

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ET TECHNIQUE OUTRE-MER (ORSTOM)  
Services Scientifiques Centraux  
Laboratoire de Spectrographie  
70-74, Route d'Aulnay  
93140 BONDY.

Téléphone : 847.31.95.

"POLLUTION DES SOLS PAR LES ELEMENTS CHIMIQUES  
INDESIRABLES ; MECANISME DE FIXATION DE  
L'ARSENIC DANS LE SOL."

par

M.PINTA, Responsable Scientifique  
Directeur de Recherche  
ORSTOM  
Services Scientifiques Centraux  
Laboratoire de Spectrographie  
70-74, Route d'Aulnay  
93140 BONDY

et

A.M. de KERSABIEC (Mme)  
Laboratoire de Géochimie et Métallogénie  
Université Paris VI  
4, Place Jussieu  
PARIS

Avec la collaboration de :

MM. R.GAVINELLI et F.ABO, S.S.C. ORSTOM-BONDY,  
Mmes M.L. RICHARD et J.YAZI, S.S.C. ORSTOM-BONDY,  
M. VALLERIE, Antenne ORSTOM-CADARACHE  
Melle S.DOULBEAU, Antenne ORSTOM-CADARACHE,  
M. J.C.FARDEAU, CEA-CADARACHE,  
M. J.P.SAGON, Laboratoire de Géologie Appliquée, Marrakech, MAROC,  
Mme F.VIDOT, Laboratoire de Géochimie et Métallogénie.

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire  
N° : 10910, ex 1  
Cote : B

PLAN.

Introduction.

1. Etude d'une pollution naturelle.
2. Etude comparée d'une pollution artificielle.
3. Recherche sur la fixation de l'arsenic dans le sol :
  - arsenic extractible,
  - arsenic total,
  - adsorption de l'arsenic comparé aux éléments Pb, Cu, Co, Ni, Cd, Hg.
4. Assimilation de l'arsenic par la plante étudiée à l'aide de l'arsenic radioactif  $^{76}\text{As}$ .

Conclusion.

## INTRODUCTION.

L'arsenic est un élément susceptible d'exister naturellement dans certains sols, au voisinage de gisements en particulier, mais que l'on peut trouver également dans le sol par suite de pollution atmosphérique. Cette pollution peut être d'origine agricole (produits phytosanitaires utilisés en agriculture) ou industrielle (industries chimiques, pesticides, teintures, tanneries, verres, alliages ...)

Nous avons étudié l'influence de l'arsenic de tels sols sur les végétaux cultivés.

A cet effet, nous avons retenu :

- deux sols de Bretagne, à proximité d'un filon de quartz contenant de l'arsénopyrite,
- un sol sur limon prélevé à Grignon (Région Parisienne).

La végétation naturelle (fourrages) a été étudiée sur les sols de Bretagne et l'arsenic recherché dans diverses plantes.

Les cultures de blé, en serre, ont été réalisées d'une part sur les sols de Bretagne, d'autre part sur le sol sur limon, après contamination par de l'arsenic (arséniate et arsénite). L'arsenic est dosé dans les différentes parties de la plante (racine, tige, gaine, feuille, graine).

Un essai sur l'assimilation de l'arsenic par la plante a également été effectué en utilisant de l'arsenic radioactif ( $^{76}\text{As}$ ).

## I. ETUDE D'UNE POLLUTION NATURELLE.

### 1.1. Cadre géologique.

La zone broyée sud-armoricaine (1), longue de plus de 300 km, est jalonnée de granites à deux micas cataclastiques, de mylonites et de filons de quartz (Fig. 1). Dans ce contexte, il a été signalé l'existence de sols présentant des anomalies en arsenic (2). C'est le cas des sites de Kerambars, à l'Ouest d'Elliant, et Queledern, au Nord-Ouest de Rosporden. En raison des nuisances susceptibles d'être apportées par cet élément, nous avons réalisé une étude chimique et minéralogique de sols et roches sous-jacentes, ainsi que de la végétation.

A Kerambars, au S.W. d'Elliant, d'anciens travaux d'exploitation minière, s'étendant sur 200 m environ de l'E.S.E. à l'W.N.W., permettent d'observer un filon de quartz orienté N 110°E qui recoupe un granite cataclasé et des métapélites noires, microplissées, altérées,

BAIE DE DOUARNENEZ

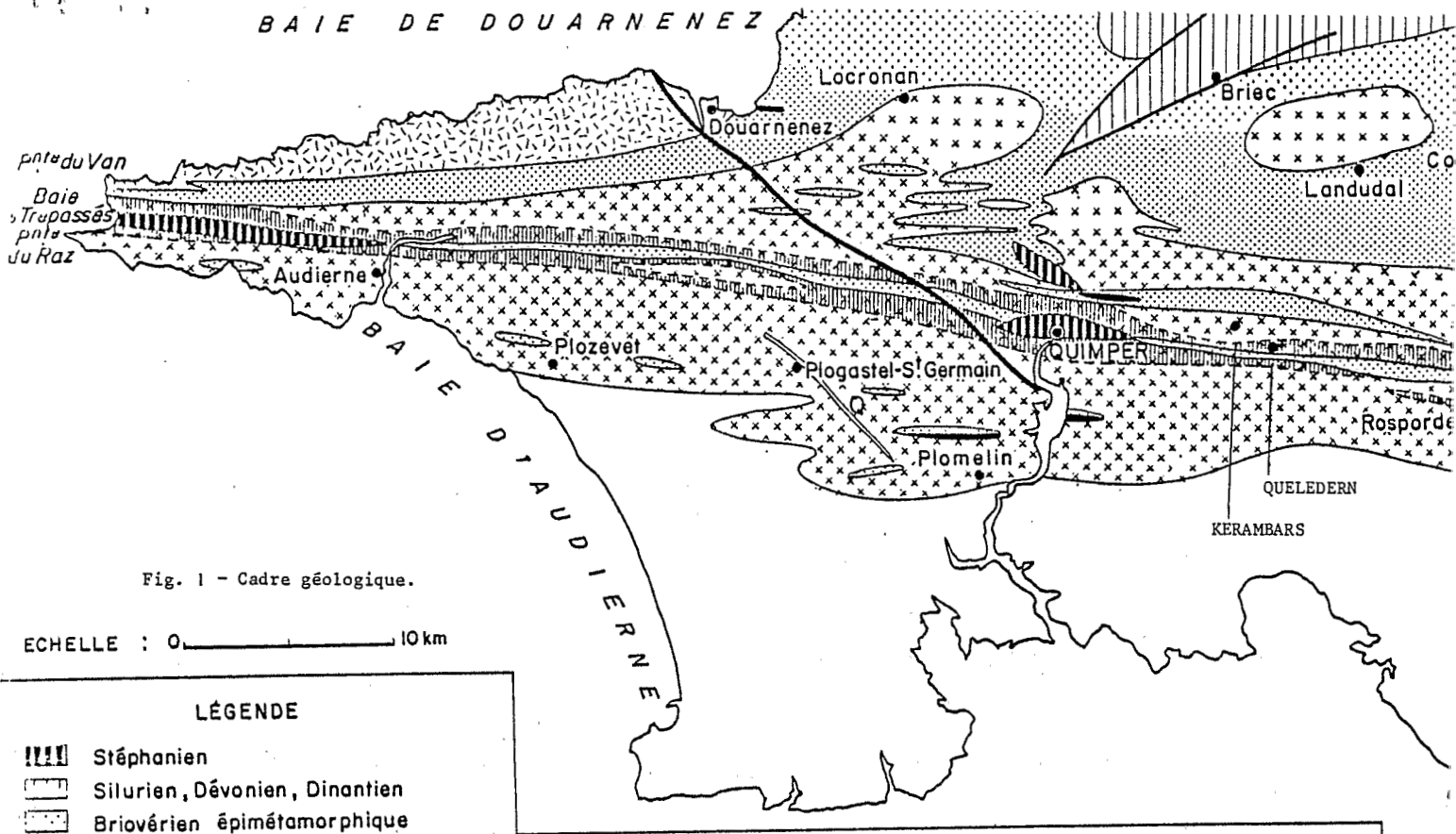


Fig. 1 - Cadre géologique.

ECHELLE : 0 ————— 10km

LÉGENDE

- |  |   |  |   |
|--|---|--|---|
|  | Stéphanien  |  | Granodiorite de Douarnenez              |
|  | Silurien, Dévonien, Dinantien                                     |  | Dolérite (filon de Tréboul-Quimper)     |
|  | Briovérien épimétamorphique                                       |  | Quartz (filons)                         |
|  | Schistes cristallins  |  | Mylonites (Zone broyée sud-armoricaine) |
|  | Roches basiques   |  |   |
|  | Granite à deux micas en feuillets (faciès fin, généralement lité) |  |   |
|  | Granite à deux micas en massifs (faciès grossier)                 |  |   |

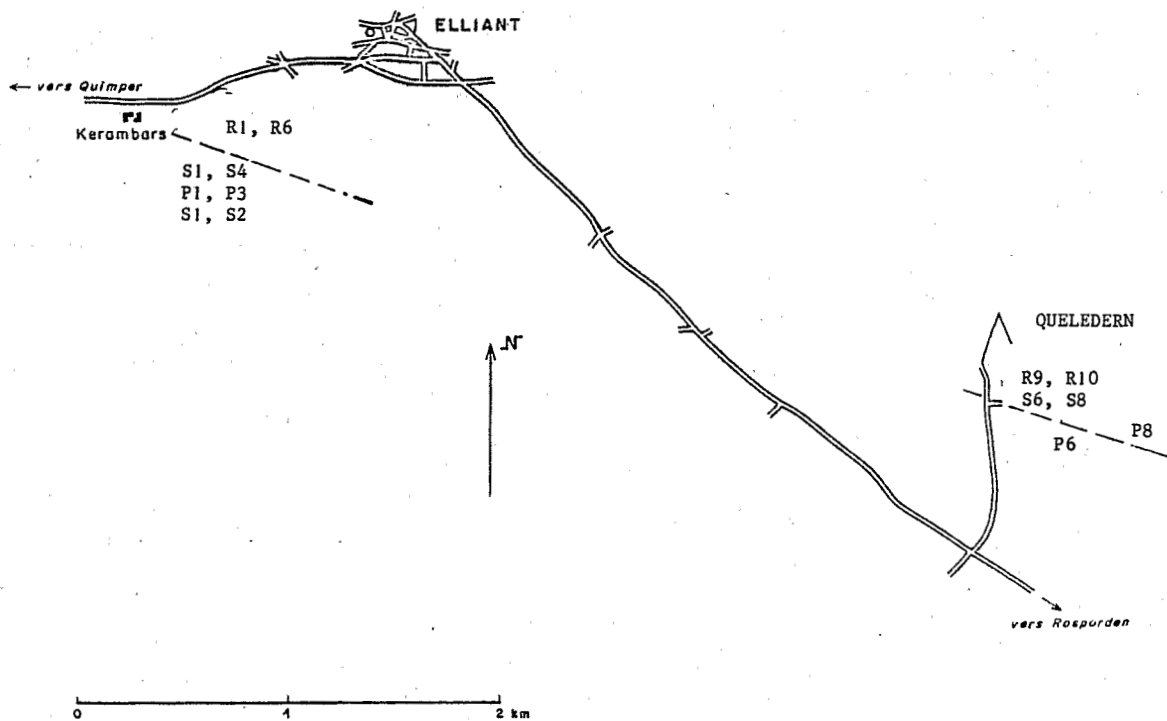


Fig. 2 — Localisation des échantillons étudiés

----- direction du Filon quartzeux de Kerambars

envahies par des filonnets de quartz d'épaisseur centimétrique. Le granite cataclasé est intrusif dans les métapélites noires. Il a provoqué, en effet, dans cette formation, un métamorphisme de contact qui se marque par le développement de cristaux d'andalousites. Les métapélites et le granite cataclasé, situés de part et d'autre du filon de quartz, ont subi une altération hydrothermale.

Le filon de quartz présente une structure en cocarde, avec quelques points ferrugineux rougeâtres provenant vraisemblablement de l'altération de sulfures parmi lesquels l'arsénopyrite a été montré (2).

Des sols du voisinage présentent de fortes anomalies en arsenic. Ils sont peu épais : 0,30 à 0,50 m. En surface, leur teinte est presque noire en raison de la présence de fortes teneurs d'humus ; mais, entre 0,10 et 0,20 m de profondeur, cette couleur vire au brun ocre. On retrouve dans ces sols les mêmes minéraux que dans les métapélites sous-jacentes, avec toutefois un développement plus important des minéraux phylliteux confirmant que ces sols proviennent essentiellement d'une évolution sur place de la roche sous-jacente (Fig. 2).

La végétation comprend des taillis, des buissons, des arbres (chênes, hêtres ...), des petits bois, quelques herbages et des cultures de maïs et de blé.

A Queledern, au N.W. de Rosporden, les conditions d'affleurement sont moins bonnes qu'à Kerambars. La roche est constituée de mylonites développées aux dépens de granites et situées dans le prolongement du filon de quartz et des granites cataclasés de Kerambars.

Les sols étudiés, plus épais qu'à Kerambars (0,50 à 0,70 m environ), ont été prélevés sur l'emplacement des mylonites ; ils proviennent essentiellement d'une évolution sur place de la roche-mère (Fig. 2).

La végétation se compose de vergers, quelques champs de luzerne, des cultures de blé et maïs, des près où des avortements de vaches ont été signalés.

## 1.2. Etude chimique.

L'échantillonnage des milieux analysés comprenait des roches, des sols supposés contaminés en arsenic, des sols prélevés à quelques centaines de mètres du filon à titre de témoin, des végétaux représentatifs des sites étudiés, enfin des échantillons d'eaux.

Les éléments majeurs sont déterminés de façon classique (3) (tableaux 1 et 2). Les éléments traces (3) sont déterminés sur les roches, sols, plantes et eaux, par absorption atomique en flamme (Cu, Zn, Mn) ou par absorption atomique électrothermique (Pb, As, Cd ...) avec correction de fond par utilisation de l'effet Zeeman (4 - 5).

TABLEAU 1 : Kerambars - Elliant.  
Analyse générale des roches et  
sol (Résultats en %).

	Pélites phylliteuses			Granites		Sol
	Grise	Noire avec filon de quartz		Ecrasé	à 2 micas orienté	S1
	R1	R3	R4	R5	R7	(< 2 mm)
	SiO <sub>2</sub>	75,20	70,40	83,40	63,20	73,00
TiO <sub>2</sub>	0,77	0,64	0,40	0,90	0,18	0,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,25	14,80	7,50	17,35	13,70	12,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	1,65	0,81	2,90	0,16	2,51
FeO	3,59	0,86	1,29	3,02	0,86	2,01
MgO	1,53	1,26	0,64	1,93	2,72	1,00
CaO	0,11	0,11	0,22	0,17	0,51	0,22
Na <sub>2</sub> O	0,14	0,08	0,07	0,73	2,62	0,33
K <sub>2</sub> O	2,48	3,45	1,92	4,65	4,40	4,17
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,03	n.d.	n.d.	0,03	n.d.	n.d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14	0,16	0,16	0,21	0,23	0,37
Perte à 1000°C	3,15	6,05	3,10	4,48	1,70	24,72
TOTAL	99,43	99,46	99,51	99,57	100,00	100,04

TABLEAU 2 - Queledern - Rosporden.  
Analyse générale (Résultats en %).

	ROCHES		SOLS
	Mylonite de granite		S6
	R9	R10	
	SiO	70,80	69,20
TiO	0,73	0,58	0,67
Al O	13,50	15,80	13,45
Fe O	0,80	1,82	2,87
FeO	4,02	2,30	0,86
MgO	2,50	1,37	1,22
CaO	0,17	0,45	0,28
Na O	0,07	0,35	0,49
K O	3,56	4,08	4,38
Mn O	0,06	0,03	0,03
P O	0,21	0,16	0,34
Perte à 1000°C	3,55	3,30	8,30
TOTAL	99,97	99,44	99,89

### 1.3. Résultats et discussion (6).

#### Le site de Kerambars.

L'analyse chimique a été effectuée sur les deux types de roches observées (pélites R1 à R4 et granites R5 et R6), sur quelques sols à diverses distances du filon (S1 à S4), enfin sur des végétaux (P1 à P3) provenant de ces sols (Fig. 2).

La détermination des éléments traces des roches, en particulier cuivre, zinc, plomb, arsenic et cadmium, est rapportée tableau 3. Les pélites (R1 à R4) sont, en général, plus riches en cuivre, plomb et arsenic que les granites mais sensiblement plus pauvres en zinc. Les teneurs en arsenic sont très élevées (100 fois supérieures aux valeurs normales). L'enrichissement en plomb est moins caractéristique ; les pélites noires avec filon de quartz approchent 200 ppm (la teneur moyenne étant de 10 à 20 ppm). En revanche, le cadmium apparaît à des teneurs classiques.

Les sols (S1 à S4, tableau 3), proches du filon, présentent des taux d'arsenic de 1600 à 2200 ppm et de plomb de 900 à 1000 ppm tout à fait anormaux. Relativement aux roches sous-jacentes, le facteur d'enrichissement de l'arsenic dans les sols est de 3 à 4 ; il apparaît encore plus élevé pour le plomb ; les sols normaux contiennent entre 1 et 50 ppm d'arsenic et entre 2 et 200 ppm de plomb. Ces anomalies doivent néanmoins être considérées comme localisées puisque l'échantillon S4 (As = 218 ppm et Pb = 41 ppm) est prélevé à environ 200 m du filon de quartz. Le cadmium ne semble pas caractéristique dans le site de Kerambars.

L'aspect agronomique de cette contamination a été abordé en déterminant la fraction extractible des éléments par la plante. Le réactif d'extraction retenu est l'acide chlorhydrique 0,1 N préconisé pour Fe, Mn, Cu, Zn, Co, Ni ..., utilisé également pour Pb, As et Cd pour simplifier le mode opératoire.

Les éléments traces ont également été dosés sur quelques échantillons de végétaux prélevés sur le sol S1, sur une eau de source après drainage du filon (E1) et une eau d'un ruisseau au sud du filon (E2). L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 4. Les teneurs en Mn, Cu et Zn peuvent être considérées comme normales, aussi bien pour le sol que pour les végétaux ; par contre, les concentrations de plomb et d'arsenic "extractibles" sont très élevées en S1 (140 et 130 ppm) et représentent 15,4 et 5,9 % des éléments totaux. Ces teneurs baissent rapidement avec la distance du filon : 3,7 ppm Pb et 2,8 ppm As en S4, à 200 m du filon, soit par rapport aux concentrations des éléments totaux : Pb 9 % et As 1,3 %. L'arsenic apparaît comme nettement moins mobile que le plomb dans le sol.

Pour ce qui est du rapport plante-sol (éléments totaux), l'assimilabilité se traduit pour Fe, Mn, Cu, Zn, par un rapport de concentrations plante/sol relativement élevé, soit sur les fourrages analysés, 0,4 pour le cuivre et 0,5 pour le zinc, alors que ces rapports sont, pour le plomb et l'arsenic (éléments indésirables pour la plante), nettement inférieurs : soit 0,004 pour le plomb et 0,002 pour l'arsenic. Si l'on considère le rapport plante-sol à partir de la fraction solu-

TABLEAU 3 : Kerambars-Elliant.  
Les éléments traces des roches et sols.  
Analyse totale (ppm).

	Roches					Sols		
	R1	R2	R4	R5	R6	S1	S3	S4
Cu	60	30	30	30	<5	29	24	-
Zn	42	68	32	136	168	90	-	-
Pb	22	98	194	12	35	910	1050	41
As	85	600	620	280	67	2200	1650	218
Cd	0,3	0,2	1	0,25	0,4	0,5	0,5	-

TABLEAU 4 : Kerambars-Elliant.  
Les éléments traces d'intérêt agronomique (ppm).

	Eléments extractibles du sol		Fourrages	Hêtre	Noisetier	Eaux (mg/l)	
	S1	S4	P1	P2	P3	E1	E2
Mn	120	n.d.	390	400	555	<0,005	<0,005
Cu	1	n.d.	11	8	10	<0,005	<0,005
Zn	18	n.d.	44	25	27	n.d.	n.d.
Pb	140	3,7	3,8	2,1	2,2	<0,005	<0,005
As	130	2,8	3,7	1	1	0,16	0,01
Cd	0,2	n.d.	0,1	0,1	0,1	<0,0005	<0,0005

TABLEAU 5 : Queledern-Rosporden.  
Eléments traces dans les roches et sols.  
Analyse totale (ppm).

	Mylonites de granite		Sols		
	R9	R10	S6	S7	S8
Cu	<5	10	23	-	-
Zn	68	66	72	-	-
Pb	8,5	46	95	51	37
As	56	432	240	240	150
Cd	0,2	0,15	0,25	-	-

TABLEAU 6 : Queledern-Rosporden.  
Les éléments traces d'intérêt agronomique (ppm).

	Eléments extractibles du sol			Maïs	Fourrages		Maïs
	S6	S7	S8	P6	P7	P8	P9
Cu	6	n.d.	n.d.	11,5	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	6,2	n.d.	n.d.	19	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	3	5,5	4,7	2,3	0,9	0,7	1,45
As	7	2,8	3,3	10	0,95	1,15	0,85
Cd	0,1	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.



ble à l'acide chlorhydrique 0,1 N (éléments extractibles), ces rapports sont les suivants : Cu 11 - Zn 2,5 - Pb 0,03 et As 0,03. Néanmoins, les teneurs trouvées dans le milieu végétal : 3,8 ppm de plomb et 3,7 ppm d'arsenic dans les fourrages, 2 ppm de plomb et 1 ppm d'arsenic dans les arbres, sont certainement des valeurs trop fortes et préoccupantes.

#### Le site de Queledern.

Les prélèvements ont porté sur des roches : mylonites de granite (R9 et R10), des sols issus de ces roches (S6 et S7, à proximité du filon et S8 à environ 500 m), enfin des plantes : des feuilles de maïs (P6) prélevées sur S6, des fourrages (P7) prélevés sur S7, des fourrages (P8) et de maïs (P9) prélevés sur S8, à 500 m du filon (Fig. 2).

Les résultats figurent dans les tableaux 5 et 6. L'analyse totale du sol S6 confirme que ce sol est issu des mylonites de granite sous-jacentes. La présence des éléments traces (tableau 5) est comme au site de Kerambars, caractéristique mais les teneurs en plomb et en arsenic y sont plus faibles.

Les éléments extractibles (tableau 6), en particulier Pb et As, sont trouvés à des teneurs non négligeables bien que très nettement inférieures aux valeurs de Kerambars.

Les plantes récoltées sur le site contiennent des traces de plomb et d'arsenic : 2,5 ppm de Pb et 10 ppm de As dans les feuilles de maïs, à proximité du filon, valeur tombant à 1,45 et 0,85 sur un maïs à 500 m du filon. L'absorption d'arsenic par les fourrages apparaît plus faible : 0,95 ppm pour P7 sur sol S7 et 1,15 ppm pour P8 sur sol S8.

La fraction extractible représente, par rapport à l'élément total, 3,1 % pour le plomb et 2,9 % pour l'arsenic.

Si nous considérons les rapports plante-sol, les rapports relatifs aux éléments totaux sont les suivants, pour le maïs (P6-S6) : Cu 0,5 - Zn 0,26 - Pb 0,02 et As 0,04, et pour les autres graminées (P7-S7) : Pb 0,017 et As 0,004 ; enfin, les rapports relatifs aux éléments extractibles (à HCl 0,1 N) sont, pour le maïs : Pb 0,77 et As 1,4, et pour les autres graminées : Pb 0,16 et As 0,3. Ces résultats recoupent ceux de Kerambars et montrent, en outre, que le maïs semble assimiler des quantités plus importantes de plomb et surtout d'arsenic que les fourrages. Les grains de maïs révèlent la présence de 0,7 ppm d'arsenic et 0,35 ppm de plomb.

#### 1.4. Conclusion.

Ces résultats montrent que la proximité d'un filon riche en arsenic, en particulier en arsénopyrite, a pour effet de contaminer les sols environnants et la végétation ; néanmoins, dans l'état actuel, ils ne permettent pas de mettre en évidence l'étendue de la contamination ni même l'importance sur la végétation et ses conséquences sur l'alimentation animale.

Or, des nuisances ont été signalées, en particulier à Queledern, se traduisant par des avortements très fréquents chez les bovins ; ces nuisances peuvent-elles s'expliquer par les teneurs anormalement fortes en arsenic des produits (maïs, foin) servant à l'alimentation du bétail ?

## 2. ETUDE COMPAREE D'UNE POLLUTION NATURELLE ET D'UNE POLLUTION ARTIFICIELLE.

### 2.1. Essais effectués.

Du blé est cultivé en serres :

- 1°) sur de la terre des sols de Bretagne qui viennent d'être étudiés,
- 2°) sur un sol normal de l'Ile-de-France additionné de quantités définies d'arsenic.

On se propose de comparer les effets d'une pollution artificielle réalisée par contamination du sol par un apport d'arsenic sous forme d'arséniate ou d'arsénite, à la pollution naturelle, à partir de sols contenant naturellement de l'arsenic dont une fraction faible est soluble

A cet effet, un sol de limon provenant de la région de Grignon a été sélectionné pour un essai de culture d'un blé (*Triticum aestivum L.*), avec et sans contamination à l'arsenic sous forme d'arséniate et d'arsénite.

L'addition est de 30 mg As/kg de terre (30 ppm).

A titre de comparaison, le même blé a été cultivé sur les sols de Bretagne précédemment étudiés, soit S1 (Kerambars) fortement contaminé en arsenic et S6 (Queledern) moyennement contaminé en arsenic. Les caractéristiques analytiques du sol de limon sont les suivantes :

Origine : sol brun lessivé sur limon prélevé dans le Parc de Grignon, lieudit Folleville, altitude 123 m, topographie : bordure de plateau, substratum : limon peu épais sur calcaire lutétien.

Analyse granulométrique : (horizon de surface)

< 2  $\mu$  : 19,7 % ; 2-20  $\mu$  : 17,8 % ; 20-50  $\mu$  : 57,3 % ;  
50-200  $\mu$  : 4,5 % ; > 200  $\mu$  : 0,7 %.

Matière organique : 4,9 %.

Carbone : 2,88 %.

Azote : 2,1 %.

C/N : 13,7 %.

Complexe absorbant en mé/100 g :

Ca : 18,3 - Mg : 1,8 - K : 0,7 - Na : trace.

Capacité d'échange :

S : 20,8 - T : 27,6.

Argile : mica, kaolinite, traces d'illite, quartz, smectite, traces d'interstratifié.

Les conditions de cultures sont les suivantes : des grains de blé (*Triticum aestivum* L.) sont mis à germer à l'obscurité à 20°, puis transplantés dans des pots de 1,6 kg de terre, à raison de 4 plantules par pot. Les cultures sont poursuivies en serre jusqu'à maturation (environ trois mois). Les pots sont additionnés, au départ, d'une solution nutritive classique (7).

On dispose ainsi des lots suivants :

- A : sol de limon sans apport d'arsenic ;
- B : sol de limon avec addition d'arséniate de sodium pour avoir 30 mg As/kg ;
- C : sol de limon avec addition d'arsénite de sodium pour avoir 30 mg As/kg ;
- D : sol de Bretagne, à Kerambars (S1), contenant 2200 ppm As total ;
- E : sol de Bretagne, à Queledern (S6), contenant 240 ppm As total.

Chaque lot comprend 6 répétitions.

## 2.2. Résultats.

Les résultats sont les suivants, à partir de plantes recueillies à maturation.

Symptômes visuels et aspect morphologique : les observations sont faites relativement au lot témoin A, sol classique exempt d'arsenic.

Le blé cultivé sur le sol S1, fortement contaminé naturellement en arsenic (2200 ppm) fait apparaître de forts symptômes de toxicité tout à fait caractéristiques par rapport au lot témoin :

- croissance fortement ralentie,
- ramolissement et dégénérescence des premières feuilles,
- rétrécissement des feuilles arrivant à maturité,
- jaunissement de ces feuilles aux extrémités des limbes qui deviennent vert-jaunâtre puis brunes,
- amincissement des tiges.

Le blé récolté sur le sol (S6) qui contient 240 ppm d'arsenic accuse des symptômes beaucoup plus faibles ; on observe néanmoins, sur la plante de quinze jours, un jaunissement des bords longitudinaux des limbes qui gagne lentement l'ensemble des feuilles.

Les plantes cultivées sur le sol de limon contaminé artificiellement à l'arsenic montrent des symptômes nets mais moins accusés que les plantes du sol S1. Le rendement de matière végétale est nettement plus faible que pour le lot témoin et l'épiaison plus tardive. Enfin, il semble que les symptômes visuels soient plus marqués lorsque le sol est contaminé à l'arsénite qu'à l'arséniate.

### 2.3. Influence de l'arsenic sur la production de matière sèche.

Il s'agit du poids moyen par plante à maturation des cinq lots précédents.

Les résultats sont donnés tableau 7.

Il en ressort que l'arsenic joue un rôle important sur la production de matière sèche totale ainsi que sur la quantité de chacun des organes.

L'arsenic des sols de Bretagne a une influence nettement plus marquée que l'arsenic ajouté aux sols de "limon", ce qui est en relation avec la quantité d'arsenic présente qui est, en teneurs d'arsenic extractible et total, beaucoup plus importante dans les sols bretons.

Une comparaison plus réelle peut être faite entre le sol témoin (sans apport d'arsenic) et le même sol contaminé avec 30 ppm d'arsenic. La forme d'arsenic ajouté (arséniate ou arsénite) a une faible influence sur la production pondérale de matière sèche. Par rapport au témoin, la baisse de rendement est de 35,7 % en matière sèche totale avec l'arséniate et 42,3 % avec l'arsénite. Cette baisse de rendement affecte les différents organes, dans les proportions suivantes.

- Cas As/arséniate :

tiges	: 38 %
gainnes	: 41 %
limbes	: 35 %
graines	: 34 %.

- Cas As/arsénite :

tiges	: 43 %
gainnes	: 52 %
limbes	: 40 %
graines	: 41 %.

L'action de l'arsenic sous forme d'arsénite semble plus importante que sous forme d'arséniate.

On peut conclure à une toxicité légèrement plus forte de l'arsénite que de l'arséniate, pour une quantité équivalente d'arsenic ajouté au sol.

Ceci est en accord avec les symptômes visuels.

### 2.4. Résultats analytiques.

L'analyse chimique a porté sur les différents organes des blés : racines, tiges, gainnes, feuilles, grains, des divers lots.

Les résultats concernant l'arsenic sont donnés tableau 8 et appellent les remarques suivantes.

- a) La comparaison des deux sols de Bretagne montre que le sol le plus riche en arsenic total et extractible, conduit à des teneurs relativement fortes dans les plantes, teneurs en assez bonne corrélation avec l'arsenic du sol, bien que le réactif d'extraction ne soit pas le mieux adapté.

TABLEAU 7 : Influence de l'arsenic sur la production de matières sèches des différents organes de la plante.  
(poids moyen en gramme).

	Racines	Tiges	Gaines	Limbes	Graines	Total
Témoin, sol limon sans As	0,255	4,49	2,63	2,76	6,59	16,72
Sol limon avec As 30 ppm (arséniate)	0,294	2,79	1,54	1,79	4,34	10,75
Sol limon avec As 30 ppm (arsénite)	0,327	2,57	1,25	1,64	3,85	9,64
Sol de Bretagne S1 As = 2200 ppm (total)	0,187	1,59	0,92	1,19	2,18	6,07
Sol de Bretagne S6 As = 240 ppm (total)	0,33	1,17	0,78	1,31	1,89	5,48

TABLEAU 8 : L'arsenic dans les différents organes des blés cultivés (ppm).

Lots	Organes				
	Racines	Tiges	Gaines	Feuilles	Graines
Sol témoin (sol sur limon)	2	0,4	1	1	≤ 0,4
Sol de Bretagne à Kerambars (S1)	40	30	32	20	1,1
Sol de Bretagne à Queledern (S6)	9	0,4	2,3	3,5	≤ 0,4
Sol témoin additionné de 30 ppm d'arsenic sous forme d'arséniate de sodium	32	5,1	6,6	19	0,4
Sol témoin additionné de 30 ppm d'arsenic sous forme d'arsénite de sodium	34	4,3	7,6	20	≤ 0,4

Les symptômes visuels de toxicité sont également en corrélation avec les teneurs de la plante.

- b) Les teneurs trouvées dans les organes de blé cultivé sur ces sols sont nettement plus importantes que celles des végétaux naturels prélevés sur le site (voir tableaux 4 et 6), en particulier pour hêtres, noisetiers ...
- c) La contamination artificielle du sol sur limon par l'arsenic se répercute de façon significative sur le végétal cultivé : 32 à 34 ppm dans les racines, 19 à 20 ppm dans les limbes ; il s'agit là d'une forte toxicité. Les fortes teneurs des racines en arsenic peuvent résulter partiellement d'une contamination par les particules de terres adhérentes à la surface des racines et difficiles à éliminer.
- d) Les différences de concentrations relevées selon que l'apport d'arsenic est sous forme d'arséniate ou d'arsénite sont peu significatives.
- e) Que l'arsenic soit d'origine naturelle (S1 et S6), ou d'origine artificielle, l'accumulation est constatée d'abord au niveau des racines, ce qui est normal mais aussi dans les limbes qui contiennent entre 3 et 20 ppm selon le degré de contamination. Il faut souligner que des teneurs de 20 ppm sont hautement toxiques. Les teneurs du milieu végétal, en particulier des feuilles, dépassent rarement 1 ppm.
- f) En ce qui concerne le blé, il apparaît qu'il puisse assimiler facilement l'arsenic lorsque celui-ci est présent dans les sols sous une forme soluble.

## 2.5. Conclusion.

La contamination et l'accumulation, si elles sont localisées dans les racines et les feuilles, atteignent plus faiblement la graine, partie comestible de la plante ; cependant, ces premiers résultats ne permettent pas de se prononcer sur l'importance de la toxicité vis-à-vis de l'homme.

De toutes façons, un sol contaminé par l'arsenic (d'origine naturelle ou artificielle), entraîne une contamination du végétal cultivé d'où pourra résulter une toxicité pour le consommateur.

### 3. RECHERCHE SUR LA FIXATION DE L'ARSENIC DANS LE SOL.

#### 3.1. Arsenic total et arsenic soluble.

Nous avons vu que pour le sol de Bretagne S1, naturellement contaminé en arsenic, la teneur totale était de 2200 ppm et la teneur extractible à l'acide chlorhydrique 0,1 N de 130 ppm. On peut donc penser qu'une partie de l'arsenic total est relativement mobile et assimilable par la plante ; cependant, le rapport As extractible/As total est très difficile à évaluer car la valeur trouvée de l'arsenic extractible dépend beaucoup des conditions d'extraction : rapport poids d'échantillon/volume d'extractif et temps d'agitation.

Il en est de même pour le sol de limon additionné d'arsenic. Le sol de limon qui a été contaminé en arséniate et arsénite de sodium, à la dose de 30 ppm (48 mg de As pour 1,6 kg de terre correspondant à un pot), a été analysé à la fin du traitement ; il n'a été retrouvé que 4,3 ppm d'arsenic extractible à l'HCl 0,1 N, soit 13 % de l'arsenic initial. Or, la quantité totale d'arsenic absorbée par la plante est très faible :

L'arséniate de sodium, comme l'arsénite, étant des sels solubles à l'eau, nous avons étudié l'extraction à l'eau et à l'acide chlorhydrique 0,1 N de l'arsenic ajouté en fonction du temps.

Des quantités d'arséniate et d'arsénite de sodium sont ajoutées à 100 g de terre pour faire As = 30 ppm. Après homogénéisation et séchage à l'air, une aliquote de terre est extraite à l'eau et à HCl 0,1 N. Le sol est abandonné un mois et de nouveau analysé.

Les résultats sont donnés tableau 9.

Il est à noter que la quantité d'arsenic extraite dépend des conditions d'extraction. Les valeurs du tableau 9 ne peuvent être considérées que relativement entre elles ; elles montrent que seulement 1 % environ de l'arsenic total ajouté est extrait à l'eau après 24 heures, quantité restant constante avec le temps ; l'extrait chlorhydrique (0,1 N) donne 11 à 13 % après 24 heures, quantité diminuant avec le temps de contact. Il y a donc une rétention relative par le sol de l'arsenic ajouté. Cette rétention a été étudiée.

#### 3.2. Rétention de l'arsenic dans le sol.

Il apparaît que l'arsenic présente une certaine mobilité dans le sol puisqu'une partie est assimilée par la plante.

Pour étudier la mobilité et la rétention de cet élément, nous avons utilisé deux réactifs d'extraction : l'acide chlorhydrique 0,1 N et l'eau. L'essai est fait par percolation, à un débit de 2 ml/mn, en colonne (hauteur 400 mm, diamètre 40 mm) contenant 200-250 g de sol sur une hauteur de 250 mm.

TABLEAU 9 : Valeurs d'arsenic extractible en ppm, en fonction du temps à partir d'un sol artificiellement contaminé.

	Sol de limon contaminé à l'arséniate As = 30 ppm		Sol de limon contaminé à l'arsénite As = 30 ppm	
	As extrait après 24 h	As extrait après 30 j	As extrait après 24 h	As extrait après 30 j
Extraction par H <sub>2</sub> O en ppm (10 g/ 50 ml, 15 mn).	0,40 (1,3%)	0,01 (0,03%)	0,35 (1,2%)	0,01 (0,03%)
Extraction par HCl 0,1 N en ppm (10 g/50 ml, 15 mn).	3,4 (11%)	2,15 (7,2%)	4,0 (13%)	-



Le sol S1 (Bretagne) ainsi que le "sol de limon" additionné d'arsenic, sont étudiés.

La quantité d'arsenic percolé est donnée graphiquement, en fonction du volume d'éluat par fraction de 250 ml.

La figure 3 représente l'élution du plomb et de l'arsenic à partir du sol S1 percolé avec HCl 0,1 N et H<sub>2</sub>O.

L'élution avec HCl 0,1 N présente des maxima aussi bien pour le plomb que pour l'arsenic apparaissant dès la troisième fraction pour Pb et la sixième pour As. Ces maxima montrent la présence d'une forme mobile facilement soluble à HCl 0,1 N (apparaissant dans les premières fractions).

Avec l'arsenic la courbe tend vers un palier à partir de la douzième fraction, laissant supposer une seconde forme bien retenue par le sol, donc plus difficile à solubiliser ; en fait, le sol en question, titrait environ 2000 ppm d'arsenic, soit un total d'environ 400 mg.

L'arsenic facilement extractible, obtenu dans les dix premières fractions (2,5 litres), calculé à partir de la courbe, est de 31 mg, soit 7,75 % de l'arsenic total ; ce chiffre est évidemment approximatif puisque dans ces fractions une partie de l'arsenic peu soluble a pu être entraînée.

La percolation à l'eau montre une extraction plus faible et sensiblement constante à partir de la troisième fraction. Seule la forme la plus soluble apparaît.

Comparée à l'extraction précédente, la quantité éluee par 2,5 litres n'est que de 0,69 % de l'arsenic total.

La figure 4 montre l'élution de l'arsenic ajouté au sol de limon : le sol (250 g) est disposé dans la colonne; une quantité d'arsenic (50 mg) en solution (50 ml) sous forme d'arséniate de sodium est ajoutée dans le haut de la colonne, abandonnée 24 h puis percolée dans un premier essai avec HCl 0,1 N, dans un second essai avec H<sub>2</sub>O. On cherche à se rapprocher des conditions de contamination artificielle d'un sol par l'arséniate de sodium. La percolation à HCl 0,1 N montre de fortes quantités d'arsenic dans les premières fractions qui décroissent très vite pour tendre vers une valeur constante et non négligeable de l'ordre de 0,2 mg par fraction de 250 ml (0,8 mg/l).

Les huit premières fractions (2 litres) ont solubilisé un total de 28 mg soit 56 % de l'arsenic ajouté.

Une partie importante de cet élément, pourtant introduit sous forme soluble (arséniate de sodium), est retenue dans le sol et lentement solubilisée.

Ce résultat est confirmé par l'extraction à l'eau ; la quantité éluee passe par un maximum à la cinquième fraction (1,25 litre) et décroît ensuite pour aboutir à une valeur constante à partir de la dixième fraction. Une forme soluble et facilement extractible est éluee dans les huit premières fractions ; elle est de 9,8 mg, soit 20 % de l'arsenic ajouté. La plus grande partie de l'arsenic est donc retenue assez fortement dans le sol et ne sera solubilisée que très lentement : l'extrait contient 0,8 mg As/litre.

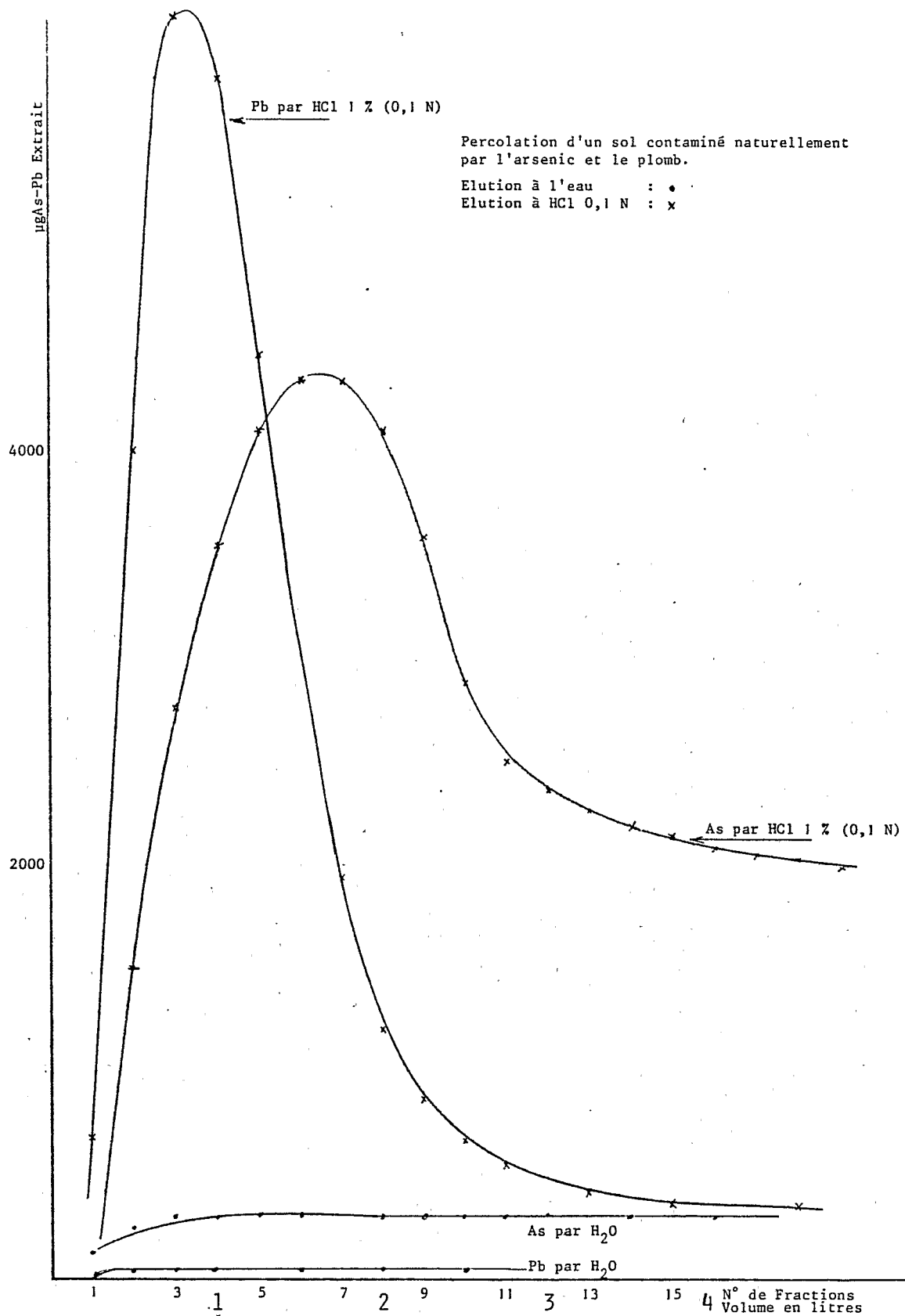


Figure 3 - Extraction du plomb et de l'arsenic du sol de Bretagne Sl.

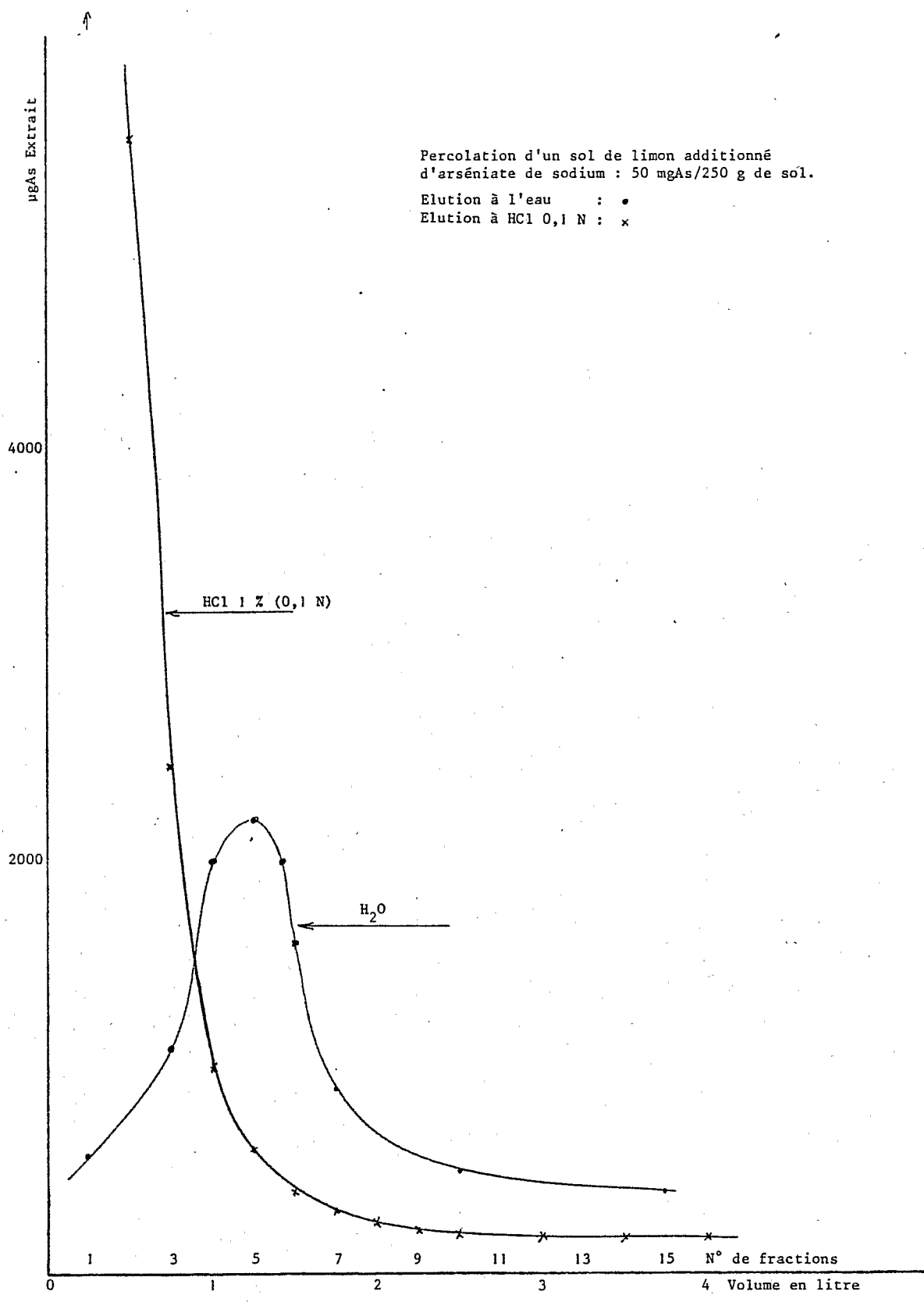


Figure 4 - Extraction de l'arsenic dans un sol contaminé (30 ppm) d'arsenic.

Cette rétention de l'arsenic par le sol, suivie d'une lente solubilisation, est évidemment un inconvénient majeur pour la végétation que l'arsenic soit présent naturellement ou artificiellement dans le sol ; on peut, chaque fois, avoir une forme facilement extractible, assimilable par la plante.

Toutefois, les conditions de rétention et de mobilité dépendent aussi bien de la nature et de la composition physique du sol que de la forme de l'arsenic (minérale, organique, anionique, cationique ...).

Ces essais permettent les conclusions suivantes.

Dans les sols étudiés (sol de Bretagne naturellement contaminé en arsenic et sol de limon artificiellement contaminé), l'arsenic évolue sous plusieurs formes, diversement fixées dont une peut être considérée comme assimilable par la plante.

La fraction solubilisable à l'acide chlorhydrique est relativement faible (5 à 10 % de l'arsenic total) ; l'arsenic soluble à l'eau est de 1 %. Le pouvoir de rétention de l'arsenic par le sol se manifeste très rapidement. Les valeurs indiquées sont trouvées après 24 h de contact ; les valeurs solubles n'évoluent que très peu ensuite.

Pour confirmer les résultats précédents, un essai de contamination du sol, avec l'arsenic radioactif ( $^{76}\text{As}$  sous forme  $\text{AsO}_4$ ), a été réalisé au cours d'une culture de blé en pots.

### 3.3. Rétention de l'arsenic par le sol, comparée aux autres éléments (toxiques) : Cu, Ni, Co, Pb, Cd, Hg.

Cette étude a été poursuivie sur un "tuf" qui nous a été fourni par J. TRICHET, Laboratoire de Géologie Appliquée - Orléans (8).

Il s'agit d'un yalotuf à zéolite issu du volcanisme basaltique du plateau des COIRONS (Ardèche).

Les caractéristiques de ce tuf sont les suivantes :

	Domaine des teneurs	Produit utilisé
<u>Chimie :</u>		
SiO <sub>2</sub>	38 - 47 %	42,7 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 15	13,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	10 - 13	11,7
TiO <sub>2</sub>	2 - 3	2,6
CaO	2 - 7	2,2
MgO	2 - 7	5,2
Na <sub>2</sub> O		0,09
K <sub>2</sub> O		0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,16
Perte à 1000°C	13 - 23	21,4

Mn		2035 ppm
Cu		86
Zn		172
Co		250
<u>Capacité d'échange :</u>	70 - 75 mé pour 100 g	
Ca <sup>++</sup>		40 mé %
Mg <sup>++</sup>		23

Nous avons testé l'échange des cations Ca et Mg par les métaux Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb et As. A cette fin, le tuf est agité avec des solutions de ces éléments, à 10 mé de chaque élément (à l'exception de As) pour 100 ml. L'essai avec l'arsenic est effectué à partir de  $\text{AsO}_2\text{Na}$ , en solution à 10 mé Na pour 100 ml.

Une quantité de 5 g de tuf est agitée avec 100 ml de solution, pendant 5 mn ; après filtration, les éléments Ca et Mg, ainsi que les éléments ajoutés, sont dosés dans le filtrat.

On détermine ainsi :

- Ca et Mg échangés,
- Co, Ni, Cu ... fixés sur le tuf.

Les résultats sont donnés tableau 10.

On constate que pour Pb, Cu, Co, Ni, la quantité d'élément fixé sur le tuf est supérieure à la quantité d'élément échangé (somme de Ca + Mg) ; la différence constitue une fraction adsorbée sur le tuf. Par exemple pour le plomb : 4,4 mé ont été fixés alors que l'échange avec Ca + Mg est de 3,05 mé ; la différence (1,35 mé) peut être considérée comme adsorbée.

Avec Zn, Cd et Hg, la totalité de l'élément <sup>(fixé)</sup> est échangée. Le mercure est relativement peu fixé par échange cationique sur le sol ; dans le cas présent, il n'est pas adsorbé de façon significative. Le cas de l'arsenic est différent ; cet élément est généralement ajouté sous forme anionique ( $\text{AsO}_2\text{Na}$ ).

La même expérience a été faite avec une solution de  $\text{AsO}_2\text{Na}$  à 10 mé de Na (contenant donc 750 mg As/100 ml). Après agitation de cette solution avec 5 g de tuf, on constate que les quantités de Ca et Mg échangées sont négligeables (< 0,2 mé), ce qui permet de dire que As n'est pas échangé avec Ca et Mg.

Cependant, une quantité importante d'arsenic est fixée sur le tuf : 168 mg (22 % de la quantité initiale).

Ainsi, les éléments métalliques sont susceptibles de donner lieu à des échanges cationiques avec Ca et Mg mais aussi, dans certains cas (Pb, Cu, Co), à des adsorptions physiques.

L'arsenic ne donne pas lieu à échange mais est néanmoins fortement adsorbé sur le sol ; c'est vraisemblablement  $\text{AsO}_2\text{Na}$  qui est adsorbé. Ceci confirme les résultats précédents.

TABLEAU 10 : Echange et fixation des éléments sur un tuf.

Solutions d'échange à 10 mé pour 100 ml	Cations échangés (dosés dans le filtrat) mé			Elément fixé sur le tuf mé	Elément adsorbé mé	Elément échangé mg	Elément adsorbé mg	Elément adsorbé %
	Mg <sup>++</sup>	Ca <sup>++</sup>	Total élément échangé					
H <sub>2</sub> O	0,02	0,04	0,06	-	-	-	-	-
Pb	1,17	1,87	3,05	4,40	1,35	314	140	31
Zn	1,05	1,62	2,68	2,56	0	83	0	0
Cu	1,05	1,55	2,60	2,90	0,30	83	9,5	10
Co	1,03	1,45	2,48	3,39	0,91	73	27	27
Cd	0,84	1,20	2,04	1,99	0	115	0	0
Ni	0,87	1,20	2,07	2,18	0,10	61	3	5
Hg	0,13	0,16	0,29	0,23	0	29	0	0

Il en est de même avec l'arséniat de sodium.

Nous avons voulu comparer l'adsorption des arsénates et des phosphates de sodium puisque ces deux éléments sont situés dans la même colonne (V) de la classification périodique.

L'expérience précédente (fixation de phosphate sur le tuf) a été faite à partir d'une solution de phosphate mono sodique à 750 mg P/100 ml (concentration semblable à celle de As dans l'essai précédent).

Après agitation dans des conditions identiques, le phosphore est dosé dans le filtrat. On constate que le P fixé est très faible : < à 1 % du phosphore total, alors que pour l'arsenic 22 % de l'arsenic étaient adsorbés. On peut constater que le comportement de l'arsenic, sous forme d'arsénite ou d'arséniat, vis-à-vis du sol, est, ici, différent de celui du phosphore sous forme de phosphate.

En conclusion, l'arsenic peut se fixer sur le complexe adsorbant du sol tout comme le plomb ou le cobalt (31 et 27 % de ces éléments sont adsorbés) ; toutefois, ces éléments métalliques peuvent également être fixés sous forme échangeable avec Ca et Mg. Les arsénates ont la propriété d'être fixés de façon beaucoup plus forte que les phosphates.

#### 4. ASSIMILATION DE L'ARSENIC PAR LA PLANTE ETUDIEE A L'AIDE DE L'ARSENIC RADIOACTIF $^{76}\text{As}$ .

(Etude réalisée au Service de Radioagronomie du CEA à Cadarache, par J.C.FARDEAU, avec la collaboration de S.DOULBEAU, Antenne ORSTOM au CEA-CADARACHE).

##### 4.1. Matériel et méthode.

Il s'agit d'un essai de culture de blé en pots, sur le sol de limon utilisé dans l'étude précédente.

Les pots de culture étaient de 1,6 kg de sol sec. Les graines de blé (*Triticum aestivum L.*) ont germé en boîte de Pétri.

On a planté cinq pieds par pot dont on a conservé les quatre meilleurs après la phase de démarrage.

On a régulièrement arrosé les pots avec une solution nutritive (7). Les blés ont été conduits jusqu'au stade de la montaison puis ont été arrosés avec des solutions d'arséniat de sodium.

A des solutions d'arséniat de sodium de concentrations croissantes en As, on a ajouté une quantité constante de radioactivité sous forme de  $^{76}\text{AsO}_4$ .

Chaque pot a alors été arrosé à la seringue de 40 ml d'une des solutions marquées pour faire 0, 5, 10, 20, 40, 60 ppm As dans le sol. Les apports d'arsenic par pot étaient de 0, 8, 16, 32, 64, 96 mg, soit le quart de cette valeur pour chaque plante.

Chaque traitement comportait quatre répétitions.

Les blés ont été récoltés 1, 3, 7 et 14 jours après addition de l'arsenic. Coupés à environ 2 cm du sol pour éviter les risques de contaminations radioactives liés à l'arrosage, ils ont été séparés en tiges, limbes, gaines, noeuds et épis puis séchés à l'étuve. Après pesée de chacune des parties de la plante, la matière sèche a été transférée dans des tubes plastique pour comptage de la radioactivité. Cette façon de procéder n'a été possible qu'en raison de l'émission  $\gamma$  de  $^{76}\text{As}$ .

Tous les comptages, effectués avec un détecteur NaI.Tl, ont été réalisés en utilisant comme témoin des parties aliquotes des quantités de radioactivité injectée.

#### 4.2. Résultats.

Les quantités d'arsenic stable présentes dans les récoltes sont calculées à partir des valeurs des radioactivités spécifiques des solutions d'arséniates injectées et des quantités de radioactivité prélevées par les cultures.

Le calcul n'est justifié que du fait de l'absence vérifiée d'arsenic utilisable préexistant dans le sol.

Les résultats obtenus 14 jours après application de l'arsenic, associés au poids de matière sèche, permettent alors de calculer les teneurs des différentes parties des végétaux : tableau 11.

Ces résultats confirment et complètent les résultats obtenus lors des essais de cultures en serres. Rappelons, cependant, que les conditions du présent essai sont différentes ; dans l'essai en serre, avec de l'arsenic normal, celui-ci était appliqué dès le début de la culture ; par contre, l'utilisation de l'arsenic radioactif  $^{76}\text{As}$  devait se limiter à un temps relativement court (deux semaines), en raison de la période courte de cet isotope : il a été choisi de l'appliquer au moment où la plante arrivait à maturation de manière à voir l'influence de l'élément jusqu'à l'épiaison

Des résultats précédents nous pouvons faire les constatations suivantes.

- 1°) L'influence de l'arsenic, pendant la période de l'essai (14 jours), est faible sur la production de matière sèche (20,77 à 18,71 g).
- 2°) La quantité d'arsenic assimilée par la plante, après 14 jours, augmente régulièrement avec la teneur en arsenic appliqué au sol ; cette progression affecte de la même façon chacun des organes.



TABLEAU 11 : Teneurs en arsenic dans les différents organes de la plante, après 14 jours d'application et en fonction de la teneur en arsenic ajoutée au sol.

	Arsenic ajouté au sol.									
	5 ppm		10 ppm		20 ppm		40 ppm		60 ppm	
	M.S.	As ppm	M.S.	As ppm	M.S.	As ppm	M.S.	AS ppm	M.S.	As ppm
Limbes	3,02	2,9	3,02	4,4	3,68	7,4	3,18	23,3	2,70	43
Gaines	2,80	1,3	2,60	2,0	3,40	3,2	2,76	9,3	2,48	17,8
Tiges	7,73	0,55	7,28	1,3	7,30	1,2	7,39	3,3	7,10	7,0
Noeuds	0,82	1,1	0,79	1,6	1,03	4,1	0,91	19,7	0,79	40
Epis	5,66	0,26	5,33	0,36	5,36	0,54	5,14	1,13	5,75	2,2
Total M.S.	20,02		18,96		20,77		19,38		18,71	
Moyenne As		0,95		1,5		2,57		7,6		13,6

M.S. : Matière sèche en gramme par pot.

- 3°) La quantité totale d'arsenic assimilée par la plante, après 14 jours, est d'environ 0,26 % de l'arsenic appliqué au sol.
- 4°) L'arsenic s'accumule préférentiellement dans les limbes, puis les gaines. C'est l'épi qui est le plus pauvre en arsenic.

Ces résultats sont en accord avec les précédents et concernent le blé cultivé sur sol naturellement contaminé en arsenic (sol de Bretagne) et sur sol artificiellement contaminé (sol de limon).

L'ensemble de ces résultats sera exposé dans une prochaine publication où l'on discutera également de l'évolution de l'arsenic dans la plante et les principaux organes, en fonction du temps.

CONCLUSION.

Si la présence de l'arsenic dans le sol est anormale ou inférieure à 0,5 - 1 ppm d'une façon générale, cet élément peut cependant être trouvé en quantité nettement plus importante dans le sol ; sa présence est alors naturelle (proximité d'un gisement contenant un composé d'arsenic (arsénopyrite par exemple), ou artificielle, suite à une contamination de l'environnement par voie et retombées atmosphériques en particulier.

L'arsenic, quelle que soit son origine, existe dans le sol sous plusieurs formes dont l'une (0,1 à 10 % de l'élément total) est facilement soluble donc assimilable par la plante. Fort heureusement, la mobilité relative de l'arsenic fait que seule la zone proche du gisement qui reste d'ailleurs à préciser (quelques centaines de mètres), entraîne une forte contamination de l'environnement et de la végétation.

L'arsenic ajouté artificiellement au sol, sous forme anionique, sera difficilement éliminé par les eaux de pluie et de drainage. Il se fixe de façon importante sur le complexe absorbant du sol par adsorption physique et non par échange de base.

L'assimilation par la plante sera le résultat d'une lente solubilisation. Le processus met en évidence l'importance de la contamination par l'arsenic dont la toxicité est bien connue vis-à-vis du milieu vivant.

L'accumulation de l'arsenic a été notée principalement dans les feuilles et les racines qui peuvent atteindre 20 à 40 ppm.

Les organes tels que tiges, noeuds et gaines sont plus pauvres (2-10 ppm) ; la graine, produit alimentaire, reste heureusement l'organe le plus pauvre (1-2 ppm) en arsenic, quantité loin d'être négligeable et qu'il importe de surveiller.

Bondy, le 2er février 1984.

Maurice PINTA

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) COGNE (J.), 1960 - Schistes cristallins et granites en Bretagne Méridionale. Mém. Carte Géol. France.
- (2) NICOLET (B.) et BANDRY (M.) - Cie Comminco France. Communication personnelle.
- (3) PINTA (M.), 1980 - Spectrométrie d'absorption atomique, tome 2, chap. 5, Masson Ed. Paris.
- (4) PINTA (M.), de KERSABIEC (A.M.), RICHARD (M.L.), 1982 - Possibilités d'exploitation de l'effet Zeeman pour la correction d'absorption non spécifique en absorption atomique. Analisis, 10, 207.
- (5) de KERSABIEC (A.M.), 1982 - Contribution à l'étude des éléments volatils par absorption atomique. Thèse d'Université Paris VI.
- (6) PINTA (M.), SAGON (J.P.) et de KERSABIEC (A.M.), 1983 - C.R. Acad. Agric. Fr., p. 364.
- (7) ABO (F.), 1980 - Contribution à l'étude de l'assimilabilité des oligo éléments par le blé. Thèse 3ème cycle, Université Paris VI.
- (8) TRICHET (J.), 1983 - Rétention des métaux lourds par les sols volcaniques. Convention de Recherche SDS 81-219. Ministère de l'Environnement.