

## La mine d'arsenic de Matra et la contamination de la Bravona (Corse)

Culioli J-L<sup>1</sup>, Ferrandini J<sup>2</sup>, Ferrandini M<sup>2</sup>, Furt J-M<sup>3</sup>, Khoumeri B<sup>2</sup>, Mori C<sup>1</sup>, Orsini A<sup>1</sup>, Romani P-M<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire d'Hydrobiologie, UMR CNRS 6134, Université de Corse

<sup>2</sup> Laboratoire Sciences de la Terre, UMR CNRS 6134, Université de Corse

<sup>3</sup> Équipe Dynamique des Territoires et Développement Durable, UMR CNRS 6240, Université de Corse

### Résumé

Dans les années 80, les projets d'aménagement et de développement de la Plaine Orientale de la Corse ont conduit l'Office d'Équipement Hydraulique de la Corse à envisager l'utilisation des eaux de la Bravona. L'ouvrage prévu était un barrage dont la retenue aurait eu une capacité de 16.5 Mm<sup>3</sup>. En plaine, la superficie irriguée supplémentaire aurait été de 5 000 ha et les infrastructures touristiques (hôtels, campings) se seraient développées.

Mais la contamination des eaux de la Bravona par l'arsenic et l'antimoine a entraîné l'abandon du projet de barrage et remis en question la dynamique du développement agricole et touristique de la Plaine Orientale.

L'origine de la contamination est l'exploitation d'une mine d'arsenic sur un affluent de la Bravona à proximité du village de Matra. En 1913 la production de minerai atteint son maximum avec plus de 4 000 tonnes par an. La société cessera son activité en 1944.

Entre l'ouverture et la fermeture de la mine le tonnage de concentré extrait est estimé à 30 000 tonnes soit 10 à 20 000 tonnes d'arsenic élément. Le gisement de Matra, situé en Corse alpine, est lié à un pli-faille qui présente un noyau de serpentine surmonté par des prasinites et qui chevauche vers le Nord-Est les schistes lustrés. Le filon n'a été que partiellement reconnu sur une longueur de 500 m, une profondeur de 100 m et une puissance de 10 m. Après les gangues, la paragenèse comprend 10 espèces minérales. Le minéral le plus important est le Réalgar (AsS). Stibine (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) et Orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) sont en quantité moindre.

Cette contamination se traduit par des concentrations élevées en éléments arsenic et en antimoine, dans l'eau (respectivement 2 300 et 149 µg.l<sup>-1</sup>) et les sédiments de la rivière ainsi que par la bioaccumulation de ces éléments toxiques dans les différents maillons de la chaîne alimentaire (Tableau).

	Producteurs	Consommateurs d'ordre 1	Consommateurs d'ordre 2	Consommateurs d'ordre 3
[As] µg.g <sup>-1</sup>	515	402	42	<4.2
[Sb] µg.g <sup>-1</sup>	72	51	32	<1.1

La réhabilitation du site contaminé passe par la stabilisation des déblais de la mine et le traitement des eaux. La phytoremédiation est une méthode de restauration des cours d'eau pollués en métaux toxiques. Cette décontamination utilise des plantes hyper-accumulatrices comme les callitriches.

Nous sommes ici confrontés à un cas d'école où une activité minière passée hypothèque le développement présent et futur de toute une microrégion. Une telle situation est intéressante sur le plan scientifique car elle soulève des problèmes de divers ordres qui justifient une approche à caractère multidisciplinaire : processus biologiques impliqués, cadre socio-économique, formes de coordination autour d'une problématique partagée et aspects organisationnels.

Plus généralement, ce cas atteste de la nécessité pour toute action de développement économique et d'aménagement du territoire de prendre en compte la gestion de l'eau et des écosystèmes aquatiques. Dans les îles méditerranéennes, a fortiori, où l'eau, ressource rare, s'impose de plus en plus comme un des, sinon le, facteur primordial du développement.

## Introduction

En Europe, dès 1972, la Déclaration de Stockholm proclamait que « les ressources naturelles du globe y compris l'air, l'eau, la terre, la flore, la faune et particulièrement les échantillons représentatifs des écosystèmes naturels, doivent être préservés dans l'intérêt des générations présentes et à venir par une planification ou une gestion attentive selon les besoins. Les problèmes de pollution de l'environnement en général sont une préoccupation mondiale qui s'accroît depuis environ deux décennies. La pérennisation de l'équilibre écologique de nos rivières et des milieux aquatiques qui en dépendent (étangs, marécages, mer) exige une gestion de l'écosystème rigoureuse et respectueuse du milieu physique (bassin versant, lit de la rivière, eau) ainsi que des espèces animales et végétales qui y habitent.

Les métaux lourds et les métalloïdes sont une source importante de pollution des cours d'eau (Barak & Mason, 1989).

Les différentes activités liées au cours d'eau ainsi que l'utilisation de la ressource aquatique pour différents usages ont un impact sur le milieu, la qualité de l'eau et les communautés vivantes.

En Haute Corse, des travaux ont mis en évidence des teneurs importantes en métaux lourds et en arsenic dans des eaux destinées à la consommation humaine. L'une de ces zones est l'axe La Porta-Matra avec de fortes concentrations en arsenic et en antimoine.

Malgré sa toxicité notoire, l'arsenic a été longtemps méconnu comme polluant ubiquiste dans l'environnement. Cependant, il apparaît de plus en plus comme un élément de toute première importance écotoxicologique. En réalité, le cycle biochimique de ce métalloïde a été perturbé suite au développement des activités minières.

En 1889, l'existence d'un affleurement de sulfure d'arsenic dans le lit de la rivière Presa (affluent de la Bravona), à proximité du village de Matra est signalé suite à une crue. Une concession d'exploitation sera alors attribuée en 1908 à la société « L'ARSENIC ». En 1913 la production de minerai atteint son maximum avec plus de 4 000 tonnes par an. La société cessera son activité en 1945. On estime à 30 000 tonnes la totalité du concentré traité.

Dans la mine de Matra on trouve un minéral rouge-orangé (le réalgar) et un minéral jaune (l'orpiment), tous deux étant des sulfures d'arsenic ( $AsS$  et  $As_2S_3$ ). Il existe également un sulfure d'antimoine de couleur noire (la stibine) (Burrows & Whitton, 1983).

Suite aux actions d'altération des minéraux par l'eau l'arsenic et l'antimoine se trouvent en solution dans la Presa et la Bravona.

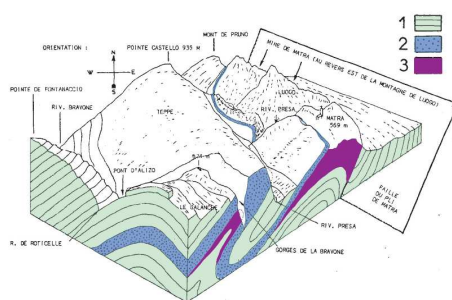
Dans les années 80, les projets d'aménagement et de développement de la Plaine Orientale de la Corse ont conduit l'Office d'Équipement Hydraulique de la Corse à envisager l'utilisation des eaux de la Bravona. L'ouvrage prévu était un barrage dont la retenue aurait eu une capacité de  $16.5 \text{ Mm}^3$ . En plaine, la superficie irriguée supplémentaire aurait été de 5 000 ha et les infrastructures touristiques (hôtels, campings) se seraient développées.

Mais la contamination des eaux de la Bravona par l'arsenic et l'antimoine a entraîné l'abandon du projet de barrage et remis en question la dynamique du développement agricole et touristique de la Plaine Orientale.

Afin de mettre en évidence l'impact de ces fortes teneurs en arsenic et en antimoine sur les caractéristiques chimiques, biologiques et écologiques de ce réseau hydrographique, nous avons menés des recherches sur la bioaccumulation de l'arsenic et de l'antimoine dans la chaîne trophique.

## Matériel et méthodes

### 1. Contexte géologique



## 2. Contexte minier

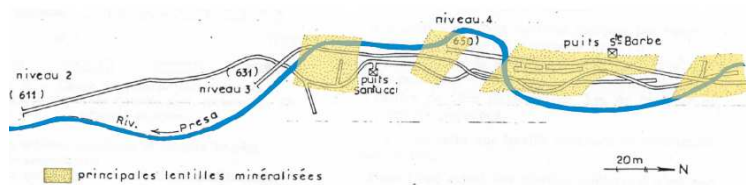


Figure 2. Principales lentilles minéralisées.

minéraux les plus importants sont le Réalgar ( $As_2S_3$ ). La Stibine ( $Sb_2S_3$ ) et l'Orpiment ( $As_2S_3$ ) sont en quantité moindre.

Il n'a été que partiellement reconnu sur une longueur de 500 m (Figure 2), une profondeur de 100 m, et une puissance de 10m. Le total des galeries, auxquelles on accédait par deux puits, est voisin de 2 km. La

paragenèse comprend 13 espèces minérales (Féraud *et al.*, 1977). Les

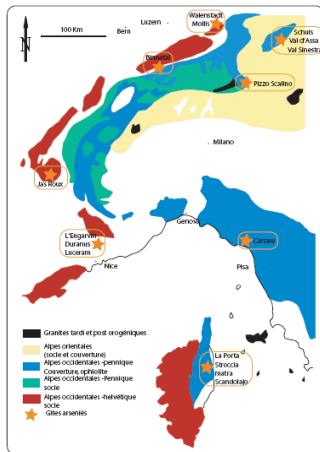


Figure 3. Affiliation hydrothermale du filon de Matra.

Trois types de minerais exploités sont à distinguer :

- le minerai quartzeux (réalgar à l'intérieur d'une gangue de quartz),
- le minerai pur,
- le minerai carbonaté (filonnets de dolomite associés au réalgar).

Le filon de Matra est un gîte d'affiliation hydrothermale. Les minéralisations font partie d'un vaste ensemble en relation avec la chaîne des Alpes (Figure 3). Elles sont en relation soit avec les ophiolites (gisement de Carrare), soit avec les roches du socle des massifs externes alpins (gisement de Duranus).

## 3. Localisation des stations d'étude

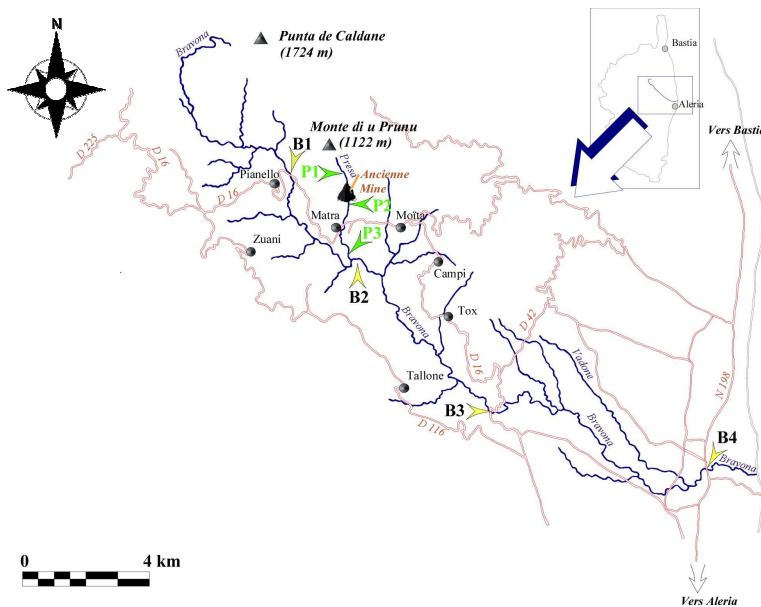


Figure 4. Localisation des stations d'étude.

d'étude sont situées sur la Bravona (B1 à B4). La station B1 est localisée en amont de la confluence avec la Presa et correspond à une station de référence, tandis que les stations B1 à B4 sont situées en aval de la confluence avec la Presa.

La zone étudiée, localisée dans la région orientale de la Corse, comprend la Bravona, et son affluent, la Presa (Figure 4). La Bravona, rivière longue de 38 km (pente moyenne : 4.5 %), draine un bassin versant de 139 km<sup>2</sup>. La Presa, l'un de ses affluents, mesure environ 4 km de long, et traverse une ancienne mine d'arsenic à proximité du village de Matra. L'activité minière passée est responsable des rejets de métalloïdes dans la rivière. Trois stations d'étude ont été sélectionnées sur la rivière Presa (P1, P2, P3). P1 est localisé en amont des rejets, P2 se situe à environ 100 m en aval de la source de contamination, et P3 est situé juste en amont de la confluence avec la Bravona. Quatre stations

## 2. Procédures d'échantillonnage

Les campagnes d'échantillonnage ont été réalisées en 2004. Pour chaque station, 11 analyses d'eau ont été réalisées. La conductivité et le pH ont été mesurés sur le terrain (Hach Sension5<sup>®</sup>, Orion 250Aplus<sup>®</sup>). La mesure des concentrations en métaalloïdes est réalisée grâce à des bouteilles en Téflon préalablement traitées à l'acide nitrique. De l'acide nitrique (1 %) est également ajouté à l'échantillon au moment du prélèvement.

La faune benthique est prélevée à l'aide d'un filet Surber (vide de maille 0.25 mm) couvrant une surface de fond de 0.1 m<sup>2</sup>. Le filet Surber est placé sur le fond, ouverture face au courant. La surface délimitée par le cadre métallique horizontal est raclée, le courant entraîne les animaux dans la poche du filet. Le matériel récolté et transvasé dans une bassine à fond blanc dans laquelle un tri préliminaire est effectué. Les invertébrés sont déterminés sur le terrain.

Les truites (*Salmo trutta*) ont été capturées par pêche électrique dans les stations B1, B2, B3 et P2. Deux campagnes, effectuées en octobre et en juillet, ont permis la capture de 95 truites.

Tous les individus collectés sont amenés au laboratoire dans des compartiments isothermes où ils sont rincés à l'eau déminéralisée, mesurés et pesés. Chaque échantillon fait l'objet d'une congélation (>24 h, -30°C), puis d'une lyophilisation (Heto FD4-4) et d'une minéralisation. Les tissus, déposés dans des bombes en téflon dans lesquelles on ajoute de l'acide nitrique et du peroxyde d'hydrogène, sont chauffés au four micro-ondes (2 cycles), d'après la technique de Matusiewicz *et al.* (1989). Après refroidissement, le produit final est amené à 25 ml avec de l'eau ultra-pure. Afin de réduire l'As(V) en As(III), les minéralisats sont ensuite dissous dans 20 ml d'HCl et 4 ml d'un mélange de KI et d'acide ascorbique, chauffés (15 min, 50°C), et amenés à 100 ml grâce à de l'eau ultra-pure. Les échantillons sont ensuite analysés grâce à un spectromètre d'absorption atomique muni d'un générateur d'hydrure (Perkin-Elmer FIAS 300<sup>®</sup>). Avant chaque série d'analyse, il est effectué un calibrage de l'appareil afin de vérifier la bonne reproductibilité des résultats. La technique utilisée est celle de la « méthode des ajouts dosés ».

## Résultats

### 1. Physico-chimie des eaux

Les eaux de la Bravona et de la Presa ont un pH moyen légèrement alcalin (Tableau I). Dans la station située en aval de la mine le pH atteint 7.98 alors que la moyenne des autres stations est de 7.4.

Tableau I. Valeurs moyennes des paramètres mesurés dans l'eau dans les différentes stations.

	B1	B2	B3	B4	P1	P2	P3
pH	7.41	7.45	7.42	7.19	7.67	7.95	7.95
Conductivité	183.00	191.00	240.00	296.00	163.00	238.00	251.00
Cl <sup>-</sup>	6.30	12.00	8.40	12.30	11.20	9.50	7.75
NO <sub>2</sub>	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
NO <sub>3</sub>	0.68	0.75	0.54	0.94	0.60	0.64	2.35
SO <sub>4</sub>	5.25	10.00	14.00	20.75	7.25	23.00	20.00
Ca	24.08	25.50	26.72	28.76	18.28	23.12	16.85
Mg	3.69	6.13	8.19	10.63	5.75	8.38	8.99
Fe	11.00	2.00	7.25	11.75	3.50	3.25	4.00
Mn	2.25	0.00	0.00	9.75	0.00	0.75	0.00

La conductivité rend compte de la teneur en sels dissous et permet une approche de la minéralisation globale de l'eau. On constate une augmentation de la teneur ionique de l'amont vers l'aval.

Les teneurs moyennes en nitrates et nitrites sont très faibles, traduisant une excellente qualité des eaux ou un pouvoir auto-épurateur élevé.

La teneur moyenne en chlorures des eaux courantes exemptes de pollution ne dépasse pas 20 mg.l<sup>-1</sup>. La norme fixée par une Directive des Communautés Européennes est fixée à 200 mg.l<sup>-1</sup> pour une eau de consommation. Dans les cours d'eau prospectés, le maximum est atteint pour la station B4 avec 12.30 mg.l<sup>-1</sup>.

L'évolution des teneurs moyennes en arsenic et en antimoine dans l'eau du réseau hydrographique Bravona-Presa sont présentées dans le tableau II.

Tableau II. Concentration moyenne (et écart-type) de l'arsenic et de l'antimoine dans l'eau

	B1	B2	B3	B4	P1	P2	P3
<b>As</b>	2.13 ± 0.96	313.75 ± 116.80	108.18 ± 40.21	43.07 ± 26.11	18.16 ± 20.65	2346.50 ± 884.99	2417.00 ± 372.74
<b>Sb</b>	1.50 ± 1.02	43.00 ± 23.85	17.80 ± 7.51	7.40 ± 4.22	2.30 ± 2.37	131.40 ± 83.11	175.00 ± 18.03

Les concentrations en arsenic et en antimoine dans l'eau dans la station de référence B1 correspondent à des valeurs normales pour des sites non contaminés (1-10 µg.l<sup>-1</sup>). Les valeurs obtenues en aval de la source de contamination sont supérieures aux seuils énoncés par la Directive Cadre Européenne sur l'Eau pour la production d'eau potable (i.e 10 µg.l<sup>-1</sup> pour l'arsenic, et 0 µg.l<sup>-1</sup> pour l'antimoine). Les concentrations en métalloïdes dans la station P1 sont légèrement supérieures en raison de l'érosion du matériel géologique (As : 18.16 µg.l<sup>-1</sup> ; Sb : 2.30 µg.l<sup>-1</sup>). En aval de la source de contamination (stations P2 et P3), les concentrations en métalloïdes augmentent (respectivement 2 330.83 µg.l<sup>-1</sup> et 2 147.00 µg.l<sup>-1</sup> pour l'arsenic, et 131.40 µg.l<sup>-1</sup> et 17.,00 µg.l<sup>-1</sup> pour l'antimoine). Les valeurs maximales (As : 3 590 µg.l<sup>-1</sup> ; Sb : 327.00 µg.l<sup>-1</sup>) sont relevée en période d'étiage estival (août - septembre), alors qu'en période de hautes eaux, résultant de la fonte des neiges (mars - avril) la teneurs en métalloïdes dans l'eau diminuent (As : 996 µg.l<sup>-1</sup> ;Sb : 70.00 µg.l<sup>-1</sup>). En aval de la confluence, les concentrations dans la Bravona atteignent 313.75 µg.l<sup>-1</sup> pour l'arsenic et 43.00 µg.l<sup>-1</sup> pour l'antimoine (station B2), puis diminuent progressivement (effet de dilution). Dans la station B4, les teneurs en arsenic et en antimoine dans l'eau sont respectivement de 43.07 µg.l<sup>-1</sup> et de 7.40 µg.l<sup>-1</sup>.

## 2. Bioaccumulation par *Fontinalis antipyretica*

Les résultats du dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans la Bryophyte *Fontinalis antipyretica* sont présentés dans le tableau III.

Tableau III. Bioaccumulation de l'arsenic et de l'antimoine par *Fontinalis antipyretica*.

		Stations			
		B1	P1	B3	P2
Arsenic µg.g <sup>-1</sup>	<b>Moyenne</b>	<b>0.83</b>	<b>3.38</b>	<b>12.26</b>	<b>353.66</b>
	Maxi.	1.12	5.16	18.75	537.50
	Mini.	0.54	1.60	7.54	205.20
	Ecart type	0.23	1.13	4.39	89.62
	Nombre d'échantillons	8	8	8	25
Antimoine µg.g <sup>-1</sup>	<b>Moyenne</b>	nd	<b>0.34</b>	<b>0.78</b>	<b>48.66</b>
	Maxi.	nd	0.53	0.98	79.00
	Mini.	nd	0.26	0.51	28.58
	Écart type	nd	0.09	0.18	13.89
	Nombre d'échantillons	8	8	8	25

Les concentrations moyennes en arsenic et en antimoine de *Fontinalis antipyretica* sont multipliées respectivement par 100 et 140 entre P1 (amont mine) et P2 (aval mine).

Pour la station la plus contaminée (station P2), le facteur de bioaccumulation (FB) a été calculé en effectuant le rapport entre la concentration en arsenic ou en antimoine dans la bryophyte et les teneurs de l'eau (Tableau IV).

Tableau IV. Facteur de bioaccumulation par *Fontinalis antipyretica* dans la station P2.

		Station P2	
		As	Sb
FB	<b>Moyenne</b>	<b>164.32</b>	<b>373.41</b>
	Maxi.	208.89	471.25
	Mini.	126.60	297.71
	Ecart type	22.59	53.65

La valeur moyenne du facteur de bioaccumulation est de 164.32 pour l'arsenic et 373.41 pour l'antimoine. La bioconcentration de l'antimoine par les mousses est jusqu'à 3.14 fois plus importante que pour l'arsenic.

### 3. Bioaccumulation par les invertébrés benthiques

Pour l'étude de la bioaccumulation de l'arsenic et de l'antimoine, 21 espèces d'invertébrés aquatiques ont été retenues en fonction (i) de la large répartition spatiale dans le réseau hydrographique de la Bravona, (ii) du niveau de détermination spécifique, (iii) du mode de nutrition ; ces invertébrés aquatiques ont été capturés en aval de la mine (station P2). Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux V et VI. Le facteur de bioaccumulation (FB) est calculé en effectuant le rapport entre la concentration en arsenic ou en antimoine dans les invertébrés et les teneurs moyennes de l'eau.

Les invertébrés aquatiques qui présentent les plus fortes concentrations en arsenic sont les Plécoptères *Leuctra budtzi* et *Leuctra geniculata*. Les teneurs en antimoine les plus élevées sont mesurées également chez ces deux espèces de Plécoptères ainsi que chez le Trichoptère *Silonella aurata* et les Oligochètes.

Tableau V. Bioaccumulation de l'arsenic par les invertébrés aquatiques et facteur de bioaccumulation.

Taxons	Arsenic	
	$\mu\text{g.g}^{-1}$	FB
<i>Leuctra budtzi</i>	1928.00	827.17
<i>Leuctra geniculata</i>	1396.12	598.98
<i>Silonella aurata</i>	574.00	246.26
<i>Protonemura bucolica</i>	572.00	245.41
<i>Baetis cyrneus</i>	432.47	185.54
<i>Caenis martae</i>	393.20	168.70
<i>Helichus substriatus</i>	325.50	139.65
<i>Electrogena fallax</i>	301.00	129.14
<i>Ancylus fluviatilis</i>	271.80	116.61
<i>Baetis ingridae</i>	266.16	114.19
<i>Hydropsyche cyrnotica</i>	168.20	72.16
<i>Hydropsyche fumata</i>	156.50	67.14
<i>Silo rufesens</i>	149.00	63.93
<i>Dugesia benazzii</i>	130.40	55.95
<i>Rhyacophila pubescens</i>	41.90	17.98
<i>Oligocheta</i>	30.00	12.87
<i>Esolus brevis</i>	27.55	11.82
<i>Psychomyia pusilla</i>	27.16	11.65
<i>Isoperla insularis</i>	23.72	10.18
<i>Rhyacophila tarda</i>	23.50	10.08
<i>Limnius intermedius</i>	6.30	2.70

Tableau VI. Bioaccumulation de l'antimoine par les invertébrés aquatiques et facteur de bioaccumulation.

Taxons	Antimoine	
	$\mu\text{g.g}^{-1}$	FB
<i>Leuctra budtzi</i>	197.60	1325.46
<i>Silonella aurata</i>	172.60	1157.77
<i>Oligocheta</i>	125.00	838.48
<i>Leuctra geniculata</i>	115.44	774.35
<i>Electrogena fallax</i>	75.96	509.53
<i>Silo rufesens</i>	65.00	436.01
<i>Limnius intermedius</i>	63.30	424.60
<i>Caenis martae</i>	59.95	402.13
<i>Baetis cyrneus</i>	56.70	380.33
<i>Hydropsyche fumata</i>	51.12	342.90
<i>Hydropsyche cyrnotica</i>	47.87	321.10
<i>Helichus substriatus</i>	47.50	318.62
<i>Baetis ingridae</i>	42.24	283.34
<i>Ancylus fluviatilis</i>	40.88	274.22
<i>Rhyacophila pubescens</i>	35.20	236.11
<i>Dugesia benazzii</i>	26.40	177.09
<i>Isoperla insularis</i>	21.64	145.16
<i>Rhyacophila tarda</i>	16.95	113.70
<i>Psychomyia pusilla</i>	8.70	58.36
<i>Esolus brevis</i>	0.00	0.00
<i>Protonemura bucolica</i>	0.00	0.00

Les Oligochètes et le Coléoptère *Limnius intermedius* sont les seuls taxons qui présentent des teneurs en antimoine supérieures à celles de l'arsenic.

Le Plécoptère *Protonemura bucolica* et le Coléoptère *Esolus brevis* n'accumulent pas d'antimoine alors que l'arsenic est présent dans leurs tissus.

Pour les taxons retenus, le facteur de bioaccumulation de l'arsenic varie de 2.70 (*Limnius intermedius*) à 827.17 (*Leuctra budtzi*). Il est compris entre 0 (*Protonemura bucolica* et *Esolus brevis*) et 1 325.46 (*Leuctra budtzi*) pour l'antimoine. Quand ces deux éléments sont présents simultanément dans les tissus, le facteur de bioaccumulation de l'antimoine est toujours supérieur à celui de l'arsenic.

Les organismes Brouteurs présentent la meilleure capacité d'accumulation d'arsenic et d'antimoine. Pour 83 % des espèces de ce groupe, les concentrations en arsenic varient de 266.16 à 574.00  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . La moitié de ces invertébrés accumulent plus de 75  $\mu\text{g.g}^{-1}$  d'antimoine.

Chez les Fragmenteurs, qui ingèrent la matière organique allochtone (brindilles et feuilles mortes) en décomposition, 57 % des espèces présentent des teneurs supérieures à 325  $\mu\text{g.g}^{-1}$  d'arsenic et 63  $\mu\text{g.g}^{-1}$  d'antimoine.

La plus grande partie (75 %) des invertébrés benthiques Collecteurs présente, pour l'arsenic et l'antimoine, des concentrations supérieures à 156 et 47  $\mu\text{g.g}^{-1}$ .

Les concentrations en arsenic et en antimoine mesurées dans les organismes Prédateurs sont parmi les plus faibles. Toutes sont inférieures à 131  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'arsenic et 36  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour l'antimoine.

#### 4. Bioaccumulation par *Salmo trutta*

Le résultat du dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les truites (*Salmo trutta*) capturées dans le réseau hydrographique Presa – Bravona est présenté dans le tableau VII. La population de truites vivant en aval de la mine (station P2) présente une concentration moyenne de 1.92  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  d'arsenic, soit près de 200 fois supérieure à la valeur obtenue dans la station de référence. Pour l'antimoine, la concentration moyenne est plus faible (0.45  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Tableau VII. Bioaccumulation de l'arsenic et de l'antimoine par le poisson *Salmo trutta*.

Concentrations en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		B1	B3	B4	P2
		n = 25	n = 21	n = 24	n = 22
Arsenic	Moyenne	0.01	0.53	0.16	<b>1.92</b>
	Écart-type	0.01	0.19	0.07	0.54
Antimoine	Moyenne	nd	0.07	0.01	<b>0.45</b>
	Écart-type	nd	0.05	0.04	0.17

## Discussion

### 1. Physico-chimie des eaux

Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés (Rodier, 1984). Le pH légèrement alcalin des eaux de la Bravona et de la Presa confirme la présence de formations calcaires sur le bassin versant. Le pH joue un rôle important car la solubilité de la plupart des métaux lourds baisse lorsqu'il augmente (Dean *et al.*, 1972) entraînant une augmentation de la toxicité.

La variation de la teneur ionique de l'amont vers l'aval est due à des apports croissants de minéraux solubles du fait de l'augmentation de la superficie du bassin versant et d'un accroissement du débit (Giudicelli, 1968 ; Vespini, 1985 ; Orsini, 1986). Le magnésium, le calcium, les sulfates et la conductivité sont fortement corrélés positivement. Les concentrations de ces trois éléments augmentent de l'amont vers l'aval. Cet enrichissement ionique progressif des eaux des rivières de Corse a déjà été décrit (Giudicelli, 1968 ; Orsini, 1986 ; Orsini *et al.*, 1994).

Dans la station P2, nous avons relevé des concentrations en arsenic et en antimoine de respectivement 2 346  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  et 131.40  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . À titre de comparaison, aux U.S.A., dans une rivière contaminée par des activités minières (Coeur d'Alène), la concentration en arsenic est proche de 2  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (Mok & Wai, 1990). Au Canada, dans l'eau des lacs Keg Lake et Meg Lake, la teneur moyenne en arsenic est de 2000  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , la valeur la plus élevée est de 3400  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (Moore *et al.*, 1979).

### 2. Bioaccumulation par les Bryophytes

Les teneurs en arsenic et en antimoine dans la bryophyte *Fontinalis antipyretica* sont parfaitement corrélées ( $[\text{Sb}] = -0.0589 + 0.140 [\text{As}]$  ;  $p \leq 0.001$  ;  $r = 0.99$ ). Cette relation semble étroitement liée aux concentrations en arsenic et en antimoine dans l'eau. En effet, les teneurs en arsenic et en antimoine dans les mousses augmentent avec celles de l'eau ( $[\text{As}]_{\text{bryo}} = 10.6 + 0.151 [\text{As}]_{\text{eau}}$ ,  $p \leq 0.001$ ,  $r = 0.98$  et  $[\text{Sb}]_{\text{bryo}} = 1.63 + 0.324 [\text{Sb}]_{\text{eau}}$ ,  $p \leq 0.001$ ,  $r = 0.94$ ). Les bryophytes présentent des corrélations simples entre leur teneur en polluant et celle de l'eau qui les entoure (Mouvet, 1986 ; Claveri et Pihan, 1995 ; Rasmussen & Andersen, 1999). Cette relation est basée sur des phénomènes de contamination rapide et de décontamination progressive (Empain *et al.*, 1980 ; Lascombe *et al.*, 1983 ; Mouvet *et al.*, 1986).

La valeur moyenne du facteur de bioaccumulation est de 164.32 pour l'arsenic et 373.41 pour l'antimoine. Cette forte capacité d'accumulation est attribuée, pour l'essentiel, aux caractéristiques d'échanges d'ions de leur paroi cellulaire (Claveri & Pihan, 1995). Cette propriété permet notamment aux bryophytes de concentrer les éléments nécessaires à leur survie, présents parfois dans le milieu à de faibles concentrations (Proctor, 1981).

La bioconcentration de l'antimoine par les mousses est jusqu'à 3.14 fois plus importante que pour l'arsenic. Ce phénomène a déjà été observé pour les invertébrés benthiques capturés dans cette station (Orsini *et al.*, 1994 ; Mori, 1992).

### 3. Bioaccumulation par les invertébrés benthiques

Les invertébrés aquatiques qui présentent les plus fortes concentrations en arsenic sont les Plécoptères *Leuctra budtzi* et *Leuctra geniculata* (Tableau V). Les teneurs en antimoine les plus élevées sont mesurées également chez ces deux espèces de Plécoptères ainsi que chez le Trichoptère *Silonella aurata* et les Oligochètes (Tableau VI). Les larves de *Leuctra* et les Oligochètes sont des organismes fragmenteurs-détritivores ; le mode de nutrition et le régime alimentaire semblent donc jouer un rôle important car les invertébrés benthiques qui se nourrissent de matière organique associée au sédiment accumulent des quantités élevées de métaux (Mathis & Cummings, 1973 ; Enk & Mathis, 1977). Chez les brouteurs-herbivores ou racleurs de substrat, la teneur en arsenic est proportionnelle à la concentration relevée dans le biofilm (Rhea *et al.*, 2006). Cependant, l'accumulation de métaux est moindre chez les invertébrés qui s'alimentent à partir des peuplements d'algues épilithiques, (Warnick & Bell, 1969 ; Wachs, 1979 ; Williams *et al.*, 1985).

Au Canada, dans un cours d'eau des Montagnes Rocheuses contaminé par les activités minières, la bioaccumulation de l'arsenic est plus importante pour les Plécoptères et les Trichoptères que pour les Ephéméroptères (Wayland & Crosley, 2006).

Quand les deux éléments sont présents, nos résultats montrent que l'arsenic s'accumule moins que l'antimoine. Spehar *et al.* (1980) ont montré que l'arsenic s'accumule 70 fois moins que Plomb et 230 fois moins que Cadmium.

Les organismes Brouteurs présentent la meilleure capacité d'accumulation d'arsenic et d'antimoine. Ces animaux se nourrissent essentiellement d'algues épilithiques ; ainsi, la bonne capacité de bioconcentration de ces végétaux pourrait expliquer une contamination plus importante par la voie alimentaire.

Les concentrations en arsenic et en antimoine mesurées dans les organismes Prédateurs sont parmi les plus faibles. Toutes sont inférieures à  $131 \mu\text{g.g}^{-1}$  pour l'arsenic et  $36 \mu\text{g.g}^{-1}$  pour l'antimoine.

Dans les lacs pollués par l'arsenic, le facteur de concentration est 2 à 15 fois plus élevé chez les invertébrés herbivores que chez les carnivores (Wagemann *et al.*, 1978). Les concentrations en arsenic et en antimoine diminuent donc quand on s'élève dans la chaîne trophique. De nombreux auteurs ont constaté une accumulation plus importante de l'arsenic ainsi que de certains métaux pour les invertébrés se nourrissant de végétaux vivants ou en décomposition, les animaux prédateurs présentant les concentrations les plus faibles (Isensee *et al.*, 1973 ; Schuth *et al.*, 1974 ; Wagemann *et al.*, 1978 ; Förstner et Wittmann, 1983 ; Burrows et Witton, 1983 ; Kiffney & Clements, 1993 ; Orsini *et al.*, 1994 ; Farag *et al.*, 1998 ; Mori *et al.*, 1999 ; Besser *et al.*, 2001 ; Saiki *et al.*, 2001).

### 4. Bioaccumulation par les Salmonidés

Le résultat du dosage de l'arsenic et de l'antimoine dans les truites (*Salmo trutta*) capturées dans le réseau hydrographique Presa – Bravona est présenté dans le tableau VII. La population de truites vivant en aval de la mine (station P2) présente une concentration moyenne de  $1.92 \mu\text{g.g}^{-1}$  d'arsenic, soit près de 200 fois supérieure à la valeur obtenue dans la station de référence. Pour l'antimoine, la concentration moyenne est plus faible ( $0.45 \mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Dans le lac Chautauqua (New York) où la concentration moyenne en arsenic dans l'eau est de  $0.049 \mu\text{g.g}^{-1}$ , Foley *et al.* (1978) ont mesuré pour les poissons une concentration moyenne de  $0.7 \mu\text{g.g}^{-1}$  (poids frais).

Les poissons pêchés dans des lacs africains présentent des concentrations en arsenic de 1.4 à  $1.8 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Greichus *et al.* 1978a et 1978b).

Les poissons du golfe du Bahrain (Arabie Saoudite) présentent de fortes teneurs en arsenic (jusqu'à  $5.54 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) qui sont dues à une pollution de l'eau de mer par les hydrocarbures (base pétrolière, accident de tanker, raffineries de pétrole) (Matusiewicz *et al.*, 1989).

### 5. Contamination et niveaux trophiques

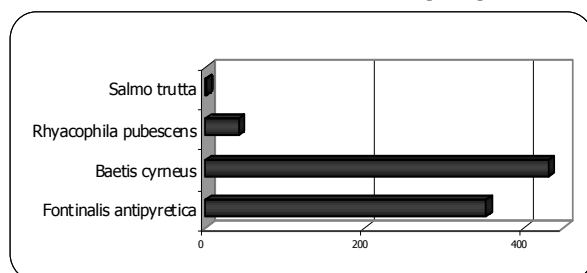


Figure 5. Concentrations en arsenic dans les différents niveaux trophiques d'une chaîne alimentaire ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).



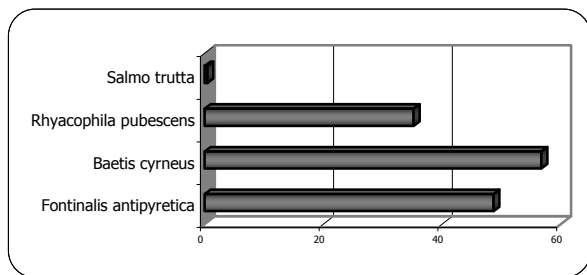


Figure 6. Concentrations en antimoine dans les différents niveaux trophiques d'une chaîne alimentaire (µg.g<sup>-1</sup>).

Les figures 5 et 6 présentent l'évolution des concentrations en arsenic et en antimoine dans les différents niveaux trophiques d'une chaîne alimentaire, en aval de la mine (station P2). Les organismes retenus sont une bryophyte aquatique, *Fontinalis antipyretica* (producteur), un invertébré benthique herbivore, *Baetis cyrneus* (consommateur d'ordre 1), un invertébré benthique prédateur, *Rhyacophila pubescens* (consommateur d'ordre 2), et un vertébré prédateur, *Salmo trutta* (consommateur d'ordre 3).

Les concentrations en arsenic et en antimoine diminuent lorsque l'on s'élève dans les niveaux trophiques. Ceci est conforme aux observations de Foley *et al.*, (1978) qui montrent que l'arsenic n'est pas biomagnifié par les poissons carnivores et à celles de Schuth *et al.* (1974) et Maeda *et al.* (1990) qui ont mis en évidence que la bioaccumulation diminue lorsque la position dans la chaîne trophique s'élève.

### Conclusion et perspectives

L'impact d'une ancienne mine d'arsenic, localisée sur les berges de la Presa, affluent de la Bravona, se traduit par une contamination par l'arsenic et l'antimoine des compartiments physico-chimiques et biologiques des eaux.

En aval de la mine, la concentration moyenne en arsenic de l'eau est de 2 330 µg.l<sup>-1</sup> alors que dans la station de référence la valeur obtenue est faible (2 µg.l<sup>-1</sup>).

Chez les invertébrés présents en aval de la mine, les Plécoptères *Leuctra budtzi* et *Leuctra geniculata* présentent les plus fortes concentrations en arsenic (1 396 et 1 928 µg.g<sup>-1</sup>) ; les teneurs en antimoine les plus élevées (115 à 197 µg.g<sup>-1</sup>) sont mesurées également chez ces deux espèces de Plécoptères ainsi que chez le Trichoptère *Silonella aurata* et les Oligochètes. Pour *Leuctra budtzi*, la valeur du facteur de bioaccumulation est de 827 pour l'arsenic et 1325 pour l'antimoine.

Dans la station la plus contaminée, les concentrations moyenne en arsenic et en antimoine de la bryophyte *Fontinalis antipyretica* sont respectivement de 353 et 48 µg.g<sup>-1</sup> ; les teneurs en arsenic et en antimoine dans les mousses augmentent avec celles de l'eau. La valeur du facteur de bioaccumulation est de 164 pour l'arsenic et 373 pour l'antimoine.

Les truites vivant en aval de la mine présentent une concentration moyenne de 1.92 µg.g<sup>-1</sup> d'arsenic et 0.45 µg.g<sup>-1</sup> d'antimoine.

Dans la station contaminée, l'étude de l'évolution des concentrations en arsenic et en antimoine dans la chaîne alimentaire montre que la bioaccumulation diminue lorsque l'on s'élève dans les niveaux trophiques.

La réhabilitation du site contaminé passe par la stabilisation des déblais de la mine et le traitement des eaux. La phytoremédiation est une méthode de restauration des cours d'eau pollués en métaux toxiques. Cette décontamination utilise des plantes hyper-accumulatrices comme les callitriches ou les potamots.

Nous sommes ici confrontés à un cas d'école où une activité minière passée hypothèque le développement présent et futur de toute une microrégion. Une telle situation est intéressante sur le plan scientifique car elle soulève des problèmes de divers ordres qui justifient une approche à caractère multidisciplinaire : processus biologiques impliqués, cadre socio-économique, formes de coordination autour d'une problématique partagée et aspects organisationnels.

Plus généralement, ce cas atteste de la nécessité pour toute action de développement économique et d'aménagement du territoire de prendre en compte la gestion de l'eau et des écosystèmes aquatiques. Dans les îles méditerranéennes, a fortiori, où l'eau, ressource rare, s'impose de plus en plus comme un des, sinon le, facteur primordial du développement.

## Références bibliographiques

- Barak N.A.E., Mason C.F., 1989. Heavy metals in water, sediment and invertebrates from rivers in eastern England. *Chemosphere*, **19**(10/11) : 1709-1714.
- Besser J.M., Brumbaugh W.G., May T.W., Church S.E., Kimball B.A., 2001. Bioavailability of metals in stream food webs and hazards to brook trout (*Salvelinus fontinalis*) in the upper Animas River watershed, Colorado. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, **40** : 48-59.
- Burrows I.G., Whitton B.A., 1983. Heavy metals in water, sediments and invertebrates from a metal-contaminated river free of organic pollution. *Hydrobiologia*, **106** : 263-273.
- Claveri B., Pihan J.C., 1995. Les Bryophytes comme traceurs de la contamination métallique. Répartition, localisation et mécanismes d'accumulation des métaux. *Association Française de Limnologie, 39ème congrès national* : 88-92.
- Dean J.C., Bosqui F., Lanovette K.H., 1972. Removing heavy metals from wastewater. *Environmental Science and Technology*, **6**(5) : 18-22.
- Enk M.D., Mathis B.J., 1977. Distribution of cadmium and lead in a stream ecosystem. *Hydrobiologia*, **52**(2-3) : 153-158.
- Empain A., Lambinon L, Mouvet C., Kirchmann R., 1980. Utilisation des bryophytes aquatiques et subaquatiques comme indicateurs biologiques de la qualité des eaux courantes. In *La Pollution des Eaux Continentales : incidences sur les biocénoses aquatiques*, 2<sup>ème</sup> édition, Pesson P. (Ed), Gauthier-Villiar, Paris : 195-223.
- Farag A.M., Woodward D.F., Goldstein J.N., Brumbaugh W., Meyer J.S., 1998. Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, **34**(2) : 119-127.
- Féraud J., Fornari M., Geffroy J, Lenck P.P., 1977. Minéralisations arsénées et ophiolites : le filon à réalgar et sa place dans le district à Sb-As-Hg de la Corse alpine. *Bulletin du BRGM*, **II**(2), 91-112.
- Foley R.E., Spotila J.R., Giesy J.P., Wall C.H., 1978. Arsenic concentrations in water and fish from Chautauqua lake, New York. *Environmental Biology of Fishes*, **3**(4) : 361-367.
- Förstner Y., Whittmann G.T.W., 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag Eds, Berlin, 486 p.
- Giudicelli J., 1968. *Recherches sur le peuplement, l'écologie et la biogéographie d'un réseau hydrographique de la Corse centrale*. [Thèse d'État], Université d'Aix-Marseille III, 437 p.
- Greichus Y.A., Greichus A., Draayer H.A., Marshall B., 1978a. Insecticides, polychlorinated biphenyls and metals in African Lake Ecosystems. II. Lake McIlwaine, Rhodesia. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, **19** : 444-453.
- Greichus Y.A., Greichus A., Ammann B.D., Hopcraft J., 1978b. Insecticides, polychlorinated biphenyls and metals in African Lake Ecosystems. III. Lake Nakuru, Kenya. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, **19** : 454-461.
- Isensee A.R., Kearney P.C., Woolson E.A., Jones G.E., Williams V.P., 1973. Distribution of alkyl arsenicals in model ecosystem. *Environmental Science & Technology*, **7** : 841-845.
- Kiffney P.M., Clements W.H., 1996. Effects of metals on stream macroinvertebrate assemblages from different altitudes. *Ecological Applications*, **6**(2) : 472-481.
- Lascombe C., Mouvet C., Pattee E., Verrel J.L., 1983. Les micropolluants dans les divers compartiments de l'écosystème des eaux douces: utilisation des niveaux de contamination comme indicateurs de qualité, 5<sup>ème</sup> journées scientifiques et techniques. In *L'Eau, la Recherche, l'Environnement* Volume 22, Sepic, Paris : 29-36.
- Lenck P.P., 1970. *Étude géologique des terrains métamorphiques de la Bravone (Corse)*. [Thèse de Doctorat], Université de Clermont-Ferrand, 96 p.
- Maeda S., Inoue R., Kozono T., Tokuda T., Ohki A., Takeshita T., 1990. Arsenic metabolism in a freshwater food chain. *Chemosphere*, **20**(1-2) : 101-108.
- Mathis B.J., Cummings T.F., 1973. Selected metals in sediments, water, and biota in the Illinois river. *Journal of Water Pollution*, **45**(7) : 1573-1583.

- Matusiewicz H., Sturgeon R.E., Berman S.S., 1989. Trace element analysis of biological material following pressure digestion with nitric acid-hydrogen peroxyde and microwave heating. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **4** : 323-327.
- Mok W.M., Wai C.M. 1990. Distribution and mobilisation of arsenic and antimony species in the Coeur d'Alène river, Idaho. *Environmental Science and Technology*, **24**(1) : 102-108.
- Moore J.W., Sutherland D.J., Beaubien V.A., 1979. Algal and invertebrate communities in three subarctic lakes receiving mine wastes. *Water Research*, **13** : 1193-1202.
- Mori C., 1992. *Impact de l'arsenic et de l'antimoine sur les caractéristiques chimiques, biologiques et écologiques du réseau hydrographique de la Bravona (Corse)*. Mémoire de DESS Ecosystèmes méditerranéens, Université de Corse, 58 p.
- Mori C., Orsini A., Migon C., 1999. Impact of arsenic and antimony contamination on benthic invertebrates in a minor Corsican river. *Hydrobiologia*, **392**(1) : 73-80.
- Mouvet C., 1986. *Métaux lourds et mousses aquatiques, synthèse méthodologique*. Rapport de contrat Université de Metz, Laboratoire d'Ecologie, Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, France, 104 p.
- Mouvet C., Pattée E., Cordebar P., 1986. Utilisation des mousses aquatiques pour l'identification et la localisation précise de sources de pollution métallique multiforme. *Acta oecologica, Oecologia applicata*, **7** : 77-91.
- Orsini A., 1986. *Influence du couvert végétal du bassin versant sur les caractéristiques thermiques, chimiques et biologiques des cours d'eau de Corse*. [Thèse de Doctorat], Université d'Aix-Marseille III, 230 p.
- Orsini A., Mori C., Migon C., Gibert J., 1994. Impact d'un enrichissement en arsenic et en antimoine sur les invertébrés benthiques et les poissons d'un cours d'eau de Corse. *Proceedings de la 4<sup>ème</sup> Conférence Internationale des Limnologues d'Expression Française, Marrakech*, **22** : 200-235.
- Proctor M.C.F., 1981. Physiological ecology of bryophytes. *Advances in Bryology*, **1** : 79-166.
- Rasmussen G., Andersen S., 1999. Episodic release of arsenic, copper and chromium from a wood preservation site monitored by transplanted aquatic moss. *Water, Air, & Soil Pollution*, **109**(1-4) :41-52.
- Rhea D.T., Harper D.D., Farag A.M., Brumbaugh W.G., 2006. Biomonitoring in the Boulder River watershed, Montana, USA: Metal concentrations in biofilm and macroinvertebrates, and relations with macroinvertebrate assemblage. *Environmental Monitoring & Assessment*, **115**(1-3) : 381-393.
- Rodier J., 1984. L'analyse de l'eau -eaux naturelles - eaux résiduaires - eau de mer. DUNOD publi., 8<sup>ème</sup> Ed, 1384 p.
- Saiki M.K., Martin B.A., Thompson L.D., Welsh D., 2001. Copper, cadmium, and zinc concentrations in juvenile chinook salmon and selected fish forage organisms (aquatic insects) in the upper Sacramento River, California. *Water, Air, & Soil Pollution*, **132** : 127-139.
- Schuth C.K., Isensee A.R., Woolson E.A., Kearney P.C., 1974. Distribution of <sup>14</sup>C and arsenic derived from (14C)cacodylic acid in an aquatic ecosystem. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, **22**(6) : 999-1003.
- Spehar R.L., Fiandt J.T., Anderson R.L., Defoe D.L., 1980. Comparative toxicity of arsenic compounds and their accumulation in invertebrates and fish. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, **9**(1) : 53-63.
- Vespini F., 1985. Contribution à l'étude hydrologique du Büech, rivière non aménagée de Haute Provence. Suivi d'une charge organique faible et mesure de ses effets sur les composantes physiques, chimiques et biologiques de l'écosystème. *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*, Université d'Aix-Marseille I, 148p.
- Wachs B, 1979. Metalgehalt des phyto und zoobenthos des fließgewässer. *Münchener Beiträge zur Abwasser, Fischerei- und Flußbiologie* **31** : 225-267.
- Wagemann R., Snow N.B., Rosenberg D.M., Lutz A., 1978. Arsenic in sediments, water and aquatic biota from lakes in the vicinity of Yellowknife, Northwest Territories, Canada. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, **7** : 169-191.
- Warnick S.L., Bell H.L., 1969. The acute toxicity of some heavy metals to different species of aquatic insects. *Journal of Water Pollution Control Federation*, **41**(2) : 280-284.

Wayland M., Crosley R., 2006. Selenium and other trace elements in aquatic insects in coal mine-affected streams in the Rocky Mountains of Alberta, Canada. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **50**(4) : 511-522.

Williams K.A., Green D.W.J., Pascoe D., 1985. Studies on the acute toxicity of pollutants to freshwater macroinvertebrates. 1: Cadmium. *Archiv für Hydrobiologie*, **102**(4) : 461-471.

