cd]_A$ + 0,74 $[Cd]_B$	0,79
	Cd.bioacc GI = 0,84 + 0,65 $[Cd]_A$	0,79
Pb	Pb.bioacc G = -17,5 + 2,75 $[Pb]_A$ + 0,69 $[Pb]_B$ - 2,58 $[Pb]_D$	0,86
	Pb.bioacc GI = -5,54 + 2,17 $[Pb]_A$ + 0,20 $[Pb]_B$	0,58
Zn	Zn.bioacc G = -34,4 + 0,83 $[Zn]_A$ + 0,26 $[Zn]_B$ + 0,41 $[Zn]_R$	0,93
	Zn.bioacc GI = -4,79 + 0,37 $[Zn]_A$ + 0,26 $[Zn]_D$	0,93

bioacc G : phase gastrique ; bioacc GI : phase gastro-intestinale ; A : fraction acido-soluble ; B : fraction réductrice ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle

- Louzon *et al*. (2020) proposent également des équations reliant les bioaccessibilités gastriques et intestinales de l'As, du Cd et du Pb avec des paramètres physico-chimiques du sol. Le tableau suivant présente l'influence de la concentration totale en métaux/métalloïdes[21] et des paramètres du sol sur la bioaccessibilité orale, les données ayant été transformées avec la relation suivante : log10 (X+1).

Tableau 5 : Relations entre les concentrations bioaccessibles de l'As, du Cd et du Pb (mg/kg) et des paramètres physico-chimiques du sol, avec n=30 (source : Louzon *et al*., 2020)

Elements	Equations	$r^2_{adj.}$	p-value
As	$[As]_{UBM-G}$ = -0.422* + 0.952$[As]_{soil}$***	0.650	< 0.001
	$[As]_{UBM-G}$ = -2.09** + 1.00$[As]_{soil}$*** + 0.623[silt]*	0.714	< 0.001
	$[As]_{UBM-GI}$ = -0.337 + 0.851$[As]_{soil}$***	0.631	< 0.001
	$[As]_{UBM-GI}$ = -2.06** + 0.905$[As]_{soil}$*** + 0.644[silt]**	0.717	< 0.001
Cd	$[Cd]_{UBM-G}$ = -0.054* + 0.996$[Cd]_{soil}$***	0.987	< 0.001
	$[Cd]_{UBM-G}$ = no influence of soil parameters	–	–
	$[Cd]_{UBM-GI}$ = -0.144*** + 0.833$[Cd]_{soil}$***	0.947	< 0.001
	$[Cd]_{UBM-GI}$ = 0.160 + 0.893$[Cd]_{soil}$*** - 0.193[OM]**	0.959	< 0.001
Pb	$[Pb]_{UBM-G}$ = -0.350* + 1.07$[Pb]_{soil}$***	0.945	< 0.001
	$[Pb]_{UBM-G}$ = no influence of soil parameters	–	–
	$[Pb]_{UBM-GI}$ = -1.68*** + 1.18$[Pb]_{soil}$***	0.748	< 0.001
	$[Pb]_{UBM-GI}$ = no influence of soil parameters	–	–

Rem. : données transformées avec la relation suivante : log10 (X+1).

Légende * : p<0,05 ; ** : p<0,01, *** : p<0,001.

[21] Dont les gammes de concentrations dans les sols issus d'environnement agricole, industriel, urbain sont pour l'arsenic de 3,28 à 228 mg/kg, le cadmium de 0,10 à 257 mg/kg, le plomb de 17,8 à 8971 mg/kg

4 Matériels et méthodes

4.1 Présentation des sites d'étude

Cette section présente les 5 sites d'étude en termes d'historiques et de caractéristiques permettant de comprendre leur contexte général.

Anciens sites miniers :

- le site S-1 est caractérisé par de nombreux sites miniers à la géologie et aux périodes d'exploitations anciennes et variées (époque gallo-romaine, moyen-âge, époque contemporaine). L'exploitation était principalement concentrée sur le plomb et l'argent, avec des minéralisations de plomb-zinc et de plomb argentifère ;
- le site S-2 est concerné par différents gisements, de blende [ZnS] (ou sphalérite, sulfure de zinc). La paragénèse principale consiste en blende [ZnS] ;- arsénopyrite [FeAsS], mais sont également présents la pyrrhotite et la magnétite, d'autres paragénèses consistent en une association blende [ZnS] ;- galène [PbS] – pyrite [FeS_2], certains mettant en évidence son enrichissement en argent, en cadmium, pour d'autres la minéralisation est principalement composée de blende massive, d'arsénopyrite et de pyrrhotite massive ou composée majoritairement de blende et de galène massives ; auxquelles sont associées en quantités plus faibles de la chalcopyrite et de la limonite, ou encore la minéralisation principale est dominée par la blende, la magnétite et la pyrrhotite, ou encore une minéralisation essentiellement zincifère, la galène pouvant être très abondante (avec localement des altérations en cérusite), ainsi que la pyrrhotite et la magnétite ;
- le site S-3 est caractérisé par une minéralisation avec comme minéral dominant le réalgar [As_4S_4], avec également des quantités moindres de stibine [Sb_2S_3] (sulfure d'antimoine), de pyrite [FeS_2], de marcassite [FeS_2] (sulfure de fer), de greigite [$Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2S_4$] (équivalent soufré d'un oxyde de fer magnétique), de bravoïte [$(Fe, Ni, Co)S_2$] (variété nickélifère de la pyrite), de blende [ZnS] (sulfure de zinc) et d'orpiment [As_2S_3]. En ce qui concerne les gangues, il peut s'agir de gangue quartzeuse (minerai quartzeux), de dolomite (minerai carbonaté), ou de minerai pur ;
- le site S-5 est associé à une ancienne mine de plomb et d'argent exploitée au XIXème siècle et abandonnée depuis les années 1900, qui comportait un important centre de production de plomb argentifère. Les activités minières et métallurgiques du plomb ont donné lieu à différentes unités de préparation et de concentration du minerai.

Ancien site industriel (production et transformation de métaux) :

- le site S-4, est associé à d'anciennes activités sidérurgiques et de production de zinc (un minerai utilisé très concentré en zinc contenant également d'autres métaux, en particulier du plomb et du cadmium) au cours des 19 et 20èmes siècles.

Les sols étudiés concernent divers usages actuels : zones publiques dont des aires de loisirs et de promenades, parcelles privées avec des zones de pelouse, jardins potagers, dans une moindre mesure parcelles agricoles (prairies), parcelles boisées (sous-bois, bosquets, talus), et quelques zones avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais.

4.2 Echantillonnage des sols

Les échantillons des sols ont été prélevés par l'Ineris à différentes profondeurs en fonction de l'historique et de l'usage des sols :

- 0 à 5 cm au regard de la lithologie, pour des sols non remaniés concernés par la voie d'exposition par ingestion de sol. Cette profondeur de prélèvement concerne principalement les jardins d'agrément, les zones de jeux[22] ;
- 0 à 30 cm au niveau des sols cultivés, remaniés, potentiellement concernés également par la voie d'exposition par ingestion de sol lors des activités de jardinage, mais également au regard du transfert vers les végétaux potager et l'ingestion de végétaux. Cette profondeur concerne plus particulièrement les jardins potagers.

Les échantillons analysés ont été réalisés soit à partir d'un prélèvement unitaire, soit à partir de plusieurs prélèvements pour réaliser un échantillon composite comprenant plusieurs sous-échantillons (2 à une

[22] Les zones de sol à nu sont privilégiées, *a priori* plus accessibles aux enfants lors de leurs activités de jeux. Cependant des zones avec un couvert herbacé sont également échantillonnées, aussi accessibles aux enfants lors d'activités de jeux.

dizaine, voire plus) dans le même horizon à des emplacements proches sur une zone donnée en cercle, en carré, en triangle ou autres (afin de minimiser l'incertitude sur la représentativité de l'échantillonnage des sols de surface), de volumes semblables homogénéisés.

4.3 Caractérisations des sols, protocoles analytiques

Les échantillons ont été préparés conformément aux règles de l'art et selon les normes en vigueur reprises dans les tableaux suivants en fonction des analyses concernées.

Ils ont été séchés, broyés et tamisés ou absence de broyage en fonction des analyses à réaliser.

Ils ont été caractérisés par la mesure des paramètres repris dans les sections suivantes.

Il est à souligner que le bilan sur les valeurs de bioaccessibilité a porté sur un nombre plus important d'échantillons (175) que celui sur l'influence des paramètres physico-chimiques des sols sur les valeurs de bioaccessibilité (100 à 115 en fonction des analyses), en fonction des quantités de matériaux encore disponibles pour les analyses complémentaires.

4.3.1 Analyses physico-chimiques des sols

Des analyses physico-chimiques ont été réalisées par le laboratoire de l'INRAE d'Arras et par le laboratoire de l'Ineris pour les paramètres repris dans le tableau suivant reprenant également les protocoles et normes analytiques mis en œuvre.

Tableau 6 : Synthèse des protocoles et normes des analyses physico-chimiques

Traitements / Paramètres	**Technique**	
	Ineris	**INRAE**
Préparation des sols – séchages à 40°C, broyage et tamisage à 200 µm ou absence de broyage en fonction des analyses à réaliser	x	Echantillons transmis par l'Ineris déjà séchés, broyés et tamisés à 200 µm ou absence de broyage en fonction des analyses à réaliser
Teneur en eau résiduelle à 105°C (méthode gravimétrique interne)		x
Extraction des fractions bioaccessibles – sols	Protocole BARGE modifié - UBM	
Analyses des extraits de bioaccessibilité pour As, Cd, Pb, Sb	ICP-MS, NF EN ISO 17294-2 (octobre 2016)	
Analyse des extraits de bioaccessibilité pour Pb	ICP-OES, NF EN ISO 11885 (novembre 2009)	
Minéralisation des sols pour les métaux totaux (As, Cd, Pb, Sb)	NF EN 14869-3 (avril 2017)	
Analyse des éléments totaux dans les sols	ICP-OES - NF EN ISO 11885 (novembre 2009)	Extrait à l'eau régale ICP-OES, ISO 11466 pour Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn ; extrait eau régale (CRI-ICP-MS) selon NF ISO 17294-2 pour l'As
pH (eau)	NF EN ISO 10390 (05/2005)	NF ISO 10390
Carbonates ($CaCO_3$) total		NF ISO 10693
Carbone (C) organique		NF ISO 10694 ou NF ISO 14235
Azote (N) total		NF ISO 13878
Si, Al, Fe libres		Extraction selon la méthode Mehra et Jackson, 1960, ICP-OES ; méthode INRAE
Mise en solution totale par HF		Manuelle ou automatisée, NF X 31-147 ou méthode INRAE MO-079
ICP-Eléments totaux HF : Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Na, P_2O_5		ICP-AES, NF X 31-147/NF ISO 22036
Minéralisation par le peroxyde de sodium		Méthode INRAE
Silicium (Si) extrait par le peroxyde de sodium		NF ISO 22036, ICP-OES
Phosphate assimilable (P_2O_5)		ICP-OES, NF X 31-147/NF ISO 22036)// Extraction à l'oxalate d'ammonium : NF X31-161
Extraction à l'eau 1/5		Méthode INRAE
Chlorures (Cl) solubles à l'eau		Chromatographie ionique ; méthode INRAE
Sulfures	Par CI couplée à un détecteur ampérométrique après attaque acide, déplacement d'azote et piégeage en barboteur soude	
Extraction séquentielle Analyse des extraits par ICP-OES	Protocole interne NF-EN-11885 (11/2009)	
Spéciation de l'arsenic : As (III), As (V) et DMA Extraction solide-liquide par H_3PO_3/Acide ascorbique Spéciation As par HPLC-ICP-MS	Protocole interne X90 T40-190 (11/2020)	

Les incertitudes analytiques associées aux analyses réalisées par l'INRAE sont reprises dans le tableau suivant[23] et prises en compte comme suit :

En exemple, pour [Si peroxyde] = 20 g/100g, l'incertitude = 20 x 0,04 + 0,14 = 0,94 g/100g.

Tableau 7 : Incertitudes analytiques du laboratoire de l'INRAE

Paramètres	A	B	Constante	Unité
Si peroxyde de sodium	0,04	0,14	NA	g/100g
pH eau	NA	NA	0,15	-
C total	0,05	0,08	NA	g/kg
N total	0,05	0,01	NA	g/kg
$CaCO_3$	0,10	0,47	NA	g/kg
Carbone organique	0,05 [Corg] + 0,018 [$CaCO_3$] + 0,14		NA	g/kg
Si Mehra	0,13	0,01	NA	g/100g
Al Mehra	0,06	0,01	NA	g/100g
Fe Mehra	0,03	0,01	NA	g/100g
Cl soluble eau	0,09	0,12	NA	g/kg
Al total	0,03	0,02	NA	g/100g
Ca total	0,03	0,01	NA	g/100g
Fe total	0,03	0,01	NA	g/100g
K total	0,05	0,01	NA	g/100g
Mg total	0,08	0,01	NA	g/100g
Mn total	0,03	0,91	NA	mg/kg
Na total	0,07	0,01	NA	g/100g
P_2O_5 total	0,05	0,01	NA	g/100g

Les incertitudes analytiques de l'Ineris, sont reprises dans le tableau suivant.

Tableau 8 : Incertitudes analytiques du laboratoire de l'Ineris

Paramètres	Incertitudes (%)
Teneurs totales	(K=2)[24]
As	22
Cd	17
Pb	15
Sb	15
Sulfures	33
Spéciation de l'arsenic	
As total	15
As (III)	24
As (V)	29

[23] La validation des résultats produits par le laboratoire repose sur l'insertion de différents contrôles qualité dans les séquences d'analyses parmi lesquels figurent :

- des échantillons traités en « double » : Dans chaque série, au moins un échantillon pris au hasard est traité en double afin d'apporter une garantie supplémentaire dans le contrôle de la fiabilité du processus d'analyse.
- un échantillon de référence dont l'évolution sur plusieurs semestres est suivie à l'aide des cartes de contrôle.

L'étude statistique des résultats obtenus sur un échantillon et son « double » permettra d'estimer les composantes de la variabilité intra-série de mesure (répétabilité au sein d'une même série (sintra)). Les données issues des cartes de contrôles peuvent être exploitées afin d'en extraire le coefficient de fidélité intermédiaire « K », intégrant la variabilité inter-série de mesure (répétabilité des séries). La combinaison de sinter et sintra permettra d'estimer une incertitude de mesure, fonction ou pas de la concentration en analyte. L'incertitude I s'exprimera généralement selon un modèle mathématique simple : I = A. [C] + B où : [C] : concentration de l'entité analysée « A » et « B » : coefficients obtenus par la combinaison des écarts-types intra et inter séries de mesure issus des résultats de « doubles » et des cartes de contrôle du LAS. Ces coefficients tiennent compte d'un facteur d'élargissement égal à 2 pour P = 0,05.

Pour certaines caractéristiques, il se peut que l'incertitude ne soit pas fonction de la concentration. Dans ce cas, elle s'exprimera sous la forme d'une constante. Le tableau fournit les valeurs des coefficients A et B permettant d'évaluer l'incertitude en fonction de la teneur observée dans un échantillon (I = A x [C] + B) OU la constante représentant l'incertitude lorsque le modèle du « type fonction affine » n'est pas applicable.

[24] Le facteur d'élargissement k = 2 correspond à un intervalle de confiance de 95%

Extraction séquentielle	(K=2)[25]
Fraction soluble	37
Fraction échangeable	21
Fraction acido-soluble	11
Fraction réductible : oxydes de Mn	24
Fraction réductible : oxydes de Fe amorphes	15
Fraction réductible : oxydes de Fe cristallins	13
Fraction oxydable : matières organiques	21
Fraction oxydable : sulfures	20
Résidus	26

4.3.2 Mesures de la spéciation

L'objectif de ces analyses est de caractériser le type d'association entre l'As, le Cd, le Pb, et les constituants du sol.

Il existe plusieurs méthodes de caractérisation de la spéciation de métaux : des méthodes physiques et des méthodes chimiques.

La littérature mentionne que l'étude de la spéciation dans les sols nécessite des outils performants et de grande sensibilité et une approche multidisciplinaire (Welter *et al*., 1999 ; Reeder *et al*., 2006 ; Caboche, 2009 ; Maton et al. 2010).

La littérature souligne des inconvénients liés aux méthodes physiques généralement pas suffisamment sensibles, la majorité des études concernant la spéciation des métaux dans les sols privilégie des techniques telles que les extractions chimiques sélectives ou séquentielles pour accéder à la répartition des éléments sur les phases porteuses (Tessier *et al*., 1979 ; Etcheber *et al*., 1983 ; Fröstner *et al*., 1985, Smith *et al*., 2008 ; Maton *et al*., 2010).

Les techniques d'extractions chimiques, avec de nombreux protocoles proposés depuis les années 1980[26], font également l'objet de certaines critiques dans la littérature (Cornu et Clozel, 2000 ; Caboche, 2009 ; Maton *et al*., 2010)[27].

Cependant, les extractions chimiques, sont très utilisées car elles permettent d'avoir rapidement une idée globale qualitative et quantitative sur l'association des éléments métalliques avec les différentes phases de la matrice. Elles constituent une première approche de la spéciation, complémentaire à des caractérisations directes des phases minérales ou organiques, porteuses des éléments métalliques, par méthodes physiques. Elles permettent de connaitre à la répartition des métaux entre différentes fractions de mobilité décroissante et d'apprécier la capacité des différents constituants du sol à retenir ou à relarguer des métaux dans leur environnement.

De plus, cette méthode permet, contrairement aux méthodes physiques, d'atteindre des limites de détection très faibles pour certains éléments et par conséquent d'obtenir une information sur la spéciation pour les sols faiblement contaminés (de l'ordre de 1 µg/l en solution).

La spéciation des métaux par des extractions séquentielles n'est cependant pas suffisante et doit être utilisée avec précaution.

---

[25] Le facteur d'élargissement k = 2 correspond à un intervalle de confiance de 95%

[26] grand nombre de procédures a été élaboré différant les unes des autres par les réactifs et les conditions expérimentales utilisées (Flores-Rodriguez et al., 1994 ; Gomez Ariza et al., 2000 ; Van Herreweghe, et al., 2003 ; Ciceri, 2008 ; Jamali et al., 2009).

[27] et notamment sont cités les inconvénients suivants :

- le manque de sélectivité des extractants, des réactifs pouvant dissoudre plusieurs phases en même temps. Inversement, la solubilisation d'une certaine espèce chimique peut être incomplète, traduisant un manque d'efficacité de l'extractant ou une concentration trop importante du polluant ; des extractants utilisés pour extraire le métal dans une phase donnée peuvent aussi l'extraire d'une autre phase (surtout pour le zinc) ;
- la redistribution éventuelle des métaux solubilisés durant la procédure d'extraction car les éléments extraits d'une phase peuvent se ré-adsorber ou précipiter dans les autres phases (surtout pour le plomb et le cuivre (Pagotto C., 1999)) ; la ré-adsorption des espèces solubilisées sur d'autres phases solides de la matrice qui entraîne une sous-estimation de la fraction recherchée ;
- la diversité des protocoles, ce qui rend difficile l'intercomparaison entre les études existantes (Cornu et Clozel, 2000).

Dans le cadre de la présente étude, la spéciation a été abordée par le biais de méthodes physiques (Diffraction des Rayons X : cf. section 4.3.5) et indirectement par une procédure d'extraction séquentielle, explicitée dans les sections suivantes.

Extraction séquentielle – distribution de l'As, du Cd et du Pb au sein des phases porteuses

Les mesures ont été réalisées dans le laboratoire de l'Ineris.

Principe général de la technique

Le principe général de la technique est basé sur le fait que l'affinité des métaux pour les constituants du sol dépend de leur configuration électronique et des conditions physico-chimiques du milieu. La répartition des métaux dans les sols peut être ainsi déterminée à l'aide de techniques d'extractions séquentielles, qui permettent d'extraire, de manière plus ou moins sélective, les différentes fractions solides du sol participant à la rétention des ETM, et ce, par l'utilisation d'une séquence de réactifs d'agressivité chimique croissante (Cornu et Clozel, 2000). Les éléments métalliques reliés aux fractions solides sont libérés lorsque ces dernières sont détruites. Ceci permet la détection et l'analyse de la quantité des ETM retenus par chacune des fractions solides extraites (Galvez-Cloutier et Dubé, 1998). Le principe général est donc de soumettre un échantillon à une série ordonnée de réactifs de force croissante pour solubiliser les différentes formes ou phases d'un métal.

Protocole

Au regard des nombreux protocoles d'extraction séquentielle disponibles, dans le cadre de la présente étude, des extractions séquentielles chimiques ont été réalisées selon un protocole à 9 phases développé par Leleyter et Probst (1999) (adapté du protocole de Tessier et al. (1979)). Ce dernier permet en effet de détailler la phase oxydante en « distinguant » les oxydes de manganèse, les oxydes de fer amorphes et les oxydes de fer cristallins (distinction de la part de l'élément étudié qui se trouve associée aux oxydes de Fe cristallins de celle qui est associées aux oxydes de Fe amorphes ou aux oxydes de manganèse).

Les neuf étapes du protocole sont décrites dans le tableau suivant. Toutes les extractions sont réalisées en triplicats.

Les solutions sont analysées en ICP-OES (analyse par spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit).

Les résultats présentés en section 5.3 sont la moyenne des trois réplicats.

Tableau 9 : Description des conditions expérimentales des 9 phases du protocole d'extraction séquentielle (source Caboche, 2009)

Etape	Fraction extraite	Réactif(s) utilisé(s)	Préparation du réactif	Conditions expérimentales
I	Soluble	Eau ultrapure		1 g d'échantillon + 20 ml d'eau distillée. Agitation pendant30 min
II	Echangeable	Nitrate de magnésium 1M	25,641 g $Mg(NO_3)_2$ dans 100 ml d'eau ultrapure	Résidu I + 5 ml de la solution à 1M. Agitation pendant 2 heures.
III	Acido-soluble	Acétate de sodium/ Acide acétique	8,203 g d'acétate de sodium dans une fiole de 100 ml + ajout de 10 ml d'acide acétique	Résidu II + 10 ml de solution. Agitation pendant 5 heures.
IV a	Oxydes de manganèse (Ox-Mn)	Chlorure d'hydroxylammonium	0,6949 g NH_2OH HCl dans 100 ml d'eau ultrapure	Résidu III + 10 ml de solution. Agitation pendant 30 min.
IV b	Oxydes de fer amorphes (Ox-Fe amorph)	Solution d'oxalate d'ammonium 0,2 M/ acide oxalique 0,2 M	5,6844 g $(NH_4)_2C_2O_4$ H_2O/ 5,0428 g de $H_2C_2O_4$ H_2O dans 200 ml d'eau ultrapure	Résidu IVa + 10 ml de solution. Agitation dans l'obscurité pendant 4 heures.
IV c	Oxydes de fer cristallins (Ox-Fe crist)	Solution d'oxalate d'ammonium 0,2 M/ acide oxalique 0,2 M/ acide ascorbique 0,1 M	5,6844 g $(NH_4)_2C_2O_4$ H_2O/ 5,0428 g de $H_2C_2O_4$ H_2O/ 3,5226 g de $C_6H_8O_6$ dans 200 ml d'eau ultrapure	Résidu IVb + 10 ml de solution. 30 min à 85°C.
V a	Matières organiques (MO)	Eau oxygénée 35%		Résidu IVc + 8 ml d'eau oxygénée à chaud 40-50°C pendant 30 min.
V b	Sulfures	Acide nitrique 7 N	Solution HNO_3 14N + eau ultrapure à volumes égaux	Résidu Va + 10 ml pendant 7 heures à chaud (70-80°C).
VI	Résiduelle	HF + HNO_3		Résidu Vb + 10 ml de solution. Minéralisation sur plaques chauffantes jusqu'à évaporation.

Le pH associé à chacune de ces phases est respectivement de 5,7 (I), 5 (II), 4,5 (III), 3,5 (IV a), 3 (IV b), 2,2 (IV c), 1 (V b), 1 (VI).

Mesures des formes chimiques de l'arsenic

Les mesures ont été réalisées dans le laboratoire de l'Ineris.

L'identification des formes chimiques de l'arsenic a été effectuée à l'aide du couplage HPLC - ICP/MS (chromatographie liquide haute performance - ICP/MS) pour rechercher les formes inorganiques (As(V) et As(III), ainsi que les formes organiques (acide monométhylarsonique (MMA) et acide diméthylarsinique (DMA)).

Le rendement obtenu pour As(V) sur le sol de référence utilisé est de 78 %.

Les limites de quantifications et les incertitudes analytiques sont mentionnées dans le Tableau 8.

4.3.3 Analyses biologiques : bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales

Les mesures de bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinales ont été réalisées dans le laboratoire de l'Ineris avec le test in vitro développé par le groupe de recherche BARGE, le test UBM (Unified BARGE Method) normalisé (NF ISO 17924 (2019)). Il est basé sur la physiologie digestive humaine et simule les processus chimiques se produisant dans les différents compartiments du système digestif, comprenant les trois phases : buccale, stomacale et intestinale.

Ceci est réalisé grâce à 3 étapes d'extractions successives mettant en œuvre des solutions digestives synthétiques. Quatre solutions digestives sont nécessaires pour le test : une solution salivaire, stomacale, duodénale et une biliaire. Leur composition et pH sont décrits dans le tableau et la figure ci-après.

Tableau 10 : Composition des solutions utilisées dans le test de bioaccessibilité UBM

	Composition des fluides		
Solution	**Composés inorganiques**	**Composés organiques**	**Autres composés**
Salive	10 ml KCl 89.6 g L^{-1} 10 ml KSCN 20 g L^{-1} 10 ml NaH_2PO_4 88.8 g L^{-1} 1.7 ml NaCl 175.3 g L^{-1} 1.8 ml NaOH 40 g L^{-1}	8 ml urée 25 g L^{-1}	α-amylase 145 mg Acide urique 15 mg mucine 50 mg
Phase gastrique	15.7 ml NaCl 175.3 g L^{-1} 3.0 ml NaH_2PO_4 88.8 g L^{-1} 9.2 ml KCl 89.6 g L^{-1} 18 ml $CaCl_2$. 2 H_2O 22.2 g L^{-1} 10 ml NH_4Cl 30.6 g L^{-1} 8.3 ml HCl 37% g g^{-1}	glucose 10 ml 65 g L^{-1} acide glucuronique 10 ml 2 g L^{-1} urée 3.4 ml 25 g L^{-1} glucosamine hydrochloride 10 ml 33 g L^{-1}	Albumine bovine 1 g pepsine 1 g mucine 3 g
Phase intestinale	40 ml NaCl 175.3 g L^{-1} 40 ml $NaHCO_3$ 84.7 g L^{-1} 10 ml KH_2PO_4 8 g L^{-1} 6.3 ml KCl 89.6 g L^{-1} 10 ml $MgCl_2$ 5 g L^{-1} 180 µl HCl 37% g g^{-1}	urée 4 ml 25 g L^{-1}	$CaCl_2$. 2 H_2O 9 ml 22,2 g L^{-1} Albumine bovine 1 g pancréatine 3 g lipase 0,5 g
Bile	30 ml NaCl 175.3 g L^{-1} 68.3 ml $NaHCO_3$ 84.7 g L^{-1} 4.2 ml KCl 89.6 g L^{-1} 200 µl HCl 37% g g^{-1}	urée 10 ml 25 g L^{-1}	10 ml $CaCl_2$. 2 H_2O 22,2 g L^{-1} Albumine bovine 1,8 g Bile porcine

Les étapes du test sont illustrées dans la figure suivante mentionnant les différentes manipulations et également les valeurs des pH.

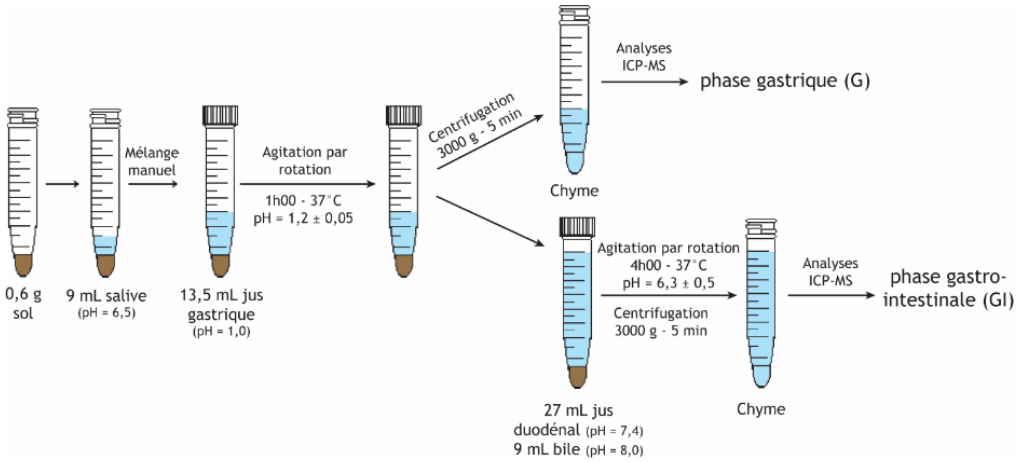


Figure 3 : Illustration schématique des étapes du test in vitro UBM

Tout au long du test, la température est maintenue à 37°C. Pour chacune des phases, la bioaccessibilité de l'élément considéré est la concentration mesurée dans la phase extraite par centrifugation.

Les incertitudes analytiques sont reprises dans le tableau suivant.

Tableau 11 : Incertitudes analytiques du laboratoire de l'Ineris

Paramètres	Incertitudes (%) (K=2)		
	Teneurs totales (mg/kg)	**Bioaccessibilité gastrique (mg/kg)**	**Bioaccessibilité gastro-intestinale (mg/kg)**
As	22	46	38
Cd	17	20	31
Pb	15	16	46
Sb	15	44	34

4.3.4 Analyses granulométriques

Les analyses ont été réalisées par le laboratoire Eurofins Environnement (NF EN ISO/IEC 17025 :2005 COFRAC 1-1488 et méthode interne T-PS-WO22915.

Après l'étape de préparation des échantillons (séchage à 40°C et tamisage, renseignant sur le pourcentage (P.B.) de refus pondéral à 2 mm), les mesures physiques ont été réalisées par spectroscopie, par diffraction laser : granulométrie laser à pas variable (0 à 2000 µm) -Tranches ; 2 / 20 / 63 / 200 / 2000 µm).

4.3.5 Mesures par diffraction des rayons X en roche totale

D'une manière générale, les méthodes physiques (Diffraction des Rayons X, µ-LIBS, microscopie électronique) présentent l'inconvénient d'avoir des limites de quantification très élevées. C'est le cas notamment de la Diffraction des Rayons X qui ne permet d'identifier que les contaminants présents sur les minéraux cristallisés et pour des concentrations massiques supérieures à 5%.

Des échantillons de sols fournis sous forme de poudre sèche[28] ont été étudiés par l'Institut Polytechnique UniLaSalle pour l'analyse par Diffractométrie des Rayons X (DRX) sur poudre de roche totale et la fraction < 2 µm[29].

Il s'agit d'une méthode d'identification et de caractérisation semi-qualitative et semi-quantitative des phases minéralogiques cristallines d'une roche (totale, sur poudre) et de sa fraction fine (incluant la

[28] Les échantillons ayant été envoyés au laboratoire broyés et tamisés, ou absence de broyage en fonction des échantillons ; il est à souligner que sur les 100 échantillons, 19 échantillons ont fait l'objet d'un broyage supplémentaire avant mesure.

[29] Utilisation du diffractomètre du campus (plateforme du Département Géosciences), de type XD8 Advance "BRUKER" AXS (Siemens) en géométrie θ/2θ (θ se réfère à l'angle d'incidence du rayon X ; en réalité, le rayon X est diffracté d'un angle 2θ) muni d'un détecteur Lynxeye ; appareil équipé d'un tube de rayon X au cuivre (λ kα1 ≈ 1,5406Å) et d'un filtre au nickel.

fraction argileuse, sur lame orientée), si celles-ci représentent au moins 5% de l'échantillon. Ce seuil de détection peut varier en fonction de la nature des différentes phases. La phase dite amorphe (non cristallisée) ou cryptocristalline, n'est pas détectée aux rayons X.

La caractérisation de la nature des minéraux est donc semi-qualitative car elle ne prend en compte ni les phases amorphes ou cryptocristallines, ni les phases minéralogiques cristallisées en trop faibles proportions (< 5%). *De facto*, la caractérisation des phases minéralogiques cristallines est donc semi-quantitative car elle détermine la proportion relative (pourcentage relatif) de chaque minéral cristallisé au sein de l'échantillon et ce si elles sont en proportions suffisantes (> 5%).

Le seuil de détection d'une phase minérale en DRX est de 5% (en absolu). Néanmoins, il est parfois possible de discerner des phases minérales en dessous de cette limite mais sans pouvoir les quantifier.

Les diagrammes fournis par le diffractomètre sont interprétés à partir des références internationales ICDD (base de données mise à jour en 2013) ou COD, en utilisant le logiciel DIFFRAC.EVA v.4.1.

4.4 Interprétation des données, approches statistiques

Les différents paramètres statistiques classiques des données acquises ont été étudiés[30] : minimums, maximums, moyennes, déviations standard, percentiles 1 et 3, médiane, dont plusieurs sont illustrés par des diagrammes de type « boîte à moustache »[31].

Comme mentionné en section 3, de nombreux facteurs étant cités comme influençant la bioaccessibilité orale des métaux et métalloïdes dans les sols, une analyse de corrélation a été effectuée afin de mettre en évidence l'influence de certains paramètres physico-chimiques des sols.

Deux coefficients de corrélation ont été calculés[32] :

- le coefficient de Pearson mesurant une corrélation linéaire entre 2 variables,
- le coefficient de Spaerman recommandé lorsque les variables ne suivent pas une loi normale.

En termes de relation linéaire entre deux variables, un coefficient de 1 indique une corrélation positive parfaite entre les deux variables. A l'inverse, un coefficient de -1 indique une corrélation négative parfaite : lorsque la variable X augmente, la variable Y diminue dans la même proportion.

En termes de force de relation linéaire entre les deux variables, plus la valeur du coefficient est proche de +1 ou -1, plus les deux variables sont associées fortement. Au contraire, plus le coefficient est près de 0, moins les variables partagent de covariance et donc, moins l'association est forte. La force de cette relation peut être qualifiée avec les balises de Cohen (1988) concernant la taille d'effet : autour de 0,1, une corrélation faible, autour de 0,3 une corrélation moyenne, et plus de 0,50 une corrélation forte.

Pour être interprété, le coefficient de corrélation doit être significatif, la valeur associée de p doit être plus petite que 0,05.

Ainsi la suite de cette étude, en section 6, les coefficients de régression seront interprétés au regard des bornes $X < \pm 0,3$, $\pm 0,3 \leq X < 0,5$ et $X \geq \pm 0,5$. En termes de significativité, les coefficients avec une valeur de p associé < à 0,05 ou > à 0,05 seront notifiés.

D'autres démarches ont été mises en œuvre[33] :

- des analyses en composantes principales,
- des régressions linéaires simples et multiples.

Des tests avec des équations de prédiction reliant les bioaccessibilités gastriques et intestinales avec des paramètres physico-chimiques du sol, proposées dans la littérature ont également été réalisés.

[30] avec le logiciel de statistiques et d'analyses de données Minitab

[31] avec le logiciel de statistiques de traitement et d'analyses de données ORIGIN

[32] avec le logiciel de statistiques de traitement et d'analyses de données ORIGIN

[33] également avec le logiciel de statistiques de traitement et d'analyses de données ORIGIN ou le logiciel de statistique R

5 Résultats et discussion

Ce chapitre traite les résultats obtenus en termes de :

- gammes de concentrations dans les sols,
- gammes de bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales,
- gammes des caractéristiques physico-chimiques,
- spéciation :
  - gammes des phases porteuses (minérales et organiques) issues des extractions séquentielles,
  - formes chimiques de l'arsenic,
  - présence de phases minéralogiques.

Ensuite en section 6, les facteurs d'influence sur les bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales sont présentés à partir, notamment, des valeurs des coefficients de corrélation, ainsi que les autres approches mises en œuvre que sont l'ACP, les régressions linéaires simples et multiples, et les tests avec des modèles de prédiction proposés dans la littérature.

5.1 Concentrations en As, Cd, Pb et Sb dans les sols

Les concentrations totales (MS) mesurées en As, Cd, Pb, Sb dans les sols pour les différents sites étudiés sont présentées dans les tableaux suivants avec des paramètres statistiques classiques (minimum, maximum, moyennes, déviation standard, 25ème percentile, médiane et 75ème percentile) et illustrées dans les figures suivantes (diagramme de type « boîte à moustache »). Ces paramètres sont indiqués pour l'ensemble des échantillons de chaque site et également pour chacune des occupations du sol reflétant l'historique de la contamination, les activités passées et actuelles (usages actuels, par exemple de type pelouse ou potager).

Les sections suivantes traitent spécifiquement chacune des substances.

Globalement, il apparaît que les échantillons de sols sont impactés par des degrés variés de pollutions, avec de larges gammes de concentrations en As, Cd, Pb et Sb.

5.1.1 Arsenic

Les concentrations totales en As dans les sols sont présentées dans le tableau suivant et illustrées dans la figure suivante.

A noter que les concentrations les plus élevées (S-3 :5 789 mg/kg) et S-5 : 4 116 mg/kg) n'apparaissent pas sur cette figure.

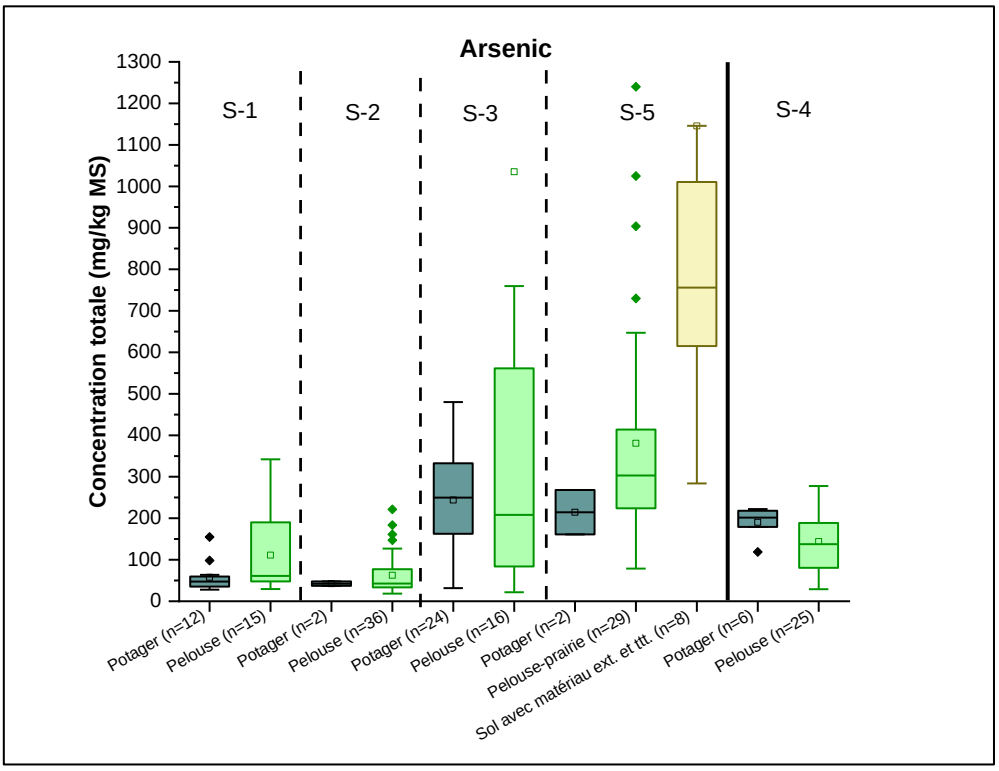


Figure 4 : Paramètres statistiques des concentrations en As total dans les sols pour les sites S-1, S-2, S-3, S-5 à historique minier et S-4 à historique industriel

Il apparait de larges gammes de concentrations étudiées, avec une large variabilité au sein d'un même site.

Plus particulièrement, les concentrations sont dans la gamme pour :

- les sites à historique minier :
  - S-1 : de 27,8 à 342 mg/kg, avec généralement des concentrations des sols de pelouse plus élevées que les sols des potagers,
  - S-2 : de 18,4 à 221,6 mg/kg, avec généralement des concentrations des sols de pelouse plus élevées que les sols des potagers,
  - S-3 : de 21,8 à 5 789 mg/kg avec une importante variabilité, les sols de pelouse présentant des concentrations les plus élevées,
  - S-5 : de 79 à 4 116 mg/kg avec une importante variabilité, les concentrations les plus élevées montrant la plus importante variabilité et étant observées dans les zones de loisirs/promenade au droit des zones de matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais,
- le site à historique industriel, S-4 : de 29 à 278 mg/kg, les sols des potagers présentant généralement des concentrations plus élevées.

Globalement, les concentrations dans les zones de pelouses sont plus élevées que celles des jardins potagers, à l'exception du site S-4, les concentrations les plus élevées ayant été mesurées au droit des zones qui présentent des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais (site S-5).

Tableau 12 : Distribution des concentrations en As pour chaque site

		Concentrations totales (mg/kg) en As						
	Occupation des sols (n : nbre d'éch.)	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Sites à historique minier								
S-1	Tous les sols (n=27)	27,8	342,0	87,4	74,6	*38,4*	*55,4*	*111,0*
	pelouse (n=15)	29,3	342,0	111,2	89,2	*47,8*	*61,2*	*190,0*
	potager (n=12)	27,8	155,0	57,6	36,1	*35,5*	*47,3*	*59,5*
S-2	Tous les sols (n=38)	18,4	221,6	61,5	47,4	*33,7*	*42,8*	*77,3*
	pelouse (n=36)	18,4	221,6	62,6	48,4	*33,6*	*42,8*	*77,3*
	potager (n=2)	37,0	47,9	42,5	7,7	*37,0*	*42,5*	*47,9*
S-3	Tous les sols (n=40)	21,8	5 789	560,4	1 199,6	*113,6*	*245,3*	*346,3*
	pelouse (n=16)	21,8	5 789	1 034	1 821	*84,1*	*208,1*	*561,4*
	potager (n=24)	31,6	480,0	244,0	125,3	*162,8*	*249,9*	*332,5*
S-5	Tous les sols (n=39)	78,9	4 116	529,0	659,9	*233,0*	*309,0*	*678,0*
	pelouse et prairie (n=29)	78,9	1 240	380,7	276,7	*224,0*	*303,0*	*414,0*
	pelouse (n=25)	78,9	1 025	354,7	235,3	*224,0*	*294,0*	*390,0*
	prairie (n=4)	159,0	1 240	543,0	480,3	*238,0*	*386,5*	*848,0*
	potager (n=2)	161,0	268,0	214,5	75,7	*161,0*	*214,5*	*268,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, tous sites (n=8)	284,0	4 116	1 145	1 226	*615*	*756,0*	*1 010*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-R (n=5)	552,0	1 146	788,4	230,73	*678*	*691*	*875*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, dont bassin (n=3)	284,0	4 116	1 740	2074	*284*	*821,0*	*4 116*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, sans la zone de bassin (n=2)	284,0	821,0	552,5	379,72	*284*	*552,50*	*821,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, la zone de bassin (n=1)	4 116	4 116	4 116	--	*4 116*	*4116*	*4116*
Site à historique industriel								
S-4	Tous les sols (n=31)	28,9	277,8	152,7	68,7	*106,9*	*143,5*	*212,3*
	pelouse dont ELT (n=25)	28,9	277,8	143,7	71,7	*80,4*	*137,6*	*188,7*
	pelouse sans ELT (n=20)	28,9	277,8	146,4	77,4	*73,8*	*137,6*	*203,3*
	pelouse ELT (n=5)	74,3	188,7	132,7	46,8	*106,9*	*122,6*	*170,8*
	potager (n=6)	118,9	222,2	190,2	39,3	*179,0*	*201,4*	*218,2*

5.1.2 Cadmium

Les concentrations totales en Cd dans les sols sont présentées dans le tableau suivant et illustrées dans la figure suivante.

Pour rappel, le site S-3 n'est pas concerné par le cadmium.

A noter que les concentrations les plus élevées (S-2 :102 mg/kg) n'apparaissent pas sur cette figure.

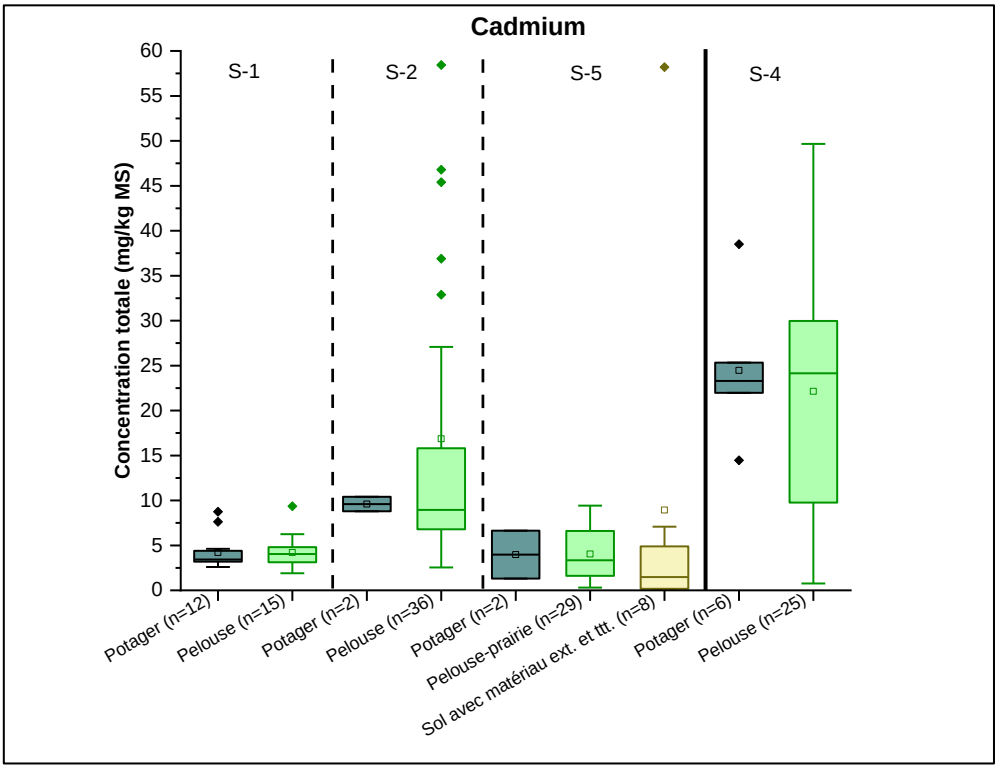


Figure 5 : Paramètres statistiques des concentrations en Cd total dans les sols pour les sites S-1, S-2, S-5 à historique minier et S-4 à historique industriel

Il apparait de larges gammes de concentrations étudiées, avec une large variabilité au sein d'un même site.

Ainsi, plus particulièrement, les concentrations sont dans la gamme pour :

- les sites à historique minier :
  - S-1 : de 1,9 à 9,3 mg/kg, les sols de pelouse et des potagers présentant globalement les mêmes gammes de concentrations,
  - S-2 : de 2,5 à 102 mg/kg avec une importante variabilité, les sols des pelouses montrant des concentrations plus élevées que ceux des potagers,
  - S-5 : de 0,15 à 58,2 mg/kg, les concentrations les plus élevées montrant la plus importante variabilité étant observées au droit des zones qui présentent des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais,
- le site à historique industriel, S-4 : de 0,8 à 49,7 mg/kg, les gammes de concentrations des sols de pelouses et des potagers sont globalement similaires, à l'exception de celles des environnements locaux témoins avec des valeurs plus faibles.

Pour ces différents sites, les concentrations dans les zones de pelouses sont généralement plus élevées que celles des jardins potagers, les concentrations les plus élevées ayant été mesurées au droit d'un des sites miniers, le site S-2, au droit de zones de pelouse.

Tableau 13 : Distribution des concentrations en Cd pour chaque site

		Concentrations totales (mg/kg) en Cd						
	Occupation des sols (n : nbre d'éch.)	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Sites à historique minier								
S-1	Tous les sols (n=27)	1,90	9,36	4,21	1,85	*3,13*	*3,48*	*4,71*
	pelouse (n=15)	1,90	9,36	4,21	1,83	*3,13*	*4,04*	*4,80*
	potager (n=12)	2,60	8,74	4,22	1,95	*3,20*	*3,43*	*4,39*
S-2	Tous les sols (n=38)	2,55	102,0	16,5	19,37	*6,99*	*8,94*	*14,4*
	pelouse (n=36)	2,55	102,0	16,9	19,84	*6,80*	*8,94*	*15,8*
	potager (n=2)	8,79	10,4	9,60	1,14	*8,79*	*9,60*	*10,4*
S-5	Tous les sols (n=39)	0,15	58,2	5,04	9,16	*1,31*	*3,04*	*6,64*
	pelouse et prairie (n=29)	0,30	9,4	4,04	2,74	*1,61*	*3,34*	*6,61*
	pelouse (n=25)	0,30	9,4	4,10	2,78	*1,61*	*3,34*	*6,61*
	prairie (n=4)	0,38	7,1	3,72	2,87	*1,54*	*3,68*	*5,89*
	potager (n=2)	1,30	6,64	3,97	3,78	*1,30*	*3,97*	*6,64*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, tous sites (n=8)	0,15	58,2	8,93	20,1	*0,17*	*1,48*	*4,89*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-R (n=5)	0,15	2,68	0,69	1,11	*0,15*	*0,19*	*0,28*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, dont bassin (n=3)	2,70	58,2	22,7	30,9	*2,70*	*7,08*	*58,2*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, sans la zone de bassin (n=2)	2,70	58,2	30,5	39,2	*2,70*	*30,5*	*58,2*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, la zone de bassin (n=1)	7,08	7,08	7,08	--	*7,08*	*7,08*	*7,08*
Site à historique industriel								
S-4	Tous les sols (n=31)	0,76	49,7	22,6	13,2	*13,6*	*23,8*	*30,0*
	pelouse dont ELT (n=25)	0,76	49,7	22,1	14,3	*9,77*	*24,1*	*30,0*
	pelouse sans ELT (n=20)	0,76	49,7	23,7	15,2	*9,65*	*24,3*	*33,1*
	pelouse ELT (n=5)	7,21	28,5	15,7	7,78	*13,6*	*13,9*	*15,4*
	potager (n=6)	14,5	38,5	24,5	7,84	*22,0*	*23,3*	*25,3*

5.1.3 Plomb

Les concentrations totales en Pb dans les sols sont présentées dans le tableau suivant et illustrées dans la figure suivante.

Pour rappel, le site 3 n'est pas concerné par le plomb.

A noter que les concentrations supérieures à 5 300 mg/kg MS (notamment les plus élevées au droit du site S-5 avec une concentration maximale de 59 400 mg/kg dans les sols avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais) n'apparaissent pas sur cette figure.

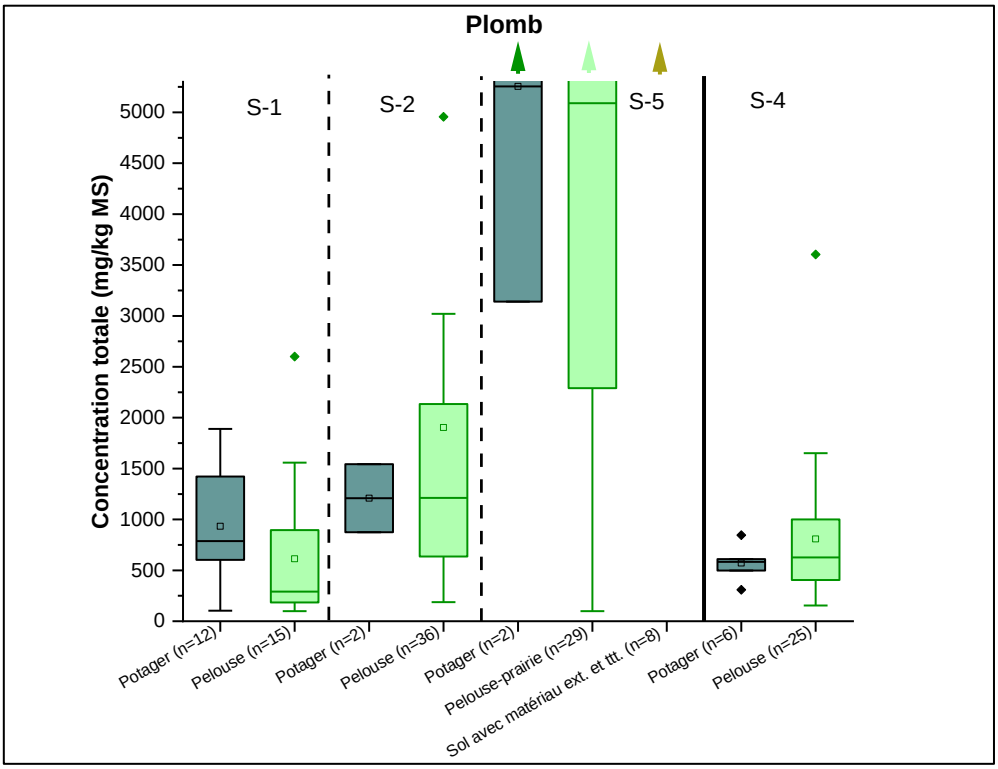


Figure 6 : Paramètres statistiques des concentrations en Pb total dans les sols pour les sites S-1, S-2, S-5 à historique minier et S-4 à historique industriel

Il apparait de larges gammes de concentrations étudiées, avec une large variabilité au sein d'un même site.

Ainsi, plus particulièrement, les concentrations sont dans la gamme pour :

- les sites à historique minier :
  - site S-1 : de 99,5 à 2 601 mg/kg avec une importante variabilité, les concentrations dans les sols des potagers sont globalement les plus élevées,
  - site S-2 : de 188 à 15 600 mg/kg avec une importante variabilité, les concentrations dans les sols de pelouses sont les plus élevées,
  - site S-5 : de 98,3 mg/kg à 59 460 mg/kg avec une importante variabilité, les concentrations les plus élevées sont mesurées au droit des zones de loisirs/promenade au droit des zones de matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais ;
- le site à historique industriel, S-4 : de 154 à 3604 mg/kg avec une importante variabilité, notamment dans les zones de pelouse, présentant les concentrations les plus élevées.

Pour le plomb, la tendance globale à des concentrations dans les zones de pelouse plus élevées que celles des jardins potagers, n'est pas observée au regard de concentrations dans les zones de jardins potagers plus élevées que celles des pelouses pour certains sites/occupations, les concentrations les plus élevées ayant été mesurées au droit des zones qui présentent des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais (site S-5).

Tableau 14 : Distribution des concentrations en Pb pour chaque site

		Concentrations totales (mg/kg) en Pb						
	Occupation des sols (n : nbre d'éch.)	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St..**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Sites à historique minier								
S-1	Tous les sols (n=27)	99,5	2 601	755,1	637,1	*194,0*	*707,0*	*1075*
	Sol de pelouse (n=15)	99,5	2 601	613,2	687,7	*185,0*	*291,0*	*895,0*
	Sol de potager	104,0	1 890	932,3	543,8	*602,5*	*787,0*	*1 422*
S-2	Tous les sols (n=38)	188,0	15 600	1 866	2611	*707,0*	*1 211*	*1 972*
	Sol de pelouse (n=36)	188,0	15 600	1 903	2678	*636,5*	*1 211*	*2 133*
	Sol de potager (n=2)	875,0	1 543	1 209	472,4	*875,0*	*1 209*	*1 543*
S-5	Tous les sols (n=39)	98,3	59 460	11 781	12 878	*3 140*	*7 270*	*16 230*
	Sol de pelouse et prairie (n=29)	98,3	20 710	6 691	5 514	*2 290*	*5 090*	*8 860*
	Sol de pelouse (n=25)	98,3	20 710	6 827	5 048	*3 540*	*5 600*	*8 860*
	Sol de prairie (n=4)	138,0	19 080	5 839	8 875	*994,00*	*2 070*	*10 685*
	Sol de potager (n=2)	3 140	7 370	5 255	2 991	*3 140*	*5 255*	*7 370*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, tous sites (n=8)	14 210	59 460	31 867	14 028	*22 620*	*30 455*	*37 560*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-R (n=5)	14 210	34 330	27 190	7 982	*26 500*	*27 850*	*33 060*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, dont bassin (n=3)	18 740	59 460	39 663	20 383	*18 740*	*40 790*	*59 460*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, sans la zone de bassin (n=2)	18 740	40 790	29 765	15 591	*18 740*	*29 765*	*40 790*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, la zone de bassin (n=1)	59 460	59 460	59 460	--	*59 460*	*59 460*	*59 460*
Site à historique industriel								
S-4	Tous les sols (n=31)	153,7	3 604	763,1	626,8	*405,1*	*610,8*	*945,3*
	Sol de pelouse dont ELT (n=25)	153,7	3 604	809,0	688,1	*405,1*	*627,6*	*1000*
	Sol de pelouse sans ELT (n=20)	153,7	3 604	829,4	766,83	*342,6*	*625,1*	*1021*
	Sol de pelouse ELT (n=5)	518,1	1 003	727,0	192,21	*600,8*	*685,0*	*828,0*
	Sol de potager (n=6)	309,6	846,0	571,9	174,34	*497,2*	*583,9*	*610,8*

5.1.4 Antimoine

Les concentrations totales en Sb dans les sols sont présentées dans le tableau suivant et illustrées dans la figure suivante.

Pour rappel, le site 4 n'est pas concerné par l'antimoine.

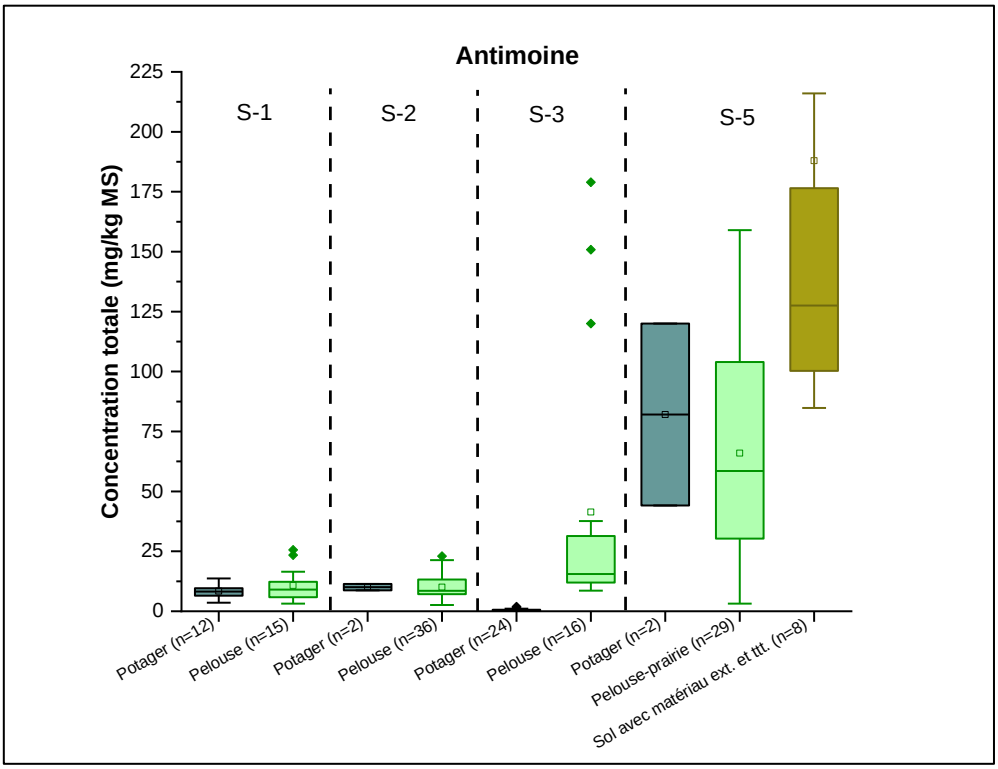


Figure 7 : Paramètres statistiques des concentrations en Sb total dans les sols pour les sites S-1, S-2, S-5 à historique minier

Il apparait de larges gammes de concentrations étudiées, avec une large variabilité au sein d'un même site/usage.

Ainsi, plus particulièrement, les concentrations sont dans la gamme pour :

- les sites à historique minier :
    - site S-1 : de 3,2 à 25,6 mg/kg, les sols des pelouses montrant des concentrations plus élevées que ceux des potagers,
    - site S-2 : de 2,6 à 23 mg/kg, les sols des pelouses montrant des concentrations plus élevées que ceux des potagers,
    - S-3 : de 6,4 à 179 mg/kg avec une importante variabilité, les concentrations dans les sols de pelouses étant les plus élevées,
    - site S-5 : de 3,2 à 610 mg/kg avec une importante variabilité, les concentrations les plus élevées étant observées au droit des zones qui présentent des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais.

Globalement, les concentrations des zones de pelouses sont plus élevées que celles des jardins potagers, en particulier sur le site-5 au droit des zones de loisirs/promenade au droit de zones avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, où sont observées les concentrations maximales.

Tableau 15 : Distribution des concentrations en Sb pour chaque site

		Concentrations totales (mg/kg) en Sb						
	Occupation des sols (n : nbre d'éch.)	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Sites à historique minier								
S-1	Tous les sols (n=27)	3,17	25,6	9,69	5,29	*6,07*	*8,84*	*10,7*
	Sol de pelouse (n=15)	3,17	25,6	10,7	6,53	*5,85*	*9,04*	*12,3*
	Sol de potager (n=12)	3,57	13,7	8,39	2,94	*6,51*	*8,20*	*9,64*
S-2	Tous les sols (n=38)	2,62	23,0	10,1	4,90	*7,24*	*8,56*	*13,2*
	Sol de pelouse (n=36)	2,62	23,0	10,1	5,02	*7,16*	*8,52*	*13,3*
	Sol de potager (n=2)	8,72	11,4	10,1	1,90	*8,72*	*10,1*	*11,4*
S-3	Tous les sols (n=40)	6,36	179,0	26,8	36,7	*12,0*	*17,3*	*22,4*
	Sol de pelouse (n=16)	8,57	179,0	41,4	55,4	*12,0*	*15,5*	*31,4*
	Sol de potager (n=24)	6,36	29,0	17,0	6,22	*12,2*	*17,9*	*22,1*
S-5	Tous les sols (n=39)	3,16	610,0	91,8	98,7	*33,2*	*69,5*	*120,0*
	Sol de pelouse et prairie (n=29)	3,16	159,0	65,9	45,8	*30,3*	*58,5*	*104,0*
	Sol de pelouse (n=25)	3,16	159,0	69,4	48,2	*30,3*	*58,7*	*116,0*
	Sol de prairie (n=4)	27,4	64,4	44,0	16,0	*31,8*	*42,1*	*56,2*
	Sol de potager (n=2)	44,1	120,0	82,0	53,7	*44,1*	*82,1*	*120,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, tous sites (n=8)	84,8	610,0	187,9	175,3	*100,3*	*127,5*	*176,5*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-R (n=5)	84,8	137,0	109,1	21,4	*92,6*	*108,0*	*123,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, dont bassin (n=3)	132,0	610,0	319,3	255,2	*132,0*	*216,0*	*610,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, sans la zone de bassin (n=2)	132,0	216,0	174,0	59,4	*132,0*	*174,0*	*216,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, la zone de bassin (n=1)	610,0	610,0	610,0	--	*610,0*	*610,0*	*610,0*

5.2 Caractéristiques physico-chimiques des sols

Les caractéristiques physico-chimiques des sols, étudiées sur une centaine d'échantillons sont présentées dans le tableau suivant avec des paramètres statistiques classiques (minimum, maximum, moyennes, déviation standard, 25ème percentile, médiane et 75ème percentile) et certaines illustrées dans les figures suivantes (diagramme de type « boîte à moustache »). Ces paramètres sont indiqués pour l'ensemble des échantillons de chaque site et également pour chacune des occupations du sol reflétant l'historique de la contamination, les activités passées et actuelles (usages actuels, par exemple de type pelouse ou potager)[34].

Pour rappel, en l'absence de quantité de matériau suffisante en date de la présente étude, le site S-5 n'a pas fait l'objet d'analyses de paramètres physico-chimiques complémentaires à celles de bioaccessibilités ni de mesures DRX, et le site S-4 n'a pas fait l'objet de mesures granulométriques.

Les sections suivantes traitent spécifiquement pour chacun des sites les paramètres associés à la texture des sols, le pH, les teneurs en matière organique, en calcaire ($CaCO_3$) total, en Fe libre, Al libre, Si libre, en Fe total[35], en phosphore (P_2O_5) assimilable, en chlorures, en sulfures et la présence de phases minéralogiques.

Les commentaires intègrent la prise en compte des incertitudes analytiques mentionnées précédemment en section 4.3.

[34] En présence d'un seul ou deux échantillons de sol pour l'usage potager ou pelouse, les résultats sont illustrés dans les figures pour l'ensemble des usages, à l'exception de la teneur en matière organique. Les tableaux de résultats présentent systématiquement les paramètres statistiques pour chacun des usages pour chaque site étudié.

[35] Le fer total est également plus particulièrement commenté en raison dans sa présence dans les paramètres impactant la bioaccessibilité et repris dans certains modèles de prédiction et notant pour l'arsenic.

5.2.1 Texture des sols

La figure suivante présente les distributions statistiques de différentes fractions granulométriques mesurées dans les sols.

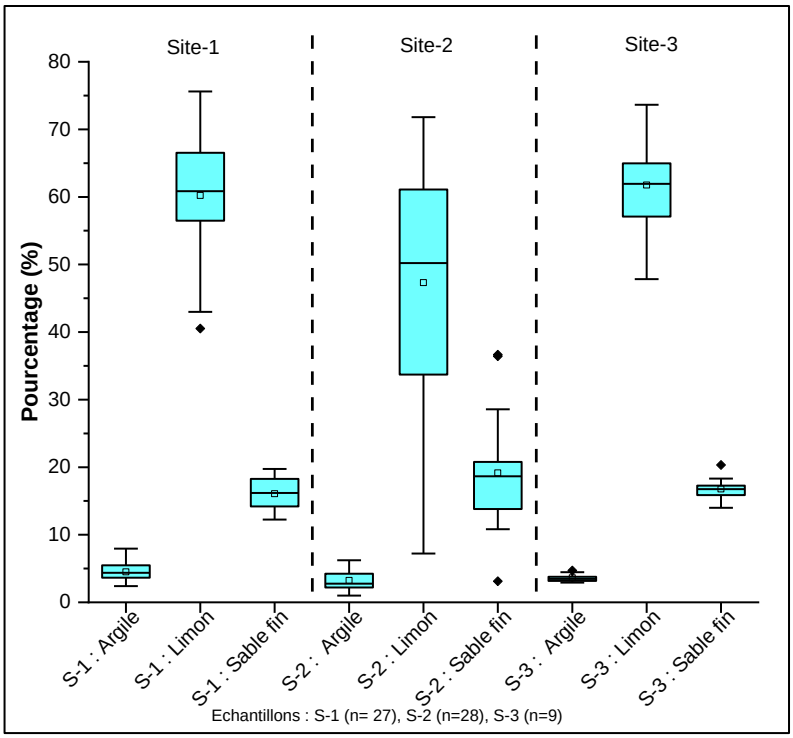


Figure 8 : Distribution statistique de différentes fractions granulométriques des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3)

La texture générale des sols est décrite en tenant compte du triangle des textures dont les trois côtés correspondent respectivement aux pourcentages de sable, de limon et d'argile illustré dans la figure ci-dessous.

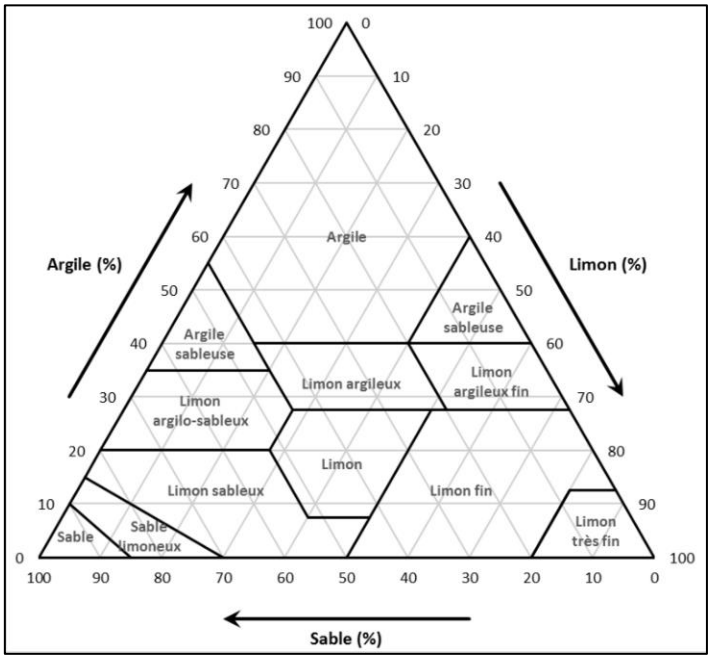


Figure 9 : Triangle des textures d'un sol

Il n'apparaît pas de variabilité significative de texture de sol entre les différents échantillons de sol étudiés et notamment au regard de leur occupation[36]. Globalement, les fractions limoneuses sont les plus importantes[37].

Il est à noter que les échantillons de sol du site S-5 (historique minier) n'ont pas fait l'objet d'analyse granulométrique en l'absence de quantité de matériau suffisante en date de la présente étude. Néanmoins, pour ceux provenant de zones présentant des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, d'après un examen visuel, il s'agit plutôt de sols de texture sableuse.

5.2.2 Teneurs en matière organique

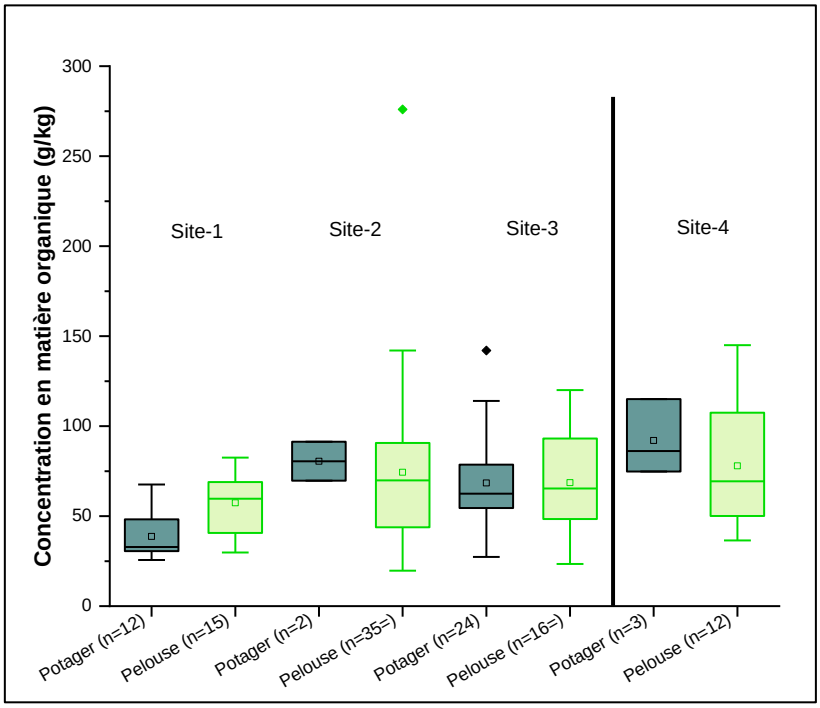


Figure 10 : Distribution statistique de la teneur en matière organique des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4)

La teneur en matière organique des sols, avec les distributions statistiques en figure ci-dessus, est pour les sites :

- à historique minier :
  - S-1, en moyenne[38] légèrement plus élevée (facteur 1,5) dans les sols de pelouse que celle de potager, avec des gammes respectivement de 26,6 à 82,5 g/kg et de 25,6 à 67,6 g/kg,
  - S-2, en moyenne très légèrement plus élevée (facteur 1,1) dans les sols de potager (80,5 g/kg) que celle de pelouse (73,3 g/kg) (cependant, il est à souligner que seuls 2 sols de potager ont fait l'objet de cette analyse), les gammes de valeurs sont plus élevées dans les sols de pelouse, de 19,7 à 276 g/kg, que dans les sols de potager de 69,7 à 91,3 g/kg,
  - S-3, en moyenne similaire pour les sols de pelouse et de potager, avec des gammes respectivement de 23,4 à 120 g/kg et de 27,3 à 142 g/kg,
- à historique industriel :

[36] Comme mentionné précédemment, le terme occupation du sol reflète l'historique de la contamination, les activités passées et actuelles (usages actuels, par exemple de type pelouse, potager).

[37] Pour rappel de la section 4.3.4, les échantillons utilisés pour les mesures de bioaccessibilité ont été tamisés et seules les fractions granulométriques concernées sont commentées.

[38] La formulation « en moyenne » est utilisée dans le sens des valeurs des moyennes présentées dans les tableaux de paramètres suivants.

- S-4, en moyenne très légèrement plus élevée (facteur 1,2) dans les sols de potager que celle de pelouse, avec des gammes respectivement de 74,8 à 115 g/kg et de 36,5 à 145 g/kg (hors pelouse ELT : 36,5 à 145 g/kg, pelouse ELT : 62,7 à 111 g/kg).

Ce paramètre montre une certaine variabilité selon le site et son occupation des sols (plus particulièrement dans le cas du site S-2) et également au sein d'un même usage de sol.

5.2.3 Teneurs en calcaire ($CaCO_3$) total

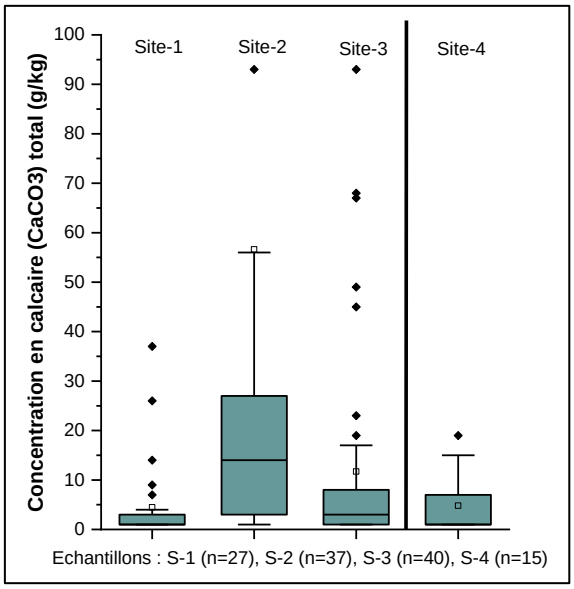


Figure 11 : Distribution statistique des teneurs en calcaire total des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4)

Il est à noter que la valeur extrême de 342 g/kg de l'un des échantillons du site S 2 n'apparaît pas sur cette figure.

La teneur en calcaire ($CaCO_3$) total[39] des sols, avec les distributions statistiques en figure ci-dessus, est pour les sites :

- à historique minier :
  - S-1, en moyenne plus élevée (facteur 5) dans les sols de potager que celle de pelouse, avec des gammes respectivement de 1 à 37 g/kg et de 1 à 7 g/kg,
  - S-2, en moyenne plus élevée (facteur 3) dans les sols de pelouse que celle de potager, avec des gammes respectivement de 1 à 349 g/kg et de 18 à 22 g/kg. Cependant il est à souligner que parmi les sols de pelouse, 4 d'entre eux présentent des teneurs en calcaire total supérieures à 180 g/kg, les autres étant globalement dans la gamme de valeur des sols de potager,
  - S-3, en moyenne plus élevée (facteur 2) dans les sols de pelouse que celle de potager, avec des gammes respectivement de 1 à 93 g/kg et de 1 à 68 g/kg,
- à historique industriel :
  - S-4, en moyenne plus élevée (facteur 2) dans les sols de potager que celle de pelouse, avec des gammes respectivement de 3 à 15 g/kg et de 1 à 19 g/kg (hors pelouse ELT : 1 à 19 g/kg, pelouse ELT : 1 à 19 g/kg).

Globalement, les sols montrent une forte variabilité de la teneur en calcaire ($CaCO_3$) total selon les sites, les usages et également mais moindre au sein d'un même usage de sol.

[39] Il est à rappeler que la valeur de 1 g/kg correspond à la limite de quantification ; dans la présente étude, il a été pris en compte la valeur de la limite de quantification, lorsque le résultat était compris entre la limite de détection et de quantification.

5.2.4 Teneurs en Si libre, Al libre, Fe libre, Al total et Fe total

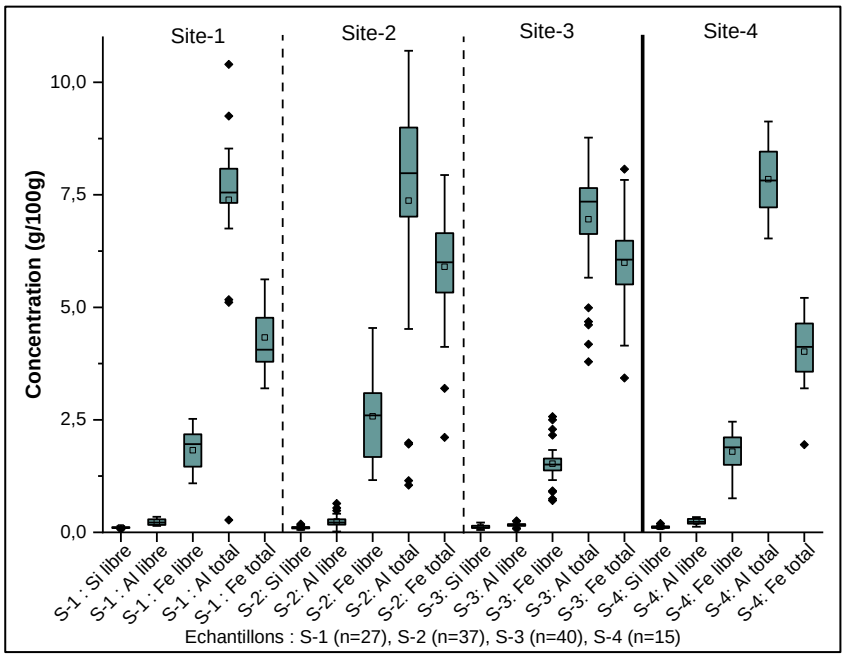


Figure 12 : Distribution statistique des teneurs en Si libre, Al libre, Fe libre, Al total, Fe total des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4)

Les teneurs en Si, Al[40], Fe libres des sols, avec les distributions statistiques en figure ci-dessus, sont pour le site :

- S-1 (historique minier), en moyenne similaires pour les sols de pelouse et ceux de potager, et montrent respectivement les gammes suivantes pour :
  - Si, de 0,08 à 0,14 g/100 g et de 0,06 à 0,13 g/100 g,
  - Al, de 0,14 à 0,30 g/100 g et de 0,16 à 0,35 g/100 g,
  - Fe, de 1,1 à 2,3 g/100 g et de 1,1 à 2,5 g/100 g),
- S-2 (historique minier), en moyenne similaires ou plus élevées (facteur 1,8) dans les sols de potager que dans celles de pelouse, et montrent respectivement les gammes suivantes pour :
  - Si, de 0,15 à 0,19 g/100 g et de 0,06 à 0,15 g/100 g,
  - Al, de 0,25 à 0,64 g/100 g et de 0,02 à 0,54 g/100 g,
  - Fe, de 3,6 à 4,5 g/100 g et de 2 1,1 à 5,4 g/100 g,
- S-3 (historique minier), en moyenne similaires pour les sols de pelouse et ceux de potager, et montrent respectivement les gammes suivantes pour :
  - Si, de 0,05 à 0,20 g/100 g et de 0,06 à 0,22 g/100 g,
  - Al, de 0,09 à 0,19 g/100 g et de 0,08 à 0,26 g/100 g,
  - Fe, de 0,7 à 2,6 g/100 g et de 0,9 à 2,5 g/100 g,
- S-4 (historique industriel), en moyenne similaires pour les sols de pelouse (dont zone de pelouse ELT) et de potager, et montrent respectivement les gammes suivantes pour :
  - Si, de 0,09 à 0,20 g/100 g et de 0,06 à 0,16 g/100 g,
  - Al, de 0,13 à 0,34 g/100 g et de 0,23 à 0,28 g/100 g,
  - Fe, de 0,76 à 2,26 g/100 g et de 1,7 à 2,46 g/100 g.

Globalement, les sols montrent une certaine variabilité des teneurs en Si, Al, Fe libres selon les sites, et au sein d'un même usage de sol, mais moindre selon l'usage à l'exception du site S-2.

[40] Il est à rappeler que la valeur de 0,02 g/100 g correspond à la limite de quantification ; dans la présente étude, il a été pris en compte la valeur de la limite de quantification, lorsque le résultat était compris entre la limite de détection et de quantification.

5.2.5 Teneurs en phosphore (P_2O_5) assimilable

Les teneurs en phosphore (P_2O_5) assimilable sont en moyenne plus élevées (facteur 1,3 à 3) dans les sols de potager que ceux de pelouse, et montrent respectivement les gammes suivantes pour le site :

- à historique minier :
  - S-1, de 0,12 à 0,53 g/100 g et de 0,12 à 0,3 g/ 100 g,
  - S-2, de 0,72 à 1,12 g/100g et de 0,08 à 1,5 g/ 100 g,
  - S-3, de 0,13 à 0,50 g/100g et 0,09 à 0,53 g/100 g,
- à historique industriel :
  - S-4, de 0,37 à 0,83 g/100g et 0,08 à 0,6 g/ 100 g[41],

Globalement, les sols montrent une certaine variabilité de la teneur en phosphore assimilable selon les sites et les usages, mais moindre au sein d'un même usage de sol.

5.2.6 Teneurs en chlorures

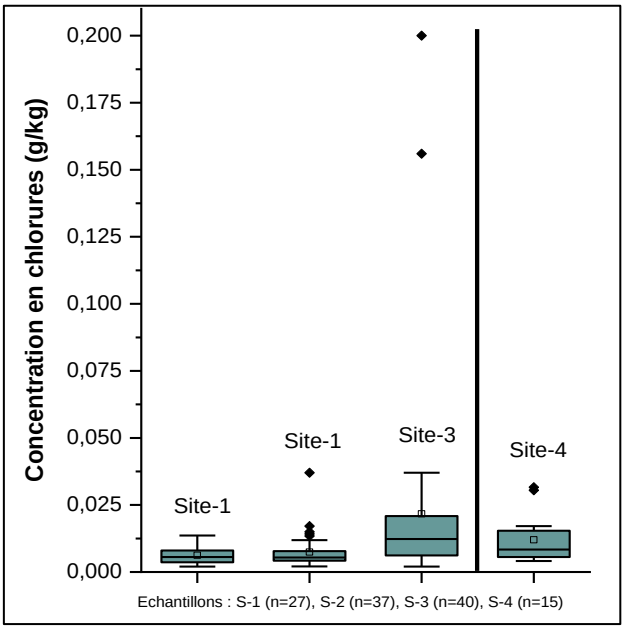


Figure 13 : Distribution statistique des teneurs en chlorures des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4)

La teneur en chlorures[42] dans les sols, avec les distributions statistiques en figure ci-dessus, est pour le site :

- à historique minier :
  - S-1, en moyenne plus élevée (facteur 2) dans les sols de pelouse que ceux de potager, avec des gammes de valeurs respectivement de 0,003 à 0,01 g/kg et de 0,002 à 0,01 g/kg,
  - S-2, en moyenne similaire dans les sols de pelouse et ceux de potager, mais avec des gammes montrant des valeurs plus élevées dans les sols de pelouse avec une gamme de valeurs de 0,002 à 0,037 g/kg versus 0,01 à 0,01 g/kg pour les sols de potager,
  - S-3, en moyenne similaire dans les sols de pelouse et ceux de potager, mais avec des gammes montrant des valeurs plus élevées dans les sols de potager avec une gamme de valeurs de 0,002 à 0,20 g/kg versus 0,01 à 0,04 g/kg pour les sols de pelouse,
- à historique industriel :
  - S-4, en moyenne similaire dans les sols de pelouse [43] et ceux de potager, avec des gammes de valeurs de 0,004 à 0,03 g/kg.

[41] Zone de pelouse dont zone de pelouse ELT

[42] Il est à rappeler que la valeur de 0,02 g/kg correspond à la limite de quantification ; dans la présente étude, il a été pris en compte la valeur de la limite de quantification, lorsque le résultat était compris entre la limite de détection et de quantification.

[43] Zone de pelouse dont zone de pelouse ELT

Globalement, les sols montrent une certaine variabilité des teneurs en chlorures selon les sites, les usages et au sein d'un même usage de sol.

5.2.7 Teneurs en sulfures

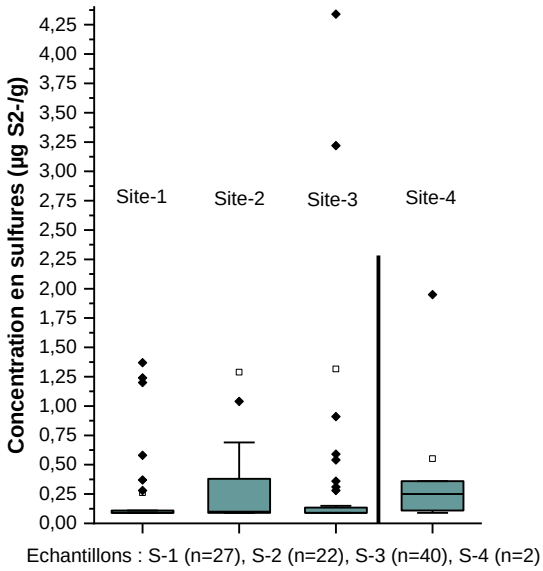


Figure 14 : Distribution statistique de teneurs en sulfures des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4)

Il est à noter que les valeurs élevées de 9 et 13.9 µg S^{2-}/g de 9 et de 13,9 du site 2 n'apparaissent pas sur la figure[44].

La teneur en sulfures[45] dans les sols, avec les distributions statistiques en figure ci-dessus, pour le site est :

- à historique minier :
  - S-1, en moyenne similaire dans les sols de pelouse et ceux de potager, avec des gammes de valeurs similaires respectivement de 0,09 à 1,37 µg S^{2-}/g et de 0,09 à 1,20 µg S^{2-}/g,
  - S-2, en moyenne plus élevée (facteur 4) dans les sols de potager que ceux de pelouse, cependant il est à noter les gammes de valeurs plus élevées pour les sols de pelouse de 0,09 à 13,9 µg S^{2-}/g versus de 0,09 à 9,01 µg S^{2-}/g, en raison de la présence de l'échantillon présentant la valeur de 13,9 µg S^{2-}/g,
  - S-3, en moyenne plus élevée (facteur 30) dans les sols de pelouse que ceux de potager, avec pour les gammes de valeurs respectivement de 0,09 à 39,1 µg S^{2-}/g et de 0,09 à 0,5 µg S^{2-}/g ; à noter la présence d'un échantillon présentant la valeur de 39,1 µg S^{2-}/g,
- à historique industriel :
  - S-4, en moyenne plus élevée (facteur 5) dans les sols de potager que ceux de pelouse, avec des gammes de valeurs respectivement de 0,25 à 1,95 µg S^{2-}/g et de 0,09 à 0,36 µg S^{2-}/g ; à noter la présence d'un échantillon particulier.

Globalement, les sols montrent une variabilité significative des teneurs en sulfures selon les sites, et également selon l'usage et au sein d'un même usage de sol.

[44] Pour rappel, en l'absence de quantité de matériau suffisante en date de la présente étude, le site S-5 n'a pas fait l'objet d'analyses de paramètres physico-chimiques complémentaires à celles de bioaccessibilités.

[45] Il est à rappeler que la valeur de 0,09 µg S^{2-}/g correspond à la limite de quantification ; dans la présente étude, il a été pris en compte la valeur de la limite de quantification, lorsque le résultat était compris entre la limite de détection et de quantification.

5.2.8 pH

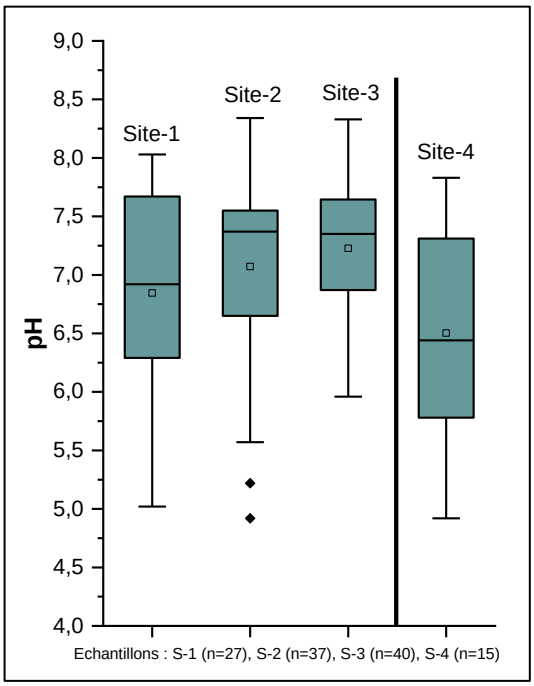


Figure 15 : Distribution statistique des pH des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4

En termes de pH dans les sols, avec les distributions statistiques en figure ci-dessus, la valeur est pour le site :

- à historique minier :
  - S-1, en moyenne légèrement plus élevée dans les sols de potager (> 7) que dans ceux de pelouse (< 7), avec des gammes de valeurs assez similaires respectivement de 5,2 à 8,0 et de 5,0 à 7,9, montrant tant la présence de sols acides que basiques,
  - S-2, en moyenne similaire dans les sols de pelouse (7,1) et ceux de potager (6,99), mais avec des gammes de valeurs légèrement différentes, respectivement de 4,9 à 8,3 et de 6,9 à 7,1, montrant tant la présence de sols acides que basiques,
  - S-3, en moyenne légèrement plus élevée dans les sols de potager (7,3) que dans ceux de pelouse (7,1), avec des gammes de valeurs assez similaires respectivement de 6,1 à 8,3 et de 5,9 à 7,9, montrant tant la présence de sols acides que basiques,
- à historique industriel :
  - S-4, en moyenne plus élevée dans les sols de potager (>7) que dans ceux de pelouse (>7) [46], avec des gammes de valeurs respectivement de 7,2 à 7,5 et de 4,9 à 7,8.

Ce paramètre montre une variabilité significative selon le site à historique minier et au sein d'un même site, mais moindre selon les usages, avec des sols acides et basiques. Quant au site S-4 à historique industriel, il apparaît également une variabilité significative entre échantillons avec cependant dans le cas des sols de potager uniquement des pH basiques, alors que les sols de pelouse montrent des pH basiques ou acides.

[46] Zone de pelouse dont zone de pelouse ELT)

Tableau 16 : Paramètres physico-chimiques des échantillons de sols par occupation des sols des sites S-1, S-2, S-3 (historique minier)

			Site 1								Site 2								Site 3							
Paramètres	**Unité**	**Occupation des sols**	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	***Dév. St.***	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Argile (0.02 à 2 µm)	%	Tous les sols	*26*	2,40	7,95	4,51	1,32	*3,65*	*4,38*	*5,48*	*30*	1,00	6,22	3,34	1,46	*2,28*	*2,88*	*4,41*	*9*	2,92	4,70	3,61	*0,62*	*3,17*	*3,46*	*3,77*
		pelouse	*14*	2,40	5,52	3,91	1,09	*3,03*	*3,77*	*5,26*	*28*	1,00	6,22	3,32	1,50	*2,19*	*2,76*	*4,45*	*1*	3,70	3,70	3,70	--	*3,70*	*3,70*	*3,70*
		potager	*12*	3,21	7,95	5,22	1,25	*4,36*	*5,46*	*5,84*	*2*	3,41	4,05	3,73	0,45	*3,41*	*3,73*	*4,05*	*8*	2,92	4,70	3,60	*0,66*	*3,09*	*3,39*	*4,12*
limons fins (2 à 20 µm)	%	Tous les sols	*26*	22,4	49,4	38,6	6,97	*34,5*	*39,3*	*43,2*	*30*	5,00	47,2	29,7	11,8	*19,2*	*30,0*	*39,4*	*9*	27,3	51,2	37,6	*7,72*	*32,6*	*36,3*	*41,2*
		pelouse	*14*	22,4	44,0	35,0	6,60	*31,9*	*35,4*	*39,7*	*28*	5,00	47,2	29,2	11,9	*19,2*	*29,2*	*39,3*	*1*	27,3	27,3	27,3	--	*27,3*	*27,3*	*27,3*
		potager	*12*	36,0	49,4	42,9	4,72	*39,4*	*42,1*	*47,8*	*2*	31,3	44,2	37,8	9,2	*31,3*	*37,8*	*44,2*	*8*	31,1	51,2	38,9	*7,14*	*33,6*	*36,8*	*44,3*
limons grossier (20 à 50 µm)	%	Tous les sols	*26*	14,8	30,4	21,6	4,00	*18,4*	*21,4*	*24,6*	*30*	2,23	30,4	18,7	6,5	*14,8*	*18,3*	*23,0*	*9*	20,6	28,7	24,1	*2,72*	*22,4*	*22,9*	*26,0*
		pelouse	*14*	14,8	28,6	21,3	4,09	*18,1*	*21,3*	*24,6*	*28*	2,23	30,4	18,4	6,5	*14,3*	*18,0*	*22,7*	*1*	20,6	20,6	20,6	--	*20,6*	*20,6*	*20,6*
		potager	*12*	15,3	30,4	22,0	4,04	*19,5*	*21,5*	*24,4*	*2*	17,8	27,6	22,7	6,9	*17,8*	*22,7*	*27,6*	*8*	21,9	28,7	24,6	*2,53*	*22,6*	*23,7*	*26,7*
LIMON (2 à 50 µm)	%	Tous les sols	*26*	40,5	75,6	60,2	9,01	*56,5*	*60,9*	*66,5*	*30*	7,23	71,8	48,4	16,4	*33,9*	*51,5*	*61,5*	*9*	47,8	73,6	61,8	*7,87*	*57,1*	*61,9*	*65,0*
		pelouse	*14*	40,5	71,1	56,2	9,03	*48,9*	*57,8*	*63,0*	*36*	7,23	68,4	47,5	16,4	*33,7*	*51,5*	*61,1*	*1*	47,8	47,8	47,8	--	*47,8*	*47,8*	*47,8*
		potager	*12*	51,3	75,6	64,8	6,66	*60,9*	*65,9*	*69,4*	*2*	49,0	71,8	60,4	16,1	*49,0*	*60,4*	*71,8*	*8*	54,5	73,6	63,5	*6,30*	*59,4*	*62,9*	*67,6*
sables fins (50 à 200 µm)	%	Tous les sols	*26*	12,3	19,8	16,1	2,32	*14,2*	*16,2*	*18,3*	*30*	3,12	36,7	18,8	7,30	*13,6*	*18,4*	*20,7*	*9*	14,0	20,3	16,8	*1,82*	*15,9*	*16,8*	*17,3*
		pelouse	*14*	12,3	19,4	16,3	2,30	*15,2*	*16,5*	*18,4*	*28*	3,12	36,7	19,2	7,42	*13,7*	*18,7*	*20,8*	*1*	18,3	18,3	18,3	--	*18,3*	*18,3*	*18,3*
		potager	*12*	12,6	19,8	15,8	2,41	*13,8*	*15,5*	*17,6*	*2*	13,0	14,1	13,5	0,74	*13,0*	*13,5*	*14,1*	*8*	14,0	20,3	16,6	*1,85*	*15,5*	*16,6*	*17,1*
silt (20 et 63 µm)	%	Tous les sols	*26*	18,0	35,9	25,7	4,59	*22,8*	*25,5*	*29,5*	*30*	3,03	35,7	22,8	7,43	*17,5*	*21,8*	*28,3*	*9*	25,0	34,3	28,5	*3,18*	*26,2*	*26,8*	*30,6*
		pelouse	*14*	18,0	34,1	25,5	4,72	*21,9*	*25,2*	*29,5*	*28*	3,03	35,7	22,5	7,42	*17,5*	*21,8*	*27,7*	*1*	25,0	25,0	25,0	--	*25,0*	*25,0*	*25,0*
		potager	*12*	18,1	35,9	26,0	4,63	*23,4*	*25,7*	*28,6*	*2*	21,1	33,1	27,1	8,47	*21,1*	*27,1*	*33,1*	*8*	26,2	34,3	28,9	*3,10*	*26,5*	*27,6*	*31,4*
sable fin à grossier (63 à 200 µm)	%	Tous les sols	*26*	9,09	15,7	12,0	1,92	*10,5*	*11,9*	*13,5*	*30*	2,32	31,2	14,4	6,12	*10,0*	*13,7*	*16,9*	*9*	10,0	14,7	12,4	*1,39*	*11,6*	*12,4*	*12,9*
		pelouse	*14*	9,09	14,8	12,1	1,81	*10,6*	*12,5*	*13,6*	*28*	2,32	31,2	14,8	6,17	*10,3*	*13,9*	*17,0*	*1*	13,8	13,8	13,8	--	*13,8*	*13,8*	*13,8*
		potager	*12*	9,2	15,7	11,8	2,10	*10,2*	*11,5*	*13,1*	*2*	8,57	9,7	9,1	0,78	*8,6*	*9,1*	*9,7*	*8*	10,0	14,7	12,2	*1,37*	*11,5*	*12,1*	*12,8*
sable grossier (200 à 2000 µm)	%	Tous les sols	*26*	5,00	38,4	19,2	*9,66*	*11,5*	*16,9*	*25,5*	*30*	10,1	88,7	29,8	*18,0*	*15,8*	*25,0*	*37,3*	*9*	6,77	30,1	17,9	*8,07*	*11,5*	*17,8*	*23,5*
		pelouse	*14*	10,7	38,4	23,5	*9,61*	*16,7*	*20,5*	*32,2*	*28*	10,4	88,7	30,3	*18,3*	*16,2*	*25,0*	*40,1*	*1*	30,1	30,1	30,1	--	*30,1*	*30,1*	*30,1*
		potager	*12*	5,00	31,3	14,2	*7,15*	*10,4*	*12,3*	*16,8*	*2*	10,1	34,6	22,3	*17,3*	*10,1*	*22,3*	*34,6*	*8*	6,77	26,3	16,3	*7,08*	*9,89*	*16,9*	*22,1*
SABLE (200 à 2000 µm)	%	Tous les sols	*26*	18,5	57,1	35,3	*9,54*	*28,7*	*34,1*	*39,8*	*30*	24,1	91,8	48,5	*17,4*	*33,6*	*45,0*	*63,9*	*9*	21,9	48,5	34,6	*8,22*	*31,9*	*34,6*	*40,0*
		pelouse	*14*	26,1	57,1	39,9	*9,38*	*33,2*	*37,7*	*45,7*	*36*	27,1	91,8	49,5	*17,4*	*34,6*	*454,0*	*64,0*	*1*	48,5	48,5	48,5	--	*48,5*	*48,5*	*48,5*
		potager	*12*	18,5	43,9	29,9	*6,71*	*26,5*	*29,5*	*34,3*	*2*	24,1	47,6	35,9	*16,6*	*24,1*	*35,9*	*47,6*	*8*	21,9	42,1	32,9	*6,83*	*28,5*	*33,6*	*37,5*

			Site 1								Site 2								Site 3							
Paramètres	**Unité**	**Occupation des sols**	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	***Dév. St.***	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	***Dév. St.***	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	***Dév. St.***	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
C organique	g/kg	Tous les sols	*27*	16,8	47,7	29,0	*9,61*	*19,1*	*28,5*	*38,3*	*38*	11,4	160,0	42,6	*26,0*	*25,3*	*40,3*	*52,4*	*40*	13,5	82,1	39,6	*14,6*	*30,4*	*36,1*	*48,8*
		pelouse	*15*	17,2	47,7	33,2	*9,36*	*23,6*	*34,5*	*39,8*	*36*	11,4	160,0	42,4	*26,7*	*23,9*	*39,8*	*51,9*	*16*	13,5	69,4	39,6	*15,7*	*28,0*	*37,8*	*53,8*
		potager	*12*	16,8	39,1	23,7	*7,20*	*17,9*	*19,8*	*29,4*	*2*	40,3	52,8	46,6	*8,84*	*40,3*	*46,6*	*52,8*	*24*	15,8	82,1	39,5	*14,1*	*31,5*	*36,1*	*45,4*
N	g/kg	Tous les sols	*27*	1,41	4,29	2,33	*0,70*	*1,76*	*2,18*	*2,70*	*38*	0,44	11,1	4,13	*2,35*	*2,14*	*4,10*	*5,23*	*40*	1,17	9,46	3,64	*1,65*	*2,60*	*3,39*	*4,64*
		pelouse	*15*	1,41	4,29	2,56	*0,80*	*2,05*	*2,33*	*3,17*	*36*	0,44	11,1	4,04	*2,39*	*2,02*	*4,03*	*5,13*	*16*	1,17	5,43	3,41	*1,39*	*2,25*	*3,28*	*4,72*
		potager	*12*	1,53	2,70	2,04	*0,42*	*1,72*	*1,96*	*2,37*	*2*	5,23	6,10	5,67	*0,62*	*5,23*	*5,67*	*6,10*	*24*	1,33	9,46	3,79	*1,82*	*2,62*	*3,39*	*4,34*
Calcaire ($CaCO_3$) total	g/kg	Tous les sols	*27*	1,00	37,0	4,48	*8,50*	*1,00*	*1,00*	*3,00*	*38*	1,00	349,0	55,5	*105,0*	*3,00*	*14,5*	*27,0*	*40*	1,00	93,0	11,7	*21,6*	*1,00*	*3,00*	*8,00*
		pelouse	*15*	1,00	7,00	1,60	*1,68*	*1,00*	*1,00*	*1,00*	*36*	1,00	349,0	57,5	*107,6*	*2,00*	*12,5*	*36,5*	*16*	1,00	93,0	16,1	*27,9*	*1,00*	*1,50*	*18,0*
		potager	*12*	1,00	37,0	8,08	*11,9*	*1,00*	*1,50*	*11,5*	*2*	18,0	22,0	20,0	*2,83*	*18,0*	*20,0*	*22,0*	*24*	1,00	68,0	8,79	*16,3*	*1,00*	*3,00*	*6,50*
Matière organique	g/kg	Tous les sols	*27*	25,6	82,5	49,1	*17,3*	*32,6*	*48,9*	*66,3*	*38*	19,7	276,0	73,7	*44,8*	*43,8*	*69,8*	*90,7*	*40*	23,4	142,0	68,5	*25,2*	*52,6*	*62,5*	*84,4*
		pelouse	*15*	29,8	82,5	57,4	*16,2*	*40,7*	*59,7*	*68,9*	*36*	19,7	276,0	73,3	*46,0*	*41,3*	*68,8*	*89,8*	*16*	23,4	120,0	68,6	*27,1*	*48,4*	*65,4*	*93,1*
		potager	*12*	25,6	67,6	38,7	*12,6*	*30,6*	*32,9*	*48,2*	*2*	69,7	91,3	80,5	*15,3*	*69,7*	*80,5*	*91,3*	*24*	27,3	142,0	68,4	*24,4*	*54,5*	*62,5*	*78,6*
C/N	-	Tous les sols	*27*	9,51	18,1	12,5	*2,23*	*10,8*	*12,1*	*14,2*	*38*	5,08	25,9	11,7	*4,43*	*8,72*	*10,3*	*14,5*	*40*	8,68	16,3	11,3	*1,69*	*9,96*	*11,2*	*12,0*
		pelouse	*15*	10,8	18,1	13,1	*2,00*	*11,2*	*13,5*	*14,2*	*36*	5,08	25,9	11,8	*4,48*	*8,81*	*10,5*	*14,5*	*16*	9,91	16,3	11,8	*1,71*	*10,7*	*11,4*	*13,0*
		potager	*12*	9,51	17,0	11,8	*2,36*	*10,2*	*10,8*	*13,3*	*2*	7,71	8,65	8,18	*0,66*	*7,71*	*8,18*	*8,65*	*24*	8,68	14,6	11,0	*1,61*	*9,57*	*11,0*	*11,9*
pH	-	Tous les sols	*27*	5,02	8,03	6,85	0,85	*6,29*	*6,92*	*7,67*	*38*	4,92	8,34	7,09	0,83	*6,65*	*7,38*	*7,60*	*40*	5,96	8,33	7,23	0,58	*6,87*	*7,35*	*7,65*
		pelouse	*15*	5,02	7,91	6,69	0,65	*6,29*	*6,78*	*7,09*	*36*	4,92	8,34	7,10	0,86	*6,63*	*7,39*	*7,63*	*16*	5,96	7,95	7,10	0,65	*6,61*	*7,21*	*7,65*
		potager	*12*	5,23	8,03	7,04	1,04	*6,18*	*7,61*	*7,89*	*2*	6,89	7,08	6,99	0,13	*6,89*	*6,99*	*7,08*	*24*	6,12	8,33	7,31	0,53	*6,88*	*7,44*	*7,65*
Si libre	g/100 g	Tous les sols	*27*	0,06	0,14	0,11	0,02	*0,10*	*0,11*	*0,11*	*38*	0,06	0,19	0,10	0,03	*0,09*	*0,10*	*0,12*	*40*	0,05	0,22	0,12	0,04	*0,10*	*0,11*	*0,15*
		pelouse	*15*	0,08	0,14	0,11	0,02	*0,10*	*0,11*	*0,14*	*36*	0,06	0,15	0,10	0,02	*0,09*	*0,10*	*0,12*	*16*	0,05	0,20	0,13	0,05	*0,09*	*0,12*	*0,17*
		potager	*12*	0,06	0,13	0,10	0,02	*0,10*	*0,10*	*0,11*	*2*	0,15	0,19	0,17	0,02	*0,15*	*0,17*	*0,19*	*24*	0,06	0,22	0,11	0,04	*0,10*	*0,10*	*0,12*
Al libre	g/100 g	Tous les sols	*27*	0,14	0,35	0,22	0,06	*0,17*	*0,22*	*0,29*	*38*	0,02	0,64	0,24	0,13	*0,17*	*0,22*	*0,30*	*40*	0,08	0,26	0,16	0,04	*0,14*	*0,17*	*0,18*
		pelouse	*15*	0,14	0,30	0,21	0,05	*0,16*	*0,21*	*0,23*	*36*	0,02	0,54	0,23	0,12	*0,17*	*0,21*	*0,29*	*16*	0,09	0,19	0,15	0,03	*0,12*	*0,16*	*0,18*
		potager	*12*	0,16	0,35	0,25	0,07	*0,17*	*0,27*	*0,30*	*2*	0,25	0,64	0,45	0,28	*0,25*	*0,45*	*0,64*	*24*	0,08	0,26	0,17	0,04	*0,16*	*0,17*	*0,19*
Fe libre	g/100 g	Tous les sols	*27*	1,09	2,52	1,83	0,42	*1,46*	*1,96*	*2,18*	*38*	1,16	4,54	2,59	0,96	*1,65*	*2,60*	*3,16*	*40*	0,71	2,57	1,52	0,39	*1,38*	*1,51*	*1,64*
		pelouse	*15*	1,09	2,35	1,80	0,38	*1,46*	*1,91*	*2,03*	*36*	1,16	4,54	2,52	0,93	*1,65*	*2,52*	*3,02*	*16*	0,71	2,57	1,46	0,49	*1,22*	*1,49*	*1,64*
		potager	*12*	1,12	2,52	1,86	0,49	*1,38*	*2,00*	*2,24*	*2*	3,16	4,53	3,85	0,97	*3,16*	*3,85*	*4,53*	*24*	0,92	2,50	1,56	0,30	*1,44*	*1,54*	*1,64*

			Site 1								Site 2								Site 3							
Paramètres	**Unité**	**Occupation des sols**	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Al total	g/100 g	Tous les sols	*27*	0,28	10,4	7,39	1,76	*7,32*	*7,55*	*8,08*	*38*	1,05	10,70	7,46	2,47	*7,18*	*7,98*	*9,04*	*40*	3,79	8,77	6,96	1,13	*6,63*	*7,35*	*7,65*
		pelouse	*15*	5,17	9,25	7,66	0,92	*7,46*	*7,64*	*8,34*	*36*	1,05	10,70	7,37	2,51	*7,02*	*7,78*	*8,89*	*16*	4,18	8,24	6,86	1,29	*6,18*	*7,38*	*7,71*
		potager	*12*	0,28	10,4	7,05	2,45	*7,04*	*7,50*	*8,01*	*2*	9,04	9,30	9,17	0,18	*9,04*	*9,17*	*9,30*	*24*	3,79	8,77	7,02	1,03	*6,63*	*7,26*	*7,64*
Ca total	g/100 g	Tous les sols	*27*	0,12	2,29	0,62	0,53	*0,31*	*0,49*	*0,65*	*38*	0,12	13,80	3,32	3,84	*1,36*	*2,07*	*3,38*	*40*	1,16	5,71	3,22	0,80	*2,89*	*3,29*	*3,56*
		pelouse	*15*	0,25	0,90	0,49	0,18	*0,31*	*0,49*	*0,59*	*36*	0,12	13,80	3,40	3,93	*1,10*	*2,07*	*3,42*	*16*	1,16	5,71	3,19	1,21	*2,33*	*3,39*	*3,82*
		potager	*12*	0,12	2,29	0,79	0,75	*0,30*	*0,48*	*1,01*	*2*	1,80	2,12	1,96	0,23	*1,80*	*1,96*	*2,12*	*24*	2,12	3,77	3,24	0,36	*3,07*	*3,26*	*3,47*
Fe total	g/100 g	Tous les sols	*27*	3,20	5,62	4,33	0,66	*3,79*	*4,06*	*4,77*	*38*	2,11	7,94	5,87	1,30	*5,30*	*6,00*	*6,67*	*40*	3,43	8,07	5,99	0,98	*5,51*	*6,06*	*6,48*
		pelouse	*15*	3,46	5,05	4,14	0,43	*3,82*	*4,02*	*4,40*	*36*	2,11	7,94	5,80	1,29	*5,23*	*5,97*	*6,65*	*16*	3,43	7,83	5,83	1,24	*4,99*	*5,68*	*6,92*
		potager	*12*	3,20	5,62	4,57	0,83	*3,79*	*4,77*	*5,28*	*2*	6,18	7,86	7,02	1,19	*6,18*	*7,02*	*7,86*	*24*	4,17	8,07	6,10	0,77	*5,64*	*6,11*	*6,44*
K total	g/100 g	Tous les sols	*27*	1,09	3,58	2,48	0,63	*2,06*	*2,48*	*2,91*	*38*	0,31	2,96	1,75	0,72	*1,29*	*1,95*	*2,28*	*40*	0,42	1,86	0,95	0,32	*0,80*	*0,85*	*0,97*
		pelouse	*15*	1,20	3,35	2,58	0,58	*2,14*	*2,77*	*2,91*	*36*	0,31	2,96	1,73	0,74	*1,10*	*1,95*	*2,27*	*16*	0,42	1,86	1,04	0,44	*0,70*	*0,95*	*1,40*
		potager	*12*	1,09	3,58	2,36	0,69	*1,94*	*2,29*	*2,97*	*2*	1,97	2,29	2,13	0,23	*1,97*	*2,13*	*2,29*	*24*	0,71	1,58	0,89	0,18	*0,80*	*0,84*	*0,90*
Mg **total**	g/100 g	Tous les sols	*27*	0,35	3,87	1,03	0,67	*0,60*	*0,93*	*1,23*	*38*	0,32	4,23	1,36	0,95	*0,83*	*1,07*	*1,42*	*40*	1,05	10,9	4,24	2,20	*3,18*	*3,61*	*4,27*
		pelouse	*15*	0,37	1,37	0,81	0,31	*0,52*	*0,78*	*1,09*	*36*	0,32	4,23	1,38	0,97	*0,83*	*1,09*	*1,44*	*16*	1,64	10,5	4,21	2,59	*2,70*	*3,38*	*4,15*
		potager	*12*	0,35	3,87	1,29	0,89	*0,90*	*1,07*	*1,46*	*2*	1,04	1,04	1,04	0,00	*1,04*	*1,04*	*1,04*	*24*	1,05	10,9	4,26	1,96	*3,41*	*3,84*	*4,28*
Mn total	mg/kg	Tous les sols	*27*	1,26	3 000	1 298	502,3	*1120*	*1250*	*1380*	*38*	195,0	4 890	1 440	1 028	*949*	*1 205*	*1 410*	*40*	788,0	1 830	1 332	225,4	*1 240*	*1 375*	*1 490*
		pelouse	*15*	908	2 420	1 273	349,4	*1080*	*1250*	*1300*	*36*	195,0	4 890	1 449	1 054	*945*	*1 205*	*1 405*	*16*	788,0	1 560	1 189	248,5	*964,0*	*1 230*	*1 420*
		potager	*12*	1,26	3 000	1 330	662,6	*1180*	*1310*	*1395*	*2*	*957,0*	1 610	1 283	461,7	957	*1 283*	*1 610*	*24*	1 170	1 830	1 428	148,3	*1 335*	*1 400*	*1 515*
Na total	g/100 g	Tous les sols	*27*	0,28	1,24	0,89	0,24	*0,82*	*0,99*	*1,02*	*38*	0,02	1,78	0,58	0,45	*0,35*	*0,43*	*0,62*	*40*	0,36	2,28	1,37	0,44	*1,14*	*1,44*	*1,59*
		pelouse	*15*	0,30	1,24	0,96	0,21	*0,98*	*1,00*	*1,02*	*36*	0,02	1,78	0,59	0,46	*0,35*	*0,44*	*0,67*	*16*	0,50	2,28	1,33	0,55	*0,90*	*1,29*	*1,75*
		potager	*12*	0,28	1,04	0,82	0,25	*0,67*	*0,92*	*0,99*	*0,36*	0,40	0,38	0,03	0,36	*0,38*	*0,40*	*0,36*	*24*	0,36	1,98	1,39	0,37	*1,33*	*1,48*	*1,55*
Si total	g/100 g	Tous les sols	*27*	25,7	33,8	29,3	2,12	*28,0*	*28,6*	*30,9*	*38*	14,7	32,2	23,8	3,13	*21,7*	*23,4*	*25,4*	*40*	19,8	29,0	23,0	1,69	*22,25*	*22,95*	*23,55*
		pelouse	*15*	25,7	32,6	29,1	1,94	*28,0*	*28,4*	*30,9*	*36*	14,7	32,2	23,9	3,16	*21,8*	*23,4*	*25,8*	*16*	19,8	27,2	23,3	1,61	*22,6*	*23,1*	*23,8*
		potager	*12*	26,9	33,8	29,4	2,40	*27,6*	*28,6*	*30,8*	*2*	20,2	23,8	22,0	2,55	*20,2*	*22,0*	*23,8*	*24*	20,0	29,0	22,8	1,75	*21,7*	*22,9*	*23,5*

			Site 1								Site 2								Site 3							
Paramètres	**Unité**	**Occupation des sols**	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
P_2O_5	g/100 g	Tous les sols	*27*	0,12	0,53	0,24	0,11	*0,17*	*0,21*	*0,27*	*38*	0,08	1,49	0,36	0,29	*0,23*	*0,26*	*0,39*	*40*	0,09	0,53	0,28	0,13	*0,18*	*0,27*	*0,40*
		pelouse	*15*	0,12	0,30	0,21	0,05	*0,18*	*0,21*	*0,25*	*36*	0,08	1,49	0,33	0,26	*0,23*	*0,26*	*0,35*	*16*	0,09	0,53	0,22	0,14	*0,11*	*0,18*	*0,31*
		potager	*12*	0,12	0,53	0,28	0,15	*0,16*	*0,21*	*0,44*	*2*	0,73	1,12	0,93	0,28	*0,73*	*0,93*	*1,12*	*24*	0,13	0,50	0,32	0,11	*0,26*	*0,30*	*0,41*
Chlorures	g/kg	Tous les sols	*27*	0,002	0,01	0,01	0,003	*0,004*	*0,01*	*0,01*	*38*	0,002	0,04	0,01	0,01	*0,00*	*0,01*	*0,01*	*40*	0,002	0,20	0,02	0,04	*0,01*	*0,01*	*0,02*
		pelouse	*15*	0,003	0,01	0,01	0,003	*0,01*	*0,01*	*0,01*	*36*	0,002	0,037	0,008	0,007	*0,004*	*0,005*	*0,008*	*16*	0,01	0,04	0,02	0,01	*0,01*	*0,02*	*0,02*
		potager	*12*	0,002	0,01	0,005	0,002	*0,003*	*0,004*	*0,01*	*2*	0,01	0,01	0,01	0,00	*0,01*	*0,01*	*0,01*	*24*	0,002	0,20	0,02	0,05	*0,004*	*0,01*	*0,02*
Sulfures	µg S^{2-}/g	Tous les sols	*27*	0,09	1,37	0,26	0,38	*0,09*	*0,09*	*0,11*	*22*	0,09	13,9	1,24	3,40	*0,09*	*0,11*	*0,38*	*40*	0,09	39,1	1,32	6,18	*0,09*	*0,09*	*0,14*
		pelouse	*15*	0,09	1,37	0,29	0,42	*0,09*	*0,11*	*0,28*	*20*	0,09	13,9	0,90	3,06	*0,10*	*0,11*	*0,29*	*16*	0,09	39,1	3,12	9,68	*0,09*	*0,19*	*0,75*
		potager	*12*	0,09	1,20	0,23	0,34	*0,09*	*0,09*	*0,11*	*2*	0,09	9,01	4,55	6,31	*0,09*	*4,55*	*9,01*	*24*	0,09	0,54	0,12	0,09	*0,09*	*0,09*	*0,11*

Tableau 17 : Paramètres physico-chimiques des échantillons de sols par occupation des sols du site S-4 à historique industriel

Paramètres	Unité	Occupation des sols	*n*	Min.	Max.	Moy.	Dév. St.	*Q.-1*	*Méd.*	*Q.-3*
C organique	g/kg	Tous les sols	*15*	21,1	83,8	46,7	18,8	*36,3*	*43,3*	*64,1*
		pelouse dont ELT	*12*	21,1	83,8	45,0	20,3	*29,0*	*40,1*	*62,1*
		pelouse sans ELT	*10*	21,1	83,8	44,0	21,3	*21,6*	*40,1*	*60,0*
		pelouse ELT	*2*	36,3	64,1	50,2	19,7	*36,3*	*50,2*	*64,1*
		potager	*3*	43,3	66,2	53,1	11,8	*43,3*	*49,8*	*66,2*
N	g/kg	Tous les sols	*15*	1,40	4,62	2,87	1,06	*1,90*	*3,02*	*4,02*
		pelouse dont ELT	*12*	1,40	4,62	2,78	1,17	*1,77*	*2,46*	*4,05*
		pelouse sans ELT	*10*	1,40	4,62	2,65	1,21	*1,63*	*2,13*	*4,02*
		pelouse ELT	*2*	2,65	4,12	3,39	1,04	*2,65*	*3,39*	*4,12*
		potager	*3*	3,02	3,41	3,27	0,21	*3,02*	*3,37*	*3,41*
Calcaire ($CaCO_3$) total	g/kg	Tous les sols	*15*	1,00	19,0	4,80	6,26	*1,00*	*1,00*	*7,00*
		pelouse dont ELT	*12*	1,00	19,0	3,92	6,23	*1,00*	*1,00*	*2,50*
		pelouse sans ELT	*10*	1,00	19,0	4,5	6,72	*1,00*	*1,00*	*4,00*
		pelouse ELT	*2*	1,00	1,00	1,00	0,00	*1,00*	*1,00*	*1,00*
		potager	*3*	3,00	15,0	8,33	6,11	*3,00*	*7,00*	*15,0*
Matière organique	g/kg	Tous les sols	*15*	36,5	145,0	80,7	32,5	*62,7*	*74,8*	*111,0*
		pelouse dont ELT	*12*	36,5	145,0	77,9	35,0	*50,1*	*69,4*	*107,5*
		pelouse sans ELT	*10*	36,5	145,0	76,1	36,7	*37,4*	*69,4*	*104,0*
		pelouse ELT	*2*	62,7	111,0	86,9	34,2	*62,7*	*86,9*	*111,0*
		potager	*3*	74,8	115,0	92	20,7	*74,8*	*86,20*	*115,0*
C/N	-	Tous les sols	*15*	12,8	20,6	16,2	2,52	*14,0*	*15,6*	*18,2*
		pelouse dont ELT	*12*	13,1	20,6	16,2	2,47	*14,3*	*15,4*	*18,2*
		pelouse sans ELT	*10*	13,1	20,6	16,5	2,57	*14,5*	*16,2*	*18,2*
		pelouse ELT	*2*	13,7	15,6	14,6	1,34	*13,7*	*14,7*	*15,6*
		potager	*3*	12,8	19,4	16,2	3,31	*12,8*	*16,5*	*19,4*
pH	-	Tous les sols	*15*	4,92	7,83	6,50	0,92	*5,78*	*6,44*	*7,31*
		pelouse dont ELT	*12*	4,92	7,83	6,29	0,90	*5,54*	*6,31*	*6,91*
		pelouse sans ELT	*10*	4,92	7,83	6,49	0,84	*6,12*	*6,42*	*6,93*
		pelouse ELT	*2*	5,16	5,29	5,225	0,09	*5,16*	*5,23*	*5,29*
		potager	*3*	7,26	7,54	7,37	0,15	*7,26*	*7,31*	*7,54*
Si libre	g/100g	Tous les sols	*15*	0,09	0,20	0,12	0,03	*0,10*	*0,11*	*0,14*
		pelouse dont ELT	*12*	0,09	0,20	0,12	0,03	*0,11*	*0,12*	*0,13*
		pelouse sans ELT	*10*	0,09	0,14	0,11	0,02	*0,11*	*0,11*	*0,13*
		pelouse ELT	*2*	0,13	0,20	0,17	0,04	*0,13*	*0,17*	*0,20*
		potager	*3*	0,09	0,16	0,11	0,04	*0,09*	*0,10*	*0,16*
Al libre	g/100g	Tous les sols	*15*	0,13	0,34	0,24	0,06	*0,19*	*0,23*	*0,30*
		pelouse dont ELT	*12*	0,13	0,34	0,24	0,07	*0,18*	*0,23*	*0,30*
		pelouse sans ELT	*10*	0,13	0,34	0,23	0,07	*0,19*	*0,23*	*0,30*
		pelouse ELT	*2*	0,15	0,34	0,24	0,13	*0,15*	*0,24*	*0,34*
		potager	*3*	0,23	0,28	0,25	0,02	*0,23*	*0,25*	*0,28*
Fe libre	g/100g	Tous les sols	*15*	0,76	2,46	1,79	0,43	*1,50*	*1,89*	*2,11*
		pelouse dont ELT	*12*	0,76	2,26	1,73	0,44	*1,46*	*1,87*	*2,05*
		pelouse sans ELT	*10*	1,25	2,26	1,806	0,34	*1,50*	*1,87*	*2,11*
		pelouse ELT	*2*	0,76	1,99	1,37	0,87	*0,76*	*1,37*	*1,99*
		potager	*3*	1,70	2,46	2,03	0,39	*1,70*	*1,94*	*2,46*

Paramètres	Unité	Occupation des sols	*n*	Min.	Max.	Moy.	Dév. St.	*Q.-1*	*Méd.*	*Q.-3*
Al total	g/100g	Tous les sols	*15*	6,53	9,13	7,85	0,72	*7,22*	*7,82*	*8,46*
		pelouse dont ELT	*12*	6,53	8,77	7,71	0,68	*7,21*	*7,73*	*8,27*
		pelouse sans ELT	*10*	6,53	8,77	7,65	0,70	*7,20*	*7,73*	*8,07*
		pelouse ELT	*2*	7,53	8,47	8	0,66	*7,53*	*8,00*	*8,47*
		potager	*3*	7,73	9,13	8,41	0,70	*7,73*	*8,38*	*9,13*
Ca total	g/100g	Tous les sols	*15*	0,12	1,67	0,72	0,54	*0,30*	*0,42*	*1,31*
		pelouse dont ELT	*12*	0,12	1,67	0,65	0,57	*0,24*	*0,41*	*1,10*
		pelouse sans ELT	*10*	0,12	1,67	0,75	0,57	*0,40*	*0,42*	*1,31*
		pelouse ELT	*2*	0,15	0,17	0,16	0,02	*0,15*	*0,16*	*0,17*
		potager	*3*	0,70	1,36	0,99	0,34	*0,70*	*0,90*	*1,36*
Fe total	g/100g	Tous les sols	*15*	1,95	5,21	4,02	0,83	*3,57*	*4,12*	*4,64*
		pelouse dont ELT	*12*	1,95	4,73	3,87	0,83	*3,39*	*3,97*	*4,60*
		pelouse sans ELT	*10*	3,20	4,66	3,97	0,57	*3,57*	*3,97*	*4,59*
		pelouse ELT	*2*	1,95	4,73	3,34	1,97	*1,95*	*3,34*	*4,73*
		potager	*3*	4,01	5,21	4,62	0,60	*4,01*	*4,64*	*5,21*
K total	g/100g	Tous les sols	*15*	1,65	3,70	2,49	0,46	*2,26*	*2,43*	*2,64*
		pelouse dont ELT	*12*	1,65	3,70	2,45	0,49	*2,26*	*2,39*	*2,59*
		pelouse sans ELT	*10*	1,65	2,79	2,30	0,30	*2,26*	*2,32*	*2,43*
		pelouse ELT	*2*	2,64	3,70	3,17	0,75	*2,64*	*3,17*	*3,70*
		potager	*3*	2,35	2,96	2,65	0,31	*2,35*	*2,63*	*2,96*
Mg total	g/100g	Tous les sols	*15*	0,39	1,08	0,70	0,18	*0,60*	*0,72*	*0,82*
		pelouse dont ELT	*12*	0,39	1,08	0,68	0,19	*0,56*	*0,68*	*0,78*
		pelouse sans ELT	*10*	0,42	1,08	0,71	0,19	*0,60*	*0,70*	*0,82*
		pelouse ELT	*2*	0,39	0,70	0,55	0,22	*0,39*	*0,55*	*0,70*
		potager	*3*	0,72	0,95	0,80	0,13	*0,72*	*0,73*	*0,95*
Mn total	mg/kg	Tous les sols	*15*	516,0	2 720	1176	549,9	*841*	*1050*	*1550*
		pelouse dont ELT	*12*	516,0	2 720	1162	594,8	*804*	*1080*	*1375*
		pelouse sans ELT	*10*	516,0	2 720	1222	619,3	*841*	*1080*	*1550*
		pelouse ELT	*2*	528,0	1 200	864	475,2	*528*	*864*	*1200*
		potager	*3*	992,0	1 700	1231	406,5	*992*	*1000*	*1700*
Na total	g/100g	Tous les sols	*15*	0,34	1,48	0,78	0,38	*0,49*	*0,65*	*1,20*
		pelouse dont ELT	*12*	0,34	1,48	0,84	0,40	*0,52*	*0,68*	*1,27*
		pelouse sans ELT	*10*	0,34	1,36	0,81	0,36	*0,55*	*0,68*	*1,20*
		pelouse ELT	*2*	0,49	1,48	0,99	0,70	*0,49*	*0,99*	*1,48*
		potager	*3*	0,42	0,65	0,51	0,12	*0,42*	*0,48*	*0,65*
Si total	g/100g	Tous les sols	*15*	24,3	32,2	27,6	2,59	*25,3*	*27,7*	*29,2*
		pelouse dont ELT	*12*	25,0	32,2	28,2	2,50	*25,9*	*27,9*	*30,2*
		pelouse sans ELT	*10*	25,0	32,2	28,2	2,39	*26,2*	*27,9*	*29,2*
		pelouse ELT	*2*	25,3	31,2	28,3	4,17	*25,3*	*28,3*	*31,2*
		potager	*3*	24,3	27,5	25,4	1,82	*24,3*	*24,4*	*27,5*
P_2O_5	g/100g	Tous les sols	*15*	0,08	0,83	0,33	0,19	*0,23*	*0,28*	*0,40*
		pelouse dont ELT	*12*	0,08	0,60	0,27	0,13	*0,20*	*0,25*	*0,29*
		pelouse sans ELT	*10*	0,08	0,60	0,28	0,14	*0,23*	*0,25*	*0,29*
		pelouse ELT	*2*	0,16	0,28	0,22	0,09	*0,16*	*0,22*	*0,28*
		potager	*3*	0,37	0,83	0,57	0,23	*0,37*	*0,52*	*0,83*
Chlorures	g/kg	Tous les sols	*15*	0,004	0,03	0,01	0,01	*0,01*	*0,01*	*0,02*
		pelouse dont ELT	*12*	0,004	0,03	0,01	0,01	*0,01*	*0,01*	*0,01*
		pelouse sans ELT	*10*	0,004	0,03	0,01	0,01	*0,01*	*0,01*	*0,01*
		pelouse ELT	*2*	0,01	0,02	0,01	0,01	*0,01*	*0,01*	*0,02*
		potager	*3*	0,004	0,03	0,01	0,01	*0,004*	*0,01*	*0,03*
Sulfures	µg S^{2-}/g	Tous les sols	5	0,09	1,95	0,55	0,79	*0,11*	*0,25*	*0,36*
		pelouse dont ELT	*3*	0,09	0,36	0,19	0,15	*0,09*	*0,11*	*0,36*
		pelouse sans ELT	*2*	0,11	0,36	0,24	0,18	*0,11*	*0,24*	*0,36*
		pelouse ELT	*1*	0,09	0,09	0,09	--	*0,09*	*0,09*	*0,09*
		potager	*2*	0,25	1,95	1,1	1,20	*0,25*	*1,10*	*1,95*

5.3 Spéciation

Cette section présente les résultats des approches mises en œuvre avec une méthode physique et des méthodes chimiques comme présenté précédemment en section 4.3.2.

5.3.1 Phases minéralogiques

Cette section présente les différentes phases minéralogiques identifiées par DRX par mesures semi-quantitatives.

L'interprétation des mesures tient compte des données géologiques (lithologie du substratum) et géochimiques (concentration en éléments totaux majeurs dans les échantillons) transmises par l'Ineris lors de l'envoi des échantillons.

Dans l'étude des paramètres statistiques, il a été fait comme choix de ne pas tenir compte des résultats mentionnant la valeur de 0% au regard des limites.

Pour rappel, aucun résultat n'est disponible pour le site S-5 à historique minier en l'absence de quantité de matériaux suffisante pour la réalisation des mesures.

La figure suivante de type « boîte à moustache » illustre la fraction argileuse (phyllosilicates).

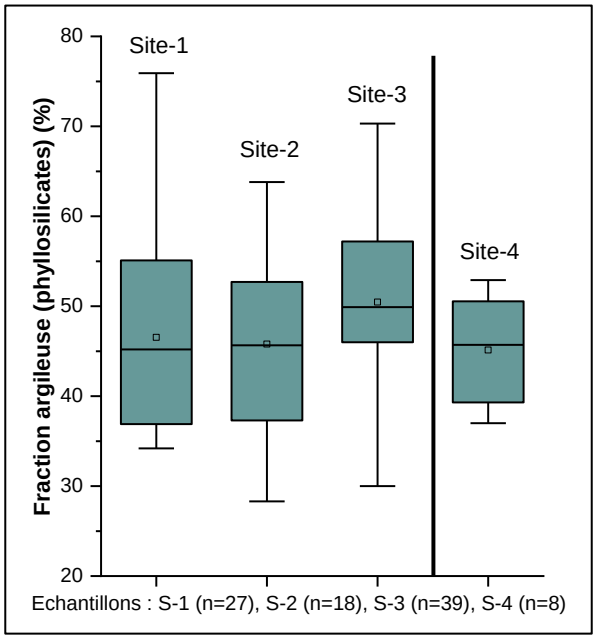


Figure 16 : Distribution statistique de la fraction argileuse (phyllosilicates) des sols (sites à historique minier : S-1, S-2, S-3, à historique industriel : S-4)

L'analyse des tableaux suivants indique comme phases principales pour :

- les sites à historique miniers :
  - **S-1 :** la présence systématique de quartz (SiO_2), feldspaths ($(Ba,Ca,Na,K,NH_4)(Al,B,Si)_4O_8$) et phyllosilicates (chlorite - $(Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ et muscovite - $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH,F)_2$). Dans une grande majorité de ces échantillons (22 sur 31), il est également à noter la présence d'amphibole dans des proportions variables, mais toujours inférieures à 5%. Il est à remarquer également au sein de 5 échantillons, une faible présence (de 0,7 à 1,2%) de talc ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$). La proportion de la fraction dite argileuse (phyllosilicates) varie entre 35,2 et 75,9%.

    Il est à souligner que la présence de minéraux tels que galène, blende, cérusite, et des sulfures ou encore carbonates de cuivre, n'a pu être établie. Ce qui ne veut pas dire que ces phases ne sont pas présentes, mais qu'elles peuvent être là dans des concentrations trop faibles pour être identifiables par DRX.

- **S-2 :** la présence systématique de quartz, feldspaths et phyllosilicates. Parmi les phyllosilicates, chlorite, muscovite et biotite ($K(Mg,Fe)_3$ $(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$) sont systématiquement présentes dans des proportions variables. Mais on note aussi dans certains la présence de talc et paragonite ($NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$) en complément. La présence de vermiculite (ou élargissement du pic à 14Å de la chlorite) dénote une altération des échantillons. Les carbonates sont observés dans une majorité des échantillons avec des teneurs variant entre 0,8 et 21,8 %.

  Dans une grande partie des échantillons, il est également à noter la présence d'amphibole dans des proportions variables, pouvant aller jusqu'à 8,5%. Des minéraux accessoires sont identifiés avec la présence de pyrite, sphène, ilménite et rutile dans des proportions variables mais toujours inférieures à 2%. L'andradite (grenat $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$) a été observée dans un échantillon et l'antigorite (serpentine) $(Mg,Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$) au sein de deux échantillons.

  La proportion de la fraction dite argileuse (phyllosilicates) varie entre 25,4 et 60,6%.

  Il est à souligner que la minéralogie des échantillons observés semble montrer des paragenèses à minéraux métamorphiques (talc, andradite, antigorite, rutile-ilménite) et qu'ils ont souffert d'une altération (au sens large) qui se traduit par des pics de la chlorite évasés (présence de vermiculite - $(Mg, Ca)_{0,7}(Mg, Fe, Al)_6(Al, Si)_8O_{22}(OH)_4.8H_2O$).

- **S-3 :** la présence systématique de quartz, feldspaths et phyllosilicates. Parmi les phyllosilicates, chlorite, muscovite, talc et paragonite sont systématiquement présents dans des proportions variables. Mais il est aussi noté la présence récurrente de serpentine (lizardite - $(Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$ et antigorite $(Mg, Fe^{2+})_3Si_2O_5(OH)_4$). Les carbonates sont observés dans certains des échantillons avec des teneurs assez faible (moins de 5%, sauf pour 3 échantillons).

  Dans tous les échantillons, il est également à noter la présence d'amphibole dans des proportions variables, pouvant aller jusqu'à 38,1%.

  La proportion de la fraction dite argileuse (phyllosilicates) varie entre 25,4 et 60,6%.

  Il est à souligner que la minéralogie des échantillons observés semble montrer des paragenèses à minéraux métamorphiques (talc, paragonite, antigorite, lizardite, anthophyllite - $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$,…). Les lithologies données ne sont pas toujours en adéquation avec les assemblages minéralogiques observés, avec par exemple des teneurs en phyllosilicates très élevées dans les serpentinites et des teneurs en minéraux de la famille des serpentines élevées dans les micaschistes ;

Tableau 18 : Phases minéralogiques (%) des échantillons de sols par occupation des sols des sites S-1, S-2, S-3 à historique minier

		Site S-1								Site S-2								Site S-3							
Phase minérale (%)	**Occupation des sols**	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	***Dév. St.***	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Quartz	Tous les sols	*27*	7,90	55,5	28,5	11,5	*22,1*	*27,7*	*32,1*	*18*	15,7	56,2	34,0	9,32	*27,7*	*34,1*	*36,7*	*39*	5,20	55,7	10,7	*8,08*	*7,20*	*8,80*	*11,7*
	pelouse	*15*	12,3	55,5	29,8	9,96	*23,3*	*30,0*	*32,7*	*17*	15,7	56,2	34,4	9,47	*30,9*	*34,7*	*36,7*	*15*	5,20	19,2	11,0	*4,19*	*8,10*	*9,70*	*13,5*
	potager	*12*	7,90	51,4	26,8	13,4	*17,6*	*27,1*	*31,0*	*1*	27,7	27,7	27,7	--	*27,7*	*27,7*	*27,7*	*24*	5,60	55,7	10,5	*9,85*	*7,05*	*8,70*	*10,1*
Feldspaths	Tous les sols	*27*	8,70	33,0	23,1	6,30	*19,4*	*25,0*	*27,2*	*18*	2,70	19,5	8,48	3,65	*7,40*	*7,65*	*10,2*	*39*	9,00	35,3	21,4	*6,31*	*17,6*	*20,0*	*25,7*
	pelouse	*15*	8,70	33,0	23,8	6,06	*20,1*	*24,0*	*27,2*	*17*	2,70	19,5	8,55	3,75	*7,50*	*7,70*	*10,2*	*15*	9,00	35,3	21,7	*7,09*	*17,60*	*19,9*	*28,9*
	potager	*12*	10,3	29,5	22,1	6,73	*15,6*	*25,1*	*27,3*	*1*	7,20	7,20	7,20	--	*7,20*	*7,20*	*7,20*	*24*	10,3	33,9	21,2	*5,93*	*17,5*	*20,9*	*25,3*
Amphibole	Tous les sols	*21*	1,10	4,30	2,48	0,77	*2,00*	*2,40*	*2,80*	*16*	1,10	8,50	4,44	1,79	*3,25*	*4,40*	*4,75*	*38*	4,60	38,1	16,0	*6,15*	*12,5*	*15,9*	*19,4*
	pelouse	*11*	1,80	3,30	2,50	0,45	*2,20*	*2,40*	*2,80*	*15*	2,80	8,50	4,66	1,61	*3,40*	*4,40*	*4,90*	*15*	6,90	38,1	15,2	*8,19*	*9,30*	*13,8*	*18,0*
	potager	*10*	1,10	4,30	2,45	1,05	*1,60*	*2,35*	*3,10*	*1*	1,10	1,10	1,10	--	*1,10*	*1,10*	*1,10*	*13*	4,60	24,4	16,5	*4,49*	*13,7*	*16,9*	*19,7*
Chlorite	Tous les sols	*27*	2,10	21,0	8,08	4,30	*3,90*	*8,50*	*10,3*	*18*	4,10	26,8	15,2	5,47	*13,0*	*15,7*	*18,1*	*39*	3,70	21,2	9,47	*3,18*	*7,50*	*8,70*	*10,8*
	pelouse	*15*	2,10	13,6	6,99	3,34	*3,80*	*6,60*	*10,2*	*17*	4,10	26,8	14,9	5,46	*13,0*	*15,1*	*17,3*	*15*	6,00	17,1	9,45	*3,11*	*6,90*	*9,10*	*11,9*
	potager	*12*	2,30	21,0	9,44	5,08	*6,50*	*9,75*	*11,6*	*1*	20,7	20,7	20,7	--	*20,7*	*20,7*	*20,7*	*24*	3,70	21,2	9,48	*3,28*	*8,20*	*8,70*	*10,15*
Muscovite	Tous les sols	*27*	28,7	54,9	38,3	7,14	*32,5*	*37,9*	*45,2*	*18*	12,0	20,0	15,3	2,22	*13,5*	*15,3*	*17,1*	*39*	10,3	26,3	16,0	*3,98*	*13,0*	*15,3*	*17,4*
	pelouse	*15*	28,7	46,1	37,4	5,71	*32,5*	*37,9*	*40,7*	*30*	1,00	6,22	3,34	1,46	*2,28*	*2,88*	*4,41*	*15*	10,3	25,4	16,7	*4,64*	*12,9*	*16,3*	*21,2*
	potager	*12*	30,1	54,9	39,5	8,73	*32,5*	*36,3*	*47,4*	*28*	1,00	6,22	3,32	1,50	*2,19*	*2,76*	*4,45*	*24*	11,3	26,3	15,6	*3,55*	*13,50*	*15,3*	*16,6*
Carbonates	Tous les sols									*11*	0,90	21,8	8,07	8,85	*1,20*	*3,80*	*20,90*	*27*	0,60	6,50	2,59	*1,55*	*1,50*	*2,20*	*3,10*
	pelouse									*10*	0,90	21,8	8,76	9,01	*1,40*	*5,10*	*20,90*	*0,600*	6,50	3,28	1,96	*2,10*	*2,90*	*5,30*	*0,60*
	potager									*1*	1,20	1,20	1,20	--	*1,20*	*1,20*	*1,20*	*16*	0,60	4,70	2,11	*1,01*	*1,45*	*2,00*	*2,55*
Talc	Tous les sols	*4*	0,90	1,20	1,07	0,15	*0,95*	*1,10*	*1,20*	*11*	1,40	3,90	2,30	0,93	*1,50*	*1,90*	*3,30*	*37*	0,80	22,0	7,84	*6,13*	*3,20*	*6,20*	*11,0*
	pelouse	*3*	0,90	1,20	1,03	0,15	*0,90*	*1,00*	*1,20*	*10*	1,40	3,90	2,36	0,96	*1,50*	*2,05*	*3,30*	*14*	0,90	18,3	5,91	*5,63*	*2,20*	*3,90*	*6,70*
	potager	*1*	0,00	1,20	0,10	--	*1,20*	*1,20*	*1,20*	*1*	1,90	1,90	1,90	--	*1,90*	*1,90*	*1,90*	*23*	0,80	22,0	9,01	*6,23*	*4,30*	*7,20*	*13,6*
Calcite	Tous les sols																								
	pelouse																								
	potager																								
Biotite	Tous les sols									*17*	1,80	19,8	10,3	4,46	*7,60*	*10,1*	*12,0*	*1*	2,40	2,40	2,40	--	*2,40*	*2,40*	*2,40*
	pelouse									*16*	1,80	19,8	9,99	4,38	*7,25*	*10,0*	*11,9*								
	potager									*1*	15,6	15,6	15,6	--	*15,6*	*15,6*	*15,6*	*1*	2,40	2,40	2,40	--	*2,40*	*2,40*	*2,40*

		Site S-1								Site S-2								Site S-3							
Phase minérale (%)	**Occupation des sols**	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Antigorite	Tous les sols									*2*	2,80	2,90	2,85	0,07	*2,80*	*2,85*	*2,90*	*36*	2,50	19,10	5,67	3,43	*3,45*	*4,45*	*7,35*
	pelouse									*2*	2,80	2,90	2,85	0,07	*2,80*	*2,85*	*2,90*	*13*	2,70	19,10	5,98	4,52	*3,40*	*4,20*	*6,10*
	potager																	*23*	2,50	12,10	5,50	2,74	*3,50*	*4,50*	*7,70*
Vermiculite	Tous les sols									*9*	0,10	0,50	0,29	0,15	*0,20*	*0,30*	*0,40*								
	pelouse									*9*	0,10	0,50	0,29	0,15	*0,20*	*0,30*	*0,40*								
	potager																								
Paragonite	Tous les sols									*10*	4,20	8,30	6,55	1,26	*6,10*	*6,70*	*7,00*	*38*	6,40	35,9	11,7	4,98	*8,60*	*10,5*	*13,3*
	pelouse									*9*	4,20	8,30	6,53	1,34	*6,10*	*6,70*	*7,00*	*15*	7,70	17,5	12,0	3,04	*9,00*	*11,5*	*14,6*
	potager									*1*	6,70	6,70	6,70	--	*6,70*	*6,70*	*6,70*	*23*	6,40	35,9	11,5	5,97	*8,30*	*10,2*	*12,4*
Andradite	Tous les sols									*1*	11,0	11,0	11,0	--	*11,0*	*11,0*	*11,0*								
	pelouse									*1*	11,0	11,0	11,0	--	*11,0*	*11,0*	*11,0*								
	potager																								
Sillimanite	Tous les sols									*1*	7,40	7,40	7,40	--	*7,40*	*7,40*	*7,40*								
	pelouse									*1*	7,40	7,40	7,40	--	*7,40*	*7,40*	*7,40*								
	potager																								
Sphène	Tous les sols									*6*	0,40	1,90	1,33	0,50	*1,30*	*1,45*	*6*								
	pelouse									*5*	0,40	1,90	1,32	0,56	*1,30*	*1,50*	*5*								
	potager									*1*	1,40	1,40	1,40	--	*1,40*	*1,40*	*1*								
Ilménite	Tous les sols									*12*	0,40	0,80	0,51	0,13	*0,40*	*0,50*	*12*								
	pelouse									*11*	0,40	0,80	0,52	0,13	*0,40*	*0,50*	*11*								
	potager									*1*	0,40	0,40	0,40	--	*0,40*	*0,40*	*1*								
Lizardite	Tous les sols																	*8*	0,70	12,0	4,33	3,84	*1,20*	*3,35*	*6,40*
	pelouse																	*3*	1,00	12,0	4,80	6,24	*1,00*	*1,40*	*12,0*
	potager																	*5*	0,70	6,60	4,04	2,47	*2,60*	*4,10*	*6,20*
Montmoril-lonite	Tous les sols																	*1*	0,10	0,10	0,10	--	*0,10*	*0,10*	*0,10*
	pelouse																								
	potager																	*1*	0,10	0,10	0,10	--	*0,10*	*0,10*	*0,10*
Spinel	Tous les sols																	*1*	0,40	0,40	0,40	--	*0,40*	*0,40*	*0,40*
	pelouse																								
	potager																	*1*	0,40	0,40	0,40	--	*0,40*	*0,40*	*0,40*
Fraction dite argileuse (phyllosili-cates)	Tous les sols	*27*	34,2	75,9	46,5	10,4	*36,9*	*45,2*	*55,1*	*19*	28,3	63,8	45,8	10,0	*37,3*	*45,6*	*52,7*	*39*	30,0	70,3	50,5	8,72	*46,0*	*49,9*	*57,2*
	pelouse	*15*	34,2	59,5	44,6	8,39	*36,7*	*45,2*	*49,8*	*18*	28,3	63,8	44,95	9,6	*37,3*	*45,1*	*52,0*	*15*	34,3	64,2	49,7	9,30	*40,4*	*49,9*	*57,2*
	potager	*12*	35,2	75,9	49,0	12,4	*38,5*	*46,9*	*57,2*	*1*	60,6	60,6	60,6	--	*60,6*	*60,6*	*60,6*	*24*	30,0	70,3	50,9	8,5	*47,8*	*49,8*	*56,4*

- le site à historique industriel :

  Pour le **site S-4,** dans les échantillons analysés, il a été possible d'identifier comme phases principales (cf. tableau suivant), la présence systématique de quartz, feldspaths et phyllosilicates. Parmi les phyllosilicates, chlorite et muscovite sont systématiquement présentes dans des proportions variables. Mais il est à noter aussi la présence dans certains échantillons de dickite – $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (minéral proche de la kaolinite en termes de composition chimique). Seul un échantillon (19AR763) contient des carbonates.

  La proportion de la fraction dite argileuse (phyllosilicates) varie entre 47 et 65 %.

  Il est à souligner que la minéralogie des échantillons observés semble montrer des paragenèses simples avec uniquement des feldspaths, quartz et phyllosilicates.

Tableau 19 : Phases minéralogiques des échantillons de sols par occupation des sols du site S-4 à historique industriel

		Site S-4							
Phase minérale (%)	**Occupation des sols**	***n***	**Min.**	**Max.**	**Moy.**	**Dév. St.**	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Quartz	Tous les sols	*8*	15,7	37,4	30,9	7,86	*25,5*	*35,1*	*36,5*
	pelouse dont ELT	*6*	15,7	36,7	29,0	8,29	*24,6*	*30,4*	*36,2*
	pelouse sans ELT	*5*	15,7	36,2	27,4	8,25	*24,6*	*26,3*	*34,4*
	pelouse ELT	*1*	36,7	36,7	36,7	--	*36,7*	*36,7*	*36,7*
	potager	*2*	35,8	37,4	36,6	1,13	*35,8*	*36,6*	*37,4*
Feldspaths	Tous les sols	*8*	12,7	35,9	23,6	7,71	*17,2*	*24,3*	*28,4*
	pelouse dont ELT	*6*	12,7	35,9	25,1	8,22	*18,6*	*27,5*	*28,7*
	pelouse sans ELT	*5*	12,7	35,9	26,4	8,46	*26,8*	*28,1*	*28,7*
	pelouse ELT	*1*	18,6	18,6	18,6	--	*18,6*	*18,6*	*18,6*
	potager	*2*	15,8	21,8	18,8	4,24	*15,8*	*18,8*	*21,8*
Amphibole	Tous les sols	*1*	2,30	2,30	2,30		*2,30*	*2,30*	*2,30*
	pelouse dont ELT	*1*	2,30	2,30	2,30		*2,30*	*2,30*	*2,30*
	pelouse sans ELT	*1*	2,30	2,30	2,3		*2,30*	*2,30*	*2,30*
	pelouse ELT	*0*	--	--	--	--	--	--	--
	potager	*0*	--	--	--	--	--	--	--
Chlorite	Tous les sols	*8*	3,10	7,30	5,20	1,53	*4,15*	*4,80*	*6,65*
	pelouse dont ELT	*6*	3,10	7,10	4,95	1,50	*3,70*	*4,80*	*6,20*
	pelouse sans ELT	*5*	3,10	6,20	4,52	1,19	*3,70*	*4,70*	*4,90*
	pelouse ELT	*1*	7,10	7,10	7,1	--	*7,10*	*7,10*	*7,10*
	potager	*2*	4,60	7,30	5,95	1,91	*4,60*	*5,95*	*7,30*
Muscovite	Tous les sols	*8*	28,3	46,7	37,4	6,30	*33,0*	*36,9*	*42,4*
	pelouse dont ELT	*6*	28,3	46,7	37,0	7,24	*30,3*	*36,6*	*43,7*
	pelouse sans ELT	*5*	28,3	46,7	36,9	8,09	*30,3*	*35,6*	*43,7*
	pelouse ELT	*1*	37,6	37,6	37,6	--	*37,6*	*37,6*	*37,6*
	potager	*2*	36,2	41,1	38,6	3,46	*36,2*	*38,6*	*41,1*
Carbonates	Tous les sols	*1*	1,20	1,20	1,20		*1,20*	*1,20*	*1,20*
	pelouse dont ELT	*1*	1,20	1,20	1,20		*1,20*	*1,20*	*1,20*
	pelouse sans ELT	*1*	1,20	1,20	1,2		*1,20*	*1,20*	*1,20*
	pelouse ELT	*0*	--	--	--	--	--	--	--
	potager	*0*	--	--	--	--	--	--	--
Dickite	Tous les sols	*4*	3,80	6,40	4,98	1,23	*3,95*	*4,85*	*6,00*
	pelouse dont ELT	*4*	3,80	6,40	4,98	1,23	*3,95*	*4,85*	*6,00*
	pelouse sans ELT	*4*	3,80	6,40	4,975	1,23	*3,95*	*4,85*	*6,00*
	pelouse ELT	*0*	--	--	--	--	--	--	--
	potager	*0*	--	--	--	--	--	--	--
Fraction dite argileuse (phyllosilicates)	Tous les sols	*8*	37,0	52,9	45,1	6,21	*39,3*	*45,7*	*50,6*
	pelouse dont ELT	*6*	37,0	52,9	45,3	6,93	*37,8*	*45,7*	*52,7*
	pelouse sans ELT	*5*	37,0	52,9	45,4	7,74	*37,8*	*46,7*	*52,7*
	pelouse ELT	*1*	44,7	44,7	44,7	--	*44,7*	*44,7*	*44,7*
	potager	*2*	40,8	48,4	44,6	5,37	*40,8*	*44,6*	*48,4*

5.3.2 Distribution de l'arsenic, du cadmium et du plomb dans les phases porteuses du sol – extraction séquentielle

Les extractions séquentielles (protocole en 9 phases, cf. section 4.3.2) ont permis de mettre en évidence la distribution de chaque élément trace au sein des 24 sols étudiés concernant les 3 sites, S-1, S-2 et S-3.

Il est à rappeler que les extractions séquentielles n'ont pu être réalisées que sur des sites à historique minier[47]. L'absence de résultats d'extractions séquentielles sur des sols d'un site avec une autre origine de contamination (industrielle) peut conduire potentiellement à ne pas mettre en évidence certaines corrélations entre spéciation et bioaccessibilité mentionnées dans la littérature.

Afin de faciliter l'interprétation, les résultats de l'arsenic, du cadmium, du plomb, sont présentés dans les figures suivantes sous forme de « boîte à moustache ». Ces illustrations permettent ainsi de montrer les répartitions en pourcentage des teneurs extraites par les différents extractants chimiques, par rapport au contenu global. Les résultats sont ainsi présentés pour chacun des sites et l'ensemble des occupations des sols et spécifiquement pour l'usage de potager et l'usage de pelouse (Annexe 2). Ils sont également représentés par des histogrammes en bâtonnet pour chacune des fractions ou pour les 9 phases pour chacun des sites.

Les pourcentages des différentes fractions sont présentés aussi dans le tableau suivant[48].

Les bilans de masse ont été calculés en divisant la somme des concentrations d'un élément dans les 9 étapes d'extractions par sa concentration totale. Il apparait des taux de recouvrement compris entre 60% à 135%, avec pour une majorité des cas, des taux compris entre 80% et 110%. Les résultats associés à un taux de recouvrement inférieur à 60% ou supérieur à 140% sont considérés comme incorrects et les résultats non pris en compte. Les rendements les plus faibles peuvent s'expliquer par la présence de plusieurs résultats de fraction inférieurs aux limites de quantification dans le cas de l'arsenic.

---

[47] Pour rappel de la section 4.1 :

Site 1 : exploitation principalement concentrée sur le plomb et l'argent, avec des minéralisations de plomb-zinc et de plomb argentifère ;

Site 2 : est concerné par différents gisements, de blende (ou sphalérite, sulfure de zinc), avec paragénèse principale consistant en blende-arsénopyrite ;

Site 3 : caractérisé par une minéralisation avec comme minéral dominant le réalgar, avec également des quantités moindres de stibine (sulfure d'antimoine), de pyrite, de marcassite (sulfure de fer), de greigite (équivalent soufré d'un oxyde de fer magnétique), de bravoïte (variété nickélifère de la pyrite), de blende (sulfure de zinc) et d'orpiment

[48] Pour rappel du Tableau 8 (section 4.3.1), les incertitudes analytiques sont dans la gamme de 11 % à 26 %, à l'exception de la fraction soluble avec 37%.

Tableau 20 : Pourcentage d'arsenic, de cadmium, de plomb extrait dans chacune des phases de la procédure d'extraction séquentielle pour les sols (moyenne, n=3)

Site/ Substance	Lieu (usage)	Fraction soluble	Fraction échan-geable	Fraction acido-soluble	Fraction réduc-tible : oxydes de Mn	Fraction réductible : oxydes de Fe amorphes	Fraction réduc-tible : oxydes de Fe cristallins	Fraction Oxydable : matières organi-ques	Fraction oxydable : Sulfures	Résidus	% recouvre-ment	Concen-tration totale (mg/kg)
		(% du total)	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(%)*	*(mg.kg-1)*
Site 1												
Arsenic	1 (potager)	0,2	0,2	1,7	0,7	51,1	34,6	-	10,7	-	*99,2*	*98,4*
	2 (pelouse)	0,3	0,2	3,2	1,1	56,2	31,3	-	6,6	-	*99,0*	*47,8*
	3 (pelouse)	-	-	-	-	28,4	51,5	9,3	16,5	-	*102,6*	*29,3*
	4 (pelouse)	-	-	0,6	0,3	52,5	29,2	6,2	9,6	-	*95,9*	*48,4*
	5 (pelouse)	-	-	0,3	0,1	36,0	53,9	5,8	7,3	-	*103,4*	*111*
	6 (pelouse)	0,1	0,03	0,6	0,2	45,4	47,4	3,0	4,5	-	*101,1*	*198*
	7 (pelouse)	0,1	0,03	0,8	0,3	36,0	42,3	4,7	6,5	-	*90,6*	*222*
	8 (pelouse)	0,3	0,1	2,1	0,9	62,4	24,1	-	8,4	-	*98,2*	*112*
	Min.	*0,1*	*0,03*	*0,3*	*0,1*	*28,4*	*24,1*	*3*	*4,5*		*90,6*	*29,3*
	Max.	*0,3*	*0,2*	*3,2*	*1,1*	*62,4*	*53,9*	*9,3*	*16,5*		*103,4*	*222*
	Moy.	*0,2*	*0,1*	*1,3*	*0,5*	*46,0*	*39,3*	*5,8*	*8,8*			
	Méd.	*0,2*	*0,1*	*0,8*	*0,3*	*48,3*	*38,5*	*5,8*	*7,9*			
Cadmium	1 (potager)	-	1,1	20,3	4,4	6,9	6,7	-	43,6	3,4	*86,4*	*7,62*
	2 (pelouse)	-	9,4	18,7	3,6	11,9	12,0	-	9,0	-	*64,7*	*2,52*
	3 (pelouse)	-	14,3	16,6	5,5	7,5	9,5	7,3	17,2	-	*73,0*	*4,71*
	4 (pelouse)	-	14,0	13,3	3,3	15,0	15,1	8,8	11,9	-	*75,6*	*1,9*
	5 (pelouse)	-	14,6	12,8	5,4	11,4	17,2	5,6	11,4	-	*76,4*	*2,44*
	6 (pelouse)	-	10,5	14,5	5,7	12,8	15,2	6,4	11,3	-	*70,7*	*3,42*
	7 (pelouse)	-	9,4	22,1	7,4	16,2	16,0	6,7	27,7	-	*74,0*	*4,8*
	8 (pelouse)	-	5,9	19,7	5,4	11,5	6,7	-	29,0	3,0	*81,2*	*9,36*
	Min.		*1,1*	*12,8*	*3,3*	*6,9*	*6,7*	*5,6*	*9*	*3*	*64,7*	*1,9*
	Max.		*14,6*	*22,1*	*7,4*	*16,2*	*17,2*	*8,8*	*43,6*	*3,4*	*86,4*	*9,36*
	Moy.		*9,9*	*17,3*	*5,1*	*11,7*	*12,3*	*7,0*	*20,1*	*3,2*	*75,3*	
	Méd.		*10,0*	*17,7*	*5,4*	*11,7*	*13,6*	*6,7*	*14,6*	*3,2*	*74,8*	
Plomb	1 (potager)	-	0,01	9,7	0,4	5,2	5,8	-	78,8	4,8	*104,8*	*1890*
	2 (pelouse)	-	0,3	17,7	0,3	28,2	12,9	0,5	22,9	1,2	*83,6*	*185*
	3 (pelouse)	-	0,5	16,1	2,0	25,0	16,7	3,0	23,3	1,6	*88,0*	*733*
	4 (pelouse)	-	0,9	17,0	0,8	29,6	12,7	5,2	22,5	2,8	*91,6*	*345*
	5 (pelouse)	-	0,4	13,3	2,8	53,2	14,5	1,6	10,0	-	*95,8*	*181*
	6 (pelouse)	-	0,2	9,5	1,3	50,1	18,4	1,8	18,5	3,6	*102,2*	*194*
	7 (pelouse)	-	0,1	8,5	0,5	15,2	14,2	5,0	63,5	3,1	*109,9*	*291*
	8 (pelouse)	-	0,1	13,0	0,7	10,0	8,4	-	67,9	9,1	*109,1*	*462*
	Min.	-	*0,01*	*8,5*	*0,3*	*5,2*	*5,8*	*0,5*	*10*	*1,2*	*83,6*	*181*
	Max.	-	*0,9*	*17,7*	*2,8*	*53,2*	*18,4*	*5,2*	*78,8*	*9,1*	*109,9*	*1890*
	Moy.	-	*0,3*	*13,1*	*1,1*	*27,1*	*13,0*	*2,9*	*38,4*	*3,7*		
	Méd.	-	*0,3*	*13,2*	*0,8*	*26,6*	*13,6*	*2,4*	*23,1*	*3,1*		

Site/ Substance	Lieu (usage)	Fraction soluble	Fraction échan-geable	Fraction acido-soluble	Fraction réducti-ble : oxydes de Mn	Fraction réductible : oxydes de Fe amorphes	Fraction réduc-tible : oxydes de Fe cristallins	Fraction Oxydable : matières organi-ques	Fraction oxydable : Sulfures	Résidus	% recouvre-ment	Concen-tration totale (mg/kg)
		(% du total)	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(%)*	*(mg.kg-1)*
Site 2												
Arsenic	1 (potager)	-	0,2	1,0	0,3	29,5	38,3	-	13,6	-	*82,7*	*37*
	2 (potager)	-	0,2	0,9	0,4	24,9	30,9	-	12,4	-	*69,6*	*47,9*
	3 (pelouse)	-	0,1	0,9	-	53,4	35,5	3,9	13,3	-	*105,9*	*53,5*
	4 (pelouse)	-	-	-	-	16,7	33,9	-	7,0	-	*57,6*	*45*
	5 (pelouse)	-	0,1	1,1	0,5	31,2	36,2	2,9	11,0	-	*80,7*	*46*
	6 (pelouse)	-	-	1,3	0,1	42,5	4,8	-	12,4	-	*61,0*	*91,7*
	7 (pelouse)	-	-	1,8	0,3	75,7	37,2	13,0	7,4	-	*135,2*	*33,5*
	8 (pelouse)	-	-	1,6	-	46,1	72,1	10,8	15,3	-	*141,8*	*23,3*
	Min.		*0,1*	*0,9*	*0,1*	*24,9*	*4,8*	*2,9*	*7,4*		*61*	*33,5*
	Max.		*0,2*	*1,8*	*0,5*	*75,7*	*38,3*	*13*	*13,6*		*135,2*	*91,7*
	Moy.		*0,2*	*1,2*	*0,3*	*42,9*	*30,5*	*6,6*	*11,7*			
	Méd.		*0,2*	*1,1*	*0,3*	*36,9*	*35,9*	*3,9*	*12,4*			
Cadmium	1 (potager)	-	2,4	22,7	5,1	5,3	6,5	1,4	46,3	4,2	*94,0*	*10,4*
	2 (potager)	-	0,8	19,1	5,2	7,4	8,4	1,8	27,0	2,5	*71,0*	*8,79*
	3 (pelouse)	-	1,8	18,2	4,8	6,3	5,9	2,2	38,4	2,9	*79,7*	*9,81*
	4 (pelouse)	0,4	4,1	7,5	1,7	3,7	5,5	-	5,3	1,8	*30,1*	*8,91*
	5 (pelouse)	0,3	2,7	23,9	4,6	3,8	4,4	1,4	37,6	3,0	*81,7*	*19,1*
	6 (pelouse)	0,1	1,0	17,3	5,0	0,8	0,9	-	36,8	2,1	*63,9*	*46,8*
	7 (pelouse)	-	1,8	31,9	7,7	3,1	3,3	1,2	42,7	3,1	*94,9*	*13,8*
	8 (pelouse)	-	1,1	25,2	6,1	9,0	16,5	8,1	88,3	9,9	*153,1*	*2,74*
	Min.	*0,1*	*1*	*17,3*	*4,6*	*0,8*	*0,9*	*1,2*	*36,8*	*2,1*	*63,9*	*13,8*
	Max.	*0,3*	*2,7*	*31,9*	*7,7*	*3,8*	*4,4*	*1,4*	*42,7*	*3,1*	*94,9*	*46,8*
	Moy.	*0,2*	*1,8*	*24,4*	*5,8*	*2,6*	*2,9*	*1,3*	*39,0*	*2,7*		
	Méd.	*0,2*	*1,8*	*23,9*	*5,0*	*3,1*	*3,3*	*1,3*	*37,6*	*3,0*		
Plomb	1 (potager)	0,02	0,01	8,0	0,6	1,2	6,8	1,6	88,1	6,2	*112,8*	*1543*
	2 (potager)	0,01	0,01	7,0	0,4	4,6	6,0	0,4	63,2	3,9	*85,5*	*875*
	3 (pelouse)	0,01	0,1	18,5	1,5	2,2	9,5	2,5	70,3	4,7	*109,6*	*1508*
	4 (pelouse)	0,03	0,1	7,0	0,5	2,7	5,0	2,1	23,5	1,1	*42,1*	*464*
	5 (pelouse)	0,01	0,02	8,6	0,3	1,2	4,1	1,1	71,5	5,1	*91,9*	*1915*
	6 (pelouse)	0,00	0,1	16,7	2,6	0,4	2,5	0,01	26,8	1,1	*50,2*	*6423*
	7 (pelouse)	0,01	0,02	18,1	1,5	0,5	7,7	1,5	36,8	2,2	*68,3*	*2294*
	8 (pelouse)	-	0,02	7,9	0,4	2,1	9,2	2,1	61,1	4,2	*87,0*	*358*
	Min.	*0,01*	*0,0*	*7,0*	*0,3*	*0,4*	*2,5*	*0,0*	*26,8*	*1,1*	*50,2*	*358,0*
	Max.	*0,03*	*0,1*	*18,5*	*2,6*	*4,6*	*9,5*	*2,5*	*88,1*	*6,2*	*112,8*	*6423,0*
	Moy.	*0,01*	*0,04*	*12,1*	*1,0*	*1,7*	*6,5*	*1,3*	*59,7*	*3,9*		
	Méd.	*0,01*	*0,02*	*8,6*	*0,6*	*1,2*	*6,8*	*1,5*	*63,2*	*4,2*		

Site/ Substance	Lieu (usage)	Fraction soluble	Fraction échan-geable	Fraction acido-soluble	Fraction réduc-tible : oxydes de Mn	Fraction réductible : oxydes de Fe amorphes	Fraction réduc-tible : oxydes de Fe cristallins	Fraction Oxydable : matières organi-ques	Fraction oxydable : Sulfures	Résidus	% recouvre-ment	Concen-tration totale (mg/kg)
		(% du total)	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(% du total)*	*(%)*	*(mg.kg-1)*
Site 3												
Arsenic	1 (potager)	0,8	0,5	4,6	1,5	52,5	24,3	8,0	8,9	-	*101,1*	*58,5*
	2 (potager)	0,4	-	3,3	1,2	35,4	27,2	10,1	11,9	-	*89,7*	*31,6*
	3 (potager)	-	-	0,8	-	42,6	24,9	8,2	20,0	-	*96,2*	*38,1*
	4 (potager)	0,4	0,5	2,2	0,9	52,0	23,3	8,3	17,5	-	*105,0*	*72,3*
	5 (potager)	0,5	0,5	2,3	1,1	53,9	21,7	4,9	16,1	-	*101,1*	*91,2*
	6 (pelouse)	0,6	0,2	3,5	1,8	35,5	22,3	9,6	18,7	4,4	*93,7*	*70,4*
	7 (pelouse)	0,4	0,4	2,4	0,8	38,3	22,5	6,1	6,9	-	*77,8*	*89,2*
	8 (pelouse)	0,7	1,1	4,8	1,9	30,9	12,7	5,3	4,5	-	*61,9*	*78,9*
	Min.	*0,4*	*0,2*	*0,8*	*0,8*	*30,9*	*12,7*	*4,9*	*4,5*	*4,4*	*61,9*	*31,6*
	Max.	*0,8*	*1,1*	*4,8*	*1,9*	*53,9*	*27,2*	*10,1*	*20*	*4,4*	*105*	*91,2*
	Moy.	*0,5*	*0,5*	*3,0*	*1,3*	*42,6*	*22,4*	*7,6*	*13,1*	*4,4*		
	Méd.	*0,5*	*0,5*	*2,9*	*1,2*	*40,5*	*22,9*	*8,1*	*14,0*	*4,4*		
Cadmium	Cas des 8 sols prélevés	-	-	-	-	-	-	-	-	-		*<1*
Plomb	1 (potager)	-	0,4	4,0	-	16,3	26,2	-	73,4	-	*120,2*	*8,78*
	2 (potager)	-	0,4	6,8	2,3	27,1	26,2	-	108,1	-	*172,2*	*12,2*
	3 (potager)	-	-	6,1	-	56,8	18,3	-	29,2	-	*110,7*	*12,1*
	4 (potager)	-	0,3	4,6	-	26,2	14,9	-	76,2	-	*123,2*	*16,2*
	5 (potager)	-	0,2	4,1	-	26,4	15,3	-	84,1	-	*130,1*	*17,7*
	6 (pelouse)	-	0,4	6,4	-	16,1	22,8	4,7	60,5	-	*107,8*	*11,7*
	7 (pelouse)	-	0,1	12,0	0,7	10,0	18,3	3,1	46,1	-	*90,2*	*34,1*
	8 (pelouse)	-	0,2	15,5	0,4	3,1	8,3	-	76,9	16,3	*115,9*	*27,6*
	Min.	-	*0,1*	*4*	*0,4*	*3,1*	*8,3*	*3,1*	*29,2*	*16,3*	*90,2*	*8,78*
	Max.	-	*0,4*	*15,5*	*0,7*	*56,8*	*26,2*	*4,7*	*84,1*	*16,3*	*130,1*	*34,1*
	Moy.	-	*0,3*	*7,5*	*0,6*	*22,1*	*17,7*	*3,9*	*63,8*	*16,3*		
	Méd.	-	*0,3*	*6,1*	*0,6*	*16,3*	*18,3*	*3,9*	*73,4*	*16,3*		
Légende												
Cellule en grisé : le recouvrement étant entre <60% et >140%, les résultats ne sont pas retenus												
- : concentration < LQ												
LQ As (µg/g)		0,10	0,05	0,25	0,10	0,10	0,50	0,25	0,25	2,50		
LQ Cd (µg/g)		0,03	0,01	0,10	0,03	0,03	0,25	0,03	0,03	0,13		
LQ Pb (µg/g)		0,10	0,01	0,25	0,10	0,10	0,50	0,10	0,10	1,25		

Arsenic

L'étude des distributions (Figure 17) montre que l'As se trouve en quantité non négligeable, associé aux oxydes de Fe amorphes et aux oxydes de Fe cristallins.

Pour les trois sites étudiés, globalement les distributions sont relativement similaires dans l'ordre de contribution des fractions, et les résultats montrent globalement les mêmes tendances mais avec une variabilité dans les gammes de valeurs des pourcentages.

L'arsenic dans les sols est préférentiellement extrait lors de la phase caractéristique de la fraction « Oxydes de Fe amorphes » à hauteur de l'ordre de 40%[49], ensuite dans la fraction « Oxydes de Fe cristallins » de l'ordre de 30%[50], ces deux fractions étant réductrices ; et en moindre proportion dans les fractions « sulfures »[51] et « Matières organiques », de l'ordre de 10%[52]. L'arsenic dans les autres fractions est quasiment inexistant, de l'ordre du pourcent. Ces derniers résultats montrent que ces autres phases ne constituent pas un site privilégié pour la concentration de cet élément.

Il est à noter que la littérature relate également des études avec des résultats d'extraction montrant que l'arsenic présent dans les sols miniers était préférentiellement extrait lors des phases caractéristiques « oxydes de fer » (amorphes et cristallisés) et « sulfures » (Ineris, 2008 ; Caboche, 2009). Mais *a contrario* d'autres études sur des sols miniers ou avec d'autres origines de contaminations n'ont pas toujours indiqué ces tendances. Par exemple, une contamination par des dépôts atmosphériques de fonderie, présentait des pourcentages d'arsenic extrait dans la phase acido-soluble plus significatifs (Caboche, 2009).

L'observation des histogrammes (Figure 18) associés à chaque échantillon indique que l'association de l'As aux oxydes de Fe peut être variable d'un échantillon à l'autre. En fonction des sites et des usages (potager-Pot. ou pelouse-Pel.), la fraction associée aux oxydes de Fe cristallin est supérieure ou inférieure à la fraction associée aux oxydes de Fe amorphe.

Il est à noter que pour le site S-3 (ancienne concession minière d'As) les pourcentages de la fraction « Oxydes de Fe amorphes » sont toujours supérieurs à ceux de la fraction « Oxydes de Fe cristallins », *a contrario* des sites S1 et S-2 (anciennes concessions minières principalement de Pb, avec dans chacun de ces deux sites, des échantillons issus de gîtologies différentes[53]).

Des variabilités des contributions des autres fractions sont également observées entre les 3 sites, intra-site et intra-usage (potager, pelouse).

Il ressort également de ces résultats que la distribution de l'As dans les phases des sols est globalement identique pour des sols présentant les mêmes gammes de concentrations en As. Mais cette distribution peut parfois être différente pour des concentrations du même ordre de grandeur en As. Des variabilités apparaissent plus fréquemment pour des échantillons présentant des concentrations significativement différentes.

---

[49] Site 1 : gamme de 28 à 62%, avec moyenne de 46%, Site 2 : gamme de 25 à 76%, avec moyenne de 43 %, Site 3 : gamme de 31 à 54%, avec moyenne de 43%

[50] Site 1 : gamme de 24 à 54%, avec moyenne de 39%, Site 2 : gamme de 5 à 38%, avec moyenne de 30%, Site 3 : gamme de 13 à 27%, avec moyenne de 22%

[51] Site 1 : gamme de 5 à 17%, avec moyenne de 9%, Site 2 : gamme de 7 à 14%, avec moyenne de 12%, Site 3 gamme de 5 à 20%, avec moyenne de 13%

[52] Site 1 : gamme de 3 à 10%, avec moyenne de 6%, Site 2 : gamme de 3 à 13%, avec moyenne de 7%, Site 3 : gamme de 5 à 10%, avec moyenne de 8%

[53] Pour rappel de la section 4.1 :

Site 1 : exploitation principalement concentrée sur le plomb et l'argent, avec des minéralisations de plomb-zinc et de plomb argentifère ;

Site 2 : est concerné par différents gisements, de blende (ou sphalérite, sulfure de zinc), avec paragénèse principale consistant en blende-arsénopyrite ;

Site 3 : caractérisé par une minéralisation avec comme minéral dominant le réalgar, avec également des quantités moindres de stibine (sulfure d'antimoine), de pyrite, de marcassite (sulfure de fer), de greigite (équivalent soufré d'un oxyde de fer magnétique), de bravoïte (variété nickélifère de la pyrite), de blende (sulfure de zinc) et d'orpiment.

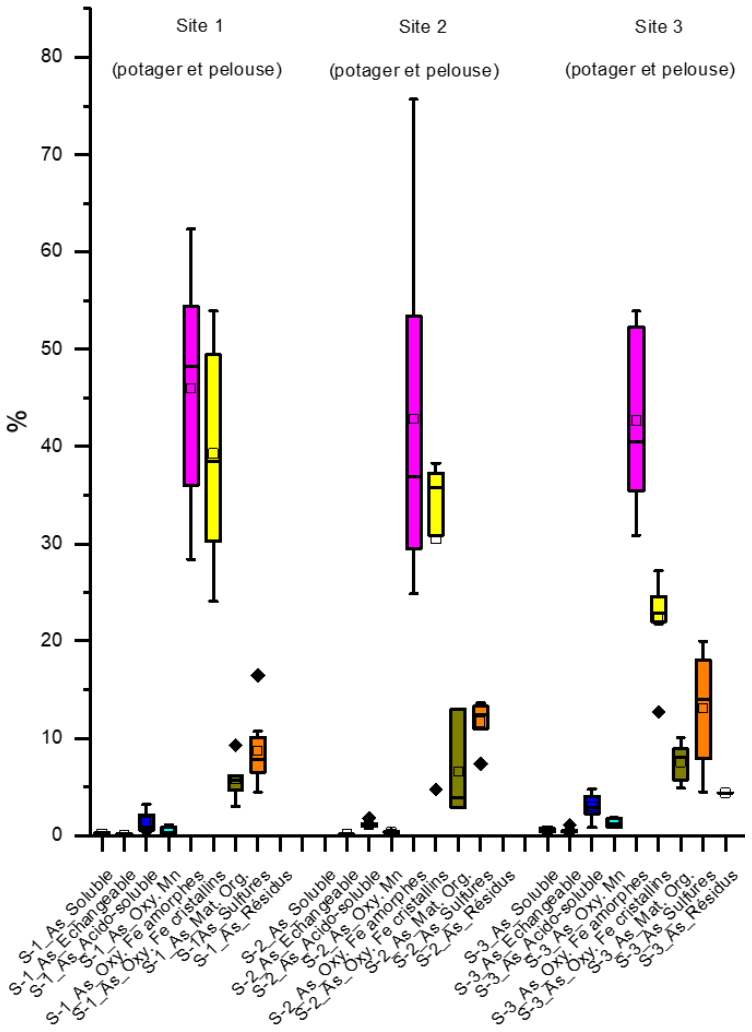


Figure 17 : Distribution des fractions d'arsenic extraites par les différentes phases d'extraction séquentielle

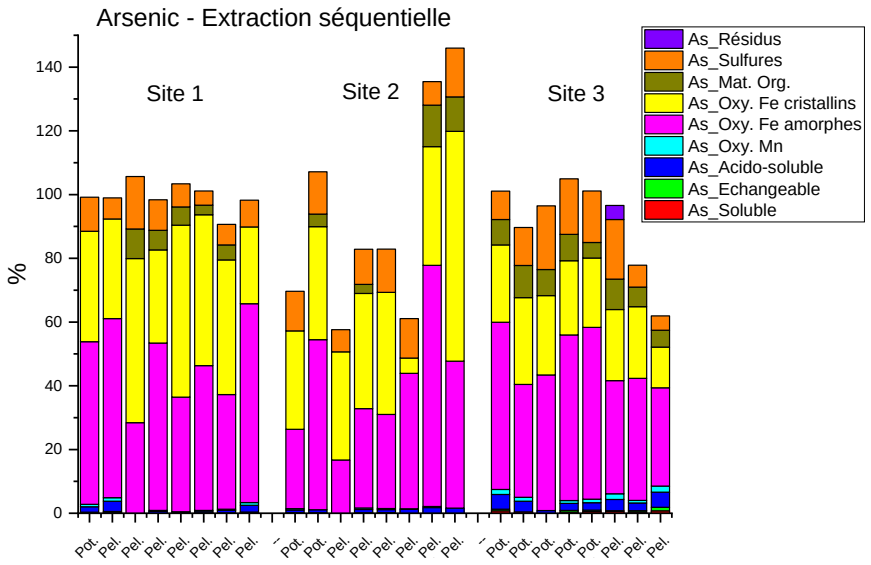


Figure 18 : Fraction d'arsenic extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle

Cadmium

Pour le Cd et les deux sites concernés (S-1 et S-2)[54], les distributions montrent comme tendance une certaine variabilité, notamment dans les gammes de valeurs des pourcentages et l'ordre de contributions de certaines fractions.

Cependant, l'analyse des distributions (Figure 19) indique que le Cd est en général principalement contenu dans la fraction « sulfures »[55] à hauteur de l'ordre de 40%, et intermédiaire dans fraction « acido-soluble », de l'ordre de 25%[56]. Ensuite le Cd est présent dans les fractions associées aux « Oxydes de Fe cristallins » et aux « Oxydes Fe amorphes » dans des gammes légèrement inférieures dans le cas du site S-2[57] . En ce qui concerne les autres fractions, « soluble », « échangeable », « Matières Organiques », « résiduelle », leurs pourcentages sont inférieurs à 5%, à l'exception de la fraction « Matières organiques » (gamme de 6 à 9 %). Ces derniers résultats montrent que ces autres phases ne constituent pas un site privilégié pour la concentration de cet élément.

La littérature relate pour le cadmium certaines similitudes. Dans le cas de sites miniers, ce dernier est principalement associé à la fraction « acido-soluble », et ensuite à la fraction « échangeable », et dans le cas d'autres origines de contamination comme des dépôts atmosphériques de fonderie, le Cd est associé principalement à la fraction « résiduelle » et à la fraction « sulfures » (Caboche, 2009). D'autres études mentionnent également la présence du Cd préférentiellement associée aux fractions « oxydes » (Caboche, 2009).

L'analyse des histogrammes (figure 20) reflète une certaine variabilité intra-site, intra-usage (potager-Pot., pelouse-Pel.), et entre les 2 sites, des contributions des fractions.

[54] Pour rappel du Tableau 6, en ce qui concerne le site S-3, tous les résultats des analyses sont inférieurs à la LQ

[55] site 1 : gamme de 9 à 44%, avec moyenne de 20% ; site 2 : gamme de 37 à 43%, avec moyenne de 39%

[56] site 1 : gamme de 13 à 22%, avec moyenne de 17% ; site 2 : gamme de 17 à 32%, avec moyenne de 24%

[57] respectivement gamme de 7 à 17%, avec moyenne de 12% et gamme de 7 à 16%, avec moyenne de 12%, versus pour le site 2, respectivement gamme de 1 à 4%, avec moyenne de 3% et gamme de 1 à 4%, avec moyenne de 3%

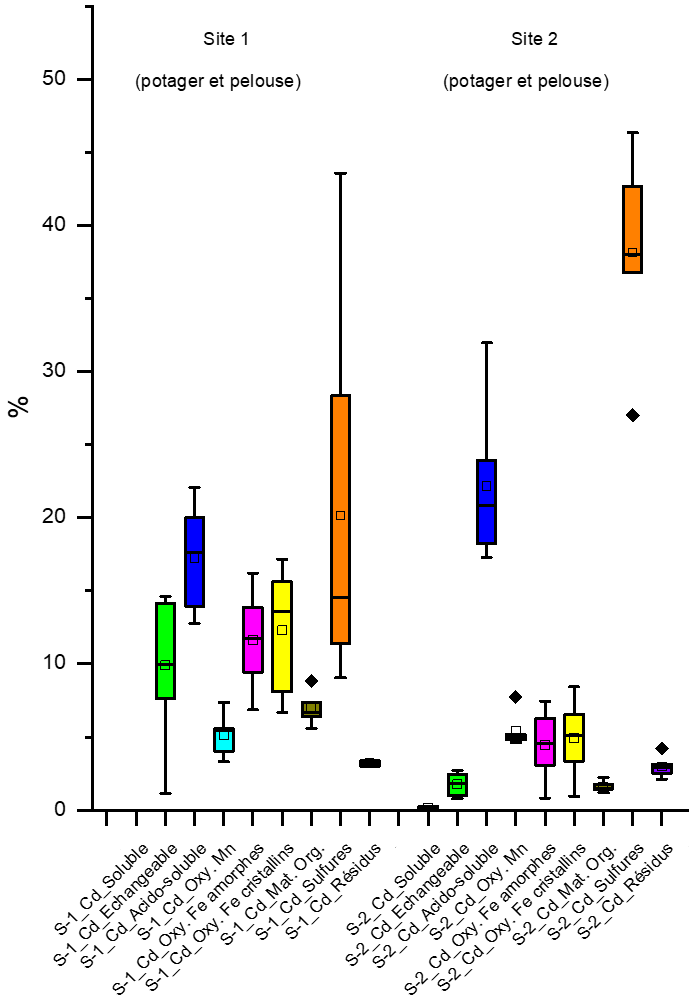


Figure 19 : Distribution des fractions de cadmium extraites par les différentes phases d'extraction séquentielle

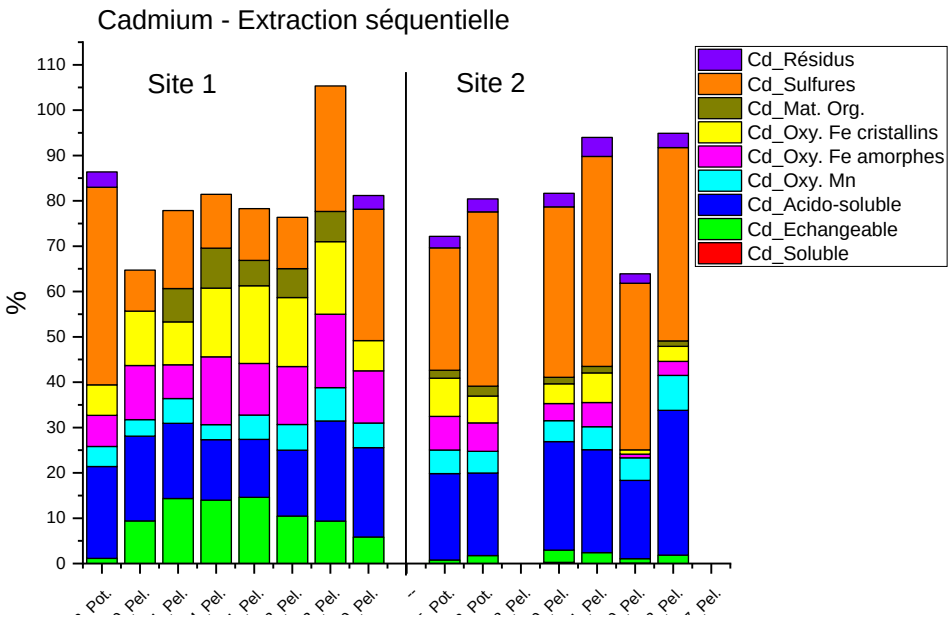


Figure 20 : Fraction de cadmium extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle

Plomb

Pour les trois sites étudiés, les distributions (Figure 21) montrent comme similitude principale que le Pb présent dans les sols est globalement préférentiellement extrait lors de la phase caractéristique de la fraction « sulfures » à hauteur de l'ordre de 60%[58].

Pour les sites 1 et 3, les autres fractions, en quantité, sont celles associées aux « oxydes Fe amorphes » à de l'ordre de 30%[59], et ensuite à celle associée aux « oxydes Fe cristallins » à de l'ordre de 20%[60] et à la fraction « acido-soluble » (fraction associée aux carbonates) à de l'ordre de 10%[61].

En ce qui concerne le site 2, la seconde fraction, en quantité est la fraction « acido-soluble » (fraction associée aux carbonates) à hauteur de l'ordre de 12%[62] , ensuite la fraction « oxyde Fe cristallins »[63], de l'ordre de 10%, quant aux autres fractions, leurs contributions sont de quelques pourcents.

Pour les trois sites, les fractions solubles et facilement échangeables représentent moins de 1% du plomb total.

La contribution des différentes fractions dans chacun des échantillons, illustrée dans les histogrammes (figure 22) montre une certaine variabilité intra-site, intra-usage (potager-Pot., pelouse-Pel.), et entre les 3 sites[64].

La littérature relate dans le cas du plomb, que ce dernier est principalement associé à la fraction « acido-soluble » pour certaines sites miniers ou contaminés par une fonderie, pouvant atteindre de l'ordre de 50% (Caboche, 2009 ; Caboche, 2009b ; Caboche, 2009c). D'autres études concernant également des sites miniers mentionnent également que le plomb est majoritairement présente dans la fraction « sulfures » (avec des gammes atteignant 50%) et/ou dans la fraction « acido-soluble » et/ou la fraction « résiduelle » (Ineris, 2005)).

[58] respectivement pour le Site 1 : gamme de 10 à 79%, avec moyenne de 38%, le Site 2 : gamme de 27 à 88%, avec moyenne de 60%, le Site 3 : gamme de 30 à 84%, avec moyenne de 64%.

[59] site 1 : gamme de 5 à 53%, avec moyenne de 27%, site 3 : gamme de 3 à 57%, avec moyenne de 22%

[60] site 1 : gamme de 6 à 18%, avec moyenne de 13%, site 3 : gamme de 8 à 26%, avec moyenne de 18%

[61] site 1 : gamme de 9 à 18%, avec moyenne de 13%, site 3 : gamme de 4 à 16%, avec moyenne de 8%

[62] gamme de 7 à 19%, avec moyenne de 12%

[63] gamme de 3 à 10%, avec moyenne de 7%

[64] Pour rappel de la section 4.1 :

- Site 1 : exploitation principalement concentrée sur le plomb et l'argent, avec des minéralisations de plomb-zinc et de plomb argentifère ;
- Site 2 : est concerné par différents gisements, de blende (ou sphalérite, sulfure de zinc), avec paragénèse principale consistant en blende-arsénopyrite ;
- Site 3 : caractérisé par une minéralisation avec comme minéral dominant le réalgar, avec également des quantités moindres de stibine (sulfure d'antimoine), de pyrite, de marcassite (sulfure de fer), de greigite (équivalent soufré d'un oxyde de fer magnétique), de bravoïte (variété nickélifère de la pyrite), de blende (sulfure de zinc) et d'orpiment.

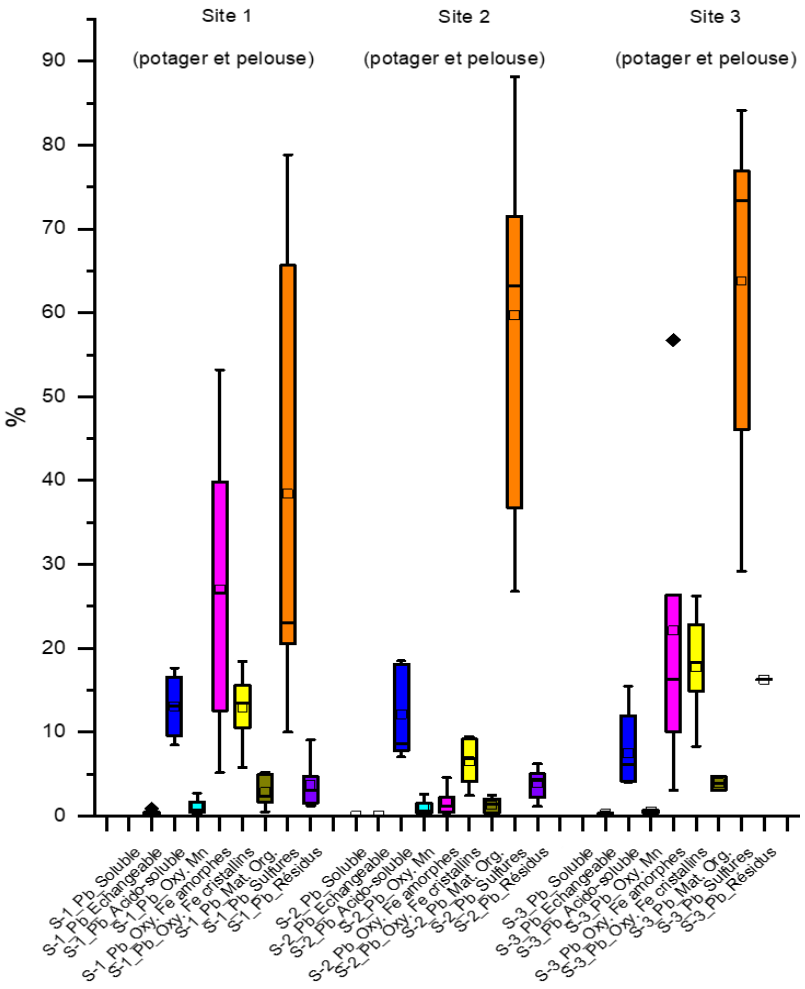


Figure 21 : Distribution des fractions de plomb extraites par les différentes phases d'extraction séquentielle

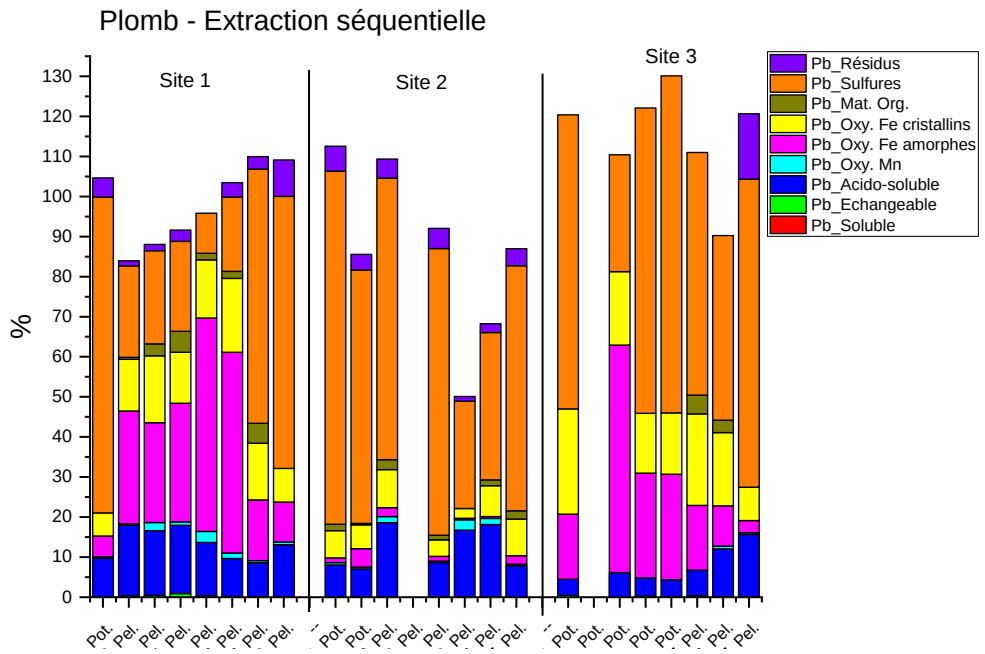


Figure 22 : Fraction de plomb extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle

Conclusions

Le tableau suivant présente une synthèse générale du degré d'affinité pour chaque fraction pour chacun des sites, tous usages confondus (potager, pelouse), seules les fractions présentant des pourcentages supérieurs à 10% y sont mentionnées.

Tableau 21 : Spéciation de l'As, du Cd et Pb en ordre préférentiel décroissant dans les sols selon l'extraction séquentielle.

Elément	Degrés d'affinité pour chaque fraction de l'extraction séquentielle[65]		
	Site 1	Site 2	Site 3
Arsenic	Oxydes Fe amorphes > ou < ou ≈ Oxydes Fe cristallins > sulfures		Oxydes Fe amorphes > Oxydes Fe cristallins > Sulfures
Cadmium	Sulfures > ou ≈ Acido-soluble > Oxydes Fe cristallins > Oxydes Fe amorphes	Sulfures > Acido-soluble	(Non concerné)
Plomb	Sulfures > Oxydes Fe amorphes > Oxydes Fe cristallins ≈ Acido-soluble	Sulfures > Acido-soluble	Sulfures > Oxydes Fe amorphes ≈ Oxydes Fe cristallins > Acido-soluble

L'étude des distributions des substances entre les différentes fractions montrent cependant une certaine variabilité (variabilité intra-site, intra-usage (potager, pelouse), et entre les sites) dans les gammes de valeurs des pourcentages et dans certains cas de l'ordre de contribution de certaines fractions.

5.3.3 Formes chimiques de l'Arsenic

Les concentrations ainsi que les proportions des différentes formes chimiques sont présentées dans le tableau suivant (cf. protocole décrit en section 3.2.4).

La figure illustre la répartition des différentes formes d'arsenic exprimées en pourcentage par rapport à l'arsenic total pour chaque échantillon des 3 sites.

Plusieurs observations sont mises en évidence.

Aucune forme organo-arséniée n'a été détectée dans les différents échantillons de sols analysés. Seules les formes inorganiques ont été quantifiées.

Les résultats obtenus montrent, d'une part, que l'arsenic V est présent en majorité dans l'ensemble des échantillons étudiés, et en proportion non négligeable avec des pourcentages dans la gamme de 44,6% à 108,7%. D'autre part, l'arsenic III n'atteint généralement pas le pourcent, sinon représente au maximum 2% au site 1 et 3% au site 3.

Seul l'As V étant présent, l'impact potentiel des formes chimiques liées au redox de l'arsenic sur les résultats de bioaccessibilités ne peut être étudiée.

[65] Les fractions avec des résultats majoritairement inférieurs à 10% ne sont pas indiquées.

Tableau 22 : Teneurs et pourcentages des différentes formes chimiques de l'arsenic

Site	Site (usage)	As total (mg/kg) (1)	Arsenic (III) (mg/kg) (2)	Arsenic (III) en % par rapport à As Total	Arsenic (V) (mg/kg) (2)	Arsenic (V) en % par rapport à As Total	DMA (V) (Acide diméthyl-arsonique (V)) (mg/kg) (2)	DMA (V) (Acide diméthyl-arsonique (V)) en % par rapport à As Total	*As extrait avec H3PO3/ Acide ascorbique (mg/kg)* (2)	*en % par rapport à As Total*
Site 1	4 (pelouse)	48,4	<0,2	0,4	28,3	58,5	<0,3	0,7	*29,2*	*60,3*
	2 (pelouse)	47,8	1,0	2,1	21,3	44,6	<0,3	0,7	*25,7*	*53,8*
	8 (pelouse)	112,0	0,3	0,3	68,4	61,1	<0,3	0,3	*69,2*	*61,8*
Site 2	1 (potager)	37,0	<0,2	0,6	17,0	45,9	<0,3	0,9	*17,9*	*48,4*
	6 (pelouse)	91,7	0,3	0,4	54,2	59,1	<0,3	0,4	*55,6*	*60,6*
	7 (pelouse)	33,5	1,0	3,1	36,4	108,7	<0,3	1,0	*37,8*	*112,8*
Site 3	3 (potager)	38,1	<0,2	0,6	19,3	50,7	<0,3	0,9	*18,0*	*47,2*
	4 (potager)	72,3	<0,2	0,3	51,3	71,0	<0,3	0,5	*54,3*	*75,1*
	5 (potager)	91,2	<0,2	0,2	63,4	69,5	<0,3	0,4	*68,1*	*74,7*
	1 (potager)	58,5	<0,2	0,4	47,3	80,9	<0,3	0,6	*47,3*	*80,9*
	2 (potager)	31,6	<0,2	0,7	20,2	63,9	<0,3	1,1	*24,3*	*76,9*
	6 (pelouse)	70,4	0,3	0,4	48,5	68,9	<0,3	0,5	*48,8*	*69,3*
	7 (pelouse)	89,2	<0,2	0,2	70,1	78,6	<0,3	0,4	*70,8*	*79,4*
	8 (pelouse)	78,9	0,6	0,7	37,1	47,0	<0,3	0,4	*41,5*	*52,6*

Légende :
(1) : extraction par eau régale (cf. section 4.3.1)
(2) : extraction par H_3PO_3/Acide ascorbique (cf. section 4.3.1)

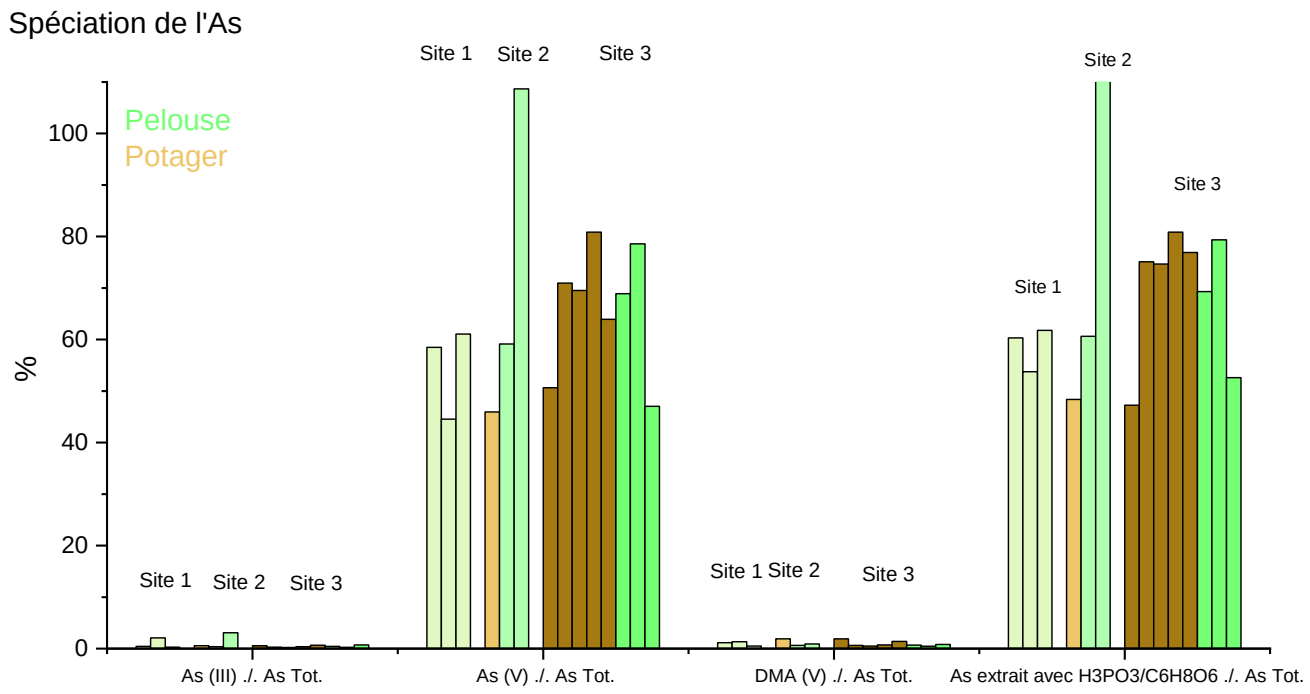


Figure 23 : Répartition des différentes formes chimiques de l'arsenic exprimées en pourcentage par rapport à l'arsenic total

5.4 Bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales

Cette section présente et commente les tableaux reprenant les paramètres statistiques (minimum, maximum, moyennes, déviation standard, quartile 1, médiane et quartile 3), associés aux concentrations bioaccessibles en As, Cd et Pb (exprimées en pourcentage par rapport aux concentrations totales) mesurées dans les phases gastriques (G.) et gastro-intestinales (G.-I.) pour les différents sites et usages des sols, et également illustrés sur quelques figures (boites à moustaches).

Les commentaires tiennent compte des incertitudes analytiques mentionnées en section 4.3.

5.4.1 Arsenic

Les résultats repris dans le tableau suivant et illustrés sur les figures suivantes montrent une grande variabilité des bioaccessibilités.

Globalement, les gammes de bioaccessibilité montrent une variabilité pour des sols d'un même site, notamment en fonction des sols et de ses paramètres physico-chimiques comme commenté en section 5.2 et également en fonction des sites et leurs occupations[66].

Tous sites et occupations confondus, les bioaccessibilités gastriques varient de 2 à 65,5 % alors que les bioaccessibilités gastro-intestinales varient de 1,2 à 54 %, excepté un cas à 99%.

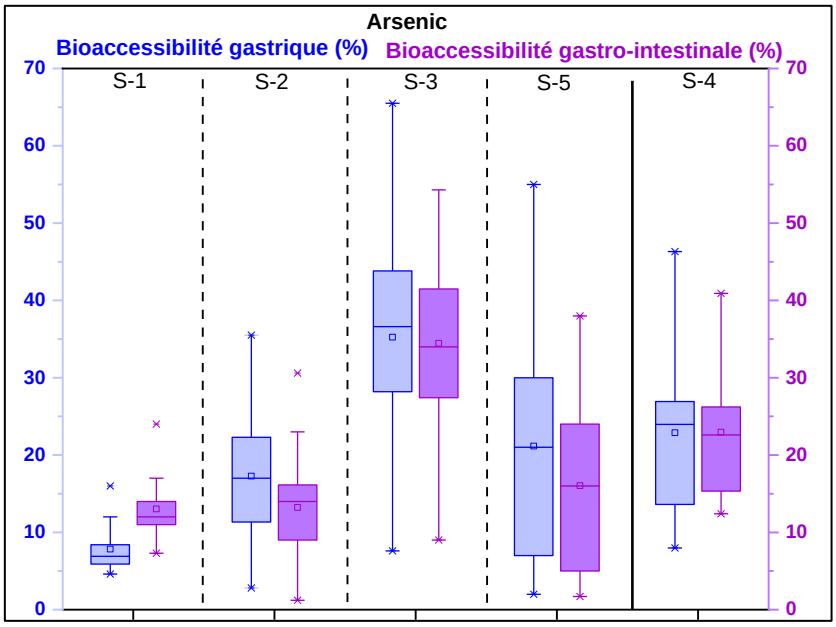
Pour chacun des sites, les bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales sont globalement du même ordre de grandeur, avec des cas de bioaccessibilités gastriques légèrement supérieures aux bioaccessibilité gastro-intestinales ou a contrario de bioaccessibilité gastro-intestinales légèrement supérieures aux bioaccessibilités gastriques (cas du site S-1).

Plus particulièrement, les fractions bioaccessibles sont dans la gamme pour :

- les sites à historique miniers :
  - S-1 : de de 7,3 à 24 % dans la phase gastro-intestinale, qui est supérieure à celle de la phase gastrique de 4,6 à 16 %. Cette tendance est observée tant dans le cas des sols de pelouse que des potagers ;
  - S-2 : de 2,8 à 35,5 % dans la phase gastrique qui est très légèrement supérieure à celle de la phase gastro-intestinale de 1,2 à 30,6 %, tant dans le cas des sols de pelouse que des potagers ;
  - S-3 : de 9 à 99 % dans la phase gastro-intestinale qui est légèrement supérieure à celle de la phase gastrique de 7,6 à 65,5 %, tant dans le cas des sols des potagers que de pelouse, mais en moyenne dans des gammes de valeurs similaires ;
  - S-5 : de 2 à 55 % dans la phase gastrique, qui est supérieure à celle de la phase gastro-intestinale de 1,7 à 38 %, et cela globalement pour les différents sols de pelouse, de prairie, de potager et avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais ;
- le site à historique industriel :
  - S-4, avec des gammes quasi similaires dans la phase gastrique (8 à 46,3 %) et dans la phase gastro-intestinale (12,4 à 41 %), et cela tant dans le cas des sols de pelouse hors ELT, que de pelouse ELT compris ou de potager.

Au regard de la littérature, des résultats de bioaccessibilités gastriques similaires à ceux de bioaccessibilités gastro-intestinales peuvent être liés au comportement géochimique particulier de l'arsenic dans les conditions des fluides simulés dans le test UBM, conduisant à des réactions d'adsorption et de précipitations réduites au pH neutre dans la phase gastro-intestinale pour l'arsenic (Ruby *et al*., 1996 ; Wragg *et al*., 2011).

[66] Comme mentionné précédemment, le terme occupation du sol reflète l'historique de la contamination, les activités passées et actuelles (usages actuels, par exemple de type pelouse, potager).



(n_{S-1} = 27, n_{S-2} = 38, n_{S-3} = 43, n_{S-5} = 39, n_{S-4} = 32)

Figure 24 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour l'As pour les sites S-1, S-2, S-3, S-5 (historique minier) et S-4 (historique industriel)

Il est à noter que la valeur extrême de 99% de la B.G.-I. du site S-3 n'apparaît pas sur cette figure, ni sur la suivante.

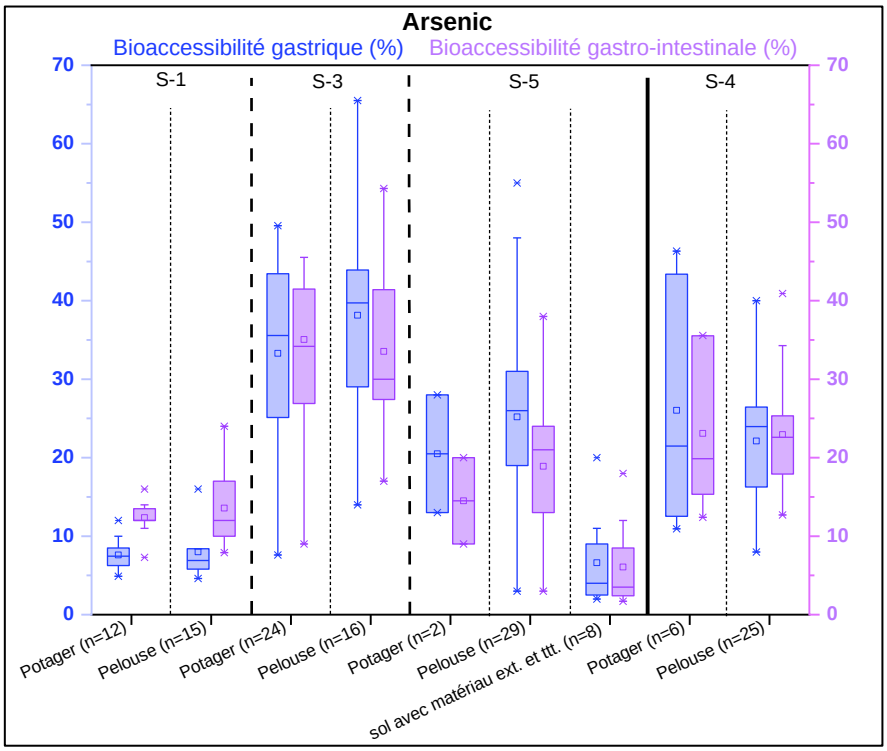


Figure 25 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour l'As pour les sites S-1, S-3, S-5 (historique minier) et S-4 (historique industriel) en fonction des occupations

Tableau 23 : Bioaccessibilités gastriques (B. G.) et gastro-intestinales (B. G.-I.) de l'As

		Bioaccessibilités (%)							
	Occupation des sols (n : nbre d'éch.)		**Min.**	**Max.**	**Moy.**	***Dév. St.***	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Sites à historique minier									
S-1	Tous les sols (n=27)	B. G.	4,6	16,0	7,8	2,9	*5,9*	*6,9*	*8,4*
		B. G.-I.	7,3	24,0	13,0	4,0	*11,0*	*12,0*	*14,0*
	Sol de pelouse (n=15)	B. G.	4,6	16,0	8,0	3,5	*5,8*	*6,9*	*8,4*
		B. G.-I.	7,9	24,0	13,6	5,1	*10,0*	*12,0*	*17,0*
	Sol de potager (n=12)	B. G.	4,9	12,0	7,6	2,1	*6,3*	*7,5*	*8,5*
		B. G.-I.	7,3	16,0	12,4	2,1	*12,0*	*12,0*	*13,5*
S-2	Tous les sols (n=38)	B. G.	2,80	35,5	17,3	7,58	*11,3*	*17,0*	*22,3*
		B. G.-I.	1,21	30,6	13,2	7,02	*9,00*	*14,0*	*16,1*
	Sol de pelouse (n=36)	B. G.	2,80	35,5	17,5	7,62	*11,8*	*17,0*	*22,4*
		B. G.-I.	1,21	30,6	13,2	7,20	*7,65*	*14,0*	*16,7*
	Sol de potager (n=2)	B. G.	7,50	18,0	12,8	7,42	*7,50*	*12,8*	*18,0*
		B. G.-I.	12,0	15,0	13,5	2,12	*12,0*	*13,5*	*15,0*
S-3	Tous les sols (n=40)	B. G.	7,60	65,5	35,2	13,1	*28,2*	*36,6*	*43,8*
		B. G.-I.	9,00	99,0	34,5	14,5	*27,4*	*34,0*	*41,5*
	Sol de pelouse (n=16)	B. G.	14,0	65,5	38,2	13,4	*29,0*	*39,7*	*43,9*
		B. G.-I.	17,0	54,3	33,5	10,4	*27,4*	*30,0*	*41,4*
	Sol de potager (n=24)	B. G.	7,60	49,6	33,3	12,7	*25,1*	*35,6*	*43,4*
		B. G.-I.	9,00	99,0	35,1	16,8	*26,9*	*34,2*	*41,5*
S-5	Tous les sols (n=39)	B. G.	2,00	55,0	21,152	14,0	*7,00*	*21,0*	*30,0*
		B. G.-I.	1,70	38,0	16,1	9,62	*5,00*	*16,0*	*24,0*
	Sol de pelouse et prairie (n=29)	B. G.	3,00	55,0	25,2	13,2	*19,0*	*26,0*	*31,0*
		B. G.-I.	3,00	38,0	18,9	8,85	*13,0*	*21,0*	*24,0*
	Sol de pelouse (n=25)	B. G.	3,00	55,0	26,0	13,7	*19,0*	*26,0*	*37,0*
		B. G.-I.	3,00	38,0	19,2	9,41	*13,0*	*22,0*	*25,0*
	Sol de prairie (n=4)	B. G.	7,00	29,0	20,0	9,42	*13,5*	*22,0*	*26,5*
		B. G.-I.	13,0	21,0	17,0	4,08	*13,5*	*17,0*	*20,5*
	Sol de potager (n=2)	B. G.	13,0	28,0	20,5	10,6	*13,0*	*20,5*	*28,0*
		B. G.-I.	9,00	20,0	14,5	7,78	*9,00*	*14,5*	*20,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, tous sites (n=8)	B. G.	2,00	20,0	6,63	6,19	*2,50*	*4,00*	*9,00*
		B. G.-I.	1,70	18,0	6,06	5,84	*2,40*	*3,50*	*8,50*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-R (n=5)	B. G.	2,00	20,0	7,20	7,40	*3,00*	*4,00*	*7,00*
		B. G.-I.	2,00	18,0	6,20	6,69	*3,00*	*3,00*	*5,00*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, dont bassin (n=3)	B. G.	2,20	11,0	5,73	4,64	*2,20*	*4,00*	*11,0*
		B. G.-I.	1,70	12,0	5,90	5,40	*1,70*	*4,00*	*12,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, sans la zone de bassin (n=2)	B. G.	4,00	11,0	7,50	4,95	*4,00*	*7,50*	*11,0*
		B. G.-I.	4,00	12,0	8,00	5,66	*4,00*	*8,00*	*12,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, la zone de bassin (n=1)	B. G.	2,20	2,20	2,20	--	*2,20*	*2,20*	*2,20*
		B. G.-I.	1,70	2,00	1,70	--	*1,70*	*1,70*	*1,70*
Site à historique industriel									
S-4	Tous les sols (n=31)	B. G.	7,97	46,3	22,9	9,73	*13,6*	*24,0*	*26,9*
		B. G.-I.	12,4	40,9	23,0	7,97	*15,3*	*22,6*	*26,2*
	Sol de pelouse dont ELT (n=25)	B. G.	7,97	40,0	22,1	8,14	*16,3*	*24,0*	*26,4*
		B. G.-I.	12,7	40,9	22,9	7,60	*17,9*	*22,6*	*25,3*
	Sol de pelouse sans ELT (n=20)	B. G.	7,97	40,0	23,2	8,50	*18,6*	*24,1*	*27,0*
		B. G.-I.	12,7	40,9	24,3	7,54	*19,9*	*23,5*	*27,2*
	Sol de pelouse ELT (n=5)	B. G.	13,0	24,3	17,9	5,17	*13,6*	*16,3*	*22,5*
		B. G.-I.	12,8	24,8	17,4	5,29	*13,6*	*14,5*	*21,1*
	Sol de potager (n=6)	B. G.	11,0	46,3	26,0	15,4	*12,5*	*21,5*	*43,4*
		B. G.-I.	12,4	35,6	23,1	10,2	*15,3*	*19,9*	*35,5*

5.4.2 Cadmium

Pour le cadmium, les résultats repris dans le tableau suivant et illustrés sur les figures suivantes montrent une grande variation de la bioaccessibilité. Pour rappel, le site S-3 n'est pas concerné par le cadmium.

Globalement, les gammes de bioaccessibilité montrent une variabilité pour des sols d'un même site, notamment en fonction des usages des sols et de ses paramètres physico-chimiques comme commenté en section 5.2 et en fonction des sites et de leur historique.

Tous sites et occupations confondus, les bioaccessibilités gastriques varient largement de 8,4 à 99 % (*3 cas*) *a contrario* des bioaccessibilités gastro-intestinales qui varient de 0,5 à 45,3 %.

Dans tous les cas, les bioaccessibilités gastriques sont significativement supérieures aux bioaccessibilités gastro-intestinales.

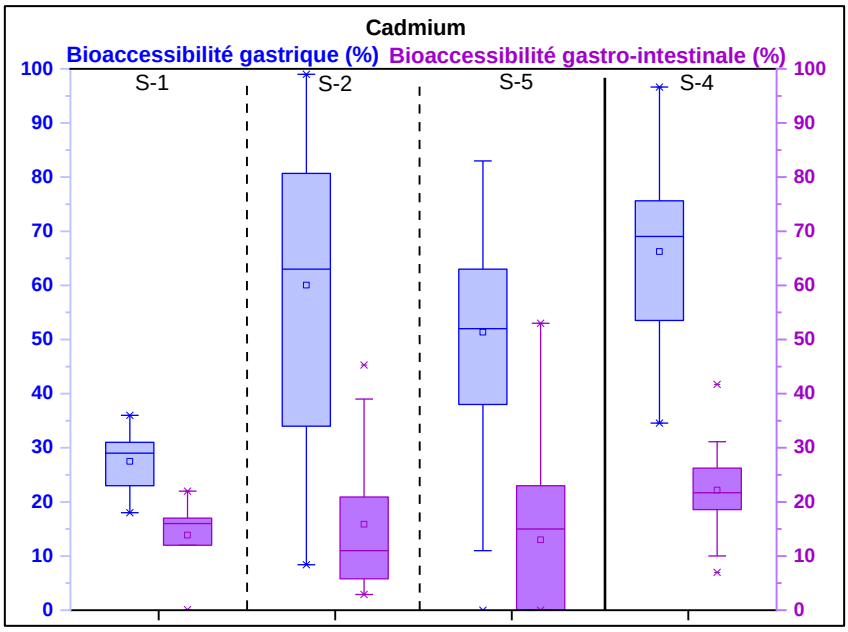
Plus particulièrement, les fractions bioaccessibles sont dans la gamme pour :

- les sites à historique minier :
  - S-1 : de 18 à 36 % dans la phase gastrique, qui est supérieure à celle de la phase gastro-intestinale de 12 à 22 %, dans le cas des sols de pelouse comme dans le cas des sols des potagers ;
  - S-2 : de 8,4 à 99 % dans la phase gastrique, qui est supérieure à celle de la phase gastro-intestinale, avec globalement des valeurs plus élevées dans le cas des sols de pelouse que des potagers ;
  - S-5 : de 2[67] à 83 % dans la phase gastrique, qui est supérieure à celle de la phase gastro-intestinale de 2[68] à 30%, avec des valeurs plus élevées dans le cas des sols de prairies que des pelouses, des potagers, et surtout des sols avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, ces derniers ayant les plus faibles valeurs ;
- le site à historique industriel :
  - S-4, de 34,6 à 96,6 % dans la phase gastrique, qui est supérieure à celle de la phase gastro-intestinale de 7 à 41,7 %, avec des valeurs plus élevées dans le cas des sols des potagers que des pelouses hors ELT et pelouses ELT.

Au regard de la littérature, les résultats de bioaccessibilités gastriques supérieures aux bioaccessibilité gastro-intestinales sont expliqués par le pH des fluides du test UBM qui sont plus acides dans la phase gastrique et conduisent à une solubilisation des métaux plus importante (Ruby *et al*., 1996 ; Wragg *et al*., 2011).

[67] sans prise en compte de plusieurs valeurs de 0,01 % correspondant à une concentration égale à la limite de quantification

[68] sans prise en compte de plusieurs valeurs de 0,01 % correspondant à une concentration égale à la limite de quantification



(n_{S-1} = 27, n_{S-2} = 38, n_{S-5} = 39, n_{S-4} = 32)

Figure 26 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour le Cd pour les sites S-1, S-2, S-5 (historique minier), et S-4 (historique industriel), tous types et occupations des sols

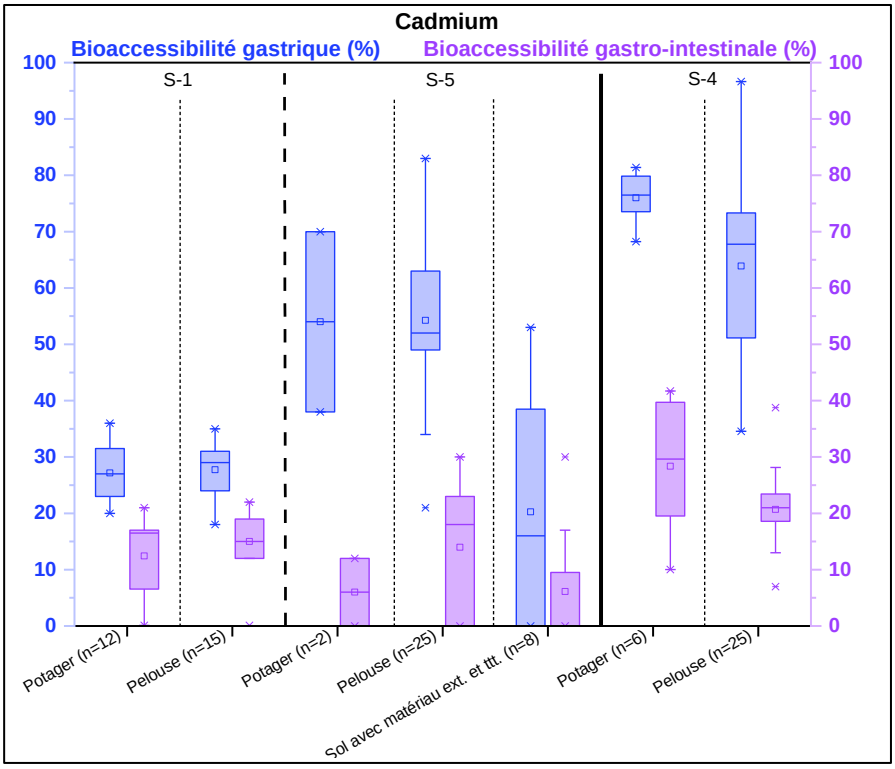


Figure 27 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour le Cd pour les sites S-1 et S-5 (historique minier) et le site S-4 (historique industriel) en fonction des occupations

Il est à noter que le site S-2 n'est pas repris dans cette figure, seuls deux échantillons étant associés à des potagers sur les 27 échantillons.

Tableau 24 : Bioaccessibilités gastriques (B. G.) et gastro-intestinales (B. G.-I.) du Cd

		Bioaccessibilités (%)							
	Occupation des sols (n : nbre d'éch.)		**Min.**	**Max.**	**Moy.**	***Dév. St.***	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Sites à historique minier									
S-1	Tous les sols (n=27)	B. G.	18,0	36,0	27,5	4,9	*23,0*	*29,0*	*31,0*
		B. G.-I.	12	22,0	16,1	2,7	*14,5*	*16,0*	*17,0*
	Sol de pelouse (n=15)	B. G.	18,0	35,0	27,7	4,7	*25,0*	*29,0*	*31,0*
		B. G.-I.	12	22,0	16,0	3,0	*14,5*	*15,0*	*18,0*
	Sol de potager (n=12)	B. G.	20,0	36,0	27,2	5,4	*23,0*	*27,0*	*30,8*
		B. G.-I.	12	21,0	16,4	2,4	*14,8*	*17,0*	*17,0*
S-2	Tous les sols (n=38)	B. G.	8,40	99,0	60,1	26,0	*34,0*	*63,0*	*80,7*
		B. G.-I.	2,90	45,3	15,8	13,1	*5,80*	*11,0*	*20,9*
	Sol de pelouse (n=36)	B. G.	8,40	99,0	61,1	26,0	*38,0*	*63,0*	*81,3*
		B. G.-I.	2,90	45,3	16,6	13,1	*6,75*	*11,8*	*22,9*
	Sol de potager (n=2)	B. G.	25,0	58,0	41,5	23,3	*25,0*	*41,5*	*58,0*
		B. G.-I.	3,30	4,00	3,6	0,49	*3,30*	*3,6*	*4,00*
S-5	Tous les sols (n=38)	B. G.	0,01	83,0	47,6	21,2	*39,8*	*52,0*	*63,0*
		B. G.-I.	0,01	30,0	11,9	11,5	*0,01*	*13,5*	*22,0*
	Sol de pelouse et prairie (n=28)	B. G.	21,0	83,0	44,9	14,1	*49,8*	*52,5*	*63,2*
		B. G.-I.	0,01	30,0	14,0	11,4	*0,01*	*18,0*	*23,3*
	Sol de pelouse (n=25)	B. G.	21,0	83,0	54,2	14,6	*49,0*	*52,0*	*63,0*
		B. G.-I.	0,01	30,0	14,0	11,5	*0,01*	*18,0*	*23,0*
	Sol de prairie (n=3)	B. G.	50,0	69,0	60,6	9,7	*56,5*	*63,0*	*66,0*
		B. G.-I.	0,01	26,0	14,7	13,3	*9,01*	*18,0*	*22,*
	Sol de potager (n=2)	B. G.	38,0	70,0	54,0	22,6	*38,0*	*54,0*	*70,0*
		B. G.-I.	0,01	12,0	6,01	8,48	*0,01*	*6,01*	*12,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, tous sites (n=8)	B. G.	0,01	53,0	20,3	21,2	*0,01*	*16,0*	*38,5*
		B. G.-I.	0,01	30,0	6,13	11,3	*0,01*	*0,01*	*9,50*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-R (n=5)	B. G.	0,01	45,0	15,4	21,6	*0,01*	*0,01*	*32,00*
		B. G.-I.	0,01	17,0	3,41	7,60	*0,01*	*0,01*	*0,01*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, dont bassin (n=3)	B. G.	11,0	53,0	28,3	21,9	*11,0*	*21,0*	*53,0*
		B. G.-I.	0,01	30,0	10,7	16,8	*0,01*	*2,00*	*30,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, sans la zone de bassin (n=2)	B. G.	21,0	53,0	37,0	22,6	*21,0*	*37,0*	*53,0*
		B. G.-I.	2,00	30,0	16,0	19,8	*2,00*	*16,0*	*30,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, la zone de bassin (n=1)	B. G.	11,0	11,0	11,0	--	*11,0*	*11,0*	*11,0*
		B. G.-I.	0,01	0,01	0,01	--	*0,01*	*0,01*	*0,01*
Sites à historique industriel									
S-4	Tous les sols (n=31)	B. G.	34,6	96,6	66,3	15,0	*53,5*	*69,1*	*75,6*
		B. G.-I.	7,00	41,7	22,2	8,12	*18,6*	*21,7*	*26,3*
	Sol de pelouse dont ELT (n=25)	B. G.	34,6	96,6	63,9	15,7	*51,1*	*67,8*	*73,3*
		B. G.-I.	7,00	38,8	20,7	6,34	*18,6*	*21,0*	*23,4*
	Sol de pelouse sans ELT (n=20)	B. G.	39,9	96,6	68,8	13,2	*65,3*	*70,4*	*75,6*
		B. G.-I.	13,0	38,8	21,5	5,82	*18,7*	*20,1*	*24,2*
	Sol de pelouse ELT (n=5)	B. G.	34,6	53,5	44,4	8,01	*37,7*	*47,1*	*49,3*
		B. G.-I.	7,00	23,8	17,6	8,08	*10,8*	*23,1*	*23,4*
	Sol de potager (n=6)	B. G.	68,2	81,4	76,0	4,95	*73,5*	*76,5*	*79,9*
		B. G.-I.	10,0	41,7	28,4	12,1	*19,5*	*29,6*	*39,7*

5.4.3 Plomb

Pour le plomb, les résultats repris dans le tableau suivant et illustrés sur les figures suivantes montrent une grande variabilité de la bioaccessibilité. Pour rappel, le site S-3 n'est pas concerné par le plomb.

Globalement, les gammes de bioaccessibilité montrent une variabilité pour des sols d'un même site et en fonction du site.

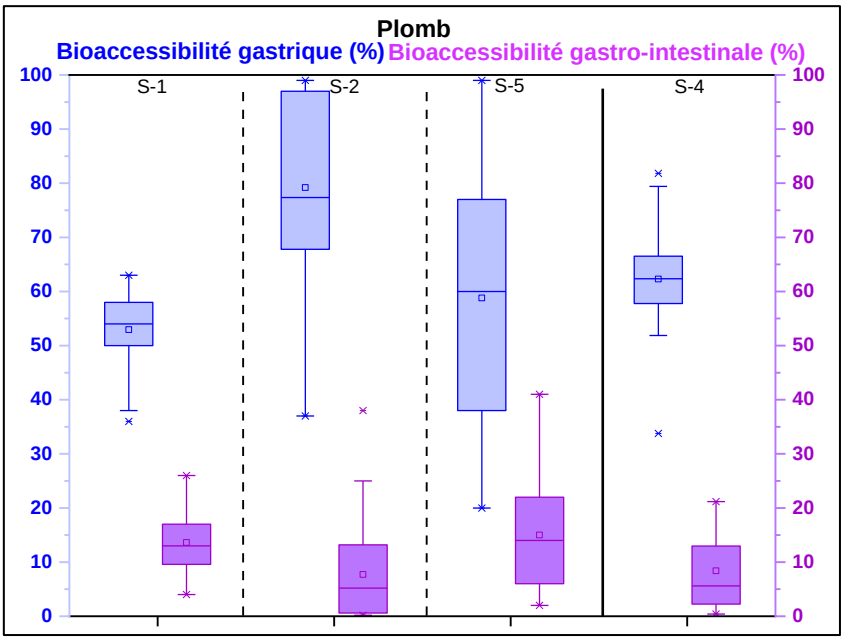
Tous sites et occupations confondus, les bioaccessibilités gastriques sont plus élevées et varient de 20% à 99% (*8 cas*) *a contrario* des bioaccessibilités gastro-intestinales variant de 0,4 % à 41 %.

Dans tous les cas, les bioaccessibilités gastriques sont significativement supérieures aux bioaccessibilités gastro-intestinales.

Plus particulièrement, les fractions bioaccessibles sont dans la gamme pour :

- les sites à historique minier :
  - S-1 : de 36 à 63 % dans la phase gastrique, qui est significativement supérieure à celle de la phase gastro-intestinale de 4 à 26 %, tant dans le cas des sols de pelouse que de potager ;
  - S-2 : de 37 à 99 % dans la phase gastrique, qui est significativement supérieure à celle de la phase gastro-intestinale de 0,2 à 38 %, tant dans le cas des sols de pelouse que de potager ;
  - S-5 : de 20 à 99 % dans la phase gastrique, qui est significativement supérieure à celle de la phase gastro-intestinale, tant dans le cas des sols de pelouse, de prairie, de potager, que les sols des zones avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, avec dans ce dernier cas des gammes de valeurs plus faibles ;
- le site à historique industriel, S-4, de 33,7 à 81,8 % dans la phase gastrique, qui est significativement supérieure à celle de la phase gastro-intestinale, tant dans le cas des sols de pelouse hors ELT, de pelouse ELT, de potager, montrant des gammes de valeurs globalement similaires à l'exception de valeurs plus faibles de bioaccessibilités gastro-intestinales dans le cas des sols des pelouses hors ELT et des potagers.

Il est également mentionné dans la littérature que les bioaccessibilités gastriques du Pb sont significativement plus élevées que les bioaccessibilités gastro-intestinales. Ceci apparaît lié à une solubilisation accrue des éléments cationiques tels que le Pb lors de la phase gastrique du test de bioaccessibilité UBM/BARGE pour laquelle le pH est fixé aux alentours de 1,2 (Ruby *et al*., 1996 ; Wragg *et al*., 2011, Oomen *et al*., 2006, Basso *et al*., 2007, norme NF ISO 17924 : 2019). Tandis que lors de la phase gastro-intestinale, le pH neutre appliqué entraine une précipitation du Pb (Denys *et al*., 2009). Le Pb ainsi précipité n'est pas disponible.



(n_{S-1} = 27, n_{S-2} = 38, n_{S-3} = 43, n_{S-5} = 39, n_{S-4} = 32)

Figure 28 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour le Pb pour les sites S-1, S-2, S-5 (historique minier) et S-4 (historique industriel), tous types et occupations des sols

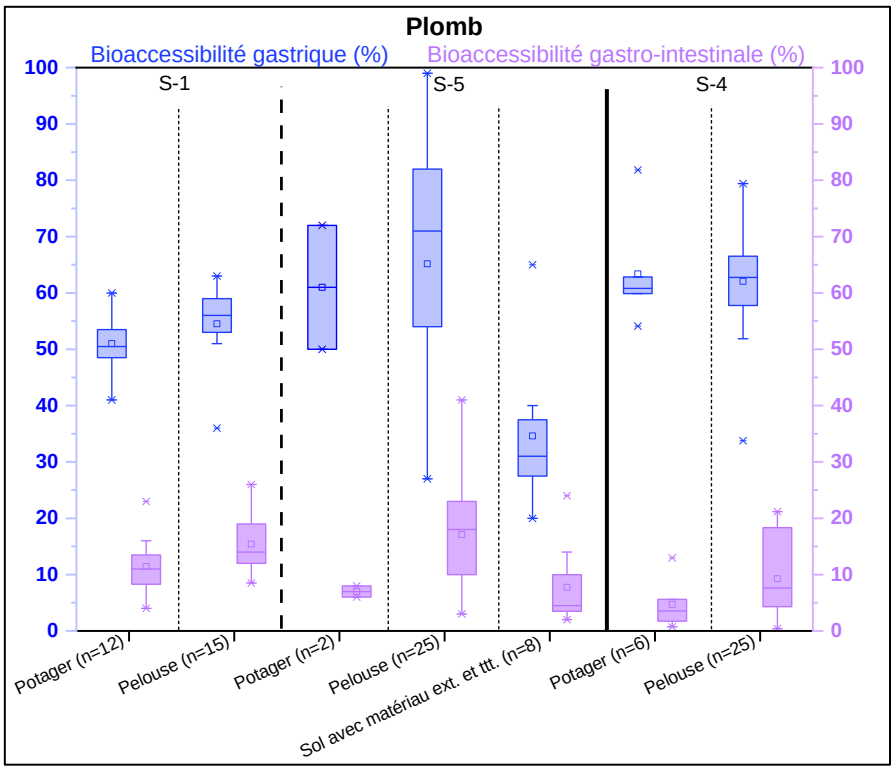


Figure 29 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour le Pb pour les sites S-1 et S-5 (historique minier) et S-4 (historique industriel) en fonction des occupations des sols

Tableau 25 : Bioaccessibilités gastriques (B. G.) et gastro-intestinales (B. G.-I.) du Pb

		Bioaccessibilités (%)							
	Occupation des sols (n : nbre d'éch.)		**Min.**	**Max.**	**Moy.**	***Dév. St.***	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
Sites à historique minier									
S-1	Tous les sols (n=27)	B. G.	36,0	63,0	53,0	7,0	*50,0*	*54,0*	*58,0*
		B. G.-I.	4,0	26,0	13,6	5,2	*9,6*	*13,0*	*17,0*
	Sol de pelouse (n=15)	B. G.	36,0	63,0	54,5	8,0	*53,0*	*56,0*	*59,0*
		B. G.-I.	8,5	26,0	15,4	4,8	*12,0*	*14,0*	*19,0*
	Sol de potager (n=12)	B. G.	41,0	60,0	51,0	5,2	*48,5*	*50,5*	*53,5*
		B. G.-I.	4,0	23,0	11,4	4,9	*8,3*	*11,0*	*13,5*
S-2	Tous les sols (n=38)	B. G.	37,0	99,0	79,2	17,0	*67,8*	*77,4*	*97,0*
		B. G.-I.	0,20	38,0	7,71	8,68	*0,58*	*5,20*	*13,2*
	Sol de pelouse (n=36)	B. G.	37,0	99,0	79,0	17,3	*67,4*	*77,4*	*97,5*
		B. G.-I.	0,20	38,0	8,07	8,78	*0,69*	*5,93*	*13,6*
	Sol de potager (n=2)	B. G.	75,0	90,0	82,5	10,6	*75,0*	*82,5*	*90,0*
		B. G.-I.	0,40	2,10	1,25	1,20	*0,40*	*1,25*	*2,10*
S-5	Tous les sols (n=39)	B. G.	20,0	99,0	58,8	21,5	*38,0*	*60,0*	*77,0*
		B. G.-I.	2,00	41,0	15,0	9,77	*6,00*	*14,0*	*22,0*
	Sol de pelouse et prairie (n=29)	B. G.	27,0	99,0	65,3	18,9	*54,0*	*71,0*	*82,0*
		B. G.-I.	3,00	41,0	17,6	9,42	*11,0*	*18,0*	*23,0*
	Sol de pelouse (n=25)	B. G.	27,0	99,0	65,2	19,9	*54,0*	*71,0*	*82,0*
		B. G.-I.	3,00	41,0	17,1	9,97	*10,0*	*18,0*	*23,0*
	Sol de prairie (n=4)	B. G.	49,0	78,0	66,3	13,5	*55,5*	*69,0*	*77,0*
		B. G.-I.	15,0	26,0	20,3	4,79	*16,5*	*20,0*	*24,0*
	Sol de potager (n=2)	B. G.	50,0	72,0	61,0	15,6	*50,0*	*61,0*	*72,0*
		B. G.-I.	6,00	8,00	7,00	1,41	*6,00*	*7,00*	*8,00*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, tous sites (n=8)	B. G.	20,0	65,0	34,6	13,7	*27,5*	*31,0*	*37,5*
		B. G.-I.	2,00	24,0	7,75	7,54	*3,50*	*4,50*	*10,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-R (n=5)	B. G.	28,0	65,0	38,0	15,4	*28,0*	*34,0*	*35,0*
		B. G.-I.	3,00	14,0	6,40	4,39	*4,00*	*5,00*	*6,00*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, dont bassin (n=3)	B. G.	20,0	40,0	29,0	10,2	*20,0*	*27,0*	*40,0*
		B. G.-I.	2,00	24,0	10,0	12,2	*2,00*	*4,00*	*24,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, sans la zone de bassin (n=2)	B. G.	27,0	40,0	33,5	9,19	*27,0*	*33,5*	*40,0*
		B. G.-I.	2,00	24,0	13,0	15,6	*2,00*	*13,0*	*24,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, la zone de bassin (n=1)	B. G.	20,0	20,0	20,0	--	*20,0*	*20,0*	*20,0*
		B. G.-I.	4,00	4,00	4,00	--	*4,00*	*4,00*	*4,00*
Site à historique industriel									
S-4	Tous les sols (n=31)	B. G.	33,8	81,8	62,3	10,13	*57,8*	*62,4*	*66,5*
		B. G.-I.	0,41	21,2	8,38	6,97	*2,25*	*5,60*	*13,0*
	Sol de pelouse dont ELT (n=25)	B. G.	33,8	79,4	62,1	10,44	*57,8*	*62,7*	*66,5*
		B. G.-I.	0,41	21,2	9,27	7,24	*4,31*	*7,63*	*18,4*
	Sol de pelouse sans ELT (n=20)	B. G.	33,8	79,4	62,5	10,84	*59,8*	*65,3*	*66,7*
		B. G.-I.	0,41	21,2	7,17	6,40	*2,22*	*5,21*	*8,53*
	Sol de pelouse ELT (n=5)	B. G.	51,9	76,1	60,1	9,47	*54,6*	*57,8*	*60,3*
		B. G.-I.	12,1	19,7	17,6	3,18	*18,4*	*18,8*	*19,4*
	Sol de potager (n=6)	B. G.	54,1	81,8	63,4	9,51	*59,9*	*60,8*	*62,9*
		B. G.-I.	0,74	13,0	4,69	4,39	*1,73*	*3,55*	*5,60*

5.4.4 Antimoine

Pour l'antimoine, les résultats repris dans le tableau suivant et illustrés sur les figures suivantes montrent une relativement faible variabilité de la bioaccessibilité. Pour rappel, le site S-4 n'est pas concerné par l'antimoine.

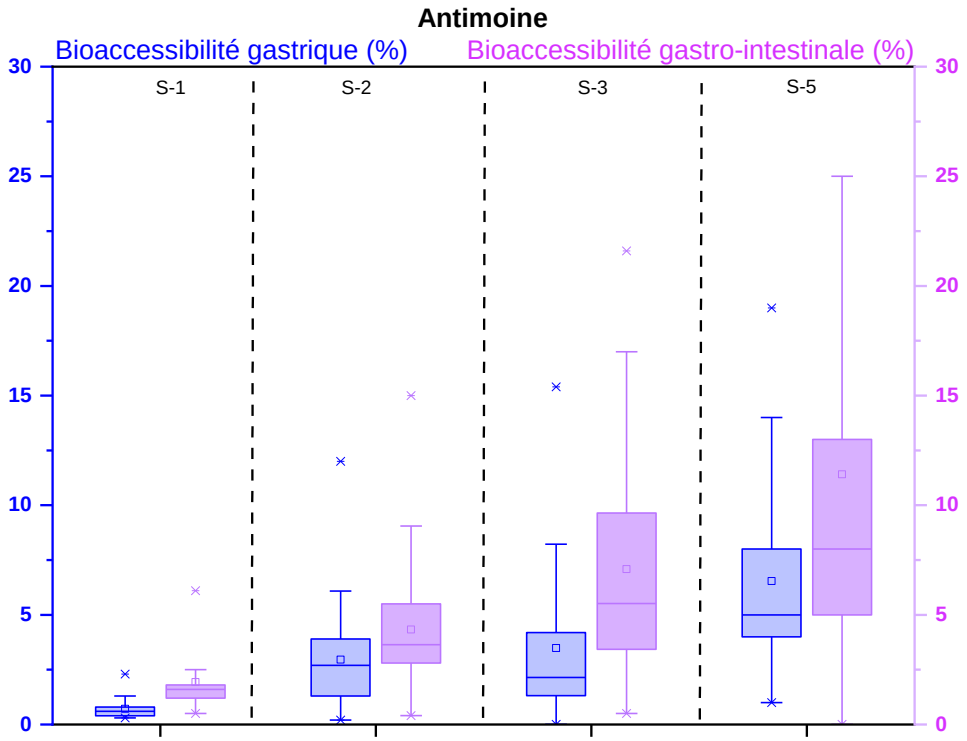
Globalement, les gammes de bioaccessibilité montrent une variabilité pour des sols d'un même site et en fonction du site.

Tous sites et occupations confondus, les bioaccessibilités gastro-intestinales sont légèrement plus élevées et varient de 0,5% à 46 % *a contrario* des bioaccessibilités gastriques variant de 0,2% à 19 %[69].

Globalement les valeurs de bioaccessibilité sont faibles.

Plus particulièrement pour les sites à historique minier, les fractions bioaccessibles sont dans la gamme pour :

- S-1 : de 0,5 à 6,1 % dans la phase gastro-intestinale et de 0,3 à 2,3 % dans la phase gastrique, dans le cas des sols de pelouse comme dans le cas des sols de potager ;
- S-2 : de 0,9 à 15 % dans la phase gastro-intestinale et de 0,2 à 12 % dans la phase gastrique, tant dans le cas des sols de pelouse que ceux de potager ;
- S-3 : de 0,5 à 21,6 % dans la phase gastro-intestinale et de 0,01 à 15,4 % dans la phase gastrique, tant dans le cas des sols de pelouse que ceux de potager, ; montrant des gammes de valeurs pour les sols de pelouse et ceux de potagers globalement similaires à l'exception de la B.G. en moyenne des sols de potager plus faible ;
- S-5 : de 0,01 à 46 % dans la phase gastro-intestinale et de 1 à 19 % dans la phase gastrique, tant dans le cas des sols de pelouse, de prairie, de potager que des sols avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, montrant des gammes de valeurs globalement similaires à l'exception des sols de pelouse avec des valeurs plus élevées.



(n_{S-1} = 27, n_{S-2} = 38, n_{S-3} = 40, n_{S-5} = 39)

Figure 30 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour l'Sb

A noter que la valeur extrême de 46 % de la B.G.-I. du site S-5 n'apparaît pas sur cette figure.

[69] Dans la gamme de bioaccessibilités gastro-intestinales de 0,5 à 46 % il est à souligner que seuls 6 échantillons sur 144 échantillons présentent des bioaccessibilités gastro-intestinales supérieures à 19%. Pour les deux bornes inférieures, une valeur de 0,01 % correspondant à une concentration égale à la limite de quantification n'ont pas été intégrée

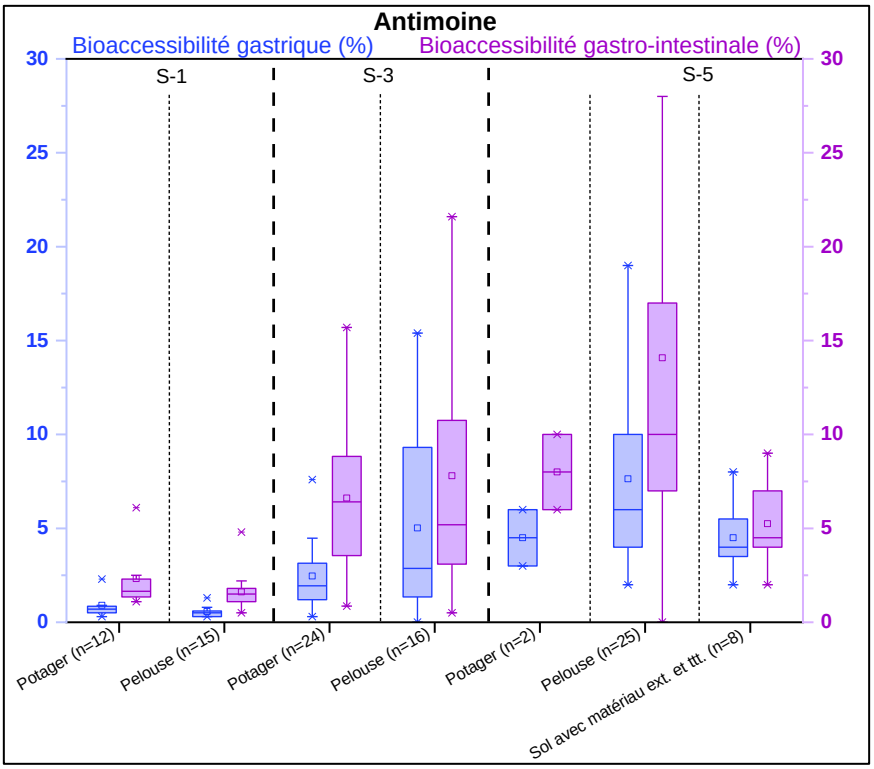


Figure 31 : Concentrations bioaccessibles dans les phases gastriques et gastro-intestinales (exprimées en % par rapport aux concentrations totales) pour l'Sb pour les sites S-1, S-3 et S-5 (historique minier) en fonction des occupations des sols

A noter que la valeur extrême de 46 % de la B.G.-I. du site S-5 n'apparaît pas sur cette figure, et que le site S-2 n'est pas illustré spécifiquement pour les cas des potagers et pelouses, seuls deux potagers ayant fait l'objet de mesures de bioaccessibilté.

Tableau 26 : Bioaccessibilités gastriques (B. G.) et gastro-intestinales (B. G.-I.) de l'Sb

		Bioaccessibilités (%)							
	Occupation des sols (n : nbre d'éch.)		**Min.**	**Max.**	**Moy.**	***Dév. St.***	***Q.-1***	***Méd.***	***Q.-3***
S-1	Tous les sols (n=27)	B. G.	0,3	2,3	0,7	0,5	*0,4*	*0,6*	*0,8*
		B. G.-I.	0,5	6,1	1,9	1,4	*1,2*	*1,6*	*1,8*
	Sol de pelouse (n=15)	B. G.	0,3	1,3	0,6	0,3	*0,3*	*0,5*	*0,6*
		B. G.-I.	0,5	4,8	1,6	1,0	*1,1*	*1,5*	*1,8*
	Sol de potager (n=12)	B. G.	0,3	2,3	0,9	0,7	*0,5*	*0,7*	*0,9*
		B. G.-I.	1,1	6,1	2,3	1,7	*1,4*	*1,7*	*2,3*
S-2	Tous les sols (n=38)	B. G.	0,20	12,0	2,96	2,28	*1,30*	*2,69*	*3,90*
		B. G.-I.	0,90	15,0	4,53	2,56	*3,00*	*3,85*	*5,50*
	Sol de pelouse (n=36)	B. G.	0,20	12,0	2,99	2,31	*1,30*	*2,69*	*3,80*
		B. G.-I.	0,90	15,0	4,55	2,63	*2,95*	*3,79*	*5,50*
	Sol de potager (n=2)	B. G.	0,90	4,10	2,50	2,26	*0,90*	*2,50*	*4,10*
		B. G.-I.	3,80	4,70	4,25	0,64	*3,80*	*4,25*	*4,70*
S-3	Tous les sols (n=40)	B. G.	0,01	15,4	3,49	3,63	*1,32*	*2,14*	*4,20*
		B. G.-I.	0,50	21,6	7,09	5,16	*3,43*	*5,52*	*9,65*
	Sol de pelouse (n=16)	B. G.	0,01	15,4	5,02	4,98	*1,35*	*2,87*	*9,31*
		B. G.-I.	0,50	21,6	7,80	6,71	*3,09*	*5,20*	*10,8*
	Sol de potager (n=24)	B. G.	0,30	7,60	2,46	1,86	*1,20*	*1,94*	*3,14*
		B. G.-I.	0,86	15,7	6,61	3,90	*3,55*	*6,41*	*8,83*
S-5	Tous les sols (n=39)	B. G.	1,00	19,0	6,54	4,20	*4,00*	*5,00*	*8,00*
		B. G.-I.	0,01	46,0	11,4	9,63	*5,00*	*8,00*	*13,0*
	Sol de pelouse et prairie (n=29)	B. G.	1,00	19,0	7,24	4,58	*4,00*	*6,00*	*9,00*
		B. G.-I.	0,01	46,0	13,4	10,4	*7,00*	*10,0*	*16,0*
	Sol de pelouse (n=25)	B. G.	2,00	19,0	7,64	4,68	*4,00*	*6,00*	*10,0*
		B. G.-I.	0,01	46,0	14,1	10,9	*7,00*	*10,0*	*17,0*
	Sol de prairie (n=4)	B. G.	1,00	9,00	4,75	3,30	*2,50*	*4,50*	*7,00*
		B. G.-I.	2,00	16,0	8,75	5,85	*4,50*	*8,50*	*13,0*
	Sol de potager (n=2)	B. G.	3,00	6,00	4,50	2,12	*3,00*	*4,50*	*6,00*
		B. G.-I.	6,00	10,0	8,00	2,83	*6,00*	*8,00*	*10,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais, tous sites (n=8)	B. G.	2,00	8,00	4,50	1,85	*3,50*	*4,00*	*5,50*
		B. G.-I.	2,00	9,0	5,25	2,25	*4,0*	*4,5*	*7,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-R (n=5)	B. G.	3,00	6,00	4,40	1,14	*4,0*	*4,0*	*5,0*
		B. G.-I.	4,00	7,00	5,40	1,52	*4,0*	*5,0*	*7,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, dont bassin (n=3)	B. G.	2,00	8,00	4,67	3,06	*2,0*	*4,0*	*8,0*
		B. G.-I.	2,00	9,00	5,00	3,61	*2,0*	*4,0*	*9,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, sans la zone de bassin (n=2)	B. G.	2,00	8,00	5,00	4,24	*2,0*	*5,0*	*8,0*
		B. G.-I.	2,00	9,00	5,50	4,95	*2,0*	*5,5*	*9,0*
	Sol avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais du site 5-P, la zone de bassin (n=1)	B. G.	4,00	4,00	4,00	--	*4,0*	*4,0*	*4,0*
		B. G.-I.	4,00	4,00	4,00	--	*4,0*	*4,0*	*4,0*

5.4.5 Conclusions sur les caractérisations des bioaccessibilités

Des différences de bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales ont été mises en évidence en fonction de la substance concernée, des sites et de leur occupation[70].

Tous sites confondus, pour :

- **l'arsenic** : les bioaccessibilités gastriques varient de 2 à 65,5 % alors que les bioaccessibilités gastro-intestinales varient de 1,2 à 54 % (dont un cas à 99 %). Les bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales sont globalement du même ordre de grandeur, avec quelques cas avec des bioaccessibilités gastriques supérieures aux bioaccessibilité gastro-intestinales ou *a contrario* des bioaccessibilité gastro-intestinales supérieures aux bioaccessibilités gastriques ;

[70] Comme mentionné précédemment, le terme occupation du sol reflète l'historique de la contamination, les activités passées et actuelles (usages actuels, par exemple de type pelouse, potager).

- **le cadmium** : les bioaccessibilités gastriques varient largement de 8,4 à 99 % (3 cas) *a contrario* des bioaccessibilités gastro-intestinales qui varient de 0,5 à 54 %. Dans tous les cas, les bioaccessibilités gastriques sont significativement supérieures aux bioaccessibilités gastro-intestinales ;
- **le plomb** : les bioaccessibilités gastriques sont plus élevées et varient de 20 à 99 % (8 cas) *a contrario* des bioaccessibilités gastro-intestinales variant de 0,4% à 41 %. Dans tous les cas, les bioaccessibilités gastriques sont significativement supérieures aux bioaccessibilités gastro-intestinales ;
- **l'antimoine** : les bioaccessibilités gastro-intestinales sont plus élevées et varient de 0,5 à 46 % *a contrario* des bioaccessibilité gastriques variant de 0,01 à 19 %. Dans tous les cas, les bioaccessibilités gastriques sont inférieures aux bioaccessibilités gastro-intestinales.

Comme montré dans la littérature, des spécificités des paramètres physico-chimiques des sols résultent également des différences de bioaccessibilité comme étudié dans les sections suivantes.

6 Liens entre bioaccessibilité et spéciation

La différence de valeurs de bioaccessibilité obtenues dans le cadre de ce travail entre les différents échantillons de sols est potentiellement liée à la nature des liaisons entre les phases porteuses minérales et/ou organiques du sol et les trois substances étudiées.

La littérature mentionne notamment pour le plomb et le cadmium que le sol contient des constituants secondaires spécifiques très réactifs, tels que les argiles, l'humus et les gels ou oxydes et hydroxydes (Fe, Al, Mn), qui sont en général dotés de propriétés colloïdales (existence d'une grande surface spécifique assortie d'une charge) (Brunel, 2005). Ce sont ces éléments qui vont fixer les éléments métalliques d'une manière plus ou moins énergique et donc déterminer une grande partie de leur dynamique (Bataillard, 2002).

Dans le cadre de la présente étude, la démarche employée pour appréhender de façon relativement exhaustive la spéciation de l'As, du Cd, et du Pb est le couplage extractions chimiques et spéciation physique.

Ce chapitre étudie plus particulièrement les résultats des extractions chimiques séquentielles, les résultats associés aux phases minéralogiques obtenus par mesures DRX, sont traités dans le chapitre suivant par le biais d'approches statistiques avec d'autres paramètres physico-chimiques.

Cependant, il est à rappeler que les extractions séquentielles n'ont pu être réalisées que sur des sites à historique minier. La mise en œuvre des extractions uniquement sur ces sites restreint potentiellement la mise en évidence de certaines corrélations entre spéciation et bioaccessibilité mentionnées dans la littérature. Ainsi, notamment pour le plomb, des études indiquent que l'étude de la spéciation du Pb dans le sol a permis d'expliquer la variation de la bioaccessibilité du Pb entre deux sources de contamination différentes mais aussi la variation pour un même site (Caboche *et al*., 2009 ; Caboche *et al.*, 2009c).

Le tableau suivant mentionne pour l'As, le Cd et le Pb, les résultats de bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales[71], ainsi qu'une synthèse des résultats des extractions séquentielles en ordre préférentiel décroissant selon l'extraction séquentielle sélective[72].

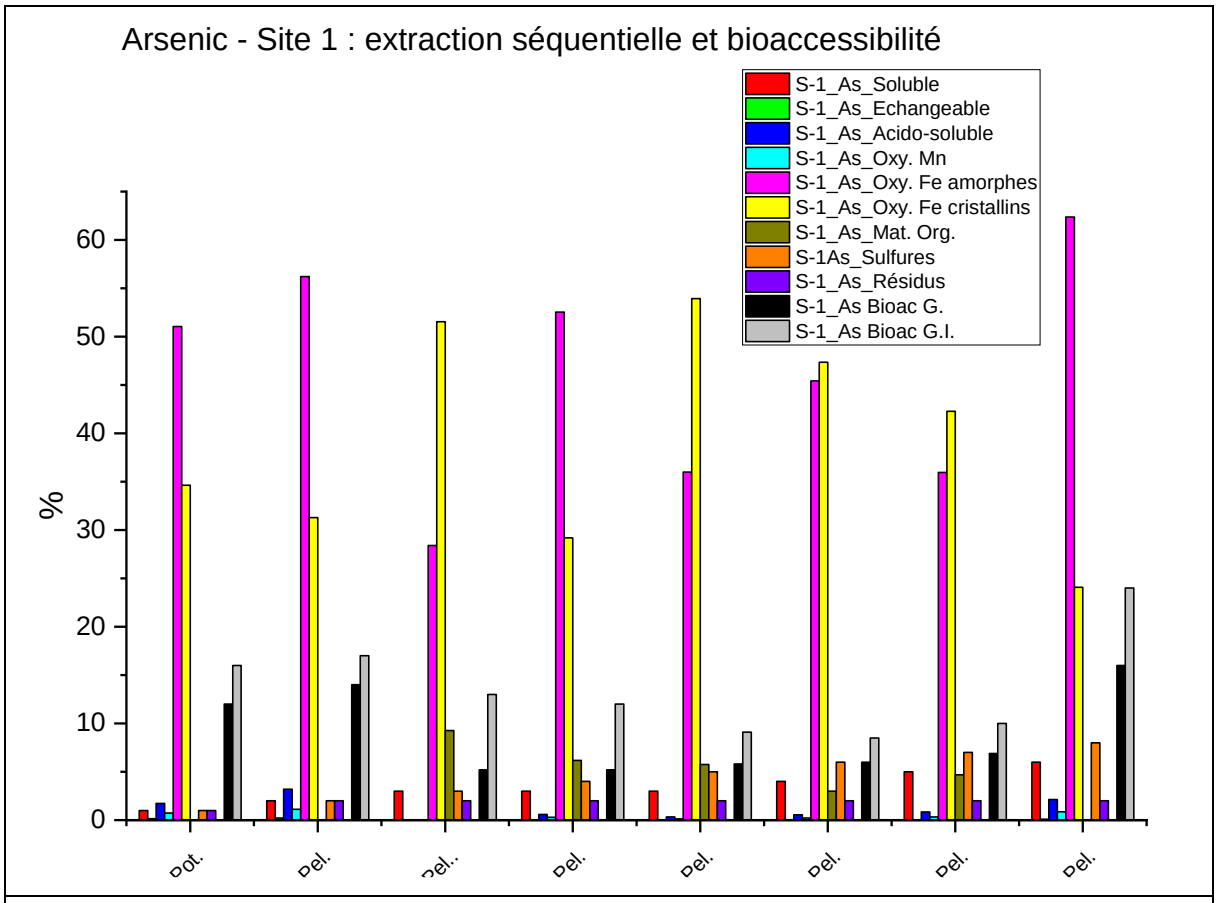
[71] Pour rappel, pour le site 3 (ancienne concession d'As), le Pb et le Cd n'ont pas fait l'objet d'analyse de bioaccessibilités.

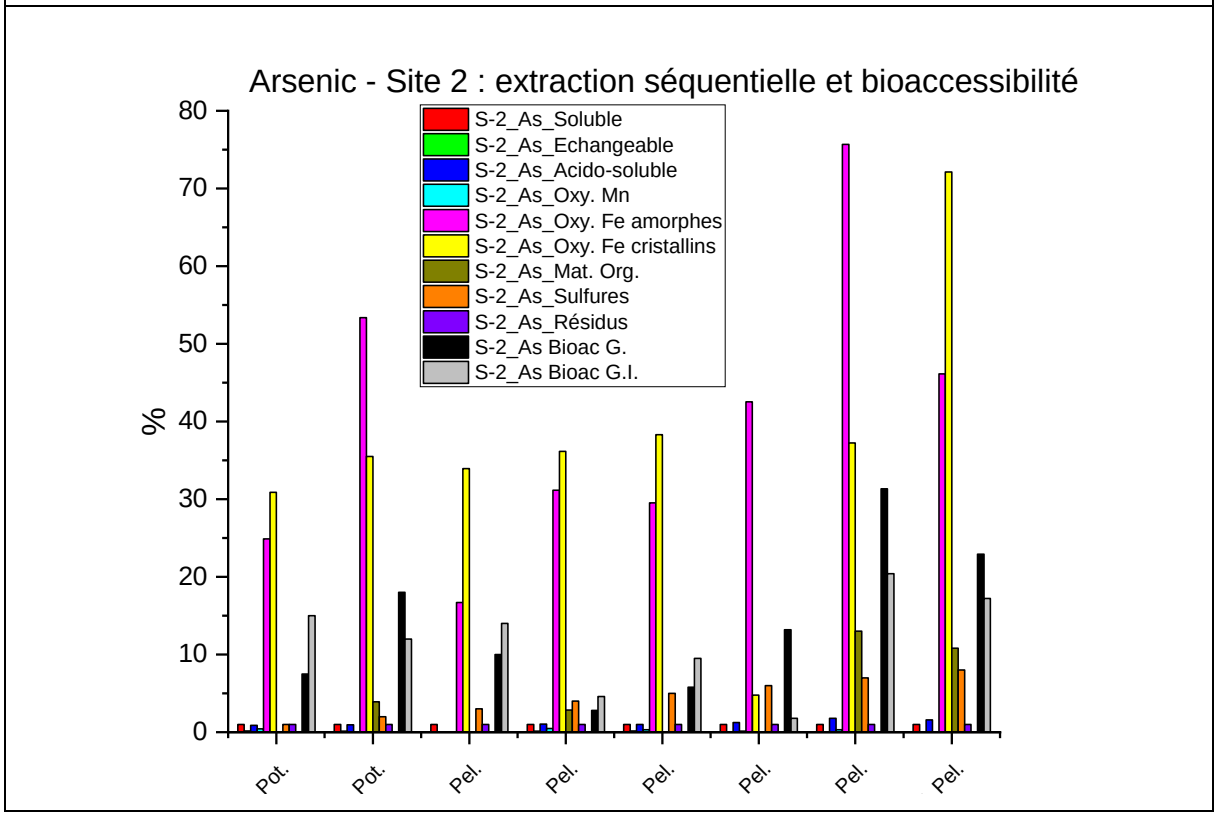
[72] Les fractions avec des résultats majoritairement inférieurs à 10% ne sont pas indiquées.

Tableau 27 : Résultats de bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinale et synthèse des extractions séquentielles pour l'arsenic, le cadmium et le plomb

		Arsenic				Cadmium				Plomb			
Site	**Usage des sols (pelouse, potager)**	**Conc. Totale (mg/kg)**	**Bioacc. Gastrique (%)**	**Bioacc. Gastro-intestinale (%)**	**Extractions séquentielles – Degrés d'affinité pour chaque fraction de l'extraction séquentielle**	**Conc. Totale (mg/kg)**	**Bioacc. Gastrique (%)**	**Bioacc. Gastro-intesti-nale (%)**	**Extractions séquentielles – Degrés d'affinité pour chaque fraction de l'extraction séquentielle**	**Conc. Totale (mg/kg)**	**Bioacc. Gastrique (%)**	**Bioacc. Gastro-intestinale (%)**	**Extractions séquentielles – Degrés d'affinité pour chaque fraction de l'extraction séquentielle**
Site 1	1 (potager)	98,4	12	16	Oxydes Fe amorphes > ou < ou ≈ Oxydes Fe cristallins > Sulfures	7,62	36	17	Sulfures > ou ≈ Acido-soluble > Oxydes Fe cristallins > Oxydes Fe amorphes	1890	54	7,1	Sulfures > Oxydes Fe amorphes > Oxydes Fe cristallins > ou < Acido-soluble
	2 (pelouse)	47,8	14	17		2,52	31	15		185	59	17	
	3 (pelouse)	29,3	5,2	13		4,71	22	22		733	38	26	
	4 (pelouse)	48,4	5,2	12		1,9	18	14		345	59	20	
	5 (pelouse)	111	5,8	9,1		2,44	29	12		181	55	14	
	6 (pelouse)	198	6	8,5		3,42	34	16		194	58	17	
	7 (pelouse)	222	6,9	10		4,8	30	12		291	54	13	
	8 (pelouse)	112	16	24		9,36	35	15		462	63	12	
Site 2	1 (potager)	*37*	7,5	15		10,4	25	4	Sulfures > Acido-soluble	1543	75,00	0,4	Sulfures > Acido-soluble
	2 (potager)	47,9	18,0	12,0		8,8	58,0	3,3		875,0	90,00	25	
	3 (pelouse)	53,5	10	14		9,81	26	17		1508	83,00	8,3	
	4 (pelouse)	45	2,8	4,6		8,91	8,4	4,7		464	37,00	11	
	5 (pelouse)	46	5,8	9,5		19,1	20	14		1915	68,00	7,0	
	6 (pelouse)	91,7	13,2	1,8		46,8	81,8	45,3		6422,9	72,29	18,4	
	7 (pelouse)	33,5	31,3	20,4		13,8	93,6	31,5		2294,1	67,78	4,2	
	8 (pelouse)	23,3	22,9	17,2		2,7	87,1	8,0		357,8	71,54	0,4	
Site 3	1 (potager)	58,46	36,02	32,62	Oxydes Fe amorphes > Oxydes Fe cristallins > Sulfures								
	2 (potager)	31,56	22,47	99,00									
	3 (potager)	38,10	7,60	16,00									
	4 (potager)	72,30	14,00	24,00									
	5 (potager)	91,20	16,00	28,00									
	6 (pelouse)	70,37	28,59	27,51									
	7 (pelouse)	89,19	25,11	25,70									
	8 (pelouse)	78,91	38,33	29,55									

Pour chacune des substances, les pourcentages des bioaccessibilités et des fractions d'extraction sont illustrés sur les figures suivantes.





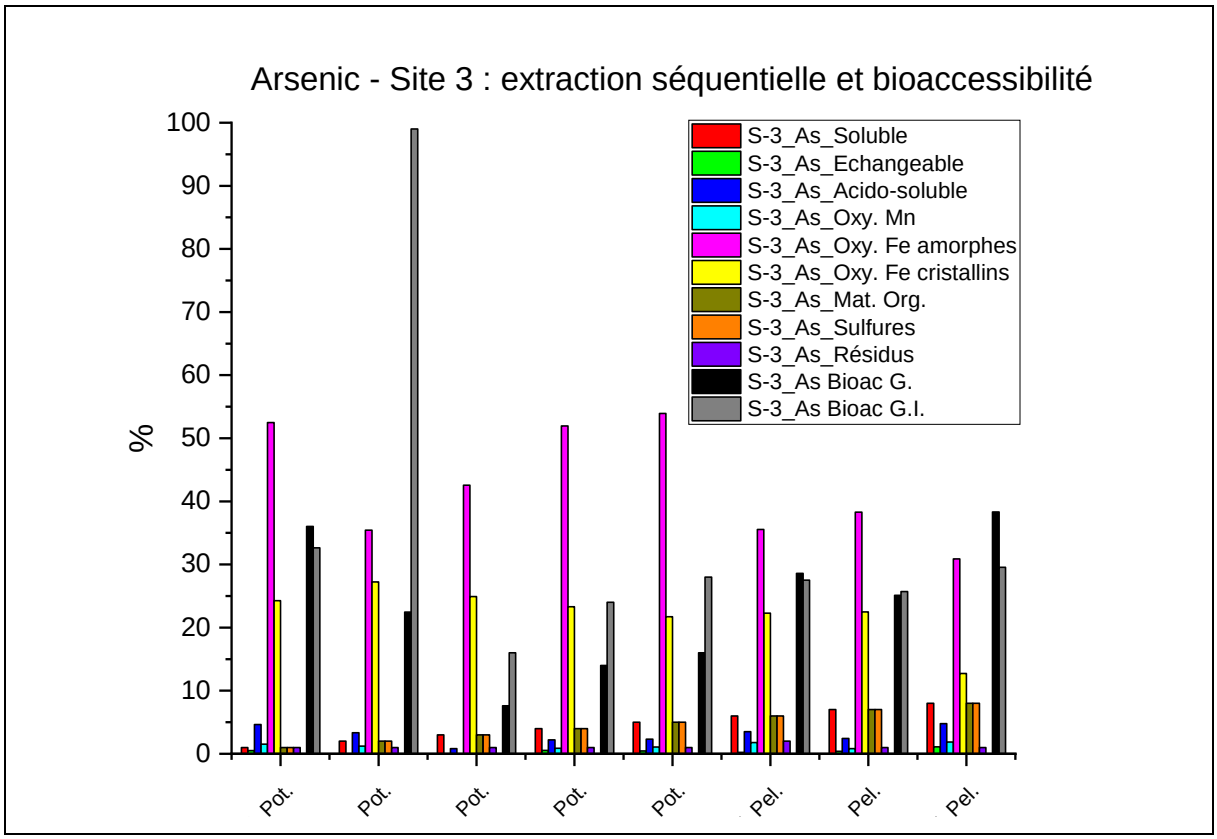


Figure 32 : Fraction d'arsenic extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle et bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales

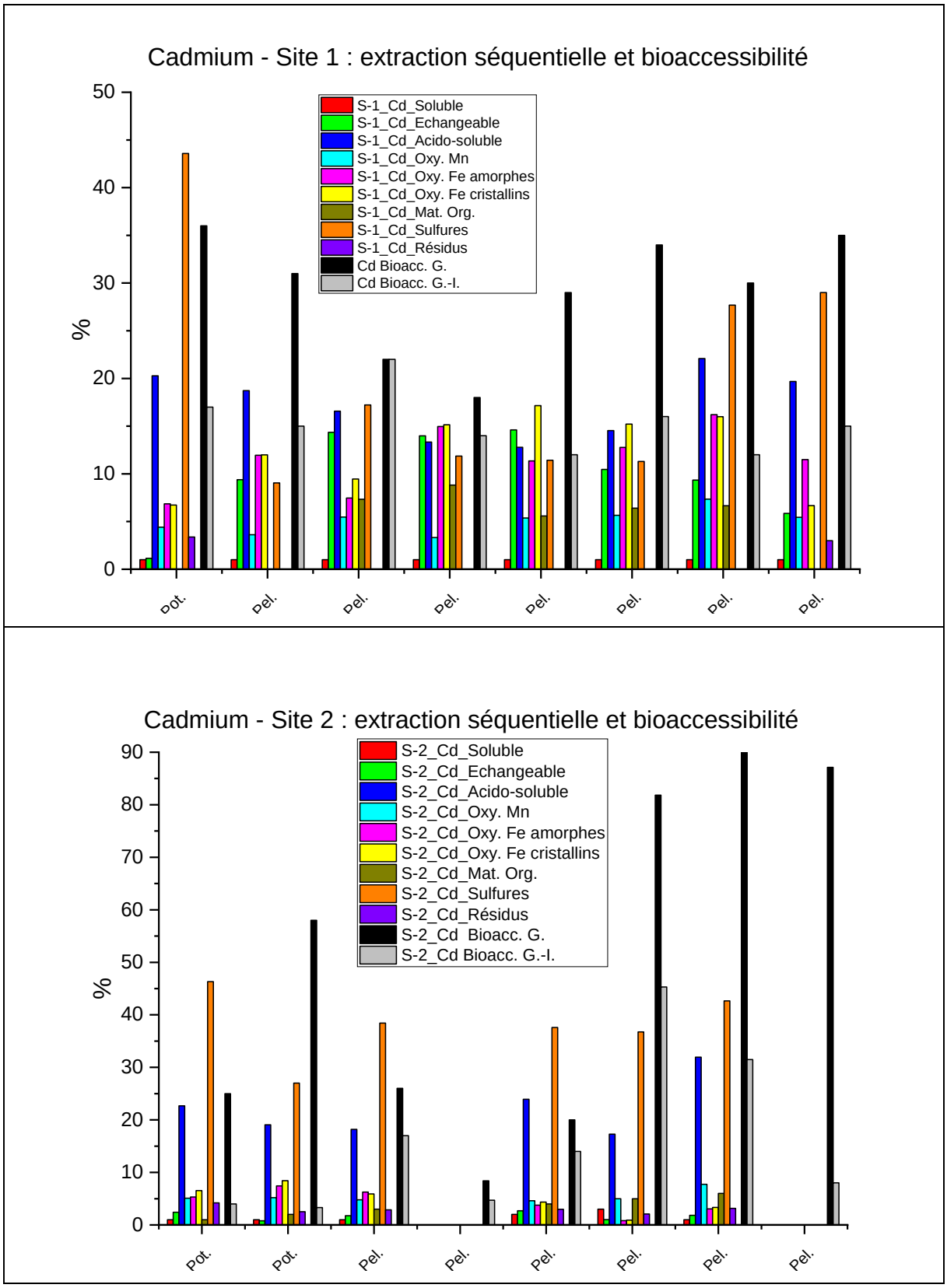


Figure 33 : Fraction de cadmium extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle et bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales

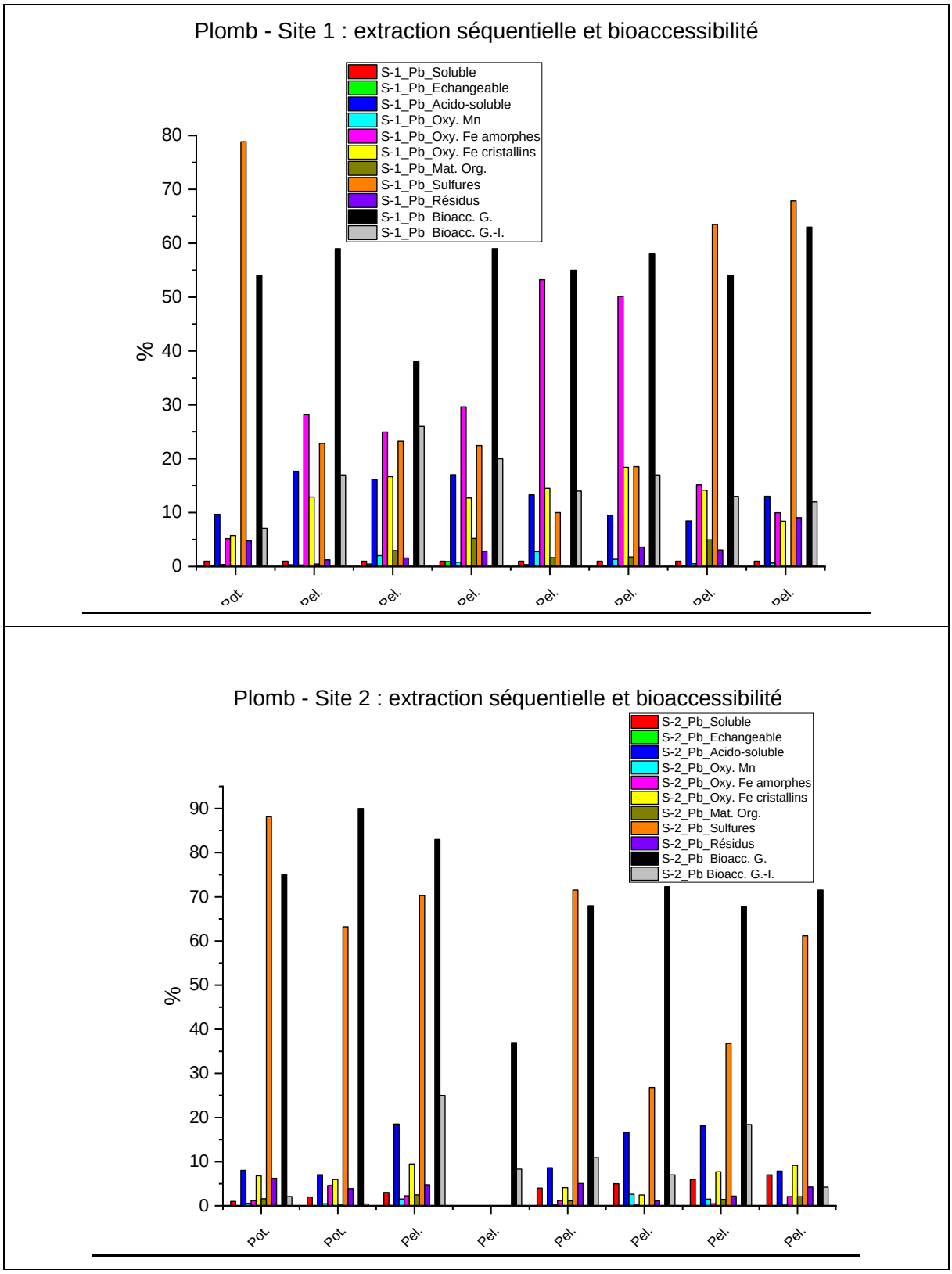


Figure 34 : Fraction de plomb extraite par les différentes phases de l'extraction séquentielle et bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales

Conclusions

Bien que la différence de valeurs de bioaccessibilité obtenues pour les trois substances étudiées entre les différents échantillons de sols soit potentiellement liée à la nature de leurs liaisons avec les phases porteuses minérales et/ou organiques du sol, l'analyse seule des données de spéciation issues des extractions séquentielles ne permet pas actuellement d'expliquer directement certaines variabilités des bioaccessibilités[73].

Au regard de ces données disponibles et interprétation à ce stade, il est à noter principalement que les bioaccessibilités sont nettement plus faibles pour les métaux associés aux oxydes de fer cristallin, ce qui est plus particulièrement observé pour le cas de l'As.

La littérature mentionne également des bioaccessibilités nettement plus faibles pour les métaux associés aux oxydes de fer cristallin.

7 Facteurs d'influence sur les bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales – Approches statistiques

Pour rappel, selon la littérature, de nombreux facteurs peuvent influencer les bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales de l'As, du Cd et du Pb dans les sols, et notamment, le pH, les teneurs en matière organique, argiles, calcaire total, Si, Al, Fe libres, As, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na totaux, phosphore assimilable, chlorures, sulfures, ainsi que les teneurs en As, Cd, Pb total (Juhasz *et al*., 2007a ; Sarkar *et al*., 2007a ; Tang *et al*., 2007 ; Meunier *et al*., 2010 ; Roussel *et al*., 2010 ; Das *et al*., 2013 ; Roussel *et al*., 2010 ; Das *et al*., 2013 ; Pelfrêne, 2016 ; Xia, 2016 ; Louzon *et al.*, 2020, etc.).

Cependant, il est à souligner que la littérature montre également un manque de cohérence dans les relations entre bioaccessibilités et les propriétés du sol, indiquant que ces relations pourraient être dépendantes du site et soumises à l'influence d'une variété d'autres facteurs, tels que la spéciation, la minéralogie et sources de contamination (Oomen *et al*., 2002 ; Reeder *et al*., 2006 ; Tang *et al*, 2007 ; Meunier *et al.,* 2010 ; Xia, 2016 ; etc.).

Ce chapitre présente dans le cadre de l'étude des paramètres gouvernant la variabilité des bioaccessibilités, les résultats des différentes approches mises en œuvre : des calculs de coefficients de corrélation, des analyses en composantes principales (ACP), des régressions linéaires simples et multiples, ainsi que des tests avec des régressions linéaires multiples issus de la littérature et proposées comme modèles de prédiction.

Les substances concernées sont l'As, le Cd et le Pb. En effet, l'antimoine n'est pas traité dans la suite, plus particulièrement en raison de l'absence de validation du test *in vitro* pour l'antimoine dans l'étude de Caboche (2009)[74], ainsi que d'une démarche pour l'intégration de la bioaccessibilité dans les calculs des expositions.

7.1 Coefficients de corrélation de Pearson et de Spearman

Comme développé dans la section 3.2, les facteurs cités dans la littérature influençant la bioaccessibilité des substances métalliques et caractérisés sur les échantillons étudiés ont fait l'objet d'analyses de corrélation avec les coefficients de Pearson et de Spearman.

Les résultats sont présentés par substance (As, Cd, Pb) et par propriété physico-chimique, ainsi que commentés au regard des données de la littérature et plus particulièrement pour les coefficients avec des valeurs supérieures à 0,5 (ou exceptionnellement de l'ordre de 0,3, notamment le cas des chlorures) et une valeur du paramètre p inférieure à 0,05 reflétant le degré de corrélation significative.

Les résultats sont synthétisés dans des tableaux de synthèse mentionnant les coefficients avec les valeurs les plus élevées issues des coefficients de Pearson ou de Spearman en fonction des situations, une distinction de police est utilisée dans les cas des coefficients auxquels sont associées des valeurs du paramètre p inférieures à 0,05 ou supérieures à 0,05 reflétant le degré de corrélation significative.

---

[73] Comme présenté dans la section suivante, une approche par le biais de coefficients de corrélation de Pearson et de Spearman a également été mise en œuvre. Une démarche complémentaire par ACP est également conduite.

[74] L'auteur mentionnant « Pour l'antimoine, les valeurs de biodisponibilité relative et de bioaccessibilité sont très faibles indépendamment des caractéristiques contrastées des sols (valeurs < 20%). De ce fait, ces conditions ne permettent pas de valider le test *in vitro* pour l'antimoine ».

7.1.1 Arsenic

Le tableau suivant synthétise les résultats pour l'As.

Tableau 28 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et paramètres physico-chimiques pour l'As

	COEFFICIENT DE PEARSON OU DE PEARMAN									
	Site à historique minier								Site à historique industriel	
	SITE 1		SITE 2		SITE 3		SITE 5		SITE 4	
	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.
Arsenic total	**0,90**	**0,92**	**0,80**	**0,40**	0,96	0,85			**0,80**	**0,81**
Argile (0,02 à 2 µm)	**-0,51**	**-0,55**	**-0,45**		-0,60	-0,61				
limons fins (2 à 20 µm)	-0,34	**-0,42**	**-0,62**		-0,45	-0,42				
limons grossier (20 à 50 µm)	**-0,46**	**-0,46**	**-0,47**		0,44	0,37				
Limon (2 à 50 µm)	**-0,45**	**-0,53**	**-0,60**		-0,32					
Sables fins (50 à 200 µm)	**-0,47**	**-0,43**			-0,38	-0,39				
silt (20 et 63 µm)	**-0,47**	**-0,46**	**-0,41**		0,45	0,38				
sable fin à grossier (63 à 200 µm)	**-0,46**	**-0,39**	0,32		-0,48	-0,47				
Matière organique	**0,42**	**0,44**			-0,36				**0,50**	0,42
Calcaire ($CaCO_3$) total										
pH acide			**0,35**						0,56	0,61
pH basique		-0,32	0,36	**-0,42**	-0,31				**-0,83**	**-0,89**
Silicium (Si) libre	0,33	**0,38**							0,49	0,48
Aluminium (Al) libre	**-0,52**	**-0,54**	**-0,47**						**0,40**	**0,36**
Fer (Fe) libre									**0,82**	**0,77**
Aluminium (Al)	0,34	0,35	**-0,46**						**0,62**	**0,54**
Calcium (Ca)										
Fer (Fe)	**-0,46**	**-0,42**			0,35				**0,73**	**0,69**
Potassium (K)	**0,47**	**0,48**	**-0,47**							
Magnésium (Mg)	**-0,53**	**-0,50**								
Manganèse (Mn)			**0,41**							
Sodium (Na)					0,48	0,37			-0,43	-0,38
Silicium (Si)				**0,34**					**-0,52**	-0,47
Phosphore (P_2O_5)			**-0,45**		-0,35				0,48	0,43
Chlorures									-0,38	-0,33
Sulfures									**0,90**	0,84
Fraction argileuse (phyllosilicates)			-0,33		-0,51	-0,42				-0,32
Quartz				0,34					0,55	0,57
Feldspaths				0,37	0,33	0,40			-0,33	
Amphiboles			0,43							
Chlorites		-0,30	-0,47							
Muscovite			**-0,72**							
carbonates			**0,92**	-0,43						
Talc	-0,30	-0,42	**0,86**							
Calc										
biotite			-0,36	0,30						
antigorite										
vermiculite			-0,59							
paragonite				0,48						
andradite										
sillimanite										
sphène			-0,43	-0,65						
ilménite										
lizardite					-0,59	-0,55				
montmorillonite										
spinel										
dickite									-0,37	-0,48

Légende	X < 0,3 ou < -0,3	+ 0,3 ≤ X < + 0,5	X = ou ≥ + 0,5
	pas de matériau disponible ou pas mesuré ou pas de résultat d'analyse significatif	- 0,3 ≤ X < - 0,5	X = ou ≥ - 0,5
	Chiffre en gras : p < 0,05, pas en gras : p > 0,05		

Influence de la concentration totale

L'analyse du tableau montre des corrélations positives significatives tant pour les sites à historique minier à l'exception du site S-5 qu'à historique industriel en prenant en compte l'ensemble des types de sols (zones de pelouse, zones de potagers, zones de sols avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais)[75]

Elles sont majoritairement supérieures à 0,9 ($p<0,05$), sinon supérieures à 0,8 ($p<0,05$) pour la bioaccessibilité gastrique et la bioaccessibilité gastro-intestinale, à deux exceptions près pour cette dernière (valeurs de 0,4 pour S-2 et de 0,2 pour S-5[76]).

Dans la littérature, plusieurs des modèles de prédiction proposés mettent en évidence l'impact significatif de la concentration totale en arsenic (Yang *et al.*, 2002 ; Klinck *et al.*, 2005 ; Sarkar *et al.*, 2007a ; Juhasz *et al.*, 2007a ; Tang *et al.*, 2007).

Influence de la taille des particules

L'analyse du tableau montre des corrélations négatives de l'ordre de 0,5 ($p<0,05$) en prenant en compte l'ensemble des échantillons de sols (zones de pelouse, zones de potagers, zones de sols avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais)[77], pour les fractions les plus faibles que sont les argiles (site S-1) et les limons (sites S-1 et S-2).

Ce résultat est attendu, dans la mesure où la réactivité et les échanges chimiques augmentent avec la surface spécifique des particules, plus élevée sur les fractions granulométriques les plus fines.

Ces résultats sont également en cohérence avec les fractions argileuses (phyllosilicates) mesurées semi-quantitativement par DRX qui montrent également des corrélations négatives, notamment de l'ordre de 0,5 pour le site S-3 (historique minier).

La littérature (Yang *et al.*, 2002 ; Klinck *et al.*, 2005 ; Sarkar *et al.*, 2007a ; Juhasz *et al.*, 2007a ; Tang *et al.*, 2007), dont également Caboche (2009) indique l'influence significative de la teneur en argile, au regard notamment des résultats de corrélation de son étude (avec $p<0,05$).

Matière organique

Pour l'arsenic, des corrélations positives sont observées pour les bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales, tant pour les anciens sites miniers qu'industriels, aux exceptions suivantes près. Le site S-3 (historique minier, exploitation de l'As) indique pour l'As, une corrélation négative plus faible et moins significative ($p>0,05$).

Calcaire ($CaCO_3$) total

Pour l'arsenic, uniquement dans le cas du site S-2 (historique minier) apparaît pour la bioaccessibilité gastrique une corrélation positive, mais faible, juste inférieure à 0,3 (avec $p>0,05$), et encore plus faibles pour les autres sites.

En rappel du Tableau 16, la teneur moyenne en $CaCO_3$ du site S-2 est de 107 g/kg, plus élevée que dans les autres sites avec des moyennes au maximum de 37 mg/kg.

Si, Al, Fe libres

L'analyse du tableau montre pour :

- Si libre, des corrélations positives supérieures à 0,3 uniquement pour les sites S-1 et S-4 avec un $p<0,05$ uniquement dans le cas de la bioaccessibilité gastro-intestinale du site S-1 ;
- Al libre, des corrélations négatives de l'ordre de 0,5 (avec $p<0,05$) pour le site S-1 et le site S-2 (à l'exception de la bioaccessibilité gastro-intestinale), mais des corrélations positives pour le site S-4, plus faibles de l'ordre de 0,4 (mais avec $p>0,05$) ;

[75] Il sera cependant émis des commentaires complémentaires ci-après concernant des sols avec des concentrations significatives supérieures notamment en plomb mesurées dans les sols avec une part majeure de matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais.

[76] Pour le site S-5, ces résultats sont liés à la grande variabilité des concentrations avec des valeurs très élevées. En effet, lorsque les concentrations les plus élevées ne sont pas prises en compte, les valeurs des coefficients de corrélation sont plus élevées et avec des $p<0,05$.

[77] Pour rappel de la section 4.3.4, les échantillons étudiés des sites S-4 et S-5 n'ont pas fait l'objet d'analyses granulométriques en l'absence de quantité de matériau suffisante en date de la présente étude. A titre informatif des résultats semi-quantitatifs de la fraction argileuse sont évalués par le biais des analyses DRX pour le site S-4 (historique industriel).

- Fe libre, uniquement des corrélations positives au maximum de 0,8 (avec p>0,05) pour le site S-4 (historique industriel).

En rappel du Tableau 12, les concentrations de ces différents éléments, ne sont pas significativement différentes d'un site à l'autre.

L'influence de ces ions sur la bioaccessibilité est, par ailleurs, très peu traitée dans la littérature de façon spécifique ou sinon prise en compte avec d'autres paramètres.

Fe total

L'analyse du tableau indique des corrélations positives et négatives, plus particulièrement pour :

- le site S-4 (industriel) des corrélations positives de l'ordre de 0,7 (p<0,05) tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale,
- le site S-1 (minier) des corrélations négatives de l'ordre de -0,5 (p<0,05) tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale ; cependant le site S-3 (minier) montre une corrélation positive mais faible de 0,3 et avec p>0,05.

Plusieurs des modèles de prédiction proposés dans la littérature mettent en évidence l'influence significative de plusieurs paramètres du sol, dont la concentration totale en fer, sur la bioaccessibilité de l'arsenic (Yang *et al.*, 2002 ; Klinck *et al.*, 2005 ; Sarkar *et al.*, 2007a ; Juhasz *et al.*, 2007a ; Tang *et al.*, 2007).

Cependant, Wragg (2005) montre également qu'il n'y a pas de corrélation entre l'arsenic bioaccessible et les concentrations en fer et affirme que d'autres phases que les oxy-hydroxydes de fer conditionnent la bioaccessibilité de l'arsenic dans les sols.

Phosphore (P_2O_5) assimilable

Il apparait dans le tableau pour l'arsenic, dans le cas des sites à historique minier, des corrélations négatives, avec comme valeur moyenne au maximum de 0,45 dans le cas du site S-2 pour la bioaccessibilité gastrique (avec p<0,05) ou plus faible pour le site S-3 et l'absence de corrélations supérieures à 0,3 dans le cas du site S-1. Quant au site S-4 à historique industriel, les corrélations sont positives de l'ordre de 0,45 (mais avec p>0,05).

Il est à souligner (cf. Tableau 16) que les concentrations en P_2O_5 sont relativement faibles, dans les mêmes gammes de valeurs, comprises entre 0,24 g/100 g (Site S-1) et 0,36 g/100 g (Site S-2) avec 0,33 g/100 g pour le site S-4.

La littérature relate très peu d'éléments spécifiques précis sur l'influence sur la bioaccessibilité de P_2O_5 pour l'As outre Caboche (2009) mentionnant que les résultats de corrélation pour les données obtenues au cours de son étude confirment l'influence potentielle du phosphore total (p<0,05).

Sulfures

Seul le site S-4 montre des coefficients de corrélation positive de l'ordre de 0,9 (mais avec p>0,05).

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, les teneurs en sulfures ne sont pas significativement différentes pour les différents sites étudiés en termes de valeurs moyennes, les bornes Min. et Max du site S-4 étant par ailleurs plus faibles. La disparité intra-site des concentrations pouvant peut-être expliquer les résultats des corrélations.

Il est à noter que dans la littérature, plusieurs études ont démontré que les sols pour lesquels l'arsenic est faiblement bioaccessible sont les sols dans lesquels le métalloïde est lié à des phases du type oxy-hydroxydes de fer cristallins et au sein des sulfures (Klinck *et al.*, 2005 ; Tang *et al.*, 2007 ; Smith *et al.*, 2008).

Chlorures

Seul le site S-4 montre des coefficients de corrélation négative inférieurs à -0,3 (au maximum -0,38, mais avec des p>0,05).

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, les teneurs en chlorures sont similaires pour les différents sites étudiés, de l'ordre de 0,01 g/kg.

La littérature relate très peu d'éléments spécifiques précis sur l'influence sur la bioaccessibilité des chlorures pour l'As.

pH

Les sols présentant des pH acides, neutres ou basiques (cf. Tableau 16 et Tableau 17), l'étude de corrélation a été réalisée en prenant d'une part en compte des sols avec des pH inférieurs à 7 et d'autre part, ceux supérieurs à 7.

Pour l'arsenic, il apparaît dans le cas de :

- pH acides, des corrélations positives : supérieure à 0,3 pour la bioaccessibilité gastrique pour le site S-1 à historique minier (avec p<0,05) et supérieures à 0,5 pour le site S-4 à historique industriel (mais avec p>0,05) tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale,
- pH basiques, des corrélations négatives pour les sites à historique minier et industriel, avec des valeurs maximales de l'ordre de -0,8 (p<0,05) pour le site S-4, tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale.

Dans diverses études (Bourrelier *et al*., 1998 ; Shahid *et al*., 2012 ; Lothenbach *et al*., 1999 ; Davranche et Bollinger, 2000 ; Violante *et al*., 2003 ; Abollino *et al*., 2006 ; Yang *et al.*, 2002 ; Klinck *et al.*, 2005 ; Sarkar *et al.*, 2007a ; Juhasz *et al.*, 2007a ; Tang *et al.*, 2007 ; Caboche, 2009), il a été établi que le pH représente, en effet, l'un des paramètres majeurs gouvernant la distribution de As dans les sols.
Ainsi, en rappel de la section 3.2.6, le pH apparaît dans plusieurs modèles de prédiction de la bioaccessibilité à partir de paramètres physico-chimiques.

Phases minéralogiques (mesures DRX)

Fraction argileuse (phyllosilicates)

L'analyse du tableau montre pour l'arsenic, des corrélations négatives avec des valeurs maximales pour le site S-3, respectivement pour la bioaccessibilité gastrique et gastro-intestinale, de -0,51 et -0,42 (p>0,05), sinon les sites S-2 et S-4 présentent des valeurs juste supérieures à -0,3 (p>0,05).

Il est à souligner globalement la cohérence de ces résultats avec des corrélations négatives avec ceux présentés précédemment avec l'influence de la taille de particules et particulièrement les argiles.

Autres minéraux

Seuls sont commentés quelques cas avec des coefficients élevés de corrélation, montrant la cohérence avec les résultats des coefficients de corrélation obtenus par ailleurs avec d'autres éléments chimiques.

Pour l'arsenic, une corrélation positive pour le talc de 0,8 (p<0,05) est également mise en évidence pour le site S-2 et la bioaccessibilité gastrique.

Phases d'extractions séquentielles

Le tableau suivant présente une synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et phases d'extractions séquentielles.

Ici, sont commentés plus particulièrement les cas avec des coefficients avec des valeurs supérieures à 0,5 et une valeur du paramètre p inférieure à 0,05 reflétant le degré de corrélation significative[78].

L'analyse du tableau montre pour l'arsenic, des corrélations majoritairement positives dans le cas de la plupart des fractions à l'exception du site S-3. Les valeurs de coefficients les plus élevées sont observées pour le site S-1. Il est à souligner que les valeurs du paramètre p sont les plus faibles dans le cas des fractions « Oxydes de Fe » au site S-1.

[78] Pour rappel, les analyses d'extraction séquentielle n'ont été réalisées que sur 24 sols issues de 3 sites miniers.

Tableau 29 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et phases d'extractions séquentielles pour l'As

	COEFFICIENTS DE PEARSON OU DE SPEARMAN					
	Site à historique minier					
	SITE 1		SITE 2		SITE 3	
	B.G.	B.G.-I.	B.G.	B.G.-I.	B.G.	B.G.-I.
Soluble	**0,92**	**0,83**			**0,85**	0,61
Echangeable	0,80	0,49	0,80	0,42	0,45	0,27
Acido-soluble	**0,90**	**0,76**	0,79	0,35	**0,98**	**0,74**
Oxyides Mn	**0,93**	**0,83**	-0,20	0,42	**0,80**	0,54
Oxydes Fe amorphes	**0,77**	**0,71**	0,71	0,49	-0,43	-0,31
Oxydes Fe cristallins	**-0,72**	**0,77**	-0,26	0,85	-0,53	0,39
Matières organique	-0,63	**0,87**	1,00	0,95	-0,21	0,48
Sulfures	-0,37	0,19	-0,79	-0,46	**-0,76**	-0,57
Résidus						
Légende	X < 0,3 ou X > -0,3		+ 0,3 ≤ X < + 0,5		X = ou ≥ + 0,5	
	résultat d'analyse <LQ		- 0,3 ≤ X < - 0,5		X = ou ≥ - 0,5	
	Chiffre en gras : p < 0,05, pas en gras : p > 0,05					

7.1.2 Cadmium

Le tableau suivant synthétise les résultats pour le Cd.

Tableau 30 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et paramètres physico-chimiques pour le Cd

	COEFFICIENT DE PEARSON OU DE SPEARMAN							
	Site à historique minier						Site à historique industriel	
	SITE 1		SITE 2		SITE 5		SITE 4	
	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.
Cadmium total	**0,96**	**0,94**	**0,85**	**0,70**	**0,80**	**0,31**	**0,96**	**0,91**
Argiles (0,02 à 2 µm)	**-0,43**	-0,33	**-0,49**	**-0,47**				
limons fins (2 à 20 µm)	-0,37	-0,33	**-0,64**	**-0,58**				
limons grossier (20 à 50 µm)			**-0,56**	**-0,56**				
Limons (2 à 50 µm)	-0,35		**-0,68**	**-0,64**				
silt (20 et 63 µm)			**-0,56**	**-0,55**				
sables fins à grossiers (63 à 200 µm)								
Sables fins (50 à 200 µm)								
Matière organique	**0,54**	**0,48**					**0,53**	0,49
Calcaire ($CaCO_3$) total			**0,73**	**0,84**				
pH acide			**0,38**	**0,43**			0,46	
pH basique		-0,33	**0,63**	**0,65**			-0,63	-0,40
Silicium (Si) libre		0,30						
Aluminium (Al) libre	-0,42		**-0,41**	**-0,41**			**0,54**	**0,51**
Fer (Fe) libre							**0,59**	0,30
Aluminium (Al)			**-0,60**	**-0,64**			**0,50**	0,41
Calcium (Ca)	0,32		**0,69**	**0,80**				
Fer (Fe)	-0,39						**0,58**	0,40
Potassium (K)			**-0,54**	**-0,44**				0,34
Magnésium (Mg)								
Manganèse (Mn)			**0,52**	**0,57**			0,57	0,51
Sodium (Na)			**-0,34**	**-0,43**			-0,68	-0,57
Silicium (Si)			**-0,44**	**-0,53**			**-0,60**	-0,51
Phosphore (P_2O_5)	0,46		**-0,45**				0,60	0,52
Chlorures							-0,36	
Sulfures								-0,60
Fraction argileuse (phyllosilicates)			-0,38	-0,43				
Quartz							0,30	
Feldspaths			-0,37	**-0,47**			-0,43	
Amphiboles			0,43					
Chlorites			**-0,54**	-0,30			0,33	0,42
Muscovite			**-0,78**	**-0,60**				
carbonates			**0,92**	**0,90**				
Talc	0,63	0,63	**0,72**	**0,59**				
Calc								
biotite			-0,47	-0,38				
antigorite								
vermiculite			-0,50	-0,34				
paragonite				-0,42				
andradite								
sillimanite								
sphène				-0,38				
ilménite			0,31					
lizardite								
montmorillonite								
spinel								
dickite							-0,47	-0,53

Légende	X < 0,3 ou < -0,3	+ 0,3 ≤ X < + 0,5	X = ou ≥ + 0,5
	pas de matériau disponible ou pas mesuré ou pas de résultat d'analyse significatif	- 0,3 ≤ X < - 0,5	X = ou ≥ - 0,5
	Chiffre en gras : p < 0,05, pas en gras : p > 0,05		

Influence de la concentration totale

L'analyse du tableau montre des corrélations positives significatives tant pour les sites à historique minier à l'exception du site S-5 qu'à historique industriel en prenant en compte l'ensemble des types de sols (zones de pelouse, zones de potagers, zones de sols avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais)[79].

Elles sont supérieures à 0,9 ($p<0,05$) tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale, à l'exception de l'un des sites à historique minier (Site 2) avec une valeur de 0,85 et de 0,7 ($p<0,05$) respectivement pour la bioaccessibilité gastrique et gastro-intestinale. Le site S-5 (historique minier) montre également des valeurs plus faibles (0,8 et 0,3 respectivement pour la bioaccessibilité gastrique et gastro-intestinale, avec $p<0,05$).

Dans la littérature, plusieurs des modèles de prédiction proposés mettent en évidence l'influence significative de la concentration totale en cadmium (Pelfrêne, 2016 ; Louzon *et al.*, 2020).

Influence de la taille des particules

L'analyse du tableau montre des corrélations négatives de l'ordre de -0,5 ($p <0,05$) en prenant en compte l'ensemble des échantillons de sols (zones de pelouse, zones de potagers, zones de sols avec des matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais)[80], pour les fractions les plus faibles que sont les argiles (S-2) et les limons (S-2).

Ces résultats sont également en cohérence avec les fractions argileuses (phyllosilicates) mesurées semi-quantitativement par DRX qui montrent également des corrélations négatives

Au regard de la littérature, la teneur en argiles, a également été mise en évidence par plusieurs auteurs (Ruby *et al*., 1999 ; etc.), et notamment sur des sols contaminés par le cadmium, soit par le biais de travaux sur la taille des particules de sols (Caboche, 2009 ; Pelfrêne, 2016 ; Lévêque, 2014) ou sur la taille des particules métalliques (Uzu *et al*, 2011). Ils expliquent leurs résultats notamment par une capacité de fixation des métaux plus forte du fait de la finesse des particules (surfaces d'absorption plus élevées, nature des constituants…).

Matière organique

Pour le cadmium, des corrélations positives sont observées pour les bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales, uniquement pour un ancien site minier (S-1) et un ancien site industriel (S-4), de l'ordre de 0,5 avec particulièrement pour le site S-1 une corrélation plus faible en termes de significativité ($p<0,05$).

Le comportement du cadmium dans les sols est souvent cité comme étant similaire à celui du plomb (Santillan et Jurinak, 1975 ; Alloway 1995 ; McBride *et al.*, 1997) et plusieurs études ont mis en évidence le rôle de la matière organique et des argiles (par ordre croissant d'affinité kaolinite < illite < smectite) sur la réduction de la mobilité du cadmium (McBride *et al.*, 1997). Cependant, peu d'études ont montré une corrélation entre ces paramètres et la bioaccessibilité du cadmium dans les sols.

Caboche (2009) montre également qu'il n'y a pas de corrélations significatives pour l'ensemble des paramètres physico-chimiques étudiés, dont la matière organique, et la bioaccessibilité du cadmium pour les 15 sols étudiés.

Il est à noter que Louzon *et al*. (2020) indiquent une corrélation négative de la matière organique sur la bioaccessibilité gastrique, mentionnant le rôle du pH neutre de la phase intestinale du test et la réabsorption des particules de cadmium du sol (Yuan *et al*., 2007 ; Logganathan *et al*., 2012).

De plus sous certaines conditions physico-chimiques (pH, Eh réducteur), de la nature de la matière organique, (constantes de complexation) le cadmium peut être complexé de manière préférentielle à la matière organique (Alloway, 1995 ; McBride *et al.*, 1997 ; Citeau *et al*., 2003).

Il est à noter que le Cd complexé avec la matière organique passe plus difficilement les barrières biologiques car les molécules sont plus grosses.

[79] Il sera cependant émis des commentaires complémentaires ci-après concernant des sols avec des concentrations significatives supérieures notamment en plomb mesurées dans les sols avec une part majeure de matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais.

[80] Pour rappel de la section 4.3.4, les échantillons étudiés des sites S-4 et S-5 n'ont pas fait l'objet d'analyses granulométriques en l'absence de quantité de matériau suffisante en date de la présente étude. A titre informatif des résultats semi-quantitatifs de la fraction argileuse sont évalués par le biais des analyses DRX pour le site S-4 (historique industriel).

Calcaire ($CaCO_3$) total

Pour le cadmium, c'est également le site S-2 qui montre les corrélations positives les plus élevées, de l'ordre de 0,8 (avec $p<0,05$) tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale.

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, la teneur moyenne en $CaCO_3$ du site S-2 est de 107 g/kg, plus élevée que dans les autres sites avec des moyennes au maximum de 37 mg/kg.

McBride (1980) et Martin-Garin (2000) ont montré que les carbonates constituaient une phase de sorption dominante contrôlant ainsi la distribution du cadmium et sa mobilité dans les sols.

Dans l'étude de Caboche (2009), les résultats d'extractions séquentielles montrent également que le cadmium est principalement extrait de la phase acido-soluble et donc majoritairement des carbonates. La bioaccessibilité du cadmium dans les sols est conditionnée par le cadmium extrait de la phase acido-soluble, c'est-à-dire des carbonates ($p<0,05$).

En outre, en ce qui concerne le cadmium, Pelfrêne (2016) mentionne le $CaCO_3$ dans certaines des relations proposées entre bioaccessibilité et paramètres du sol (cf. section 3.2.6).

Fe, Al, Si libres

L'analyse du tableau montre pour :

- Si libre, uniquement une corrélation positive supérieure de 0,3 ($p>0,05$) pour le site S-1 et la bioaccessibilité gastro-intestinale ;
- Al libre, des corrélations négatives de l'ordre de 0,4 (avec $p<0,05$) pour le site S-2 et le site S-1 ($p>0,05$), mais des corrélations positives pour le site S-4, de l'ordre de 0,5 (mais avec $p>0,05$) ;
- Fe libre, uniquement pour le site S-4 (historique industriel) des corrélations positives de l'ordre de 0,6 et 0,3 ($p>0,05$) respectivement pour la bioaccessibilité gastrique et gastro-intestinale.

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, les concentrations de ces différents éléments, ne sont pas significativement différentes d'un site à l'autre, pour Si libre des moyennes de l'ordre de 0,1 g/100 g, pour Al libre des moyennes de l'ordre de 0,20 g/100 g et pour Fe libre de l'ordre de 1,5 g/100 g.

La littérature mentionne que le cadmium présente une affinité pour les oxyhydroxydes de fer. La co-précipitation du cadmium avec les oxy-hydroxydes de fer à la surface du sol se présente fréquemment et résulte ainsi à la formation de précipités de solubilité très variables (Hickey et Kittrick, 1984). De plus, sous certaines conditions physico-chimiques (pH, Eh réducteur), de la nature de la matière organique, (constantes de complexation), le cadmium peut être complexé de manière préférentielle à la matière organique (Alloway, 1995 ; McBride *et al.*, 1997 ; Citeau *et al*., 2003).

L'influence de ces ions sur la bioaccessibilité est, par ailleurs, très peu traitée dans la littérature de façon spécifique, ou sinon prise en compte avec d'autres paramètres.

Ainsi, d'une manière générale, il est notamment mentionné que la variation de la distribution des ETM au sein des phases porteuses du sol dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques : pH, teneur et nature de la matière organique, concentration en colloïdes inorganiques, oxydes de fer, manganèse, aluminium. Dans la phase aqueuse du sol, les ETM sont sous forme libres, complexés aves des ligands inorganiques (exemple des chlorure ou des phosphates) ou des molécules organiques (Shahid *et al*., 2012 ; Schreck *et al.*, 2011). La spéciation d'un élément en phase aqueuse (solution du sol en particulier) est fortement contrôlée par le pH et le potentiel redox, ainsi que par le type et la concentration des différents agents complexant dans la solution (Shahid *et al*., 2013).

Parmi les modèles de prédiction proposés dans la littérature, Pelfrêne (2016) mentionne le Fe libre dans une des relations reliant bioaccessibilité et paramètres du sol (cf. section 3.2.6).

Phosphore assimilable (P_2O_5)

Il apparait dans le tableau pour le cadmium, également pour l'un des sites à historique minier (S-2), une corrélation négative de -0,45 ($p<0,05$) pour la bioaccessibilité gastrique, quant à l'autre site S-1, la corrélation est positive (mais $p>0,05$). Et dans ce cas également le site S-4 présente des corrélations positives au maximum de 0,6 (mais avec $p>0,05$) dans le cas de la bioaccessibilité gastrique.

Il est à souligner (cf. Tableau 16 et Tableau 17) que les concentrations en P_2O_5 sont relativement faibles, dans les mêmes gammes de valeurs, comprises entre 0,24 g/100 g (Site S-1) et 0,36 g/100 g (Site S-2) avec 0,33 g/100 g pour le site S-4.

La littérature relate très peu d'éléments spécifiques précis sur l'influence sur la bioaccessibilité de P_2O_5 pour le Cd.

Cependant, il est notamment à souligner en ce qui concerne le cadmium, que Pelfrêne (2016) mentionne P_2O_5 dans des relations proposées entre bioaccessibilité gastriques et gastro-intestinales et paramètres du sol (cf. section 3.2.6).

Sulfures

Seul le site S-4 dans le cas de la bioaccessibilité gastro-intestinale présente un coefficient de corrélation négatif de -0,6 (p>0,05) ;

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, les teneurs en sulfures ne sont pas significativement différentes pour les différents sites étudiés en termes de valeurs moyennes, les bornes Min. Max. du site S-4 étant par ailleurs plus faibles. La disparité intra-site des concentrations pouvant peut-être expliquer les résultats des corrélations.

Pour rappel de la bibliographie, la majorité des études recensées dans la littérature porte sur la bioaccessibilité orale du Pb, de As et peu d'études s'intéressent au Cd. Aussi, il a été montré notamment que, dans les sols, Pb lié aux carbonates et aux oxydes de Fe/Mn peut être dissout dans les conditions gastro-intestinales (Ruby *et al*., 1999 ; Hettiarachchi et Pierzynski, 2004 ; Marschner *et al*., 2006 ; Basso et Enzweiler, 2007 ; Lamb *et al*., 2009), tandis que les plus faibles valeurs de bioaccessibilité de Pb sont attribuées à la présence de complexes minéraux plus stables tels que des sulfates, phosphates ou sulfures de Pb (Davis *et al*., 1993 ; Ruby *et al*., 1999 ; Porter *et al*., 2004). Dans Pelfrêne (2016), il est fait l'hypothèse que des comportements similaires peuvent être observés pour Cd. En effet, il a été établi que les paramètres majeurs gouvernant la distribution de Cd dans les sols sont le pH, les teneurs en matière organique, en ligands inorganiques et en oxydes métalliques, la minéralogie des argiles et la compétition avec les autres ions métalliques (Lothenbach *et al*., 1999 ; Davranche et Bollinger, 2000 ; Violante *et al*., 2003 ; Abollino *et al*., 2006).

Chlorures

Seul le site S-4 avec la bioaccessibilité gastrique montre un coefficient de corrélation négatif supérieur à -0,3, de -0,36 (mais p>0,05) ;

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, les teneurs en chlorures sont similaires pour les différents sites étudiés, de l'ordre de 0,01 g/kg.

La littérature relate très peu d'éléments spécifiques précis sur l'influence sur la bioaccessibilité des chlorures pour le Cd.

pH

Les sols présentant des pH acides, neutres ou basiques (cf. Tableau 16 et Tableau 17), l'étude de corrélation a été réalisée en prenant d'une part des sols avec des pH inférieurs à 7 et d'autre part, supérieurs à 7.

Pour le cadmium, il apparaît dans le cas de :

- pH acides, des corrélations positives pour le site S-4 à historique industriel et l'un des sites à historique minier, le site S-2, de l'ordre de 0,4, avec une valeur du paramètre « p » < 0,5 dans ce dernier cas, tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale ;
- pH basiques, des corrélations positives avec les valeurs maximales de l'ordre de 0,6 (p significativement < 0,05) pour le site S-2 à historique minier tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale, et des corrélations négatives pour le site S-4 à historique industriel et également le site S-1 à historique minier, mais avec des valeurs du paramètre « p » > 0,05.

Dans diverses études (Bourrelier *et al*., 1998 ; Shahid *et al*., 2012 ; Lothenbach *et al*., 1999 ; Davranche et Bollinger, 2000 ; Violante *et al*., 2003 ; Abollino *et al*., 2006 ; Pelfrêne, 2012), il a été établi que le pH représente, en effet, l'un des paramètres majeurs gouvernant la distribution du Cd dans les sols. Et notamment quand le pH diminue d'une unité, la concentration des cations métalliques peut augmenter d'un facteur 2 dans la solution de sol (Sanders *et al*., 1986).

Phases minéralogiques (mesures DRX)

Fraction argileuse (phyllosilicates)

L'analyse du tableau montre pour le cadmium, uniquement des corrélations négatives de l'ordre de -0,4 (p> 0,05) pour le site S-3.

Il est à souligner globalement la cohérence de ces résultats avec des corrélations négatives avec ceux présentés précédemment avec l'influence de la taille de particules et particulièrement les argiles.

Autres minéraux

Seuls sont commentés quelques cas avec des coefficients élevés, montrant la cohérence avec les résultats des coefficients de corrélation obtenus par ailleurs avec d'autres éléments chimiques.

Les carbonates montrent des corrélations positives significatives de 0,9 (p<0,05) pour le cadmium et le site S-2. Cela est notamment en cohérence avec les corrélations positives également élevées précédemment mentionnées pour les analyses de $CaCO_3$ et également pour Ca total (notamment pour le site S-2 (minier) de l'ordre de 0,7 (p<0,05) tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale).

La muscovite[81] indique des corrélations négatives pour le cadmium également pour le site S-2, respectivement de -0,7 et -0,6 (p<0,05) pour les bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinale (p<0,05). Cela est notamment en cohérence avec les corrélations négatives également observées pour Al total, de l'ordre de -0,6 (p<0,05) et pour K, de l'ordre de -0,5 (p<0,05), pour les bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinale.

Phases d'extractions séquentielles

Le tableau suivant présente une synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et phases d'extractions séquentielles.

Ici, sont commentés plus particulièrement les cas avec des coefficients avec des valeurs supérieures à 0,5 et une valeur du paramètre p inférieure à 0,05 reflétant le degré de corrélation significative[82].

L'analyse du tableau montre pour le cadmium, que seul le cas de la fraction « Echangeable » montre une corrélation négative (-0,77) avec une valeur du paramètre p < 0,05, et uniquement pour la bioaccessibilité gastrique et le site S-1.

Tableau 31 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et phases d'extractions séquentielles pour le Cd

	COEFFICIENTS DE PEARSON OU DE SPEARMAN			
	Site à historique minier			
	SITE 1		SITE 2	
	B.G.	B.G.-I.	B.G.	B.G.-I.
Soluble				
Echangeable	**-0,77**	-0,03	-0,60	-0,29
Acido-soluble	0,51	-0,20	0,32	-0,20
Oxyides Mn	0,71	-0,14	0,72	0,33
Oxydes Fe amorphes	-0,37	-0,83	-0,52	-0,88
Oxydes Fe cristallins	-0,43	-0,94	-0,51	-0,94
Matières organique	-0,83	-0,30	-0,46	-0,30
Sulfures	0,50	0,11	-0,14	0,14
Résidus	-0,31	-0,26	-0,47	-0,55
Légende	X < 0,3 ou X > -0,3	+ 0,3 ≤ X < + 0,5	X = ou ≥ + 0,5	
	résultat d'analyse <LQ	- 0,3 ≤ X < - 0,5	X = ou ≥ - 0,5	
	Chiffre en gras : p < 0,05, pas en gras : p > 0,05			

[81] $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH,F)_2$

[82] Pour rappel, les analyses d'extraction séquentielle n'ont été réalisées que sur 24 sols issues de 3 sites miniers.

7.1.3 Plomb

Le tableau suivant synthétise les résultats pour le Pb.

Tableau 32 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et paramètres physico-chimiques pour le Pb

	COEFFICIENTS DE PEARSON OU DE SPEARMAN							
	Site à historique minier						Site à historique industriel	
	SITE 1		SITE 2		SITE 5		SITE 4	
	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.	B. G.	B. G.-I.
Plomb total	**0,99**	**0,90**	**0,99**	**0,58**	**0,79**	**0,40**	**0,98**	**0,84**
Argiles (0,02 à 2 µm)			**-0,48**	**-0,45**				
limons fins (2 à 20 µm)		**-0,38**	**-0,54**	**-0,39**				
limons grossier (20 à 50 µm)	**0,37**	0,33						
Limons (2 à 50 µm)			**-0,50**	-0,30				
silt (20 et 63 µm)	**0,40**	0,37						
sables fins à grossiers (63 à 200 µm)	0,39	0,57	0,37	0,30				
Sables fins (50 à 200 µm)	0,45	**0,63**	**0,51**	**0,37**				
Matière organique							**0,52**	0,36
Calcaire ($CaCO_3$) total		-0,31		0,37			-0,37	-0,40
pH acide								0,53
pH basique		0,32	**0,54**				-0,77	0,49
Silicium (Si) libre								
Aluminium (Al) libre	0,30	**0,42**					**0,65**	**0,63**
Fer (Fe) libre		0,33		**0,37**			0,35	
Aluminium (Al)	-0,44	-0,58	-0,34					
Calcium (Ca)							-0,45	**-0,66**
Fer (Fe)							0,30	
Potassium (K)	**-0,56**	**-0,71**	-0,48					0,30
Magnésium (Mg)							-0,32	-0,45
Manganèse (Mn)	0,48	**0,44**	0,42					
Sodium (Na)	-0,56	-0,40	-0,30	**-0,39**				
Silicium (Si)				-0,36			-0,37	
Phosphore (P_2O_5)								
Chlorures		0,34					-0,33	
Sulfures							-0,60	-0,90
Fraction argileuse (phyllosilicates)		**-0,44**						0,41
Quartz		0,45						0,35
Feldspaths							-0,42	-0,64
Amphiboles								
Chlorites			-0,36				0,41	0,55
Muscovite	-0,32	-0,54	-0,47				0,38	0,53
carbonates			0,60					
Talc	0,95	0,95	0,69					
Calc								
biotite			0,39					
antigorite								
vermiculite			-0,48	0,67				
paragonite			0,53	0,33				
andradite								
sillimanite								
sphène			-0,49	0,39				
ilménite								
lizardite								
montmorillonite								
spinel								
dickite							-0,60	-0,60

Légende	**X < 0,3 ou < -0,3**	**+ 0,3 ≤ X < + 0,5**		**X = ou ≥ + 0,5**
	pas de matériau disponible ou pas mesuré ou pas de résultat d'analyse significatif	**- 0,3 ≤ X < - 0,5**		**X = ou ≥ - 0,5**
	Chiffre en gras : p < 0,05, pas en gras : p > 0,05			

Influence de la concentration totale

L'analyse du tableau montre des corrélations positives significatives tant pour les sites à historique minier à l'exception du site S-5 qu'à historique industriel en prenant en compte l'ensemble des types de sols (zones de pelouse, zones de potagers, zones de matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais)[83].

Elles sont pour le plomb, supérieures à 0,9 ($p<0,05$), et même de l'ordre de 0,99 ($p<0,05$) pour les bioaccessibilités gastriques des sites S-1 et S-2 (historique minier) et S-4 (historique industriel), à l'exception du cas de la bioaccessibilité gastro-intestinale avec des valeurs plus faibles, de 0,6 ($p<0,05$) pour le site S-2 (historique minier) et 0,8 ($p<0,05$) pour le site S-4 (historique industriel). Le site S-5 (historique minier) montre également pour le plomb des valeurs plus faibles (0,8 et 0,4 respectivement pour la bioaccessibilité gastrique et gastro-intestinale, avec $p<0,05$). Cependant concernant ce résultat du site S-5, une hypothèse émise est la grande variabilité des concentrations (cf. Tableau 14). En effet, en écrêtant la gamme de concentrations aux concentrations très élevées, les coefficients de corrélation sont significativement plus élevés et avec des valeurs du paramètre $p<0,05$ (cf. Annexe 3 avec des tableaux avec les coefficients de Pearson et Spearman, et des figures avec des droites de régression linéaires).

Pour rappel des Tableau 16 et Tableau 17 et des Figure 28 et Figure 29, indiquant plus particulièrement dans le cas du plomb des gammes de concentrations très élevées entre 14 210 et 59 460 mg/kg et des bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales respectivement comprises entre 20 % et 65 %, et entre 2 % et 24 %, donc parmi les gammes les plus basses mesurées, il apparait que les valeurs moyennes de bioaccessibilité gastriques et gastro-intestinales des sols fortement contaminés en plomb sont significativement plus faibles comparé aux sols plus faiblement contaminés.

Au regard de la littérature, mais dont très peu de publications portent sur des études avec des sols très fortement contaminés, il est à mentionner celles de :

- Denys *et al*., (2007) qui ont testé le sol d'un site minier ayant une concentration en Pb de 77 007 mg/kg et mesuré une bioaccessibilité de 50±7 %. Ce sol avait une forte teneur en cérusite[84], forme carbonatée du Pb hautement bioaccessible ;
- Schröder *et al*. (2004) indiquant dans le cas de sols miniers une faible bioaccessibilité due à la présence de formes de Pb très peu solubles telles que les sulfures, les phosphates[85] et les sulfates ;
- Caboche (2009) ayant testé la bioaccessibilité de 5 sols ayant une concentration en Pb supérieure à 30 000 mg/kg et rapporté des bioaccessibilités variant de 10 à 70% avec sur les 5 sols, 3 dont la bioaccessibilité est inférieure à 40 % ;
- Lévêque (2014), rapporte que les sols ayant une forte concentration en Pb, de l'ordre de 40 000 mg/kg présentent les valeurs de bioaccessibilité les plus basses. Les autres sols dont la concentration varie entre 293,5 et 1 145 mg/kg présentent des valeurs de bioaccessibilité plus importantes. Les résultats de l'analyse de variance ont permis de différencier la bioaccessibilité des sols à forte concentration en Pb (>30 000 mg/kg) et celle des sols à plus faible concentration (<2 000 mg/kg). La valeur moyenne de bioaccessibilité des sols fortement concentrés ($n=4$) en Pb est significativement plus faible comparé aux sols faiblement concentrés $n=8$) ($p<0,05$).

Influence de la taille des particules

L'analyse du tableau en prenant en compte l'ensemble des types de sols (zones de pelouse, zones de potagers, zones de matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais)[86], montre des corrélations négatives de l'ordre de 0,5 ($p<0,05$) pour les fractions les plus faibles que sont les argiles (site S-2 à historique minier) et les limons (également site S-2).

[83] Il sera cependant émis des commentaires complémentaires ci-après concernant des sols avec des concentrations significatives supérieures notamment en plomb mesurées dans les sols avec une part majeure de matériaux issus de l'extraction et du traitement de minerais.

[84] espèce minérale composée de carbonate naturel de plomb de formule ($PbCO_3$)

[85] L'influence des phosphates est reprise par la suite.

[86] Pour rappel de la section 4.3.4, les échantillons étudiés des sites S-4 et S-5 n'ont pas fait l'objet d'analyses granulométriques en l'absence de quantité de matériau suffisante en date de la présente étude. A titre informatif des résultats semi-quantitatifs de la fraction argileuse sont évalués par le biais des analyses DRX pour le site S-4 (historique industriel).

Ces résultats sont également en cohérence avec les fractions argileuses (phyllosilicates) mesurées semi-quantitativement par DRX qui montrent notamment une corrélation négative de -0,4 avec $p<0,05$ dans le cas du site S-1 et la bioaccessibilité gastro-intestinale.

La littérature, pour le plomb, parmi les différents paramètres physico-chimiques du sol cités comme influençant sa mobilité et potentiellement sa bioaccessibilité, mentionne notamment la texture du sol (surtout la teneur en argile) (Alloway, 1995 ; Ruby *et al.*, 1999 ; Rieuwerts *et al.*, 2000). De nombreux travaux mettent clairement en évidence le rôle important de la fraction argileuse sur l'adsorption du plomb dans les sols (Das *et al.*, 1993 ; Li et Li, 2000).

Ainsi, l'influence de la teneur en argile, a également été mise en évidence par plusieurs auteurs (Ruby *et al*., 1999), et notamment sur des sols contaminés par le plomb, soit par le biais de travaux sur la taille des particules de sols (Caboche 2009, Pelfrêne (2016), Lévêque (2014) ou sur la taille des particules métalliques (Uzu *et al*, 2011). Ils expliquent leurs résultats notamment par une capacité de fixation des métaux plus forte du fait de la finesse des particules (surfaces d'absorption plus élevées, nature des constituants…).

Matière organique

Pour le plomb, seul le site S-4 (historique industriel) présente des corrélations positives de l'ordre de 0,5 dans le cas de la bioaccessibilité gastrique (mais avec des $p>0,05$) ; les valeurs des corrélations étant par ailleurs encore plus faibles (<0,2) pour les sites S-1 et S-2.

Il est à souligner particulièrement pour le plomb, que la littérature mentionne en fonction des études, des fortes corrélations qui mettent clairement en évidence le rôle important de la matière organique sur l'adsorption du plomb dans les sols (Poggio *et al*., 2009 ; (Das *et al*., 1993 ; Li et Li, 2000) ou l'absence de forte corrélation (Wang *et al*., 2003 ; Caboche J., 2009). Pelfrêne (2016) dans son étude mentionne que les sols urbains et boisés étudiés sont caractérisés par de fortes teneurs en matière organique et carbonates et montrent une bioaccessibilité de Pb plus importante que dans les sols agricoles. Les résultats de ses expérimentations suggèrent que Pb est lié à d'autres constituants du sol que la matière organique (e.g. carbonates, oxydes de Fe/Mn) qui sont labiles au regard du test UBM.

Quant à Tang *et al*. (2008), Saminathan *et al*. (2010), leurs études ont mis en évidence une forte bioaccessibilité de Pb dans des sols présentant des teneurs faibles en matière organique.

Il est à noter que le Pb complexé avec la matière organique passe plus difficilement les barrières biologiques car les molécules sont plus grosses.

En rappel de la section 3.2.6, parmi les auteurs ayant proposé des modèles de prédiction de la bioaccessibilité à partir de paramètres physico-chimiques notamment pour le plomb et la bioaccessibilité gastrique, la teneur en matière organique est présente avec d'autres paramètres.

Calcaire ($CaCO_3$) total

Pour le plomb, des corrélations positives faibles sont observées pour le site S-2, au maximum de 0,37 ($p>0,05$) pour la bioaccessibilité gastro-intestinale. Des corrélations du même ordre sont également observées pour le site S-4 (historique industriel), mais négatives, de même que pour le site S-1 pour la bioaccessibilité gastro-intestinale.

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, la teneur moyenne en $CaCO_3$ du site S-2 est de 107 g/kg, plus élevée que dans les autres sites avec des moyennes au maximum de 37 mg/kg.

En termes de données bibliographiques, les concentrations en carbonates sont connues pour augmenter la bioaccessibilité du Pb. Ainsi notamment, Denys *et al*. (2007) ont montré que le Pb contenu dans les sols carbonatés est hautement bioaccessible. Dans les sols fortement carbonatés, il a été montré des associations fortes entre Pb et les carbonates rendant Pb fortement bioaccessible au niveau de l'environnement très acide de l'estomac (Denys *et al*., 2007). A noter également en termes d'hypothèses des réactions d'échanges ioniques provoquant le remplacement du calcium et potassium par le Pb (Bittel et Miller, 1974). Des formes carbonatées du Pb type cérusite ($PbCO_3$) sont ainsi formées. Les conditions de pH très faibles entretenues lors de la phase gastrique du test de bioaccessibilité augmentent fortement la dissolution de ces formes de Pb et donc sa bioaccessibilité (Denys *et al*., 2007 ; Bannon *et al*., 2009). Cependant d'autres études comme celle de Lévêque (2014) indiquent une relativement faible corrélation entre la bioaccessibilité du Pb et $CaCO_3$, l'auteur soulignant cependant que le faible nombre d'échantillons analysés (11) pourrait inciter à la prudence pour tirer des conclusions robustes. Il est à souligner que d'autres minéraux peuvent jouer un rôle significatif dans la bioaccessibilité de Pb.

En outre, en ce qui concerne le plomb, Pelfrêne (2016) mentionne le $CaCO_3$ dans certaines des relations proposées entre bioaccessibilité et paramètres du sol (cf. section 3.2.6).

Si, Al, Fe libres

L'analyse du tableau montre pour :

- Si libre, aucune corrélation supérieure à 0,3 ;
- Al libre, des corrélations positives pour le site S-1 au maximum de 0,42 (avec $p<0,05$) pour la bioaccessibilité gastro-intestinale, et pour le site S-4 de l'ordre de 0,6 (avec $p<0,05$) ;
- Fe libre, des corrélations positives comprises entre 0,3 et 0,37 (dans ce dernier cas avec $p<0,05$) pour les bioaccessibilités gastro-intestinales des sites S-1 et S-2, pour le site S-4, une corrélation positive de l'ordre de 0,35 ($p>0,05$).

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, les concentrations de ces différents éléments, ne sont pas significativement différentes d'un site à l'autre, pour Si libre des moyennes de l'ordre de 0,1 g/100 g, pour Al libre des moyennes de l'ordre de 0,20 g/100 g et pour Fe libre de l'ordre de 1,5 g/100 g.

L'influence de ces ions sur la bioaccessibilité est, par ailleurs, très peu traitée dans la littérature de façon spécifique ou sinon prise en compte avec d'autres paramètres.

Ainsi, d'une manière générale, il est notamment mentionné que la variation de la distribution des ETM au sein des phases porteuses du sol dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques : pH, teneur et nature de la matière organique, concentration en colloïdes inorganiques, oxydes de fer, manganèse, aluminium. Dans la phase aqueuse du sol, les ETM sont sous forme libres, complexés aves des ligands inorganiques (hydroxyde ou chlorure) ou des molécules organiques (Shahid *et al*., 2012 ; Schreck *et al*., 2011). La spéciation d'un élément en phase aqueuse (solution du sol en particulier) est fortement contrôlée par le pH et le potentiel redox, ainsi que par le type et la concentration des différents agents complexant dans la solution (Shahid *et al*., 2013).

Phosphore assimilable (P_2O_5)

Pour le plomb, il n'apparaît aucune corrélation supérieure à 0,3.

Il est à souligner (cf. Tableau 16 et Tableau 17) que les concentrations en P_2O_5 sont relativement faibles, dans les mêmes gammes de valeurs, comprises entre 0,24 g/100 g (Site S-1) et 0,36 g/100 g (Site S-2) avec 0,33 g/100 g pour le site S-4.

La littérature relate très peu d'éléments spécifiques précis sur l'influence sur la bioaccessibilité de P_2O_5 pour le Pb.

Sulfures

Pour le plomb, également seul le site S-4 montre des coefficients de corrélation négatifs supérieurs à -0,3, au maximum de -0,9 pour la bioaccessibilité gastro-intestinale (mais $p>0,05$).

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, les teneurs en sulfures ne sont pas significativement différentes pour les différents sites étudiés en termes de valeurs moyennes, les bornes Min Max du site S-4 étant par ailleurs plus faibles. La disparité intra-site des concentrations pouvant peut-être expliquer les résultats des corrélations.

Pour rappel de la bibliographie, il a été montré notamment que, dans les sols, le plomb lié aux carbonates et aux oxydes de Fe/Mn peut être dissout dans les conditions gastro-intestinales (Ruby *et al*., 1999 ; Hettiarachchi et Pierzynski, 2004 ; Marschner *et al*., 2006 ; Basso et Enzweiler, 2007 ; Lamb *et al*., 2009), tandis que les plus faibles valeurs de bioaccessibilité du Pb sont attribuées à la présence de complexes minéraux plus stables tels que des sulfates, phosphates ou sulfures de Pb (Davis *et al*., 1993 ; Ruby *et al*., 1999 ; Porter *et al*., 2004).

Chlorures

Pour le plomb, également seul le site S-4 montre des coefficients de corrélation négatifs, de l'ordre de -0,3 (mais $p>0,05$).

En rappel des Tableau 16 et Tableau 17, les teneurs en chlorures sont similaires pour les différents sites étudiés, de l'ordre de 0,01 g/kg.

La littérature relate très peu d'éléments spécifiques précis sur l'influence sur la bioaccessibilité des chlorures pour le Pb.

pH

Les sols présentant des pH acides, neutres ou basiques (cf. Tableau 16 et Tableau 17), l'étude de corrélation a été réalisée en prenant d'une part des sols avec des pH inférieurs à 7 et d'autre part, supérieurs à 7.

Pour le plomb, il apparaît dans le cas de :

- pH acides, uniquement une corrélation positive supérieure à 0,5 pour la bioaccessibilité gastro-intestinale pour le site S-4 à historique minier (mais avec p>0,05) ;
- pH basiques, des corrélations généralement positives avec la valeur maximale de 0,5 pour le site S-2 à historique minier, la seule avec une valeur du paramètre « p » <0,05, et une corrélation négative maximale de -0,7 (mais avec p>0,05) pour la bioaccessibilité gastrique pour le site S-4 à historique industriel.

Dans diverses études (Bourrelier *et al*., 1998 ; Shahid *et al*., 2012 ; Lothenbach *et al*., 1999 ; Davranche et Bollinger, 2000 ; Violante *et al*., 2003 ; Abollino *et al*., 2006 ; Pelfrêne, 2012), il a été établi que le pH représente, en effet, l'un des paramètres majeurs gouvernant la distribution de Pb dans les sols. Et notamment quand le pH diminue d'une unité, la concentration des cations métalliques peut augmenter d'un facteur 2 dans la solution de sol (Sanders *et al*., 1986).

Cependant d'autres études, telle celle de Lévêque (2014) et plus particulièrement en ce qui concerne le Pb, pour certains sols, n'ont pas mis en évidence de corrélation significative.

Phases minérale (mesures DRX)

Fraction argileuse (phyllosilicates)

L'analyse du tableau montre pour le plomb, également une corrélation négative mais uniquement pour le site S-1 et la bioaccessibilité gastro-intestinale de -0,44 (p<0,05), quant au site S-4, il présente une corrélation positive pour la bioaccessibilité gastro-intestinale de 0,4 (p>0,05).

Il est à souligner globalement la cohérence de ces résultats avec des corrélations négatives avec ceux présentés précédemment avec l'influence de la taille de particules et particulièrement les argiles.

Autres minéraux

Seuls sont commentés quelques cas avec des coefficients élevés, montrant la cohérence avec les résultats des coefficients de corrélation obtenus par ailleurs avec d'autres éléments chimiques.

Les carbonates montrent des corrélations positives significatives de 0,6 (p>0,05) pour le site S-2 avec la bioaccessibilité gastrique.

Le talc indique des corrélations positives pour le plomb également pour les sites S-1 et S-2 (dans ce cas uniquement en ce qui concerne la bioaccessibilité gastrique), respectivement au maximum de 0,9 et 0,7 (p>0,05) pour les bioaccessibilités gastriques.

Phases d'extractions séquentielles

Le tableau suivant présente une synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et phases d'extractions séquentielles.

Ici, sont commentés plus particulièrement les cas avec des coefficients avec des valeurs supérieures à 0,5 et une valeur du paramètre p inférieure à 0,05 reflétant le degré de corrélation significative[87].

L'analyse du tableau montre pour le plomb, des corrélations positives de l'ordre de 0,8 (et p< 0,05) qui sont observées pour les fractions « Echangeable » et « Acido-soluble », pour les deux sites et la bioaccessibilité gastro-intestinale. Quant aux oxydes de Fe, dans le cas du site 1, à la fraction « Oxydes Fe cristallins » est associée une corrélation positive de 0,7 (p<0,05), et pour le site S-2, une corrélation positive de 0,8 (p<0,05) pour la fraction « Oxydes de Fe amorphes ».

[87] Pour rappel, les analyses d'extraction séquentielle n'ont été réalisées que sur 24 sols issues de 3 sites miniers.

Tableau 33 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales et phases d'extractions séquentielles pour le Pb

	COEFFICIENTS DE PEARSON OU DE SPEARMAN			
	Site à historique minier			
	SITE 1		SITE 2	
	B.G.	B.G.-I.	B.G.	B.G.-I.
Soluble	0,20	-0,54	0,36	-0,77
Echangeable	-0,21	**0,86**	-0,21	**0,79**
Acido-soluble	-0,29	**0,93**	-0,29	**0,86**
Oxyides Mn	-0,46	0,40	0,21	**0,71**
Oxydes Fe amorphes	0,61	-0,21	**0,87**	**-0,75**
Oxydes Fe cristallins	-0,36	**0,71**	0,20	0,37
Matières organique	-0,10	0,36	-0,09	0,52
Sulfures	0,17	-0,70	0,29	-0,46
Résidus	0,51	-0,59	0,20	-0,43
Légende	X < 0,3 ou X > -0,3	+ 0,3 ≤ X < + 0,5	X = ou ≥ + 0,5	
	résultat d'analyse <LQ	- 0,3 ≤ X < - 0,5	X = ou ≥ - 0,5	
	Chiffre en gras : p < 0,05, pas en gras : p > 0,05			

7.1.4 Conclusions

Les valeurs de bioaccessibilité sont très variables d'un sol à l'autre ou encore d'un site à un autre et dépendent des métaux/métalloïdes, des paramètres physico-chimiques du sol et de leur concentration totale et cela de manière variable.

Il apparaît une grande complexité des phénomènes impliqués.

Des influences des paramètres physico-chimiques du sol, déjà mises en évidence dans la littérature, ont également été observées dans certains cas dans la présente étude, comme synthétisé dans le tableau suivant sur la base du Tableau 1 en section 3.2.5.

Les interprétations actuelles des distributions de l'As, du Cd et du Pb sur les différentes phases porteuses (minérales, organiques) du sol et les variations de bioaccessibilités des échantillons étudiés montrent principalement que les bioaccessibilités sont nettement plus faibles dans le cas de l'As qui est présent dans les sols et préférentiellement extrait lors de la phase caractéristique de la fraction « Oxydes de Fe amorphes », conformément à la littérature.

Tableau 34 : Synthèse des corrélations entre bioaccessibilité gastriques et gastro-intestinales et paramètres physico-chimiques pour des métaux/métalloïdes dont l'As, le Cd et le Pb

	Influence		
	Faible	**Moyenne**	**Forte**
Forme géochimique			
Sulfures	×		**As**, **Cd**, **Pb**
Elémentaire (métal)	×		**As**, **Cd**, **Pb**
Sulfates		×	
Carbonates			**As**, **Cd**, × **Pb**
Oxydes	× *(Cr, Ni, Hg)*	*Pb, Pb*	**As**, **As**, × **Cd** *(As, Pb)*
Taille des particules			
Petite			**As**, **Cd**, × **Pb**
Grande	×		**As**, **Pb**
Chimie des sols			
pH acide		*Cd* ×	**As**, **Cd**, **Pb**
pH basique		*Cd, Pb*	**As**, **Cd**, × **Pb** *(Cd, Hg, Pb, Ni)*
Forte teneur en matière organique		*As, Pb*	**As**, **Cd**, × **Pb** *(Hg, Pb)*
Forte teneur en agents complexant (Fe, Mn, Si)		*Cd* × *(As)*	**As**, **Cd**, **Pb** **As**
Sol producteur de sulfures		× *(Cd, Hg, Pb, Ni)*	
P_2O_5		*Cd*	**As**, **As**, **Cd**
Chlorures		*As, Cd, Pb, Pb*	

Légende :	
(Données de la littérature)	
Données de l'étude avec coefficient de corrélation ≥ + 0,5	+ 0,3 ≤ X < + 0,5
Données de l'étude avec coefficient de corrélation ≥ - 0,5	- 0,3 ≤ X < - 0,5

7.2 Analyse en composantes principales

La figure suivante présente l'ACP conduite sur l'ensemble des données des sites S-1, S-2, S-3, S-4 (à l'exception actuellement des résultats complémentaires des phases des extractions séquentielles), réalisée avec une méthode qui estime les valeurs non renseignées à partir des corrélations observées dans les autres variables.

Elle montre la colinéarité entre les bioaccessibilités gastriques et les bioaccessibilités gastro-intestinales et les autres paramètres physico-chimiques, donnant des éléments assez pertinents mais avec des pourcentages d'explication assez faibles.

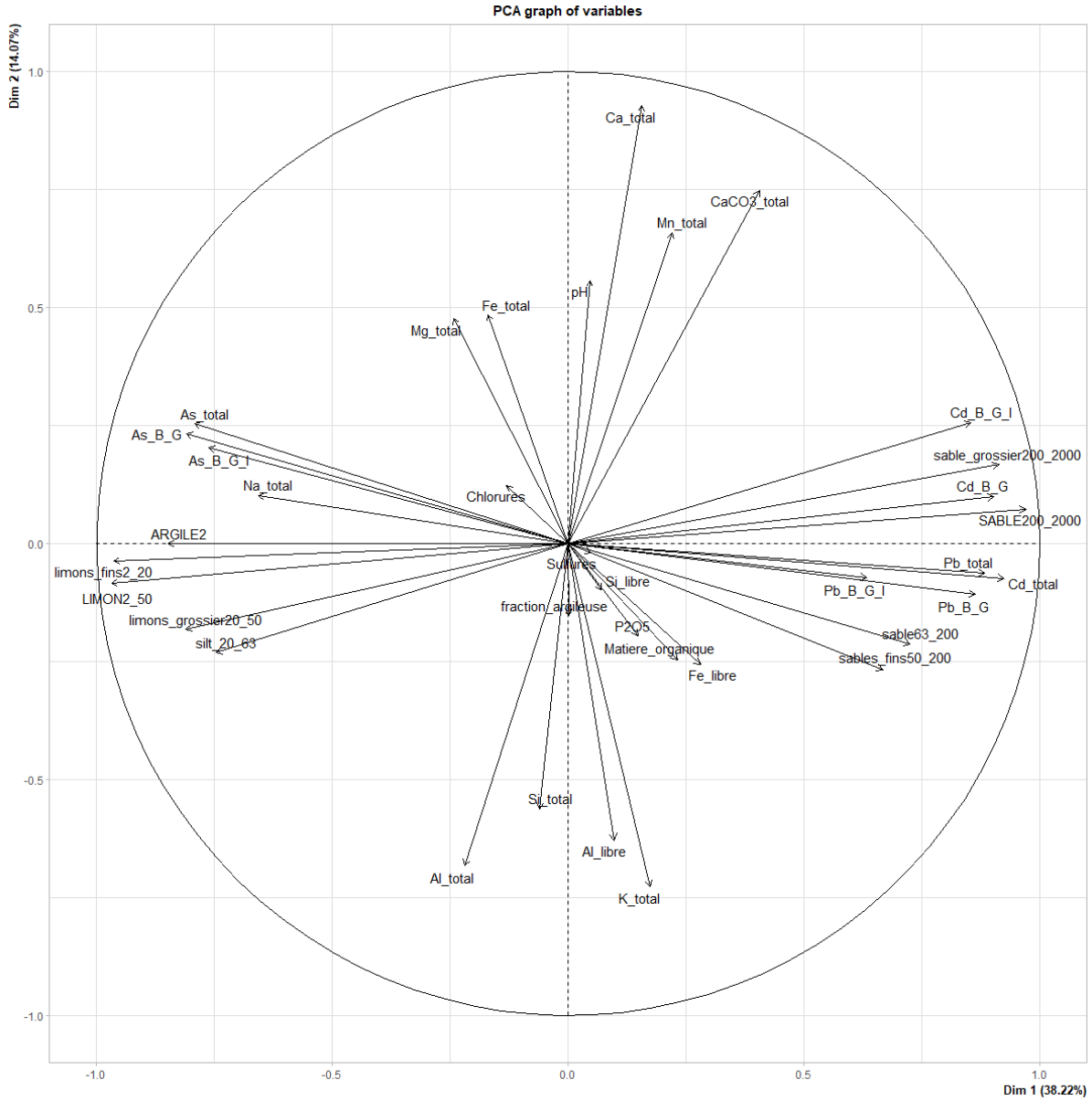


Figure 35 : ACP sur l'ensemble des échantillons

7.3 Modèles de prédiction des bioaccessibilités avec des paramètres physico-chimiques des sols

Les modèles de prédiction ont été abordés par la mise en œuvre de tests de régression linéaire simple et multiple, et également en testant des modèles issus de la littérature associant un ou plusieurs paramètres physico-chimiques (cf. section 3.2.6).

7.3.1 Régression linéaire simple

En préambule, en ce qui concerne la réalisation des régressions linéaires simples, il est rappelé que les résultats sont satisfaisants uniquement pour certains paramètres au regard des critères de qualité de la corrélation permettant de juger de la qualité de la corrélation. La valeur du coefficient de détermination R^2 dépend du nombre d'échantillon de sol utilisé ; et pour l'obtention d'une corrélation robuste entre deux paramètres, il importe que la corrélation soit obtenue pour une gamme de valeurs la plus étendue possible, c'est-à-dire une variation d'au moins de 70 à 80% de la gamme. De plus, ces valeurs doivent être correctement réparties sur la totalité de la droite de corrélation.

Ainsi, sont plus particulièrement présentés les résultats de régressions linéaires pour les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales et les concentrations totales en métaux/métalloïdes. Le rôle de la concentration totale est également mis en évidence à l'issue de la démarche de régression multiples, comme présenté dans la section suivante.

La figure suivante présente en exemple, quelques illustrations de droites de régression linéaire entre concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales et les concentrations totales en As, Cd, Pb pour l'ensemble des sites S-1, S-2, S-3, S-4, S-5[88] et également spécifiquement pour certains sites.

Une relation entre bioaccessibilité gastrique/bioaccessibilité gastro-intestinale et concentration totale du métal/métalloïdes dans les sols est observée, avec des R^2 élevés, et généralement supérieurs pour les bioaccessibilités gastriques.

Il est à souligner le cas du Pb, avec des valeurs de R^2 plus faible pour l'ensemble des échantillons, en raison particulièrement de gammes de concentration significativement plus élevées et notamment pour le site S-5, atteignant 60 000 mg/kg. Dans le cas de sites avec des concentrations plus basses, les R^2 sont significativement plus élevés.

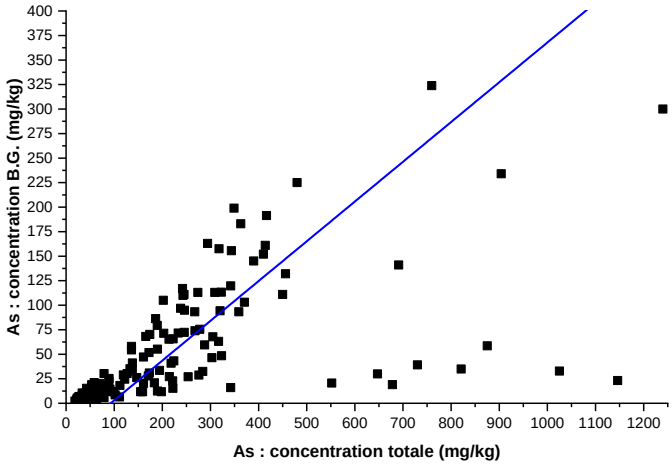
Il est à rappeler que la littérature relate également ces fortes relations linéaires entre bioaccessibilité (gastrique et gastro-intestinale) et les teneurs en As, Cd, Pb (notamment, Juhasz *et al*., 2007a ; Sarkar *et al*., 2007a ; Meunier et al., 2010 ; Roussel *et al*., 2010 ; Das *et al*., 2013 ; Xia, 2016 ; Pelfrêne, 2016).

[88] Il est à souligner que dans la section suivante 7.3.2, les échantillons du site S-5 ne sont pas pris en compte en l'absence d'analyse complémentaire de paramètres physico-chimiques.

Arsenic : Sites S-1, S-2, S-3, S-4, S-5

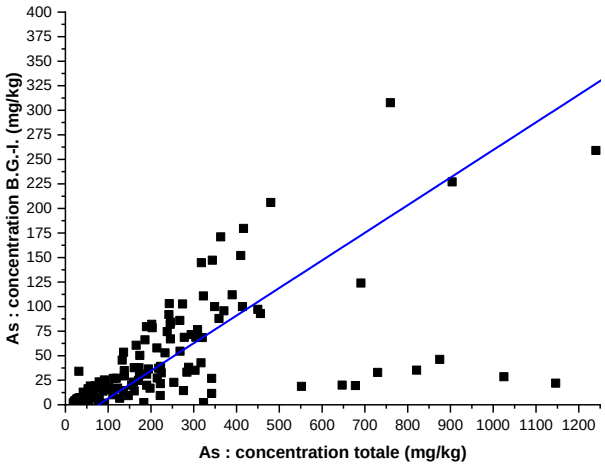
Bioaccessibilité gastrique

y = -37,542 + 0,405x
R^2 = 0,71



Bioaccessibilité gastro-intestinale

y = -21,617 + 0,281x
R^2 = 0,57

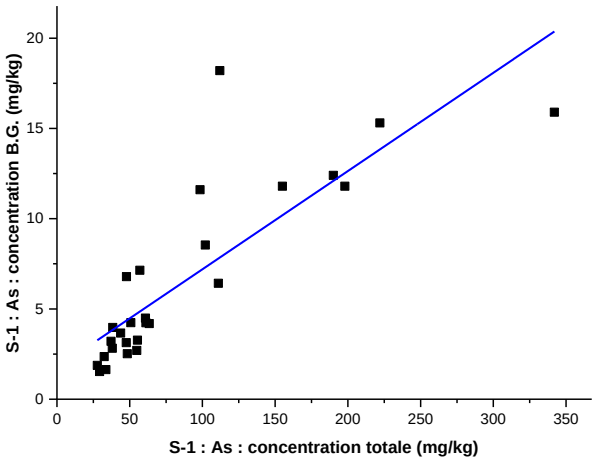


Rem. : les quelques échantillons avec des concentrations totales > 1 300 mg/kg ne sont pas présentés sur la figure

Arsenic : Site S-1

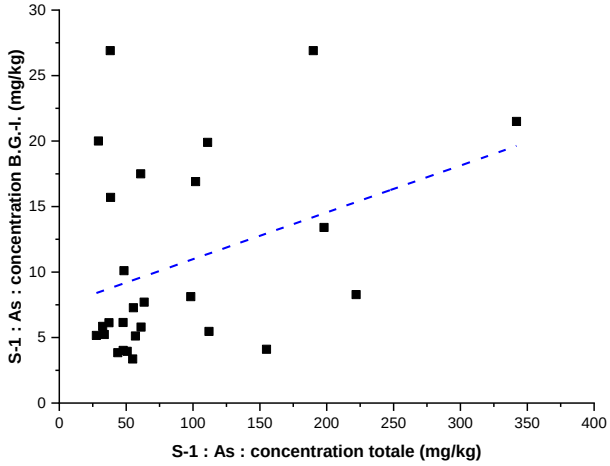
Bioaccessibilité gastrique

y = 1,752 + 0,054x
R^2 = 0,69



Bioaccessibilité gastro-intestinale

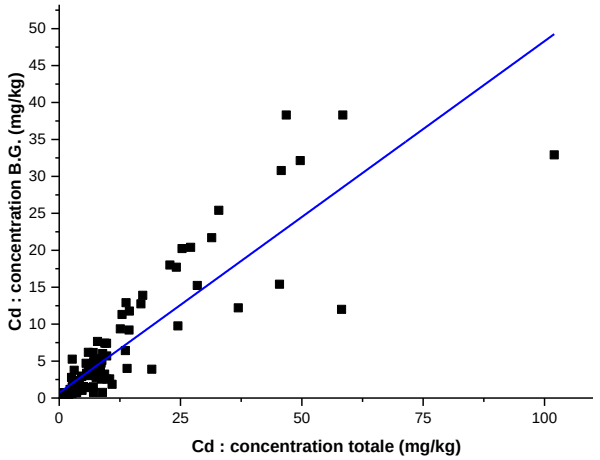
y = 7,408 + 0,036x
R^2 = 0,13



Cadmium : Sites S-1, S-2, S-4, S-5

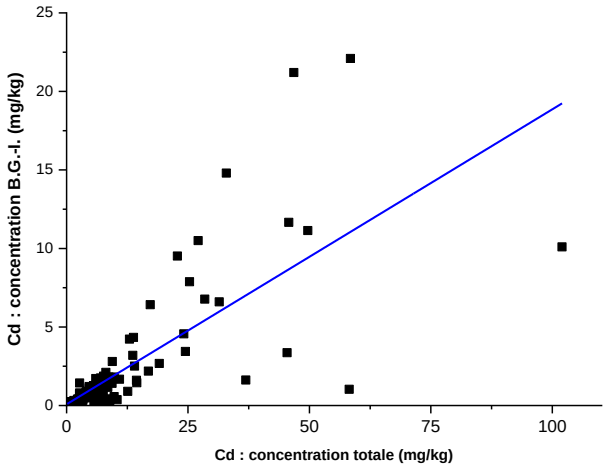
Bioaccessibilité gastrique

y = 0,710 + 0,476x
R^2 = 0,77



Bioaccessibilité gastro-intestinale

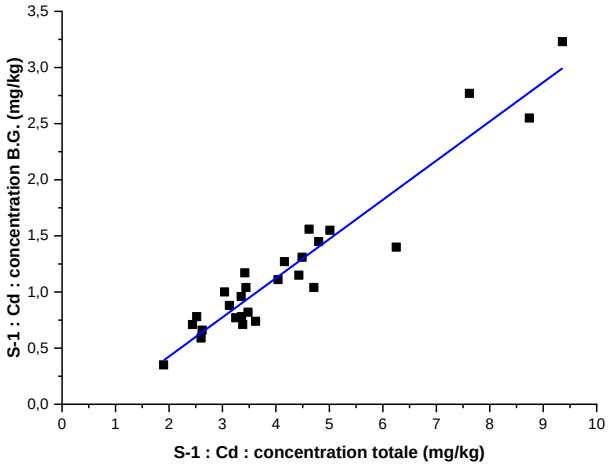
y = 0,079 + 0,188x
R^2 = 0,55



Cadmium : Site S-1

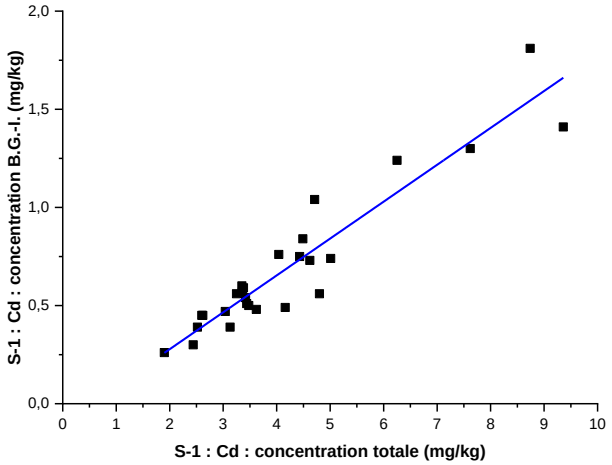
Bioaccessibilité gastrique

y = -2,272 + 0,359x
R^2 = 0,91



Bioaccessibilité gastro-intestinale

y = -0,098 + 0,188x
R^2 = 0,89

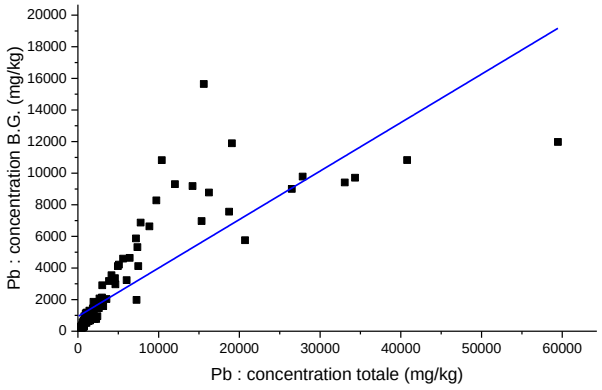


Plomb : Sites S-1, S-2, S-4, S-5

Bioaccessibilité gastrique

y = 931,85 + 0,306x

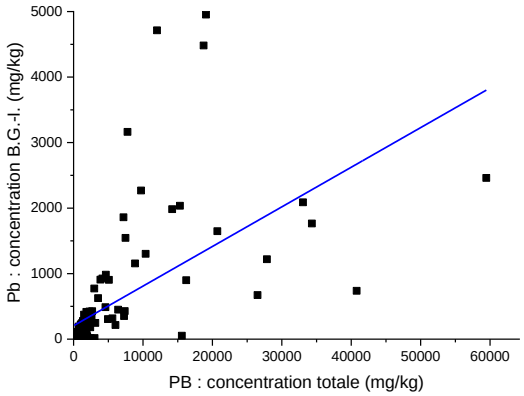
R^2 = 0,69



Bioaccessibilité gastro-intestinale

y = 204,84 + 0,060x

R^2 = 0,60

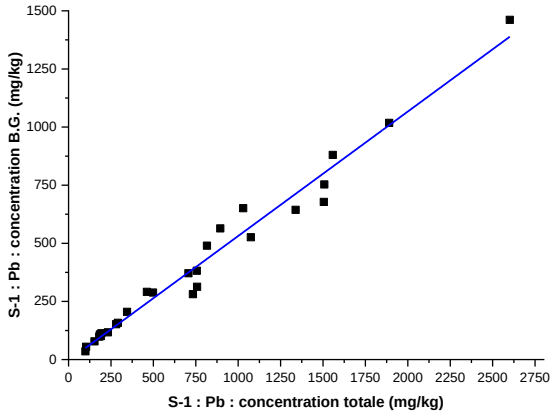


Plomb : Site S-1, zoom sur la gamme de concentrations en plomb total de 0 à 2 000 mg/kg

Bioaccessibilité gastrique

y = -3,723 + 0,535x

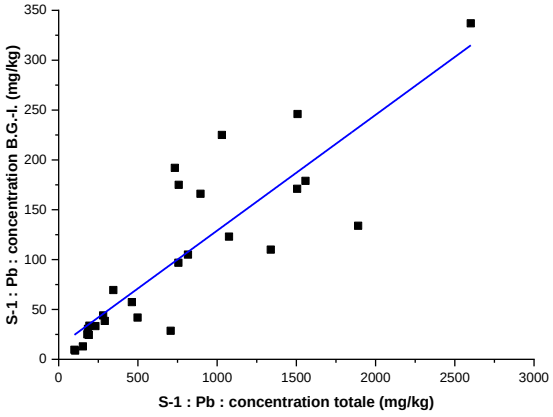
R^2 = 0,97



Bioaccessibilité gastro-intestinale

y = 13,021 + 0,116x

R^2 = 0,74

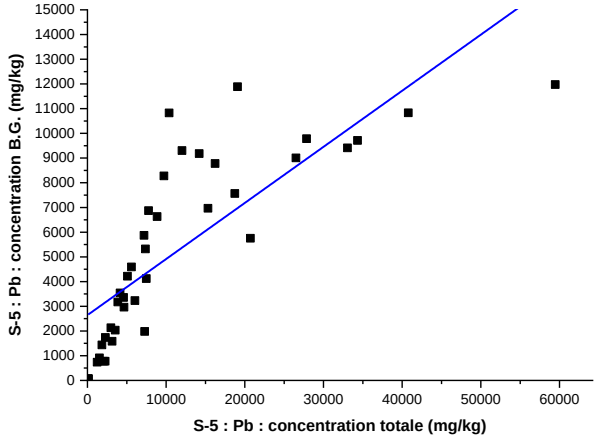


Plomb : Site S-5

Bioaccessibilité gastrique

y = 2642,99 + 0,227x

R^2 = 0,63



Bioaccessibilité gastro-intestinale

y = 815,19 + 0,039x

R^2 = 0,16

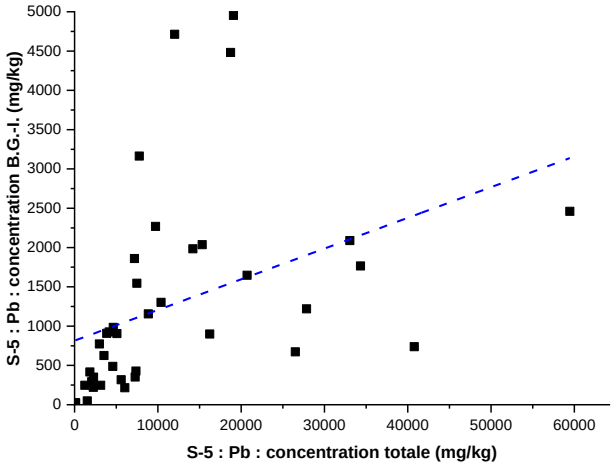


Figure 36 : Corrélations entre les concentrations bioaccessibles gastriques/gastro-intestinales et les concentrations totales mesurées dans les sols (mg/kg) pour As, Cd et Pb

7.3.2 Régression linéaire multiple

Des régressions multiples ont également été réalisées avec le logiciel de statistique R pour les données associées aux échantillons des sites S-1, S-2, S-3 et S-4[89].

Les variables corrélées ont été supprimées pour éviter les problèmes de colinéarité pour l'ensemble des modèles et de multi-colinéarités spécifiquement par modèle.

Dans un premier temps, l'ensemble des variables relatives aux paramètres physico-chimiques a été introduit dans le modèle de régression multiple conduisant à réduire le nombre d'échantillon considéré pour des problèmes de données manquantes[90].

Une autre démarche a consisté à supprimer les variables portant principalement les valeurs manquantes (analyses granulométriques en particulier)[91] afin de travailler sur un nombre plus important d'échantillons.

Le tableau suivant reprend les résultats obtenus à partir de la 2ème démarche, les résultats des analyses de régression étant proches pour les 2 méthodes, et pour privilégier un nombre d'échantillon plus important.

Pour le cas du plomb, pour la bioaccessibilité gastro-intestinale, les résultats n'étant pas satisfaisants statistiquement avec la seconde démarche, ceux de la première sont présentés.

Tableau 35 : Modèles de prédiction pour les sites S-1, S-2, S-3 et S-4

Equation issue de régression linéaire multiple	R^2	n
Arsenic		
As B.G. (mg/kg) ~ - 34,579*** + 0,526 As_{tot} (mg/kg)***	0,93	117
As B.G.-I. (mg/kg) ~ - 9,971 + 0,363 As_{tot} (mg/kg)***	0,73	117
Cadmium		
Cd B.G. (mg/kg) ~ 2,342* + 0,458 Cd_{tot} (mg/kg)*** + 0,032 $CaCO_{3\ tot}$ (g/kg)*** - 0,091 Fe_{libre} (g/kg)'.'	0,86	75
Cd B.G.-I. (mg/kg) ~ 0,035 + 0,166 Cd_{tot} (mg/kg)*** + 0,034 $CaCO_{3\ tot}$ (g/kg)*** - 0,128 Fe_{libre} (g/kg)*** + 9,590 Al_{libre} (g/100 g)**	0,85	74
Plomb		
Pb B.G. (mg/kg) ~ - 263,120*** + 0,945 Pb_{tot} (mg/kg)***	0,97	77
Pb B.G.-I. (mg/kg) ~ *- 28,793 + 0,078 Pb_{tot} (mg/kg)*** - 3,630 P_2O_5 (g/kg) + 1,078 Limon(2_50* µm) *(%)*	*0,46*	*51*
Légende : Code de significativité (p) : 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1 *Equation en italique : obtenue avec la première démarche décrite*		

A titre informatif, il est à noter que la mise en œuvre de la première démarche précitée a également conduit à d'autres équations[92] pour l'arsenic et le cadmium comportant d'autres paramètres physico-chimiques pour la bioaccessibilité gastrique :

- de l'arsenic : les teneurs en As total***, Fe total, K total, chlorures et matière organique, avec un R^2 de 0,93 (n=113) ;
- du cadmium : les teneurs en Cd total***, Fe total***, Si total, matière organique***, limon (2 à 50 µm)**, avec un R^2 de 0,92 (n=49).

Les résultats des analyses des modèles de régression (cf. Tableau 35 ci-dessus) montrent l'absence d'influence des paramètres physico-chimiques du sol dans le cas de l'arsenic pour la bioaccessibilité gastrique et la bioaccessibilité gastro-intestinale, et dans le cas du plomb pour la bioaccessibilité gastro-intestinale, seule la teneur en As total ou en Pb total intervenant. Ainsi, notamment pour l'As, 93% de

[89] Pour rappel, le site S-5 n'a pas fait l'objet d'analyses complémentaire en l'absence de quantité de matériau suffisante en date de la présente étude

[90] Pour rappel de la section 4.3.4, les échantillons étudiés des sites S-4 et S-5 n'ont pas fait l'objet d'analyses granulométriques en l'absence de quantité de matériau suffisante en date de la présente étude. Quelques autres échantillons n'ont également pas fait l'objet des analyses des sulfures.

[91] et également certains anions

[92] Avec le même code de significativité (p) que celui de la légende du Tableau 35

la variabilité de la bioaccessibilité gastrique est expliquée par la teneur en As total. Quant au cas du Cd, les principales variables gouvernant la bioaccessibilité gastrique sont les teneurs en $CaCO_3$ et Fe libre, et pour la bioaccessibilité gastro-intestinale, les teneurs en $CaCO_3$, Fe libre et Al libre.

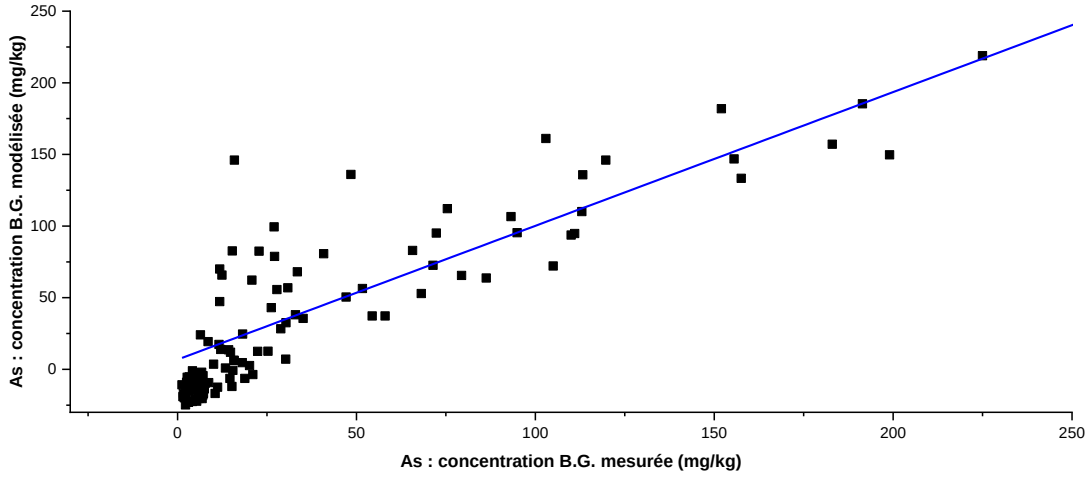
La figure suivante présente pour l'As, Cd, Pb, les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées versus les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales modélisées avec les équations du Tableau 35.

Cette illustration montre une bonne corrélation entre les valeurs de bioaccessibilité mesurées et prédites, avec des R^2 élevés, atteignant 0,97 pour la bioaccessibilité gastrique de l'As et celle du Pb, mais avec uniquement comme variable principale la concentration en As et Pb total, et de 0,85 pour le Cd (bioaccessibilité gastrique et bioaccessibilité gastro-intestinale). La prédiction est de moindre qualité pour la bioaccessibilité gastro-intestinale de l'As (R^2 de 0,73). Concernant le Cd, il est à souligner le cas particulier des échantillons avec de faibles concentrations en Cd total, comme par ailleurs également noté par Pelfrêne (2016) et commenté en section 7.3.3.2., ou pour le Pb, les échantillons avec des concentrations élevées en Pb total, comme également commenté en section 7.3.3.1, avec des sous-estimations ou surestimations.

Arsenic (Sites S-1, S-2, S-3, S-4)

Bioaccessibilité gastrique

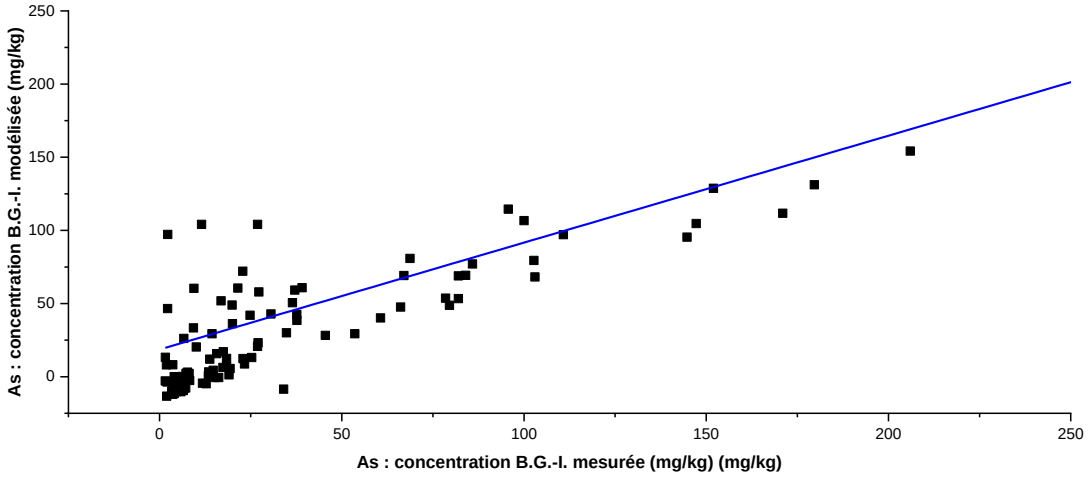
y = 6,779 + 0,934x
R^2 = 0,93



Rem. : des concentrations B.G. élevées ne sont pas présentées sur la figure

Bioaccessibilité gastro-intestinale

y = 18,593 + 0,731x
R^2 = 0,73

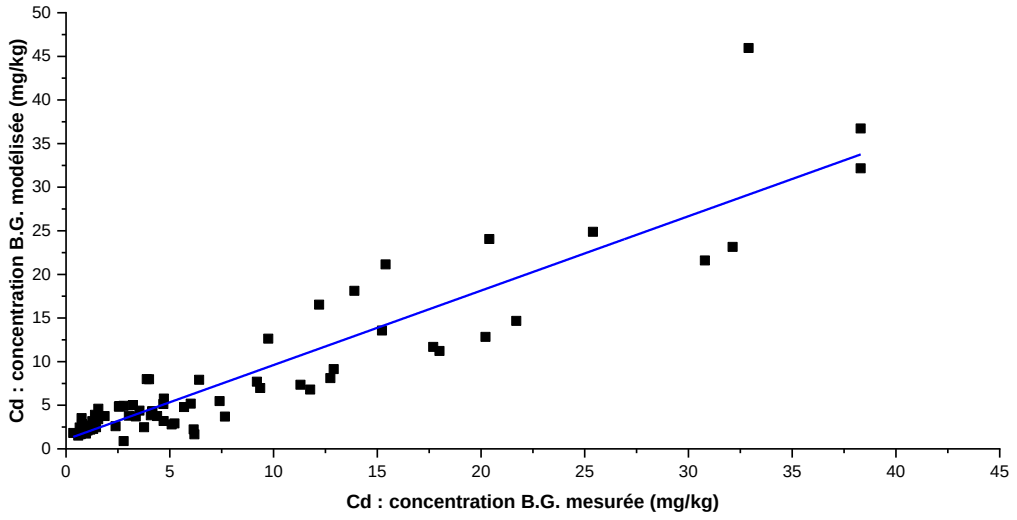


Rem. : des concentrations B.G.-I. élevées ne sont pas présentées sur la figure

Cadmium (Sites S-1, S-2, S-4)

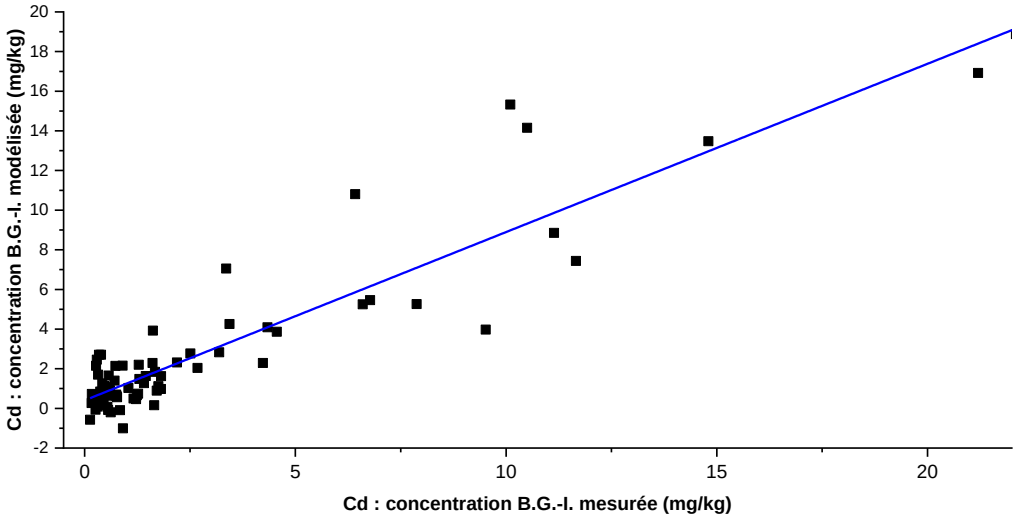
Bioaccessibilité gastrique

y = 1,075 + 0,853x
R^2 = 0,85



Bioaccessibilité gastro-intestinale

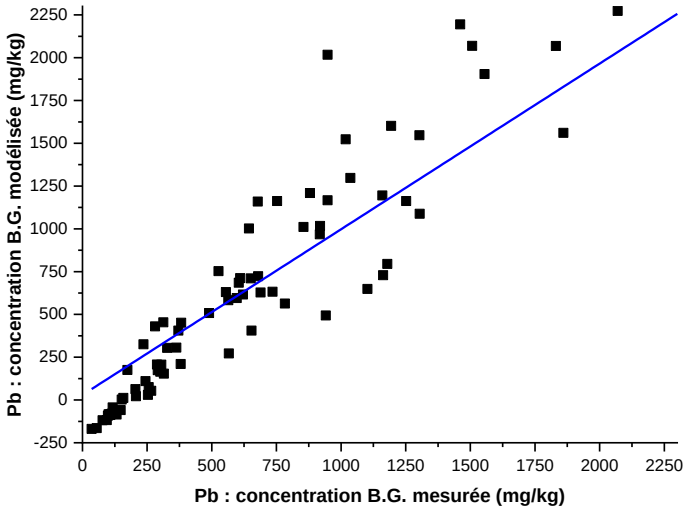
y = 0,408 + 0,849x
R^2 = 0,85



Plomb (Sites S-1, S-2, S-4)

Bioaccessibilité gastrique

y = 29,45 + 0,968x
R^2 = 0,97



Rem. : des concentrations B.G. élevées ne sont pas présentées sur la figure

Bioaccessibilité gastro-intestinale

y = 43,32 + 0,467x
R^2 = 0,46

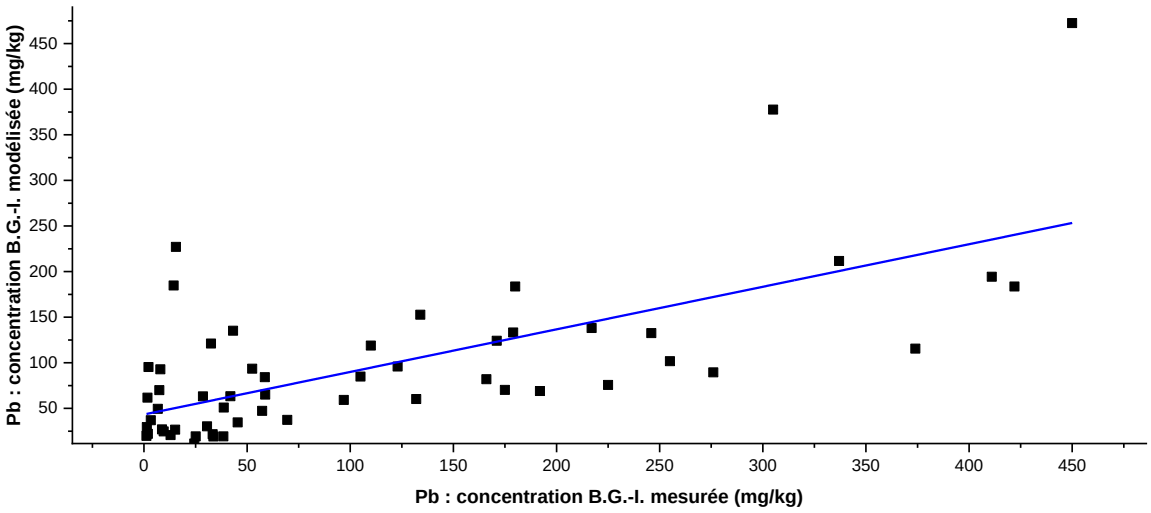


Figure 37 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées versus modélisées pour l'As, le Cd et le Pb

Il est envisagé de poursuivre la mise en œuvre de régressions linéaires multiples avec une autre méthode avec apprentissage de données, de type « machine learning » (random forest, gradient boosting), conduisant le cas échéant à l'élaboration de modèles de prédictions de la bioaccessibilité avec d'autres paramètres physico-chimiques du sol.

Les travaux de cette étude méritant d'être complétés par des mesures de spéciation par le biais d'extractions séquentielles, ces nouveaux résultats seront également intégrés.

7.3.3 Modèles de prédiction issus de la littérature

En section 3.2.6, ont été présentés certains modèles prédictifs des bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales issus de la littérature tenant compte de paramètres physico-chimiques des sols.

Les sections suivantes présentent les résultats des concentrations bioaccessibles modélisées sur la base d'équations issues de la littérature et ensuite sur la base de la mise en œuvre de régressions multiples avec les mêmes paramètres physico-chimiques.

Des exemples d'illustrations sont donnés dans les figures suivantes plus particulièrement pour des cas présentant de bonnes corrélations entre les valeurs de bioaccessibilités mesurées et modélisées.

7.3.3.1 Plomb

Modèles proposés dans Pelfrêne (2016)

Pour rappel de la section 3.2.6, dans l'étude de Pelfrêne (2016), l'élaboration et la validation du modèle sont issues de l'utilisation d'une importante base de données, 390 échantillons de sols agricoles sélectionnés dans la banque de terre du LGCgE-ISA Lille, un jeu de données qui a été séparé en deux, dont 280 échantillons pour l'élaboration du modèle, et 110 échantillons pour sa validation. Parmi ces échantillons, 8 classes ont été identifiées pour conduire la démarche.

Les gammes de concentrations des échantillons sont respectivement pour le cadmium de 0,9 à 15 mg/kg et pour le plomb, de 42 à 854 mg/kg. Quant aux gammes de concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales, elles sont respectivement pour le cadmium, de 0,4 à 13,6 mg/kg et de 0,1 à 5,5 mg/kg, et pour le plomb, respectivement de 13 à 568 mg/kg et de 2 à 172 mg/kg.

L'auteur souligne que les corrélations obtenues montrent que l'utilisation d'une importante base de données est nécessaire pour élaborer un modèle robuste prédictif de bioaccessibilité orale des métaux dans les sols étudiés (n=186 pour Cd, 233 pour Pb)[93]. Les résultats ont montré que :

- *« les équations sélectionnées lors de l'élaboration du modèle prédisent avec succès la bioaccessibilité du cadmium dans la phase gastrique et celle du plomb dans les phases G. et B.-I, avec des r^2_p supérieurs à 0,84, la prédiction du plomb dans la phase G. est la plus précise (r^2_p = 0,97), tandis que celle du cadmium dans la phase G.-I. est la moins précise (r^2_p = 0,62),*
- *globalement, les valeurs de bioaccessibilité prédites sont très proches de celles mesurées, excepté pour le cadmium dans la phase G.-I. où les valeurs prédites pour les faibles concentrations bioaccessibles (< 1 mg/kg) sont légèrement surestimées ;*
- *dans tous les cas, les indicateurs statistiques d'écart sont faibles, montrant la performance du modèle élaboré. »*

Les équations présentées en section 3.2.6. sont rappelées ci-après.

$$\text{Pb B.G. (mg/kg)} \sim 6{,}06 - 0{,}25\ CaCO_{3\,tot}\ (g/kg) - 0{,}42\ OM\ (g/kg) + 16{,}08\ P_2O_5\ (g/kg) - 0{,}88\ Al_{tot}\ (g/kg) + 0{,}67\ Pb_{tot}\ (mg/kg)$$

$$\text{Pb B.G.-I. (mg/kg)} \sim -5{,}12 + 17{,}07\ P_2O_5\ (g/kg) + 0{,}19\ Pb_{tot}\ (mg/kg)$$

La figure suivante présente pour les données des sites S-1, S-2[94], S-4, les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées versus les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales modélisées, ainsi que la droite de régression, montrant une bonne corrélation dans le cas de la bioaccessibilité gastrique avec un R^2 de 0,92 et significativement moindre pour la bioaccessibilité gastro-intestinale avec un R^2 de 0,42, comme observé sur la figure 27 avec le modèle de prédiction de cette étude présenté en section 7.3.2.

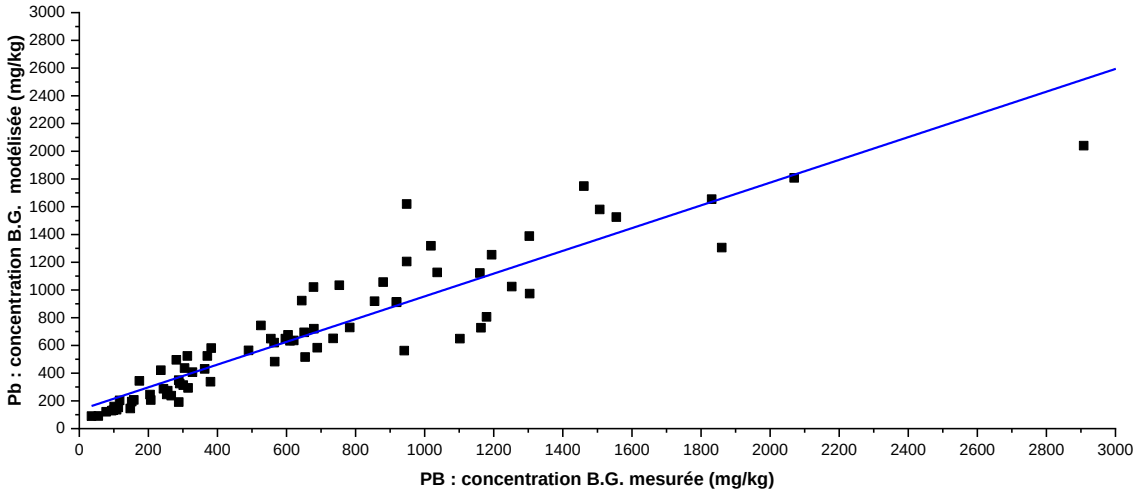
[93] Le zinc a également été étudié dans la publication, mais les bioaccessibilités du zinc n'ayant pas été mesurées dans les études réalisées par l'INERIS, les conclusions associées à ce métal ne sont pas reprises dans le présent document.

[94] Il est à noter que l'échantillon de sol avec une concentration en Pb total très élevée, de 15 641 mg/kg MS du site S-2 a été supprimé du jeu de données

Plomb : Sites S-1, S-2, S-4

Bioaccessibilité gastrique

y = 0,821x + 133,9
R^2 = 0,92



Rem. : des concentrations B.G. élevées ne sont pas présentées sur la figure

Bioaccessibilité gastro-intestinale

y = 1,069x + 142,7
R^2 = 0,42

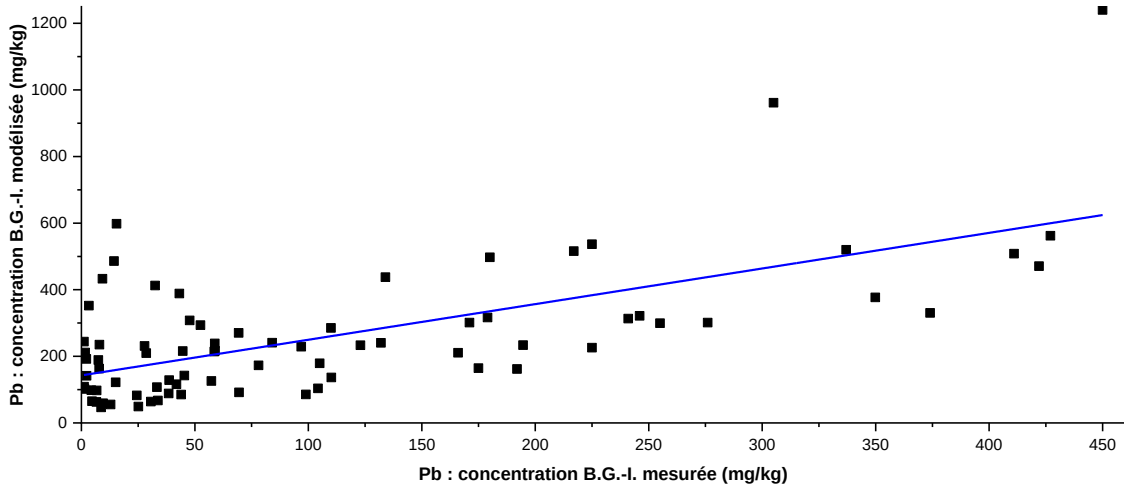


Figure 38 : Concentrations bioaccessibles gastriques du plomb mesurées versus modélisées pour les sites S-1, S-2, S-4

Plus spécifiquement par site, leur mise en œuvre est également illustrée sur les deux figures suivantes, montrant la comparaison des concentrations de bioaccessibilités gastriques et bioaccessibilités gastro-intestinales mesurées, dans les études de l'Ineris[95] et celles calculées avec les modèles proposés par Pelfrêne (2016).

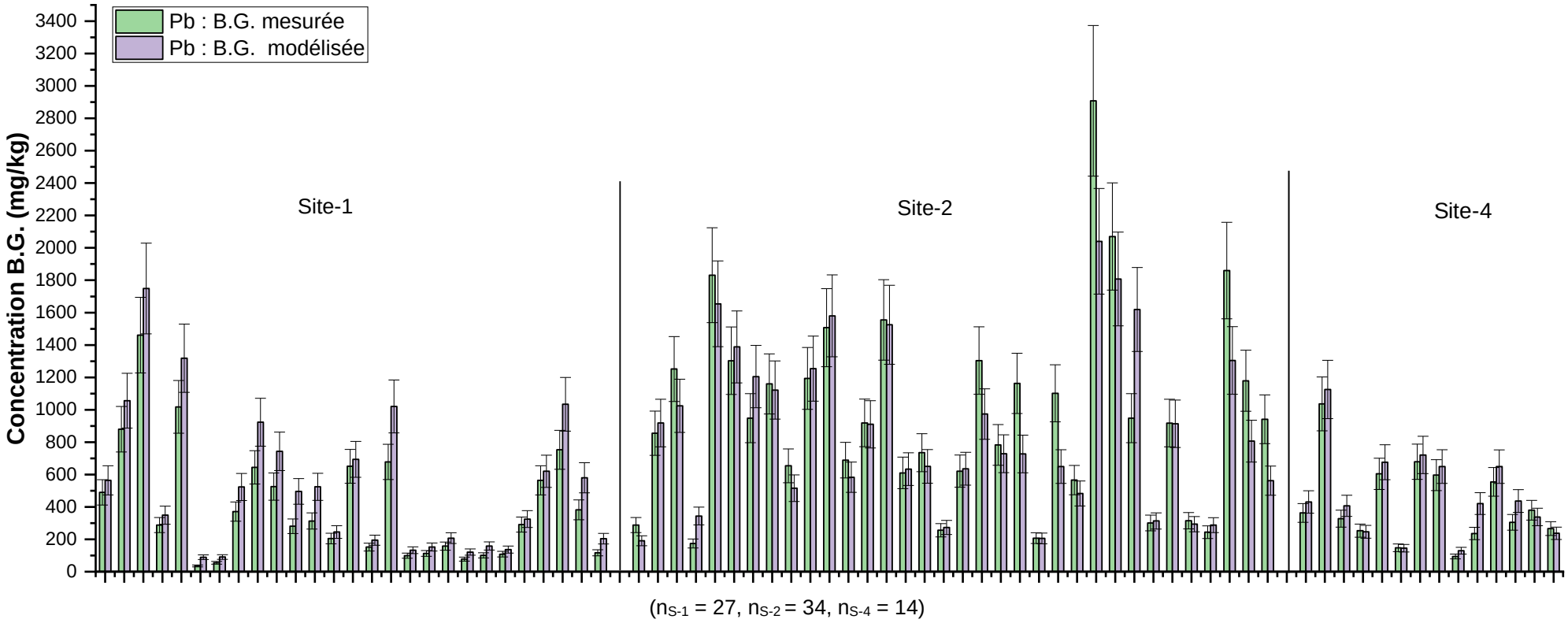
L'analyse de ces deux figures montre pour :

- la bioaccessibilité gastrique : globalement des concentrations bioaccessibles modélisées dans la gamme de celles mesurées pour les trois sites, à quelques exceptions près et notamment pour dans le cas du site S-2 pour les échantillons présentant des concentrations bioaccessibles élevées ;
- la bioaccessibilité gastro-intestinale : *a contrario* de la bioaccessibilité gastrique, généralement des concentrations bioaccessibles modélisées surestimant celles mesurées, et cela notamment pour les échantillons avec des faibles concentrations bioaccessibles gastro-intestinales mesurées, de l'ordre du mg/kg ou de la dizaine de mg/kg[96], associées généralement à des échantillons avec des concentrations totales en plomb élevées (supérieures à 1 000 mg/kg).

[95] Il est à noter que deux échantillons du site S-2 avec des concentrations de 4 643 mg/kg et 15 641 mg/kg n'ont pas été intégrés dans les figures.

[96] A souligner cependant également le cas pour un échantillon du site S-2 avec une concentration d'une cinquantaine de mg/kg.

Pb B.G. (mg/kg)	6,06 - 0,25 $CaCO_{3\ tot}$ (g/kg) - 0,42 OM (g/kg) + 16,08 P_2O_5 (g/kg) - 0,88 Al_{tot} (g/kg) + 0,67 Pb_{tot} (mg/kg)



Rem. : les échantillons avec des concentrations B.G. élevées ne sont pas présentés sur la figure.

Figure 39 : Concentrations bioaccessibles gastriques du plomb mesurées et modélisées (mg/kg) avec l'équation de Pelfrêne (2016) pour les sites S-1, S-2, S-4

Pb B.G.-I. (mg/kg)	- 5,12 + 17,07 P_2O_5 (g/kg) + 0,19 Pb_{tot} (mg/kg)

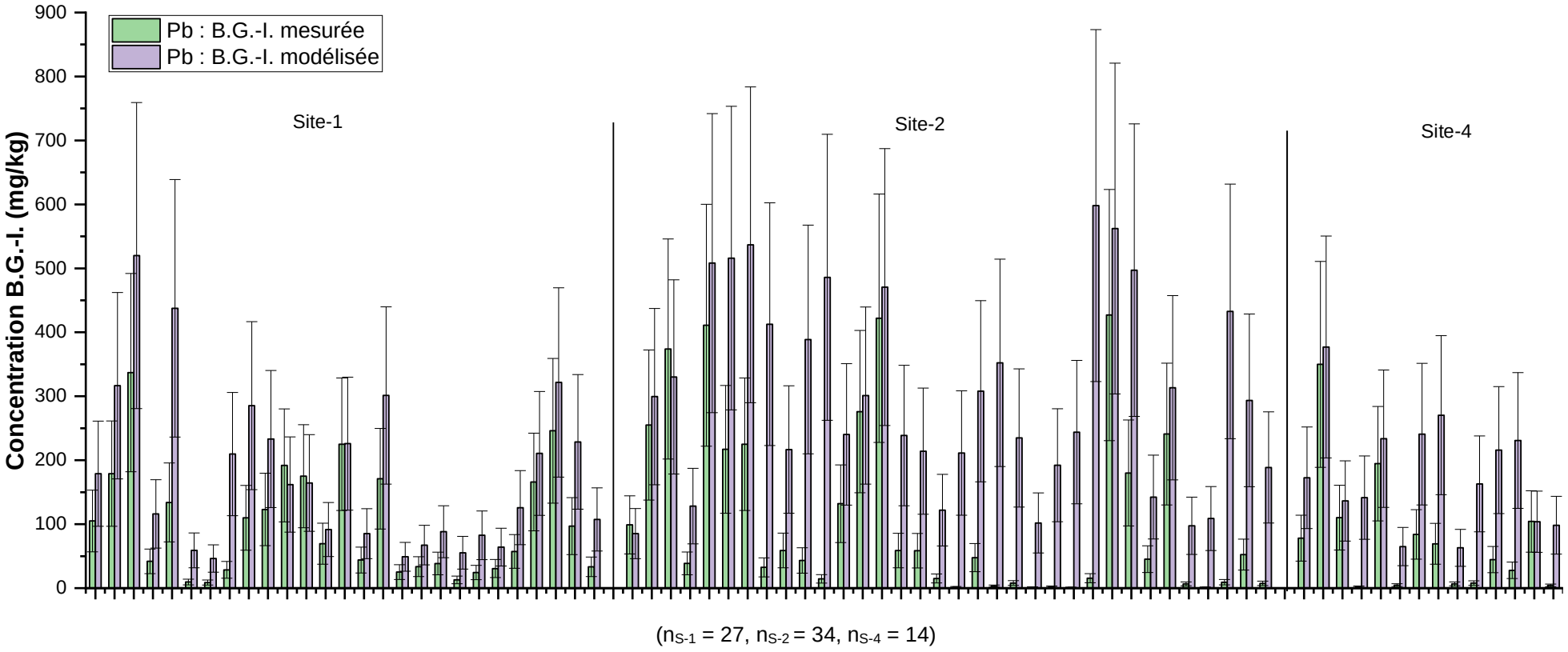


Figure 40 : Concentrations bioaccessibles gastro-intestinales du plomb mesurées et modélisées (mg/kg) avec l'équation de Pelfrêne (2016) pour les sites S-1, S-2, S-4

Modèle avec une autre régression multiple obtenue en prenant en compte les mêmes paramètres physico-chimiques que ceux retenus dans les modèles proposés par Pelfrêne (2016)

Pour chacun des sites, les régressions linéaires multiples ont été réalisées.

En exemple, les résultats pour le site 1 sont :

Pb B.G. (mg/kg) ~ - 81,39 + 0,32 $CaCO_{3\ tot}$ (g/kg) + 1,42 OM (g/kg) – 0,90 P_2O_5 (g/kg) + 0,13 Al_{tot} (g/kg) + 0,53 Pb_{tot} (mg/kg) avec R^2 de 0,97.

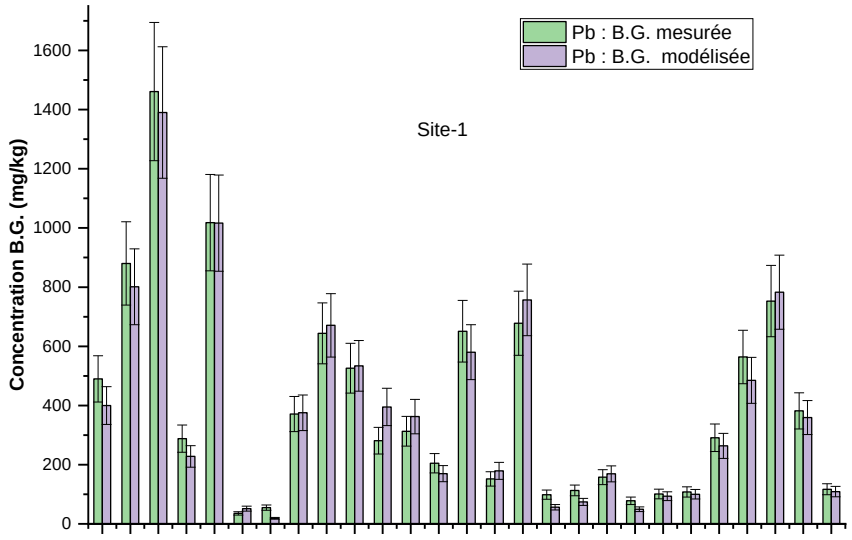
Pb B.G.-I. (mg/kg) ~ 50,09 - 15,86 P_2O_5 (g/kg) + 0,11 Pb_{tot} (mg/kg) avec R^2 de 0,78.

Les deux figures suivantes illustrent la comparaison des concentrations bioaccessibles gastriques et bioaccessibles gastro-intestinales mesurées et celles issues de ces modèles pour le site S-1, ainsi que les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées versus les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales modélisées, avec le R^2.

Tant pour les bioaccessibilités gastriques que gastro-intestinale, globalement les concentrations bioaccessibles modélisées sont dans la gamme de celles mesurées, le R^2 étant de 0,98 pour la bioaccessibilité gastrique et de 0,78 pour la bioaccessibilité gastro-intestinale.

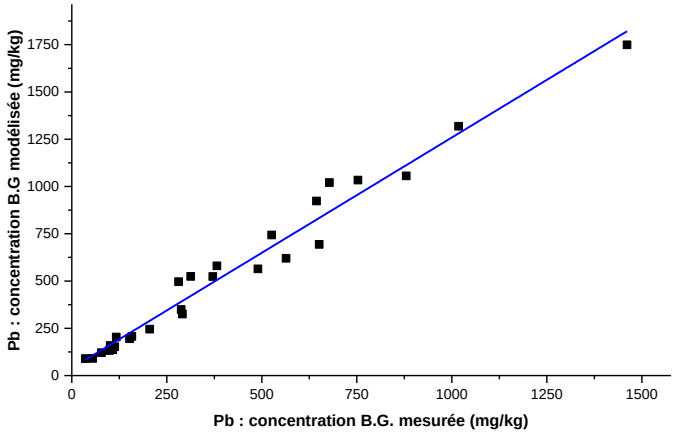
Plomb : Site S-1

Bioaccessibilité gastrique



(n_{S-1} = 27)

y = 1,219x + 39,59
R^2 = 0,98



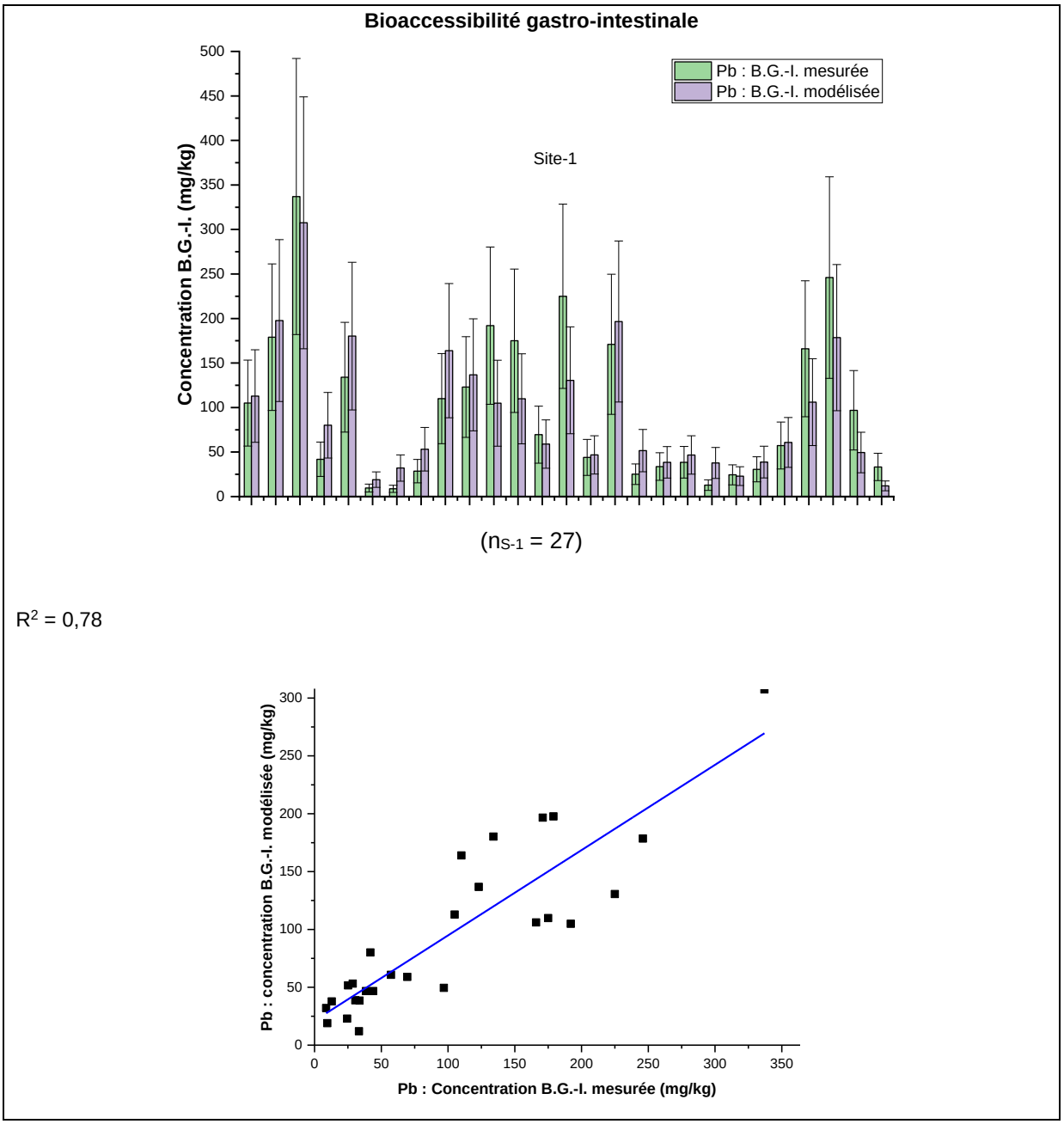


Figure 41 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales du plomb mesurées et modélisées (mg/kg) pour le site S-1

Pour les autres sites, il est à mentionner :

- des coefficients des variables des équations différents,
- des observations globalement similaires en termes de comparaison des bioaccessibilités modélisées et mesurées, avec cependant quelques exceptions de surestimations ou sous-estimations pour certains échantillons, et plus particulièrement ceux présentant des concentrations en plomb total élevées, sans toutefois que cela soit systématique. Pour le site S-2 et certains échantillons présentant des teneurs élevées en P_2O_5, il apparaît l'absence de concordance.

7.3.3.2 Cadmium

Modèles proposés dans Pelfrêne (2016)

Le contexte des modèles proposés est rappelé en section 7.3.3.1.

Leur mise en œuvre est illustrée sur deux différents types de figures comme pour le plomb.

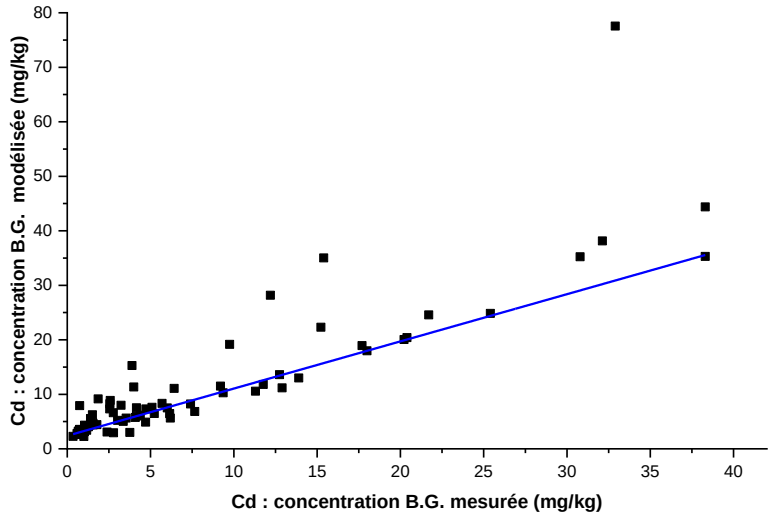
Les deux figures suivantes présentent pour les sites S-1, S-2 et S-4, les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées versus les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales modélisées, ainsi que la droite de régression, montrant une bonne corrélation pour la bioaccessibilité gastrique (R^2 de 0,71) et moindre pour la bioaccessibilité gastro-intestinale (R^2 de 0,60), comme également mis en en évidence dans l'étude de Pelfrêne (2016).

Ces coefficients de corrélation sont moins élevés que ceux obtenus sur la figure 27 avec le modèle de prédiction de cette étude présenté en section 7.3.2.

Cadmium : sites S-1, S-2, S-4

Bioaccessibilité gastrique

y = 0,865x + 2,39
R^2 = 0,71



Bioaccessibilité gastro-intestinale

y = 0,646x + 1,96
R^2 = 0,60

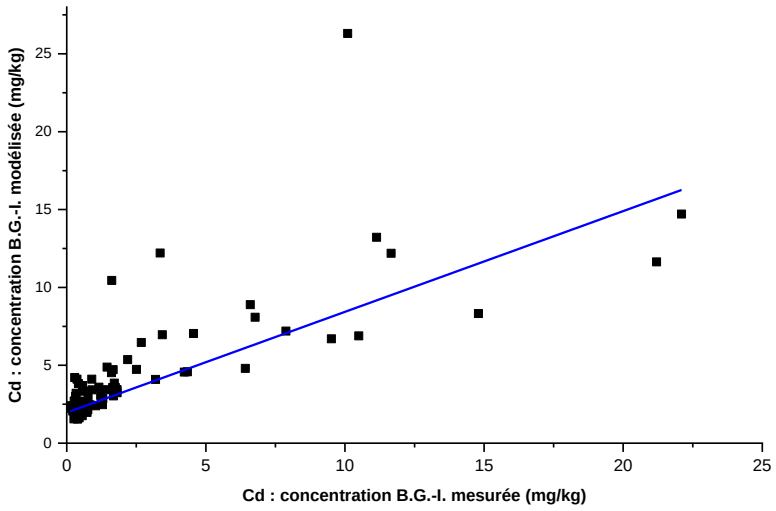
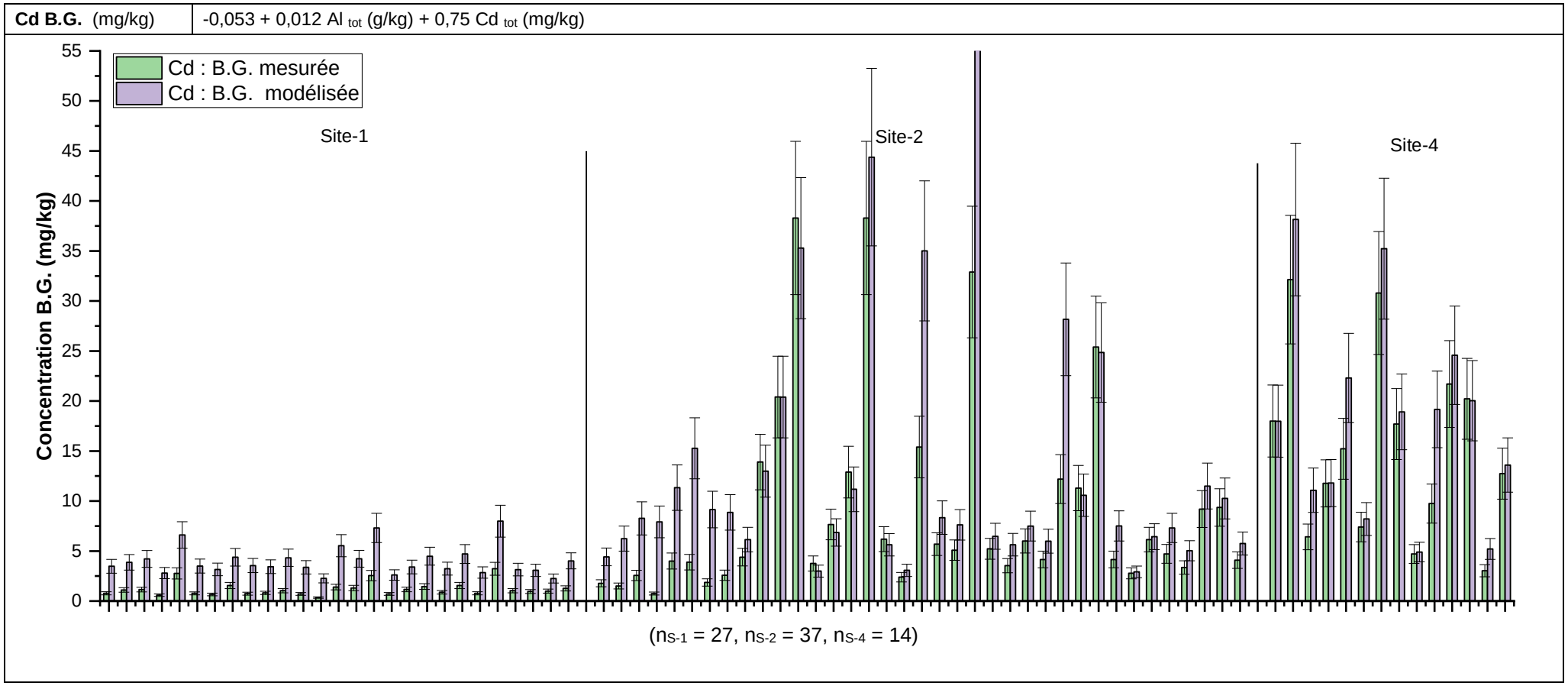


Figure 42 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales du cadmium mesurées versus modélisées

Plus spécifiquement, pour chacun des sites, les deux figures suivantes illustrant la comparaison des concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées dans les études de l'Ineris et celles calculées avec les modèles proposés par Pelfrêne (2016) montrent des tendances différentes en fonction des sites et gammes de concentration totale en Cd. Ainsi, dans le cas du site S-1, avec de faibles concentrations en Cd total, les concentrations prédites tant gastriques que gastro-intestinales sont surestimées. Cela avait également été mis en en évidence dans l'étude de Pelfrêne (2016) pour la bioaccessibilité gastro-intestinale. Dans le cas de certaines concentrations plus élevées, de plusieurs dizaines de mg/kg, les concentrations prédites sont également surestimées, et notamment dans le cas du site S-2.



Rem : l'axe des concentrations B.G a été limité à 55 mg/kg dans la figure

Figure 43 : Concentrations bioaccessibles gastriques du cadmium mesurées et modélisées avec l'équation de Pelfrêne (2016) (mg/kg) pour les sites S-1, S-2, S-4

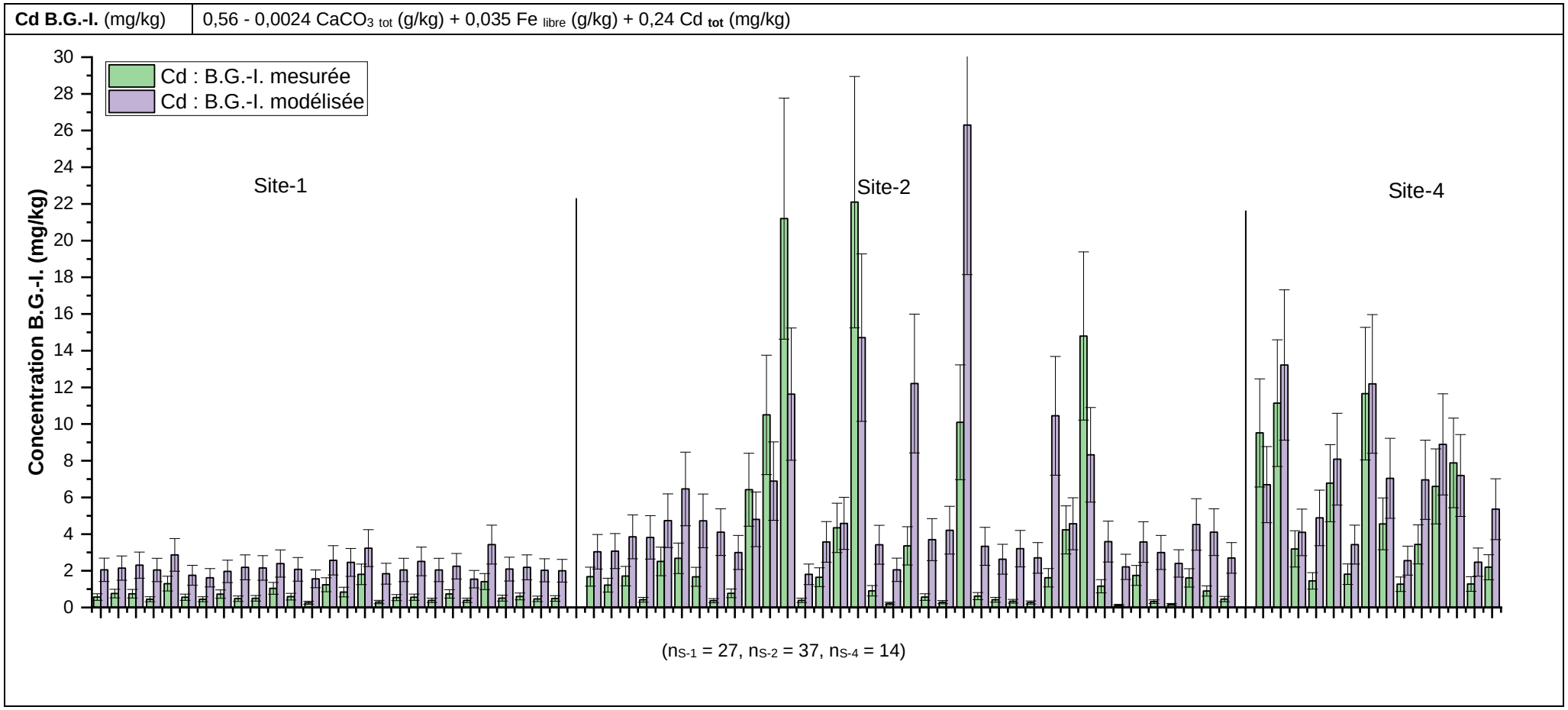


Figure 44 : Concentrations bioaccessibles gastro-intestinales du cadmium mesurées et modélisées avec l'équation de Pelfrêne (2016) (mg/kg) pour les sites S-1, S-2, S-4

Modèle avec une autre régression multiple obtenue en prenant en compte les mêmes paramètres physico-chimiques que ceux retenus dans les modèles proposés par Pelfrêne (2016)

Pour chacun des sites, les régressions multiples ont été réalisées.

En exemple, le résultat pour le site S-1 est :

$$Cd\ B.G.\ (mg/kg) \sim -0{,}17 - 0{,}0013\ Al_{tot}\ (g/kg) + 0{,}35\ Cd_{tot}\ (mg/kg) \text{ avec } R^2 \text{ de } 0{,}91$$

La figure suivante illustre la comparaison des concentrations bioaccessibles gastriques et bioaccessibles gastro-intestinales mesurées et celles calculées avec ce modèle pour le site S-1, ainsi que les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées versus les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales modélisées avec le R^2.

Les concentrations bioaccessibilités gastriques modélisées sont globalement dans la gamme de celles mesurées, avec un R^2 élevé de 0,91.

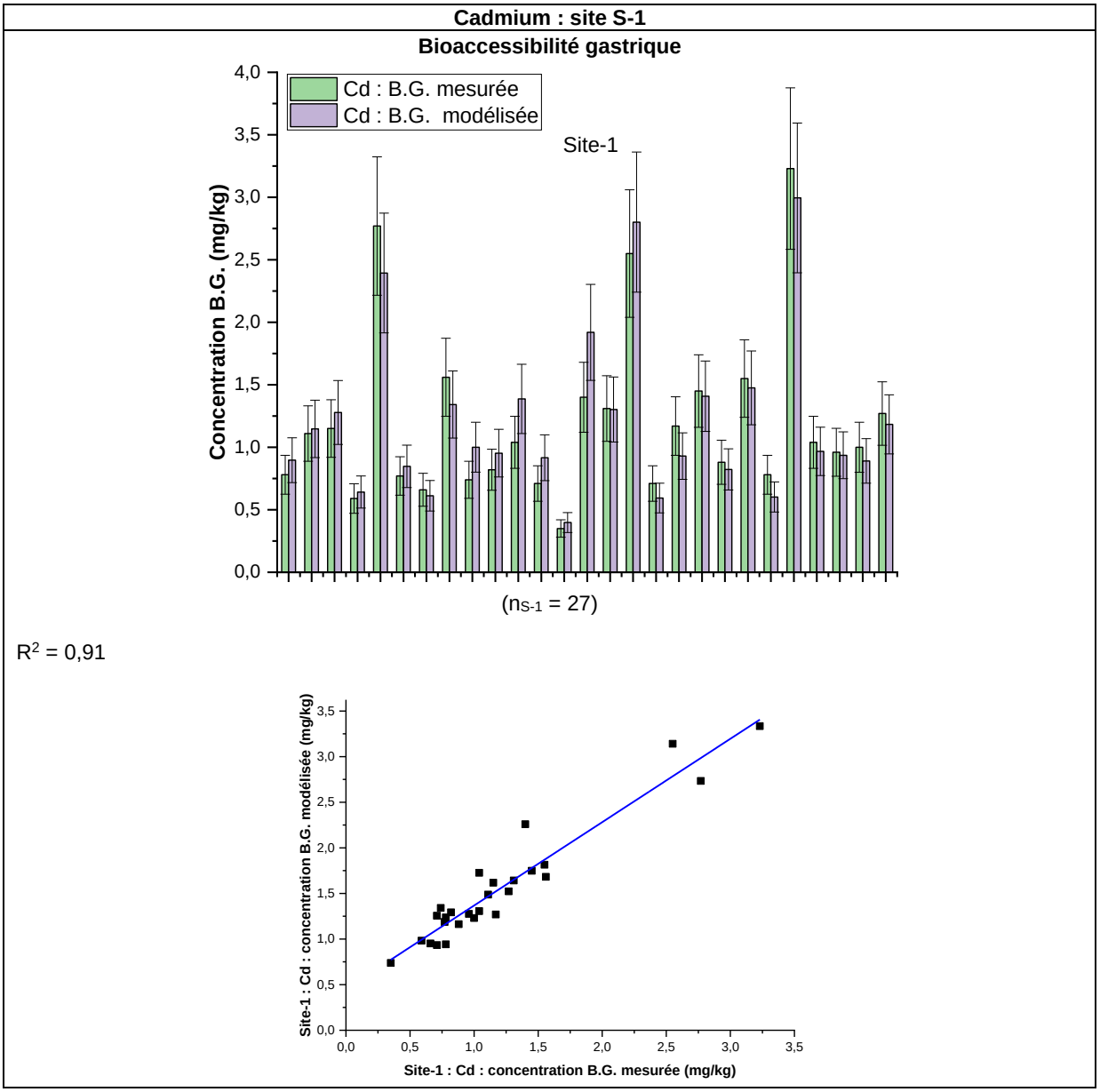


Figure 45 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales du cadmium mesurées et modélisées (mg/kg) pour le site S-1

Pour les autres sites, il est à mentionner :

- des coefficients des variables des équations différents,
- des observations globalement similaires en termes de comparaison des bioaccessibilités modélisées et mesurées, avec quelques cas de surestimation ou sous-estimation.

Modèles proposés dans Louzon *et al*. (2020)

En section 3.2.6., est mentionnée une équation pour la bioaccessibilité gastro-intestinale du cadmium avec la teneur en matière organique, les paramètres étant transformés avec la relation log10(X+1).

Une régression linéaire multiple a été mise en œuvre avec la même démarche pour les données de l'Ineris conduisant à l'équation :

$$Cd\ B.G.\text{-}I.\ (mg/kg) \sim -0{,}166 - 0{,}018\ M.O.\ (g/kg) + 0{,}59\ Cd_{tot}\ (mg/kg) \text{ avec } R^2 \text{ de } 0{,}88.$$

Les résultats illustrés sur la figure suivante, présentent pour le cadmium et le site S-1 les concentrations bioaccessibles gastro-intestinales mesurées versus les concentrations modélisées, ainsi que la droite de régression, montrant une bonne corrélation (R^2 de 0,88).

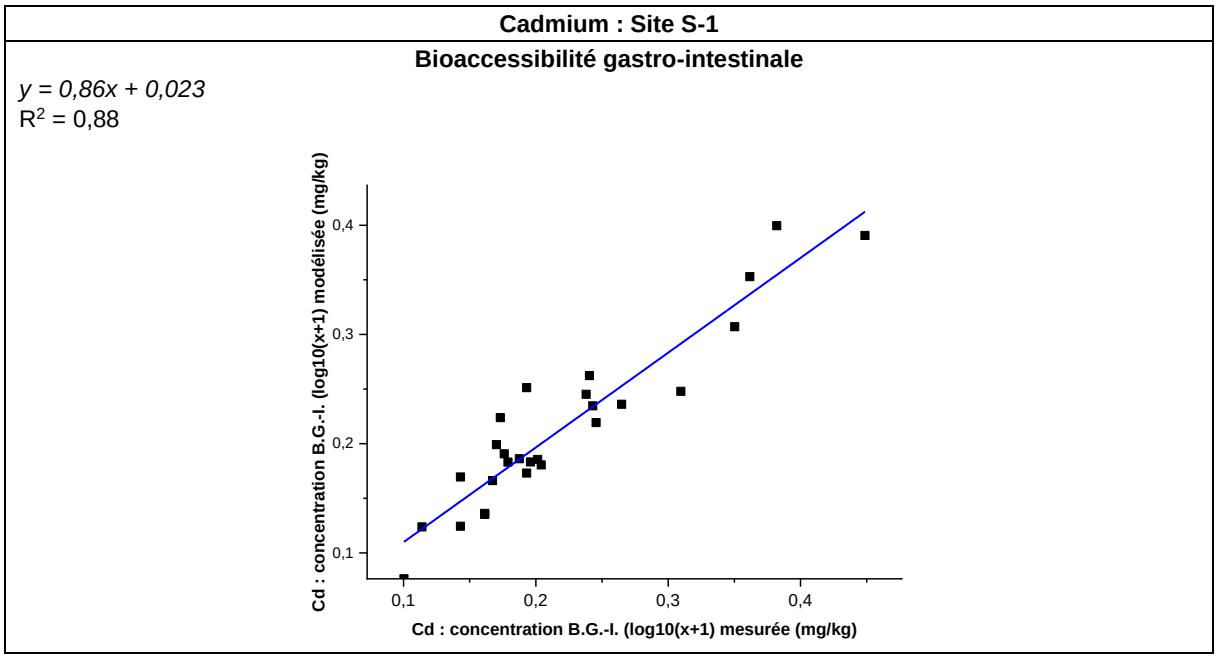


Figure 46 : Concentrations bioaccessibles gastro-intestinales du cadmium mesurées versus modélisées

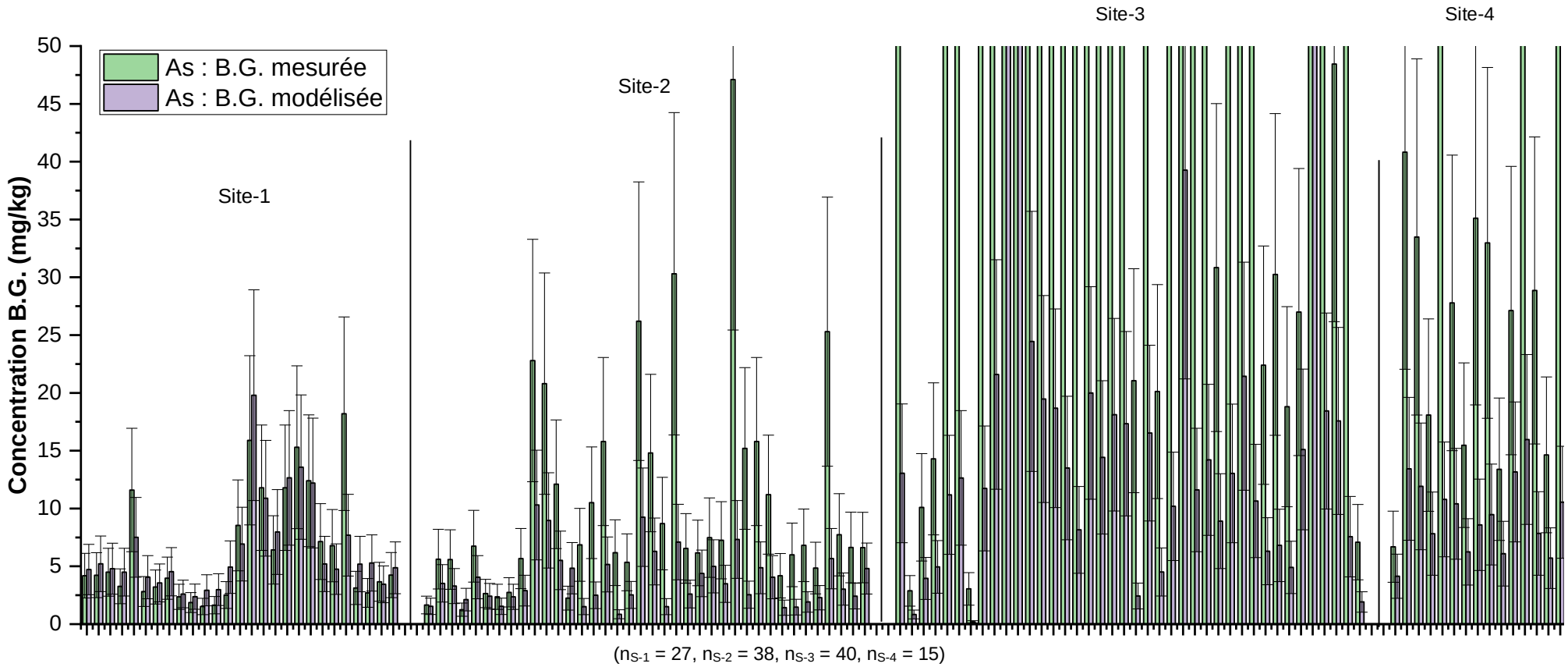
7.3.3.3 Arsenic

Modèle proposé dans Juhasz *et al*. (2007a)

L'équation présentée en section 3.2.6. reliant la bioaccessibilité gastrique et les teneurs en arsenic total et en fer total est rappelée ci-après. Sa mise en œuvre est illustrée sur la figure suivante, par la comparaison des concentrations bioaccessibilités gastriques mesurées dans les études Ineris et celles calculées avec ces modèles.

L'analyse de la figure montre pour la bioaccessibilité gastrique, que globalement les concentrations bioaccessibles gastriques modélisées sont dans la gamme de celles mesurées pour les sites S-1 et S-2, mais pour ce dernier, des sous-estimations plus nombreuses. Pour les sites S-3 et S-4, les concentrations bioaccessibles modélisées sous-estiment les concentrations bioaccessibles mesurées.

Juhasz *et al.* (2007a)	
As B.G. (mg/kg)	67,85 + 0,409 As $_{tot}$ (mg/kg) – 7,759 Fe $_{total}$ (g/kg)



(n_{S-1} = 27, n_{S-2} = 38, n_{S-3} = 40, n_{S-4} = 15)

Rem : l'axe des concentrations B.G a été limité à 50 mg/kg dans la figure

Figure 47 : Concentrations bioaccessibles gastriques de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) avec l'équation de Juhasz et al. (2007a) pour les sites S-1, S-2, S-3, S-4

Modèle avec une autre régression multiple obtenue en prenant en compte les mêmes paramètres physico-chimiques que ceux retenus dans le modèle proposé par Juhasz et al. (2007a)

Pour chacun des sites, les régressions multiples ont été réalisées en prenant en compte les paramètres physico-chimiques retenus par Juhasz *et al*. (2007a).

En exemple, les résultats sont pour :

- le site S-1 : As B.G. (mg/kg) ~ 5,67 - 0,084 Fe_{tot} (g/kg) + 0,051 As_{tot} (mg/kg) avec R^2 de 0,70
- le site S-2 : As B.G. (mg/kg) ~ 3,12 - 0,044 Fe_{tot} (g/kg) + 0,136 As_{tot} (mg/kg) avec R^2 de 0,64

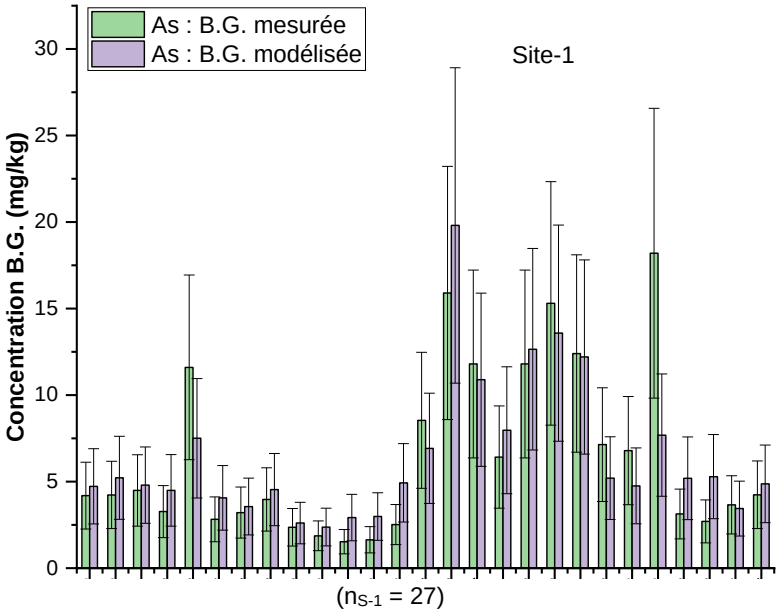
La figure suivante illustre la comparaison des concentrations bioaccessibles gastriques mesurées et celles calculées avec ces modèles pour les sites S-1 et S-2, ainsi que les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées versus les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales modélisées avec le R^2.

Globalement les concentrations bioaccessibles modélisées sont dans la gamme de celles mesurées, les R^2 sont de l'ordre de 0,7.

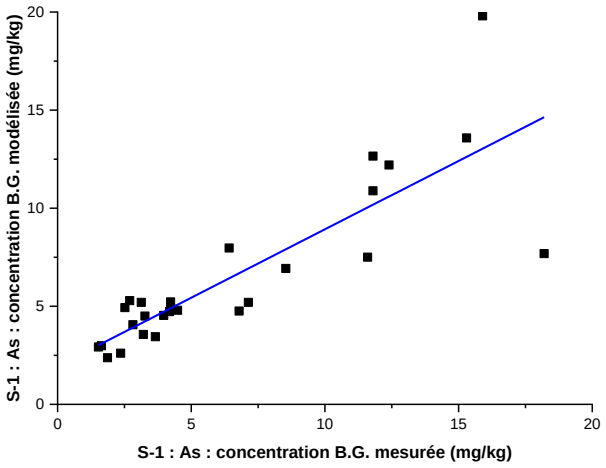
Ces coefficients de corrélation sont moins élevés que ceux obtenus sur la figure 27 avec le modèle de prédiction de cette étude présenté en section 7.3.2.

Arsenic : Site-1

Bioaccessibilité gastrique



y = 0,697x + 1,951
R^2 = 0,70



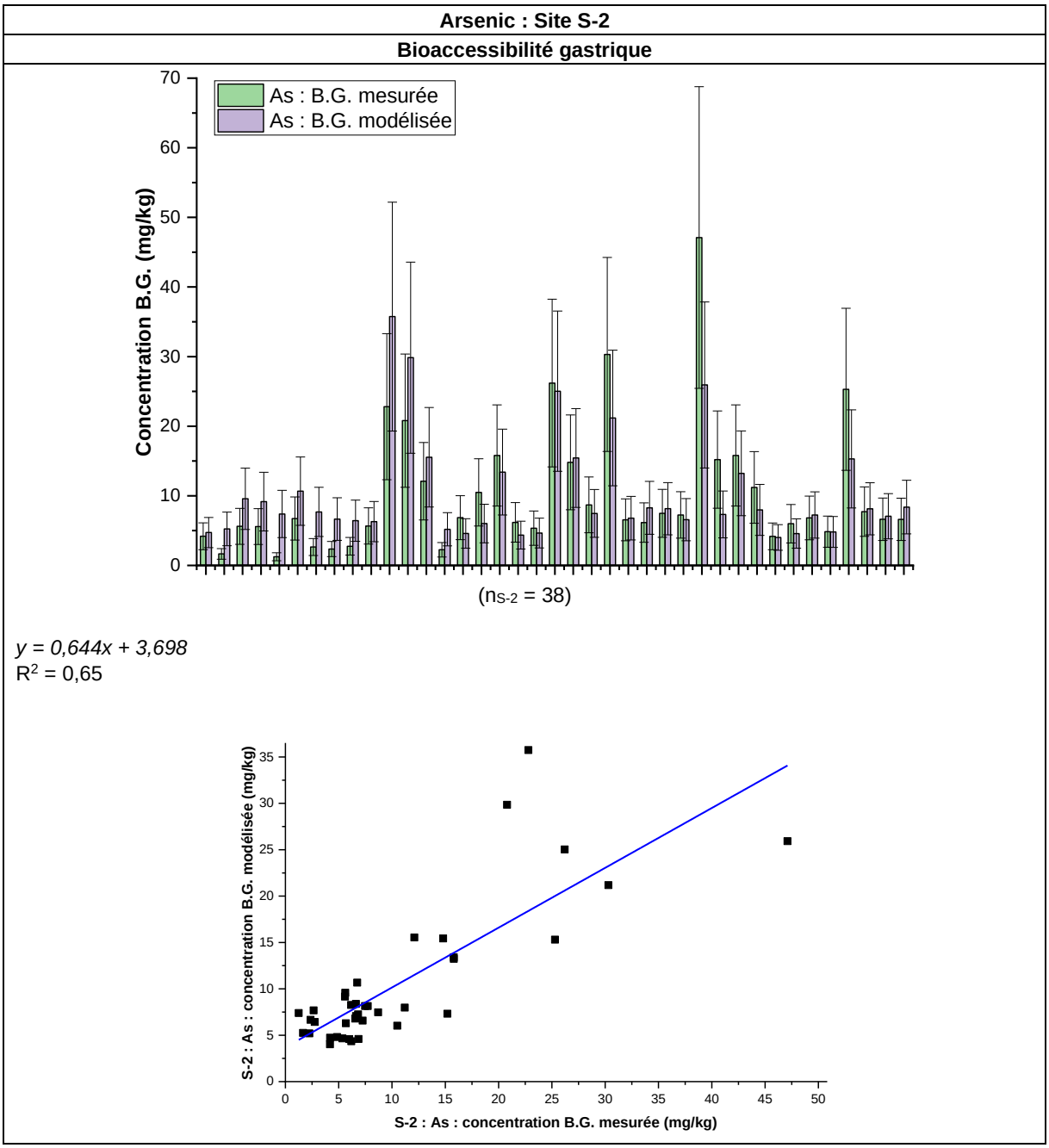


Figure 48 : Concentrations bioaccessibles gastriques de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) pour les sites S-1 et S-2

Pour les autres sites, il est à mentionner :

- des coefficients des variables des équations différents,
- des observations globalement similaires en termes de comparaison des bioaccessibilités modélisées et mesurées, avec quelques cas de surestimation ou sous-estimations.

Modèles proposés dans Tang *et al*. (2007)

Les équations présentées en section 3.2.6. sont rappelées ci-après.

As B.G. (mg/kg) ~ - 38,9 + 7,25 pH + 0,158 As_{tot} (mg/kg)

As B.G.-I. (mg/kg) ~ 42,4 + 8,02 pH + 0,162 As_{tot} (mg/kg)

Leur mise en œuvre avec les données des sites S-1, S-2, S-3 et S-4 est illustrée sur les deux figures de l'Annexe 1, avec la comparaison des concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées dans les études de l'Ineris et celles calculées avec ces modèles.

L'analyse des figures montre pour :

- la bioaccessibilité gastrique : globalement des concentrations bioaccessibles modélisées supérieures à celles mesurées (facteur pouvant atteindre 5, cas des très faibles concentrations en As total) avec quelques cas avec des sous-estimations des modèles (généralement le cas des échantillons dont les concentrations totales sont supérieures à une cinquantaine de mg/kg) et de rares cas avec des concentrations bioaccessibles modélisées dans la gamme de celles mesurées (concentrations en As total de l'ordre de la dizaine ou quelques dizaines de mg/kg)[97] ;
- la bioaccessibilité gastro-intestinale : des tendances similaires à celles de la bioaccessibilité gastrique avec des cas de surestimations plus importants.

Modèle avec une autre régression multiple obtenue en prenant en compte les mêmes paramètres physico-chimiques que ceux retenus dans les modèles proposés par Tang et al. (2007)

Pour chacun des sites, les régressions multiples ont été réalisées en prenant en compte les paramètres physico-chimiques retenus par Tang *et al*. (2007).

En exemple, les résultats sont pour le site S-1 :

As B.G. (mg/kg) ~ - 6,67 + 1,17 pH + 0,05 As_{tot} (mg/kg) avec R^2 de 0,72

As B.G.-I. (mg/kg) ~ - 6,68 + 1,38 pH + 0,088 As_{tot} (mg/kg) avec R^2 de 0,74

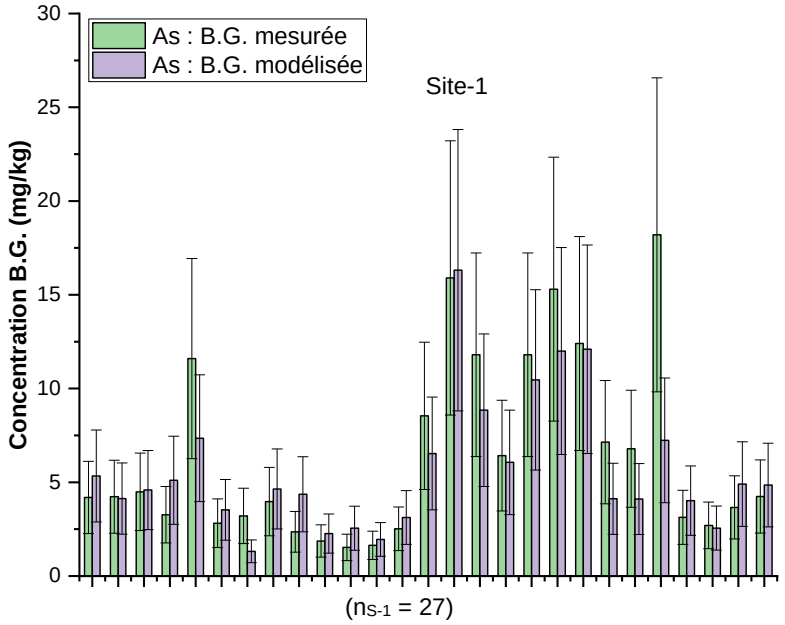
La figure suivante illustre la comparaison des concentrations bioaccessibles gastriques mesurées et celles calculées avec ce modèle, ainsi que les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales mesurées versus les concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales modélisées avec le R^2.

Globalement les concentrations bioaccessibles modélisées sont dans la gamme de celles mesurées, avec quelques cas de surestimation ou sous-estimation, les R^2 étant de l'ordre de 0,7.

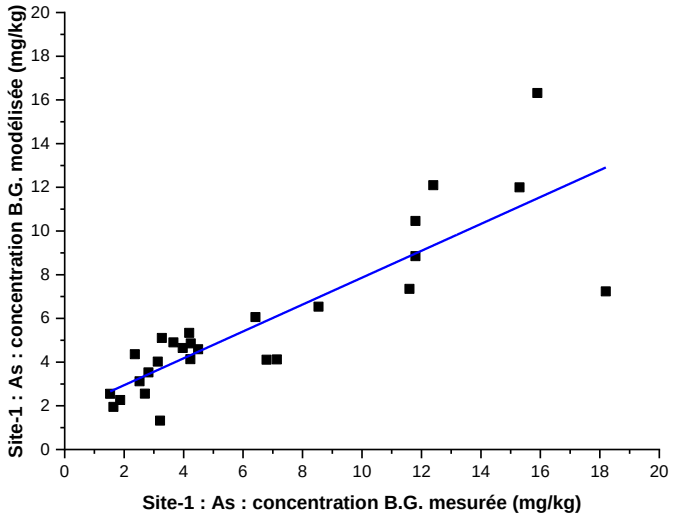
[97] Pour rappel, les gammes de concentrations des sols de l'étude de Tang *et al*. (2007) sont 9,4 à 20,8 mg/kg.

Arsenic : Site S-1

Bioaccessibilité gastrique



y = 0,6156x + 1,714
R^2 = 0,73



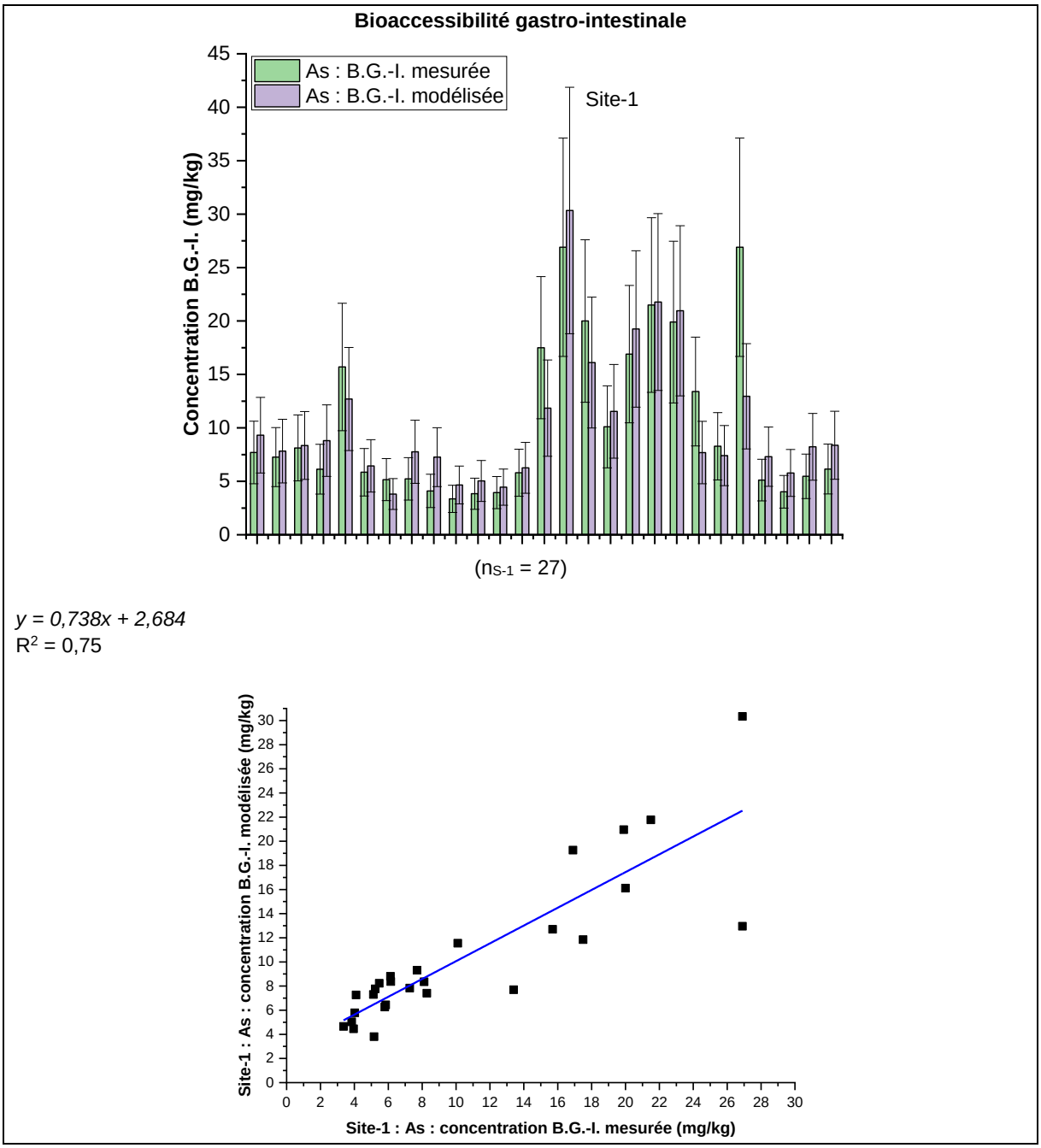


Figure 49 : Concentrations bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) pour le site S-1

Pour les autres sites, il est à mentionner :

- des coefficients des variables des équations différents,
- des observations globalement similaires montrant des bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales modélisées dans la gamme de celles mesurées, avec quelques cas de surestimation ou sous-estimation.

8 Tests préliminaires de modélisations géochimiques appliquées aux tests UBM

8.1 Préambule

Le présent chapitre porte sur des réflexions complémentaires effectuées par GEODERIS avec l'Ineris dans le cadre de ce travail de synthèse et de retour d'expérience sur les différents facteurs susceptibles d'influencer la bioaccessibilité/biodisponibilité orale de métaux et métalloïdes dans les sols réalisé en collaboration.

8.2 Contexte

Même si, pour certains métaux et métalloïdes, il existe des relations évidentes entre la bioaccessibilité et des paramètres tels que la granulométrie de la phase solide ou sa composition chimique, le travail de synthèse et de retour d'expérience présenté dans les sections précédentes confirme la complexité des phénomènes influant sur la bioaccessibilité. Une des voies qui pourrait être explorée pour mieux appréhender cette complexité repose sur la mise en œuvre des modélisations géochimiques simulant l'évolution du système eau-solide dans les conditions physico-chimiques utilisées dans le cadre des analyses de bioaccessibilité avec l'essai UBM[98].

Ces simulations permettraient notamment d'intégrer le rôle de la spéciation des métaux et métalloïdes considérés, pour améliorer la compréhension des mécanismes mis en jeu. De telles simulations pourraient aussi être particulièrement utiles pour mettre en évidence la sensibilité de ces mécanismes à divers paramètres tels que pH, Eh, teneurs en éléments susceptibles d'influencer fortement la spéciation en phase aqueuse du métal ou du métalloïde considéré.

8.3 Modélisation

Des essais préliminaires de simulation ont été réalisés par GEODERIS pour le plomb dans le cadre de la bioaccessibilité gastrique et sont présentés ci-après.
Ils ont été effectués avec le logiciel de modélisation géochimique PHREEQC (version 3.6.2). Ces calculs, très préliminaires, ont été réalisés à l'équilibre thermodynamiques dans les conditions se rapprochant le plus possible de celles du test UBM pour la phase gastrique (pH acide de 1,2). Ils ont consisté à mettre en contact des minéraux tels que, pour les principaux, la galène (PbS), la pyrite (FeS_2), ou encore la ferrihydrite ($Fe(OH)_3$), avec une phase aqueuse initiale de composition similaire à celle utilisée dans le cadre du test UBM pour la partie gastrique (sauf pour les composés organiques). Dans un premier temps, ces tests ont été réalisés sans prendre en compte les phénomènes de sorption/désorption des métaux et métalloïdes sur la ferrihydrite. Pour les milieux très riches en sulfures, les résultats ont notamment montré que la concentration en plomb restant en solution à l'équilibre thermodynamique[99] était de l'ordre de $3\ 10^{-3}$ moles/l soit environ 600 mg/L.

8.4 Résultats et discussion

Les résultats des simulations ont été confrontés aux résultats avec le test UBM effectué sur plusieurs échantillons issus de plusieurs sites à historique industriel ou minier (sols de surface au droit de pelouse, sols de l'horizon des cultures potagères, résidus miniers), plus ou moins riches en plomb (gamme de 98 à 101 000 mg/kg MS[100]) et dont la nature est plutôt représentative de milieux oxygénés (présence de ferrihydrite) ou, à l'inverse, de milieux réducteurs très riches en sulfures (absence de ferrihydrite et présence de pyrite).

[98] Pour rappel, le test UBM est décrit en section 4.3.3.

[99] Les calculs ont ici été effectués en considérant un équilibre avec la pyrite, la galène et l'anglésite (sulfate de plomb).

[100] Il est à noter que des échantillons avec d'importantes teneurs en plomb ont également été retenus dans le cadre de cette étude même si la réalisation de mesures de bioaccessibilité et leurs prises en compte ne se justifient pas en termes de diminution de l'estimation des expositions dans le cadre d'une évaluation quantitative des risques.

Les sites suivants :

- S-1, S-2, S-5 constituent des sites à historique minier présentés en section 4.1,
    - S-1 se caractérise par d'anciennes exploitations principalement concentrées sur le plomb et l'argent, avec des minéralisations de plomb-zinc et de plomb argentifère ;
    - S-2 est concerné par des différents gisements de blende (ou sphalérite, sulfure de zinc), avec une paragénèse principale consistant en blende-arsénopyrite, mais également avec la présence de pyrrhotite et la magnétite, d'autres paragénèses consistant en une association blende-galène-pyrite ;
    - S-5 est associé à une ancienne mine de plomb et d'argent ;
- S-4 constitue un site à historique industriel (anciennes activités sidérurgiques et de production de zinc) présenté également en section 4.1 ;
- Site O constitue un site à historique minier avec des exploitations de fer carbonaté, de plomb argentifère et de pyrite, un site non traité dans le cadre de ce rapport, des mesures de bioaccessibilité n'ayant été réalisées que sur 11 échantillons de sol et de résidus miniers lors de l'étude, respectivement 2 sols de jardin potager, 1 sol de prairie, et 8 résidus miniers ;
- Site A est également un site à historique minier avec des exploitations de plomb argentifère (minéralisation de galène, chalcopyrite et pyrite), un site non traité dans le cadre de ce rapport, des mesures de bioacessibilité n'ayant été réalisées que sur 4 échantillons de sol et de résidus miniers lors de l'étude, respectivement un sol de jardin potager et 3 résidus miniers.

Les résultats des tests expérimentaux in vitro UBM sont reportés sur la figure suivante dans laquelle le cas du plomb est donné à titre d'exemple. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un diagramme qui permet de suivre l'évolution des teneurs en plomb restant en solution après le test relatif à la phase gastrique (concentration bioaccessible), en fonction des teneurs en plomb initialement contenues dans la phase solide.

Ce diagramme présentant les tendances pour chacun des sites[101], indique deux évolutions distinctes :

- l'une relative aux milieux pauvres en sulfures, qui se traduit par une évolution linéaire sans réelle stabilisation ;
- l'autre relative aux milieux très riches en sulfures et qui, après une courte évolution linéaire, semble atteindre une réelle stabilisation pour les teneurs les plus élevées en plomb. Ce cas concerne plus particulièrement des échantillons du site 5 et du site A[102].

Malgré leur caractère préliminaire, ces simulations de modélisation géochimique ont confirmé leur utilité pour la compréhension des mécanismes mis en jeu vis-à-vis de la bioaccessibilité gastrique.

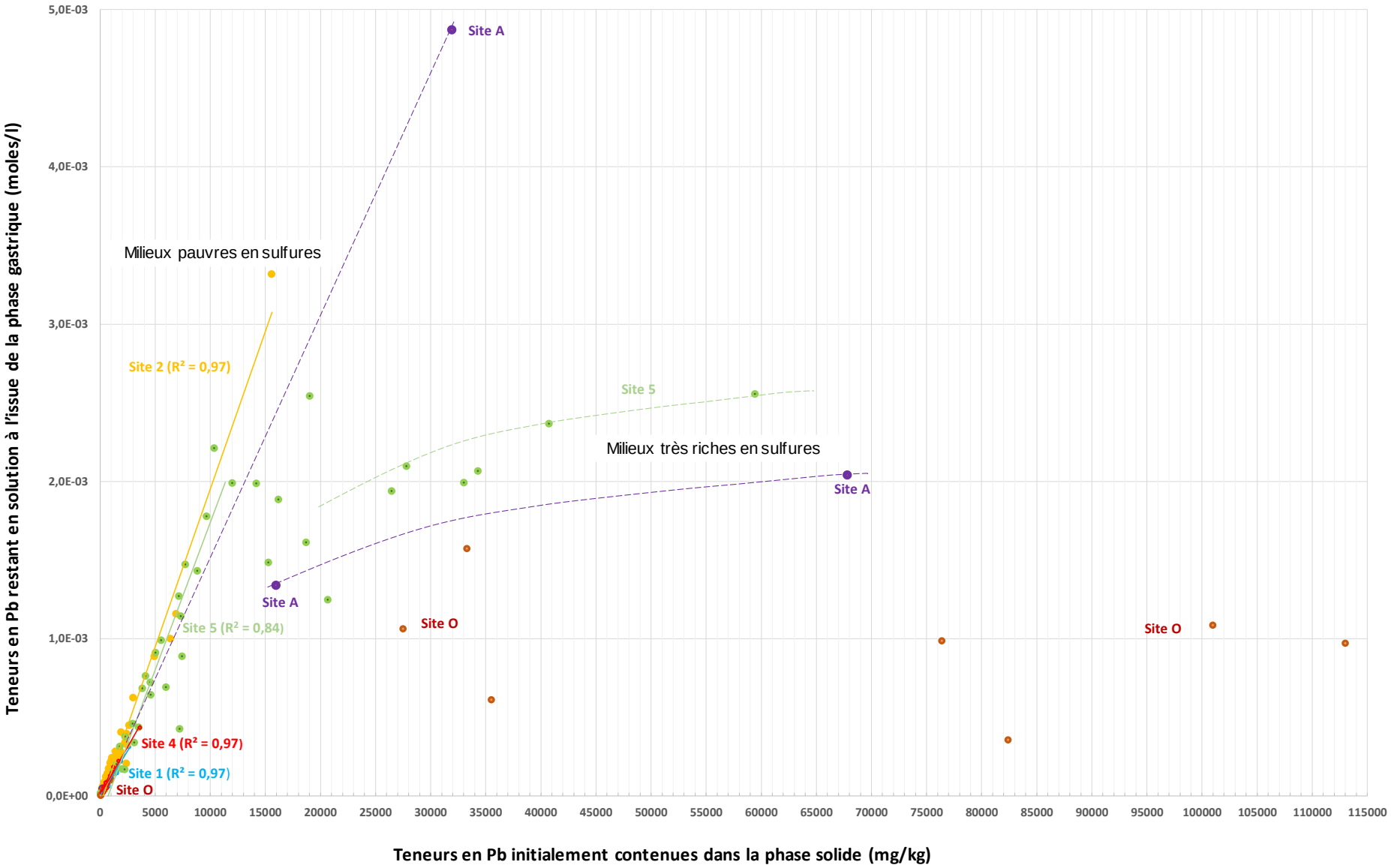
Pour les milieux très riches en sulfures, les résultats ont notamment montré que la concentration en plomb restant en solution à l'équilibre thermodynamique[103] était de l'ordre de $3\ 10^{-3}$ moles/l, teneur proche de celle observée expérimentalement pour le plateau relatif à la courbe d'évolution des milieux très riches en sulfures. Toutes les simulations effectuées pour les milieux contenant de la ferrihydrite (milieux oxygénés) ont quant à elles montré des teneurs en plomb restant en solution toujours supérieures au plateau observé pour les milieux riches en sulfures. Ce dernier résultat est en accord avec les évolutions observées expérimentalement (cf. figure ci-après).

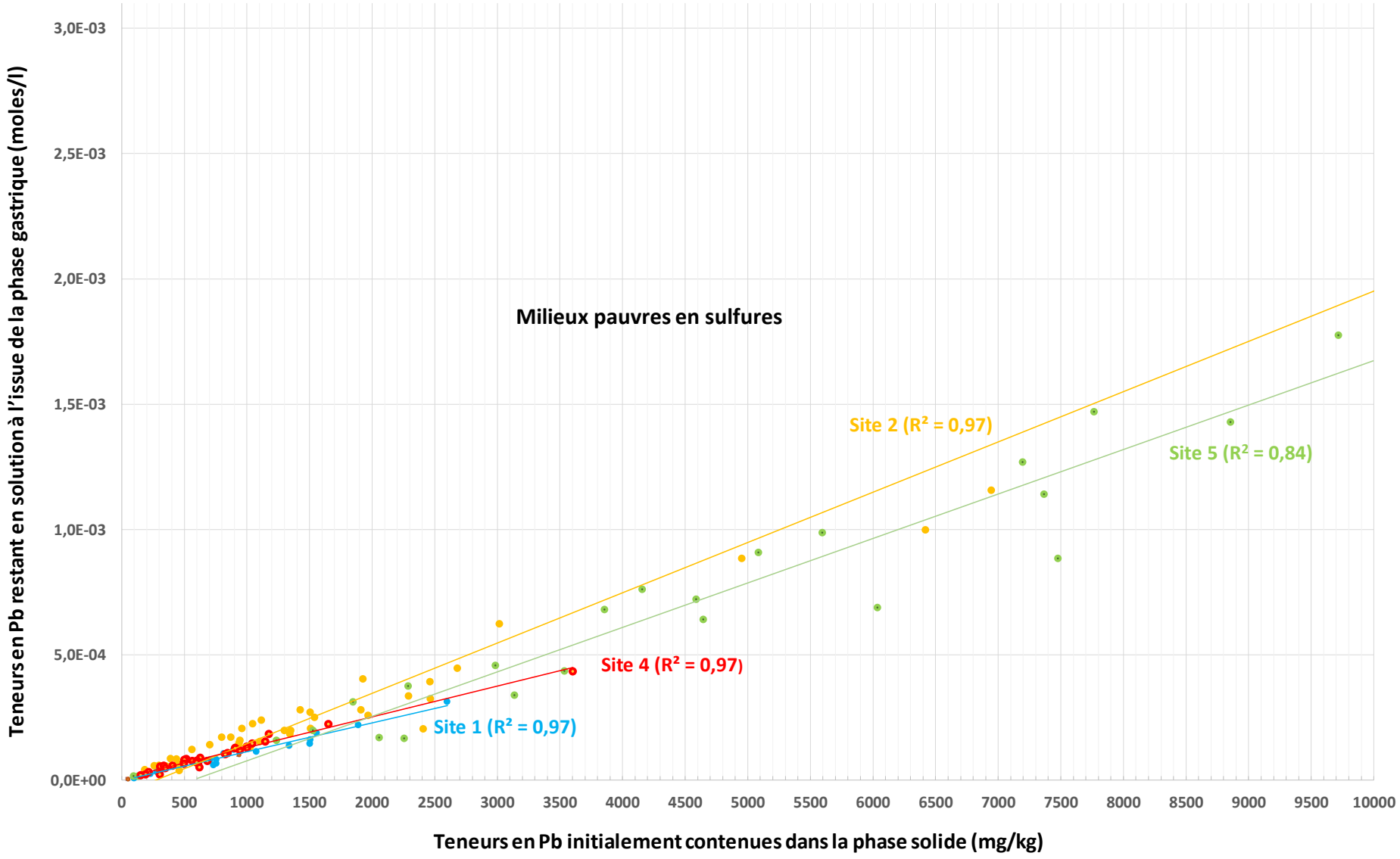
Ces simulations ont aussi permis de mettre en évidence l'importance d'une bonne régulation du pH durant le test (pH maintenu à une valeur de 1,2).

[101] en ce qui concerne le site O, aucune tendance n'a été représentée, notamment en raison du faible nombre d'échantillons (3).

[102] Pour rappel, en l'absence de quantité de matériau suffisante en date de la présente étude, le site 5 n'a pas fait l'objet d'analyses de paramètres physico-chimiques complémentaires à celles de bioaccessibilités ni de mesures DRX. Il en va de même pour le site A.

[103] Les calculs ont ici été effectués en considérant un équilibre avec la pyrite, la galène et l'anglésite (sulfate de plomb).


Teneurs en Pb restant en solution à l'issue de la phase gastrique (moles/l)
5,0E-03
4,0E-03
3,0E-03
2,0E-03
1,0E-03
0,0E+00
Site A
Milieux pauvres en sulfures
Site 2 (R² = 0,97)
Site 5
Milieux très riches en sulfures
Site A
Site A
Site O
Site 5 (R² = 0,84)
Site O
Site 4 (R² = 0,97)
Site 1 (R² = 0,97)
Site O
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
35000
40000
45000
50000
55000
60000
65000
70000
75000
80000
85000
90000
95000
100000
105000
110000
115000
Teneurs en Pb initialement contenues dans la phase solide (mg/kg)



Partie zoomée des faibles concentrations de l'illustration précédente

Figure 50 : Evolutions des teneurs en Pb restant en solution suite au test relatif à la phase gastrique en fonction des teneurs en Pb initialement contenu dans la phase solide

8.5 Conclusions

Les simulations effectuées pour le plomb ont montré que la modélisation géochimique pouvait constituer un outil particulièrement adapté à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la génération de la fraction bioaccessible. Même si les simulations effectuées dans le cadre de ce travail restent très préliminaires, et même si les observations présentées ci-dessus concernent également des échantillons à fortes teneurs en plomb[104], il semble malgré tout important de poursuivre et de compléter cette démarche de modélisation géochimique qui vise à comprendre les mécanismes mis en jeu et devrait permettre, à terme, de mieux appréhender le rôle des différents paramètres chimiques ayant une influence significative sur la fraction bioaccessible d'un métal ou d'un métalloïde.

Ces modélisations pourraient ainsi être étendues à d'autres éléments tels que l'arsenic, le cadmium et l'antimoine, et complétées par l'ajout des mécanismes de sorption/désorption de ces métaux et métalloïdes sur la ferrihydrite.

9 Intégration de la bioaccessibilité dans les évaluations des risques sanitaires

9.1 Modalités de mise en œuvre

Les modalités pratiques de prise en compte de la bioaccessibilité en évaluation quantitative des risques sanitaires sont rappelées ci-après (InVS-Ineris, 2012 ; RIVM, 2009 ; etc.).

Classiquement, en cas d'ingestion de terre, la dose journalière d'exposition (DJE) pour la substance ingérée est calculée de la manière suivante :

$$DJE = C \times Q \times F \times T/P \times Tm$$

avec :

DJE : dose journalière d'exposition (mg/kg pc/jour)
C : concentration en polluant dans le sol (mg/kg)
Q : quantité de matrice ingérée (mg/jour)
P : poids corporel de la cible (kg pc)
F : fréquence d'exposition (jours/an)
T : durée d'exposition (an)
Tm : période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (an) – si substance à effets à seuil : Tm = T ; si substance à effets sans seuil : Tm = 70 ans (vie entière)

Pour les substances à effets à seuil (i.e. effets non cancérigènes ou cancérigènes non génotoxiques), le risque est caractérisé par le calcul du quotient de danger (QD) en prenant en compte la valeur toxicologique de référence (VTR) selon l'équation suivante :

$$QD = DJE \,/\, VTR$$

Un quotient de danger inférieur ou égal à 1 signifie que l'exposition de l'individu n'atteint pas le seuil de dose à partir duquel peuvent apparaître les effets toxiques considérés pour la santé humaine. Au contraire, un QD supérieur à 1 signifie que l'effet toxique peut se déclarer au sein de la cible exposée.

Pour les effets sans seuil (i.e. effets cancérigènes génotoxiques), il est supposé qu'à toute dose non nulle d'une substance toxique correspond une probabilité non nulle de développer un effet. Cette probabilité, appelée excès de risque individuel (ERI) est calculée selon l'équation suivante :

$$ERI = DJE \times VTR$$

L'ERI correspond à la probabilité supplémentaire, par rapport à un sujet non exposé, qu'un individu contracte un cancer s'il est exposé pendant sa vie entière à la dose d'exposition (DJE) calculée.

[104] échantillons qui, de ce fait, ne justifient pas la prise en compte de la bioaccessibilité dans le cadre d'une évaluation quantitative des risques sanitaires

L'intégration de la biodisponibilité lors de l'évaluation de l'exposition intervient dans le calcul de la *DJE* comme suit :

$$DJE = (C \times Q \times F \times T/P \times Tm) \times BD$$

avec :

BD : biodisponibilité du polluant au sein de la matrice considérée (terre, poussières) (sans unité).

Dans la littérature internationale, les *DJE* calculées en prenant en compte la bioaccessibilité sont ensuite comparées aux *VTR*. La pertinence de cette comparaison a été posée par l'Ineris et l'InVS (InVS-Ineris, 2012). En effet, les VTR ayant été définies pour une matrice de référence (solution ou aliment) servant de vecteur à l'administration du polluant, il est nécessaire, pour le calcul de risque, d'intégrer la biodisponibilité ou bioaccessibilité relative du polluant dans le sol par rapport à celle de ce même polluant dans la matrice de référence. Or, peu de données sont actuellement disponibles concernant ces dernières valeurs. Ceci nécessite donc le recours à des hypothèses pour mener à bien l'intégration de la biodisponibilité ou bioaccessibilité relative dans le calcul des risques.

Aussi, l'intégration des notions de biodisponibilité et bioaccessibilité relative doit être justifiée et ne peut reposer que sur des hypothèses que l'évaluateur doit clairement expliciter.

L'utilisation de la biodisponibilité orale absolue en évaluation de risque imposerait que les *VTR* soient elles-mêmes construites à partir de doses absorbées (ou internes). Or ce n'est pas toujours le cas, ce qui a pour conséquence que l'utilisation de la notion de biodisponibilité absolue est actuellement impossible. Néanmoins, il est envisageable d'utiliser un facteur de biodisponibilité relative (BD_{rel}), lequel permet de quantifier la différence de biodisponibilité d'une substance entre une matrice « terre » et la matrice de référence (fondant la *VTR*) utilisé pour le calcul de risque :

$$BD_{rel} = \frac{\mathrm{BD}_{\mathrm{Terre}}}{\mathrm{BD}_{\mathrm{VTR}}} = \frac{BA_{Terre} x\ fa_{Terre}}{BA_{VTR} x\ fa_{VTR}} \qquad \text{[Equation 1]}$$

avec :

BD_{rel} : facteur de biodisponibilité relative (sans unité)
BD_{terre} : biodisponibilité absolue de la substance avec la matrice terre (sans unité)
BD_{VTR} : biodisponibilité absolue de la substance avec la matrice de référence (fondant la VTR) (sans unité)
BA_{terre} : bioaccessibilité absolue de la substance avec la matrice terre (sans unité)
BA_{VTR} : bioaccessibilité absolue de la substance avec la matrice de référence (sans unité)
fa_{terre} : fraction absorbée de la substance extraite de la matrice terre (sans unité)
fa_{VTR} : fraction absorbée de la substance extraite de la matrice de référence (sans unité)

Le facteur de biodisponibilité relative pourrait donc être utilisé pour le calcul de la dose d'exposition ajustée ($DJE_{ajustée}$) qui correspond à l'exposition interne à la substance contenue dans le sol tenant compte de sa biodisponibilité dans la matrice utilisée pour élaborer la *VTR* et dans la terre étudiée. Cette $DJE_{ajustée}$ est ainsi directement comparable à la *VTR* disponible dans la littérature (qui est une dose externe).

$$\mathrm{DJE}_{\ \mathrm{ajustée}} = DJE.BD_{rel} = \frac{\mathrm{DJE}\ .\ BD_{TERRE}}{\mathrm{BD}_{\mathrm{VTR}}} \qquad \text{[Equation 2]}$$

Ce qui est équivalent à :

$$DJE_{ajustée} = \mathrm{DJE}.\frac{BA_{TERRE}.\ fa_{TERRE}}{BA_{VTR}.\ fa_{VTR}} \qquad \text{[Equation 3]}$$

Deux alternatives sont possibles pour affiner l'hypothèse selon laquelle $BD_{relative}$ = 1 et intégrer à l'équation 1 le calcul de ce paramètre :

- connaître les biodisponibilités absolues de l'élément dans le sol et la matrice de référence utilisée dans les études toxicologiques de définition de la *VTR* (équation 1) ou,
- en absolu ou relatif, les paramètres de bioaccessibilité et d'absorption de la substance (équation 2).

Cas du cadmium et de l'arsenic

L'Ineris a conduit des travaux sur l'As et le Cd qui permettent de proposer un calcul de $BD_{relative}$ (Caboche, 2009) repris dans InVS-Ineris (2012). En effet, il a été montré l'égalité des absorptions de chacun de ces deux éléments qu'il soit issu du sol contaminé ou d'eau de boisson, matrices de référence pour l'établissement des VTR pour ces deux éléments. Il en résulte que la fraction absorbée de la substance extraite de la matrice terre (fa_{terre}) est égale à la fraction absorbée de la substance extraite de la matrice de référence (fa_{VTR}). Il est alors obtenu l'équation suivante pour le Cd :

$$DJE_{ajustée} = DJE x \frac{BA_{TERRE}}{BA_{VTR}}$$

[Equation 4]

Il a également été démontré que les bioaccessibilités absolues en phase gastrique du Cd et de l'As dans l'eau de boisson sont proches de 100% (Caboche, 2009). Ce résultat permet la simplification suivante :

$$DJE_{ajustée} = DJE x\, BA_{TERRE}$$

[Equation 5]

Ainsi, dans le cas du Cd et de l'As, la mesure de la bioaccessibilité de ces éléments suffit à ajuster la dose journalière d'exposition.

En date de rédaction du présent rapport, la VTR de l'As utilisée est celle proposée par l'HAS (2020), la formulation proposée pour le calcul de $DJE_{ajustée}$ reste valable et peut être retenue.

Cas du plomb

Une démarche similaire a été conduite pour le Pb. Dans le document InVS-Ineris. (2012), elle tient compte de la VTR disponible à l'époque de la rédaction de leur rapport, à savoir la VTR établie par l'OMS, calculée en tenant compte de toutes les sources de plomb (eau, air, alimentation) dans l'objectif de ne pas dépasser une plombémie de 50 µg/L chez l'enfant (concentration à laquelle aucun effet toxique n'a été observé). Son calcul a été réalisé sur la base des éléments suivants :

- une absorption du Pb dans l'alimentation de 20 à 80% chez l'enfant selon son âge (Ziegler *et al*., 1978 ; DeMichele, 1984). A titre indicatif, elle est de 5 à 10 % chez l'adulte (Hursh *et al*., 1968) ;
- une rétention du Pb dans l'organisme de 30%.

Une relation entre la dose administrée de plomb (essentiellement par voie alimentaire), l'augmentation de la plombémie, et les signes d'une déficience intellectuelle (baisse du QI) a ensuite été établie en vue de la fixation de la VTR.

Selon Oomen *et al*. (2006), la biodisponibilité absolue de Pb dans la matrice de référence (celle de l'étude ayant servi à établir la VTR) peut être estimée à 40% en moyenne (fraction absorbée = fraction biodisponible du fait d'une absence de métabolisation du plomb).
Ainsi, le calcul de dose d'exposition ajustée pour cet élément peut être réalisé selon l'équation suivante, moyennant les hypothèses concernant la biodisponibilité et l'absorption de Pb. Pour un enfant et en considérant la valeur maximale de l'absorption de 80%, il est obtenu :

$$DJE_{ajustée} = DJE.\frac{BA_{TERRE}.\, fa_{TERRE}}{BA_{VTR}.\, fa_{VTR}} = DJE.\frac{BA_{TERRE}.0{,}8}{0{,}4} = DJE.2.BA_{TERRE}$$

Des hypothèses concernant les périodes à jeun ou pas ont également été considérées.

En date de rédaction du présent rapport, la VTR du Pb utilisée est celle proposée par de l'ANSES (2013), correspondant à une plombémie totale de 15 µg/L tant pour l'enfant que pour l'adulte en considérant toutes les voies potentielles d'exposition. La formulation proposée pour le calcul de $DJE_{ajustée}$ reste valable et peut être retenue.

Il est important de souligner que l'ensemble des hypothèses et simplifications proposées pour l'As, le Cd et le Pb sont valables uniquement lorsque la bioaccessibilité est issue du test UBM.

De plus, dans le cas d'une évaluation des expositions et des risques, le rapport InVS-Ineris (2012) mentionne de prendre en compte la valeur de bioaccessibilité la plus élevée des deux phases.

Il est à noter qu'il s'avère nécessaire de s'assurer de l'absence de mise à jour des valeurs toxicologiques de référence orales pour l'As, le Cd, le Pb, qui nécessiterait de revoir les formulations proposées dans InVS-INERIS (2012) pour le calcul des doses d'exposition intégrant les fractions bioaccessibles. Il en est de même pour tout autre paramètre pris en compte dans les hypothèses retenues dans les formulations, en cas de nouvelles données disponibles dans la littérature.

9.2 Exemple de prise en compte de la bioaccessibilité en évaluation des risques

Afin d'illustrer l'intérêt de la prise en compte de la bioaccessibilité, sont présentés dans le cadre d'une démarche d'interprétation de l'état des milieux (IEM) les deux exemples suivants associés à un scénario d'exposition par ingestion de sol par un enfant lors d'activités de jeux en extérieur au droit d'une zone contaminée par de l'arsenic et du cadmium (Cas 1) et par de l'arsenic, du cadmium et du plomb (Cas 2).

Les caractéristiques des sols en termes de concentrations et de bioaccessibilité sont reprises dans le tableau suivant, ainsi que les concentrations de l'environnement local témoin (ELT).

Tableau 36 : Concentrations dans les sols, fractions bioaccessibles gastriques et gastro-intestinales

	Cas 1		**Cas 2**		
	As	**Cd**	**As**	**Cd**	**Pb**
Concentration dans les sols ELT (mg/kg MS)	*45*	*1,9*	*39*	*3*	*84*
Concentrations dans les sols des zones d'exposition (mg/kg MS)	**198**	**8,7**	**155**	**7,6**	**345**
Fraction bioaccessible gastrique (%)	**11**	**29**	7,6	**36**	**50**
Fraction bioaccessible gastro-intestinale (%)	8,5	21	**13**	17	20

Les concentrations au droit des zones d'exposition sont supérieures aux concentrations de l'environnement local témoin (ELT), ce qui conduit à la réalisation d'une évaluation quantitative des risques sanitaires (EQRS).

Conformément aux recommandations du rapport InVS-Ineris (2012), la valeur la plus élevée des fractions bioaccessibles des deux phases gastriques et gastro-intestinales est retenue (valeurs en gras soulignées dans le Tableau 36). Le tableau suivant indique les valeurs toxicologiques de référence prises en compte pour les calculs des risques.

Tableau 37 : Valeurs toxicologiques de référence

Substance	**Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) chroniques pour la voie orale**				
	Effet à seuil			**Effet sans seuil**	
	VTR mg/kg/j	*Facteur de sécurité intégré dans la construction de la VTR*	**Organisme élaborateur**	**VTR $(mg/kg/j)^{-1}$**	**Organisme élaborateur**
Antimoine	0,006	*1000*	OMS (2006)	n.c.	
Arsenic	0,0003	*3*	HAS (2020)	1,5	US EPA (1998), OEHHA (2009)
Cadmium	0,00036	*n.m.*	EFSA (2015)	n.c.	
Plomb	0,00063 [105]	*n.m.*	ANSES (2013)	8,50E-03	OEHHA (2011)

Légende :
n.c. : non concerné par des effets sans seuil
n.m. : non mentionné

[105] 15 µg/L ce qui correspond à 0,63 µg/kg/j en prenant l'hypothèse d'une exposition exclusivement alimentaire.

Les valeurs des quotients de danger (QD) et des excès de risque individuel (ERI) pour l'enfant sont présentées sur la figure suivante.

Dans le Cas 1, avec la présence d'arsenic et de cadmium, sans la prise en compte de la bioaccessibilité de l'arsenic, les QD et l'ERI dépassent les critères d'acceptabilité des risques de 1 pour le QD et de 10^{-5} pour l'ERI [106]. La prise en compte de la bioaccessibilité gastrique de 11 % de l'arsenic tenant compte des formulations précédemment présentées en section 9.1 diminue le QD et l'ERI de l'arsenic et permet de statuer quant à la compatibilité de la qualité du milieu sol avec le scénario étudié.

Dans le Cas 2, avec la présence d'arsenic, de cadmium et de plomb, sans la prise en compte de la bioaccessibilité de l'arsenic et du plomb, les QD de l'arsenic et du plomb, et l'ERI de l'arsenic dépassent les critères d'acceptabilité des risques de 1 pour le QD et de 10^{-5} pour l'ERI. La prise en compte de la bioaccessibilité gastro-intestinale de 13 % de l'arsenic tenant compte des formulations précédemment présentées diminue le QD et l'ERI sous la valeur de leur critère d'acceptabilité. Cependant, au regard de la valeur de bioaccessibilité gastrique du plomb de 50 %, et des modalités de sa prise en compte dans le calcul de la dose d'exposition, le QD du plomb reste supérieur au critère d'acceptabilité (signalé en rouge dans la figure). *A minima*, les valeurs de bioaccessibilité du plomb doivent être inférieures à 50 % pour conduire à un ajustement à la diminution des risques.

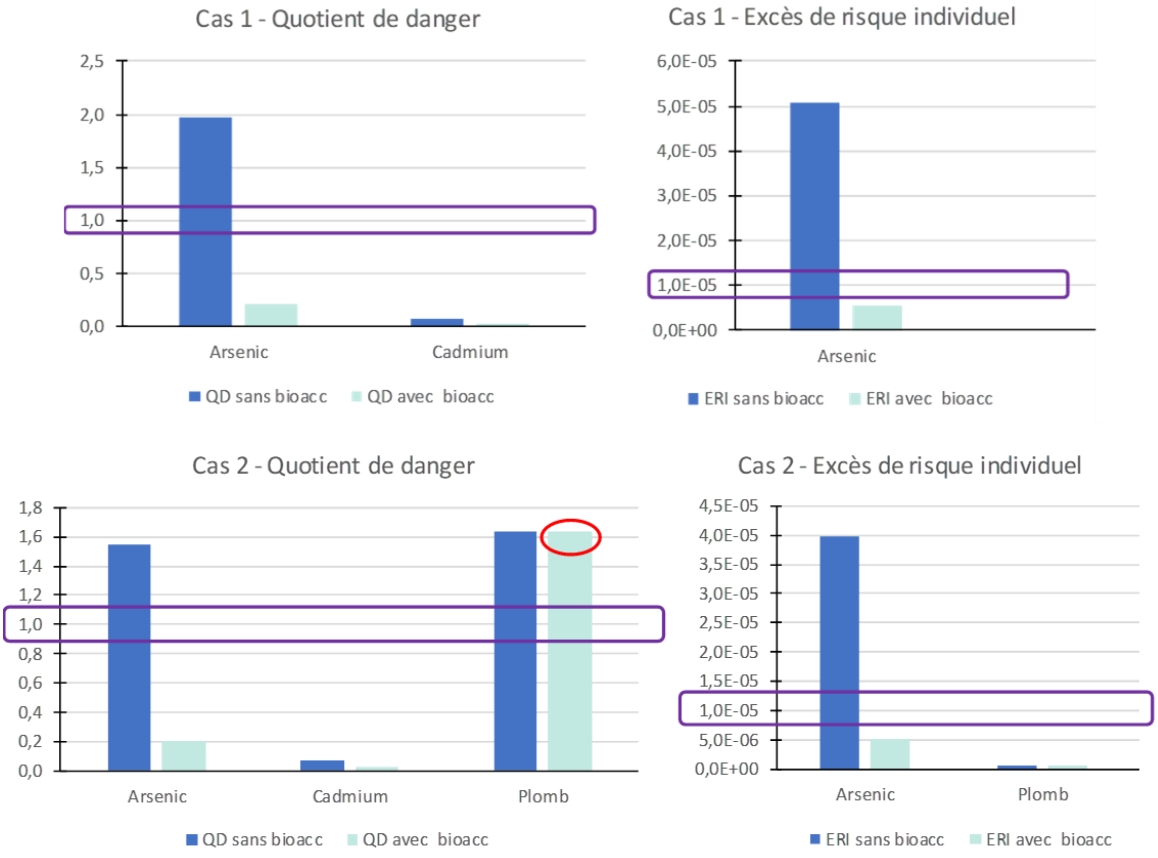


Figure 51 : Valeurs des QD et ERI calculées pour l'enfant en prenant en compte les concentrations totales et les concentrations bioaccessibles mesurées dans les sols

[106] Pour rappel, dans la démarche IEM, les trois intervalles de gestion des risques sont « QD ≤ 0,2 et ERI ≤ 10^{-6} », « 0,2 < QD < 5 et 10^{-6} < ERI < 10^{-4} », « QD ≥ 5 et ERI ≥ 10^{-4} » ; dans le second intervalle, selon le cas, le processus est la mise en œuvre d'une EQRS avec additivité et les seuils classiques de 1 pour le QD et de 10^{-5} pour l'ERI.

9.3 Conclusion sur la prise en compte de la bioaccessibilité dans les évaluations de risques sanitaires

Les exemples présentés mettent en évidence des impacts variables de la prise en compte de la bioaccessibilité sur les niveaux de risques et les mesures de gestion.

En effet, en présence de contamination en plomb dans les sols, et au regard des gammes de valeurs élevées de bioaccessibilité classiquement mesurées, une diminution de l'estimation des expositions et des risques sera plus rarement effective qu'en présence de contaminations à l'arsenic ou au cadmium dans les sols. En effet, *a minima*, les valeurs de bioaccessibilité du plomb doivent être inférieures à 50% pour un ajustement.

En conclusion, sont également rappelées les questions à traiter lors des études de gestion des sols pollués (issues de la norme NF ISO 17924 : 2019).

- Est-ce que le site présente un risque si des méthodes classiques (concentrations totales) sont utilisées ?
- Est-ce que les données disponibles suggèrent que la biodisponibilité des métaux considérés est probablement moindre dans le sol que dans la matrice sur laquelle la VTR est construite ? (information sur le type de source de contamination, le type de sol/matériau de sol)
- Est-ce que l'ingestion de sol est considérée comme une voie d'exposition prépondérante ?
- Est-ce que l'évaluation du risque serait suffisamment sensible à une variation de la biodisponibilité ?
- Est-ce qu'il peut y avoir des répercussions sur les décisions concernant la remédiation ?
- Est-ce que la collecte d'une quantité suffisante de nouvelles données serait trop onéreuse par rapport à une modification des coûts de remédiation ?

10 Conclusions et perspectives

Parmi les enjeux de la gestion des sites et sols pollués, associés à des anciennes activités industrielles, l'évaluation de l'exposition des populations aux polluants métalliques constitue une question majeure. Plus particulièrement, l'ingestion de terre et de poussières, est l'une des voies d'exposition principale, notamment pour des cibles sensibles que sont les enfants (comportement main - bouche).

En termes d'évaluation des risques sanitaires, le calcul des doses d'exposition est mis en œuvre en tenant compte de la concentration totale de l'élément dans le sol. Or, seule la fraction extraite de la matrice ingérée et absorbée par l'organisme (fraction biodisponible) de cet élément, est à même d'induire un effet toxique. Cette démarche conduit à une surestimation potentielle de l'exposition et des risques.

La biodisponibilité, qui correspond à la fraction ayant passé les barrières biologiques, permet une estimation plus réaliste de l'exposition. Néanmoins, la mesure de la biodisponibilité nécessite la réalisation d'expérimentations *in vivo sur des animaux qui* sont longues, coûteuses et engendrent des questions éthiques. Des travaux antérieurs ont permis de développer un estimateur de la biodisponibilité, au travers de la bioaccessibilité *in vitro,* à savoir la fraction extraite par des fluides digestifs. Cette dernière est ainsi mesurée par différents protocoles physiologiques pour s'approcher au mieux des mécanismes physiologiques de la digestion, dont l'essais UBM normalisé (norme ISO 17924 : 2019) pour l'ingestion de sols de certains métaux.

La mesure de bioaccessibilité permet de déterminer un facteur correctif de la dose d'exposition à mettre en œuvre dans le calcul de risque et ainsi, dans la plupart des cas, de diminuer les risques sanitaires supposés.

Selon la littérature, les concentrations totales, les paramètres physico-chimiques des sols ainsi que les formes chimiques dans lesquels les métaux sont liés aux constituants des sols sont des paramètres d'influence des bioaccessibilités orales gastrique et gastro-intestinale des métaux.

Dans ce contexte, l'Ineris a réalisé un travail de synthèse des valeurs de bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales mesurées depuis plusieurs années avec le test UBM, pour l'As, pour le Cd, pour le Pb et pour l'Sb dans des sols issus de sites contaminés, et a procédé à une série de caractérisations complémentaires de paramètres physico-chimiques des sols considérés, permettant une meilleure compréhension de leur influence sur la bioaccessibilité orale. Ces paramètres physico-chimiques ont concerné principalement la granulométrie des sols, le pH, les teneurs en matière organique, calcaire total, Si, Al, Fe libres, Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na totaux, phosphore assimilable, chlorures, sulfures, ainsi que la présence de phases minéralogiques par DRX.

Suite à une première synthèse établie en 2020 dans le cadre de la caractérisation de ces paramètres physico-chimiques, le présent document intègre l'étude de la distribution de l'As, du Cd et du Pb dans les différentes phases porteuses (minérales, organiques) des sols par extraction séquentielle chimique (protocole à 9 phases) ainsi que la spéciation de l'arsenic (As III, As V et organiques) et les liens avec les variations de bioaccessibilité.

L'objectif de cette étude a été également de mieux appréhender l'exposition et les risques des populations aux sols contaminés par des métaux, et de sensibiliser à la mesure de la bioaccessibilité dans les études menés dans le cadre de la méthodologie de gestion des Sites et Sols Pollués (SSP), en particulier sur les anciens sites miniers, et de mieux appréhender l'exposition et les risques des populations aux sols contaminés par des métaux.

Cette étude a porté sur cent-soixante-quinze échantillons de sols issus de 5 sites[107] ayant connu par le passé des activités industrielles (production et transformation de métaux) et minières (minerais concentrés en As, Pb avec également du Cd et de l'Sb, …), aux caractéristiques variables en termes d'occupations du sol reflétant l'historique de contamination, les activités passées et actuelles (usages actuels, par exemple de type pelouse, potager), de paramètres physico-chimiques, de degrés de contamination en éléments métalliques. Une centaine d'échantillons ont fait l'objet d'analyses complémentaires[108].

[107] Les extractions séquentielles et la spéciation de l'As ont pu être réalisées respectivement que sur 24 et 14 sols concernant 3 sites à historique minier des 5 sites étudiés.

[108] En effet, la banque de données de sols disponibles ne permettait pas la réalisation de l'ensemble des nouvelles analyses nécessaires à cette phase de l'étude en l'absence de quantité de matériau suffisante.

Résultats

Cette étude comportant également la mise en œuvre de plusieurs approches statistiques (coefficients de corrélation, régressions linéaires simples et multiples) a fait apparaître la grande complexité des phénomènes impliqués et a permis de dégager les principales observations suivantes et des paramètres gouvernant la variabilité des bioaccessibilités.

De larges gammes de valeurs de bioaccessibilités pour l'As, le Cd, le Pb, et l'Sb, et de larges gammes de valeurs de bioaccessibilités dans les sols pour une même substance, sont observées, montrant généralement des valeurs de bioaccessibilités du Pb supérieures à celles du Cd, de l'As et de l'Sb. Plus particulièrement pour :

- l'As, les bioaccessibilités gastriques et bioaccessibilités gastro-intestinales sont globalement du même ordre de grandeur, respectivement avec une gamme de 2 à 65,5 % et de 1,2 à 54 % (excepté un cas à 99 %), avec quelques cas avec des bioaccessibilités gastriques supérieures aux bioaccessibilité gastro-intestinales ou *a contrario* des bioaccessibilité gastro-intestinales supérieures aux bioaccessibilités gastriques,
- le Cd, les bioaccessibilités gastriques (de 8,4 à 99 %[109]) sont supérieures aux bioaccessibilités gastro-intestinales (de 0,5 à 45,3 %),
- le Pb, les bioaccessibilités gastriques (de 20 à 99 %[110]) sont significativement supérieures aux bioaccessibilités gastro-intestinales (de 0,4 à 41 %),
- l'Sb, les bioaccessibilités gastro-intestinales (de 0,5 à 46 %) sont légèrement supérieures[111] aux bioaccessibilités gastriques (de 0,2% à 19 %).

Les résultats en termes de distribution de l'As, du Cd et du Pb en fonction des différentes phases porteuses (minérales et/ou organiques) des sols obtenus par extraction séquentielle montrent que :

- l'As apparaît de façon prépondérante dans les fractions associées aux Oxydes de Fe amorphes (28% à 76%) et aux Oxydes de Fe cristallins (gamme de 5% à 54%, avec des moyennes de l'ordre de 40%) (deux fractions réductrices). L'As est en quantité significativement plus faible dans les autres fractions (des gammes comprises entre 5% et 20% (cas de la fraction « sulfures »)) ;
- le Cd est présent principalement dans les fractions « sulfures » (gamme de 9 à 44%) et « acido-soluble » (gamme de 13 à 32%, avec moyennes de 20% et 39%). Les autres fractions, en quantité intermédiaires sont celles associées aux oxydes de Fe cristallin (gamme de 1 à 17%) et aux oxydes de Fe amorphes (gamme de 1 à 16%) ;
- le Pb apparaît également de façon prépondérante dans la fraction associée aux sulfures (gamme de 10% à 88%, avec des moyennes de 30% et 64%). Les autres fractions, en quantité, sont celles associées aux « Oxydes de Fe amorphes » et aux « Oxydes de Fe cristallins », qui représente environ 3 à 53 % du plomb total, et ensuite la fraction « acido-soluble » représentant environ une dizaine de pourcents de la teneur en plomb total dans le cas des 3 sites étudiés ici. Les autres fractions, comme celle associée à la matière organique ne représentent que quelques pourcents du plomb total.

Les distributions des substances entre les différentes fractions montrent globalement l'ordre suivant[112] pour :

- l'As, dans le cas des sols des 3 sites miniers étudiés « Oxydes Fe amorphes » > ou ≈ « Oxydes Fe cristallins » > « Sulfures » ;
- le Cd, dans le cas d'un des sites, « Sulfures » > ou ≈ « Acido-soluble » > « Oxydes Fe cristallins » > « Oxydes Fe amorphes », et l'autre site, « Sulfures » > « Acido-soluble » ;
- le Pb, dans le cas des sols des 3 sites, « Sulfures » en prépondérance et ensuite soit > « Oxydes Fe amorphes » > « Oxydes Fe cristallins », ou > « Acido-soluble »[113].

L'étude de la spéciation de l'As a mis en évidence que l'arsenic V est présent en majorité dans l'ensemble des échantillons étudiés des 3 sites concernés, et en proportion non négligeable avec des

[109] A noter que seuls, 3 échantillons présentent une valeur de 99 %, la majorité des valeurs de bioaccessibilité gastriques étant globalement inférieures à 60%.
[110] A noter que 9 échantillons présentent une valeur de 99 %, la majorité des valeurs de bioaccessibilité gastriques étant globalement inférieures à 80%.
[111] A noter que seuls 6 échantillons présentent des bioaccessibilités gastro-intestinales supérieures à 19%.
[112] Les fractions avec des résultats majoritairement inférieurs à 10% ne sont pas indiquées.
[113] Sulfures > Oxydes Fe amorphes > Oxydes Fe cristallins ≈ Acido-soluble ; Sulfures > Acido-soluble, Sulfures > Oxydes Fe amorphes ≈ Oxydes Fe cristallins > Acido-soluble

pourcentages dans la gamme de 44,6% à 100%. D'autre part, l'arsenic III n'atteint généralement pas le pourcent (au maximum 2% au site 1 et 3% au site 3).

Les interprétations actuelles des distributions de l'As, du Cd et du Pb sur les différentes phases porteuses (minérales, organiques) du sol et les variations de bioaccessibilités des échantillons étudiés montrent principalement que les bioaccessibilités sont nettement plus faibles dans le cas de l'As qui est présent dans les sols et préférentiellement extrait lors de la phase caractéristique de la fraction « Oxydes de Fe amorphes », conformément à la littérature.

Les résultats des coefficients de corrélation mettent en évidence l'influence de la matrice sol sur les variations de la bioaccessibilité, et notamment le rôle de la granulométrie des sols (particulièrement la teneur en argiles, limon), du pH, des teneurs en matière organique, $CaCO_3$ total, Fe libre, Al libre, Al total, Fe total, P_2O_5 total, chlorures, avec des importances variables en fonction des métaux/métalloïdes, des sites et de leur occupation[114]. Une synthèse est reprise dans le tableau suivant.

Des corrélations sont également observées avec certaines fractions issues des extractions séquentielles pour certains des sites étudiés (notamment pour l'arsenic avec les fractions « Oxydes de Fe », pour le cadmium avec la fraction « Echangeable », comme pour le Pb, avec également les fractions « Acido-soluble » et « Oxydes de Fe »).

Tableau 38 : Synthèse de l'influence (corrélations) des paramètres physico-chimiques sur les bioaccessibilités gastrique et gastro-intestinale pour des métaux/métalloïdes dont l'As, le Cd et le Pb

	Influence		
	Faible	**Moyenne**	**Forte**
Forme géochimique			
Sulfures	×		As, Cd, Pb
Elémentaire (métal)	×		As, Cd, Pb
Sulfates		×	
Carbonates			As, Cd, × Pb
Oxydes	× (Cr, Ni, Hg)	Pb, Pb	As, As, × Cd (As, Pb)
Taille des particules			
Petite			As, Cd, × Pb
Grande	×		As, Pb
Chimie des sols			
pH acide		Cd ×	As, Cd, Pb
pH basique		Cd, Pb	As, Cd, × Pb (Cd, Hg, Pb, Ni)
Forte teneur en matière organique		As, Pb	As, Cd, × Pb (Hg, Pb)
Forte teneur en agents complexant (Fe, Mn, Si)		Cd × (As)	As, Cd, Pb As
Sol producteur de sulfures		× (Cd, Hg, Pb, Ni)	
P_2O_5		Cd	As, As, Cd
Chlorures		As, Cd, Pb, Pb	

Légende :	
(Données de la littérature)	
Données de l'étude avec coefficient de corrélation ≥ + 0,5	+ 0,3 ≤ X < + 0,5
Données de l'étude avec coefficient de corrélation ≥ - 0,5	- 0,3 ≤ X < - 0,5

[114] le terme occupation du sol reflète l'historique de la contamination, les activités passées et actuelles (usages actuels, par exemple de type pelouse, potager).

Les résultats de régressions linéaires simples montrent une bonne concordance entre les bioaccessibilités mesurées et modélisées pour l'As, le Cd et le Pb, avec la concentration totale en métaux/métalloïdes, pour la bioaccessibilité gastrique et dans une moindre mesure pour la bioaccessibilité gastro-intestinale.

Les résultats des régressions linéaires multiples pour l'As, le Cd et le Pb indiquent que les bioaccessibilités modélisées sont également proches des bioaccessibilités mesurées, en tenant compte des paramètres physico-chimiques suivants, pour :

- l'arsenic, uniquement des teneurs en As total, tant pour la bioaccessibilité gastrique que gastro-intestinale,
- le cadmium, des teneurs en Cd total, en $CaCO_3$ total et en Fe libre pour la bioaccessibilité gastrique et en $CaCO_3$ total, Fe libre et Al libre pour la bioaccessibilité gastro-intestinale,
- le plomb uniquement des teneurs en Pb total pour la bioaccessibilité gastrique et pour la bioaccessibilité gastro-intestinale, les teneurs en Pb total, en P_2O_5 et le pourcentage de limon (2 à 50 µm).

Quant aux tests mis en œuvre avec certaines régressions linéaires multiples, proposées comme modèles de prédiction dans la littérature (Juhasz *et al*., 2007a ; Tang *et al*., 2007 ; Pelfrêne, 2016 ; Louzon *et al.*, 2020), leurs résultats ont mis en évidence une bonne concordance entre les bioaccessibilités mesurées et prédites avec des modèles comportant les paramètres physico-chimiques suivants, dont des paramètres similaires à ceux identifiés par l'Ineris (mentionnés en gras) dans le cadre des présents travaux :

- pour le plomb, des teneurs en **Pb total** et $CaCO_3$ total, Al total, P_2O_5 total pour la bioaccessibilité gastrique, et en **Pb total** et **P_2O_5 total** pour la bioaccessibilité gastro-intestinale (Pelfrêne, 2016), avec cependant dans ce dernier cas des exceptions dans le cas de teneurs en Pb total élevées,
- pour le cadmium, des teneurs en **Cd total** et Al total pour la bioaccessibilité gastrique, et en **Cd total** et **$CaCO_3$ total**, **Fe libre** pour la bioaccessibilité gastro-intestinale (Pelfrêne, 2016), à l'exception des échantillons avec de faibles teneurs en Cd total (de l'ordre du ou de quelques mg/kg), avec dans ce cas des teneurs prédites surestimées ; des teneurs en Cd total et matière organique et pour la bioaccessibilité gastro-intestinale (Louzon *et al.*, 2020),
- pour l'arsenic, des teneurs en **As total** et Fe total pour la bioaccessibilité gastrique (Juhasz *et al*., 2007a) et dans une moindre mesure des teneurs en **As total** et le pH pour la bioaccessibilité gastrique (Tang *et al*, 2007).

Il est à souligner qu'au stade actuel de l'étude, sans avoir examiné ces modèles sur un nombre plus important de données au regard des différents contextes environnementaux, les résultats de bioaccessibilités prédits ne sont pas à intégrer dans des calculs des expositions et des risques, mais les teneurs des paramètres concernés sont à considérer comme des paramètres d'orientation de choix des échantillons destinés aux mesures de bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales.

Les tests préliminaires de simulations géochimiques pour le plomb avec le logiciel PHREEQC réalisés, à l'équilibre thermodynamique dans les conditions se rapprochant le plus possible de celles du test UBM pour la phase gastrique (pH acide de 1,2) ont montré que ce type de simulations pouvait constituer un outil particulièrement adapté à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la génération de la fraction bioaccessible gastrique.

Recommandations

Les recommandations concernant les conditions de mise en œuvre de mesures de bioaccessibilité orale de l'As, du Cd et du Pb, et de leur utilisation en évaluation quantitative des risques sanitaires sont les suivantes.

D'une manière générale, il est nécessaire de réaliser des mesures de bioaccessibilités orales gastriques et gastro-intestinales spécifiques au site étudié afin de déterminer le facteur correctif de la dose d'exposition à mettre en œuvre dans les calculs des expositions et des risques sanitaires, tenant compte des formulations proposées dans InVS-Ineris (2012). Il est à noter qu'il s'avère nécessaire de s'assurer de l'absence de mise à jour des valeurs toxicologiques de référence orales pour l'As, le Cd, le Pb, qui nécessiterait de revoir les formulations proposées dans InVS-Ineris (2012) pour le calcul des doses d'exposition intégrant les fractions bioaccessibles.

En termes de stratégie d'échantillonnage, il ressort de la présente étude, que les diagnostics des sols comporteront le cas échéant la caractérisation de certains paramètres physico-chimiques de sols, notamment parmi ceux identifiés comme ayant une influence sur la bioaccessibilité orale et précédemment cités, permettant notamment d'orienter le choix des échantillons destinés aux mesures de bioaccessibilités avec le test UBM.

En amont du choix des échantillons pour des mesures de la bioaccessibilité avec le test UBM, une méthode avec un extractant chimique[115] peut être réalisée pour une première évaluation de la bioaccessibilité gastrique de l'As, du Cd, du Pb comme étape de screening.

Sur la base des informations obtenues, tenant compte des concentrations totales en As, Cd, Pb particulièrement et également des autres paramètres précités, les mesures avec le test UBM (bioaccessibilités gastriques et gastro-intestinales) seront réalisées, test nécessaire pour l'intégration des fractions bioaccessibles dans les calculs des expositions lors de la réalisation des évaluations quantitatives des risques sanitaires. Il est à souligner que les informations obtenues en amont permettent d'anticiper le gain potentiel des analyses de bioaccessibilité (réduction de l'estimation de l'exposition/coût des analyses/coût des opérations de dépollution ou de réhabilitation ultérieures).

L'intégration des fractions bioaccessibles permet :

- des estimations plus réalistes des expositions et des risques, en particulier pour l'As et le Cd. En effet, dans le cas du Pb, des valeurs de bioaccessibilités attendues, *a minima* inférieures à 50 % sont nécessaires, ce qui n'est pas le cas dans la majorité des situations ;
- des propositions d'actions mieux proportionnées.

Perspectives

Les travaux de cette étude mériteront d'être poursuivis pour approfondir l'étude des liens entre bioaccessibilités et spéciations obtenues par extractions séquentielles, via des nouvelles analyses statistiques en composantes principales ACP.

Des interprétations complémentaires de l'ensemble des données seront réalisées.

La poursuite de travaux concernant la spéciation et la bioaccessibilité devrait permettre à l'avenir d'identifier les principales phases porteuses de l'As, du Cd et du Pb fortement accessibles. L'identification de ces phases au niveau d'un site, soit par l'analyse historique, soit par l'analyse minéralogique, permettrait d'avoir une première indication quant à la bioaccessibilité pour l'homme de l'élément considéré.

Au regard des tests préliminaires de simulations géochimiques avec le logiciel PHREEQC pour le cas du plomb, il apparaît également intéressant de poursuivre la démarche de modélisation géochimique qui vise à comprendre les mécanismes mis en jeu et qui devrait permettre, à terme, de mieux appréhender le rôle des différents paramètres chimiques ayant une influence significative sur la fraction bioaccessible d'un métal ou d'un métalloïde. Initiées pour le plomb, les modélisations pourraient ainsi être étendues à d'autres éléments tels que l'arsenic, le cadmium et l'antimoine, et complétées par l'ajout des mécanismes de sorption/désorption de ces métaux et métalloïdes sur la ferrihydrite.

En outre, il apparait un besoin de valorisation opérationnelle des mesures de bioaccessibilités. Actuellement, elles sont rarement mises en œuvre dans les études, et le protocole UBM suivi seulement par quelques laboratoires est rarement réalisé en routine en raison du temps et de la technicité nécessaires.

[115] EDTA ou plus particulièrement HCl comme proposé par une équipe du LGCgE-ISA-YNCREA en collaboration avec l'ADEME, et notamment présentée à la normalisation ISO en 2019

11 Références

Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E., Aceto M., Barberis R. (2006) Assessment of metal availability in a contaminated soil by sequential extraction. Water, Air, and Soil Pollution 173, 315-338.

Allen H.E. (2002) Terrestrial ecosystem: an overview. In Bioavailability of metals in terrestrials ecosystems: Importance of partitioning for bioavailability to invertebrates, microbes, and plants (H.E., Allen; Ed.). Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Pensacola, 2002, p 1-5.

Alloway B.J. (1995) Soil processes and the behaviour of heavy metals. In: B.J. Alloway (Ed.), Heavy metals in soils. New-York NY : Second edition Blacker academic and professional, 1995, p. 368.

Anses (2013) Expositions au plomb : effets sur la santé associés à des plombémies inférieures à 100 µg/L. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Janvier 2013.

Appel C., Ma L. (2002) Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. Journal Environmental and Quality, 2002 31: 581-589.

Ashley, P. M., et al. (2003) Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand. Journal of Geochemical Exploration 77(1): 1-14.

Autier, V. and D. White (2004) Examination of cadmium sorption characteristics for a boreal soil near Fairbanks, Alaska. Journal of Hazardous Materials 106(2-3): 149-155.

Azcue J.M., Nriagu J.O. (1994) Arsenic : historical perspectives, in Arsenic in the Environment : Part I : Cycling and Characterization (eds J.O. Nriagu), John Wiley & Sons. Ltd, New York, pp. 1-15.

Baize, D. (1997) Teneurs totales éléments traces métalliques dans les sols : Paris, Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) Editions, 1997, 408 p.

Basta N.T., Foster J.N., Dayton E.A., Rodriguez R.R., Casteel S.W. (1997) The effect of dosing vehicle on arsenic bioaccessibility in smelter-contaminated soils. Journal of environmental Science and Health Part A, 2007, 42, 1275-1281.

Bannon, D., Drexler, J.W., Fent, G.M., Casteel, S.W., Hunter, P.J., Brattin, W.J, Major, M.A. (2009) Evaluation of small arms range soils for metal contamination and lead bioavailability, Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 9071–9076.

Bittel J.R., Miller R.J. (1974) Lead, Cadmium, and Calcium selectivity coefficients on montmorillonite, illite an kaolinite. Journal of Environmental Quality.

Beesley, L., et al. (2010) "Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction." Environmental Pollution 158(1) : 155-160.

Basso S.T., Enzweiler J. (2007) Bioaccessible lead in soils slag, and mine wastes from an abandoned mining district in brazil. Environmental Geochemistry and Health, 2007,30(3), 219-229.

Bourrelier P.H., Berthelin J. (1998) Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'académie des sciences. Paris, France : Lavoissier Tec et Doc, 1998, p.440.

BRGM (2004) Synthèse des travaux de R&D en France (1999-2004) sur la thématique Arsenic. Ed., Rapport RP-53252-FR, p.159, [28-06-09].

Bataillard, P. (2002) Evolution de la spéciation du plomb et du cadmium dans les sols. Thèse à l'école Nationale du Génie Rural, des Eaux et Fôrets.

Brunel C. (2005) Dynamique des éléments traces métalliques (Pb, Zn, Cd) sur un petit bassin versant contaminé par des déchets miniers. Cas du bassin versant amont du Lez. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse III. 276 pages.

Caboche J. (2009) Validation d'un test de mesure de bioaccessibilité - Application à 4 éléments traces métalliques dans les sols : As, Cd, Pb et Sb. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, Spécialité : Sciences Agronomiques, 28 septembre 2009.

Caboche J., Jondreville C., Tack K., Denys S., Rychen G, Feidt C. (2009) Tissue Distribution of Sb in piglets orally given graded levels of Sb (V). Toxicology and Environmental Chemistry, 2009, 91, 267-278.

Caboche J., Feidt C., Delalain P., Tack K., Guido R., Denys S. (2009b) Prediction of lead bioaccessibility in contaminated soils from soils physico-chemical properties and mineralogy Environmental Science & Technology

Caboche J., Feidt C., Delalain P., Tack K., Guido R., Denys S. (2009c) Speciation and bioaccessibility of lead in soils contaminated by mining and smelting activities.

Casteel, SW., R.P. Cowart, C.P. Weis, G.M. Henningsen, E. Hoffman, W.J. Brattin, R.E. Guzman, M.F. Starost, J.T. Payne, S.L. Stockham, S.V. Becker, J.W. Drexler, and J.R. Turk. (1997) Bioavailability of lead to juvenile swine dosed with soil from the smuggler mountain NPL site of Aspen, colorado. Fundamental Applied of Toxicology, 1997, 36, 177-187.

Citeau, L. & Lamy, I. (2003) Nature and reactivity of natural colloids towards trace metals in soils. Proceedings of the 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements (ICOBTE), 15-19 June, Uppsala, Sweden.

Conil P., Clozel B. (1999) Méthodes physiques de séparation des constituants d'un sol contaminé : une première étape pour déterminer la spéciation des métaux. In : club Crin Environement et Ministère de l'Environement (Ed.), Spéciation des métaux dans les sols. Paris, France : Ecrin, 1999, p.41-55.

Davranche M., Bollinger J.C. (2000) Release of metals from iron oxyhydroxydes under reductive conditions : Effetcts of metal/solid interactions. Journal of Colloid and Interface Science, 232, 165-173.

Das N.C., Padhi A.K. (1993) Bandyopadhyay M. A design of a vermiculite column adsorbder for the removal of lead from water. Environmental Pollution, 1993, 80, 129-132.

Datta R., Sarkar D. (1993) Consideration of soil properties in assessment of Human Health Risk from Exposure to Arsenic-Enriched Soils. Integrated Environmental Assessment and Management, 2005, 1(1), 55-59.

Davids A., Drexler J.W., Ruby M.V. et al. (1993) Micromineralogy of mine wastes in relation to lead bioavailability, Butte Montana. Environmental Science and Technology., 1993, 27, 1415-1425.

Davis, A., Ruby, M. V., Goad, P., Eberle, S., & Chryssoulis, S. (1997) Mass balance on surface- bound mineralogic, and total lead concentrations as related to industrial aggregate bioaccessibility. Environmental Science and Technology, 1997, 31(1), 37–44.

DeMichele S.J. (1984) Nutrition of lead. Comp Biochem Physiol A 78[3], 401-408. 1984. Ref Type: Journal (Full).

Denys S, Caboche J, Tack K, Delalain P. (2007) Bioaccessibility of lead in high carbonate soils. J Environ Sci Heal A 2007 ; 42 : 1331-9.

Denys S., Caboche J., Tack K., Delalain P. (2008) Solid Phase Distribution, Bioaccessibility and Speciation of Sb in Soils and in Digestive Fluids. Chemosphere, 2008, 75(5), 711-716.

Denys S., Caboche J., Tack, K. (2009) Biodisponibilté et bioaccessibilité des métaux et métalloïdes des sols pollués pour la voie orale chez l'homme. ERS, 2009.

Denys S., Caboche J., Feidt C., Hazebrouck B., Dor F., Dabin C., Floch-Barneaud A., Tack K. (2009) Biodisponibilité et bioaccessibilité des métaux et métalloïdes pour la voie orale : définition, prise en compte en évaluation du risque et retour d'expérience international. Environnement, Risque et Santé, 2009.

Denys S, Tack K, Caboche J, Delalain P (2009) Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids. Chemosphere 74:711–716.

Dieter M.P., Matthews H.B., Jeffcoat R.A., Moseman R.F. (1993) Comparison of lead bioavailability in F344 rats fed lead acetate, lead oxide, lead sulfide, or lead ore concentrate from Skagway, Alaska. Journal of Toxicology and Environmental Health, 1993, 39, 79–93.

Elinder, C. G. (1992) Cadmium as an Environmental hazard. IARC Scientifc Publications 118: 123-132.

Environment Agency (2005) Test for bioaccessibility of metals and PAH from soil. Test selection, validation and application. Report July 2005.

Fendorf S., LaForce M.J., Li G. (2004) Temporal changes in soil partitioning and bioaccessibility of arsenic, chromium and lead. Journal of Environmental Quality, 2004, 33, 2049-2055.

Gasser U.G., Walker W.J., Dahlgren R.A., Borch R.S., Burau R.G. (1996) Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation. Environmental Science and Technology, 1996, 30, 761-769.

Girouard E., Zagury G.J. (2009) Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. Science of total environment, 2009, 407, 2576-2585.

Goix S. (2012) Origine et impact des pollutions liées aux activités minières sur l'environnement (eau-sol-atmosphère) et la santé, cas de Oruro (Bolivie). Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, 23 avril 2012.

Hammel, W., et al. (2000) "Mobility of antimony in soil and its availability to plants." Chemosphere 41(11) : 1791-1798.

HAS (2020) Dépistage, prise en charge et suivi des personnes potentiellement surexposées à l'arsenic inorganique du fait de leur lieu de résidence. Février 2020.

Hettiarachchi, G. M., & Pierzynski, G. M. (2004) Soil lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soils: A review. Environmental Progress, 2004 23, 78–93.

Hou, H., *et al*. (2006) Concentrations of Ag, In, Sn, Sb and Bi, and their chemical fractionation in typical soils in Japan. European Journal of Soil Science 57(2): 214-227.

Hursh J.B, Suomela J. (1968) Absorption of lead-212 from the gastrointestinal tract of man. Energy Comm; 1968. Report No.: UCRL-18140.

Ineris (2005) Mesure de la bioaccessibilité du plomb pour l'homme à l'aide de deux tests (IVG et RIVM) couplée à l'étude de la spéciation. Rapport Ineris N° INERIS-DRC-67649-01a, 08/11/2005

Ineris (2008) Etude de la bioadisponibilité et de la spéciation de l'arsenci dans les sols (site de Salsigne). Rapport Ineris N° INERIS-DRC-08-92549-11880B

InVS-INERIS (2012) Quantités de terre et poussières ingérées par un enfant de moins de 6 ans et bioaccessibilité des polluants : état des connaissances et propositions.

InVS (2012) Synthèse des travaux du Département santé environnement de l'Institut de veille sanitaire sur les variables humaines d'exposition, 28 p. http://www.invs.sante.fr

Jouanneau, J. M., et al. (1990) Cadmium in the gironde fluvioestuarine system: Behaviour and flow. Science of The Total Environment 97-98(0) : 465-479.

Juhasz A. L, Smith E, Weber J, Rees M, Rofe A, Kuchel T, Sansom L., Naidu R. (2007a) In vitro assessment of arsenic bioaccessibility in contamined (anthopogenic and geogenic) soils. Chemosphere 69[1], 69-78.

Juhasz A. L, Smith E, Weber J, Rees M, Rofe A, Kuchel T, Sansom L, Naidu R (2007b) Comparison of in vivo and in vitro methodologies for the assessment of arsenic bioavailability in contaminated soils. Chemosphere 69[6], 961-966. 2007.

Juhasz A. L., Smith E., Weber J., Naidu R., Rees M., Rofe A., Kuchel T., Sansom L. (2008) Effect of soil ageing on in vivo arsenic bioavailability in two dissimilar soils. Chemosphere, 71(11), 2180-2186.

Kabata-Pendias, A. and W. Sadurki (2004) Trace elements and compounds in soil. Elements and their compounds in the environment. E. Merian, M. Anke, M. Ihnat and M. Stoeppler. Weinheim, Wiley-VCH**:** 79-99.

Kabata-Pendias A., Pendias H. (2009) Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRC Press, 2001.

Kelley, M.E., Brauning, S.E., Schoof, R.A., Ruby, M.V. (2002) Assessing Oral Bioavailability of Metals in Soil. Battelle Press, Columbus, OH.

Klinck B.A., Palumbo B., Cave M., Wragg J. (2005) Arsenic dispersal and bioaccessibility in mini contaminated soils: a case study from an abandoned arsenic mine in Devon, UK. British Geological Survey Research Report RR/04/003, 2005, p.52.

Lamb D.T., Ming H., Megharaj M., Naidu R. (2009) Heavy metal (Cu, Zn, Cd and Pb) partitioning and bioaccessibility in uncontaminated and long-term contaminated soils. Journal of Hazardous Materials 171, 1150-1706.

Leleyter L., Probst J.L. (1999) A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1999, 73(2), 109-128.

Lévèque T. (2014) Biomonitoring environnemental et sanitaire des sols pollués par des éléments traces métalliques. Doctorat de l'Université de Toulouse. 24 octobre 2014.

Li L.Y., Li R.S. (2000) The role of clay minerals and the effect of H+ ions on removal of heavy metals (Pb2+) from contaminated soils. Can. J. Geotech./Rev. Can. Geotech., 2000, 37(2), 296-307.

Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kadasamy, J., Naidu, R. (2012) cadmium sorption and desorption in soils : a review. Crtit. Rev. Environ. Sci. Technol. 42 (5), 489-533.

Lothenbach B., Furrer G., Schärli H., Schulin R. (1999) Immobilization of zinc and cadmium by montmorillonite compounds: Effect of aging and subsequent acidification. Environmental Science & Technology 33, 2945-2952.

Louzon M., Pelfrêne A., Pauget B., Gimbert F., Morin-Crini N., Douay F., de Vaufleury A. (2020) Bioaccessibility of metal(loid)s in soils to humans and their bioavailability to snails : A way to associate human health and ecotoxicity risk assessment ? Journal of Hazardous Materials 384 (2020) 121432.

Lu A.X., Zhang S.Z., ShanX.Q. (2005) Time effect on the fractionation of heavy metals in soils, Geoderma, 2005, 125, 225-234.

Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In applications of synchrotron radiation in low-temperature

geochemistry and environmental science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 2002, 49, 341-428.

Marschner B., Welge P., Hack A., Wittsiepe J., Wilhelm M. (2006) Comparison of soil Pb in vitro bioaccessibility and in vivo bioavailability with Pb pools from a sequential Soil Extraction. Environmental Science and Technology, 2006, 40, 2812-2818.

Martin-Garin A. (2000) Méthodologie d'étude et modélisation du transport des éléments traces dans les aquifères. Application à la migration du Cadmium dans un milieu saturé riche en calcite. Thèse de doctorat, Université Grenoble I.

Maton D., Laperche V., Negrel Ph., avec la collaboration de Crouzet C., Beny C., Jean-Prost V. et Touzelet S. (2010) Contribution à l'état des milieux sur la commune de Saint-Laurent-le-Minier (30). Étude des différentes minéralisations du plomb par spéciation chimique et recherche bibliographique sur leurs caractéristiques isotopiques. Rapport final. BRGM/RP-57753-FR, 158 p., 43 fig., 4 tab., 7 ann.

Mcbride M.B. (1980) Chemisorption of Cd on calcite surfaces. Soil Sci. Soc. Am. J., 1980, 44(1), 26-33.

McBride M.B. (1989) Reactions controlling heavy metals solubility in soils. Advances in Soil Science, 1989, 26, 1-56.

McBride M.B., Sauvé S., Hendershot W. (1997) Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. Eur. J. Soil Sci., 1997, 48, 337-346.

Merian, E., et al. (2004) Elements and their Compounds in the Environment. Weinheim, Wiley-VCH.

MTES (2017) Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. 19 avril 2017.

Meunier L., I. Koch et K.J. Reimer (2011) Effect of particle size on arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Nova Scotia. Sci. Tot. Env. 409: 2233–2243.

Nathanail C.P., McCaffrey C. (2003) The use of oral bioaccessibility in assessment of risks to human health from contaminated land. Land Contamination Reclamation, 2003, 11, 309–313.

NF ISO 17924 (2019) Qualité du sol - Évaluation de l'exposition humaine par ingestion de sol et de matériaux du sol - Mode opératoire pour l'estimation de la bioaccessibilité/biodisponibilité pour l'homme de métaux dans le sol - Qualité du sol - Évaluation de l'exposition humaine par ingestion de sol et de matériaux du sol - Lignes directrices pour l'application et la sélection de méthodes d'extraction fondées sur le point de vue physiologique pour l'estimation de la bioaccessibilité/biodisponibilité pour l'être humain.

Oomen A.G., Hack A., Minekus M., Zeijdner E., Cornelis C. et al. (2002) Comparative of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants in an in vitro digestion model. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, 46, 183-188.

Oomen AG, Rompelberg CJM, Bruil MA, Dobbe CJG, Pereboom DPKH, Sips AJAM. (2003) Development of an in vitro digestion model for estimating the bioaccessibility of soil contaminants. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2003a, 44, 281–287.

Oomen A, Brandon EFA, Swartjes FA, Sips AJAM. (2006) How can information on oral bioavailability improve human health risk assessment for lead-contaminated soils ? 2006. Report No.: RIVM Report 711701042/2006.

Pantsar-Kallio, M. and P. K. G. Manninen (1997) Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. Science of The Total Environment 204(2): 193-200.

Paustenbach D.J. (2000) The practice of exposure assessment: a state of the art review. Toxicology and Environment Health, Part B 3, 179-291.

Pautenbach, D.J. (2000) The practice of exposure assessment: A state of the art review (Reprinted from Principles and methods of toxicology, ath edition, 2001). Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Review, 2000, 3, 179-291.

Pagotto C. (1999) Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 252 p.

Peijnenburg W.J.G.M., Jager T. (2003) Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: matrix issues. Ecotoxicological Environment Safety, 2003, 56, 63-77.

Pelfrêne A., Waterlot C., Mazzuca M., Nisse C., Cuny D., Richard A., Denys S., Heyman C., Roussel H., Bidar G., Douay F. (2012) Bioaccessibility of trace elements as affected by soil parameters in smelter-contaminated agricultural soils: A statistical modeling approach.

Pelfrêne A. (2016) Bioaccessibilité des polluants métalliques. Apport à l'évaluation de l'exposition des populations vivant sur des sites contaminés. HDR, 19 juillet 2016.

Poggio L., Vrsacaj B., Schulin R., Hepperle E.,Marsan F.A. (2009) Metals pollution and human bioaccessibility of top soils in Grugliasco (Italy). Environmental Pollution.

Porter S.K., Scheckel K.G., Impellitteri C.A.,Ryan J.A. (2004) Toxic metals in the environment : thermodynamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As, and Hg. Critical Reviews in Environment Science and Technology 6, 495-604.

RECORD (2011) Biodisponibilité et bioaccessibilité des polluants dans le cas des sols pollués. Etat des connaissances et pistes de recherche. 2011, 138 pages, n°10-0671/1A.

Reeder R.J., Schoomen M.A.A. (2006) Metal speciation and its role in bioacccessibility and bioavailability. Mineralogical and Geochemistry, 2006, 64(1), 59-113.

Rieuwerts J.S., Thornton I., Farago M.E., Ashmoret M.R. (1998) Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads for metals. Chemical Speciation and Bioavailability, 1998, 10(2), 61-75.

Rieuwerts J.S., Farago M.E., Cikrt M., Bencko V. (2000) Differences in lead bioavailability between a smelting and a mining area. Water, air and soil pollution, 2000, 122, 203–229.

RIVM (2009) Relative oral bioavailability of lead from Dutch made grounds. RIVM Report 7117086/2009.

Roberts S.M., Munson J.W., Lowney Y.W., Ruby M.V. (2006) Relative Oral Bioavailability of Arsenic from contaminated soils measured in the Cynomolgus Monkey. Toxicological Sciences, 2006, 95(1), 281-288.

Roberts, S. M., et al. (2007) Relative Oral Bioavailability of Arsenic from Contaminated Soils Measured in the Cynomolgus Monkey. 95(1) : 281-288.

Rodriguez, R.R., Basta, N.T., Casteel, S.W., Pace, L.W. (1999) An in vitro gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid media. Environ. Sci. Technol. 33, 642–649.

Roussel, H., Waterlot, C., Pelfrêne, A., Pruvot, C., Mazzuca, M., Douay, F. (2009) Cd, Pb and Zn Oral bioaccessibility of urban soils contaminated in the past by atmospheric emissions from two lead and zinc smelters. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 58, 945–954.

Ruby M.V., Davis A., Kempton J.H., Drexler J.W., Bergstrom P.D. (1992) Lead bioavailability: dissolution kinetics under simulated gastric condition. Environmental Science and Technology, 1992, 26, 1242-1248.

Ruby MV, Davis A, Schoof R, Eberle S, Sellstone CM. (1996) Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test. Environ Sci Technol ; 30 : 422-30.

Ruby MV, Schooof R., Brattin W., Goldlade M., Post G., Harnois M., Mosby DE., Casteel SW., Berti W., Carpentier M., Edwards D., Cragin D., and Chappel W. (1999) Adavnces in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. Environmental Science and Technology.

Ryan J.A., Zhang P., Hesterberg D., Chou J., Sayers D.E. (2001) Formation of Chloropyromorphite in a lead-contaminated soil amended with hydroxyapatite. Environmental Science and Technology, 2001, 35, 3798-3803.

Santé Canada (2017) Guide supplémentaire sur l'évaluation des risques pour la santé humaine liées à la biodisponibilité orale des substances dans les sols et des milieux assimilables à des sols. Août 2017, ISBN : 978-0-660-09286-7, Pub. : 170181.

Santillan-Medrano J., Jurinak J.J. (1975) The chemistry of lead and cadmium in soil: Solid phase formation. Soil Sci. Soc. Am. J., 1975, 39, 851-856.

Sarkar D., Makris K.C., Parra-Noonan M.T. (2007a) Effect of soil properties on arsenic fractionation and bioaccessibility in cattle and sheep dipping vat sites. Environmental International, 33, (2007) 164-169.

Saminathan S.K.M., Sarkar D., Andra S.S., Datta R. (2010) Lead fractionation and bioaccessibility in contaminated soils with variable chemical properties. Chemical Speciation and Bioavailability 22, 215-225.

Sanders J.R., McGrath S.P. and Adams T.M. (1986) Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge contaminated soils of different pH. J. Sci. Food Agric. 37, 961-968.

Santillan-Medrano J., Jurinak J.J. (1975) The chemistry of lead and cadmium in soil: Solid phase formation. Soil Sci. Soc. Am. J., 1975, 39, 851-856.

Sauvé S., Hendershot W., Alen H.E. (2000) Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: Dependence on pH, Total Metal Burben, and Organic Matter. Environmental Science and Technology, 2000, 34, 1125-1131.

Schreck, E., Foucault, Y., Geret, F., Pradere, P. and Dumat, C. (2011) Influence of soil ageing on bioavailability and ecotoxicity of lead carried by process waste metallic ultrafine particles. Chemosphere 85(10): 1555–1562.

Schroder J.L., Basta N.T., Casteel S.W., Evans T.J., Payton M.E., Si J. (2004) Validation of in vitro

gastrointestinal method to estimate relative bioavailable lead in contaminated soils. Journal of Environmental Quality, 2004, 33: 513-521.

Shahid, M., Pinelli, E., Dumat, C. (2012) Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation: role of synthetic and natural organic ligands. Journal of Hazardous Materials 219–220, 1–12.

Shahid, M., Xiong, T., Masood, N., Leveque, T., Quenea, K., Austruy, A., Foucault, Y., Dumat, C. (2013) Influence of plant species and phosphorus amendments on metal speciation and bioavailability in a smelter impacted soil: a case study of food-chain contamination. J. Soils Sediments. doi:10.1007/s11368-013-0745-8.

Sips A.J.A.M., Bruil M.A., Dobbe C.J.G. (2001) Bioaccessibility of contaminants from ingested soil in humans. Method development and research in the bioaccessibility of lead and benzo[a]pyrene. RIVM report 711701012/2001, 2001, pp 22-40.

Smith E., Naidu R., Weber J., Juhasz A.L. (2008) The impact of sequestration on the bioaccessibility of arsenic in long-term contaminated soils. Chemosphere, 2008, 71, 773-780.

Sposito G. (1989) The chemistry of soils. Oxford University Press, 1989.

Stewart M.A., Jardine P.M., Barnett M.O., Mehlhorn T.L., Hyder L.K. and McKay L.D. (2003) Influence of soil geochemical and physical properties on the sorption and bioaccessibility of chromium (III). Journal of Environment and Quality, 2003, 32, 129-137.

Stollenwerk, K. G. (2003) Geochemical processes controlling transport of arsenic. Arsenic in groundwater: Geochemistry and Occurence. Welch A.H. and Stollenwerk K.G. Boston. Kluwer Academic Publishers: p. 67-100.

Tang, X.Y., Zhu, Y.G., Cui, Y.S., Duan, J., Tang, L. (2006) The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China. Environ. Int. 32, 682–689.

Tang, X.Y., Zhu, Y.G., Shan, X.Q., McLaren, R., Duan, J. (2007) The ageing effect on bioaccessibility and fractionation of arsenic in soils from China. Chemosphere, 2007, 66, 1183–1190.

Tang X.Y., Cui Y.S., Duan J., Tang L. (2008) Pilot study of temporal variations in lead bioaccessibility and chemical fractionation in some Chinese soils. Journal of Hazardous Materials 160, 29-36.

US DoD (United States Department of Defense) (2003) Guide for incorporating bioavailability adjustments into human health and ecological risk assessments at U.S. Department of Defense Facilities. Parts 1 and 2. Final. Update prepared for Tri-Service Ecological Risk Assessment Workgroup by Rosalind A. Schoof, Ph.D. U.S. Department of Defense, Washington D.C.

US EPA. (2004) Estimation of relative bioavailability of lead in soil and soil-like materials using in vivo and in vitro methods. Office of Solid Waste and Emergency Response; Washington, DC; 2004. Report No.: OSWER 9285.7-77.

US EPA. (2007) Estimation of Relative Bioavailability of Lead in Soil and Soil-Like Materials Using In Vivo and In Vitro Methods. OSWER9285.7-77, 2007b, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, USA.

Uzu G., Sobanska S., Aliouane Y., Pradere P., Dumat C. (2009) Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-micronic particles in relation with lead speciation. Environmental Pollution 157, 1178-1185.

Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Sauvain, J.J., Pradère, P., Dumat, C. (2011) Characterization of lead-recycling facility emissions at various workplaces : Major insights for sanitary risk assessment. Journal of Hazardous Materials 186, 1018–1027.

Violante A., Ricciardella M., Pigna M. (2003) Adsorption of heavy metals on mixed Fe-Al oxides in the absence or presence of inorganic ligands. Water, Air, and Soil Pollution 145, 289-306.

Wang, C.M., Ouyang, H., Wang, J.D., Liu, J.S., Zhang, X.L., Wang, Y. (2003) Impact of lead pollution in environment on children's health in Shenyang City. Environmental Science, 2003, 24 (5), 17-22

Wragg J., Cave M.R. (2002) In vitro methods for the measurement of the Oral Bioaccessibility of selected metals and mettaloids in soils: A critical Review. R&D Technical Report P5-062/TR/01 British Geological Survey, 2002.

Wragg J., Cave M.R., Basta N., Brandon E., Casteel S.E.B., Denys S., Gron C., Oomen A., Reimer K., Tack K., van de Wiele T. (2011) An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. Science of the Total environment 409, 4016-4030.

Xia Q. (2016) Assessing exposure risk of arsenic, cadmium and lead (or mixed with PAHs) in soils using in-vitro methods. thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at The University of Queensland in 2016 School of Medicine.

Xia, Q., Peng, C., Lamb, D., Kader, M., Mallavarapu, M., Naidu, R., Ng, J.C. (2016) Effects of arsenic and cadmium on bioaccessibility of lead in spiked soils assessed by Unified BARGE Method. Chemosphere 154, 343-349.

Xia, Q., Peng, C., Lamb, D., Mallavarapu, M., Naidu, R., Ng, J.C. (2016) Bioaccessibility of arsenic and cadmium assessed for in vitro bioaccessibility in spiked soils and their interaction during the Unified BARGE Method (UBM) extraction. Chemosphere 147, 444-450.

Yang, J. K., M. O. Barnett, P. M. Jardine, N. T. Basta and S. W. Casteel. (2002) Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils. Environmental Science and

Technology, 2002, 36(21), 4562-4569.

Yuan, S., Xi, Z., Jiang, Y., Wan, C., Zheng, Z., Lu, X. (2007) Desorption of copper and cadmium from soils enhanced by organic acids. Chemosphere 68(7), 1289-1297.

Ziegler E.E., Edwards B.B., Jensen R.L., Mahaffey K.R., Fomon S.J. (1978) Absorption and retention of lead by infants. Pediatr Res 12[1], 29-34. 1978. Ref Type: Journal (Full).

12 Glossaire (acronymes et abréviations)

ACP : Analyse en Composantes Principales
Al : aluminium
ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
As : arsenic
As_2S_3 : orpiment
As_4S_4 : réalgar
B : bore
Ba : baryum
BARGE: BioAccessibility Research Group of Europe
B.G. : bioaccessibilité gastrique
B.G.-I. : bioacccessibilité gastro-intestinale
BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières
C : carbone
Ca : calcium
$CaCO_3$: Carbonate de calcium
Cd : cadmium
CEC : capacité d'échange cationique
CI : Chromatographie Ionique
Co : cobalt
Dév. St. Déviation standard
DJE : dose journalière d'exposition
DJT : Dose Journalière Tolérable
DMA : acide diméthylarsinique
DRX : Diffractométrie des Rayons X
EDTA : Éthylènediaminetétraacétique
EFSA : European Food Safety Authority
ELT : Environnement Local Témoin
EQRS : Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires
ERI : excès de risque individuel
ETM : Eléments Traces Métalliques
EXAFS : spectroscopie
EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure
F : fluor
Fe : fer
FeAsS : arsénopyrite
$Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2S_4$: greigite
$(Fe, Ni, Co)S_2$: bravoïte
$Fe(OH)_3$: ferrihydrite
FeS_2 : pyrite
FeS_2 : marcassite
FoBiG : Forschungs und Beratungsinstitut Gefahrstoffe (Institut de Recherche allemand sur les dangers des substances chimiques)
H : hydrogène
HAS : Haute autorité de santé
HF : acide fluorhydrique
HPLC-ICP-MS : chromatographie liquide haute performance - ICP/MS

ICDD : International Centre for Diffraction Data
ICPE : installation classée pour la protection de l'environnement
ICP-MS : Induced Coupled Plasma-Mass Spectrometry
ICP-OES: Induced Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
IEM : Interprétation de l'état des milieux
Ineris : Institut national de l'environnement industriel et des risques
INRA : Institut national de la recherche agronomique (devenu INRAE en 2020)
INRAE : Institut national de la recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement
InVS : Institut de veille sanitaire
IVG : in Vitro Gastrointestinal Extraction Test
IVGS – IVGIA : in-vitro gastrointestinal procedure conducted in two sequential phases, the stomach (IVGS), and the intestinal-absorbed phase (IVGIA).
KCl : Chlorure de potassium
KSCN : Thiocyanate de potassium
Mn : manganèse
Max. : maximum
MEB-EDS : Microscope Electronique à Balayage - Energy Dispersive Spectroscopy
Méd. : médiane
Mg : magnésium
Min. : minimum
MO : matière organique
Moy. : moyenne
MS : matière sèche
MTES : Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire
n : nombre d'échantillons de sol
N : azote
NA : non analysé
Na : sodium
NaCl : Chlorure de sodium
NaOH : Hydroxyde de sodium
Ni : nickel
K : potassium
KCl : Chlorure de potassium
O : oxygène
OMS : Organisation mondiale de la Santé
Pb : plomb
PbS : galène
$PbCO_3$: cérusite
PBET : Physiologically Based Extracted Test
Pc : poids corporel
pH : potentiel hydrogène
PG : Plan de gestion
P_2O_5 : phosphore assimilable
QD : Quotient de Danger
Q.-1 : quartile 1
Q.-3 : quartile 3
RIVM : Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu
S : soufre

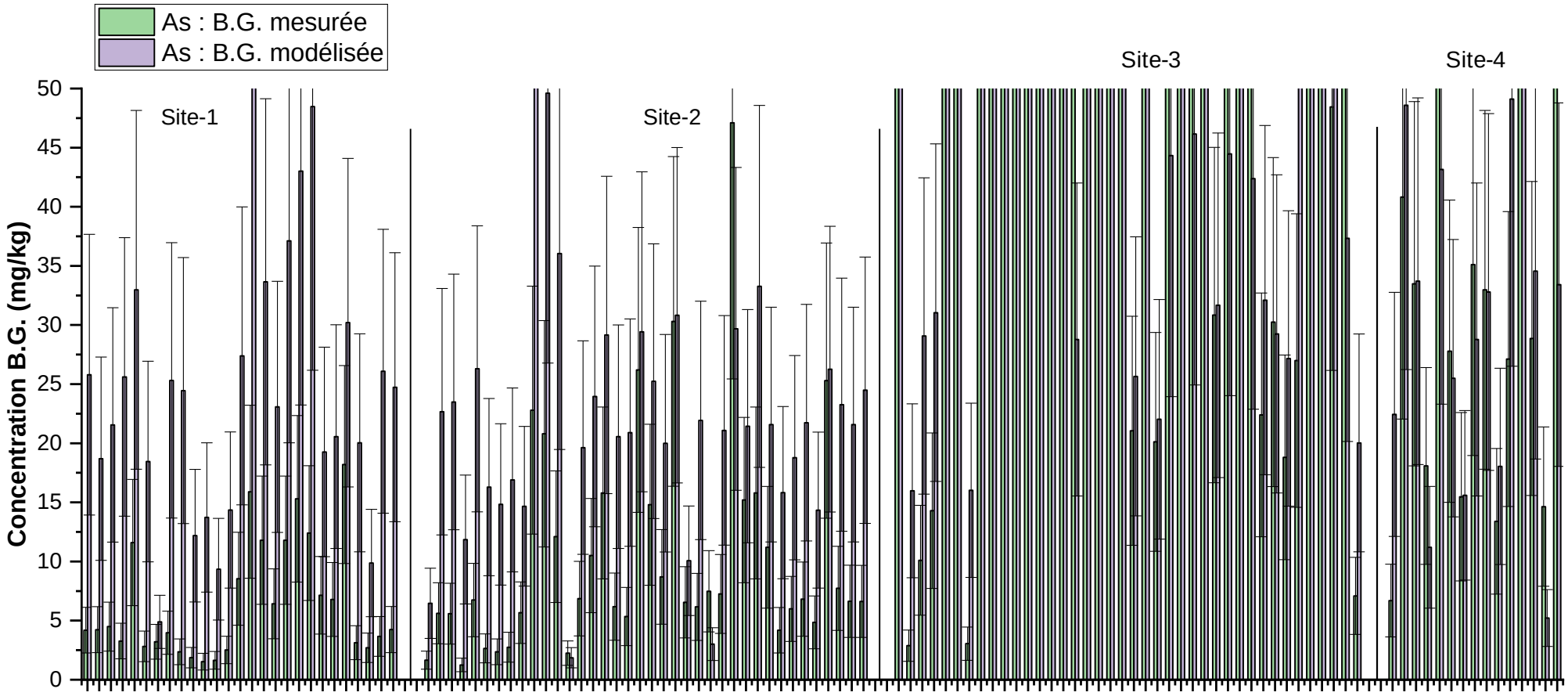
Sb : antimoine
Sb_2S_3 : stibine
SBET : Simplified Bioaccessibility Extracted Test
Si : silicium
UBM : Unified Barge Method - Unified Bioaccessibility Research Group of Europe Method
US EPA : United States Environmental Protection Agency
VTR : Valeur Toxicologique de Référence
Zn : zinc
ZnS : blende

13 Liste des annexes

- Annexe 1 : Concentrations bioaccessibles gastriques de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) pour les sites S-1, S-2, S-3, S-4 avec les modèles proposés dans Tang et al. (2007)
- Annexe 2 : Distribution des fractions extraites par les différentes phases d'extraction séquentielle pour l'arsenic, le cadmium, le plomb, pour l'ensemble des usages (potager et pelouse) et par usage.

Annexe 1 : Concentrations bioaccessibles gastriques de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) pour les sites S-1, S-2, S-3, S-4 avec les modèles proposés dans Tang et al. (2007)

Tang *et al*. (2007)	
As B.G. (mg/kg)	- 38,9 + 7,25 pH + 0,158 As $_{tot}$ (mg/kg)

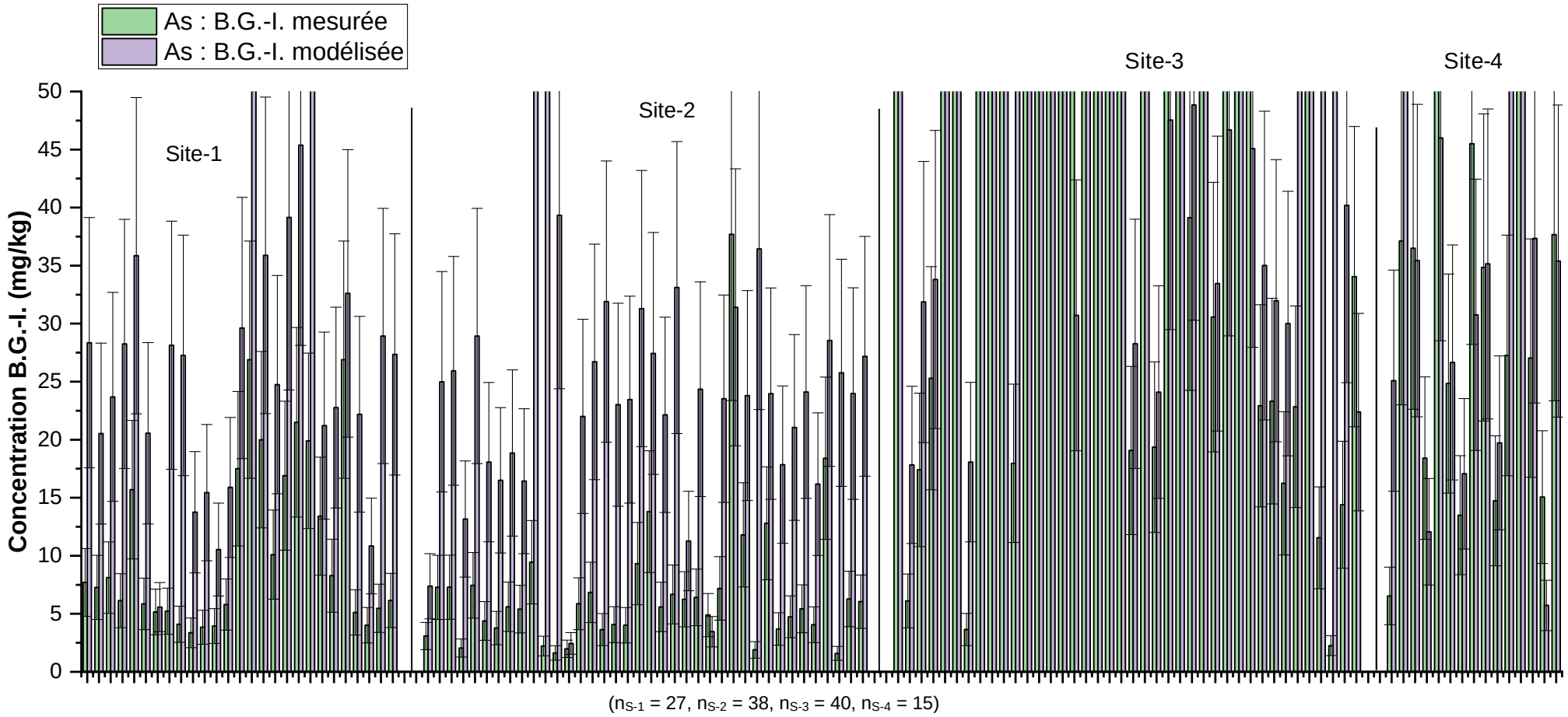


(n_{S-1} = 27, n_{S-2} = 38, n_{S-3} = 40, n_{S-4} = 15)

Rem : l'axe des concentrations B.G a été limité à 50 mg/kg dans la figure

Figure : Concentrations bioaccessibles gastriques de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) pour les sites S-1, S-2, S-3, S-4

Tang *et al*. (2007)	
As B.G.-I. (mg/kg)	42,4 + 8,02 pH + 0,162 As $_{tot}$ (mg/kg)



Rem : l'axe des concentrations B.G.-I. a été limité à 50 mg/kg dans la figure

Figure : Concentrations bioaccessibles gastro-intestinales de l'arsenic mesurées et modélisées (mg/kg) pour les sites S-1, S-2, S-3, S-4

Annexe 2 : Distribution des fractions extraites par les différentes phases d’extraction séquentielle pour l'arsenic, le cadmium, le plomb, pour l'ensemble des usages (potager et pelouse) et par usage

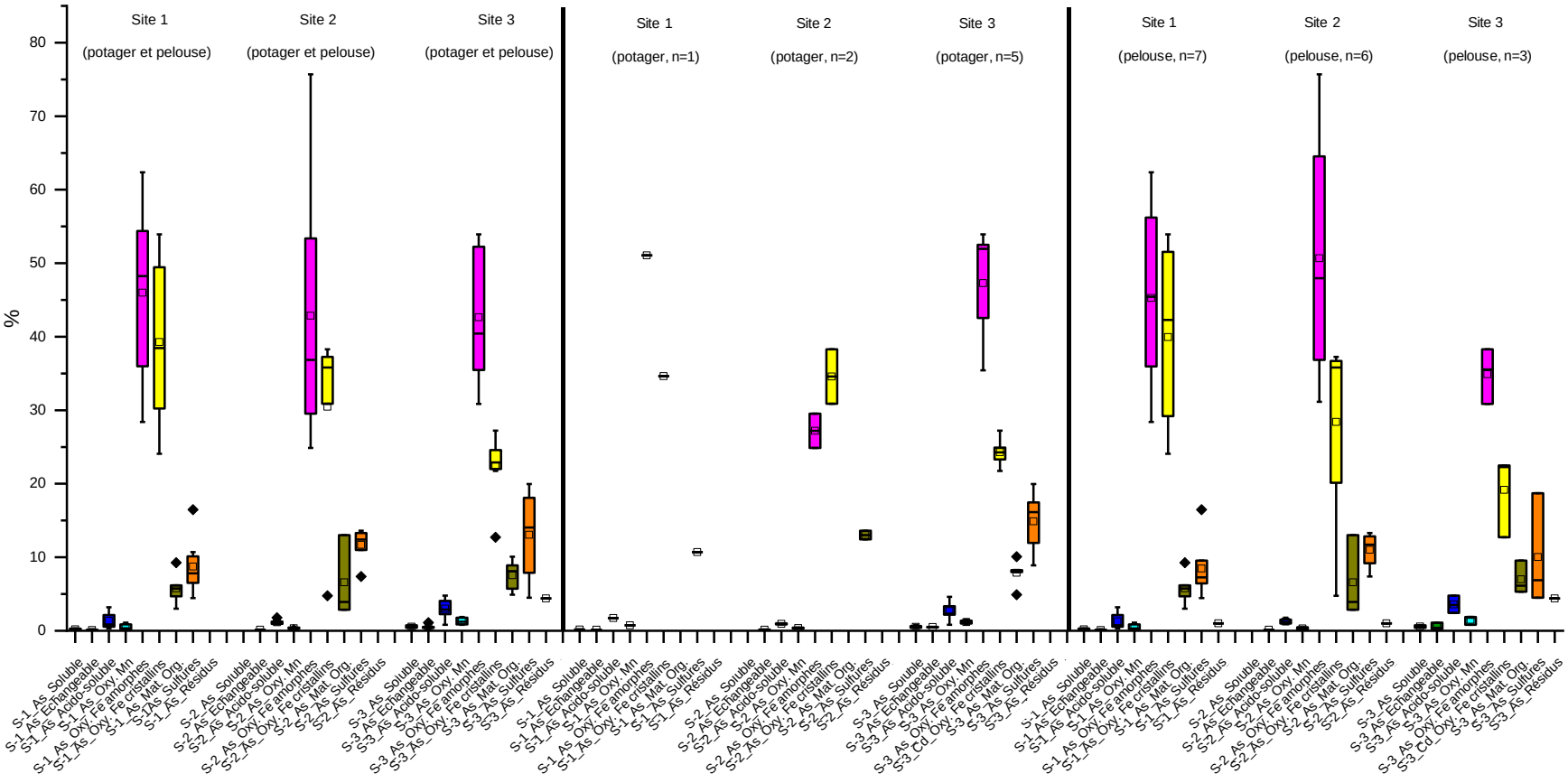


Figure : Distribution des fractions d’arsenic extraites par les différentes phases d’extraction séquentielle

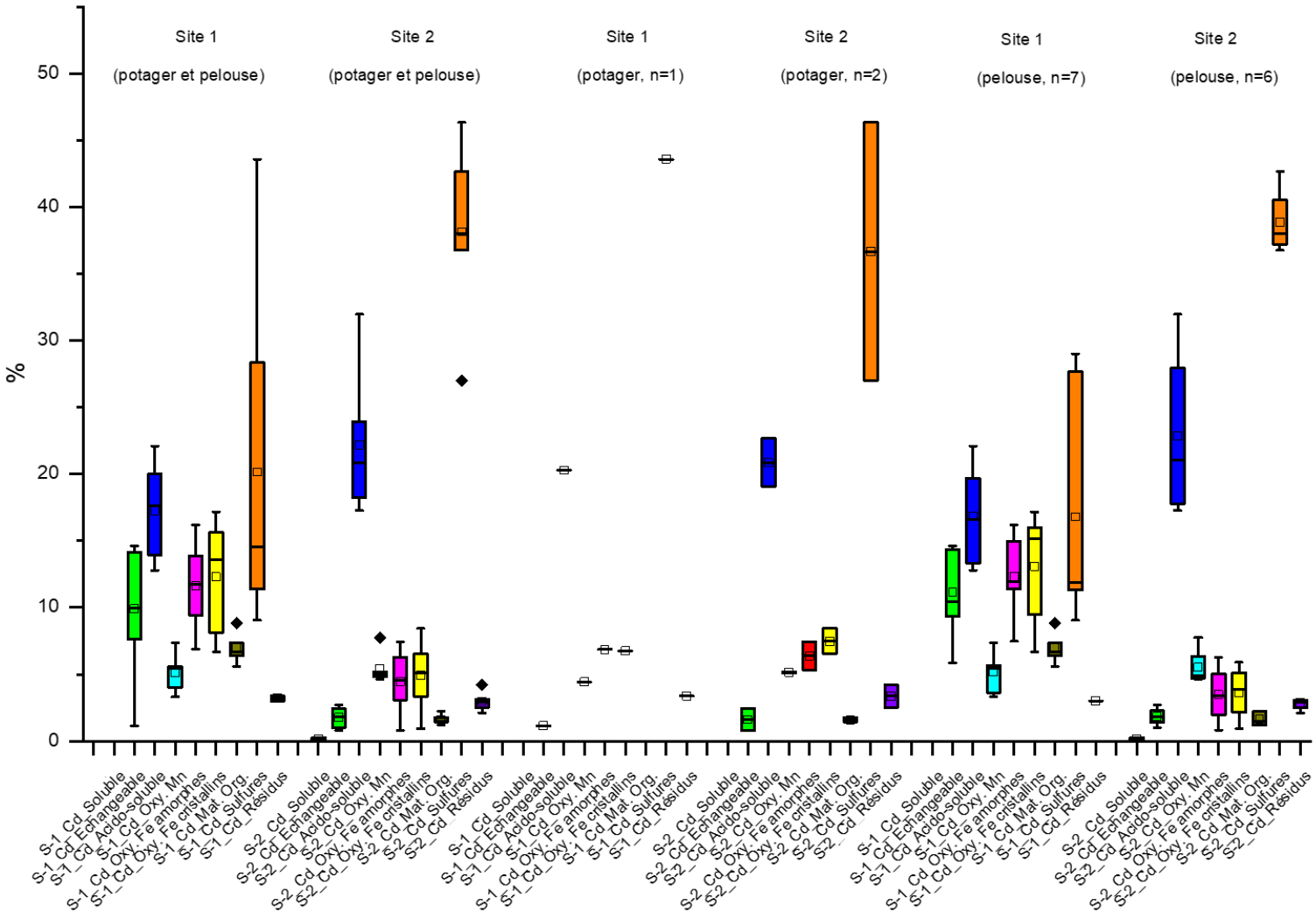


Figure : Distribution des fractions du cadmium extraites par les différentes phases d’extraction séquentielle

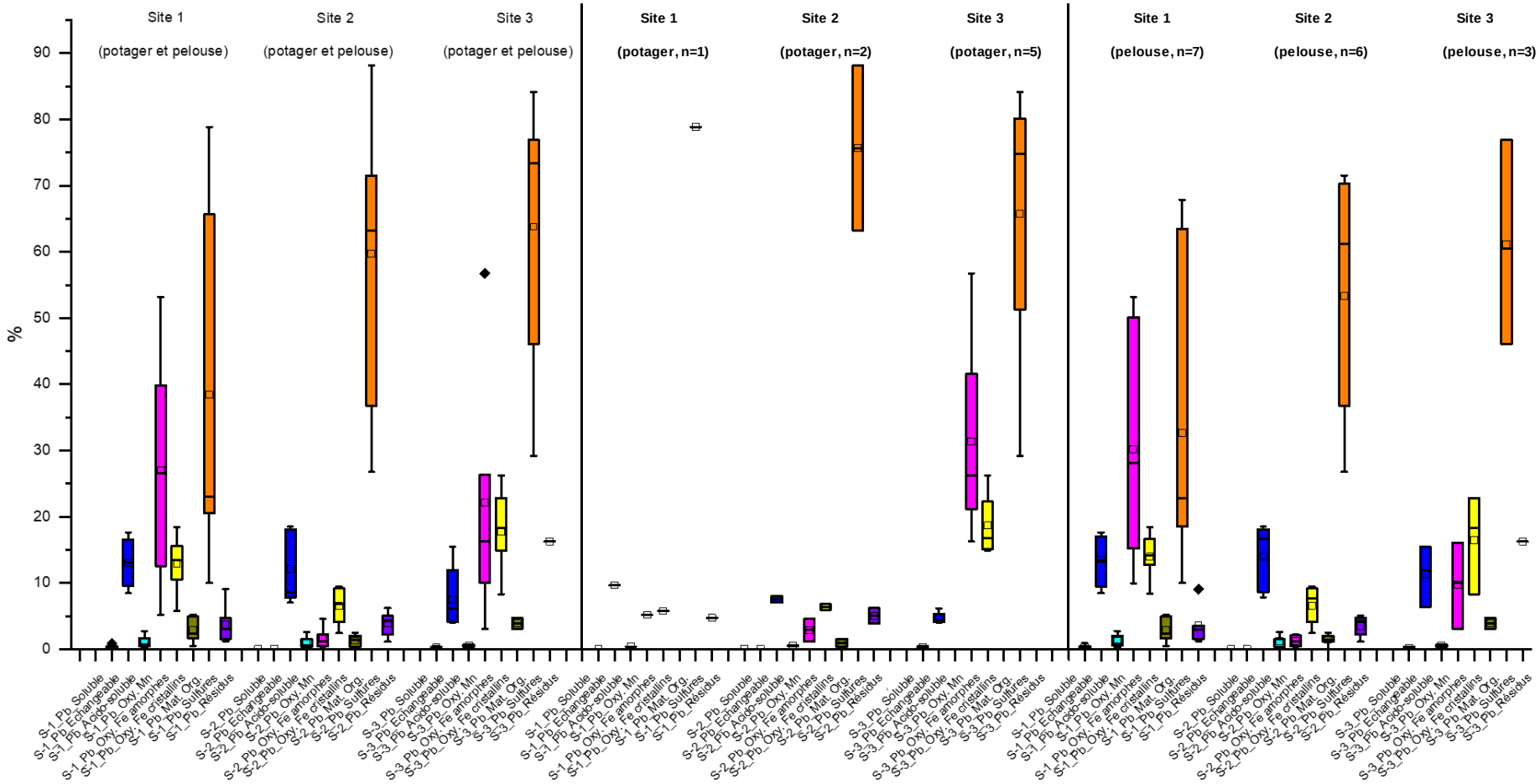


Figure : Distribution des fractions du plomb extraites par les différentes phases d’extraction séquentielle

Institut national de l'environnement industriel et des risques
Parc technologique Alata • BP 2 • F-60550 Verneuil-en-Halatte
03 44 55 66 77 • ineris@ineris.fr • www.ineris.fr

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable