



HAL
open science

Origine et impact des pollutions liées aux activités minières sur l'environnement et la santé, cas de Oruro (Bolivie)

Sylvaine Goix

► **To cite this version:**

Sylvaine Goix. Origine et impact des pollutions liées aux activités minières sur l'environnement et la santé, cas de Oruro (Bolivie). Interfaces continentales, environnement. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2012. Français. NNT: . tel-00781152

HAL Id: tel-00781152

<https://theses.hal.science/tel-00781152>

Submitted on 25 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *L'Université de Toulouse-Toulouse III*
Discipline ou spécialité : *Environnement et Santé*

Présentée et soutenue par *Sylvaine Goix*
Le 23 Avril 2012

Titre : *Origine et impact des pollutions liées aux activités minières sur l'environnement (eau-sol-atmosphère) et la santé, cas de Oruro (Bolivie)*

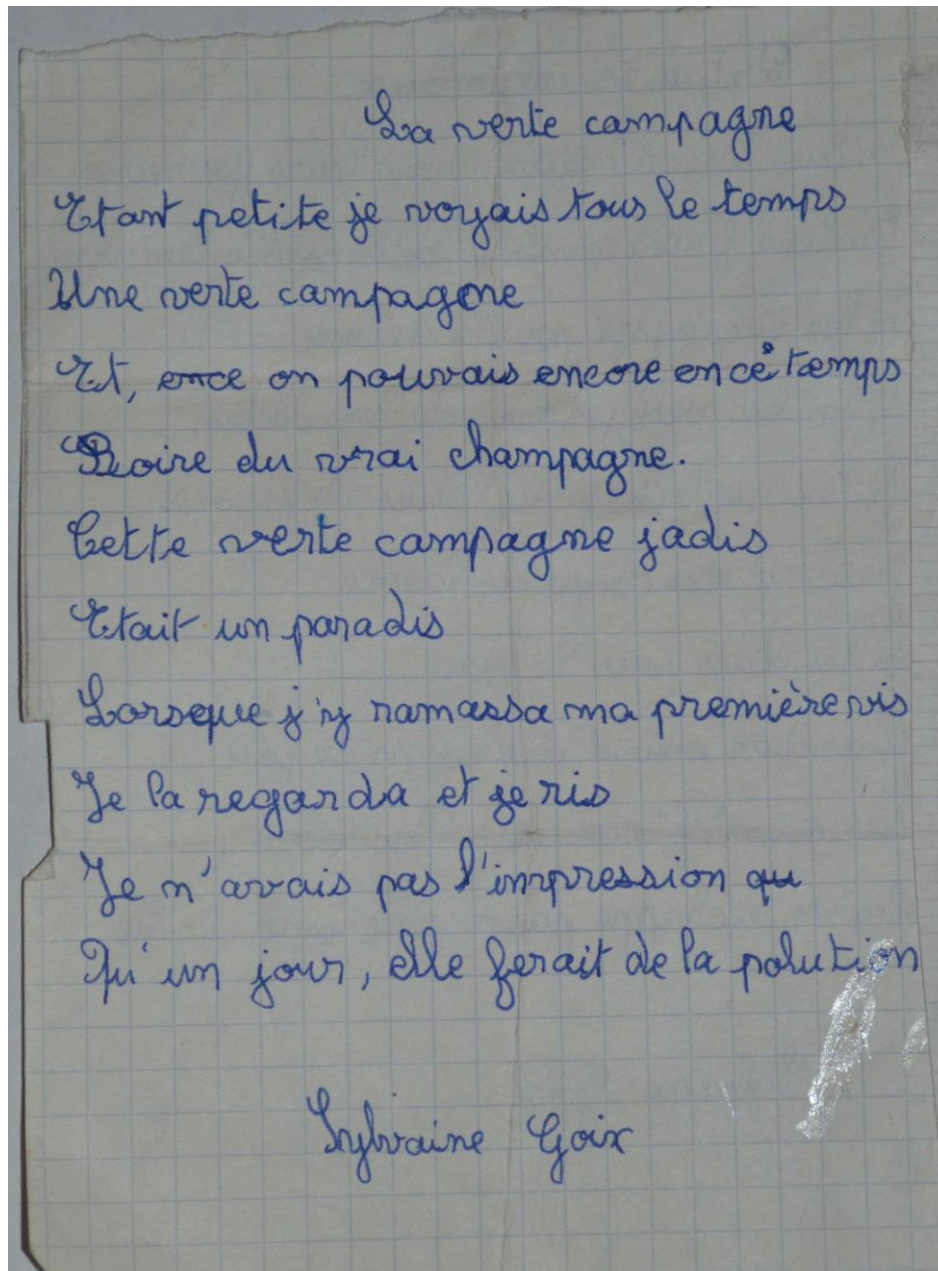
JURY

Bruno Lartiges - Professeur - Université de Toulouse - Président du Jury
Françoise Elbaz-Poulichet - Directrice de Recherche - CNRS - Rapportrice
Yves Noack - Directeur de recherche - CNRS - Rapporteur
Anne Probst - Directrice de recherche - CNRS - Examinatrice
Sébastien Denys - Directeur d'unité - ANSES - Examineur
Priscia Oliva - Maître de Conférence - Université de Toulouse - Directrice de thèse
Jacques Gardon - Chargé de Recherche - IRD - Co-directeur de thèse

Ecole doctorale : *SDU2E*
Unité de recherche : *Géosciences Environnement Toulouse (GET)*
Directeur(s) de Thèse : *Priscia Oliva et Jacques Gardon*

AVANT PROPOS

Ayant longtemps hésité entre une "carrière" littéraire ou scientifique, je profite de cette occasion unique pour publier l'un de mes premiers (et heureusement derniers) poèmes. Celui-ci montre que ma passion pour la protection de l'environnement ne date pas d'hier, et explique donc ma motivation pour cette longue mais passionnante thèse. D'après le nombre de photos d'aurographes à la ligne, ce texte doit dater de la fin des années 80...



REMERCIEMENTS (!)

Et me voilà à la page des remerciements. Enfin ! Cette page qu'on écrit quand on a fini tout le reste, ou presque... Ca fait un bout de temps que j'y pense, à tous ceux que je dois remercier, avec la peur d'oublier quelqu'un vu tous les gens qui ont mis la main à la pâte pour que cette thèse soit possible. Alors j'espère que je n'oublierai personne en chemin, et me voilà partie dans l'énumération de tous ceux sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

Je voudrais commencer par le Jury de cette thèse, et notamment mes rapporteurs, Françoise Elbaz-Poulichet et Yves Noack qui ont accepté de corriger mon manuscrit dans un délai très court compte tenu de certains impératifs qui m'obligent à soutenir rapidement. Merci également au président de ce Jury, Bruno Lartiges, et aux deux examinateurs, Anne Probst et Sébastien Denys.

J'aimerais ensuite remercier mes encadrants. Ma directrice de thèse, Priscia Oliva, qui m'avait déjà encadrée pour mon stage de Master 1, et qui m'a accordé sa confiance pour réaliser cette thèse. Merci pour l'aide apportée tout au long de ce travail, comme sur le dépiotage des DRX qui fut long et douloureux et que je n'aurais jamais pu réaliser toute seule. Ensuite Jacques Gardon, mon co-directeur, médecin épidémiologiste à l'IRD. Merci de tout cœur pour avoir réussi à communiquer avec moi malgré la disparité de nos disciplines, pour avoir été un professeur particulier de statistique et m'avoir encouragé quand je ne voyais plus le bout. Je me souviendrai longtemps de ces longues conversations téléphoniques passées à essayer de comprendre quelque chose à ce grand schmilblick qu'est Oruro.

Ensuite viennent ceux qui n'ont pas la mention encadrant sur le papier mais qui m'ont pourtant tellement aidé. D'abord David Point, qui a été embauché à l'IRD au début de ma thèse sur le chantier Bolivie. Merci David de t'être intéressé d'aussi près à mon travail, de m'avoir conseillée et de m'avoir transmis un peu de ta rigueur scientifique. Merci à Mireille Polvé, qui m'a accompagnée au début de cette thèse pour tenter de comprendre ce qui se passait dans ces aérosols. Et merci à Gaëlle Uzu toute nouvelle embauchée IRD qui risque de tripatouiller mes échantillons une fois que je serai partie et qui a pris le temps de corriger mes gribouillages sur la santé. Bonne chance à toi ! Merci à Flavia Barbieri pour l'aide sur la partie santé du papier sur les aérosols. Dans cette catégorie rentre aussi Sylvie Castet, qui m'a aidé à mettre en place les manip de bioaccessibilité, mais qui n'a malheureusement pas pu assister aux résultats. Merci Sylvie de m'avoir fourni aussi bien en matériel qu'en assistance et en réflexion. Ca restera toujours un plaisir de travailler avec toi, et je regrette que nous n'ayons pas pu parler ensemble de ces données. Je n'oublie pas non plus Hubert Mazurek et Emmanuelle Cadot, de l'IRD, qui m'ont coachée sur ce satané ArcGis durant de longues heures. Mes cartes ne sont pas celles d'un géographe (je n'aurais jamais assez de sens artistique pour ça), mais elles ont le mérite d'exister et de m'avoir aidé à interpréter mes données !

Il y a 5 personnes sans lesquels tout cela n'aurait pas été possible non plus, ce sont les stagiaires que j'ai encadré durant cette thèse. Merci à Laura, Jeremy, Joël, Eléonore et Mélissandre. J'ai eu la chance de ne tomber que sur des ~~esetaves~~ étudiants motivés, volontaires et rigoureux, je vous remercie chaleureusement pour tout le travail effectué et je vous souhaite bonne chance pour le futur!

Travailler sur un terrain situé à plus de 10 000 km a bien des avantages (ah... les campements au bord du lac Uru-Uru ou les pataugeages dans les DMA !!!), mais aussi bien des inconvénients. Heureusement qu'une équipe de choc était sur place ! Chez les Boliviens, je tiens à remercier Jean-Louis Duprey, pour l'organisation de toutes les missions, son accueil chaleureux et sa bonne humeur constante. Las « chicas » Lincy Ugarte et Erika de la Galvez Murillo qui ont participé à bien des missions, préparé et analysé de nombreux échantillons, et ce toujours avec le sourire ! Merci à Jaime Chincheros de m'avoir accueillie dans son laboratoire à chaque fois que je suis venue au LCA, et à toutes les personnes dont je

ne connais pas les noms mais qui étaient présent dès que j'étais perdue dans ce laboratoire du bout du monde. Et puis merci aux écologues, Carlos et Carla, duo de choc, présents également à de nombreuses missions et toujours très accueillants. Le dernier membre de l'UMSA que je veux remercier est Ludivine Guislain, que je n'ai rencontré qu'une fois en 2007, mais qui a été essentielle à la réalisation de ce projet. En volontariat international sur le projet ToxBol, Ludivine a réalisé toutes les premières missions de prélèvement des aérosols et de l'eau, a fait preuve d'initiatives qui ont été plus que bénéfiques au projet ! Merci Ludivine pour tout ce travail d'une grande rigueur, et pour ces power points pointilleux de compte rendus de missions que j'ai épluché minutieusement et qui m'ont sacrément aidé.

Gracias a Carlos Huayta, el hombre de la situación en Bolivia, con quien he caminado en las calles de Oruro, buscando muestras de cualquier natura. Gracias para haber entendido mi pobre castellano, para tus contestas rápidas a mis preguntas, y para tu conocimiento de la ciudad y de su medio ambiente. Tu ayuda ha sido esencial para la realización de esto proyecto. Suerte con los chonchitos, y que todo te vaya bien...

De retour en France, je tiens à remercier Tous les personnels techniques du GET ex-LMTG. Je ne sais pas si ça se voit, mais cette thèse à un côté pluridisciplinaire qui fait que j'ai eu affaire à pratiquement tous les services du laboratoire. On va donc commencer par la salle blanche, dans la quelle j'ai passé de longues longues longues heures de préparation, en compagnie de Manu, Jonathan, Caco ou Seb. Une spéciale dédicace à Manu pour les heures que nous avons passées ensemble sur la chimie de l'étain, de bonne ou de mauvaise humeur, mais en tous cas toujours bien vivants. Courage, ça finira par marcher !

Ensuite viennent tous les autres services : le service chimie, merci Carole et Stéphanie pour votre sourire et votre disponibilité, et merci Philippe pour le temps passé sur l'analyse de l'étain ! A la plateforme ICP je remercie Fred, Aurélie et Jérôme pour toutes ces analyses, jamais simples, et souvent en catastrophe... Au service MEB j'ai embêté Thierry et Sophie de longues heures sur des échantillons pas très folichons. Merci à Michel Thibault, Monsieur DRX, pour avoir toujours accepté avec le sourire la quantité d'échantillons que je lui donnais au dernier moment. Merci à l'atelier roche (Fabienne, Ludovic et Jeff) pour avoir répondu à toutes les demandes incongrues que je pouvais avoir. Merci au personnel passé et présent du service gestion pour la gestion des missions de dernière minute en catastrophe (et plus spécialement à Salima et Pascale Dedieu à qui j'ai donné bien du fil à retordre). Merci également à Philippe Azéma d'avoir réussi à récupérer ma thèse qui a eu la merveilleuse idée de disparaître de mon ordinateur 45 minutes avant l'heure limite pour rendre à l'école doctorale. A Montpellier je tiens à remercier Rémi Freydier pour les nombreuses analyses ICP-MS qu'il a réalisées cette dernière année, et encore désolée pour le plomb qui a du très légèrement encrasser les tuyaux...

Il ya aussi tous les chercheurs que j'ai embêté à un moment ou à un autre avec des questions, Jeroen Sonke sur l'isotopie, Damien Guillaume sur les séparations granulo, Stéphane Audry sur les sédiments, Mathieu Benoit sur des questions de salle blanche, David Labat sur des stats, José Darrozes sur ENVI, et j'en oublie surement beaucoup. Un merci spécial à M'sieur Dandurand pour l'aide matérielle sur les analyses de bioaccessibilité et pour m'avoir fait découvrir les joies de la géochimie en L3.

Et puis on arrive enfin au soutien psychologique. Malgré leur exil progressif, les thésards forment un noyau dur au sein du GET, soudé et uni face au même ennemi : le découragement. Alors merci à mes collègues de bureau Quentin, Vanessa et Sylvain pour avoir supporté mes sautes d'humeur, pour avoir commenté l'actualité quand personne n'avait envie de bosser et pour m'avoir nourrie quand j'avais faim. Merci à Joe, Jack et Averell alias Camillon, Alison et Sophititchka pour toutes ces heures à rêvasser, ragoter, rigoler, s'épauler, médire, chanter, pleurer, s'encourager, enfin bref, merci d'avoir vécu cette thèse avec moi ! Et puis merci à tous les autres passés ou présents, Aude, pauvre sociologue isolée qui comprend mes blagues de geek, Jeremy et Julien, les exilés du DTP, Irinichka pour

m'avoir appris des rudiments de russe (ti krasivaya sevodna), Ana Valdès pour les longues discussions sur les aérosols, Lucia pour les discussions sur Oruro, Vassilis pour son humour décalé, Tristan pour ses pulls d'une couleur toujours plus originale, Lars pour son imitation constante de Clark Kent, Adrien et ses mésaventures de kayak et de mini parachutes les jours de grands vents, etc, etc...

Et puis merci aux copains qui m'ont soutenu de près ou de loin tout au long de ces trois ans, qui ont fait semblant de m'écouter parler isotopie ou exposition sans forcément bien comprendre, mais toujours avec patience, alors merci à Lolo et Loulou avec ou sans galouille, Céline l'exilée gerçoise, Anaïs et Gil pour m'avoir permis de mesurer ma capacité à bosser dans des conditions extrêmes avec Eliot dans les bras, Arno (ça fait toujours du bien d'avoir quelqu'un qui se plaint plus que soit même), et puis ceux qui sont loin mais dont les coups de fils font tellement de bien, Fabienne, Laurène et Emilie (sans ces vacances au Mas Razal qui sait ce que je ferais à l'heure qu'il est ?), et tous les autres pour les chouilles qui changent les idées !

Merci à mes parents d'avoir accepté mon changement d'orientation et d'avoir financé ma reprise d'études quand j'aurais du être une infirmière désabusée à l'heure qu'il est. A aucun moment je n'ai regretté ce choix, et j'espère que vous non plus. Merci à mon frère à qui j'ai réussi à faire faire du Matlab pendant ses vacances, et un énorme remerciement à ma soeur et sa smala pour toutes ces heures de décompression passées à Gourdon dans la Maison du Bonheur.

Et enfin, je dédie ce travail à mon amour sans « e » qui a su me partager avec mon travail sans désespérer que ça se termine un jour. Merci Sylvain de m'avoir consolée, encouragée, rassurée, nourrie (ça c'était très important) et surtout aimée.

Et puis merci à toi qui n'a pas encore de nom mais qui gigote sans cesse, de m'avoir aidée à supporter cette phase de rédaction par ton omniprésence au fond de moi. A partir de d'aujourd'hui, promis j'arrête de passer la journée à manger du chocolat scotchée devant l'ordinateur. Maintenant que ce travail est terminé je vais pouvoir me focaliser sur toi, pour le meilleur et pour le pire, tu n'as plus qu'à espérer je passe mon HDR quand tu feras ta crise d'adolescence !

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	<u>1</u>
I.1. CONTEXTE DU PROJET	1
I.2. PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE	3
I.2.1. CONTEXTE GEOGRAPHIQUE : UN ENVIRONNEMENT EXTREME	3
I.2.2. CONTEXTE GEOLOGIQUE : UNE ZONE POLYMETALLIQUE	5
I.2.3. CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL : DE MULTIPLES SOURCES DE CONTAMINATION	7
I.2.4. CONTEXTE SANITAIRE : QUEL IMPACT DE L'ACTIVITE MINIERE SUR LA SANTE ?.....	9
I.2.5. CONTEXTE SOCIOLOGIQUE : PERCEPTION ET VULNERABILITE DE LA POPULATION.....	11
I.3. LES ETM EN CONTEXTE MINIER.....	13
I.3.1. POSSIBILITES DE TRANSFERTS D'ETM ENTRE LES DIFFERENTS COMPARTIMENTS A ORURO	13
I.3.2. PHYSICOCHIMIE DES ETM EXPLOITES A ORURO EN CONTEXTE MINIER SELON LES COMPARTIMENTS	15
I.4. OBJECTIFS SPECIFIQUES DE LA THESE	18
<u>I^{ERE} PARTIE : GEOCHIMIE</u>	<u>19</u>
<u>II^{EME} PARTIE : EXPOSITION</u>	<u>21</u>
<u>CHAPITRE II. MATERIEL ET METHODE.....</u>	<u>23</u>
II.1. EAUX.....	23
II.1.1. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE	23
II.1.2. PRELEVEMENT, CONDITIONNEMENT, FILTRATION ET ANALYSES IN SITU	25
II.1.3. ANALYSES CHIMIQUES	25
II.1.4. MODELISATION GEOCHIMIQUE.....	26
II.2. AEROSOLS	26
II.2.1. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE	26
II.2.2. ANALYSES CHIMIQUES	29
II.2.3. ANALYSES MICROSCOPIQUES	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
II.2.4. CALCUL DES FACTEURS D'ENRICHISSEMENT	31
II.3. TILLANDSIA CAPILLARIS.....	32
II.3.1. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE	32
II.3.2. ANALYSES CHIMIQUES	34

II.4. SOLS/POUSSIERES	35
II.4.1. DEFINITIONS	35
II.4.2. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE	35
II.4.3. SEPARATIONS GRANULOMETRIQUES DES POUSSIERES	38
II.4.4. ANALYSES CHIMIQUES	41
II.4.5. ANALYSES MINERALOGIQUES	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
II.4.6. CALCUL DE L'APPORT ANTHROPIQUE D'ETM.....	45
II.4.7. MESURE DE BIOACCESSIBILITE.....	45
II.5. PROTOCOLES GENERAUX A TOUS LES COMPARTIMENTS.....	48
II.5.1. PROTOCOLES DE LAVAGE EN SALLE BLANCHE.....	48
II.5.2. DETECTION ET CORRECTION DES CONTAMINATIONS EN STANDARD INTERNE DANS LES ECHANTILLONS ANALYSES A L'ICP-MS.....	49
II.5.3. TRAITEMENT DES DONNEES POST-ANALYTIQUE	51
II.5.4. ANALYSES STATISTIQUES	51

**CHAPITRE III. IMPACTS ET TRANSFERTS DES ETM DANS
L'ENVIRONNEMENT 57**

III.1. COMPARTIMENT AQUATIQUE.....	57
III.1.1. INTRODUCTION.....	57
III.1.2. LES EAUX DE CONSOMMATION.....	58
III.1.3. LES EAUX DU CONTINUUM MINE-LAC	62
III.1.4. CONCLUSION	73
III.2. COMPARTIMENT ATMOSPHERIQUE	75
III.2.1. INTRODUCTION.....	75
III.2.2. SOURCES DE DEPOTS SECS ATMOSPHERIQUES	77
III.2.3. AEROSOLS	80
III.2.4. TILLANDSIAS	103
III.2.5. SYNTHESE DES SOURCES DE CONTAMINATION ATMOSPHERIQUE	118
III.2.6. CONCLUSION	130
III.3. COMPARTIMENT PEDOLOGIQUE	132
III.3.1. INTRODUCTION.....	132
III.3.2. LES SOLS.....	134
III.3.3. LES POUSSIERES DE SOL	154
III.4. SYNTHESE DES ORIGINES ET IMPACTS DES ETM DANS L'ENVIRONNEMENT	171

CHAPITRE IV. BILANS D'EXPOSITION DES ENFANTS AUX ETM SELON LEUR QUARTIER RESIDENTIEL 180

IV.1. INTRODUCTION.....	180
IV.1.1. QUELQUES DEFINITIONS.....	181
IV.1.2. POURQUOI S'INTERESSER A L'INHALATION ET L'INGESTION ?.....	183
IV.2. BILAN D'EXPOSITION PAR INHALATION D'AEROSOLS ET DE POUSSIERS.....	183
IV.2.1. ESTIMATION DES TAUX DE VENTILATION LORS DES DIFFERENTES ACTIVITES	184
IV.2.2. ESTIMATION DE LA CONCENTRATION D'ETM SELON LE LIEU	186
IV.2.3. ESTIMATION DE L'EXPOSITION AUX ETM VIA L'INHALATION	189
IV.3. BILAN D'EXPOSITION PAR INGESTION DE POUSSIERS	197
IV.3.1. BIOACCESSIBILITE DES POUSSIERS.....	197
IV.3.2. ESTIMATION DE L'EXPOSITION EXTERNE VIA L'INGESTION.....	202
IV.3.3. ESTIMATION DE L'EXPOSITION INTERNE AUX ETM VIA L'INGESTION.....	209
IV.4. BILAN D'EXPOSITION PAR INGESTION D'EAU.....	211
IV.4.1. EXPOSITION EXTERNE	211
IV.4.2. EXPOSITION INTERNE	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
IV.5. EXPOSITION INTERNE TOTALE SUIVANT DIFFERENTS SCENARIOS	212
IV.5.1. EFFET DE LA PRISE EN COMPTE DE LA GRANULOMETRIE.....	213
IV.5.2. CONTRIBUTION DES DIFFERENTES VOIES D'EXPOSITION A L'EXPOSITION INTERNE	
TOTALE	214
IV.5.3. COMPARAISON AVEC LES DONNEES DE SANTE DU PROJET TOXBOL .	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
IV.6. CONCLUSION.....	219

CHAPITRE V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES..... 222

QUELQUES PERSPECTIVES : 227

CHAPITRE VI. BIBLIOGRAPHIE 287

ANNEXES..... 229

Introduction Générale

Ce travail a pour but de déterminer les origines et les impacts des pollutions engendrées par les activités minières sur l'environnement et la santé à Oruro (Bolivie). Afin de bien présenter les problématiques de ce sujet, le contexte du projet, une présentation de la zone d'étude et une synthèse bibliographique sur les contaminations liées aux activités minières sont présentées avant de décrire les objectifs spécifiques du travail.

1.1. Contexte du projet

Le 7 Février 2009, la Bolivie adoptait une nouvelle constitution, soutenue par le premier président indigène de cet état, Evo Morales. Dans ce texte figure une section intitulée « droit à l'environnement », contenant notamment cet article : « *Les citoyens ont le droit à un environnement sain, protégé et équilibré. L'exercice de ce droit doit permettre aux individus et aux collectivités de cette génération et de celles à venir, en plus des autres êtres vivants, de se développer de manière normale et permanente.* ». L'article suivant décrit le délit d'attentat à l'environnement, passible de poursuites judiciaires¹. Ces articles de Constitution sans précédent n'interviennent pas par hasard dans ce pays, le plus pauvre d'Amérique latine malgré des richesses naturelles aussi variées qu'abondantes.

L'histoire environnementale de la Bolivie commence en 1544, avec la découverte par les conquistadors du gisement d'argent du Cerro Rico de Potosi, suivie du dôme San Pedro à Oruro en 1595. Dès 1545, la contamination de l'air bolivien commence avec les premières fonderies artisanales d'argent. Au fur et à mesure de l'exploitation, les poussières générées par l'extraction à ciel ouvert vinrent s'ajouter aux déchets miniers qui s'entassèrent en terrils, eux-mêmes soumis à l'érosion éolienne. Puis le procédé de l'amalgamation au mercure, dégageant des vapeurs particulièrement toxiques, commença en 1572 pour ne s'arrêter que trois siècles plus tard. Les eaux et les sols commencèrent également à être contaminés, par le ruissellement des eaux sur les terrils, les rejets de mercure et les pluies acides provoquées par

¹ Constitution de l'état bolivien de 2009, Première partie, Titre 2, Chapitre 5, Section 1, Articles 33 et 34

Introduction Générale

la contamination atmosphérique. A toute cette contamination s'ajouta la désertification, conséquence du besoin toujours plus grand de combustibles pour les fonderies (Serrano Bravo 2004).

A la fin du XIX^e siècle, les gisements d'argent de Potosi et d'Oruro viennent à se tarir, et le déclin commence pour ces deux villes. Néanmoins, Oruro est saisie d'un second souffle avec l'exploitation de ses gisements d'étain et de cuivre (Loayza and Franco 2002). Le développement de la ville est alors complètement lié à l'économie générée par les activités minières. En 1952, l'état nationalise l'exploitation minière en créant la COMIBOL, organisme d'état chargé de l'exploitation des ressources boliviennes. Le destin d'Oruro bascule de nouveau au début des années 1980, avec une chute brutale des cours de l'étain (Figure 1).

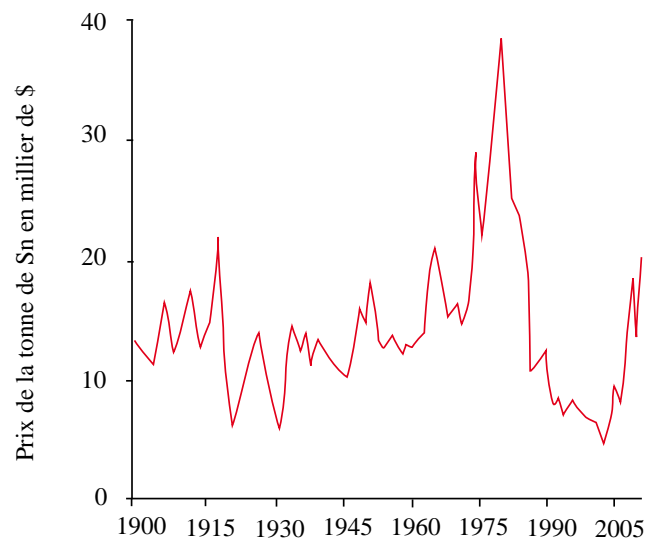


Figure 1: Evolution des prix de l'étain au cours du 20^{ème} siècle (source : www.investir.fr)

Entre les années 1980 et 1990, la crise des matières premières signe la désorganisation de l'activité minière à Oruro. Toutes les entreprises étrangères se retirent, la COMIBOL arrête ou ralentit son exploitation. Les mineurs s'organisent alors en systèmes coopératifs pour continuer à extraire tant bien que mal le minerai. Les coopératives ont le désavantage de ralentir les investissements, autant dans les infrastructures que dans la protection de l'environnement. L'extraction se poursuit donc, mais dans des conditions de non respect des rares normes environnementales en vigueur en Bolivie (MEDMIN 2007).

Coordonné par Jacques Gardon et financé par l'Agence Nationale de la Recherche sur la période 2006-2010, le projet pluridisciplinaire ToxBol soutenu par l'Institut de recherche et Développement (IRD) avec l'Universidad Mayor de San Andrés (UMSA) comme partenaire du Sud, visait à réunir géochimistes, écologues, médecins, épidémiologistes, géographes et sociologues autour de la problématique environnementale liée à l'activité minière à Oruro. L'objectif de ce projet est de décrire l'origine et l'impact de ces pollutions sur

l'environnement, la santé et la société. Pour ce faire, des programmes ont été déterminés autour de 4 grands axes :

- milieu physique : cet axe s'intéresse à la dispersion et aux modes de transports des contaminants entre les différents compartiments « eau », « sol » et « atmosphère », ainsi qu'à l'éventuelle contamination des populations.
- milieu vivant : cet axe s'est focalisé sur l'impact des métaux sur les faunes aquatiques des eaux de surface
- société humaine : après avoir caractérisé la structure socio-économique des populations selon les quartiers, cet axe s'intéresse aux zones de risque et à la vulnérabilité des populations en lien avec les contaminations minières
- santé : cet axe est dédié à l'impact du cocktail polymétallique sur la santé et le développement des enfants.

Cette thèse s'inscrit dans le volet « milieu physique » de ce projet. Les objectifs spécifiques de ce travail seront abordés après avoir présenté la zone d'étude ainsi qu'une brève synthèse bibliographique concernant les Eléments Trace Métalliques (ETM)¹ exploités à Oruro.

1.2. Présentation de la zone d'étude

Cette partie a pour but de présenter la ville d'Oruro et ses particularités. Elle s'attachera à la présenter sous plusieurs angles : géographique, géologique, environnemental, sanitaire et sociologique. Une partie des informations de ce chapitre ont déjà été publiées dans un article sur la contamination atmosphérique d'Oruro (Goix et al. 2011).

1.2.1. Contexte géographique : un environnement extrême

Oruro (17° 58' S - 67° 06' W) est une ville de 200 000 habitants (recensement 2001, Instituto Nacional de Estadística, www.ine.gob.bo) située à environ 200 km au Sud-est de La Paz, la capitale administrative de la Bolivie (Figure 2). A plus de 3700 m d'altitude, Oruro est perchée sur l'Altiplano Bolivien, vaste plaine d'altitude située au cœur de la cordillère Andine. La ville est divisée en deux agglomérations distinctes : celle d'Oruro, et celle de Vinto, à 8 km à l'Est d'Oruro Vinto est une zone urbaine et industrielle construite autour de

¹ Element Trace Metallique est une dénomination générale qui sera utilisée dans ce travail pour nommer le cocktail polymétallique d'Oruro, Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn et Zn. Certains de ces éléments sont des métalloïdes et non des métaux (As, Sb), mais l'amalgame sera effectué pour une meilleure lisibilité du travail.

Introduction Générale

l'Empresa Metal Vinto (EMV), la plus grosse fonderie d'étain de la Bolivie et habitée par environ 30 000 habitants.

La ville est située à 5 km au Nord du lac Uru-Uru. Celui-ci appartient au système hydrologique endoréique¹ TDPS, qui comprend le lac Titicaca, le Rio Desaguadero, le lac Poopo et le Salar de Copoisa. Le lac, alimenté par le Rio Desaguadero, est la principale réserve de pêche de la région. Cet environnement est malheureusement soumis à une dégradation constante, du fait d'évènements climatiques extrêmes (comme la sécheresse), de la contamination d'origine minière, de la déforestation, du surpâturage et de la pêche intensive. Ceci conduit à une réduction de la surface du lac, à une diminution de la qualité des eaux (contamination métallique) et à la salinisation des sols et de l'eau du lac (Calizaya Terceros 2009). De larges zones salines sont ainsi observables au Sud et à l'Est d'Oruro, caractérisées par des sols recouverts d'une croûte de sel.

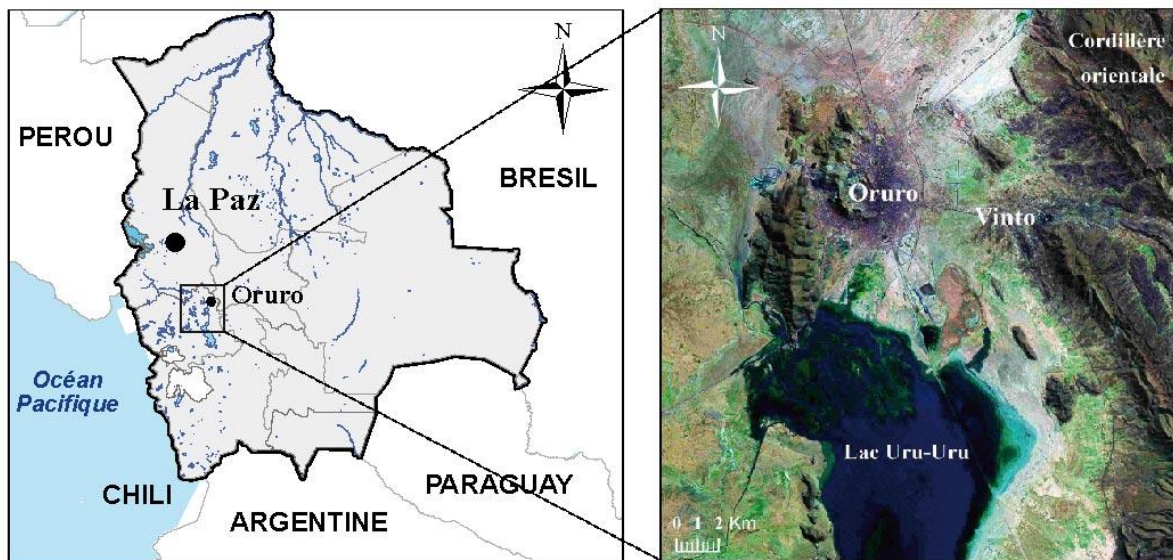


Figure 2: Localisation géographique de la ville d'Oruro

Le climat d'Oruro est typique de l'Altiplano bolivien, c'est-à-dire semi-aride et froid (précipitations moyennes de 366 mm et température moyenne de $\sim 12^{\circ}\text{C}$). la plupart des échantillons analysés dans ce travail ont été prélevés en 2008, année plus sèche que la moyenne, avec une pluviométrie de 303 mm. Le climat est divisé en deux saisons : une courte saison humide de Novembre à Janvier, avec 63% des précipitations de l'année 2008 durant ces deux mois, et une longue saison sèche et froide (Février à Octobre). L'humidité relative est faible, variant de 47% en saison humide à 36% en saison sèche. Les vents moyens sont

¹ Un système hydrologique endoréique est un système naturel dont les eaux s'écoulent à l'intérieur d'une zone continentale sans jamais se déverser dans la mer.

Introduction Générale

assez faibles (6 km/h en moyenne), et les directions principales sont différentes selon la saison : venant du Sud durant la saison sèche et Nord-est durant la saison humide (Figure 3). Des épiphénomènes sous forme de tourbillons sont régulièrement observables dans la zone, menant à de forts soulèvements de poussières. Les données météorologiques sont issues de la station météorologique municipale d'Oruro.

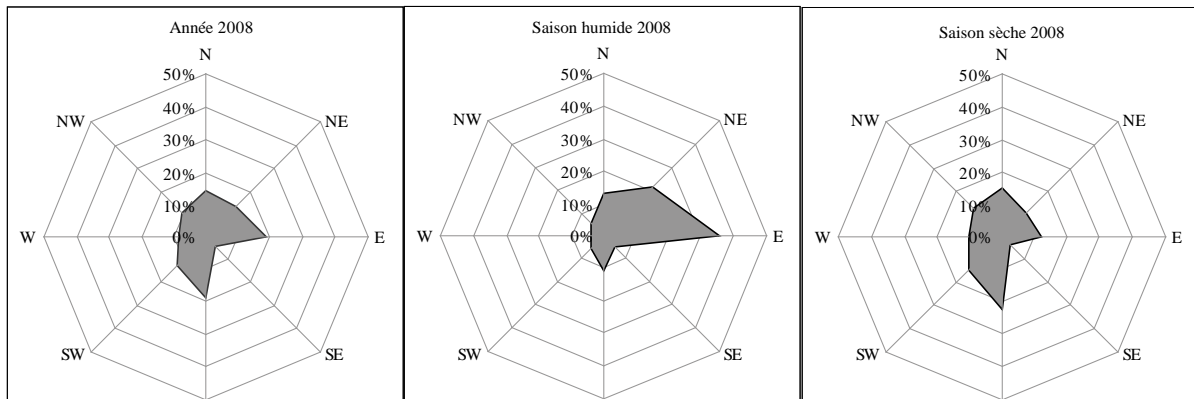


Figure 3: Rose des vents de l'année 2008 pour l'année entière, la saison humide et la saison sèche

En plus des conditions climatiques arides, le surpâturage et l'extraction minière ont conduit à la quasi disparition de la couverture végétale à l'exception de quelques rares espèces résistantes (Montes de Oca 1997).

I.2.2. Contexte géologique : une zone polymétallique

Oruro est localisée dans la « Ceinture d'étain bolivienne », au pied de la cordillère Orientale (Figure 4). Cette région abrite un certain nombre de dômes volcaniques de quartz latitiques et de porphyres dacitiques, dont la mise en place date du Néogène et qui sont enrichis en Au, Ag, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn, W et Zn (Cunningham et al. 1991).

Oruro est la plus grande ville minière de Bolivie, fondée en 1606 suite à la découverte de gisements d'argent (Loayza and Franco 2002). En effet, la ville a été construite au pied du dôme volcanique San Pedro, qui culmine à 4000 m. Ce dernier est composé de roches ignées tertiaires riches en veine polymétalliques d'Ag et Sn, mais aussi Au, Cu, Pb, Sb, Zn. Ces formations magmatiques sont en intrusion dans une formation sédimentaire composée de couches Paléozoïque et Tertiaire. Ces strates forment une plaine d'inondation recouverte de sédiments fluvio-lacustres du quaternaire (Avila Salinas 1990).

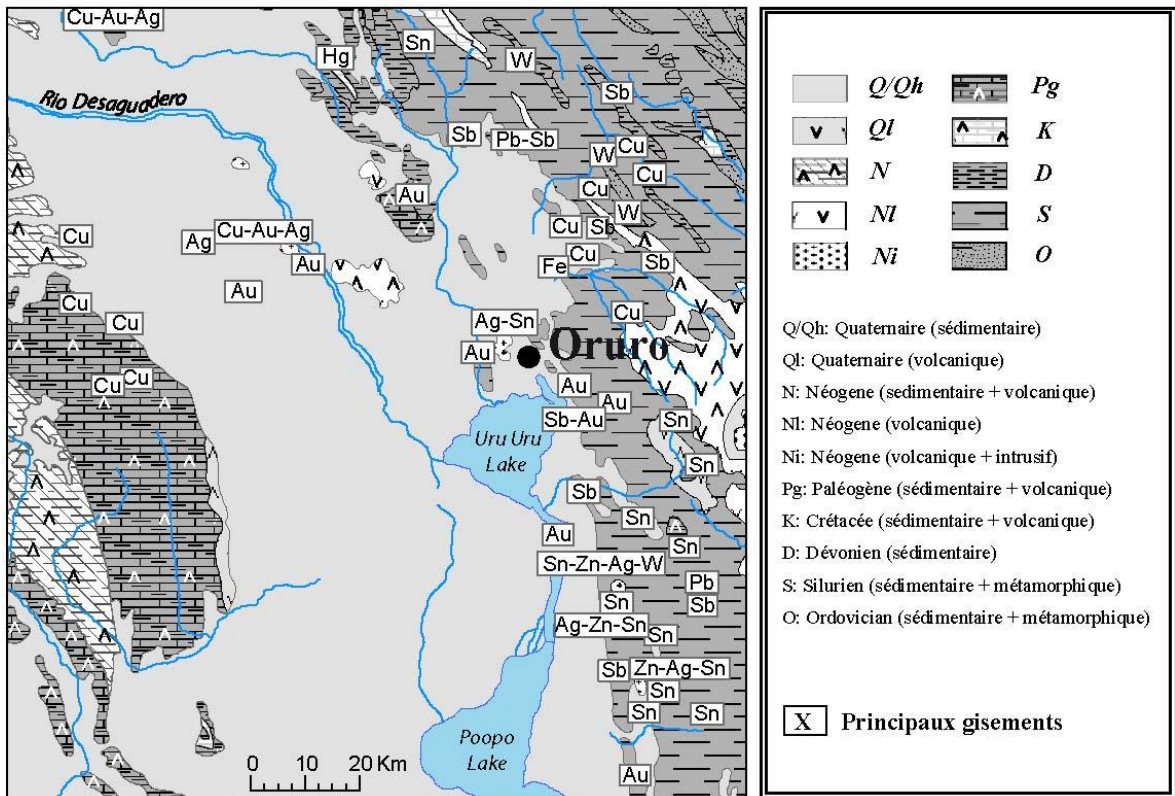


Figure 4: Carte géologique d'Oruro et localisation des principaux gisements de minerais exploités

Les principaux minéraux exploités au sein du dôme San Pedro sont la cassitérite (Sn), l'hydrocassitérite (Sn), la teallite (Sn, Pb), la tétrahédrite (Sb, Cu), la boulangérite (Pb, Sb), la jamesonite (Fe, Sb, Pb), la franckéite (Fe, Pb, Sb, Sn), l'andorite (Sb, Pb, Ag), la pyrargyrite (Ag, Sb), la pyrite aurifère (Fe, Au), la chalcoppyrite (Fe, Cu), la galène (Pb), la sphalérite (Zn), la würtzite (Zn), la stibnite (Sb), l'or natif (Au), la késterite (Cu, Sn, Zn), la wolframite (W), la zinckenite (Pb, Sb), la géocronite (Pb, Sb) et la stannite (Cu, Fe, Sn) (SERGEOTECMIN 2005).

Les intrusions magmatiques d'Oruro, et plus particulièrement les gisements d'Ag et Sn, sont exploités depuis l'arrivée des conquistadors, et des traces suggèrent même une exploitation antérieure par les Incas (Loayza and Franco 2002).

De nombreuses mines sont en activité sur le dôme. Depuis la crise des cours des métaux dans les années 1990, la majorité des activités d'extraction est réalisée par le biais de petites et moyennes coopératives (Loayza and Franco 2002; MEDMIN 2007). La production de minerais de l'année 2008 à Oruro a été de 30 000 tonnes de Zn, 10 000 tonnes de Sn, 2 500 tonnes de Pb, 500 tonnes de Sb, 130 tonnes d'Ag et W, 45 tonnes de Cu and 2,5 tonnes d'Au (Instituto Nacional de Estadística 2010).

I.2.3. Contexte environnemental : de multiples sources de contamination

Les sources de contamination sont multiples à Oruro. En effet, aux sources de pollutions classiques d'une ville en voie de développement (industries, mauvais retraitement des eaux usées, des ordures ménagères, etc...) s'ajoutent les sources de contamination liées aux activités minière via l'extraction, la fonte, la transformation, la vente ou encore le transport.

L'équipe de sciences sociales du projet ToxBol a réalisé un recensement des sources potentielles de contamination à partir de diverses bases de données et de relevés de terrains (Mazurek et al. 2010). Ces données ont permis de tracer la carte suivante, récapitulant les localisations des différentes sources potentielles de contamination (Figure 5).

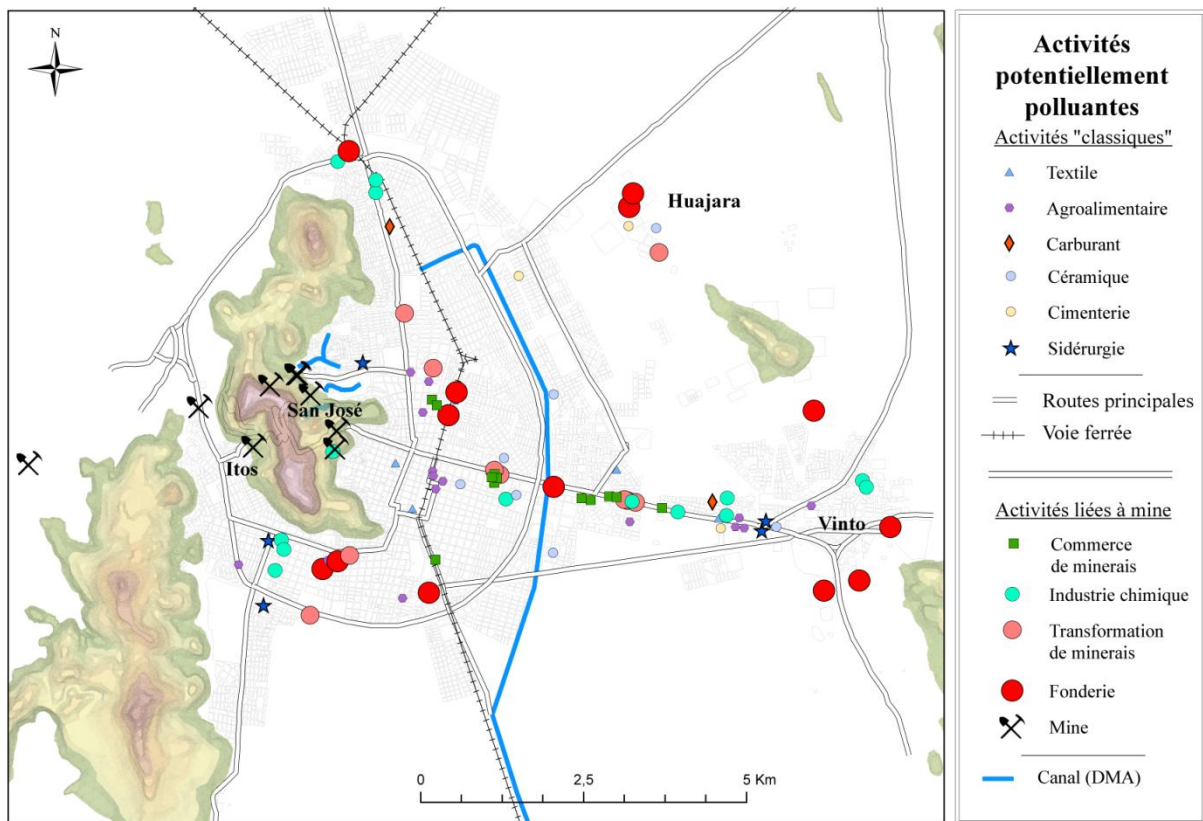


Figure 5: Carte représentant les principales industries d'Oruro, d'après les données de (Mazurek et al. 2010)

A l'Est de la ville, les maisons des quartiers miniers de San José et Itos côtoient des tonnes de stériles stockés à l'air libre. L'eau de drainage minier acide¹ (DMA) serpente dans

¹ Les DMA sont des eaux très acides produites par l'oxydation à l'air libre de sulfures (le plus communément de la pyrite), qui entraîne la libération d'acidité, de sulfates et d'ions tels que Fe ou des ETM. L'équation impliquée dans le cas de la pyrite est : $FeS_2 + 7/2O_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$

Introduction Générale

ces quartiers est de couleur jaune, riche en sulfates et en métaux, particulièrement acide. Des enfants rentrent de l'école en traversant à pied ces montagnes de déchets miniers dans un air parfois irrespirable. Les coopératives minières, peu soucieuses de l'environnement, exploitent les filons et entassent les déchets miniers à l'air libre sur les pentes du dôme (MEDMIN 2007).

A l'Ouest de la ville s'étend l'agglomération de Vinto. Forte de ses 30 000 habitants, cette aire urbaine et industrielle située à 8 km d'Oruro est construite autour de la plus grande fonderie d'étain de Bolivie (EMV). Les fumées de cette fonderie forment certains jours une chape nuageuse au dessus d'Oruro. Selon la direction de l'usine, les émissions des fonderies sont en dessous des normes environnementales en vigueur en Bolivie (*La Patria*, 8/09/2011). Ces normes ne concernent que le dioxyde de soufre (Gobierno Municipal de Oruro 2006), et sont mesurées par l'entreprise elle-même. Une autre grande fonderie d'étain est localisée plus au Nord, dans la petite agglomération de Huajara. Le contexte environnemental y est le même mais cette fonderie, moins connue que l'EMV, n'a pas encore fait l'objet d'investigations poussées sur la contamination qu'elle engendre.

Le reste de la ville, qui est traversée par les DMA venant des terrils, est ponctué de multiples industries en lien avec l'activité minière : des fonderies, des usines de transformation de minerais, des usines de produits chimiques, des commerces de minerais où sont entassés à l'air libre des tonnes de métaux. Les usines de transformation de minerais sont une dénomination particulière pour des entreprises de petite à moyenne taille, qui concentrent ou fondent de nombreux minerais en pleine zone urbaine. Toutes ces industries ne sont peu ou pas soumises au contrôle environnemental, et ce malgré la toxicité des substances employées. Tout cela s'ajoute aux problèmes environnementaux « classiques » d'une grande ville d'un pays en voie de développement, comme la pollution engendrée par le trafic routier, la gestion des ordures ménagères, le retraitement des eaux usées, etc...

De précédentes études ont été conduites sur la contamination à Oruro. Le Projet Pilote Oruro (PPO), a été réalisé par une entreprise suédoise en 1995. Cette étude dresse le constat des contaminations à Oruro, mesurant les concentrations en ETM dans les sols et les sédiments de la région d'Oruro, mais aussi dans les eaux de surface (Rio Desaguadero et lacs Poopo). Malheureusement, cette étude n'a pas ciblé la zone urbaine mais le bassin du lac Poopo, et seuls quelques échantillons de sols ont été prélevés à proximité de la fonderie de Vinto. L'étude conclut à la contamination des sols sur un rayon de 100 km² autour de la fonderie (Swedish Geological AB 1997). Une étude plus récente parue dans une revue bolivienne s'est focalisée sur la mesure d'As et Pb dans les sols et les végétaux de la zone

agricole proche de la fonderie de Vinto. Les résultats obtenus sont élevés, avec des moyennes de l'ordre de 2000 µg/g d'As et 100 à 400 µg/g de Pb dans les sols. Les végétaux paraissent également contaminés, dépassant fortement les normes de la FAO (Mercado et al. 2009). Enfin, au sein du projet ToxBol, une étude montre la contamination des sédiments du lac Uru-Uru par les DMA venant en partie des mines d'Oruro, et une étude sur les poussières intérieures des maisons montre la contamination en ETM des particules prélevées dans le quartier minier par rapport aux particules prélevées dans le Sud d'Oruro (Fontúrbel et al. 2011).

I.2.4. Contexte sanitaire : quel impact de l'activité minière sur la santé ?

Toute revue statistique sur des indicateurs démographiques est à remettre dans le contexte de la Bolivie, pays le plus pauvre d'Amérique latine.

Tableau 1: Statistiques démographiques de la ville d'Oruro (agglomération), de la province d'Oruro, de la Bolivie entière, et comparée à la France quand les données sont disponibles (sources : INE, INSEE)

	Indice de pauvreté extrême en %	Taux de mortalité infantile en ‰ (2001)	Espérance de vie à la naissance (2010) en années Femme/homme
Oruro	23,8	67	
Province d'Oruro	46,3	82	65,8 / 63,6
Bolivie	40,4	66	68,5 / 64,2
France		4,6	84,7 / 78,0

La ville d'Oruro peut difficilement être représentée par les statistiques de la province du même nom au vu des disparités entre zones rurales et zones urbaines dans l'accès aux services et le niveau de vie. L'espérance de vie sera donc peu discutée, ne disposant pas des données sur la zone urbaine. La mortalité infantile (qui montre une grande disparité avec celle de la province), est de 67 ‰ à Oruro. Ce taux est comparable au niveau national de la Bolivie (66 ‰), bien plus élevé que dans les pays occidentaux (4,6 ‰ pour la France sur la même période). Par contre, si l'on établit un lien entre mortalité infantile et pauvreté, l'indice d'extrême pauvreté particulièrement bas d'Oruro en comparaison avec l'indice national devrait lui conférer des taux de mortalité infantiles plus bas. Ceci est-il en lien avec la possible contamination de l'environnement ? Ce sont les questions auxquelles ont essayé de répondre les équipes médicales du projet ToxBol au travers de deux études.

La première de ces études a analysé les teneurs en ETM des cheveux des enfants de plusieurs quartiers d'Oruro (Barbieri et al. 2011). Focalisée sur les enfants de 7-11 ans, celle-ci met en avant plusieurs résultats :

Introduction Générale

- les enfants des quartiers industriels (quartier minier de San José et agglomération de la fonderie de Vinto) montrent des concentrations dans les cheveux en Ag, As, Bi, Hg, Pb, Sb, Se et Sn plus fortes que les enfants des autres quartiers.
- pour Cu et Zn, qui sont exploités également, la tendance est inverse. Ceci est expliqué par le caractère essentiel de ces deux éléments en comparaison aux autres ETM.
- les cheveux des filles sont globalement moins concentrés en ETM que ceux des garçons dans les zones industrielles. Aucune explication n'est évidente, mais l'hypothèse avancée est une différence dans l'emploi du temps des filles et des garçons, ces derniers passant plus de temps dehors dans un environnement supposé plus contaminé.

La deuxième étude a porté sur l'analyse chimique d'échantillons de sang de mères enceintes, ainsi que sur le neurodéveloppement de leur enfant au cours de sa première année grâce à l'échelle de Bayley (Ruiz-Castell et al. 2012). Pour des raisons sociologiques, le sang des enfants n'a pas pu être prélevé. Les concentrations d'éléments en lien avec l'activité minière mesurés dans les échantillons de sang sont Pb, Sb et Zn. Les principaux résultats obtenus sont surprenants :

- les concentrations sanguines en Pb des mamans du quartier minier sont au niveau des concentrations usuellement retrouvées dans des zones non contaminées (médiane à 1,74 µg/dL) et largement inférieures aux valeurs seuils recommandées par le Center for Disease Control and Prevention (CDC) de 10 µgPb/dL de sang pour les adultes et 5 µg/dL pour les enfants (www.cdc.gov).
- les concentrations en Sb sont par contre relativement élevées (médiane à 0,89 µg/dL) comparées aux autres études.
- le neurodéveloppement des enfants est normal.
- à basse concentration, le Pb mesuré dans le sang de la mère semble avoir un effet positif sur le développement de l'enfant.

Si l'on compile les résultats de ces deux études, les enfants de 7-11 ans montrent une exposition aux ETM liés à l'exploitation, particulièrement les garçons des quartiers industriels. Les plombémies des mamans du quartier minier ne sont pas problématiques et ne semblent avoir aucun impact sur le neurodéveloppement des enfants durant leur première année, qui est par ailleurs « normal ». Plusieurs questions restent ainsi en suspens : le Pb est-il réellement présent en quantités importantes dans l'environnement ? Y a-t-il un risque

d'exposition important aux ETM autres que le Pb, qui n'ont pas pu être mesurés dans le sang des mamans ? Des effets négatifs de l'exposition aux ETM peuvent-ils ne pas avoir été décelés du fait du choix des populations ciblées (très jeunes enfants et adultes) ?

1.2.5. Contexte sociologique : perception et vulnérabilité de la population

Cette partie résume les analyses de l'équipe de sciences sociales du projet Toxbol, réalisées à partir de la synthèse de nombreux documents ainsi que d'enquêtes de terrain concernant 1700 familles à propos de la perception, du comportement et de la vulnérabilité sanitaire (Mazurek et al. 2010; Mazurek et al. 2010).

Le premier résultat est l'établissement d'une carte de vulnérabilité environnementale (Figure 6) réalisée à partir de la base donnée utilisée pour la Figure 5.

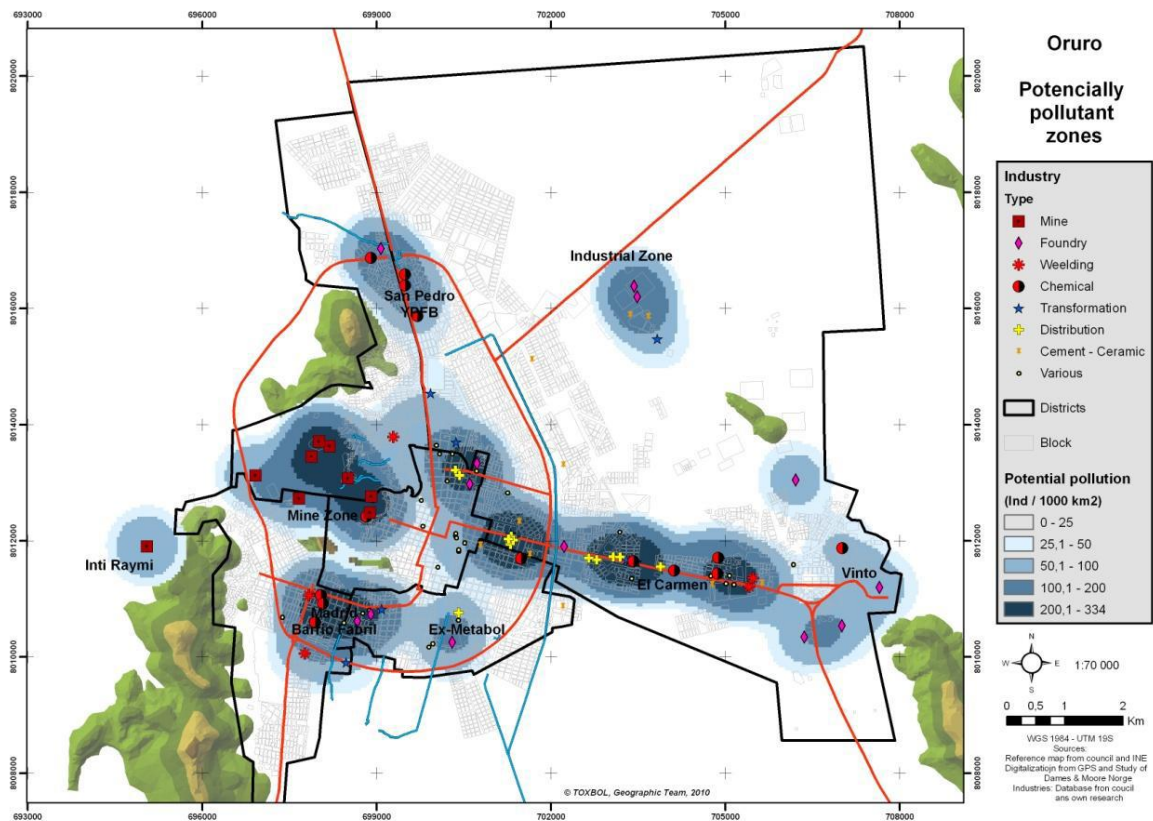


Figure 6: Localisation des zones de vulnérabilité environnementale (Mazurek et al. 2010)

Cette carte représente les densités d'industries potentiellement polluantes et permet de visualiser au mieux les zones de risques. Celles-ci sont sans surprise localisées près des mines et des fonderies, mais mettent aussi en avant des zones où les usines de transformations ou les commerces de minerais sont nombreuses, comme sur la route menant d'Oruro à Vinto.

Introduction Générale

En prenant en compte 5 critères (densité d'enfants de moins de 5 ans, taux de dépendance des familles, proportion d'adultes sans aucun niveau d'éducation, proportion d'accouchement à domicile et proportion de maisons sans eau courante ou sanitaires), une carte de vulnérabilité sociale et culturelle a pu être réalisée à l'échelle de la ville (Figure 7).

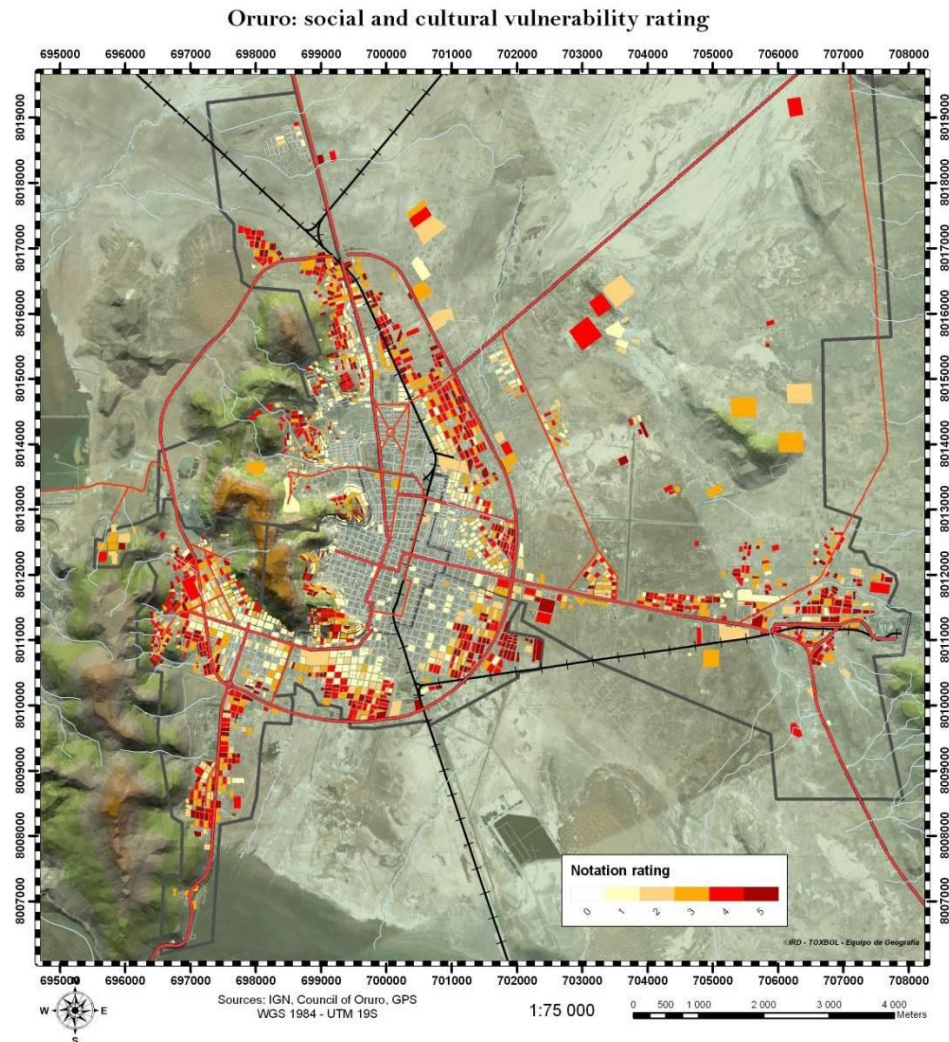


Figure 7: Localisation de la vulnérabilité sociale (Mazurek et al. 2010)

Les zones rouges étant les plus vulnérables, on s'aperçoit que celles-ci sont typiques des villes en expansion rapide, avec un habitat périphérique beaucoup plus précaire que celui du centre ville.

Il est ensuite possible de combiner ces informations sous la forme d'une carte montrant la relation entre l'indice de vulnérabilité spécifique à la santé et les industries potentiellement polluantes (Figure 8).

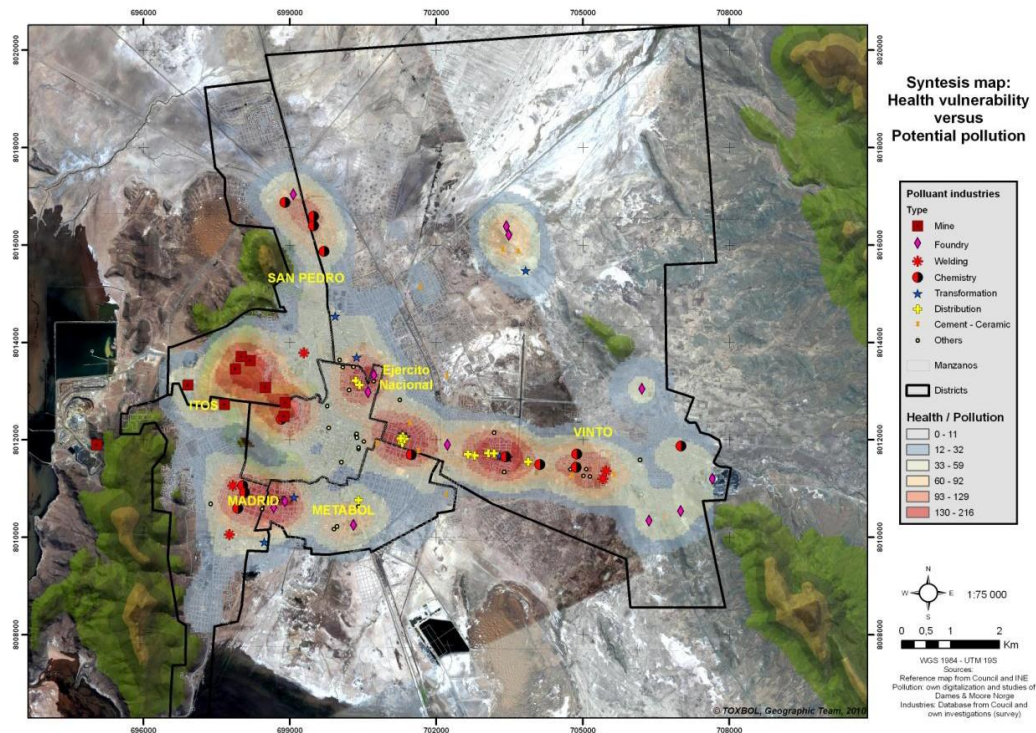


Figure 8: Carte de relation de coïncidence entre vulnérabilités liées à la santé et industries potentiellement polluantes (Mazurek et al. 2010)

Curieusement, la zone de Vinto montre très peu de relation entre la vulnérabilité et la densité de potentiel de contamination. Par contre, les petites entreprises de transformation ou de commerce semblent être particulièrement liées à la vulnérabilité. La synthèse de toutes les informations recueillies permet par ailleurs de mettre en avant l'importance de la gestion des déchets qui semble hautement corrélée avec la vulnérabilité des populations.

1.3. Les ETM en contexte minier

1.3.1. Possibilités de transferts d'ETM entre les différents compartiments à Oruro

Les possibilités de transferts d'ETM entre les différents compartiments dans le cadre des activités minière et dans le cas d'Oruro sont représentées par la Figure 9.

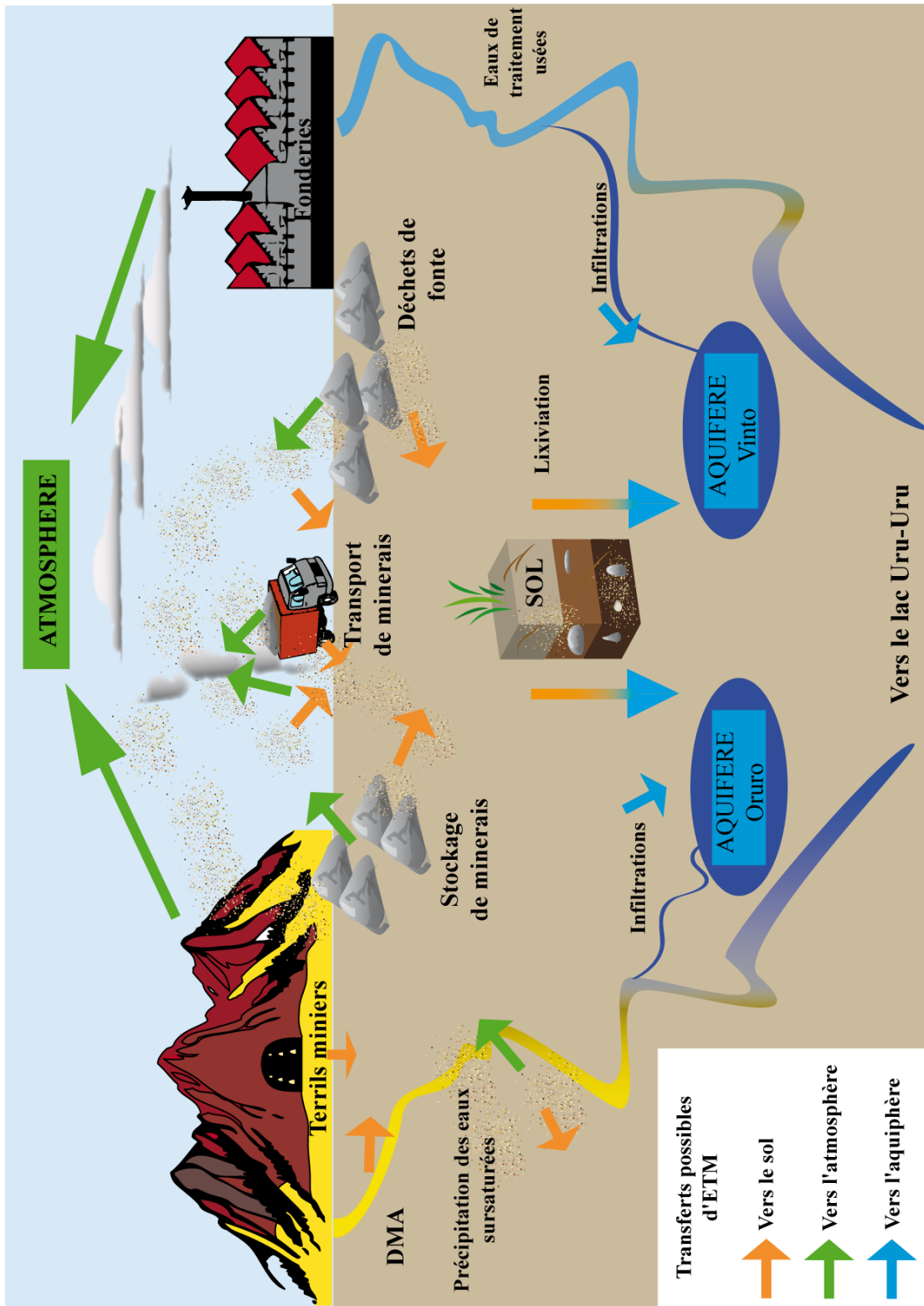


Figure 9: Schéma récapitulant les transferts possibles d'ETM entre les différents compartiments dans le cas particulier d'Oruro

Introduction Générale

L'atmosphère peut être contaminée directement par les émissions des fonderies, mais aussi par la remise en suspension via l'érosion éolienne de tous types de matériaux contaminés (sols, terrils, minerais stockés à l'air libre, déchets de fonte, précipitations des DMA). L'action mécanique anthropique lors du transport peut également remettre en suspension les particules du minerai transporté ou des poussières contaminées le long de la route et s'ajouter aux pollutions intrinsèques aux véhicules (émissions des gaz d'échappements).

Le sol peut être contaminé via les dépôts (secs ou humides) de l'atmosphère. Il peut être également directement contaminé par les stockages (minerais, déchets miniers ou de fonte) de surface, ou encore par percolation d'eaux contaminées, notamment à proximité des terrils (DMA).

L'aquifère peut être atteint par les infiltrations d'eaux contaminées (DMA, eaux de traitement des usines de transformation ou les fonderies). S'il y a lixiviation¹ des ETM du sol, ceux-ci peuvent également se diriger vers l'aquifère via le drainage.

Ceci est un schéma global, il est évident que chacun des ETM va avoir un comportement différent, lui permettant ou non de migrer d'un compartiment vers l'autre.

I.3.2. Physicochimie des ETM exploités à Oruro en contexte minier selon les compartiments

Le tableau suivant est une synthèse bibliographique des formes sous lesquelles peuvent être retrouvés les ETM en contexte minier dans les sols (matrice et solution), les eaux, et l'atmosphère. La synthèse entière et les références bibliographiques associées sont présentées en Annexe 1 à 7.

¹ Transport vers la profondeur dans la couverture pédologique de substances dissoutes résultant des mouvements de la phase liquide du sol.

Tableau 2: Synthèse bibliographique du comportement des ETM exploités ou en lien avec l'exploitation à Oruro. Les références bibliographiques et une synthèse plus complète sont consultables en Annexe 1 à 7

Elément	Compartiment	Forme chimique en solution	Principales phases porteuses	Mobilité	Toxicité pour l'humain
Ag	Atmosphère (processus de fonte)		Ag ionique, halogénure, sulfure, bromure ou oxyde		Très faible toxicité, uniquement documentée dans l'industrie minière
	DMA	Principalement Ag^+ , $AgCl^{2-}$, $AgCl_3^{2-}$, $Ag(MS)_2^-$ et $Ag_2S_3M_2^{2-}$	Sulfures	Sulfures insolubles	
	Sol et solution du sol	Ag^+ , $AgCl^{2-}$, $AgCl_3^{2-}$, $Ag(SO_4)_2^{3-}$	Complexé avec la matière organique (Ag^+ , Ag^{2+} et AgO), adsorbé sur oxydes de manganèse et sulfures	Très faible, oxydation possible des sulfures	
As	Atmosphère (processus de fonte)		As_2O_3 Adsorption sur particules fines		As(III) très toxique As(V) toxique
	Eaux	As(III) conditions réductrices et As(V) en conditions oxydantes	Sulfates		
	Sol et solution du sol	AsO_2^- , $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_3^{2-}$, As^{3+} , As^{5+}	Phases minérales d'As Adsorption sur oxyhydroxydes (Fe, Al ou Mn), argiles	As(III) faible As(V) très faible	
Cd	Atmosphère (processus de fonte)		Oxydes, chlorures, sulfates et sulfures Vapeur métallique	Peu réactifs	Très toxique
	Eaux	Cd^{2+} , $Cd(OH)^+$, et $CdCO_3^0$	Acides humiques, carbonates, hydroxyle, chlorures, sulfates	Globalement mobile, peu sensible aux conditions redox	
	Sol et solution du sol	$CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdHS^+$, $CdCl_3^-$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$, $Cd(HS)_4^{2-}$	Fortement lié à la matière organique	Augmente à pH acide Augmente avec la salinité	
Pb	Atmosphère (processus de fonte)		Sulfures et sulfates	Stables	Très toxique
	Eaux	Pb^{2+} , $PbOH^+$, $PbHCO^+$ et $PbSO_4^0$	Sulfates en milieu acide Carbonates en milieu basique Complexes avec matière organique	Sulfates et complexes avec matière organique stables si pH >3	
	Sol et solution du sol	Pb^{2+} , $PbCl^+$ et $PbOH^+$, $PbCl_3^-$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$	Adsorption sur argiles, oxydes de fer Formation de complexes organiques Précipitation sulfates, carbonates, phosphates	Peu solubles si pH >5	

Introduction Générale

Tableau 2 : Synthèse bibliographique du comportement des ETM exploités ou en lien avec l'exploitation à Oruro (suite)

Elément	Compartiment	Forme chimique en solution	Principales phases porteuses	Mobilité	Toxicité pour l'humain
Sb	Atmosphère (processus de fonte)		Oxydes, sulfures ou vapeur métallique		Toxique à forte dose (essentiellement travailleurs mine/fonderie)
	Eaux	Sb (III) en conditions réductrices Sb (V) en conditions oxydantes	Essentiellement sous forme dissoute, associé aux hydroxyles DMA : formation de sulfures	Très soluble à part les sulfures	
	Sol et solution du sol	Sb (V)	Associé à la matière organique, oxydes Phases sulfures Association avec oxyanions à pH faible	Peu mobile si associé à matière organique ou oxydes Mobile si associé aux sulfures	
Sn	Atmosphère (processus de fonte)		Oxyde gazeux, vapeur métallique ou sulfate		Sn inorganique : très peu toxique Organoétains très toxiques (toxicité $R_3Sn^+ > R_2Sn^{2+} > RSn^{3+}$)
	Eaux	Sn (II) en conditions réductrices Sn (IV) en conditions oxydantes	Complexes avec hydroxyles Forme particulière essentiellement	Très peu soluble	
	Sol	Sn^{2+} dans sols acides	Adsorbé sur argile et oxydes Complexation avec matière organique	Très peu soluble Si méthylation solubilité dépend CEC, pH, salinité, phase minérale	
Zn	Atmosphère (processus de fonte)		Zn^{2+} , oxydes, carbonates, interactions avec autres ETM (conditions oxydantes) chromates (conditions réductrices)		Elément essentiel, toxique à très hautes doses
	Eaux	Zn^{2+} et complexation avec ligands organiques et inorganiques	Phases minérales de Zn Adsorption sur oxyhydroxydes (Fe, Mn), argiles, matière organique	Très dépendante de l'adsorption	
	Sol et solution du sol	Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $ZnOH^+$, $ZnHCO_3^+$, ZnO_2^{2-} , $Zn(OH)_3^-$, $ZnCl_3^-$	Phases minérales de Zn Forte adsorption sur les particules fines (carbonates, phyllosilicates...) Près de fonderie : adsorbé sur oxyhydroxydes (Fe), smectites, fines particules soufrées	Mobile si associé à la matière organique, As (V) augmente la sorption sur les goethites	

Ces informations montrent à quel point les ETM peuvent se comporter différemment les uns des autres. Ainsi, leur abondance dans un même compartiment ne va pas aboutir aux mêmes transferts vers les autres compartiments, ni aux mêmes conséquences pour l'être humain en tant que récepteur final. L'impact sur la santé humaine sera dépendant de la toxicité même du métal, mais aussi de la quantité de ce dernier qui va être réellement absorbée par le corps humain (biodisponibilité).

1.4. Objectifs spécifiques de la thèse

Les deux précédentes parties permettent de mettre en exergue les particularités de ce travail :

- le **contexte polymétallique** est tout à fait original : si de nombreuses études se sont intéressées aux environnements miniers ou de fonte, elles se sont généralement concentrées sur des zones d'exploitation mono- ou bi-élémentaire comme les mines d'or (Lacerda and Marins 1997; Tarras-Wahlberg et al. 2001), d'or et d'argent (Strode et al. 2009), de plomb (Bech et al. ; Rieuwerts and Farago 1996; Lageard et al. 2008; Besser et al. 2009), de cuivre (Romo-Kröger et al. 1994; Beavington et al. 2004; Monna et al. 2004; Sánchez de la Campa et al. 2008), de fer (Lacal et al. 2003), de mercure (Li et al. ; Loredó et al. 2006), d'antimoine (Wilson et al. 2004), etc...
- la **proximité de toutes les activités minières** : extraction, fonte, transformation, vente, transport. Rares sont les villes aussi importantes qu'Oruro, situées si près de la zone d'extraction du minerai, et qui réunissent autant d'industries sur une si petite zone. L'une des seules cités semblables est Potosí, précédemment citée au début de ce travail, dont plusieurs études récentes ont montré la contamination environnementale (Miller et al. 2004; Miller et al. 2007; Strosnider and Nairn ; Hagan et al. ; Higuera et al. 2011; Miller and Villarroel 2011).
- la **densité de population** dans un contexte minier (200 000 habitants). Comme dit précédemment, Oruro (et Potosí) sont des cas particuliers de développement urbains en contexte minier. Ceci implique non seulement un impact sanitaire potentiel sur une population importante, mais aussi l'ajout des contaminations d'origines minières sur les pollutions « classiques » des villes en voie de développement (trafic, industries, ordures ménagères, eaux usées, etc...)

Introduction Générale

- l'**environnement extrême** d'Oruro : l'altitude, le climat aride, la quasi absence de végétation, la salinité, un écosystème particulier, l'historique minier, le non respect des normes environnementales, la vulnérabilité des populations... Tout ceci fait d'Oruro un environnement très particulier qui doit être considéré dans sa globalité.

Ce sont toutes ces raisons qui ont poussé les chercheurs du projet ToxBol à choisir Oruro pour cette étude pluridisciplinaire.

L'objectif principal de ce travail est de déterminer les modalités de transfert des contaminants au sein et entre les différents compartiments : l'atmosphère, l'hydrosphère et la pédosphère, ainsi que leurs impacts potentiels sur l'être humain.

Ce manuscrit est donc divisé en deux parties : une partie consacrée à la géochimie, qui traite des compartiments eau, sol et atmosphère, et une autre qui s'intéresse à l'exposition des humains aux contaminants. Le contenu de ces deux parties est détaillé ci-dessous :

1^{ère} partie : Géochimie

Dans l'ensemble de ce travail, nous nous sommes intéressés uniquement à la zone urbaine d'Oruro. En effet, même si les contaminations d'origine minière et de fonte sont connues pour avoir des impacts sur de très longues distances du fait de la dispersion atmosphérique ou de la circulation des eaux (Bi et al. 2006; Feng et al. 2006; Wei et al. 2009), l'intérêt est ici de comprendre les transferts des ETM dans la zone d'habitation. Ceci permettra de comprendre le chemin effectué par les contaminants avant d'arriver potentiellement jusqu'au récepteur final, l'Homme. Cette partie est organisée en trois sous chapitres, dédiés à chacun des trois compartiments étudiés : l'eau, l'air, et le sol. Un dernier sous chapitre s'intéresse à la synthèse de ces informations.

➤ Le compartiment aquatique :

Deux types d'eau sont ici étudiés : les **eaux de consommation**, prélevées en 25 points de la ville d'Oruro, et les **eaux de surface**, avec pour ces dernières un suivi mensuel des DMA vers le lac Uru-Uru (continuum DMA-lac). Les objectifs sont :

- d'établir les niveaux de contamination de ces eaux par rapport aux normes de qualité des eaux de consommation et des eaux de surface
- de déterminer la provenance des eaux de consommation (réseau municipal, nappe contaminée) au moyen de traceurs géochimiques comme les terres rares ou les diagrammes de mélange

Introduction Générale

- de modéliser les processus de précipitation le long du continuum DMA-lac afin d'identifier les phases minérales porteuses d'ETM susceptibles de précipiter

➤ Le compartiment atmosphérique :

Ce compartiment est étudié par deux moyens distincts : la mesure directe d'**aérosols** (PM_{2,5} et PM₁₀), et la mesure au travers de **bioaccumulateurs** : *Tillandsias capillaris*, plante épiphyte endémique de l'Altiplano bolivien. En couplant les résultats obtenus par les deux méthodes, les objectifs sont :

- de décrire et caractériser les différentes sources de contamination atmosphérique présumées (érosion des terrils, fond géochimique et émissions des fonderies)
- d'établir les niveaux de contamination atmosphérique dans les PM₁₀ par rapport aux normes de qualité de l'air existantes
- de caractériser les différentes sources de contamination atmosphérique d'un point de vue géochimique et granulométrique au moyen d'analyses statistiques
- de délimiter les zones d'influence de ces sources de contamination, et les niveaux de contamination associés à chaque zone par couplage des études statistiques et de la spatialisation par interpolation

➤ Le compartiment pédologique :

Ce compartiment fait l'objet d'un double échantillonnage : des **profils de sols** sont prélevés avec pour limitation la possibilité d'accès au sol en contexte urbain, et des **poussières de sol** (assemblage de phases minéralogiques meuble en surface) sont prélevées sur un maximum de terrains de football et aires de jeu de la ville. Quelques profils sont également prélevés en zone agricole. Les objectifs sont :

- de situer la contamination des sols et des poussières de sols par rapport aux normes de qualité environnementale existantes pour les sols résidentiels et les sols agricoles
- d'étudier les potentiels transferts verticaux des ETM au sein des profils de sols par le biais des données géochimiques
- de déterminer les sources de contamination des échantillons de surface (sols et poussières de sols) en couplant études géochimiques et minéralogiques
- de déterminer l'influence des paramètres physico-chimiques (notamment la granulométrie) et minéralogiques de chaque échantillon sur sa contamination en parallèle à sa distance à la source de contamination

➤ Synthèse de l'étude géochimique :

Introduction Générale

Une synthèse de tous les résultats obtenus dans les compartiments « eau », « air » et « sol » est ensuite effectuée. Les objectifs sont :

- de discuter de l'état de contamination global de l'environnement dans la zone urbaine d'Oruro, en comparant l'impact des activités minières sur les différents compartiments
- de déterminer pour les sources de contamination principales établies dans les parties précédentes les modalités de dispersion des ETM dans l'environnement

II^{ème} partie : Exposition

L'objectif principal de cette partie est de caractériser l'exposition des enfants d'Oruro aux ETM selon leur lieu d'habitation et leur sexe. La population ciblée est choisie pour pouvoir comparer les résultats obtenus à l'étude compagne du projet ToxBol sur les concentrations dans les cheveux des enfants d'Oruro (Barbieri et al. 2011). Cette partie est divisée en trois sous chapitres. Les deux premiers dressent le bilan de l'exposition par l'inhalation et par l'ingestion, et le troisième s'attache à synthétiser les résultats obtenus et à modéliser les plombémies des enfants dans ce contexte et discuter de l'influence des différents paramètres du modèle.

➤ Bilan d'exposition par inhalation :

Ce sous chapitre se focalise sur l'inhalation des aérosols et des poussières de sols par les enfants. Les objectifs sont :

- de déterminer les paramètres employés dans le modèle (taux de ventilation, emploi du temps des enfants, intensité des activités...)
- de déterminer les niveaux de concentrations atmosphériques de l'air intérieur, de l'air extérieur et de l'air respiré lors d'activités sur les terrains de football dans les différents quartiers étudiés
- de proposer un modèle d'absorption des particules inhalées en fonction de leur granulométrie
- d'établir l'exposition totale par inhalation des enfants aux ETM suivant divers scénarios d'habitation, d'emploi du temps et de sexe
- d'examiner l'influence de la prise en compte de la granulométrie dans le cas des poussières de sol

➤ Bilan d'exposition par ingestion :

Ce sous chapitre s'intéresse à l'ingestion des ETM contenus dans les poussières de sols et aux résidus de l'inhalation. Les objectifs sont :

Introduction Générale

- d'établir la bioaccessibilité des poussières de sols (qui sera assimilée à la biodisponibilité) dans différentes fractions granulométriques à partir de manipulations en laboratoire (méthode UBM)
- de déterminer la quantité d'ETM qui transite des voies respiratoires vers la voie gastro-intestinale
- d'établir l'exposition totale par ingestion des enfants aux ETM suivant divers scénarios d'habitation, d'emploi du temps et de sexe
- d'examiner l'influence de la prise en compte de la granulométrie dans le cas des poussières de sol, ainsi que de leur bioaccessibilité selon la fraction granulométrique considérée

➤ Synthèse de l'exposition des enfants aux ETM :

Cette synthèse s'attache à faire le bilan de l'exposition par inhalation et ingestion, puis à modéliser les plombémies. Les objectifs sont :

- de calculer l'exposition totale par ingestion et inhalation des enfants aux ETM suivant divers scénarios d'habitation, d'emploi du temps et de sexe
- de déterminer l'influence des différents paramètres du modèle (sexe de l'enfant, emploi du temps, lieu d'habitation, prise en compte de la granulométrie, de la bioaccessibilité, etc...) sur l'exposition finale
- d'examiner la contribution de chaque voie d'exposition suivant les différents scénarios et paramètres pris en compte
- de modéliser les plombémies des enfants à l'aide du logiciel IEUBK suivant les différents scénarios et de discuter de l'influence des paramètres du modèle sur les plombémies obtenues

Enfin, une conclusion finale du travail récapitule tous les résultats obtenus et conclut sur les risques auxquels sont exposés les habitants de la ville d'Oruro, et plus particulièrement les enfants.

Chapitre II. Matériel et méthode

Cette partie reprend toutes les techniques utilisées (stratégie d'échantillonnage, analyses chimiques, statistiques, etc...) pour chacun des compartiments. Les protocoles de lavage des consommables et des réacteurs en téflon, ainsi que les analyses statistiques communes à tous les compartiments sont explicités en fin de chapitre.

II.1. Eaux

II.1.1. Stratégie d'échantillonnage

II.1.1.a. Les eaux du continuum DMA-lac

Les eaux du continuum ont été échantillonnées une fois par mois sur une période d'un an par Lincy Ugarte, Ludivine Guislain et Carlos Huayta d'août 2007 à août 2008. L'échantillonnage (Figure 10) suit l'évolution de l'eau du DMA de la mine San José (Station 1) jusqu'au lac Uru-Uru (Station 5) sur 5 stations.



Figure 10: Carte d'échantillonnage des eaux du continuum

Matériel et méthode

En effet, les DMA sont drainés vers des canalisations qui centralisent ces eaux usées vers le canal Copajira. Celui-ci traverse la ville de manière souterraine avant de resurgir à l'air libre juste avant de confluer avec le Rio Tagarete. Le Rio Tagarete contourne ensuite la ville, traverse les vastes plaines salines du sud d'Oruro avant de se jeter au Nord du Lac Uru-Uru. Les caractéristiques du trajet des eaux du continuum sont plus longuement décrites en partie III.1.3.b.

II.1.1.b. Les eaux de consommation

L'échantillonnage des eaux de consommation a été réalisé sur deux journées en Février 2009 par Carlos Huayta, Jean-Louis Duprey et Sylvaine Goix sur la base d'une répartition spatiale des prélèvements sur l'aire urbaine. 5 échantillons ont été prélevés dans chaque district administratif (Figure 11).

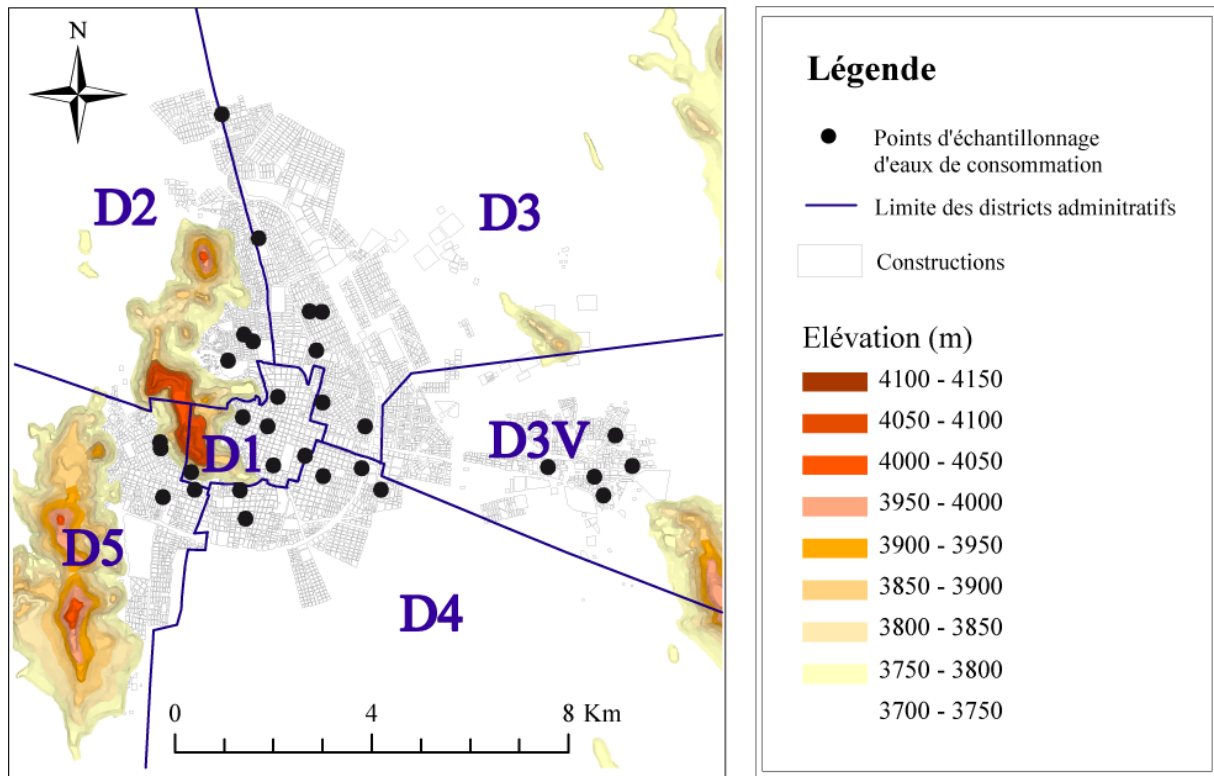


Figure 11: Carte d'échantillonnage des eaux de consommation

A Oruro, une dizaine de zones de pompage sont localisées à quelques kilomètres au Nord de la ville. L'eau pompée est acheminée vers une seule et même réserve, toujours située au Nord de la ville, qui alimente le réseau d'eau municipal. La situation à Vinto semble être un peu plus complexe. En effet, le réseau d'eau d'Oruro n'atteint pas Vinto, qui est alimentée par un autre réseau bien que la plupart des habitants prélèvent directement leur eau sur des sources ou des puits avoisinants.

II.1.2. Prélèvement, conditionnement, filtration et analyses in situ

Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de prélèvement composé d'une canne fixée sur un flacon d'1L en polyéthylène (PET). Le flacon est préalablement rincé trois fois à l'eau ultrapure, puis trois fois avec l'eau du point d'échantillonnage, le rinçage ayant lieu en aval du point de prélèvement pour ne pas perturber l'eau échantillonnée. A chaque point, pH et conductivité ont été mesurés in situ avec l'eau d'un premier prélèvement. Les mesures ont été effectuées dans des béciers en PET préalablement rincés trois fois à l'eau ultrapure puis avec l'eau du point de prélèvement. Un échantillon global de 2L a été ensuite prélevé, soigneusement identifié, hermétiquement fermé et entreposé dans un lieu froid (glacière) en attendant la fin de la demi-journée de prélèvement.

Dans les 3 heures suivant le prélèvement, l'alcalinité a été mesurée pour chaque échantillon présentant un $\text{pH} > 5.5$ par titrage pH-métrique à l'aide de HCl 0,01N. Le reste des 2L de prélèvements a été ensuite filtré puis conditionné pour l'analyse ultérieure des anions et des cation et traces. Deux unités de filtration Nalgène® en Polysulfone (PSF) ont été utilisées, une servant à filtrer les eaux supposées peu chargées en métaux et l'autre pour les eaux supposées riches en métaux, les critères de différenciation étant la distance au terri, le pH et la conductivité. Les unités de filtrations ont été soigneusement nettoyées à l'acide dilué (HCl 10%) et à l'eau ultrapure entre chaque échantillon. Les deux réservoirs des unités ont été rincés trois fois avec l'échantillon avant de débiter la filtration. Celle-ci commence par la filtration de 250 mL sur un filtre en polycarbonate dont le filtrat est jeté afin d'éviter les effets de relargage du filtre. Les différents traitements nécessaires pour les analyses (nature du flacon, du filtre, et acidification) selon l'analyse désirée sont décrits dans le Tableau 3.

Tableau 3: Différences des traitements des échantillons d'eaux pour l'analyse des cations et des anions

Analyse	Nature du flacon	Nature du filtre	Acidification
Cations	Polyéthylène	Polycarbonate 0.22 μm	HNO ₃ Suprapur
Anions	Polyéthylène	Polycarbonate 0.22 μm	-

Une fois filtrés et acidifiés, les échantillons sont conservés au frais ($T < 10^\circ\text{C}$).

II.1.3. Analyses chimiques

Les anions ont été analysés au Laboratorio de Calidad Ambiental (LCA) de La Paz par chromatographie ionique. Les analyses des cations (majeurs et traces) ont été réalisées au laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET) avec un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif quadripolaire (Q-ICP-MS) *Agilent Technologies 7500 CE*

Matériel et méthode

(majeurs et traces). Un standard interne composé d'In et Re a été ajouté pour réduire par calibration interne les effets de matrices à l'ICP-MS. La particularité des échantillons d'Oruro et leur contamination éventuelle en In a été développée dans la partie II.5.2. Le matériel de référence utilisé pour les analyses au Q-ICP-MS était le SLRS-4 et des blancs de filtration ont été réalisés avec l'eau ultrapure du LCA utilisée pour le rinçage de l'unité de filtration (résultats de l'analyse du matériel de référence et des blancs en Annexe 8).

II.1.4. Modélisation géochimique

La modélisation géochimique des phases précipitant le long du continuum a été réalisée à l'aide du logiciel PHREEQC Interactive 2.18.3. Celui-ci permet, à partir de la composition chimique d'une solution, de déterminer les indices de saturation des différentes phases minérales susceptibles de se former. La base de données thermodynamiques utilisée est llnl.dat, du Lawrence Liverpool National Laboratory.

Les concentrations en éléments majeurs, traces, les anions, le pH et la T°C du prélèvement ont été entrés dans le modèle. Le potentiel d'oxydoréduction (pe) a été estimé par le logiciel par rapport au couple redox NO₃/NO₂, qui était le seul couple redox disponible dans les données. L'alcalinité n'ayant pas pu être mesurée sur la plupart des échantillons à cause du pH très bas de ces eaux, le carbone a été contraint en supposant la solution à l'équilibre avec la pCO₂ atmosphérique. Le silicium, qui n'a pas été mesuré, a été assimilé pour le premier prélèvement au niveau du terril aux concentrations publiées précédemment (Banks et al. 2002), mais n'a pas pu être estimé pour les autres stations d'échantillonnage.

La modélisation a été réalisée sur les 5 points d'échantillonnage pour les missions de février, de mars, d'avril et de mai 2008, qui étaient les seules missions pour lesquelles tous les paramètres étaient disponibles. Ces missions étaient représentatives de la saison sèche lors de laquelle la plupart des prélèvements ont été réalisés (aérosols, Tillandsias, sols, poussières). De par leurs pH et leurs données chimiques particulièrement différents du reste de l'année, deux échantillons ne seront pas considérés : le point 2 du mois d'Avril et le point 3 du mois de Mai. Les modélisations réalisées sur les échantillons prélevés durant la saison humide ne montrent pas de différences notables avec celles de la saison sèche.

II.2. Aérosols

II.2.1. Stratégie d'échantillonnage

L'échantillonnage des aérosols a été effectué durant la saison sèche entre Février 2008 et Novembre 2008 par Ludivine Guislain et Carlos Huayta. Contrairement à la plupart des

Matériel et méthode

études atmosphériques qui réalisent des séries temporelles sur quelques points, notre étude était basée sur une série spatiale dans une échelle de temps unique à l'ordre de grandeur de la saison sèche (Figure 12). Les lieux d'échantillonnage ont été choisis en vue d'une couverture spatiale de la zone urbaine la plus grande possible, avec comme limitation l'accès à l'électricité et un lieu sécurisé pour le collecteur (cours intérieures, jardins). L'échantillonnage a été réalisé en extérieur, à hauteur du collecteur (~1m), afin de modéliser la qualité de l'air inhalé par les enfants, principaux sujets de l'étude médicale du projet ToxBol (Barbieri et al. 2011). Les aérosols intradomiciliaires ne sont pas pris en compte dans la présente étude.

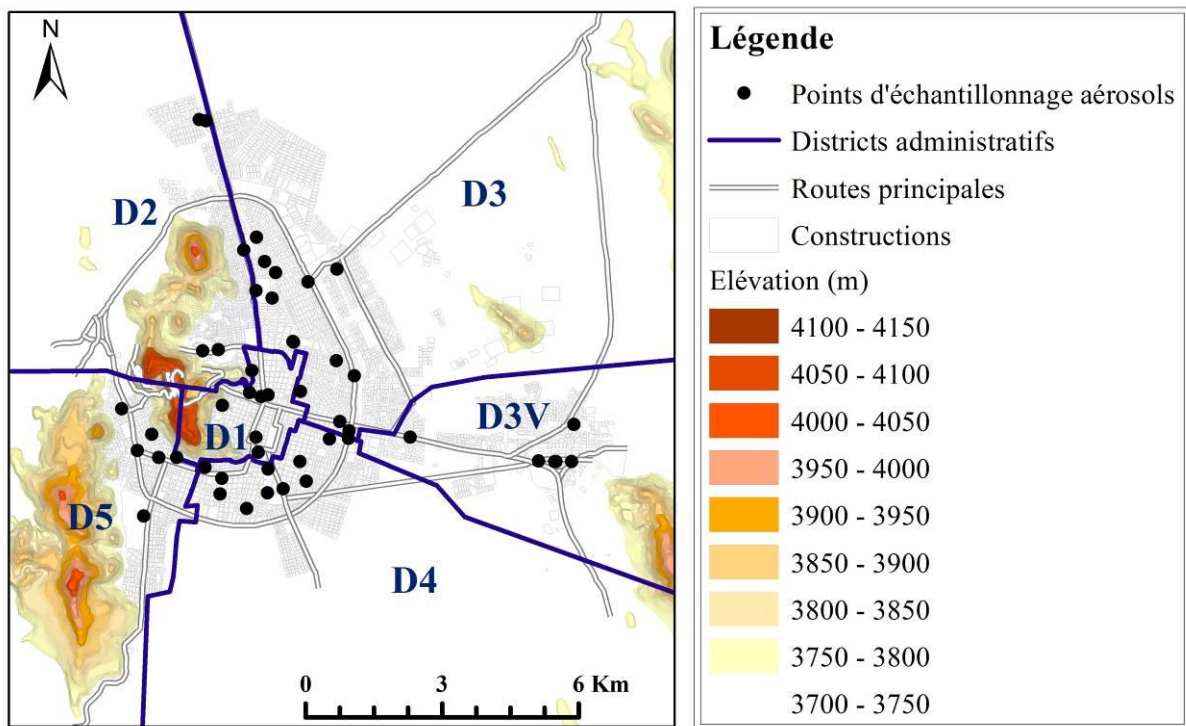


Figure 12: Carte d'échantillonnage des aérosols entre février 2008 et novembre 2008

Le collecteur (Figure 13) a été développé par le programme IDAF (Igac Debits Africa, <http://idaf.sedoo.fr/spip.php?rubrique3>) et usiné au sein du laboratoire. Les aérosols collectés y sont discriminés suivant leur taille grâce à leur propriétés aérodynamiques par deux impacteurs de types Rupprecht and Patashnick pour les $PM_{2,5}$ (particules atmosphériques de diamètre inférieur à $2,5 \mu m$) et les PM_{10} (particules atmosphériques de diamètre inférieur à $10 \mu m$).

Le collecteur possède deux entrées d'air indépendantes équipées chacune d'une pompe de faible débit ($5,5 \pm 0,5$ l/min) ainsi que d'un débitmètre totalisant l'air filtré durant le prélèvement avec une précision de $0,01 m^3$. Chacune de ces têtes est connectée à un filtre à double couche en polytétrafluoroéthylène (PTFE) d'une porosité de $0,5 \mu m$ et de 47 mm de diamètre (ZefluorTM, Pall Company).



Figure 13: Echantillonneur d'aérosol utilisé lors de la campagne 2008

Chaque échantillonnage a été effectué sur une durée de 24h, ce qui représente approximativement 8m^3 d'air filtré. Ce faible débit et la courte période de prélèvement évite le colmatage du filtre et donc la diminution de la qualité de la coupe granulométrique. Les quantités de particules prélevées sont en conséquence faible, et dans certains cas insuffisantes pour réaliser une analyse correcte (au dessus des limites de détection). Les échantillons collectés durant un épisode pluvieux (précipitation dans les deux jours précédent le prélèvement, Figure 14) ont été retirés du jeu de données pour éviter tout lessivage des aérosols par la pluie (Viana et al. 2008).

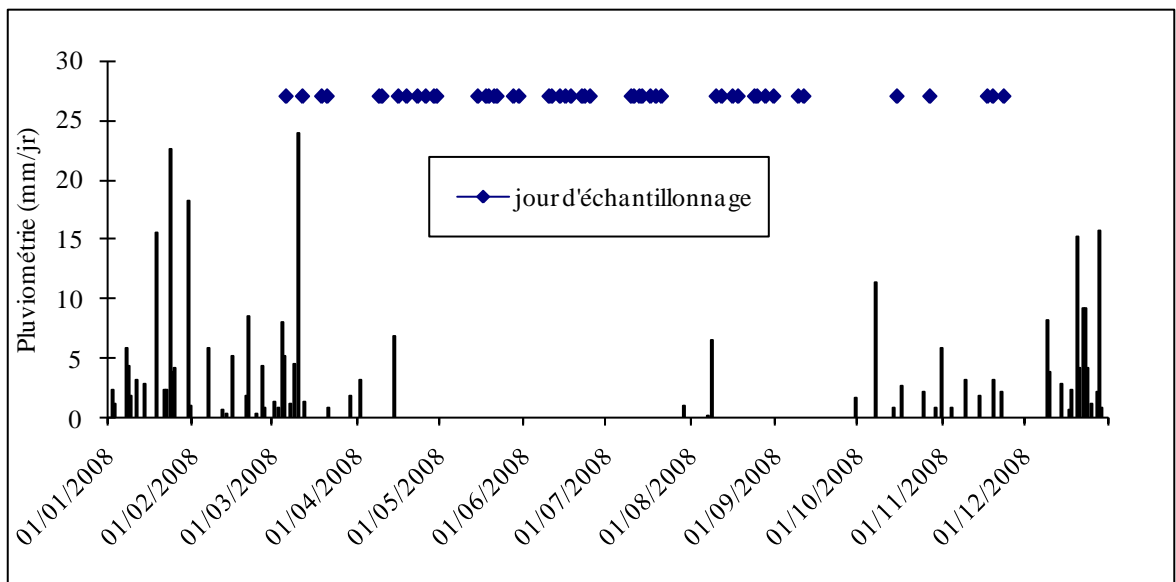


Figure 14: Date d'échantillonnage des aérosols et pluviométrie associée

En tout, 49 points d'échantillonnages ont été conservés, chacun permettant d'obtenir un échantillon de PM_{10} et un échantillon de $\text{PM}_{2,5}$. Les relevés anémométriques d'Oruro sont très

Matériel et méthode

différents d'une station météorologique à l'autre (2 stations officielles à Oruro) à cause de la forte présence d'épiphénomènes locaux. Le collecteur ne disposant pas de station météorologique propre, il a été décidé de ne pas se servir des données de vent, très largement perturbées par ces épiphénomènes.

Les filtres ont été retirés du collecteur à l'aide d'une pince en Teflon et déposés sur un porte filtre en PET soigneusement fermé et recouvert de Parafilm[®] pour assurer l'étanchéité avant envoi en France.

II.2.2. Analyses chimiques

II.2.2.a. Protocole de digestion

Les digestions acides ont été réalisées dans des réacteurs en téflon 60 mL de type Savilex[®] suivant le protocole décrit ci-dessous :

- imprégnation du filtre avec d'1 ml de méthanol commercial (Fischer Scientific[®], Reagent Grad) distillé 3 fois dans un Evapoclean[™] pour rendre les filtres hydrophiles
- ajout de 4 ml de HNO₃ bi distillé et chauffage sur plaque 24 heures à 100°C.
- ajout de 1 ml de HF suprapur et chauffage sur plaque 24 heures à 150°C.
- rinçage des filtres à l'eau ultrapure et évaporation à sec à 50 °C de la solution de digestion et de l'eau de rinçage.
- reprise du résidu dans 3 ml d'HNO₃ 0,37N et passage aux ultrasons 1 heure afin d'assurer une minéralisation complète.

II.2.2.b. Analyse multiélémentaire par Q-ICP-MS

L'analyse a été effectuée par le Q-ICP-MS *Agilent Technologies* 7500 CE du GET. La calibration interne a été réalisée par dopage d'In et Re à hauteur de 2 ppb. La qualité de la digestion et la justesse de l'analyse ont été vérifiées à l'aide du matériel de référence NIST SRM 1648 "Urban Particulate Matter". Des filtres qui ont été emmenés sur le terrain en Bolivie mais non utilisés ont été analysés en guise de blancs. Mis à part le Sn qui était présent dans les blancs de filtres dans des concentrations inhomogènes variant de 100 à 2000 ppb, tous les autres éléments exploités à Oruro présentaient des écarts entre les valeurs mesurées et celles certifiées du matériel de référence inférieures à 20% (voir annexe B1 de l'article présenté en Annexe 19). Pour les calculs relatifs à l'éventuelle présence d'In dans échantillons, se reporter à la partie II.5.2.

II.2.3. Microscopie Electronique à Balayage

Les analyses en microscopie à balayage électronique (MEB) ont été réalisées sur 10 filtres avec un modèle *Jeol JSM 6360LV* (vide partiel), couplé à un système d'analyse EDS (Spectroscopie d'Énergie Dispersive) de nouvelle génération, un « Silicon Drift Detector » (SDD) *PGT Sahara*. Les particules déposées sur le filtre ont été transférées sur un support autocollant en carbone par simple mise en contact. Une estimation statistique a été effectuée du nombre de particules comprenant des éléments relatifs à l'activité minière (As, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, W, Zn...). Pour ceci, le contraste était réglé sur les oxydes de fer, de manière à ce que seules les particules portant des éléments de masse atomique supérieure ou égale à celle du fer apparaissent (Figure 15). Ces particules ont ensuite été analysées par le système EDS une à une de manière manuelle. En moyenne 100 à 200 particules ont été ainsi analysées sur les échantillons où cette analyse a été réalisée.

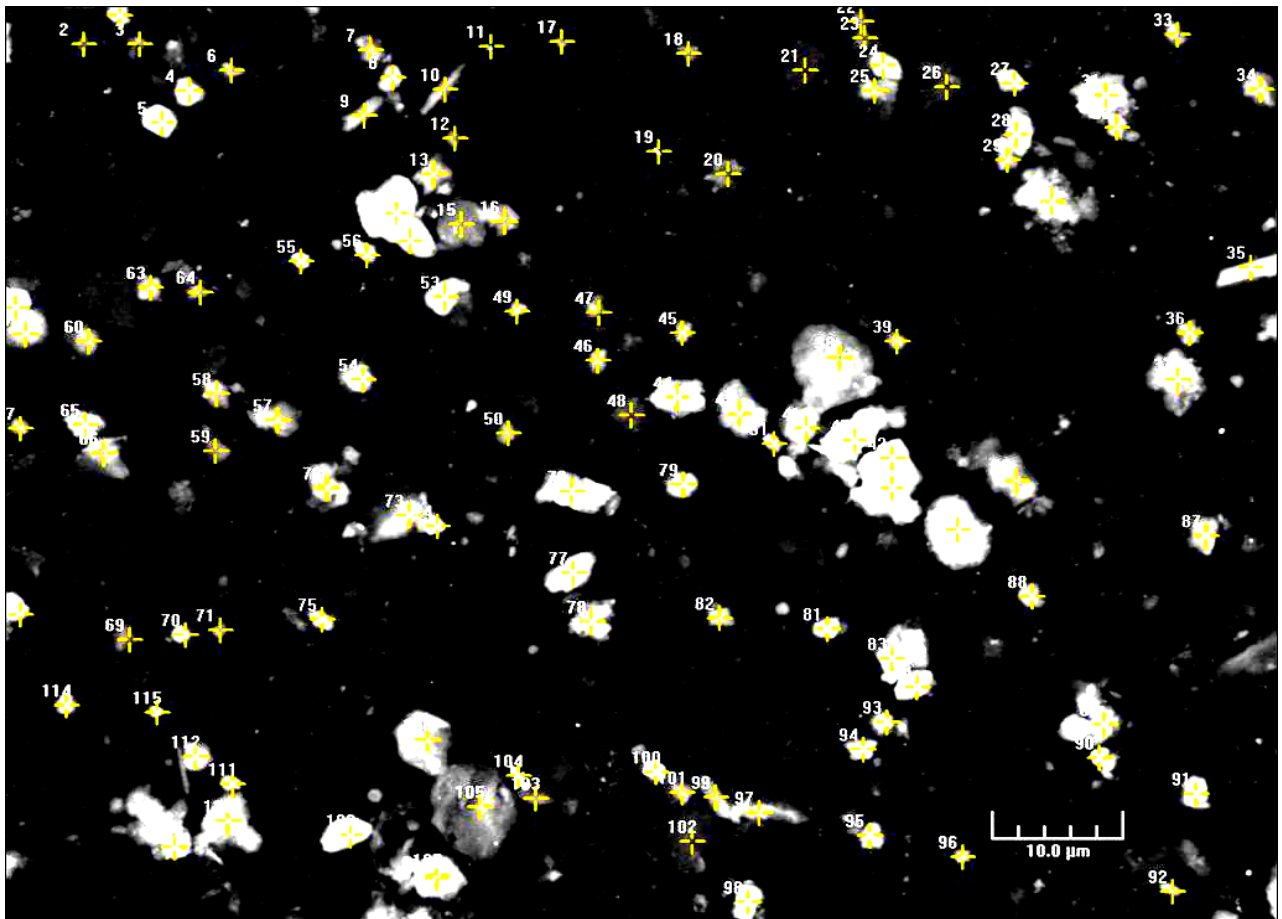


Figure 15: Image d'un champ d'analyse de PM₁₀ au MEB, grossissement x1500. Les croix jaunes représentent toutes les particules sélectionnées pour analyse EDS.

Il convient d'être prudent avec l'utilisation des données statistiques car les particules déposées sur le support autocollant ne sont pas forcément représentatives des particules déposées sur le filtre. En effet, ce dernier étant poreux (0,5 µm), il est possible qu'une partie

Matériel et méthode

des particules les plus fines pénètrent dans le filtre et ne puissent pas être récupérées sur le support. Néanmoins, le faible débit de pompage (5,5 L/min) doit limiter ce phénomène.

Les particules étant recouvertes d'une fine couche de silicate d'alumine (argiles), les spectres obtenus par analyse EDS présentaient tous un bruit de fond important en éléments majeurs O, Si, Al, Mg, Na, K ou Fe.

II.2.4. Calcul des facteurs d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissement (FE), ont été calculés d'après l'équation proposée par Rahn (1971):

$$FE = \frac{[X]_{éch}}{[inv]_{éch}} / \frac{[X]_{Ref}}{[inv]_{Ref}}$$

Où $[X]_{éch}$ est la concentration de l'élément dont on veut calculer le FE dans l'échantillon et $[X]_{Ref}$ sa concentrations dans un compartiment de référence. De même, $[inv]$ représente la concentration de l'élément considéré comme invariant qui sert à la normalisation.

Les facteurs d'enrichissement supérieurs à 10 indiquent l'influence d'une source anthropogénique par rapport aux processus naturels d'érosion du sol (Chester et al. 2000).

II.2.4.a.Choix du compartiment de référence

Du fait d'un fond géochimique naturel particulièrement élevé en ETM, les valeurs de référence de la croûte continentale ont été précédemment jugées inutilisables dans l'Altiplano bolivien (Tapia Zamora 2011).

Contrairement à de nombreuses autres études (Gidhagen et al. 2002; Arditoglou and Samara 2005; Khare and Baruah 2010), les sols de surface n'ont pas été choisis comme matériel de référence du fait de leur propre contamination par les activités d'extraction minière et de fonte (Mercado et al. 2009; Tapia et al. 2011). Les horizons profonds ont été jugés plus représentatifs du fond géochimique naturel de la zone (l'absence de migration des contaminants en profondeur est justifiée dans la partie III.3.2). Le fond géochimique naturel a donc été assimilé dans ce travail à la médiane des concentrations des horizons profonds de l'ensemble des sols échantillonnés (n=11).

II.2.4.b.Choix de l'élément invariant

N'importe quel élément dont la provenance est entièrement liée à la roche mère peut être utilisé (Adams et al. 1980). La plupart des études utilisent l'Al (Chester et al. 2000;

Matériel et méthode

Gidhagen et al. 2002; Kim et al. 2003), d'autres le Fe (Sinha and Banerjee 1997), Sc (Beavington et al. 2004) ou encore Ti (Fukai et al. 2007). Dans cette étude, les concentrations en Al, Ti et Sc n'étaient pas disponibles pour tous les échantillons. Le Fe n'a pas été choisi du fait de la présence d'au moins 5 fabriques d'acier pouvant engendrer un apport anthropogénique de cet élément dans l'atmosphère. L'uranium a donc été choisi, de par sa nature crustale et l'absence d'activités industrielles le concernant. Sa représentativité d'élément lié à la roche mère a été vérifiée par la corrélation de ses concentrations dans les aérosols avec celles d'Al disponible (n=59, $R^2=0,93$).

II.3. Tillandsia capillaris

II.3.1. Stratégie d'échantillonnage

Les *Tillandsia capillaris* (que nous nommerons par la suite Tillandsias) ont été prélevés dans les environs de La Paz dans une zone résidentielle exempte d'activités industrielles (-16,526°S ; -68,064°O). Afin d'obtenir des individus d'âge similaires, ces derniers ont été sélectionnés suivant des critères d'aspect, de taille et de floraison identiques. Les Tillandsias ont ensuite été transplantés à Oruro les 22 et 23 janvier 2010 et fixés à divers supports (arbres, poteaux) à l'aide de colliers de serrage en plastique (Figure 16) par Jean-Louis Duprey, Lincy Ugarte et Erika de la Galvez Murillo. Un individu témoin a été prélevé au même stade développement à La Paz sans être réimplanté à Oruro.



Figure 16: Tillandsias Capillaris implantées à Oruro (Photographies : Jean-Louis Duprey)

Les emplacements ont été choisis pour obtenir la meilleure résolution spatiale possible dans la limite d'une possibilité d'implantation (poteau ou arbre permettant d'accrocher le

Tillandsia). Les coordonnées géographiques de chaque implantation sont données en Annexe 14.

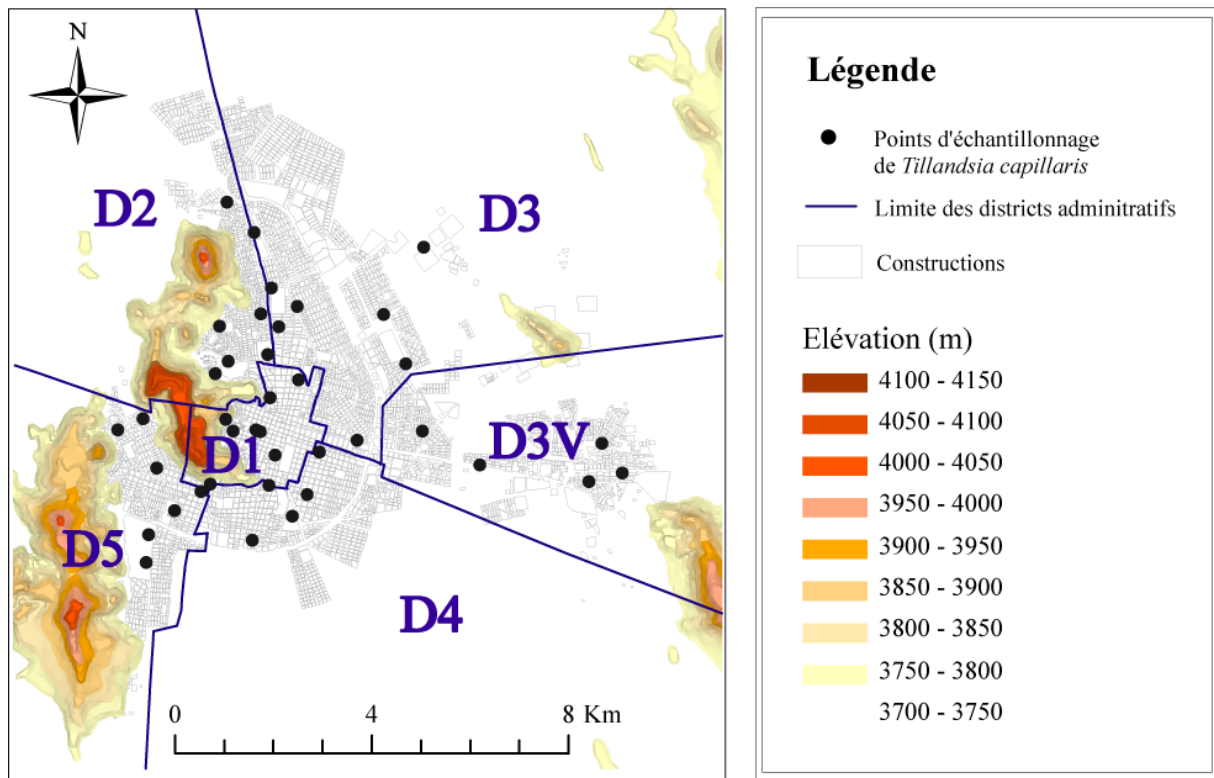


Figure 17: Carte d'échantillonnage de *Tillandsia capillaris*

Les Tillandsias ont ensuite été « récoltées » environ 4 mois plus tard le 1 juin 2010. Durant toutes les manipulations des Tillandsias, ceux-ci ont été manipulés à l'aide de gants et stockés dans des sacs hermétiquement fermés en PET. De Retour à la Paz, les échantillons ont été lavés à l'eau ultrapure afin d'éliminer au maximum les particules déposées à la surface du végétal. En effet, selon le rapport de l'IAEA 1999 (coordination sur la validation et l'application des plantes comme biomoniteurs des pollutions atmosphériques en ETM), la poussière doit être enlevée du matériel biologique. Dans le cas d'une contamination visible en particules atmosphériques (deserts ou environnements arides), il est préférable de plonger le matériel dans l'eau distillée jusqu'à ce que cette dernière soit claire. Ceci permet d'éviter des variations dues à la quantité de particules atmosphériques et non à leurs concentrations.

Les échantillons ont ensuite été séchés à l'étuve à 40°C, puis broyés par broyage cryogénique à l'azote liquide dans un mortier en agate. Les fragments obtenus ont été lyophilisés pendant 48 h pour assurer une conservation parfaite et stockés dans des tubes en PET avant d'être envoyés en France.

II.3.2. Analyses chimiques

II.3.2.a. Protocole de digestion

La minéralisation des échantillons a été effectuée en salle blanche par attaque acide au microonde suivant le protocole décrit ci-dessous :

- pesée de 100 mg d'échantillon dans les réacteurs en Teflon
- ajout de 7 ml de HNO₃ bidistillé, 1 ml de H₂O₂ suprapur et 0,25 ml de HF 48% suprapur
- augmentation de la température du microonde jusqu'à 150°C en 10 minutes
- maintien de la température durant 20 minutes
- refroidissement à température ambiante en 5 minutes
- évaporation dans un EvapocleanTM à 70°C pendant 3 jours
- reprise dans HNO₃ 10% trace HF (0,05%) afin d'éviter la précipitation de Sn

Chaque série de douze digestions comporte un blanc, un matériel de référence (Lichen BCR 482) et dix échantillons.

II.3.2.b. Analyses chimiques

Les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg et Na) ont été analysés au GET par Spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma inductif (ICP-OES) *Horiba Jobin Yvon Ultima2* et les éléments trace par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif de haute résolution (HR-ICP-MS). Une calibration interne a été effectuée par dopage d'In et Re. Des blancs de chimie ont été réalisés (n=5). Les résultats des analyses du matériel de référence et des blancs sont présentés en Annexe 9. Des écarts importants ont été observés entre certaines valeurs mesurées et leur valeurs indicatives (Ti, Th ou U).

Après vérification auprès d'autres utilisateurs du BCR482, de nombreuses analyses ont montré des valeurs semblables aux nôtres pour ce matériel de référence. Les données en Ti, Th et U n'ont donc pas été mises de côté, et une intercomparaison avec le laboratoire Hydrosciences Montpellier (HSM) est en cours pour une éventuelle publication de nouvelles valeurs indicatives.

Le mercure a été analysé à l'aide d'un Analyseur Direct de Mercure élémentaire (DMA80). Du fait de la faible masse d'échantillon restante après les digestions acides, les concentrations en mercure élémentaire de tous les échantillons n'ont pas pu être mesurées.

II.4.Sols/poussières

II.4.1. Définitions

II.4.1.a.Sols

Pour les grecs, le sol (Pédon) était la surface sur laquelle on marchait. Après quelques siècles d'évolution, la norme ISO 11074 définit ainsi le sol : « Couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes ». Pour les pédologues, il s'agit de la « formation naturelle de surface, à structure meuble et d'épaisseur variable, résultant de la transformation de la roche mère sous-jacente sous l'influence de divers processus, physiques, chimiques et biologiques, au contact de l'atmosphère et des êtres vivants » (Définition d'Albert Domolon). Tous les sols prélevés dans le cadre de ce travail seront nommés selon la nomenclature du Référentiel Pédologique (Baize and Girard 2008).

II.4.1.b.Poussières de sols

Selon la loi française, "une poussière est une particule solide d'un diamètre aérodynamique d'au plus de 100 micromètres ou dont la vitesse limite de chute, dans des conditions normales de température, est au plus égale à 0,25 mètre par seconde » (article R4222-3 du Code du Travail).

Les poussières de sol correspondent dans ce travail à la couche meuble, de structure particulaire, qui recouvre le sol ou la surface de revêtement. Dans l'environnement aride dans lequel se situe Oruro, l'érosion éolienne est particulièrement forte et la poussière s'accumule en grande quantité sur les surfaces extérieures. Ces échantillons ne présentent aucune trace de matière organique et ont un aspect similaire qu'ils soient prélevés sur un substrat pédologique (sol) ou anthropique (revêtement de type béton). Ils ne peuvent donc pas être considérés comme appartenant au sol. Néanmoins, ne correspondant pas à la définition du terme poussière du fait de la granulométrie à dominance sableuse de ces échantillons, le terme « poussière de sol » sera utilisé.

II.4.2. Stratégie d'échantillonnage

L'échantillonnage des sols et des poussières est basé, comme pour le compartiment atmosphérique, sur une couverture spatiale de la zone d'étude (Figure 18 et Figure 19).

II.4.2.a.Les sols

Les sols ont été prélevés en deux fois : une première mission en Aout 2007 et une deuxième en Avril 2008 par Priscia Oliva, Ludivine Guislain et Jean Louis Duprey. 11 profils ont ponctuellement été prélevés présentant chacun 2 à 4 horizons (Tableau 4).

Tableau 4: Présentation succincte des horizons de sols échantillonnés

Catégorie	Sol	Horizon	Profondeur (cm)	Latitude	Longitude
Sols urbains	U1	U1s	0-25	-17,9308	-67,1179
		U1p	25-50		
	U2	U2s	0-40	-17,9427	-67,1109
		U2p	40-50		
	U3	U3s	0-60	-17,9465	-67,1200
		U3i	60-70		
		U3p	>70		
	U4	U4s	0-20	-17,9522	-67,1233
		U4i	20-40		
		U4p	>40		
	U5	U5s	0-10	-17,9557	-67,1229
		U5p	>10		
	M	Ms	0-10	-17,9600	-67,1232
Mi1		10-20			
Mi2		20-55			
Mp		>55			
Sols salins	S1	S1s	0-10	-17,9951	-67,1195
		S1p	>10		
	S2	S2s	0-10	-17,9961	-67,0958
		S2p	>10		
Sols agricoles	A1	A1s	0-20	-17,8080	-66,9707
		A1i	20-35		
		A1p	>35		
	A2	A2s	0-15	-17,8107	-66,9723
		A2i	15-35		
		A2p	>35		
	A3	A3s	0-10	-17,9655	-67,0464
A3p		>10			

L'échantillonnage a été limité par la difficulté de trouver des sols accessibles en zone urbaine. Les sols sont divisés en 3 catégories principales : les sols urbains notés « U », les sols salins notés « S » et les sols agricoles notés « A ». Les sols salins ont été prélevés sur la zone saline qui s'étend au Sud d'Oruro, 2 sols agricoles dans la zone agricole à 30 km au Nord Est d'Oruro et le troisième le plus près possible de la fonderie de Vinto. Les sols urbains ont quant à eux été échantillonnés en bordure de terrains de football où dans des parcs, c'est-à-dire là où le sol était accessible et à priori peu remanié (Figure 18).

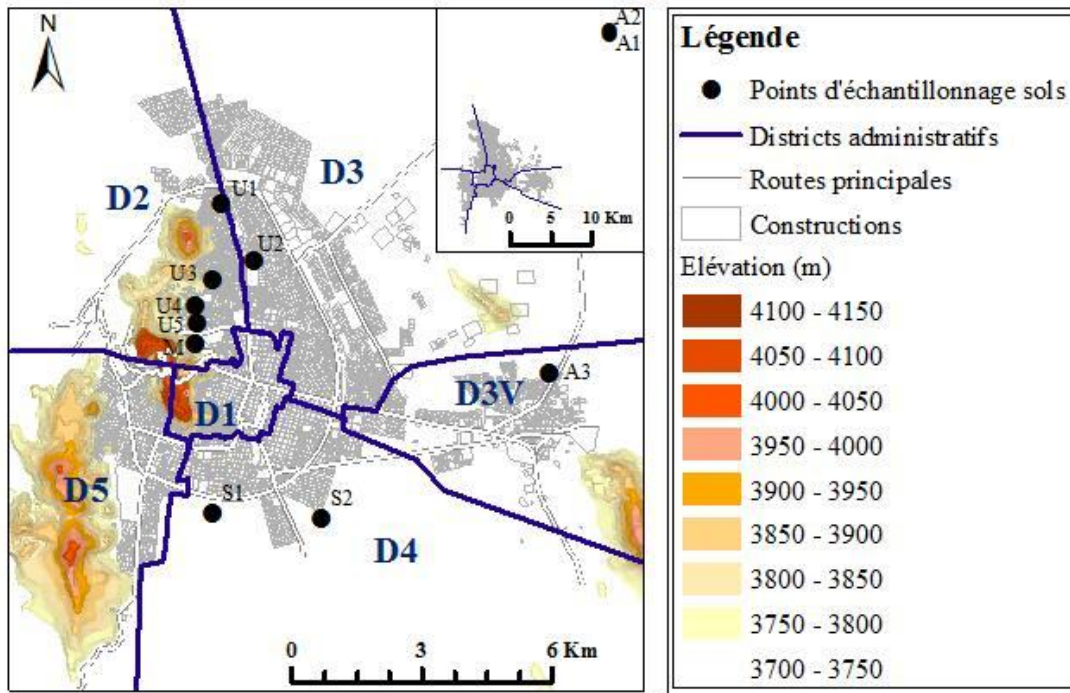


Figure 18: Carte d'échantillonnage des sols

Sur place, les sols ont été prélevés à l'aide d'une pelle américaine en acier inoxydable suivant leurs caractéristiques pédogénétiques, c'est-à-dire en suivant les limites des horizons naturels. Celles-ci ont été déterminées en fonction de la couleur, de la texture, de la structure et de la composition minéralogique et organique des différentes couches observées lors de la description du sol. Chaque prélèvement est réalisé sur la longueur totale de l'horizon excepté pour les horizons profonds. La profondeur de chaque prélèvement a en effet été limitée par les niveaux très indurés rencontrés dans cet environnement aride, rendant difficile l'échantillonnage. Les échantillons provenant des différents horizons ont ensuite été stockés dans des sacs en PET hermétiquement fermés.

II.4.2.b. Les poussières de sol

L'échantillonnage des poussières a été effectué en deux fois : une première mission en Avril 2008 où toutes les poussières d'Oruro ont été récoltées par Priscia Oliva, Jean-Louis Duprey et Ludivine Guislain, et une deuxième en Novembre 2009 où David Point et Jean-Louis Duprey ont échantillonné la zone localisée autour de la fonderie de Vinto (district D3V). Dans le but de réaliser des bilans d'exposition des enfants, les échantillons ont autant que possible été prélevés sur des terrains de football, des parcs ou des terrains de jeu d'enfants (Figure 19).

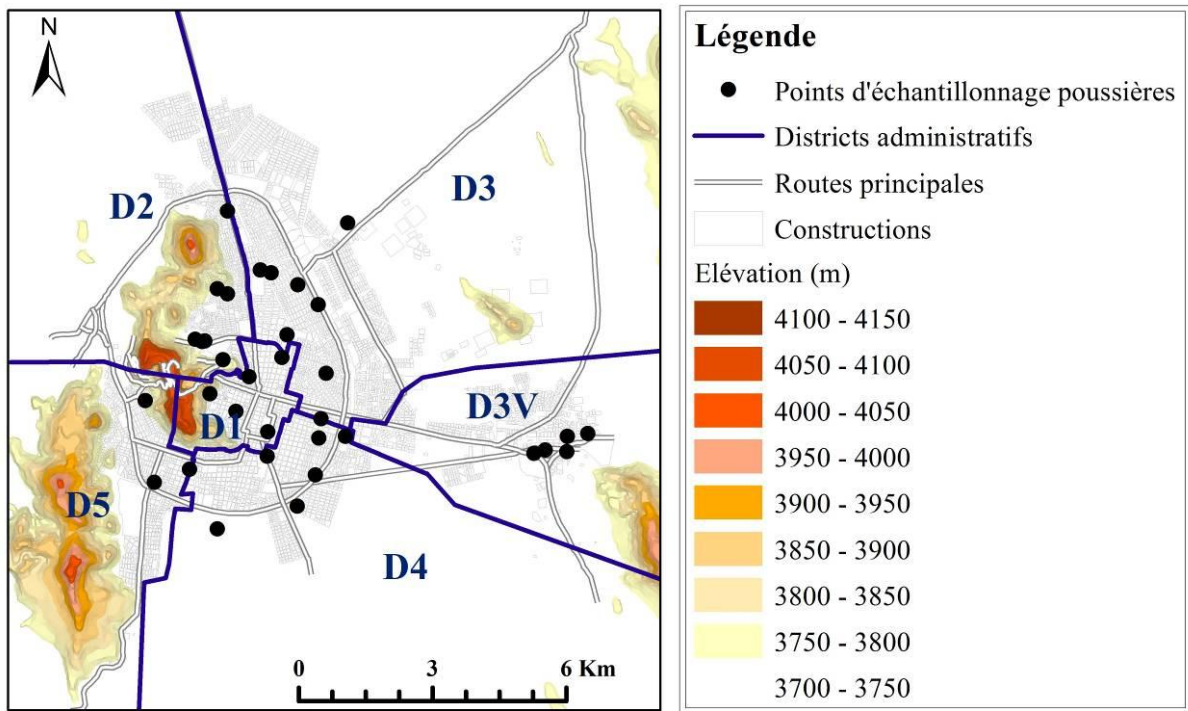


Figure 19: Carte d'échantillonnage des poussières de sol

Les poussières ont été ramassées à l'aide d'une spatule en acier inoxydable et conditionnées dans des sacs en PET hermétiquement fermés. A chaque station, un échantillon composite (mélange de plusieurs points d'une surface homogène) a été prélevé au niveau des cages de but sur les terrains de foot, et dans la zone de jeu pour les parcs d'enfants (Figure 20).



Figure 20: Exemple de lieux de prélèvements de poussières. A gauche sur un terrain de football, à droite sur un parc d'enfant.

II.4.3. Séparations granulométriques des poussières

Cinq échantillons de poussières de sol ont été rééchantillonnés par Jean-Louis Duprey et Sylvaine Goix en Octobre 2010 dans l'objectif d'étudier la distribution des ETM dans les différentes fractions granulométriques des poussières (Figure 21).

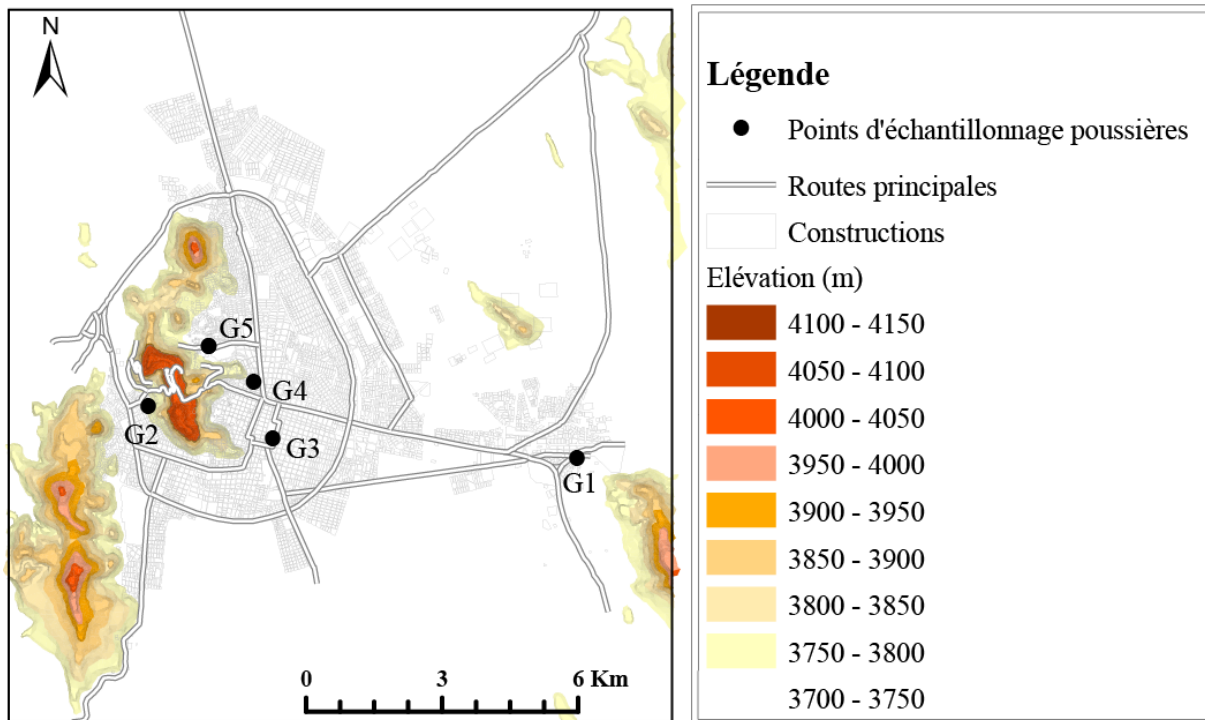


Figure 21: Carte d'échantillonnage des poussières de sols en vue de la séparation granulométrique

Les échantillons ont été sélectionnés par rapport aux résultats d'analyse de l'ensemble des poussières de sols. Des concentrations fortes en ETM étaient requises afin d'avoir des concentrations suffisantes pour être détectées lors des analyses et l'intérêt résidait dans le prélèvement d'échantillons près de diverses sources de contamination.

Les fractions ont été séparées en accord avec les fractions granulométriques considérées dans le référentiel français (texture des sols de l'Aisne) :

- fraction sables grossiers (2000 μm - 200 μm)
- fraction sables fins (200 μm - 50 μm)
- fraction limons grossiers (50 μm - 20 μm)
- fraction limons fins (20 μm - 2 μm)
- fraction argiles (< 2 μm)

Les échantillons ont tout d'abord été tamisés à sec à 2 mm sur un tamis en nylon.

Les fractions « sables grossiers » (SG) et « sables fins » (SF) ont été obtenues par tamisage par voie humide suivant le protocole décrit ci-dessous :

- immersion des échantillons dans de l'eau ultrapure durant 1 heure aux ultrasons
- tamisages successifs sur tamis de maille 200 puis 50 μm en nylon avec ajout d'eau ultrapure jusqu'à ce que celle-ci sorte limpide des tamis

Matériel et méthode

- récupération du filtrat dans des bouteilles de 5 L en Polypropylène préalablement lavées dans un bain de HNO₃ 10% et rincées 3 fois à l'eau ultrapure
- séchage du refus des tamis et de l'eau de rinçage (ultrapure) des tamis à l'étuve à 50°C avant stockage dans des tubes propres en PET
- centrifugation des filtrats 30 minutes à 10 000 tours par minutes (centrifugeuse Thermo Scientific Servall Wx ultra series) afin d'éliminer l'eau superflue qui est récupérée pour être analysée ultérieurement

Les trois autres fractions ont été obtenues par séparation sur colonne de la matière récupérée par centrifugation suivant la loi de Stokes :

$$v = \frac{2r^2g\Delta(\rho)}{9\eta}$$

Où v est la vitesse limite de chute en m/s, r le rayon de la sphère en m, g l'accélération en m/s², $\Delta(\rho)$ la différence des masses volumiques de la particule et du solide en kg/m³ et η la viscosité du fluide en Pa.s. Cette loi permet donc de connaître le temps de chute d'une particule sur une certaine distance en fonction de son diamètre. Le protocole utilisé pour séparer les particules inférieures à 20 µm, puis à 2 µm est décrit ci-dessous :

- introduction de l'échantillon dans une colonne avec de l'eau ultrapure
- agitation manuelle de l'échantillon puis chronométrage du temps de sédimentation calculé grâce à la loi de Stokes
- siphonage à l'aide d'un tuyau en PET et d'une seringue propre de la solution située au dessus de la hauteur décidée pour le calcul du temps de chute et récupération de cette solution dans une bouteille de 5 L propre
- répétition de l'opération jusqu'à obtention d'un liquide limpide à la fin du temps de sédimentation
- séchage de la fraction sédimentée à 50°C à l'étuve
- répétition de l'opération avec la solution récupérée lors de la sédimentation des limons grossiers pour l'obtention des limons fins
- centrifugation de la solution siphonnée pour séparer la fraction argileuse du lessivat
- séchage de la fraction argileuse à 50°C à l'étuve

Le lessivat (l'eau récupérée lors des différentes étapes et centrifugée pour être séparée des fractions) a été analysé (anions, majeurs et trace) afin de déterminer les pertes subies par solubilisation de phases minérales. L'efficacité de la séparation a été vérifiée en comparant la

Matériel et méthode

masse d'échantillon introduite dans le processus de séparation à la masse totale d'échantillon récupérée dans chaque fraction.

II.4.4. Analyses chimiques

II.4.4.a. Protocoles de digestion

Par attaque acide

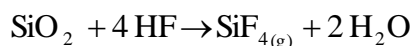
Le protocole de digestion proposé par l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) pour la digestion des sols par microonde (USEPA 1996) décrit ci-dessous a été utilisé.

- tamisage à 2 mm de l'échantillon et broyage fin dans un mortier en agate
- pesée de 200 mg d'échantillon dans les réacteurs en Teflon
- ajout de 9 mL de HNO₃ bidistillé (15N), 3 mL de HF suprapur (20N) et 2 mL de HCl bidistillé (8N)
- augmentation de la température du microonde jusqu'à 180°C en 5,5 minutes
- maintien de la température durant 9,5 minutes
- refroidissement à température ambiante en 5 minutes
- évaporation dans un Evapoclean™ à 70°C pendant 3 jours
- reprise dans HNO₃ 10% trace HF (0,05%) afin d'éviter la précipitation de Sn

Chaque passage au microonde a été effectué sur 12 liners, comprenant 1 blanc, 1 matériel de référence (SRM 2709a, IAEA405 et LKSD3 pour l'ensemble des sols et des poussières et SRM 2711a pour les fractions granulométriques réanalysées ultérieurement) et 10 échantillons.

Par fusion alcaline

La détermination de la silice est impossible à partir des solutions de digestion par attaque alcaline du protocole de l'USEPA. En effet, de l'HF est utilisé dans ce dernier pour détruire les silicates. La silice et le fluor contenus dans l'échantillon forment alors de l'acide silicifluorhydrique suivant la réaction :



L'évaporation de la solution se faisant à 70°C, le SiF₄ est éliminé de l'échantillon. Il faut donc recourir à une technique particulière de digestion pour extraire la silice totale.

La fusion alcaline a été employée suivant la norme AFNOR (NF ISO 14869-2) décrite ci-dessous pour la détermination de la silice totale dans les sols :

Matériel et méthode

- tamisage à 2 mm de l'échantillon et broyage fin dans un mortier en agate
- mélange de 100 mg d'échantillon avec 600 mg d'un fondant Spectroflux[®] de méta/tétra borates de lithium dans un creuset en platine
- chauffage à 1000°C dans un Fluxer BIS! de Claisse[®] jusqu'à formation d'une « bille de verre » de fusion
- dissolution de la bille obtenue dans un pilulier propre avec 150 mL de HNO₃ 10% à l'aide d'ultrasons

La fusion alcaline a été réalisée sur tous les échantillons de sols et de poussières, ainsi que sur 5 réplicats du matériel de référence « San Joaquin Soil » NIST SRM 2709a.

II.4.4.b. Analyse multiélémentaire

L'analyse des éléments trace et majeurs a été réalisée sur la solution obtenue par attaque acide. Une quantité connue d'In et de Re a été ajoutée pour que la solution soit dopée à 15 ppb de ces deux standards internes. Les échantillons ont été analysés par le Q-ICP-MS *Agilent technologies 7500ce* du GET. Les résultats des analyses des matériaux de référence et des limites de détection sont reportés en Table B2 de l'Annexe 19 pour l'ensemble des sols et des poussières et en Annexe 10 pour les fractions granulométriques réanalysées ultérieurement.

II.4.4.c. Analyse de la silice

La silice a été analysée par ICP-OES à partir des digestions par fusion alcaline. Afin de s'affranchir des effets de matrice qui peuvent être induits par la forte présence de méta/tétra borates de lithium, la gamme étalon a été réalisée dans les blancs de fusion autant dilués que les échantillons. En utilisant cette technique, il était inutile de retrancher les blancs à la fin puisqu'ils étaient déjà « compris » dans l'étalonnage. Les écarts entre les valeurs mesurées (n=5) et certifiées étaient en moyenne de $5,0 \pm 2,1\%$ pour la silice totale. Fe et l'Al ont également été mesurés lors de cette analyse, présentant des écarts respectifs de $5,1 \pm 5,0\%$ et $1,3 \pm 2,3\%$. Les concentrations en Fe et Al obtenues par ce moyen ont été préférées à celles obtenues par analyse Q-ICP-MS au vu de leur écart aux valeurs certifiées plus satisfaisant lors de l'analyse ICP-OES.

II.4.4.d. Autres analyses

Les pH H₂O et KCl ont été mesurés au LCA (Laboratorio de Calidad Ambiental) à La Paz. Le sol non broyé mais tamisé à 2 mm a été plongé dans le liquide (H₂O ultrapure ou KCl

Matériel et méthode

1N) dans un rapport volumique sol:liquide de 1:2,5. La solution obtenue a été agitée deux heures avant de procéder à la mesure.

L'humidité a été mesurée au LCA à La Paz. Les échantillons tamisés à 2 mm ont été pesés puis déposés dans une étuve à 105,5°C durant 24h. Une nouvelle pesée a permis de déterminer par différence la masse d'eau qui s'était évaporée durant le traitement et qui correspondait à l'humidité du sol.

La composition granulométrique des sols a été mesurée par sédimentométrie au LAMA (LABoratoire des Moyens Analytiques) à Cayenne. La méthode utilisée sur les sols tamisés à 2 mm était celle de la pipette Robinson, basée sur la loi de Stokes qui régit la vitesse de chute des particules dans un liquide en fonction de leur diamètre. Cette analyse a permis de connaître les pourcentages massiques de chaque fraction granulométrique : argile (0-2 μm), limons fins (2-20 μm), limons grossiers (20-50 μm), sables fins (50-200 μm) et sables grossiers (200-2000 μm).

La conductivité a été mesurée au GET à Toulouse sur les sols de la première mission uniquement. L'échantillon a été mis en solution durant 24h dans de l'eau ultrapure (rapport sol/solution 1 :5) puis sa conductivité a été mesurée à l'aide d'un conductimètre.

L'azote total a été mesuré au LCA à La Paz par la méthode Kjeldahl qui mesure l'azote organique et l'azote ammoniacal. L'échantillon a été minéralisé (catalyse avec acide sulfurique) afin de transformer l'azote organique en ammoniac. L'ammoniac de l'échantillon a alors été distillé puis mélangé à de l'acide borique qui retient l'ammoniac sous forme acide. Un titrage acido-basique à l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique a alors été réalisé à l'aide d'indicateurs colorés.

Le carbone et le soufre total ont été analysés au GET par Analyseur C/S, *Horiba Jobin Yvon Emia-320V*. L'échantillon a été introduit dans un four où il a subi une combustion à 850°C sous flux d'oxygène. Le carbone et le soufre oxydés produits ont été mesurés par spectrométrie infrarouge avec une précision respective de 5% et 15%.

Les bases échangeables (Ca, K, Mg et Na) et la CEC ont été mesurées au LCA par la méthode à l'acétate d'ammonium à pH 7 et la CEC par la méthode à l'acétate d'ammonium, avec rinçage à l'éthanol et percolation au KNO_3 . Nous exploiterons avec prudence ces résultats au vu de la somme des bases échangeables parfois beaucoup plus élevée que la CEC (Annexe 16).

II.4.5. La microscopie électronique à balayage

Les minéraux accessoires porteurs d'ETM ont été étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope JSM 6360LV couplé à un détecteur XFlash[®] 5010 et au logiciel ESPRIT. Les particules ont été analysées sur le même principe que pour les aérosols (partie **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) en réglant le contraste sur les oxydes de Fe. Cette fois, le détecteur a permis de procéder de manière automatique. Les spectres EDS des particules analysées ont ensuite été analysés manuellement un à un.

II.4.6. La diffraction des rayons X

La caractérisation des phases minérales par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un goniomètre G 3000 INEL équipé d'une diode Si(Li) et d'une anticathode en cuivre (K α) de longueur d'onde $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$. Les échantillons finement broyés ont été analysés d'un angle 2θ allant de 2° à 120° avec un pas de $0,02^\circ$. Les angles de diffraction (θ) ont été convertis en distances inter-réticulaires (d) par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Les poussières et les sols ont été analysés sous forme de poudre non orientée. Les sols de la première mission ont également été analysés en lames orientées sur les grands angles afin d'aider à l'identification des argiles.

Les diffractogrammes obtenus ont été très difficilement interprétables du fait de la prépondérance du quartz, dont l'intensité des pics masquait les pics des autres minéraux, ainsi que de l'omniprésence de nombreux minéraux constitutifs des sols.

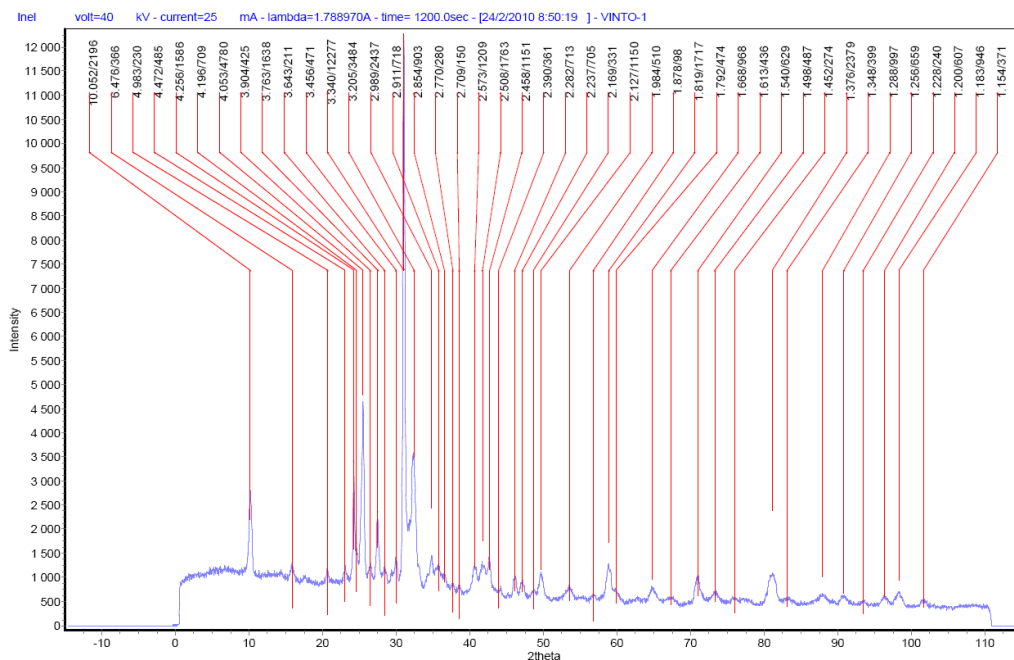


Figure 22: Exemple de diffractogramme de Rayons X obtenu (échantillon de poussière DV1)

Matériel et méthode

Sur certains échantillons, des analyses supplémentaires sont réalisées sur la fraction fine (lame orientée) après saturation à l'éthylène-glycol ou sur lame chauffée à 550 °C afin d'identifier les principales argiles minéralogiques présentes dans l'échantillon.

II.4.7. Calcul de l'apport anthropique d'ETM

L'écart à la concentration naturelle théorique des horizons de surface a été calculé à partir des rapports élémentaires à un élément invariant et à un compartiment de référence (Tableau 30).

Al est un élément invariant dans les sols, ce qui en fait un élément fréquemment utilisé pour calculer les facteurs d'enrichissement (Chester et al. 2000; Gidhagen et al. 2002; Kim et al. 2003). Ainsi, le rapport d'un élément sur l'Al dans un horizon devrait être égal au même rapport dans le compartiment de référence s'il n'y a pas d'apport ou de perte de l'élément considéré :

$$\left(\frac{[X]}{[Al]}\right)_{ref} = \left(\frac{[X]}{[Al]}\right)_{nat} \quad \text{s'il n'y a pas d'apport anthropique}$$

Le compartiment de référence (ref) est différent pour chaque sol, il s'agit ici de l'horizon le plus profond échantillonné sur chaque profil. Selon la profondeur de l'échantillonnage, celui-ci est plus ou moins pertinent comme compartiment de référence. Le naturel (nat) étant la concentration mesurée (mes) moins la concentration anthropique (ant), on obtient :

$$\left(\frac{[X]}{[Al]}\right)_{nat} = \left(\frac{[X]_{mes} - [X]_{ant}}{[Al]_{mes}}\right)$$

La concentration en ETM $[X]_{ant}$ amenée par une activité polluante peut donc être exprimée sous la forme :

$$[X]_{ant} = \left(\left(\frac{[X]}{[Al]}\right)_{mes} - \left(\frac{[X]}{[Al]}\right)_{ref} \right) \times [Al]_{mes}$$

II.4.8. Mesure de bioaccessibilité

La bioaccessibilité est mesurée sur les différentes fractions granulométriques des échantillons G1 et G5 (à part la fraction des sables grossiers qui est trop hétérogène) ainsi que sur les poussières totales tamisées à 2 mm.

II.4.8.a. Protocole

Matériel et méthode

Le protocole qui a été utilisé est basé sur la procédure inter laboratoire UBM pour mesurer la bioaccessibilité de As, Cd et Pb dans les sols établit par (Wragg et al. 2009). Il est réalisé sur l'échantillon non broyé afin de ne pas affecter la bioaccessibilité naturelle des poussières. Pour chaque échantillon, le protocole est réalisé sur 3 réplicats.

La digestion se divisait en deux parties :

- phase estomac (PE) intégrant une digestion dans de la salive et du fluide gastrique
- phase estomac + intestin (PE+I) comprenant une digestion supplémentaire dans du fluide duodénal et de la bile

Les compositions de chacun des fluides (salive, jus gastrique, jus duodénal et bile) synthétisés sont données dans le Tableau 5:

Tableau 5 : Composition des fluides utilisés en g/L

		Salive	Jus gastrique	Jus duodénal	Bile
	Produit	[g/L]			
Inorganique	KCl	1,792	1,649	1,129	0,753
	NaH ₂ PO ₄	1,776	0,533		
	KSCN	0,4			
	Na ₂ SO ₄	1,14			
	NaCl	0,596	5,504	14,024	10,518
	NaOH	0,144			
	CaC ₂		0,799		
	NH ₄ Cl		0,612		
	HCl		6,2	0,1	0,1
	NaHCO ₃			11,214	11,57
	MgCL ₂			0,1	
KH ₂ PO ₄			0,16		
Organique	Urée	0,4	0,17	0,2	0,5
	acide glucoronique		0,04		
	glucose		1,3		
	hydrochloride glucoseamine		0,66		
	Amylase	0,145			
	Mucine	0,05	3		
	Acide urique	0,015			
	Albumine		1	1	1,8
	Pepsine		1		
	Pancréatine			3	
	Lipase			0,5	
	CaCl ₂			0,2	0,222
	Bile				6

La maîtrise du pH des solutions est très importante. Il a en effet été montré que le contrôle du pH augmentait la reproductibilité des expériences (Wragg et al. 2011). Ceux-ci ont donc été vérifiés sur les fluides préalablement chauffés à 37°C avant le début de l'expérience selon les pH indiqués dans le Tableau 6 :

Matériel et méthode

Tableau 6: pH théoriques des fluides et compositions volumiques des tests de pH pour les phases PE (estomac) et PE+I (estomac + intestin)

Fluide	Volume pour phase PE (ml)	Volume pour phase PE+I (ml)	pH
Salive	1	1	6,5±0,5
Jus gastrique	1,5	1,5	0,95±0,05
Jus duodenal		3	7,4±0,2
Bile		1	8±0,2
Total phase PE initiale			1,3±0,1
Total phase PE après incubation			1,2-1,7
Total phase PE + I initiale			6,3±0,5
Total phase PE + I après incubation			6,3±0,5

Des ajustements ont été effectués à l'aide de NaOH 1M ou HCl 37% si nécessaire.

Une fois les solutions préparées et le pH mesuré, le protocole pour chaque échantillon était le suivant :

- ajout de 9 ml de salive à 2 aliquots de 0,6 g, l'un étiqueté phase PE et l'autre PE+I
- agitation manuelle durant 5-15 minutes
- ajout de 13,5 ml de fluide gastrique dans chaque flacon
- incubation avec rotation 1 heure à 37°C
- vérification du pH qui devait à ce stade être compris entre 1,2 et 1,7
- centrifugation de la phase PE (3000g) et conditionnement du surnageant pour l'analyse (tubes en PET hermétiquement fermés conservés au réfrigérateur)
- ajout de 27 mL de fluide dudodéal et 9 mL de bile à la phase PE+I et agitation manuelle
- ajustement du pH à 6,3 +/- 0,5 en ajoutant HCl 37% ou NaOH 1 ou 10M
- incubation de la solution durant 4 heures à 37°C avec rotation
- vérification du pH qui devait à ce stade être de 6,3 +/- 0,5
- centrifugation de la phase PE+I (3000g) et conditionnement du surnageant pour l'analyse (acidification des échantillons à l'aide de HNO₃ bidistillé et stockage dans des tubes en PET hermétiquement fermés conservés au réfrigérateur)

Du fait de précipitations observées malgré l'acidification et le stockage au frais, les échantillons de la phase PE+I n'ont pas pu être analysés.

II.4.8.b. Analyse multiélémentaire par ICP-MS

Les échantillons de la phase PE ont été analysés au laboratoire Géoscience Montpellier par un ICP-MS *Agilent technologies 7700x*. La calibration interne a été effectuée par ajout intégré de Bi et In, méthode qui s'est révélée inadéquate du fait de la contamination des échantillons en ces éléments. Une fois vérifiée l'absence d'effets significatifs de matrice du fait de la grande dilution effectuée, la calibration externe a été adoptée. Trois blancs ayant subi l'intégralité du protocole UBM de digestion ont été analysés (Annexe 11). La qualité de l'analyse et de la digestion est vérifiée par le passage de 3 réplicats pour chaque échantillon.

II.5. Protocoles généraux à tous les compartiments

II.5.1. Protocoles de lavage en salle blanche

II.5.1.a. Consommables en plastique

Tous les consommables en plastique de type PP, PE etc... sont à usage unique (embouts de pipette, piluliers, porte filtres). Les consommables neufs sont plongés 24 h dans un premier bain de HCl 1N synthétisé à partir d'HCl commercial à 37% et d'eau osmosée et déionisée à l'aide d'un purificateur milliQ®. Ils sont ensuite rincés trois fois à l'eau ultrapure avant d'être plongés dans un bain d'eau ultrapure de 24 h. Les consommables sont ensuite mis à sécher 24 h sous une hotte à flux laminaire et finalement conditionnés dans un sachet hermétiquement clos avant utilisation ultérieure.

II.5.1.b. Réacteurs en téflon

Les réacteurs utilisés sont tous de type Savillex® en PFA ou PTFE. Ils sont réutilisables d'une attaque à l'autre à condition d'effectuer le lavage suivant entre chaque utilisation. S'il s'agit d'une réutilisation, le protocole débute par un rinçage à l'eau puis à l'acétone pour enlever le maximum de marques et de dépôts à l'intérieur et à l'extérieur du réacteur dus à l'attaque précédente. Un premier bain de 12 h à 120°C est réalisé à l'aide d'Extran® dilué à 5%. Ensuite, les réacteurs sont remplis au tiers avec un mélange d'eau régale effectué à partir de HNO₃ et d'HCl commercial et chauffés à 120°C durant 12 h. Un troisième lavage est effectué à l'aide d'un mélange HF/H₂O en proportion 1:1 est effectué à 120°C pendant 12 h. Enfin, un dernier bain d'eau ultrapure est réalisé à 120°C également. Ces quatre étapes de lavages sont toutes suivies de trois rinçages à l'eau ultrapure. Une fois le lavage terminé, les réacteurs sont mis à sécher 12h sous une hotte à flux laminaire puis conditionnés dans du film plastique avant utilisation.

II.5.2. Détection et correction des contaminations en standard interne dans les échantillons analysés à l'ICP-MS

II.5.2.a. Détection de la présence d'In après passage à l'ICP-MS avec standardisation InRe

Afin d'éviter les effets de matrice récurrents lors de l'analyse en calibration externe, les analyses ICP-MS sont réalisées avec ajout d'un standard interne (méthode de calibration interne). Suivant les laboratoires, ces standards peuvent être entre autre In, Re, Sc, ou encore Bi. Au GET, les standards sont In et Re. L'In sert généralement à la correction en elle-même, alors que Re est utilisé pour vérifier la correction. Mais si les échantillons sont contaminés en un ou plusieurs des standards internes utilisés, la correction est erronée.

Concrètement, cela entraîne donc une concentration élémentaire calculée par rapport à l'In beaucoup plus basse que celle calculée par rapport au Re ou en calibration externe. A titre d'exemple, le Tableau 7 montre les concentrations en Ni dans quelques échantillons d'aérosols analysés, calculées par les trois méthodes.

Tableau 7: Concentrations en Ni calculées par calibration externe et interne (In et Re) dans une série d'analyse d'aérosols

CALCULS DE CONCENTRATION	E11-43	E11-31	E11-32	E11-33	E11-35	E11-37	E11-38	E11-42
par rapport à l'In	4,220	8,782	18,893	25,217	3,988	6,212	2,188	1,924
par rapport au Re	4,235	8,779	18,854	30,027	4,292	6,866	2,235	3,050
en calibration externe	4,435	9,162	19,914	31,440	4,494	7,253	2,508	3,178

Les trois concentrations obtenues sont cohérentes pour les échantillons E11-43, E11-31, E11-32, E11-35, E11-37, et E11-38. On observe par contre une sous évaluation des résultats calculés par rapport à l'In pour les échantillons E11-33 et E11-42. Ces deux échantillons sont donc susceptibles de contenir de l'In.

II.5.2.b. Correction proposée

La méthode de correction impose de déterminer la concentration naturelle en In présente avant le dopage de l'échantillon.

Tous les échantillons analysés à l'ICP-MS sont dopés avec des solutions d'InRe préparées à partir d'une même solution mère. Les ratios In/Re doivent théoriquement être les mêmes pour tous les échantillons. Le rapport des nombres de coups comptabilisés par l'ICP-MS en In et en Re est donc sensé être constant. Ce rapport théorique In/Re est mesuré dans les blancs, non contaminés en In (Tableau 8).

Tableau 8: Rapports In/Re dans un blanc (InRe39) et dans une série d'aérosols dopés avec la même solution d'InRe.

Sample:	INRE39	E11-43	E11-31	E11-32	E11-33	E11-35	E11-37	E11-38	E11-42
In / 115 [#3]	73115,5	94870,21	95774,26	94953,59	106788,4	94086,85	100536,4	91981,06	145471,6
Re / 187 [#3]	32927,52	44146,58	42499,88	43249,14	43077,48	42101,64	44183,85	41331,62	44001,21
rapport intensité In/Re	2,22049823	2,1489821	2,25351836	2,19550238	2,47898438	2,23475499	2,27541059	2,22544047	3,30608181

Un ratio théorique d'In/Re de 2,22 est calculé dans le blanc. Les échantillons qui avaient des concentrations calculées grâce à l'In cohérentes montrent un ratio compris entre 2,15 et 2,28, soit moins de 3% de différence avec le ratio théorique. Pour les échantillons E11-33 et E11-42, les ratios sont respectivement de 2,47 et 3,30, soit une différence par rapport au ratio théorique de 11 et 48% respectivement.

La Figure 23 représente le ratio In/Re de l'ensemble de la série analysée dans l'ordre de passage des échantillons.

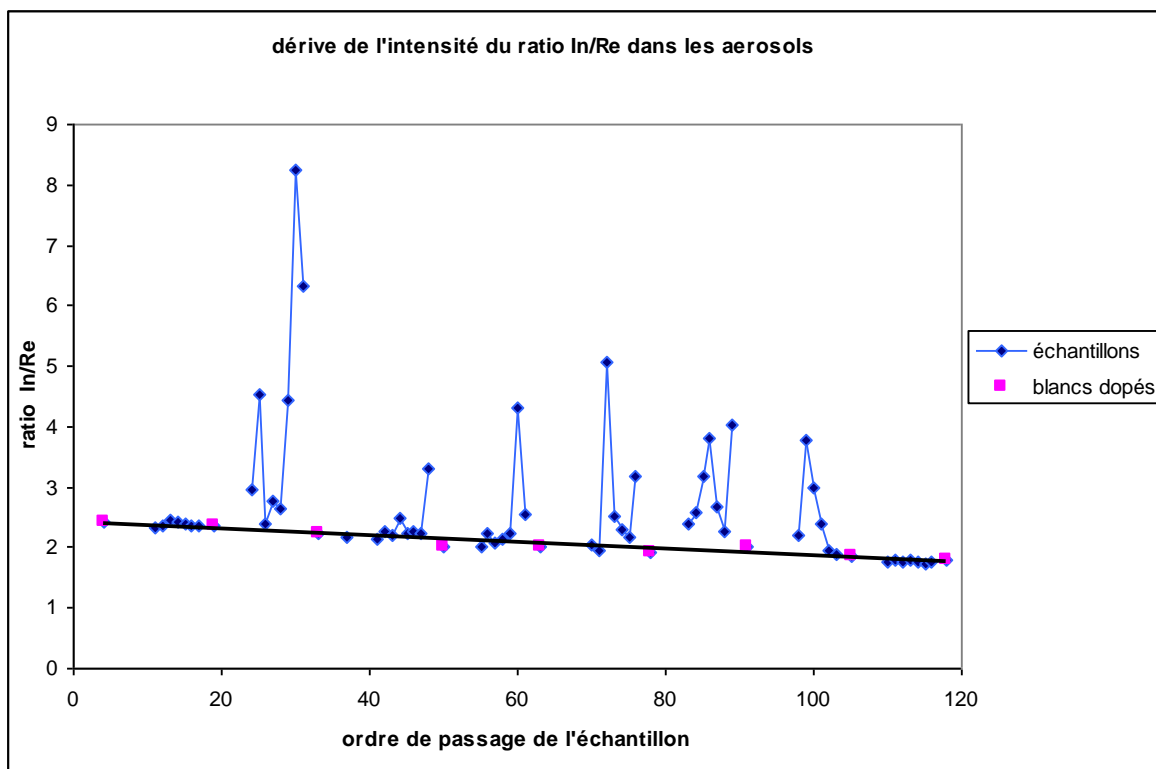


Figure 23: Mesure de l'intensité de ratio In/Re (nombre de coups par minute) lors de l'analyse d'aérosols par ICP-MS

Il est ici possible d'observer très facilement les échantillons présentant des ratios anormalement élevés.

Il suffit ensuite de calculer le nombre de coups théorique d'In ($cps_{th}(In)$) qui auraient du être comptés par l'ICP à partir du ratio théorique ($r_{th}(In/Re)$) et du nombre de coups comptés en Re ($cps_r(Re)$) :

$$cps_{th}(In) = r_{th}(In/Re) * cps_r(Re)$$

Matériel et méthode

Il faut ensuite soustraire cette valeur théorique aux nombres de coups correspondant à l'In comptés réellement dans l'échantillon ($cps_r(\text{In})$) pour obtenir le nombre de coups correspondant à la concentration initiale en In de l'échantillon ($cps_i(\text{In})$) :

$$cps_i(\text{In}) = cps_r(\text{In}) - cps_{th}(\text{In})$$

Une fois que $cps_i(\text{In})$ est calculé pour tous les échantillons, la concentration correspondante est calculée, permettant de connaître alors la concentration initiale en In présente dans les échantillons.

Pour rectifier les calculs, la quantité d'In initialement présente est rajoutée à la quantité d'In ajoutée pour le dopage et les calculs de concentrations multiélémentaires sont réalisés à partir de cette concentration « réelle » calculée.

II.5.3. Traitement des données post-analytique

Une fois les concentrations mesurées obtenues, un traitement post analytique est nécessaire. Celui-ci consiste à :

- vérifier que la valeur mesurée est supérieure à la limite de détection (trois fois l'écart-type des blancs)
- retrancher la moyenne des blancs à la valeur mesurée et vérifier que le blanc contribue pour moins de 20 % à la valeur finale obtenue
- vérifier la justesse de l'analyse au moyen de matériaux de référence. Le rendement R est calculé suivant la formule suivante :

$$R = [] \text{ mesurée} / [] \text{ certifiée}$$

Le rendement est considéré comme correct à $100 \pm 15\%$

Un certain nombre d'éléments ne sont pas certifiés dans les matériaux de référence utilisés. Si l'ensemble des éléments certifiés présentent un rendement correct, alors les éléments non certifiés sont également utilisés pour nos interprétations.

II.5.4. Analyses statistiques

Une grande attention a été portée sur les analyses statistiques des données obtenues. L'aide apportée par l'ouvrage intitulé « Statistical Data Explained » (Reimann et al. 2008) a été inestimable.

II.5.4.a. Définitions

Un certain nombre de paramètres statistiques sont utilisés dans cette étude pour décrire les différents jeux de données.

Matériel et méthode

- **La moyenne**, de son vrai nom « moyenne arithmétique », est la somme de toutes les valeurs x divisée par le nombre de valeurs n .

$$\text{Moyenne} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Elle est utilisée comme une estimation de la valeur centrale.

- **La médiane** divise la distribution en deux parts égales. Le jeu de donnée est classé de la valeur la plus basse à la valeur la plus haute, et la valeur centrale est la médiane. Il y a donc autant de valeurs supérieures que de valeurs inférieures à la médiane dans le jeu de données.

Il s'agit d'une autre manière d'estimer la valeur centrale de la distribution, qui n'est pas sensible aux valeurs extrêmes.

- **L'écart-type** est noté SD (Standard deviation en anglais). Il s'agit de la dispersion moyenne des données autour de la moyenne \bar{x}

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

- **L'erreur standard** est l'écart-type divisé par la racine carrée du nombre d'échantillon

$$\text{Erreur standard} = \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

Il s'agit d'une autre manière de mesurer la dispersion qui tient compte de la taille de l'échantillon.

- **Le coefficient de variation** (CV) correspond au rapport entre l'écart-type et la moyenne

$$CV = \frac{SD}{\bar{x}}$$

Il s'agit d'une mesure de la dispersion des données qui est indépendante de l'ordre de grandeur ou de l'unité des données. CV s'exprime en pourcentages.

- **Le coefficient d'asymétrie** mesure la symétrie des données. Il est de zéro pour une distribution symétrique, négatif si la distribution est asymétrique vers la gauche et positif si la distribution est asymétrique vers la droite. Il est donc un indicateur de la présence de valeurs extrêmes.
- **Les valeurs extrêmes** sont des valeurs qui dévient de la majorité des autres données.

Matériel et méthode

Différentes méthodes existent pour les discriminer du reste des données. Nous utilisons dans ce travail celle de (Tukey 1977), basée sur la méthode robuste de la boîte à moustache. Celle-ci se sert des quartiles. Le **premier quartile** (Q1) correspond à la valeur séparant les 25% de données inférieures du reste des données et le **troisième quartile** (Q3) correspond à la valeur séparant les 25% de données supérieures du reste des données. L'**écart interquartile** (IQ) correspond à $Q3 - Q1$. Les valeurs extrêmes sont définies comme étant :

$$\text{Valeur extrême supérieure} = Q3 + 1,5 * (Q3 - Q1)$$

$$\text{Valeur extrême inférieure} = Q1 - 1,5 * (Q3 - Q1)$$

II.5.4.b. Tests statistiques

Un certain nombre de tests statistiques ont été réalisés à l'aide du logiciel JMP 10 (SAS) dans ce travail. Le choix du test dépend de la vérification des hypothèses nécessaires à l'application du test.

Tout d'abord, il faut décider si l'emploi d'un **test statistique paramétrique** est acceptable. Un test paramétrique implique que les données sont issues d'une distribution paramétrée, c'est à dire qui peut être décrite par un certain nombre de paramètres (comme la moyenne, la variance, l'écart-type ou la médiane...). Ce sont ces paramètres qui servent à établir les équations des tests paramétriques. La plupart du temps, ceci doit se traduire par un mode de distribution normal, des données indépendantes les unes des autres et les variances des différents groupes à comparer doivent être égales. Dans le cas où ces assumptions de départ ne sont pas réunies, il convient d'utiliser des **tests statistiques non paramétriques**. Ceux-ci ne font aucune hypothèse sur la distribution sous-jacente des données. Les valeurs numériques des échantillons du jeu de données sont transformées en rang au sein de la distribution. Les assumptions de base sont uniquement que les données soient indépendantes les unes des autres et que la distribution soit continue.

Dans notre étude, les distributions étant le plus souvent non normales, des tests non paramétriques sont appliqués. Il convient alors de choisir l'hypothèse de départ, qui sera basée sur la valeur centrale médiane dans les tests non paramétriques. Ainsi, si l'on compare par exemple les concentrations en Sb dans les PM_{10} et les $PM_{2,5}$ dans le district D3V, on utilisera un test de Wilcoxon dont l'hypothèse nulle (H_0) est : *la médiane des concentrations en Sb dans le district D3V est la même pour les PM_{10} et les $PM_{2,5}$* . L'hypothèse alternative sera que ces médianes sont différentes. Le résultat du test est commenté d'après la *p-value*, qui est la probabilité de rejeter l'hypothèse H_0 alors que celle-ci est vraie. Ainsi, si la *p-value* de ce test

Matériel et méthode

est inférieure à 5 % ($p < 0,05$), l'hypothèse H_0 est considérée comme fausse, et l'on pourra dire que statistiquement, les médianes des concentrations en Sb dans le district D3V sont différentes pour les PM_{10} et les $PM_{2,5}$. Lorsque l'on veut comparer plus de deux groupes, on utilise une variante du test de Wilcoxon, le test de Kruskal-Wallis, qui teste si les valeurs centrales des groupes sont égales.

II.5.4.c. Analyse en Composantes Principales et Analyse Factorielle

L'analyse en composante principale (ACP) sert à réduire les dimensions du jeu de données, c'est-à-dire le nombre de variables. L'ACP va permettre de réduire un certain nombre de variables en un même nombre de composantes principales qui expliquent un maximum de la variance des échantillons.

Les pré-requis pour pouvoir réaliser une ACP sont i) d'avoir une distribution normale des variables et ii) d'avoir des variables qui présentent un même ordre de grandeur et des variances similaires.

Pour satisfaire ces conditions, le plus courant est de réaliser une transformation logarithmique des données qui permet généralement d'obtenir une distribution normale. Il est parfois nécessaire d'enlever des valeurs extrêmes pour obtenir une distribution normale. Vu le faible nombre d'échantillons dont nous disposons pour chaque ACP (autour de 40) et l'importance que peuvent avoir les valeurs extrêmes, nous serons amenés à réaliser une analyse de sensibilité. Ceci consiste à réaliser plusieurs ACP sur le même jeu de données, en respectant tous les pré-requis tout d'abord, puis en rajoutant les valeurs extrêmes afin de vérifier que l'on obtient bien des résultats similaires.

Une fois la distribution normale obtenue, il est important de standardiser les données afin qu'elles aient le même ordre de grandeur. Nous utilisons pour cela la technique du z-score. Celui-ci consiste à centrer les données autour de zéro et à les réduire autour de l'erreur associée.

$$z - \text{score} = \frac{x - \bar{x}}{SD}$$

Une fois que toutes les variables sont centrées autour de zéro, elles ont toutes le même poids dans la réduction des données. Ceci évite la sur représentation des éléments majeurs dans les premières composantes principales.

Les ACP sont réalisées à l'aide du logiciel JMP de la société SAS. Le nombre de composantes principales représentatives du jeu de données est choisit en fonction de la

Matériel et méthode

variance qu'elles expliquent. Une valeur seuil de 90 % de la variance est retenue, correspondant généralement à entre 2 et 4 composantes principales. L'AF permet ensuite d'améliorer l'interprétation des données en effectuant une rotation des composantes. Nous utilisons la méthode VARIMAX (Kaiser 1958) qui est la plus communément utilisée. La rotation des composantes permet que les variables soient mieux discriminées sur les différentes composantes. Les composantes sont alors appelées facteurs. Les données qui sont utilisées dans ce travail sont les scores de chaque variable dans chaque facteur, et les scores de chaque échantillon pour chacun des facteurs retenus. La spatialisation de ces données permet de discriminer plus facilement l'origine environnementale de ces facteurs, qui sont assimilés à des sources.

II.5.4.d.Problèmes de représentativité des échantillons

Il est généralement admis qu'une population est statistiquement représentative si elle contient au moins 30 échantillons choisis de manière aléatoire. Il est toutefois possible d'analyser de manière rigoureuse des populations de moins de 30 ($N \geq 6$) échantillons en utilisant des tests statistiques non paramétriques (Reimann et al. 2008).

Toutefois, dans cette étude, un certain nombre d'analyses ont été réalisées sur de petits groupes de populations ($N \geq 5$), notamment concernant l'étude des aérosols district par district. Les résultats des tests non paramétriques utilisés dans ce cas précis sont donc à considérer prudemment.

De même, lors des ACP, le nombre de variables p utilisables est fonction du nombre d'échantillons n . Il est conseillé de ne pas dépasser $n > 8p$ (Reimann et al. 2008). C'est pourquoi les résultats de l'ACP sur le jeu de données complet des aérosols sont uniquement un préalable aux ACP réduites réalisées par la suite (chapitre III.2.3.d).

II.5.4.e.Cartographie des données

La cartographie des données est réalisée à l'aide du logiciel de système d'information géographique (SIG) ArcGIS 10 (ESRI). Les fonds de carte (relief, routes principales, zones de construction, délimitations des districts, réseau hydrographique, etc...) proviennent d'une compilation de données de l'INE (Instituto Nacional de Estadística), de la mairie d'Oruro, et des résultats de l'équipe de sciences sociales du projet ToxBol. Les données environnementales de cette étude sont spatialisées grâce aux coordonnées géographiques relevées par GPS à chaque point d'échantillonnage.

Plusieurs types de cartes ont été réalisés selon les méthodologies suivantes :

- **Cartes de concentrations brutes** (exemple: Figure 39). Celles-ci sont réalisées en choisissant l'option "symboles proportionnels" dans la symbologie des quantités. Les cercles présentent un diamètre proportionnel à la valeur du point. Dans la légende sont affichés les cercles de référence permettant de visualiser l'ordre de grandeur des valeurs d'après le diamètre des cercles. Lorsque plusieurs cartes sont comparées, le diamètre correspondant à la valeur minimale du jeu de donnée est ajustée pour que les cercles de référence soient les mêmes pour l'ensemble des cartes.
- **Cartes d'interpolation spatiale** (exemple: Figure 36): ces cartes ne peuvent être réalisées que sur des données dont le mode de distribution est normal. C'est pourquoi la plupart des cartes d'interpolation spatiale de cette étude sont réalisées sur les données log-transformées et/ou normalisées. La méthode d'interpolation utilisée est celle de l'inverse de la distance (IDW). Les paramètres du modèle (modèle de semivariogramme, nombre d'échantillons voisins à inclure, etc...) sont ajustés afin que la validation croisée soit la meilleure possible. Celle-ci consiste à comparer les valeurs mesurées de la base de données avec les valeurs prédites. Des paramètres statistiques (erreur moyenne, erreur quadratique moyenne et erreur standard moyenne) ainsi que l'alignement permettent alors de comparer les différentes interpolations afin de choisir celle offrant la meilleure validation croisée. Dix classes de valeurs sont ensuite créées pour la représentation graphique de l'interpolation suivant des intervalles géométriques. Ces derniers assurent un même nombre approximatif d'échantillons par classe, ainsi que des intervalles relativement constants entre les classes.

Chapitre III. Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

III.1. Compartiment aquatique

III.1.1. Introduction

Les activités minières contribuent depuis longtemps à la contamination en ETM des eaux de surfaces comme des eaux souterraines. Ainsi, la formation des drainages miniers acides (DMA) à partir de l'oxydation de sulfures tels que la pyrite libère les métaux dissous dans l'environnement et acidifient les eaux par la formation d'acide sulfurique (Stumm and Morgan 1981; Banks et al. 1997). La circulation de ces eaux acides et contaminées a conduit à bien des désastres écologiques, comme celui du Rio Tinto en Espagne qui contamine le golfe de Cadix dont l'une des premières activités est la pêche (Hudson-Edwards et al. 1999; Elbaz-Poulichet et al. 2001; Cánovas et al. 2008) ou encore celui du Riou Mort près de Decazeville, qui induit une pollution en Cd de l'estuaire de la Gironde et une contamination des huîtres à plus de 400 km de distance (Elbaz-Poulichet et al. 1987; Boutier et al. 2000; Baudrimont et al. 2005).

La Bolivie est loin d'être épargnée par les contaminations liées aux DMA. Ainsi, les eaux de drainage du Cerro Rico de Potosi affectent les plaines d'inondations avoisinantes (Kossoff et al. 2012), les sédiments et les eaux de surfaces (Hudson-Edwards et al. 2001; Smolders et al. 2004). De la même manière, les eaux de surface des environs de La Paz sont soumises aux contaminations d'anciennes activités minières (Aranguren 2008; Salvarredy-Aranguren et al. 2008). L'impact des DMA de la zone située entre Oruro et Potosi sur la diversité des communautés de macroinvertébrés dans le lac Poopo a également été démontré (Van Damme et al. 2008).

Les DMA de San José ont été étudiées par le passé, montrant de très fortes concentrations en ETM dans des eaux très acides (Swedish Geological AB 1997; Banks et al. 2002) typiques des exploitations de sulfures métalliques. Il a par ailleurs été montré que les DMA n'affectent pas l'aquifère principal du réseau d'eau potable d'Oruro situé au Nord de la

ville mais sont susceptible de contaminer les nappes d'eau souterraines situées près de la mine (Swedish Geological AB 1997; Banks et al. 2002).

Dans cette partie, nous nous intéressons à deux aspects du compartiment aquatique : les **eaux de consommation** et les **eaux de surface**. Les teneurs en ETM dans les eaux de consommation sont tout d'abord **comparées aux normes de qualité environnementale en vigueur** afin de vérifier l'innocuité du réseau d'eau potable. Les concentrations en ETM dans les DMA le long de leur trajet jusqu'au lac Uru-Uru sont également comparées aux normes concernant les ETM dans les eaux de surface. Une **modélisation des phases minérales susceptibles de précipiter** est réalisée en chaque point de prélèvement afin de caractériser cette source possible de contamination des sols situés à proximité du canal.

III.1.2. Les eaux de consommation

Les résultats complets des analyses physicochimiques des eaux de consommation prélevées en Février 2007 sont présentés en Annexe 12. Toutes ces concentrations sont données à titre indicatif, le prélèvement n'étant pas basé sur un suivi régulier mais sur une mission ponctuelle.

III.1.2.a. Concentrations en éléments potentiellement toxiques

Tous les éléments ne bénéficient pas d'une recommandation de l'OMS. Néanmoins, un certain nombre des éléments exploités à Oruro (As, Cd, Pb, Sb et Zn) font l'objet d'une valeur guide (WHO 2004). Toutes les recommandations disponibles sont listées dans le Tableau 9 au côté des données moyennes de tous les échantillons, de ceux d'Oruro, et de ceux de Vinto (Figure 24).

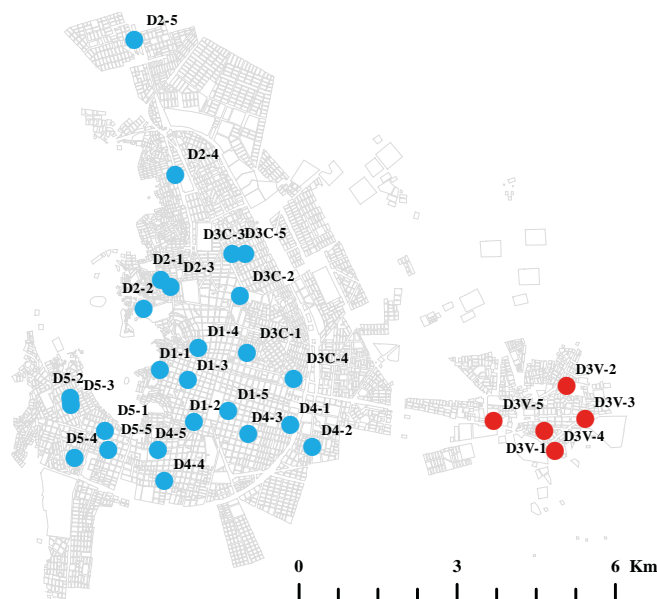


Figure 24: Echantillons d'eau de consommation prélevés à Oruro (en bleu) et à Vinto (en rouge)

Tableau 9: Normes de qualité environnementale des eaux de consommation (OMS) et moyennes±erreur standard des concentrations élémentaires en µg/L dans tous les échantillons d'eau de consommation, dans ceux d'Oruro et dans ceux de Vinto

	Al	Cr	Mn	Ni	Cu	As	Mo	Cd	Sb	Ba	Pb	U
Norme OMS	200	50	400	70	2000	10	70	3	20	700	10	15
Moyenne total (n=30)	2,9 ±0,7	1,0 ±0,1	1,3 ±0,3	0,5 ±0,2	4,8 ±0,8	3,2 ±0,5	0,7 ±0,1	0,029 ±0,006	4,5± 2	82 ±2	0,4 ±0,1	5,8 ±0,3
Maximum	19,6	1,6	6,4	6,9	21,7	12,9	1,8	0,14	49,3	100	3,2	8,0
Moyenne Oruro (n=25)	1,6 ±0,2	1,15 ±0,05	0,8 ±0,2	0,5 ±0,3	5,0 ±0,9	2,21 ±0,08	0,54 ±0,01	0,023 ±0,004	0,47 ±0,03	86±1	0,4 ±0,1	6,4 ±0,1
Maximum	5,1	1,6	3,9	6,9	21,7	3,1	0,6	0,10	1,2	98,6	3,2	8,0
Moyenne Vinto (n=5)	9,3 ±3,1	0,23 ±0,04	3,6 ±1,0	0,30 ±0,02	3,8 ±1,4	8,2 ±2,0	1,3 ±0,3	0,06 ±0,02	25±7	62±10	0,4 ±0,1	3,2 ±0,7
Maximum	19,6	0,3	6,4	0,4	8,1	12,9	1,8	0,14	49,3	99,6	0,8	4,5

Aucun des échantillons prélevés dans l'agglomération même d'Oruro ne dépasse les normes de qualité environnementale des eaux de consommation de l'OMS. Par contre, celles-ci sont dépassées pour As et Sb dans certains des échantillons prélevés à Vinto. Pour ces deux éléments (ainsi que pour le Cd), les concentrations relevées à Vinto sont très largement supérieures à celles d'Oruro. Les résultats détaillés des concentrations en ETM dans les échantillons prélevés à Vinto sont donnés dans le Tableau 10.

Tableau 10: Concentrations en ETM en µg/L, pH et conductivité dans chacun des échantillons d'eau de consommation prélevés à Vinto

	pH	Conductivité (mS/cm)	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb
D3V-1	7,75	0,84	6,15	94,4	12,9	0,006	0,144	<LD	26,5	0,84
D3V-2	7,39	0,70	0,95	16,2	2,8	0,006	0,022	0,01	49,3	0,22
D3V-3	7,65	1,08	2,17	59,9	11,2	0,003	0,074	<LD	20,4	0,45
D3V-4	7,66	1,17	8,12	239,3	10,1	0,002	0,064	<LD	18,0	0,28
D3V-5	7,42	1,65	1,60	24,4	4,0	0,010	0,008	0,02	9,4	0,08

Ces résultats montrent qu'il y a une certaine disparité entre les échantillons, qui semblent par ailleurs tous différents de ceux prélevés à Oruro. Les normes de l'OMS sont très largement dépassées concernant les concentrations en Sb dans l'échantillon D3V-2 tandis que les normes de concentration en As sont légèrement dépassées dans les échantillons D3V-1, D3V-3 et D3V-4. Tous les prélèvements ne semblent donc pas avoir une origine commune.

La spéciation des ETM est approchée via la modélisation géochimique. Celle-ci permet d'obtenir la spéciation des espèces dissoutes d'après les données physicochimiques disponibles. La modélisation est réalisée sur l'ensemble des échantillons, mais les résultats

obtenus varient peu. Le Tableau 11 synthétise les degrés d'oxydation de chaque ETM et les formes chimiques principales sous lesquelles ceux-ci se retrouvent.

Tableau 11: Degré d'oxydation et forme chimique principale des ETM sous forme dissoute dans les eaux de consommation, calculés par modélisation géochimique

Elément	Degré d'oxydation	Forme chimique
Ag	+I	AgCl, Ag ⁺
As	+V	AsO ₃ F ₂ ⁻ , HAsO ₄ ²⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻
Cd	+II	Cd ²⁺ , CdCl ⁺
Pb	+II	Pb ²⁺ , PbOH ⁺
Sb	+III	Sb(OH) ₃
Sn	+IV	Sn(OH) ₄
Zn	+II	Zn ²⁺ , ZnOH ⁺ , ZnPO ₄ ⁻

Les formes chimiques potentiellement prises par les différents ETM des eaux de consommation d'Oruro sont cohérentes avec les données relevées dans la littérature (Annexe 1 à 7). Selon le résultat des modélisations, As est présent sous sa forme la moins toxique (degré d'oxydation +V).

III.1.2.b. Origine des eaux de consommation du district 3V

D'après les informations que nous avons pu obtenir, toutes les eaux échantillonnées dans les districts 1, 2, 3C, 4 et 5 proviennent du même réseau alors que ceux du district 3V ont des origines variées. Les informations obtenues lors de l'échantillonnage sur les origines de chaque échantillon du district 3V sont récapitulées dans le Tableau 12.

Tableau 12: Localisation et origine déclarée par les habitants de l'eau de consommation du district 3V

Echantillon	Localisation	Latitude	Longitude	Origine déclarée
D3V-1	Place principale de Vinto	-17,9786143	-67,05036306	Eau du robinet, réseau de Vinto
D3V-2	Vinto Nord	-17,97089538	-67,04642627	Puit individuel
D3V-3	Vinto Est près de la fonderie	-17,97658004	-67,04305014	Eau de source avec canalisation
D3V-4	Vinto Ouest	-17,98210127	-67,04854046	Eau du robinet, réseau ?
D3V-5	Station service de Vinto, route d'Oruro	-17,97692589	-67,05945396	Eau du robinet, réseau ?

La recherche de l'origine des eaux de consommation peut être réalisée grâce aux terres rares, qui sont d'excellents traceurs de sources (Sholkovitz et al. 1999; Négrel et al. 2000; Sotto Alibo and Nozaki 2004). La normalisation se fait ici par rapport au Post Archean Australian Shale (PAAS) d'après les valeurs données par Taylor et McLennan (1995).

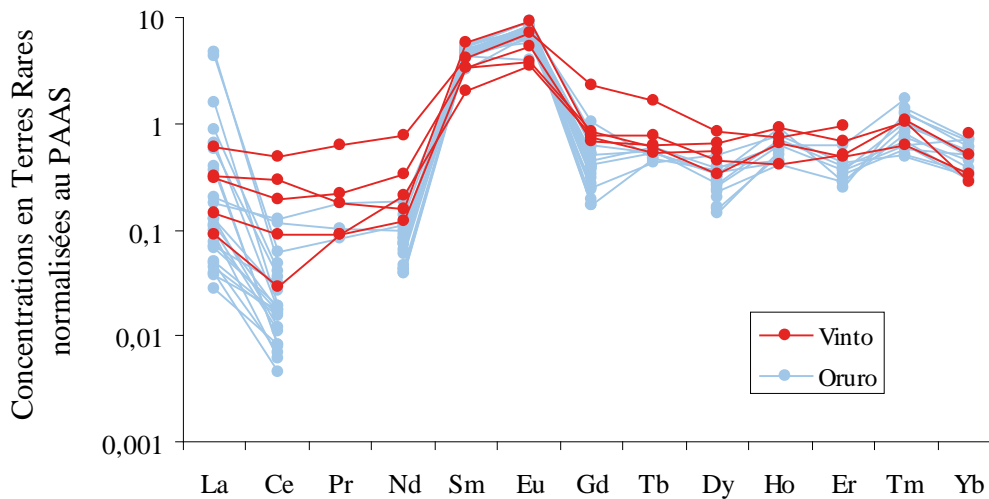


Figure 25: Diagramme des terres rares normalisées au PAAS des eaux de consommation

Sur ce graphique, il apparaît clairement qu'il existe une anomalie négative en Ce pour l'ensemble des échantillons prélevés à Oruro (excepté les échantillons D4-1 et D5-3) et que cette anomalie n'existe peu ou pas dans les échantillons prélevés à Vinto (excepté l'échantillon D3V-5, prélevé au robinet et situé le plus près d'Oruro). Les anomalies négatives en Ce peuvent résulter de plusieurs mécanismes: l'oxydation de Ce^{3+} soluble en Ce^{4+} et la précipitation consécutive en cérianite (Braun et al. 1990), le piégeage du Ce par des oxyhydroxydes de Fer ou de Mn (Michael 1999) ou par les acides humiques (Pourret et al. 2008). D'autre part, les eaux riches en colloïdes organique auraient tendance à limiter ces piégeages, et donc les anomalies négatives (Dia et al. 2000). Au vu des concentrations en Fe et en Mn dissout plus importantes à Vinto qu'à Oruro, l'anomalie en Ce peut être attribuée au piégeage du Ce sur les oxydes. Néanmoins, ceci est en contradiction avec les conclusions de (Aranguren 2008) qui minimisait l'influence de l'adsorption sur les oxydes et oxyhydroxydes de Fe et Mn par rapport à celle du pH (et donc des phénomènes de précipitation/dissolution) sur les anomalies en Ce. Quel que soit le mécanisme en jeu, ces spectres de terres rares confirment que les eaux d'Oruro et au moins 4 des 5 échantillons prélevés à Vinto ont des compositions chimiques différentes, et ne proviennent donc sans doute pas du même aquifère.

III.1.2.c.Conclusion

Ces résultats, ainsi que ceux présentés dans l'Annexe 12, montrent que nous avons prélevé 4 types d'eau :

- le réseau d'Oruro, très homogène sur tous les échantillons, qui ne dépasse aucune norme de qualité environnementale des eaux de consommation de l'OMS concernant les contaminants inorganiques dissous

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

- le réseau d'eau potable de Vinto alimenté par robinet (échantillons D3V-1, D3V-3 et D3V-4), caractérisé par des teneurs en As et en Sb légèrement au dessus des normes de l'OMS
- un puits individuel (D3V-2), qui est 5 fois supérieur la norme de l'OMS en Sb mais présente des concentrations similaires au réseau d'eau d'Oruro en As
- la station service située entre Vinto et Oruro (D3V-5), qui semble alimentée par une eau présentant des concentrations en As et Sb intermédiaire entre celles de Vinto et Oruro mais ne dépassant pas les normes de l'OMS, ainsi que par la conductivité la plus haute de tous les échantillons.

Ces conclusions sont données à titre indicatif, le prélèvement n'étant pas basé sur un suivi régulier mais sur une mission ponctuelle.

III.1.3. Les eaux du continuum mine-lac

Les résultats complets des analyses physicochimiques des eaux du continuum mine-lac sont présentés en Annexe 13.

III.1.3.a. Variation saisonnière des concentrations

L'échantillonnage ayant été réalisé tous les mois durant un an, il est possible d'étudier l'évolution au cours de l'année des paramètres physico-chimiques des eaux du continuum (Figure 26).

Ceux-ci montrent de très fortes variations qui ne semblent pas suivre de logique saisonnière. En effet, des valeurs extrêmes sont remarquées quels que soient les paramètres considérés, mais ne sont pas liées à une période en particulier, et n'entraînent pas forcément de variations sur tous les points. Par exemple, aux stations 2, 3 et 5, le pH est particulièrement bas au mois de mai (respectivement 1.6, 1.7 et 3.8) par rapport au mois d'avril (4.6, 5.9 et 8.6). Par contre, le même mois, pour les stations 1 et 4, le pH du mois de mai (1.3 et 2.9) ne semble pas en discontinuité avec les pH d'avril (1.4 et 3.5).

Les mois de novembre, décembre et janvier, qui concentrent 63% des précipitations de l'année 2007, ne montrent pas plus de variations que les autres mois. L'influence des précipitations, et donc de la saisonnalité, sur la composition des eaux du continuum sur l'année 2007-2008 est donc à priori négligeable.

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

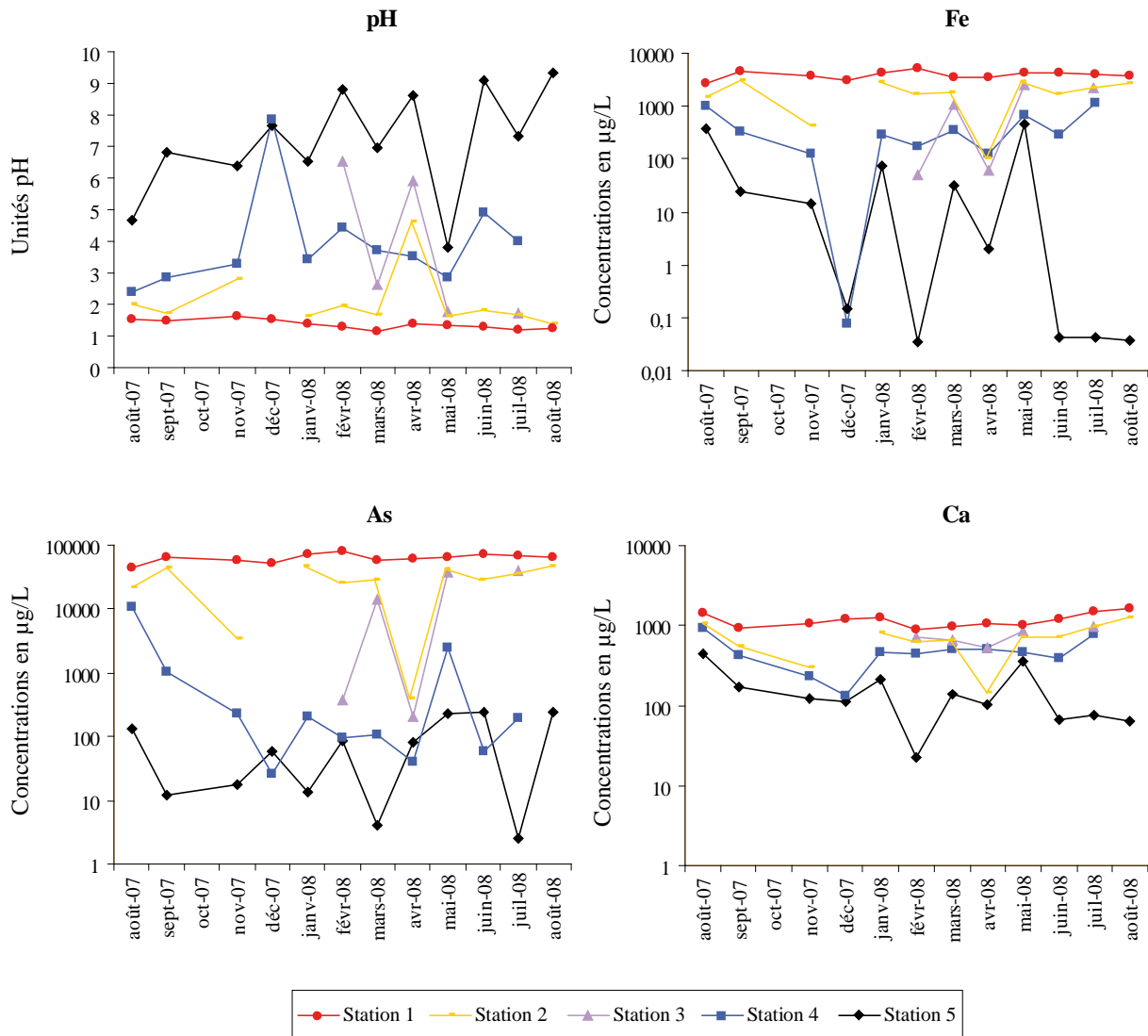


Figure 26: Variation saisonnière du pH et des concentrations (en µg/L) en Fe, Ca et As le long du continuum

III.1.3.b. Variation des concentrations le long du continuum

Les moyennes des concentrations en éléments majeurs, traces, anions et les principaux paramètres physicochimiques par point d'échantillonnage, de la mine de San José (Station 1) jusqu'au lac Uru-Uru (Station 5) sont récapitulées dans le Tableau 13.

La tendance globale est à la diminution des concentrations en solution le long du continuum associée à une diminution de la conductivité et une forte augmentation du pH (~6 unités pH). Ces variations des caractéristiques physicochimiques de l'eau le long de son trajet sont le témoin de différents processus possibles, comme la dilution par des affluents ou des eaux domestiques, les précipitations possibles de phases minérales, les développements bactériens, etc...

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Tableau 13 : Moyennes±erreur standard des concentrations chimiques et des principaux paramètres physico-chimiques des eaux prélevées le long du continuum mine-lac (n=5 pour chaque point) et normes concernant les concentrations chroniques admissibles dans les eaux de surface aux Etats-Unis (USEPA 2009).

Station	1	2	3	4	5	Norme eaux de surface
Distance à la mine (km)	0,1	2,6	3,3	7,3	9,8	
pH	1,27±0,04	2,30±0,58	3,70±1,05	3,70±0,26	7,10±0,90	6,5-9
Cond (mS/cm)	133±14	61±15	59±11	32±3	13±5	
Concentrations en mg/L						
NO ₃	404±79	283±73	104±48	32±6	18±5	
NO ₂	7,7±1,1	4,3±1,2	1,6±0,7	0,2±0,1	0,6±0,2	
PO ₄	138±13	77±20	43±19	1,4±1,1	1,1±1,0	
SO ₄	16710±1064	7988±1995	5212±1276	3295±632	1354±433	
Cl	31532±1665	14538±3320	13467±2268	9095±1088	3062±977	
Na	11821±1362	4477±978	6047±761	5092±401	1842±514	
Mg	739±59	371±87	463±46	266±44	72±30	
Al	1285±133	668±187	400±176	161±62	34±34	0,087
K	339±34	178±36	181±22	134±21	57±14	
Ca	1088±109	622±135	742±75	544±63	138±56	
Mn	21,5±1,6	16,5±2,3	16,7±3,5	13,6±2,1	2,2±1,5	
Fe	4058±284	1737±459	1165±508	496±188	99±90	1
Concentrations en µg/L						
Ti	496±32	274±64	200±55	102±17	33±14	
Cr	638±42	302±81	193±83	45±21	10±7	
Ni	1697±72	808±203	554±218	282±83	65±50	52
Cu	97150±1878 2	35024±1221 7	27826±1354 6	10008±409 1	2072±2042	
Zn	186985±440 4	95405±1762 3	65946±2518 5	27829±980 6	5677±5226	120
As	66894±3639	26451±7031	18279±8561	591±484	79±40	150
Rb	2820±229	1290±285	851±321	416±107	110±67	
Sr	16173±1752	7426±1484	11262±853	7384±769	2181±790	
Ag	2417±517	736±265	728±399	45±21	2,2±2,1	3,2
Cd	5335±389	2501±503	1801±721	724±273	140±137	0,25
Sn	744±281	149±44	82±40	1,3±0,6	0,6±0,03	
Sb	8080±701	2060±618	1374±687	70±50	19±7	
Cs	19209±1965	8137±1739	5000±1988	2245±575	570±418	
Ba	46,0±15,5	51,4±20,1	51,4±15,8	85,1±5,8	47,3±12,9	
W	8,4±2,0	3,2±0,9	1,7±0,7	0,1±0,05	3,2±1,4	
Pb	43101±1037 2	12475±3633	10276±5340	2785±1156	596±593	2,5
Th	30±4	14±4	8±4	0,9±0,6	0,13±0,1	
U	14±1,7	10±2,0	12±2,2	8±2,0	9±3	

Les concentrations moyennes en ETM juste avant que le Rio Tagarete se jette dans les eaux du lac Uru-Uru (station 5) ont été diminuées d'un facteur 20 (Zn) à un facteur 2000 (Ag) depuis la station 1. Malgré la diminution des concentrations en ETM dans le Rio Tagarete avant sa confluence avec le lac, les concentrations en Al, Cd et Zn sont largement au dessus des normes concernant les concentrations chroniques admissibles dans les eaux de surfaces au niveau de la station 5. Les DMA sont donc une source de contamination du lac Uru-Uru,

principale réserve de pêche de la région comme l'avaient suggéré d'autres études (PPO 9612 1996; Tapia et al. 2011).

Les DMA présentent de très fortes concentrations en sulfates, témoins de l'oxydation des sulfures stockés dans les terrils. Les DMA de San José, précédemment étudiés par Banks (2002), ont déjà révélé de très fortes teneurs en Cl (30 000 g/L). Elles ont été attribuées à l'infiltration d'eaux souterraines salines ou légèrement hydrothermales du massif tertiaire d'origine volcanique dans les profondeurs des mines. La présence des nitrates peut quant à elle être expliquée par l'utilisation d'explosifs composés en majorité de composés azotés (comme la nitroglycérine dans les bâtons de dynamite), qui contaminent les eaux souterraines de mine (Marcus 1997).

Le parcours du canal de drainage minier est majoritairement souterrain (canalisation) entre les stations 1 et 2, où il resurgit à l'air libre après avoir traversé la ville d'Ouest en Est. Seuls les quartiers miniers les plus défavorisés situés au pied du terril sont traversés par les DMA à l'air libre (quelques centaines de mètres), des rejets d'eaux usées domestiques permettant sans doute une légère dilution des eaux (Figure 27).

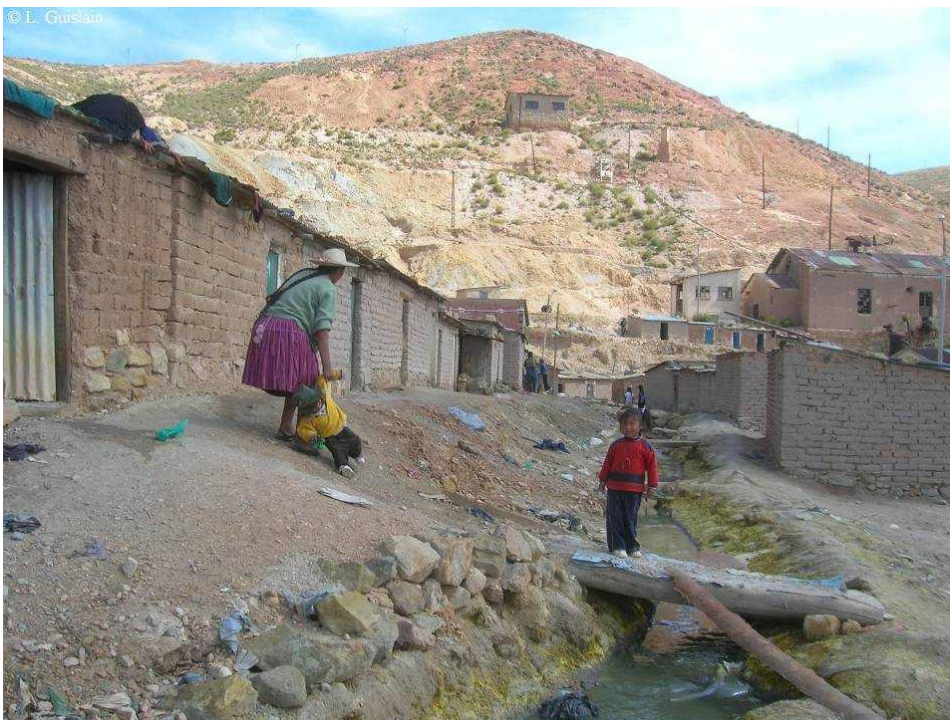


Figure 27: DMA circulant à l'air libre au milieu du quartier minier de San José (photographie : Ludivine Guislain)

L'origine des eaux au niveau de la station 2 est donc essentiellement les DMA, légèrement diluées par des eaux usées domestiques. Les concentrations diminuent de moins de moitié entre les stations 1 et 2 pour la plupart des éléments, et d'un facteur 2 à 3 pour Ag, Cu, Pb, Sb et Sn (Figure 29), ce qui suggère une précipitation de ces ETM entre ces deux

stations. Ceci est en accord avec la très bonne reproductibilité de la chimie des eaux de la station 1. Cette uniformité de la chimie des DMA peut s'expliquer par l'état de saturation vis-à-vis d'un certain nombre de phases minérales. Ceci sera étudié plus en détail dans la partie III.1.3.c.

Un comportement particulier est remarqué entre les stations 2 et 3. En effet, certaines concentrations, notamment en éléments majeurs, ont tendance à très peu diminuer entre ces deux stations séparées de 700 m (Ba, K et Mn), voire à augmenter (Ca, Mg, Na, Sr et U). En amont de la station 2, les eaux circulent soit dans une canalisation, soit directement sur le sol (Figure 27), alors qu'en aval, un fossé a été creusé pour permettre la circulation du canal à travers la ville, l'eau circulant donc sur un substrat différent (Figure 28). Le fait que les éléments présentant une augmentation soient essentiellement des éléments alcalins ou alcalino-terreux corrobore cette hypothèse. En effet, ces éléments sont très souvent présents dans l'environnement sous forme de sels ou de carbonates, qui sont des phases minérales particulièrement solubles dans des eaux acides.



Figure 28: Stations d'échantillonnage 2 (à gauche) et 3 (à droite) lors de la mission de Février 2008 (photographies : Ludivine Guislain)

La reproductibilité des concentrations diminue globalement avec la distance à la mine (représentée par des erreurs standards de plus en plus fortes), témoin de processus divers sur le trajet (dilution, précipitation). Les DMA traversant la partie Est de la ville à ciel ouvert reçoivent une quantité indéfinie d'eaux usées, domestiques, voire industrielles. La sortie de la ville est ensuite ponctuée par l'arrivée d'affluents, tel que le Rio Tagarete, qui participe à la dilution de ces eaux, d'une manière non régulière puisque très dépendante du débit, lui même influencé par la pluviométrie, l'irrigation des zones agricoles, etc...Ceci n'est pas le cas à la station 1 du fait du débit dicté par les rejets de l'activité minière.

L'évolution des concentrations en ETM le long du continuum est représentée par la Figure 29.

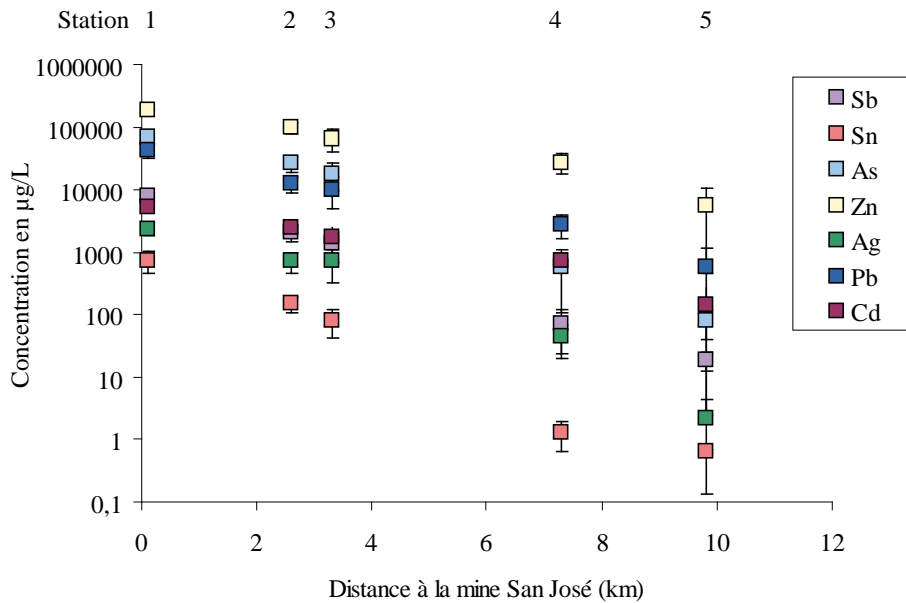


Figure 29 : Concentrations moyennes en ETM dans les eaux échantillonnées le long du continuum mine-lac en fonction de la distance à la source des DMA (mine San José)

Toutes les concentrations en ETM diminuent avec l'augmentation de la distance à la mine. A la sortie de la mine (station 1), les concentrations varient de 187 à 0,7 mg/L dans l'ordre décroissant suivant : Zn>As>Pb>Sb>Cd>Ag>Sn. A la fin du continuum, juste avant le lac Uru-Uru (station 5), les concentrations en ETM atteignent 5,7 à 0,0006 mg/L dans l'ordre suivant : Zn>Pb>Cd>As>Sb>Ag>Sn. Ag, As, Sb et Sn sont les ETM dont les concentrations diminuent le plus le long du continuum (concentrations à la station 5 qui représente 0,1 à 0,2 % de la concentration à la station 1). A moins qu'il n'y ait dilution par une eau contaminée en Cd, Pb et Zn, la dilution n'est donc pas le seul mécanisme de diminution des concentrations. La précipitation de minéraux, la coprecipitation, la complexation ou encore l'adsorption des ETM à la surface de la matière organique ou de minéraux réactifs tels que les oxyhydroxydes de Fe ou Mn sont des explications possibles à ces variations.

III.1.3.c. Précipitations de phases le long du continuum DMA-lac

Revue bibliographique de la composition minéralogique des terrils miniers de la zone polymétallique andine

La caractérisation des terrils miniers est rendue très complexe par leur très forte hétérogénéité et les remaniements constants dont ils font l'objet. En effet, sur un même terril, les couleurs des déchets peuvent varier énormément, témoin de la variation spatiale de sa composition. Les terrils de San José ont fait l'objet de travaux d'encapsulage de mai 2009 à

décembre 2011 (Figure 30 c et d), changeant grandement l'aspect de cette zone qui subissait déjà de grandes variations temporelles avant les travaux (Figure 30 a et b).

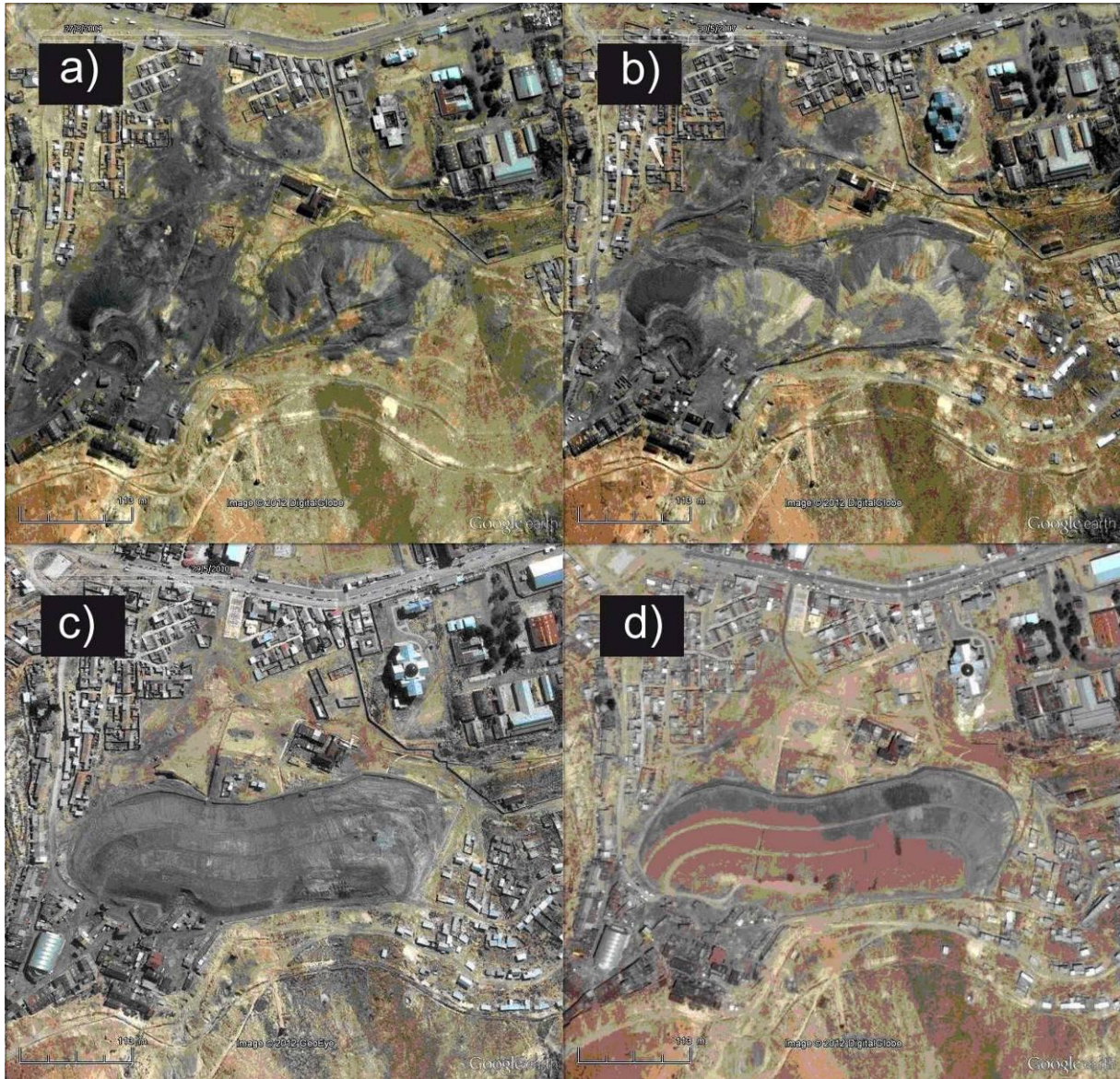


Figure 30: Images satellites du terril minier de San José a) en 2004, b) en 2007, c) en mai 2010, d) en novembre 2010.

Du fait de cette variabilité spatiale et temporelle, et du grand nombre de terrils miniers à Oruro, aucun échantillon n'a été prélevé durant le projet ToxBol. Néanmoins, la littérature offre de nombreuses descriptions minéralogiques de terrils de gisements polymétalliques de la zone andine. Ainsi, ceux du terril d'Itos, dont les déchets sont exploités à ciel ouvert à Oruro, ont déjà été analysés (Moricz et al. 2009), révélant trois types de déchets :

- les déchets bruts, principalement composés de quartz (60-70% ; SiO_2), d'illite (20% ; $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$), de dravite (3-5% ; $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$), et de traces de pyrite (FeS_2), magnesiocopiapite

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

($\text{MgFe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20(\text{H}_2\text{O})$), jarosite ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$), gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), alunite ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$), magnétite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) et cassitérite (SnO_2).

- les déchets traités mécaniquement, principalement composés de quartz (60%), d'illite (25%), de pyrite (5%) et de traces de feldspaths, kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), gypse, magnesiocopiapite, jarosite, anglésite (PbSO_4), alunite, magnétite et cassitérite
- les déchets traités chimiquement par flottation, principalement composés de quartz (45-60%), illite (14-20%), et de quantité variables pouvant aller jusqu'à 10% de dravite, feldspaths, kaolinite, pyrite, gypse, magnesiocopiapite, jarosite, argentojarosite ($\text{AgFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), anglésite et alunite.

Globalement, mis à part les minéraux silicatés, on ne retrouve que des minéraux sulfatés ou sulfurés et qui concernent les ETM Ag, Pb ou Sn.

Une autre étude sur la vallée de Milluni (Aranguren 2008), située plus au Nord de l'altiplano bolivien mais sur des exploitations minières polymétalliques du même type, a déterminé la minéralogie de plusieurs types de déchets miniers :

- terrils « frais », riches en sulfures, composés principalement de minéraux primaires type pyrite, quartz, sphalérite (ZnS) associée à de la chalcopryrite (CuFeS_2), cassitérite et de minéraux secondaires comme la sidérite ($\text{Fe}^{2+}\text{CO}_3$). Des observations par microscopie permettent également de visualiser des arsénopyrites (FeAsS), jarosites, anglésite, produit d'altération de la galène (PbS). De l'étain sous forme métallique, de stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) et de cassitérite est observé, probablement liés à des oxyhydroxydes de fer riches en As, de la chalcopryrite et de la sphalérite. Des amas de sulfates de Pb sont associés à de la pyrite et du soufre natif.
- terrils distants composés principalement de minéraux néoformés secondaires et tertiaires de type rozenite ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) et mélantérite ($\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$), mais aussi de pyrite, diaspore ($\text{AlO}(\text{OH})$) et sphalérite. L'observation microscopique montre des oxyhydroxydes de fer mal cristallisés et des sulfures très altérés.
- terrils lixiviés composés principalement de minéraux primaires type quartz, albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) et pyrite, mais aussi de minéraux primaires (chlorite) et tertiaires (jarosite). L'observation microscopique montre des petits grains de sulfures dans les amas de sulfates et des plaquettes d'oxydes de fer enrichies en As. De la sphalérite et des sulfates de Zn ont été également observés.

La principale information apportée par ces deux études est la complexité des déchets miniers. Au delà des phases minérales pures, de nombreux assemblages minéralogiques existent, liant par exemple l'arsenic aux oxydes de fer, noyant des sulfures au milieu des sulfates. Cette source de contamination est donc très difficile à caractériser et potentiellement à l'origine de nombreuses contaminations. Les phases minérales relevées dans ces deux études ont servi à l'interprétation des diffractogrammes de rayons X des sols et des poussières.

Modélisation géochimique

Des précipitations de phases minérales (efflorescences) ont été observées tout le long du continuum sur les bords du canal Copajira, puis du Rio Tagarete, et ce, jusqu'à la confluence avec le lac Uru-Uru. Ces phases sont potentiellement porteuses d'ETM et sont donc une source de contamination locale possible des compartiments atmosphérique et pédologique. La modélisation par le logiciel PHREEQC Interactive (version 2.18.3) des précipitations le long du continuum permet d'identifier les phases susceptibles de précipiter aux différents points d'échantillonnage. La modélisation est réalisée à partir des données des missions de Février, Mars, Avril et Mai 2008. Les phases susceptibles de précipiter sont celles qui présentent un logarithme de l'indice de saturation compris entre -1 et 2, et ce pour au moins 3 missions sur les 4 modélisées. Les détails des données utilisées en entrée pour la modélisation sont donnés dans la partie II.1.4. Du fait de l'absence de données de Si, les silicates pouvant précipiter sont uniquement mentionnés pour le point « terril » grâce aux valeurs de 20 ppm de Si relevée dans la littérature au niveau des DMA de San José (Banks et al. 2002).

Le Tableau 14 récapitule les phases minérales susceptibles de précipiter le long du trajet des DMA du terril jusqu'au lac. Certains minéraux précipitent pratiquement tout le long du trajet, comme les sulfates de calcium, de baryum, ou les oxyhydroxydes de fer. Les carbonates ne sont susceptibles de précipiter qu'à la fin du trajet, les pH étant trop acides avant la station 5. Les ETM présents dans les phases susceptibles de précipiter sont Ag, Sb, Sn et Pb. Pb est l'élément le plus présent dans les phases minérales modélisées. Essentiellement sous forme de phosphates et de sulfates, on le retrouve également dans les oxyhydroxydes et les chlorures. Sb et Sn n'apparaissent que dans les oxyhydroxydes et Ag uniquement dans les chlorures. Aucune phase minérale porteuse d'As, Cd, Cu, W et Zn ne semble pouvoir précipiter le long du continuum, ce qui est en contradiction avec la conclusion de la partie III.1.3.b. Il est donc probable que d'autres mécanismes tels que l'adsorption à la

surface de minéraux réactifs (oxyhydroxydes de fer ou argiles par exemple) ou la coprécipitation soient impliquées dans les variations de concentrations en ETM.

Tableau 14: Phases minérales susceptibles de précipiter après modélisation des missions de Février, Mars, Avril et Mai avec le logiciel PHREEQC. Les phases minérales porteuses d'ETM sont en gras.

Station	1 (n=4)	2 (n=3)	3 (n=4)	4 (n=4)	5 (n=3)
Silicates	Polymorphes SiO ₂ , nontronite	?	?	?	?
Sulfates	Ba, Ca, Pb , jarosite	Ba, Ca, Pb	Ba, Ca, pH bas : Pb	Ba, Ca, Pb , Th	Ba
Phosphates	Fe, Pb	Pb , Fe	Pb , Fe pH haut : Teres rares	Pb	Pb , Terres rares
Oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes	Fe, Sb	Co/Fe, Fe, Sb	Sn pH bas : Sb pH haut : Al, Th	Al, Ce, Fe, Mn, Pb, Sn, Sb	Al, Fe, Pb, Sb , Sn
Chlorures	Ag	Ag	Pb	-	Pb
Carbonates	-	-	-	-	Ba, Ca, Na/Al

Les résultats des possibles précipitations au niveau de la station 1 sont en accords avec les résultats d'une modélisation antérieure des DMA (Banks et al. 2002). Celle-ci montrait la saturation de sulfates d'Al, Ba, Ca, Pb, Sr, jarosite, d'oxyhydroxydes de Fe et de polymorphes de SiO₂. Les différences perçues peuvent être attribuées aux légères différences des variables entrées dans le modèle malgré des concentrations très proches en éléments chimiques à presque 10 ans d'intervalle. Les phases minérales identifiées comme étant susceptibles de précipiter aideront à l'interprétation des diffractogrammes de rayons X des sols et poussières.

Analyses minéralogiques d'efflorescences

Trois efflorescences prélevées le long du continuum DMA-lac ont été analysées par diffraction des rayons X.



Figure 31: Localisation des lieux de prélèvement des efflorescences "mine", "terril" et "stade"

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

L'efflorescence « mine » est prélevée à l'embouchure de la mine, cet échantillon correspond à des efflorescences dans la zone minière du fait de l'activité météorique. L'efflorescence « terril » est récoltée dans la zone de résurgence des DMA après leur transit dans les terrils. L'efflorescence « stade » est prélevée en bordure de talus, au niveau du terrain de foot le plus près de la mine San José. Cette zone correspond à une résurgence de DMA circulant à l'extérieur du canal de collecte.

Le Tableau 15 récapitule les phases minérales dont les pics sont observés sur les diffractogrammes. Du fait du nombre de phases, certaines raies se recouvrent. Cette liste est donc donnée à titre indicatif, certains minéraux ne pouvant être identifiés si leurs raies principales sont masquées par les raies d'autres minéraux.

Tableau 15: Phases minérales principales et accessoires observées dans les diffractogrammes de rayons X des efflorescences "mine", "terril" et "stade"

	Type de minéraux	Mine	Terrils	Stade
Minéraux dominants	Sulfates	Halotrichite ($\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22(\text{H}_2\text{O})$), Anhydrite (CaSO_4) Kalinite ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$)	Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Anhydrite Rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) Alunite ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$) Halotrichite Kalinite
	Phosphates		Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	
	Nitrates		KNO_3	
Minéraux accessoires	Silicates	Quartz Feldspath	Quartz Dravite	Kaolinite Quartz
	Sulfures	Berthierite (FeSb_2S_4), Geocronite ($\text{Pb}_{14}(\text{Sb}, \text{As})_6\text{S}_{23}$) Galène (PbS) Boulangérite ($\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$) Sphalérite (ZnS) Pyrite (FeS_2) Pyrrhotite (FeS) Andorite ($\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$)	Pyrite Arsenopyrite (FeAsS) Chalcopyrite (CuFeS_2) Sphalérite Boulangérite	
	Sulfates			Quenstedtite ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Barytine (BaSO_4) Jarosite ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$)
	Phosphates			Florencite ($\text{TRAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$)
	Oxydes, hydroxydes, oxyhydroxydes	Goethite ($\text{Fe}(\text{OOH})$) Hématite (Fe_2O_3) Ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) Maghémite (Fe_2O_3)	Hématite Ferrihydrite Maghémite	Hématite Ferrihydrite
	Chlorures	Chlorargyrite (AgCl) Halite (NaCl)	Chlorargyrite	Chlorargyrite Halite Akaganéite ($\text{FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$)
	Carbonates	Calcite (CaCO_3)		Cerussite (PbCO_3)

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Les efflorescences analysées n'ont pas pu être intégralement séparées de la matrice du substrat sur lequel elles ont été prélevées. Ces assemblages minéralogiques présentent donc deux types de phases : les phases résiduelles (matrice du substrat ou des matériaux drainés) et les phases reprécipitées.

Les efflorescences sont globalement dominées par les sulfates de Ca (anhydrite, gypse) de fer et/ou d'aluminium (halotrichite, rozenite, alunogen, kalinite, quenstedtite, jarosite). Ces assemblages sont caractéristiques d'une néoformation à partir de solutions riches en soufre issu de l'oxydation des sulfures (DMA). Ces sulfates sont particulièrement nombreux dans l'efflorescence « stade », la plus loin du point d'émission des DMA. D'autres types de phases apparaissent de manière plus ou moins importante : des phosphates (brushite, florencite), des carbonates dont la nature secondaire peut être pour certains discutables (calcite, cerussite), des oxydes et oxyhydroxydes de fer et des sels (chlorures, barytine).

Les sulfures sont considérées comme des phases minérales primaires (ou « résiduelles »). Celles-ci sont d'autant plus présentes que l'on est proche de la source mine. Au niveau du point « mine », les sulfures sont essentiellement des minéraux de Pb, Sb ou Zn exploités (berthierite, geochronite, boulangérite, sphalérite). Au point « terril », on constate une dominance des sulfures de fer (pyrite, arsénopyrite, chalcopyrite). Ces minéraux, du fait qu'ils ne soient pas exploités, sont présents en grande quantité dans les terrils traversés par les DMA (Aranguren 2008; Moricz et al. 2009).

Enfin, les silicates pourraient correspondre à un mélange de phases minérales résiduelles et néoformées. Si la kaolinite du point « stade » est sans doute issue du substrat du point de prélèvement, le quartz peut lui provenir du sable accumulé dans les aspérités des efflorescences, mais aussi de la précipitation, comme montré par les modélisations géochimiques précédentes.

D'une manière générale, l'analyse des efflorescences confirme la vraisemblance des modélisations géochimiques, avec de nombreux minéraux secondaires communs aux modélisations de précipitations aux points « terril » et « stadium » (chlorargyrite, sulfates de Pb, de Ca, barytine, quartz, etc...) malgré l'absence de nombreux minéraux porteurs d'ETM typiques d'Oruro dans la base de données utilisées (base de données llnl.dat réalisée au Lawrence Livermore National Laboratory).

III.1.4. Conclusion

➤ Cette partie a permis de confirmer l'absence de contamination dans le réseau d'eau potable desservant Oruro (Banks et al. 2002). Néanmoins, l'échantillonnage de

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

l'agglomération de Vinto, qui n'est pas alimentée par le même réseau, a mis en avant la contamination de certaines sources d'eau potable en As et Sb, allant jusqu'à 5 fois la norme de l'OMS concernant les concentrations en Sb dans les eaux de consommation.

➤ Les eaux du continuum DMA-lac Uru-Uru montrent de très fortes concentrations en ETM. Au moment où les DMA se jettent dans le lac Uru-Uru, elles dépassent encore très largement les normes de qualité des eaux de surface en Cd et Pb. Ce lac étant la plus grande réserve de pêche locale, la confluence avec ces eaux contaminées engendre un risque sanitaire.

➤ La modélisation des précipitations le long de ce continuum a mis en évidence la possible précipitation de nombreuses phases porteuses d'ETM, et particulièrement d'Ag, Pb et Sb. L'analyse minéralogique des efflorescences prélevées à proximité des terrils de San José confirme l'existence de ces phases minérales porteuses d'Ag, Pb et Sb. La précipitation de ces phases peut mener à des dépôts le long du canal, et donc à une source de contamination supplémentaire pour l'environnement.

III.2. Compartiment atmosphérique

III.2.1. Introduction

Parce que les aérosols ont une influence sur la santé humaine, spécialement dans les zones urbaines, l'intérêt pour la compréhension de leurs sources et processus de transports a récemment grandit (Spurny 1996; Liu et al. 2009). Des études ont détaillé les effets de l'inhalation d'aérosols sur la santé humaine, qui peut induire des maladies cardiovasculaires, des problèmes respiratoires, des effets neurologiques, ou encore des pathologies cancérigènes ou mutagènes (USEPA 1996; de Vocht et al. 2009).

L'inhalation d'ETM non essentiels, comme As, Cd, Pb ou Sb est connue pour être nocive (Yost 1984; Cross et al. 1997; He and Yang 1999; Denkhaus and Salnikow 2002; Duker et al. 2005; Kampa and Castanas 2008). La taille des particules détermine la pénétration et la rétention des aérosols au sein de l'organisme, les plus fines entraînant des effets plus importants sur l'appareil respiratoire (Schwartz and Neas 2000). La plupart des particules de diamètre supérieur à 10 μm n'atteignent pas les alvéoles et sont retenues dans les voies aérodigestives supérieures et l'arbre trachéobronchique. Au contraire, les particules les plus fines (2-10 μm) atteignent facilement les alvéoles, où elles peuvent être absorbées par le flux sanguin. Le dépôt alvéolaire maximal est atteint pour les particules d'un diamètre inférieur à 0,1 μm (Hinds 1999). L'OMS a défini des normes de qualité de l'air concernant la masse totale de particules ou les concentrations en certains métaux dans les PM_{10} ¹. Pourtant, de récentes études atmosphériques se sont concentrées sur les fractions plus fines telles que les $\text{PM}_{2,5}$ ², reconnues comme ayant un impact majeur sur la santé (Fang et al. 1999; Querol et al. 2000; Artíñano et al. 2003). D'autre part, la spéciation³ des éléments conditionne leur toxicité (toxicocinétique, toxicodynamique) sur l'être humain (Apostoli et al. 2006; Fairbrother et al. 2007). Malgré cela, les législations actuelles sur les ETM dans les aérosols traitent de concentrations totales et ne prennent pas en compte la spéciation chimique de l'élément considéré, alors même que de nombreuses études s'intéressent au problème (Fernández Espinosa et al. 2002; Sammut et al. 2006; Sammut et al. 2008).

¹ PM_{10} : particule atmosphérique de diamètre aérodynamique inférieur à 10 μm

² $\text{PM}_{2,5}$: particule atmosphérique de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 μm

³ Spéciation : Ensemble des espèces chimiques sous lesquelles un élément se présente dans un environnement donné : ses différents états d'oxydation, ses conformations, ses complexes (organiques ou inorganiques) ou ses formes transitoires

Les ETM dans les aérosols peuvent provenir de sources naturelles ou anthropogéniques. Les aérosols d'origine naturelle dérivent principalement de l'érosion éolienne des sols de surface (Borbély-Kiss et al. 2004). Les aérosols d'origine anthropogénique proviennent de diverses activités humaines, telles que la combustion de charbon ou de pétrole, la production de métal (activités d'extraction minière et de fonte), les industries du fer et de l'acier, l'incinération des déchets, les fertilisants agricoles, la production de ciment, ou encore la combustion de bois (Nriagu and Pacyna 1988). Dans ce contexte, de nombreuses études se sont intéressées à la qualité de l'air près de zones de trafic important (Wróbel et al. 2000; Sternbeck et al. 2002) ou dans des régions urbaines (Okuda et al. 2004; Figueiredo et al. 2007). Quelques études se sont concentrées sur l'impact d'activités industrielles telles que l'incinération des déchets (Chang et al. 2000; Hu et al. 2003) ou la fonte de métaux. Ainsi, plusieurs fonderies de Cu ont été étudiées (Romo-Kröger and Llona 1993; Romo-Kröger et al. 1994; Gidhagen et al. 2002; Beavington et al. 2004; Fernández-Camacho et al. 2010), d'Al (Westberg et al. 2001; Kuo et al. 2007), de Pb (Harris 1981; Choël et al. 2006), ou de Fe (Sinha and Banerjee 1997). Par contre, très peu de données ont été publiées sur des environnements complexes mêlant activités d'extraction et de fontes, notamment en contexte polymétallique.

Le compartiment atmosphérique a été ici étudié au travers de deux techniques différentes : la mesure des concentrations élémentaires dans les aérosols et la bioindication au moyen de *Tillandsias Capillaris*. Les deux techniques sont effectuées sur la base d'un échantillonnage couvrant l'aire urbaine et non d'un suivi temporel sur quelques stations, ce qui permet d'avoir une résolution spatiale de la contamination atmosphérique à Oruro.

L'identification des sources de contamination est indispensable à la compréhension des processus globaux régissant les transferts de métaux au sein de la ville. Celle-ci nous servira notamment à **estimer les zones d'influence** des principales sources de contamination (mine et fonderie) dans les différents compartiments, ainsi qu'à **identifier et/ou confirmer des sources de contamination** plus locales.

L'analyse en composante principale (ACP) et l'analyse factorielle (AF) seront utilisées sur les concentrations élémentaires des échantillons d'aérosols et de *Tillandsias*. Ces techniques statistiques sont fréquemment utilisées pour déconvoluer différentes sources de contamination dans les sols (Li et al. 2008; Davis et al. 2009; Sun et al. 2010), les sédiments (DelValls et al. 1998; Terrado et al. 2006), les eaux (Doong et al. 2008; Bhuiyan et al. 2010; Muhammad et al. 2011), les aérosols (Srivastava and Jain 2007; Contini et al. 2010; Lim et al. 2010), les poussières (Anju D.K 2003; Yongming et al. 2006; Meza-Figueroa et al. 2007; Shi

et al. 2008) ou encore les bioindicateurs (Bert 2002; Sucharová and Suchara 2004; Aničić et al. 2009).

Une fois identifiées les sources de contamination et leur zone d'influence, leur concentration moyenne en ETM sera estimée afin de pouvoir réaliser ultérieurement des bilans d'exposition aux ETM.

III.2.2.Sources de dépôts secs atmosphériques

III.2.2.a.L'érosion éolienne des sols

Notion de fond géochimique

Un précédent travail sur les sédiments des lacs avoisinant Oruro (Tapia Zamora 2011) a donné lieu à l'établissement d'un *fond géochimique* et d'une *ligne de base* pour les sédiments du lac Uru-Uru.

Le *fond géochimique* est défini d'après Hawkes and Webb (1962) comme étant l'abondance normale d'un élément dans du matériel rocheux stérile. La *ligne de base*, elle, est le contenu actuel de l'environnement superficiel d'un élément à un moment donné. La ligne de base inclut donc le fond géochimique naturel et la contribution anthropogénique diffuse dans le compartiment considéré.

De nombreux auteurs comparent leur données géochimiques aux valeurs moyennes de la croûte continentale (Taylor and McLennan 1995). Mais l'Altiplano et ses richesses naturelles en veines métalliques imposent un fond naturel aux concentrations en ETM largement plus élevées que dans le reste de la croûte continentale. Cette richesse naturelle est donc ici ce que l'on appellera le *fond géochimique*. Dans le cas particulier d'Oruro, l'exploitation de ces richesses minérales depuis plusieurs siècles a engendré la contamination de l'environnement de surface dans le temps. La *ligne de base* correspond, elle, à l'état actuel global de la contamination en ETM de la surface d'Oruro et de ses environs.

Evaluation du fond géochimique local

Le travail précédent de Tapia Zamora (2011) était basé sur les données de sédiments prélevés à proximité d'Oruro. Le fond géochimique (concentrations des sédiments de fond d'une lagune non contaminée) et la ligne de base des sédiments de la zone d'Oruro (concentration médiane des sédiments de surface de plusieurs lacs et lagunes) obtenus sont récapitulés dans le Tableau 16 et comparés aux valeurs de référence de la croûte continentale (Taylor and McLennan 1995).

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Sur le même principe, un fond géochimique a été estimé pour calculer des facteurs d'enrichissement dans les aérosols à partir de la médiane des concentrations des sols profonds échantillonnés lors du projet ToxBol (Goix et al. 2011). Cette estimation du fond géochimique des sols est réalisée sur la totalité des échantillons profonds, y compris les 2 sols agricoles situés au Nord-est d'Oruro (Tableau 16). Une estimation a été réalisée en les retirant du jeu de donnée, mais les résultats obtenus sont similaires. En effet, le substrat semble être le même pour tous les sols (excepté le sol M, dont l'horizon profond est d'ailleurs le plus concentré en Ag, Pb et Zn), c'est-à-dire les plaines alluviales sédimentaires qui recouvrent la quasi intégralité de ce sous bassin. Le fond géochimique calculé à partir des horizons profonds est donc relativement homogène. Le minimum et le maximum du fond géochimique sont calculés comme dans Tapia Zamora (2011) à partir des premier et troisième quartile des données.

Les horizons de surface prélevés à Oruro présentent une telle variabilité (partie II.4.1.a) qu'il est ici préférable de ne pas proposer de ligne de base. En effet, le faible nombre d'échantillons disponible ne permet pas d'avoir une bonne représentativité au vu de l'hétérogénéité des contaminations de surface.

Tableau 16: Fond géochimique et ligne de base calculés avec les sédiments de la zone d'Oruro (adapté de (Tapia Zamora 2011)) ou les sols profonds et comparés aux concentrations élémentaires dans la croûte continentale (Taylor and McLennan 1995).

Elément	Al	Ti	Ag	As	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	Zn
	%		µg/g							
	(min-max)		(min-max)							
Fond géochimique sédiments				52 (38-72)	0,4 (0,3-0,5)	52 (10-66)	119 (102-149)	12 (10-17)		119 (104-147)
Ligne de base sédiments				56	0,5	57	44	6		120
Fond géochimique sols	8,34 (5,98 - 8,75)	0,35 (2,2 - 4,2)	0,25 (0,21 - 0,57)	25 (21 - 31)	0,23 (0,17 - 0,50)	27 (17 - 33)	27 (24 - 35)	4,3 (3,3 - 4,9)	5,0 (3,4 - 6,1)	88 (76 - 105)
Croûte continentale	8,04	0,3	0,05	1,5	0,098	25	20	0,2	5,5	71

Pour l'ensemble des données disponibles, le fond géochimique calculé avec les horizons profonds de sols est plus bas que celui des sédiments. A part pour Pb et Zn, les éléments sont deux fois moins concentrés dans le fond géochimique des sols que dans celui des sédiments. Les rapports entre éléments exploités sont donc du même ordre de grandeur, comme par exemple As/Cd qui est de 109 dans le fond géochimique des sols et de 130 dans les sédiments. Par rapport aux autres éléments dans le fond géochimique des sols, le Pb est beaucoup plus bas (4,4 fois plus faible que le Pb dans le fond géochimique des sédiments), et le Zn est plus haut (1,4 fois plus faible que dans les sédiments).

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Le fond géochimique des sols présente des concentrations du même ordre de grandeur que celles de la croûte continentale pour les éléments conservatifs Al et Ti, ainsi que pour les ETM Cu, Pb, Sn et Zn. Par contre, le fond géochimique local des sols est 2 à 20 fois plus concentré en ETM Ag, As, Cd et Sb que la croûte continentale, confirmant la richesse naturelle de l'environnement en ces éléments à Oruro.

III.2.2.b.L'érosion éolienne des terrils miniers

Les zones entourant les mines sont le substrat de dépôts de nombreuses particules porteuses d'ETM. Celles-ci proviennent directement des terrils, c'est-à-dire des déchets de l'activité minière entassés par les mineurs à l'air libre, ou des précipitations qui peuvent avoir lieu dans DMA. Tous les minéraux typiques des terrils et des précipitations ont été détaillés dans la partie III.1.3.c.

III.2.2.c.Les émissions des fonderies

Les émissions des fonderies n'ont pas pu être étudiées directement du fait de la difficulté à obtenir des autorisations pour entrer sur les sites industriels. Les seules données de la littérature concernent les émissions déclarées en tonnes/an de la fonderie de Vinto en 1994 (Swedish Geological AB 1997). Ces données donnent une idée des quantités relatives d'As, Pb et Sn les uns par rapport aux autres.

Tableau 17: Emissions en tonnes/an déclarées par la fonderie de Sn de Vinto en 1994 (Swedish Geological AB 1997)

Elément	SO ₂ (g)	Particules	As	Pb	Sn
Emissions en tonnes/an	16100	1560	116	4,3	855

Si ces données sont relativement vieilles, les rapports des ETM entre eux dans les émissions de la période 2007-2011 devaient être peu différents. En effet, le nouveau four Ausmelt, prévu pour remplacer le système de fonte de l'EMV devenu obsolète avec le temps, n'a été inauguré que fin 2011. Les dernières « données » retrouvées dans la littérature sont un compte rendu de l'EMV qui affirme être « en dessous des normes » concernant les émissions de dioxyde de soufre pour l'année 2010 (*La Patria*, 8/09/2011). Ces mesures proviennent d'un auto-monitoring de l'usine. En effet, aucun organisme extérieur ne procède à un contrôle sur les émissions des fonderies boliviennes. Ces chiffres n'ont pas été retrouvés dans leur contexte original et rien dans l'article n'est dit sur les émissions d'ETM.

Si on se fie à ces chiffres, le rapport Sn/As, qui est de 0,17 dans le fond géochimique des sols, devrait être de l'ordre de 7 au niveau des émissions de la fonderie de Vinto. De même, le rapport Pb/As qui est censé être de l'ordre de 1 dans le fond géochimique des sols est beaucoup plus faible dans les émissions déclarées de l'EMV (0,04).

III.2.3. Aérosols

Cette partie a pour objectifs de

- présenter les niveaux des concentrations atmosphériques de 23 éléments (Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, W, Pb et U) à Oruro et de comparer ces valeurs avec des données de la littérature
- discuter de la variabilité spatiale des ETM atmosphériques à l'échelle de la zone urbaine ainsi que de la forme minéralogique/chimique sous laquelle les ETM sont présents dans les aérosols
- proposer une méthodologie d'identification des sources de contamination basée sur les statistiques multivariées et l'analyse spatiale
- estimer l'importance de la contribution anthropogénique à la contamination atmosphérique en ETM par rapport au fond géochimique naturel en utilisant les facteurs d'enrichissement

III.2.3.a. Niveaux de concentration et comparaison avec la littérature

Notre étude, basée sur une répartition spatiale de l'échantillonnage sur une période de 8 mois (Figure 32), diffère de la stratégie de prélèvement utilisée dans la plupart des autres études. Celles-ci se concentrent généralement sur le suivi temporel de quelques points fixes d'échantillonnage (Gao et al. 2002; Fang et al. 2003; Beavington et al. 2004; Kuo et al. 2007) pour mieux contraindre l'influence des conditions météorologiques et/ou des variations d'intensité des sources de contamination.

Le Tableau 18 présente les statistiques descriptives de l'ensemble des échantillons de $PM_{2,5}$ et PM_{10} . Les moyennes obtenues sont comparées avec les quelques normes existantes pour les concentrations élémentaires dans les PM_{10} (WHO 1987; European Council 2004), ainsi qu'à des données de la littérature concernant des zones d'activités minières ou de fonte.

Dans les PM_{10} , 90% des échantillons ($n=44$) dépassent les normes de qualité environnementale de l'OMS en As (6 ng/m^3), avec des valeurs atteignant 200 ng/m^3 . Les concentrations en Cd dépassent la norme (5 ng/m^3) pour $n=4$ échantillons, atteignant des concentrations de 20 ng/m^3 . Les concentrations en Mn et Pb ne dépassent la norme (150 et 500 ng/m^3 respectivement) que dans un échantillon (200 et 1200 ng/m^3 respectivement). Les concentrations en Ni sont systématiquement en dessous de la norme (20 ng/m^3).

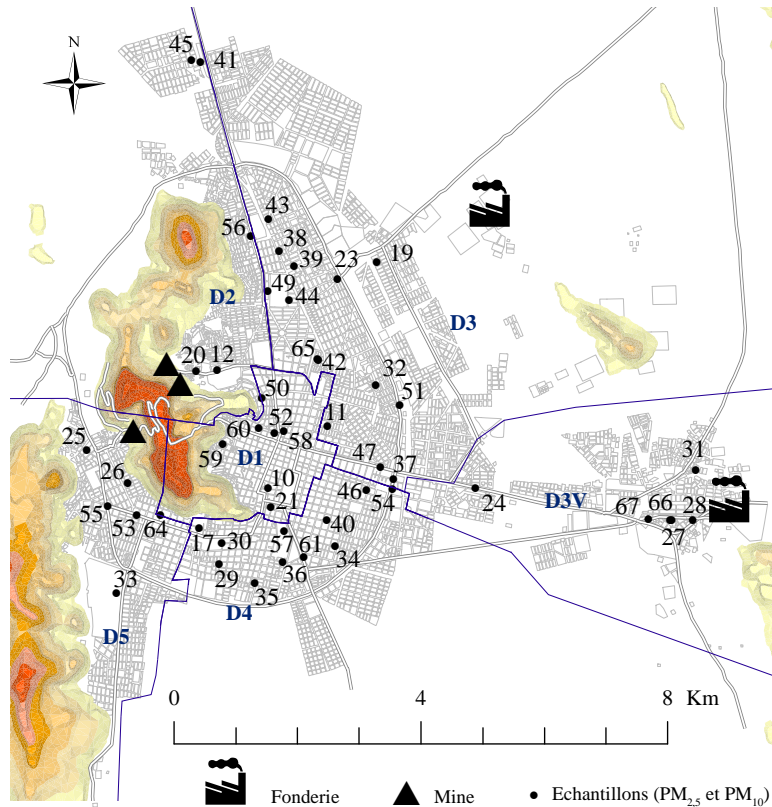


Figure 32: Localisation des points d'échantillonnage des aérosols (PM_{2,5} et PM₁₀)

La variabilité des concentrations est très importante, avec des écart-types sur l'ensemble des données (n=49) du même ordre de grandeur que les moyennes élémentaires pour la plupart des éléments. Les ETM présentent des écarts-types plus importants que les autres éléments, atteignant jusqu'à 290% de la concentration moyenne pour Pb. Cette variabilité peut être expliquée par plusieurs raisons :

- la variation de la quantité de particules déposée sur le filtre. Celle-ci est principalement dépendante de la force du vent le jour du prélèvement, et influe sur l'ensemble des concentrations
- les nombreuses sources potentielles de contamination atmosphérique (terrils, fonderies, industries artisanales) réparties sur la globalité de la ville. Celles-ci sont susceptibles d'influer particulièrement sur les concentrations en ETM

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Tableau 18: Moyennes (écart-type) en ng/m³ des concentrations élémentaires dans les aérosols (PM₁₀ et PM_{2,5}) et comparaisons avec les normes de qualité de l'air et d'autres zones contaminées par l'activité minière

	Normes	Cette étude					Zone de fonte (Cu) ^a				Zone d'activité minière (Fe) et de fonte (As/Cu) ^b	Intérieur d'une mine	
		PM ₁₀	PM ₁₀		PM _{2,5}		Ratio PM _{2,5} / PM ₁₀	PM ₁₀		PM _{2,5}		PM ₁₀	PM _{2,5}
			Moyenne (SD)	Max	Moyenne (SD)	Max	Moyenne (SD)	Moyenne	Max	Moyenne	Max	Moyenne	Moyenne
Na		701 (667)	3412	198 (158)	780	0,33 (0,20)					1652	4299	
Mg		182 (181)	914	35 (49)	319	0,24 (0,20)					410	384	
Al		2268 (2703)	15099	339 (319)	1789	0,12 (0,17)					1426	1512	
K		1750 (2261)	13519	530 (1680)	11602	0,25 (0,18)					649	52282	
Ca		886 (979)	4700	261 (586)	3425	0,25 (0,25)					860	13047	
Cr		4 (3)	19	1,3 (1,5)	8	0,27 (0,22)	2,6	12	0,9	5	7	25	
Mn	150*	32 (33)	208	5 (3)	13	0,18 (0,11)	37	350	4	53	43	3	
Fe		1864 (1840)	10991	199 (166)	851	0,13 (0,09)					1089	861	
Co		1,0 (1,1)	5	0,3 (1)	7	0,14 (0,08)	0,4	2	0,2	1	2		
Ni	20*	2 (3)	17	1,8 (4)	27	0,31 (0,29)	4	30	1,8	7	2	5	
Cu		14 (29)	165	6 (20)	136	0,36 (0,24)	27	113	14	48	74	13	
Zn		83 (109)	590	36 (54)	348	0,43 (0,23)	29	83	27	141	54	362	
As	6**	45 (48)	209	24 (41)	259	0,41 (0,18)	5	22	3	19	31	37	
Rb		4 (7)	42	0,9 (0,8)	5	0,24 (0,17)	1,8	11	0,6	7	2		
Sr		9 (12)	67	3 (10)	65	0,21 (0,20)	6	97	1,3	16	6	3	
Ag		1,0 (1,3)	7	0,3 (0,5)	3	0,34 (0,20)						3	
Cd	5*	2,3 (3,3)	21	1,7 (3,2)	21	0,61 (0,23)	0,3	1	0,3	1,3		13	
Sb		50 (78)	424	29 (44)	210	0,50 (0,23)						32	
Cs		1,6 (1,8)	10	0,3 (0,3)	1,5	0,24 (0,16)	0,05	1	0,01	0,3			
Ba		35 (75)	478	15 (57)	376	0,26 (0,20)	9	53	8	96	16	3	
W		0,5 (0,5)	3	0,13 (0,27)	1,8	0,23 (0,23)	0,03	0	< 0,01	0,1			
Pb	500*	58 (169)	1184	39 (191)	1304	0,34 (0,18)	13	34	10	29	59	18	
U		0,14 (0,13)	0,8	0,02 (0,01)	0,1	0,17 (0,14)	0,17	1	0,05	0,3			

*: (WHO 1987)

** : (European Council 2004)

^a : (Fernández-Camacho et al. 2010)

^b : (Gidhagen et al. 2002)

^c : (Kuo et al. 2007)

Les éléments majeurs

Les éléments majeurs (Ca, Fe, K, Mg, Na) montrent des concentrations moyennes similaires à celles mesurées dans la ville minière de Fe située à 100 km de fonderies chiliennes (Au/Cu) (Gidhagen et al. 2002). Comparés aux concentrations relatives des éléments majeurs dans la croûte continentale supérieure (Taylor and McLennan 1995), les échantillons d'Oruro sont caractérisés par d'importantes concentrations moyennes en Fe et K. Les ratios moyens $PM_{2,5}/PM_{10}$ sont relativement faibles (de 0,12 pour l'Al à 0,33 pour Na), suggérant une très forte contribution des particules de diamètre compris entre 2,5 et 10 μm aux concentrations en éléments majeurs dans les PM_{10} .

Les éléments en trace non exploités

Les éléments en trace non exploités (Cr, Co, Mn, Ni, Rb, Sr and U), présentent les mêmes niveaux moyens de concentration que les échantillons collectés près des fonderies de Cu chiliennes (Gidhagen et al. 2002; Fernández-Camacho et al. 2010). Dans l'étude sur l'intérieur d'une fonderie d'Al, des concentrations très largement supérieures à celles d'Oruro dans les $PM_{2,5}$ sont observées pour Ni et Cr (Kuo et al. 2007). Ces deux éléments sont souvent associés dans des alliages métalliques (comme les aciers inoxydables) fréquemment utilisés dans la construction des infrastructures métalliques. Ba et Cs montrent des concentrations plus élevées à Oruro que dans les trois études comparatives. Ces deux métaux sont souvent liés aux phases minérales potassiques et aux roches ignées acides. Leurs concentrations élevées dans les aérosols peuvent donc être mises en relation avec les fortes teneurs en K observées précédemment.

Tous les éléments traces non exploités sont caractérisés par des ratios $PM_{2,5}/PM_{10}$ d'un ordre de grandeur similaire à ceux des éléments majeurs, c'est-à-dire allant de 0,17 pour U à 0,31 pour le Ni.

Les ETM liés à l'exploitation minière ou aux activités de fonte

Bien que n'étant pas exploités à Oruro, As et Cd sont inclus dans les ETM liés à l'exploitation minière. En effet, Cd est très souvent présent dans les minéralisations de Zn, dont la principale occurrence minérale est la sphalérite (OECD 1996). Les minerais de sphalérite des intrusions magmatiques du dôme San Pedro ont été précédemment analysés, et ont révélé effectivement de fortes concentrations en Cd (Keutsch and Brodtkorb 2008). L'As est quant à lui présent en élément majeur ou trace dans certains minerais de la mine San

José comme l'arsénopyrite, la tétrahédryte ou encore la bismuthinite (Keutsch and Brodtkorb 2008). De plus, le processus de fonte de la fonderie de Sn de Vinto (fourneau à réverbère) est connu pour relarguer d'importantes quantités d'As dans l'atmosphère (Mercado et al. 2009).

As, Cd, Cu, Pb et Zn ont été analysés dans les trois études choisies pour comparaison (Tableau 18). Par contre, Ag, Sb et W ont seulement été analysés dans une de ces études (Kuo et al., 2007 pour Ag et Sb ; Fernandez-Camacho et al., 2010 pour W).

Ag et Cu montrent des concentrations moyennes plus élevées dans les études comparatives qu'à Oruro, au contraire d'As, Cd, Pb, Sb, W and Zn dont les concentrations sont significativement plus élevées dans ce travail. Les plus faibles concentrations en Ag et Cu pourraient être liées à leur très faible niveau d'exploitation à Oruro (moins de 150 t/an).

Les ETM liés à l'activité minière présentent les plus hauts ratios moyens $PM_{2,5}/PM_{10}$ du jeu de données. Ces ratios varient de 0,34 pour Pb et Ag jusqu'à plus de 0,61 pour Cd dans l'ordre croissant suivant : $Ag=Pb < Cu < As < Zn < Sb < Cd$. Ceci montre les très hautes contributions des particules fines aux concentrations des ETM dans les PM_{10} . Cd et Sb présentent des ratios $PM_{2,5}/PM_{10}$ supérieurs à 0,5, suggérant que plus de la moitié des ETM contenus dans les PM_{10} ont un diamètre inférieur à 2,5 μm . En effet, il n'y a pas de différences significatives entre les concentrations moyennes dans les PM_{10} et les $PM_{2,5}$ de Cd et Sb (test de Mann-Whitney, $p=0,105$ and $p=0,181$ respectivement). Tous les autres éléments analysés présentent des différences significatives ($p < 0,001$) entre leurs concentrations moyennes dans les PM_{10} et dans les $PM_{2,5}$.

III.2.3.b. Nature des phases porteuses d'ETM

Les ETM peuvent être présents sous formes d'oxydes, de sulfates, de carbonates, de phosphates ou de sels, à l'état de trace dans la structure cristalline de minéraux ou encore adsorbés à la surface d'autres phases. Connaître leur spéciation permettrait de discuter de leur origine et de leur devenir, mais aussi de leur biodisponibilité et donc de leur impact potentiel sur la santé (III.3.3.e). A cette fin, certains filtres ont été étudiés par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS). Celle-ci permet d'obtenir une analyse chimique qualitative des particules « lourdes », et donc des phases minérales contenant potentiellement des ETM (partie II.2.3).

La limitation est ici la quantité de matière déposée sur le filtre, qui ne permet pas d'analyser tous les filtres désirés. En effet, pour la plupart des échantillons, la digestion de la totalité de l'échantillon est à peine suffisante pour obtenir des analyses au dessus des limites

de détection à l'ICP-MS. Seuls quelques filtres ont donc pu être observés au microscope (triés sur des critères de couleur apparente).

D'autre part, le Sn n'a pas pu être mesuré dans les aérosols pour cause de contamination des blancs par les filtres utilisés, alors que les observations MEB montraient beaucoup de particules de Sn, notamment à proximité des fonderies (Figure 33).

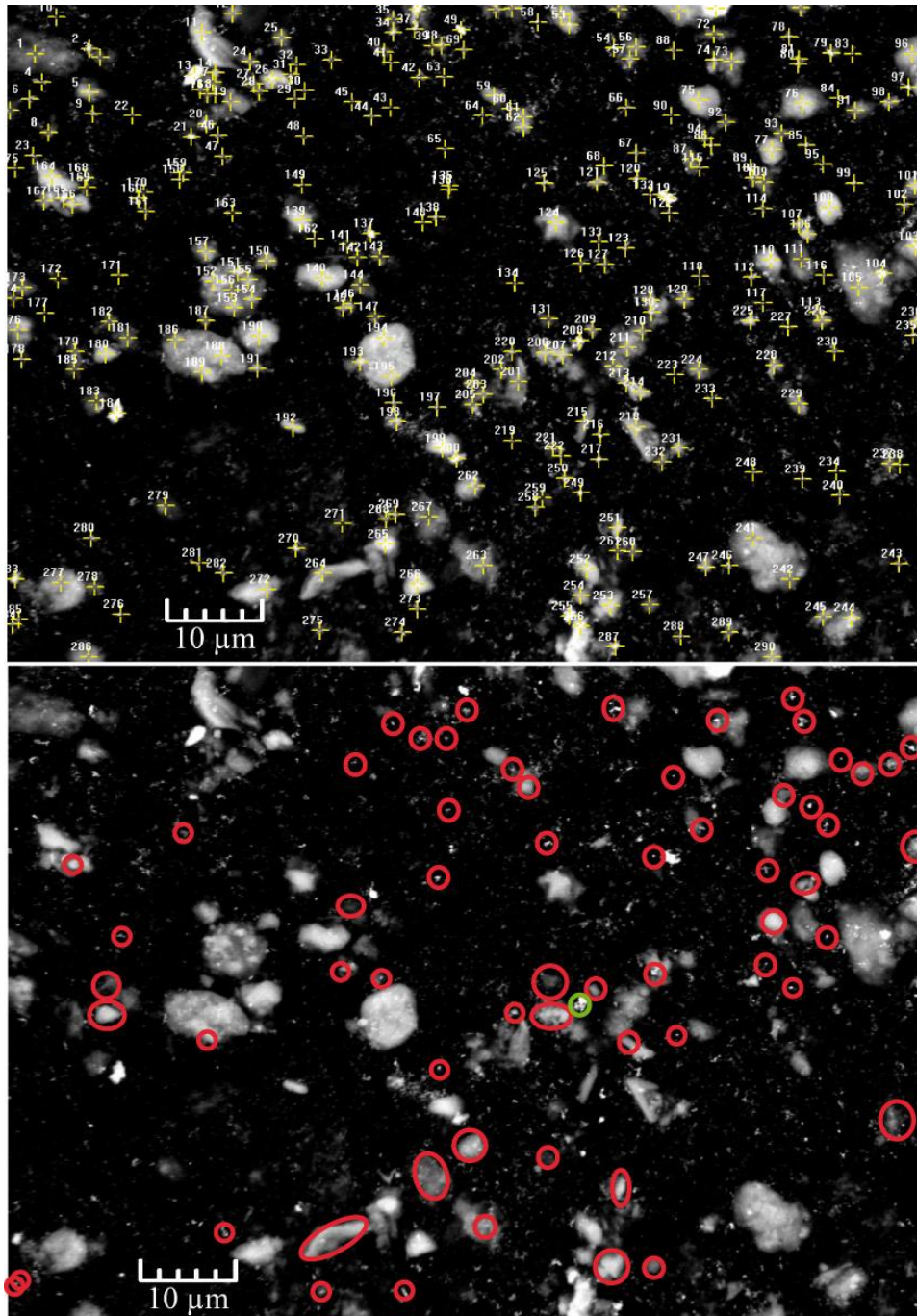


Figure 33: Images MEB du PM₁₀ prélevé le plus près de la fonderie de Huajara. En haut, les croix jaunes représentent tous les points analysés, en bas, les cercles rouges entourent toutes les particules contenant du Sn. Un cercle vert indique une particule contenant As et Zn.

Ainsi, dans cet échantillon de PM₁₀ prélevé près de la fonderie de Huajara (échantillon 19, Figure 32) et présentant des concentrations élémentaires de 210 ng/m³ d'As et 20 ng/m³ de Sb, sur environ 300 particules analysées présentant un contraste supérieur à celui des oxydes de Fe, plus de 60 contiennent Sn et une seule contient As et Zn. Aucune particule analysée ne contient d'Ag, Cd, Cu, Pb ou Sb, ce qui ne veut pas pour autant dire qu'elles sont inexistantes. Une trop petite taille (<0,5µm) ou la présence d'argile en enrobage peuvent en effet empêcher de détecter ces particules avec la technique utilisée. L'échantillon PM_{2,5} « compagnon » de celui-ci montre la même tendance, avec 60% des particules analysées contenant Sn, 5% contenant Zn, 2% Sb et 0% As. Les particules de Sn et Sb observées à proximité de la fonderie de Huajara semblent être des oxydes, comme l'illustrent les spectres EDS de ces particules (Figure 34).

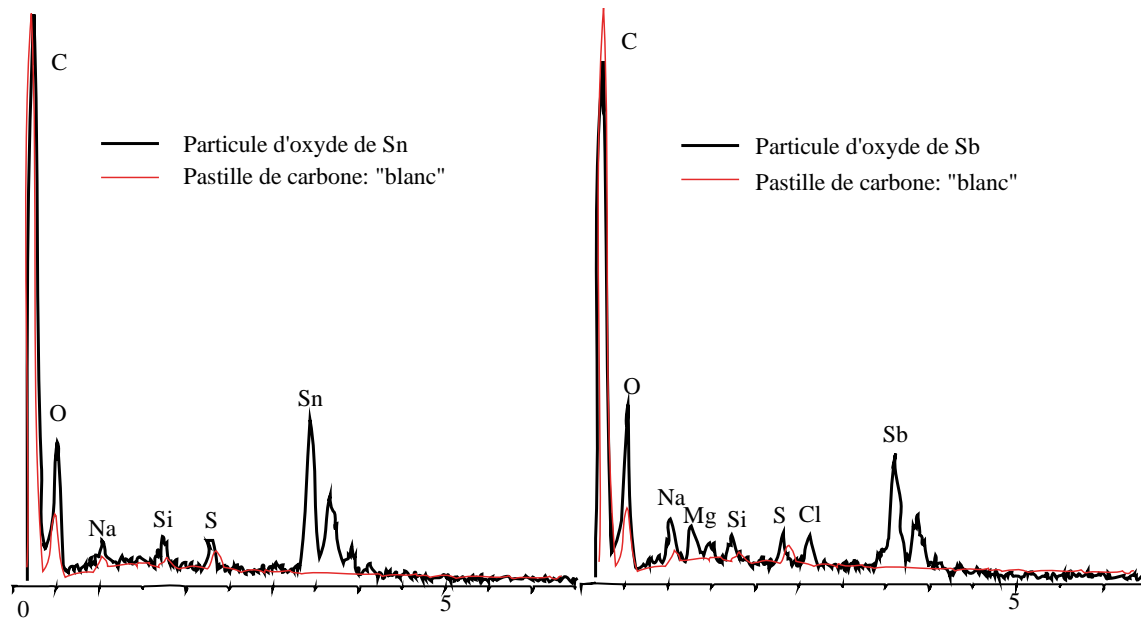


Figure 34: Spectres EDS de particules porteuses de Sn et Sb et dans l'échantillon 19 prélevé près de la fonderie de Huajara

Dans un autre échantillon (PM_{2,5} et PM₁₀) situé entre les terrils d'Itos et de la mine d'or d'Inty Raymi (Nord du district 5), plusieurs particules d'As d'une taille inférieure à 2 µm sont identifiées (Figure 35).

Le spectre EDS obtenu par l'analyse de ces particules paraît être celui de l'arsénolite (Kloprogge et al. 2006), oxyde d'arsenic de formule As₂O₃, produit commun de l'oxydation des sulfures d'arsenic de type arsénopyrite. Ce minéral est l'une des formes la plus bioaccessible de l'arsenic, hautement soluble dans l'eau et très facilement absorbée par le corps (Liu et al. 2008). Lors du prélèvement de cet échantillon, les habitants de la maison cible se sont plaints des poussières générées par les exploitations minières environnantes.

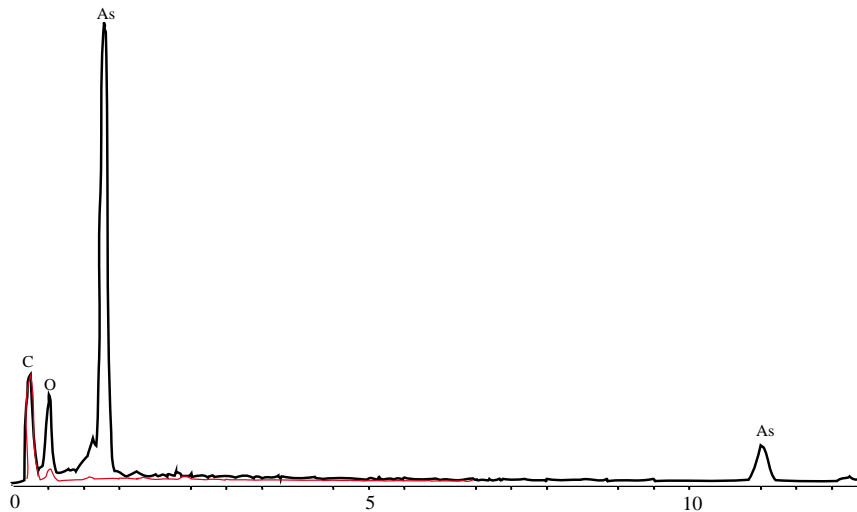


Figure 35: Spectre EDS d'une particule d'As (PM₁₀ situé à proximité des terrils d'Itos et d'Inty Raymi),

Sur l'ensemble des filtres analysés, mis à part les très nombreuses particules de Sn, peu de phases porteuses d'ETM ont été identifiées. Les phases identifiées sont toutes sous forme d'oxydes. Cette technique ne permettant d'identifier que les particules dont le diamètre est supérieur à 0,5 μm , il n'est pas exclu que des particules de nature différentes (sulfures, sulfates, sels, carbonates) ou incluant d'autres ETM (Ag, Cd, Cu, Pb) existent dans ces échantillons. Les ETM présents dans les aérosols sont donc, à part Sn, soit sous des formes minérales très petites, de taille inférieure à 0,5 μm , soit adsorbés à la surface d'autres phases minérales. Quelle que soit la forme minérale associée à ces ETM, leur petite taille ou leur adsorption à la surface d'autres minéraux en font des particules facilement absorbables pour le corps humain lors d'une ingestion ou d'une inhalation.

III.2.3.c. Variation spatiale de la contamination

Afin de visualiser les variations spatiales des concentrations en ETM (Figure 36 et

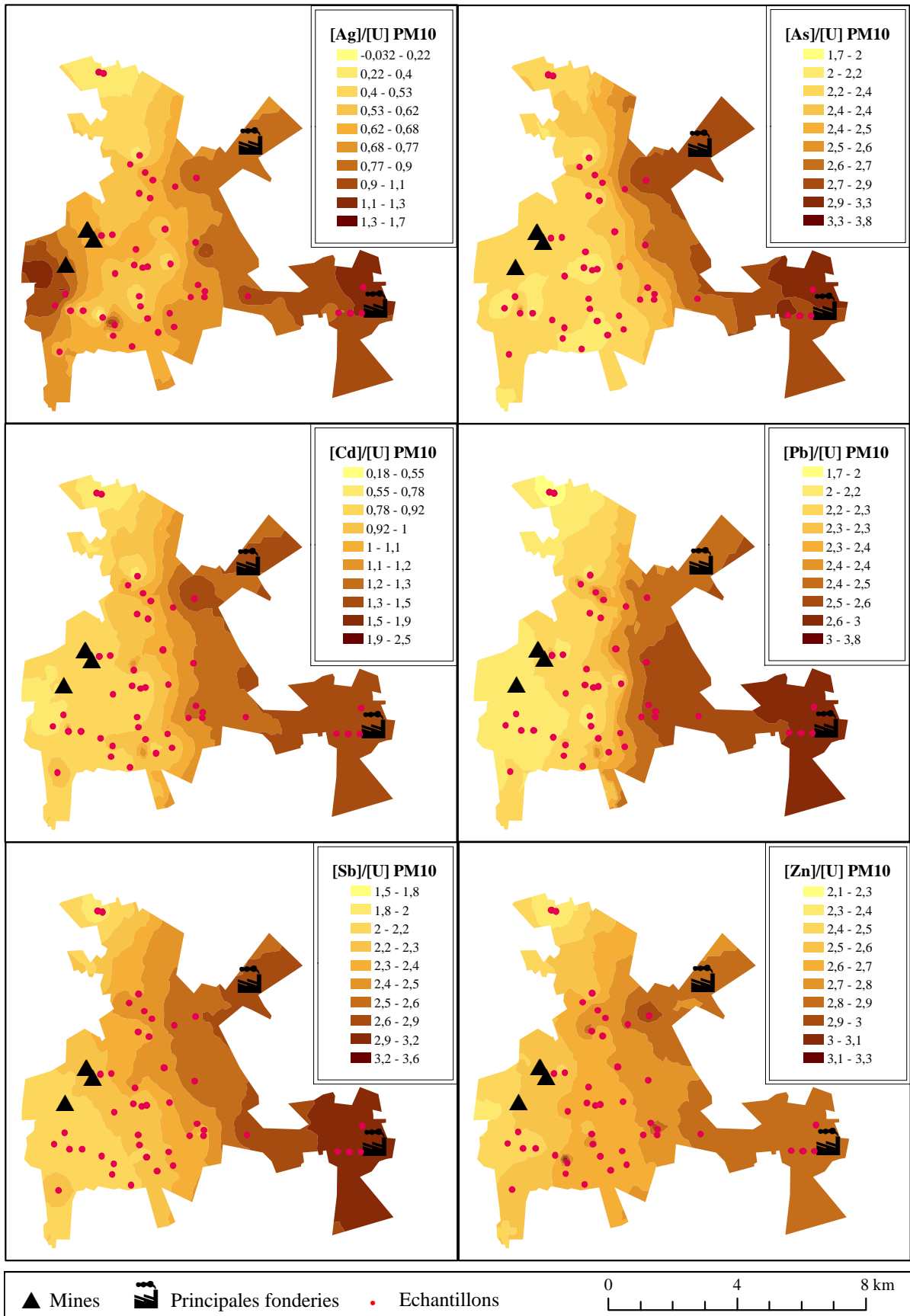


Figure 37), les concentrations brutes sont normalisées à un élément invariant, l'uranium (Goix

et al. 2011). En effet, les concentrations brutes sont dépendantes de la masse totale de particules déposée sur les filtres, elle-même dépendante des conditions météorologiques et/ou d'évènements ponctuels. La normalisation par un élément invariant, considéré comme étant uniquement dérivé du matériel crustal et n'ayant aucun apport anthropogénique, permet donc de s'affranchir de la quantité de matière déposée sur le filtre. Le choix de l'uranium comme élément invariant est argumenté dans la partie II.2.4.

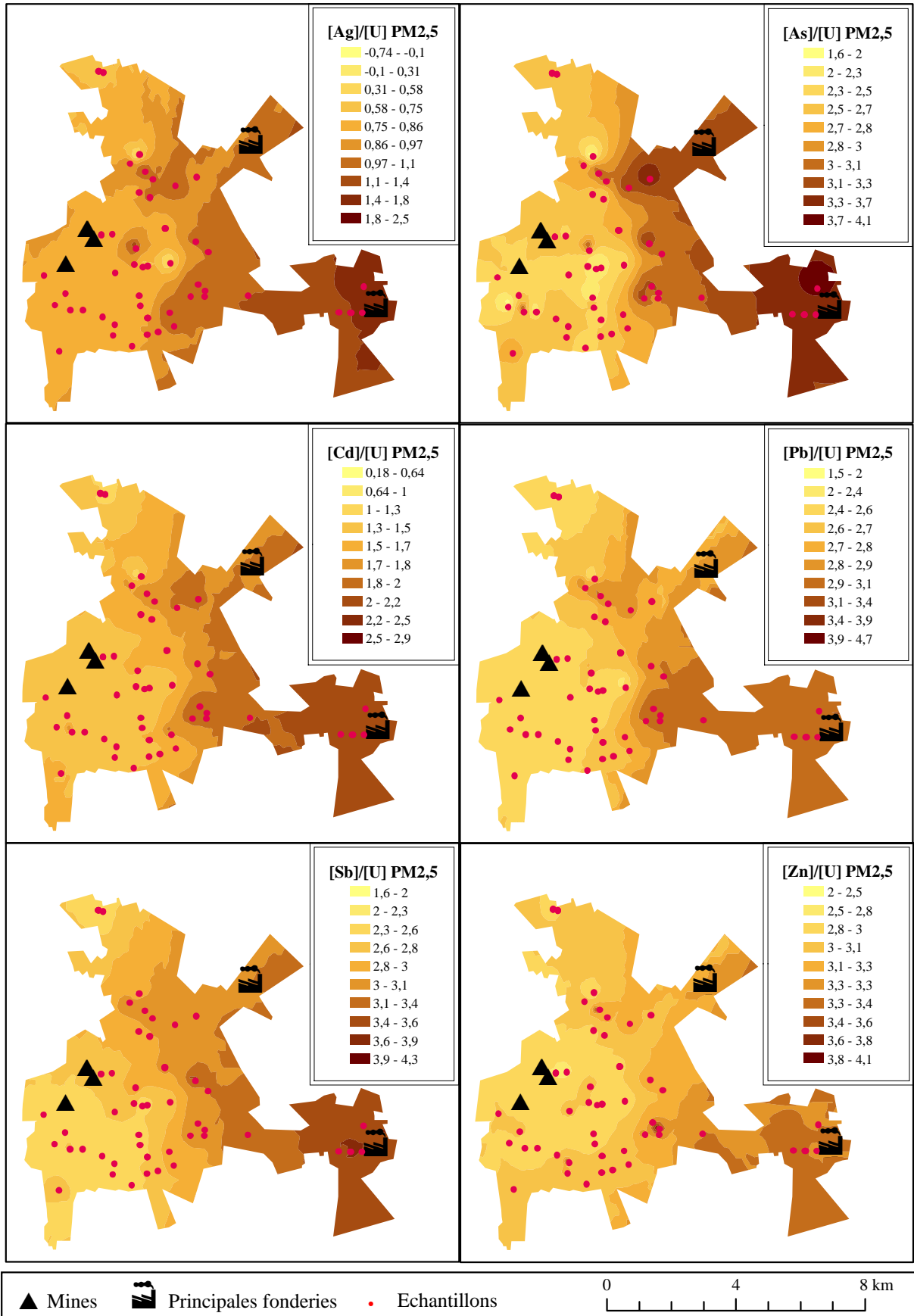


Figure 36: Cartes d'interpolation des logarithmes des ratios [ETM]/[U] dans les PM_{2,5}

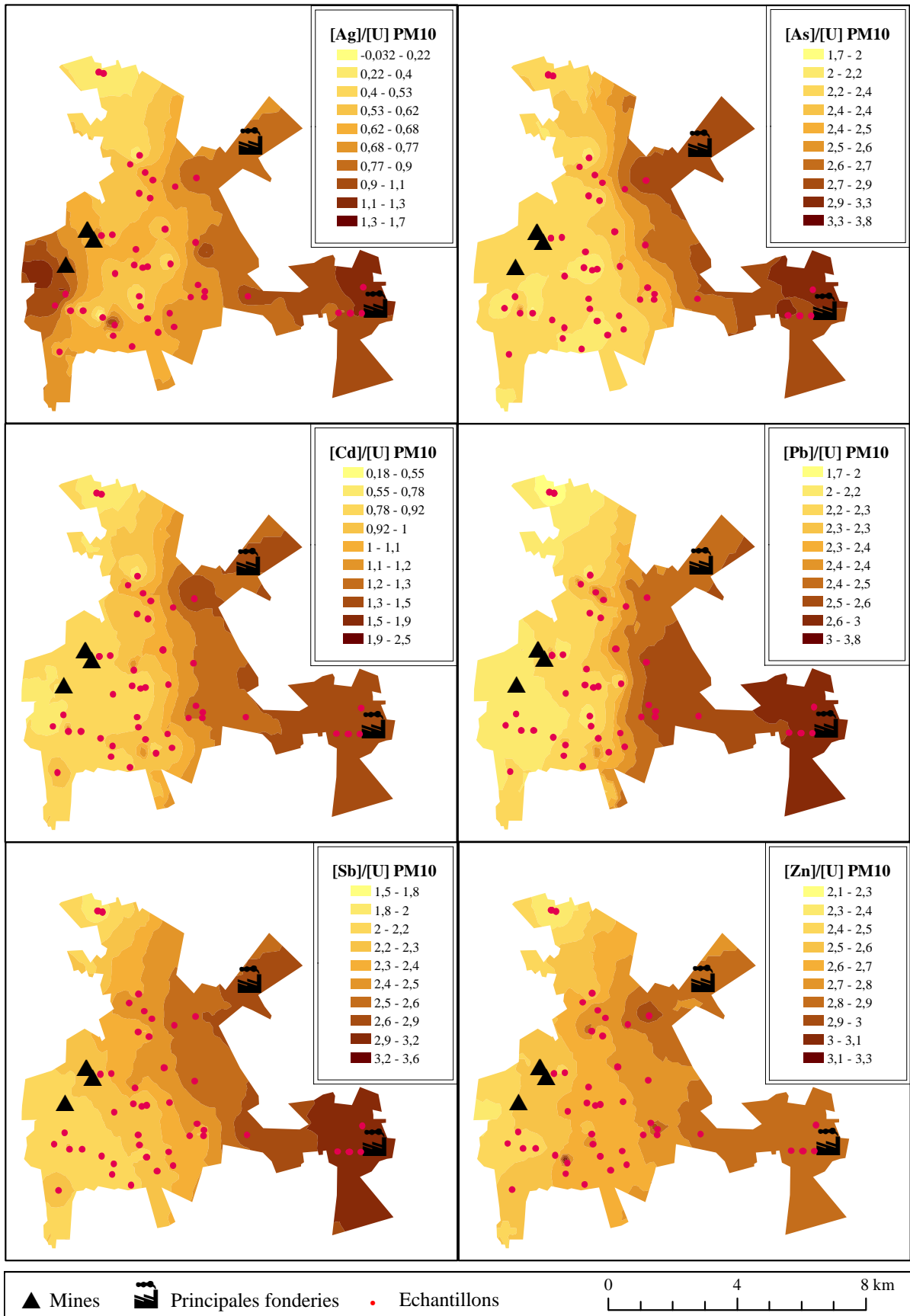


Figure 37: Cartes d'interpolation des logarithmes des ratios [ETM]/[U] dans les PM₁₀

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Les ratios [ETM]/[U] sont plus élevés dans les $PM_{2,5}$ que dans les PM_{10} ($p < 0,0001$) sauf Ag ($p = 0,004$), confirmant un enrichissement particulier en ETM dans les particules les plus fines. Tous les ETM présentent globalement les ratios [ETM]/[U] des $PM_{2,5}$ et des PM_{10} les plus hauts au niveau de la fonderie de Vinto (à l'Est) et au niveau des échantillons les plus proches de la fonderie de Huajara (au Nord-est). Dans les PM_{10} , les ratios [ETM]/[U] présentent une valeur extrême haute pour Zn, Cd et Pb dans l'échantillon 37, situé dans le district D3C (Figure 32). Cet échantillon est situé à proximité d'une petite fonderie spécialisée dans le Pb et Zn. Les rapports [Ag]/[U] sont particulièrement élevés au niveau du quartier minier d'Itos (échantillons 25 et 26) dans les $PM_{2,5}$ et les PM_{10} . Zn est l'élément qui présente les ratios les plus homogènes.

Il est possible de comparer l'agglomération de Vinto au reste de la ville par le biais d'un découpage selon les districts administratifs de la ville. Ainsi, le quartier comportant la plus importante fonderie d'étain de la ville (D3V, $n=6$) sera comparé à tous les autres quartiers (D1, $n=7$; D2, $n=5$; D3C, $n=14$; D4, $n=12$ et D5, $n=5$). Les ratios [ETM]/[U] sont normalisés par les mêmes ratios dans le fond géochimique local (sous forme de facteurs d'enrichissement) afin de pouvoir juger de leur éventuel enrichissement par rapport au matériel parent (partie II.2.4).

De tous les éléments analysés, seuls Ag, As, Cd, Cu, Sb, Pb et Zn montrent des facteurs d'enrichissement moyens supérieurs à 10 (à l'échelle du jeu de données entier) dans les $PM_{2,5}$ (182, 117, 851, 22, 864, 140 et 49 respectivement) et/ou dans les PM_{10} (75, 45, 210, 8, 181, 31 et 15 respectivement).

En comparant district par district, on s'aperçoit que seuls les facteurs d'enrichissement en As, Cd et Sb sont significativement plus haut dans le district de Vinto (D3V) que dans les autres districts ($p < 0,05$), pour les $PM_{2,5}$ comme pour les PM_{10} . As, Cd et Sb présentent ainsi des facteurs d'enrichissement médians dans le district D3V atteignant 260, 1400 et 1600 respectivement dans les $PM_{2,5}$ et 90, 300 et 440 dans les PM_{10} . Ces facteurs d'enrichissement montrent l'existence d'un important apport anthropogénique de ces ETM dans le quartier de la fonderie en comparaison avec les autres quartiers. Des enrichissements similaires ont également été rapportés ailleurs dans les particules atmosphériques fines prélevées à proximité de sites industriels (Marcazzan et al. 2003; Braga et al. 2005).

Toutefois il convient d'être prudent avec ces comparaisons au vu de la disparité du nombre d'échantillons par district (quartiers D3 et D4 sur représentés notamment par rapport aux quartiers D2 et D5).

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

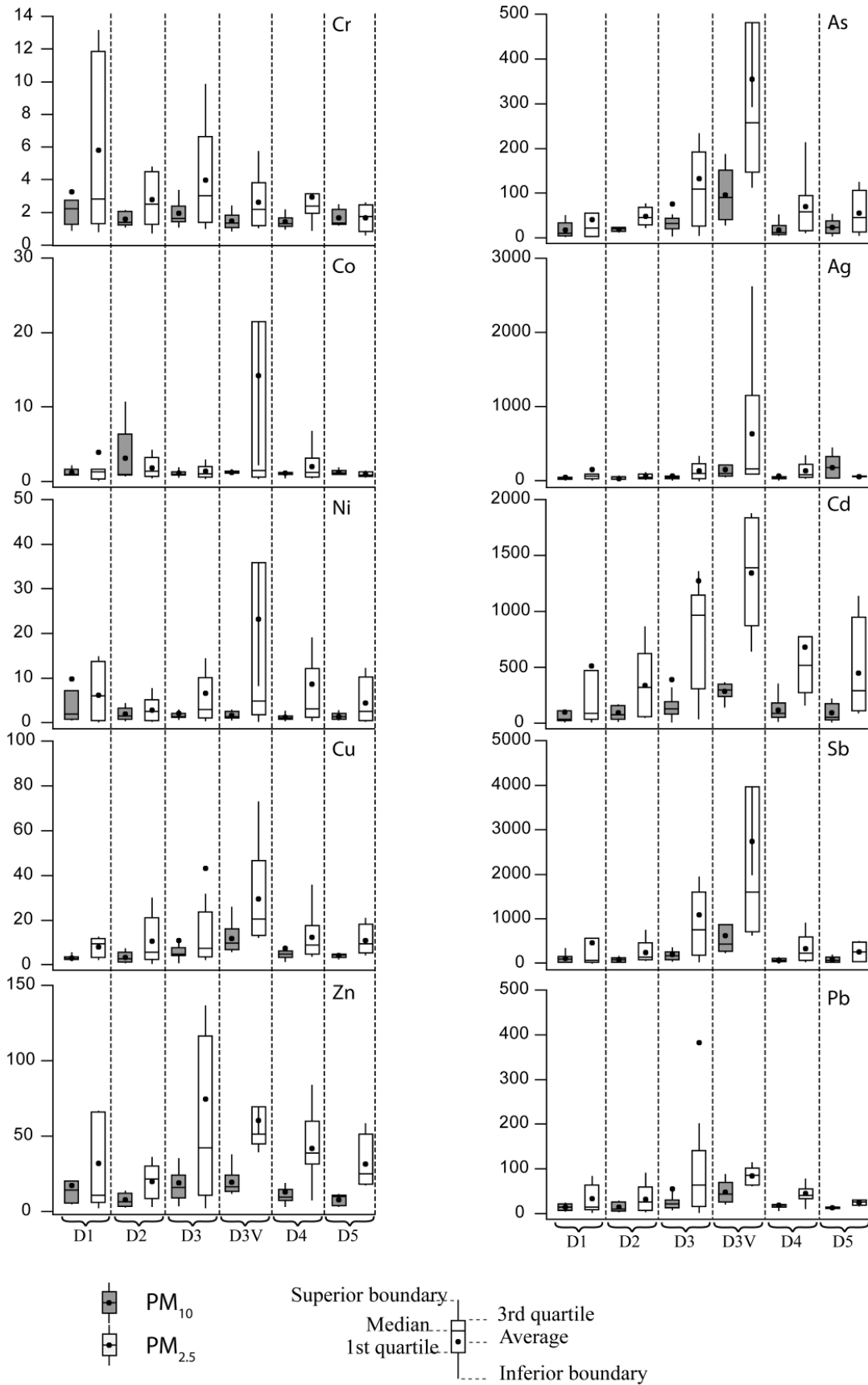


Figure 38: Boîtes à moustaches des facteurs d'enrichissement d'Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Sb, Pb et Zn dans les PM_{2,5} et PM₁₀ des différents districts administratifs d'Oruro (d'après (Goix et al. 2011))

III.2.3.d. Identification des sources

L'identification des sources de contamination atmosphérique peut être réalisée au moyen d'une analyse en composante principale (ACP). Cet outil permet de déconvoluer les différentes composantes des éléments chimiques constitutifs d'un jeu de données d'aérosols (Fang et al. 2003; Viana et al. 2006). Une analyse factorielle (AF) consécutive aux ACP permet d'affiner ces composantes en facteurs distincts et de connaître l'implication de chacun de ces facteurs (qui représentent les sources) dans la composition de chaque échantillon.

Tableau 19: Résultats de l'analyse factorielle réalisée sur les PM_{2,5} et PM₁₀ avec toutes les variables disponibles. Les scores des variables considérés comme significatif (>0,7) sont en gras.

Facteur	PM _{2,5}				PM ₁₀			
	PC1 _{2,5}	PC2 _{2,5}	PC3 _{2,5}	PC4 _{2,5}	PC1 ₁₀	PC2 ₁₀	PC3 ₁₀	PC4 ₁₀
Na	0,66	0,331	-0,019	-0,363	0,784	0,421	0,225	0,003
Mg	0,408	0,839	0,009	-0,001	0,497	0,798	0,117	-0,053
K	0,883	0,2	0,218	0,001	0,872	0,218	0,337	0,063
Ca	-0,127	0,936	0,15	-0,026	0,038	0,957	0,001	0,075
Cr	0,222	0,343	0,776	0,028	0,594	0,368	0,261	0,607
Mn	0,821	0,086	0,399	0,036	0,916	0,21	0,274	-0,022
Fe	0,745	0,039	0,405	0,174	0,933	0,085	0,296	-0,017
Co	0,076	0,184	0,347	0,626	0,712	0,283	0,248	0,336
Ni	0,047	0,362	0,767	0,14	0,272	0,335	0,217	0,8
Cu	0,703	0,14	0,217	0,262	0,58	0,208	0,612	0,236
Zn	0,88	0,082	0,027	0,31	0,52	0,235	0,672	0,205
As	0,543	-0,014	0,032	0,756	0,103	0,058	0,92	0,085
Rb	0,869	0,261	0,282	-0,106	0,82	0,433	0,235	-0,081
Sr	0,087	0,912	0,161	0,107	0,164	0,94	0,122	0,155
Ag	0,762	-0,026	0,115	0,369	0,602	-0,128	0,562	0,059
Cd	0,8	0,009	0,149	0,47	0,288	0,156	0,886	-0,051
Sb	0,681	0,075	-0,017	0,547	0,309	0,117	0,817	0,01
Cs	0,914	0,095	0,099	0,013	0,86	0,293	0,281	-0,104
Ba	0,602	0,666	0,153	0,037	0,368	0,753	0,359	0,131
W	0,156	-0,206	0,67	0,055	0,293	0,157	0,095	-0,523
Pb	0,897	0,144	0,084	0,283	0,615	0,241	0,657	0,035
Th	0,117	0,777	0,126	0,085	0,333	0,91	0,104	-0,007
U	0,352	0,281	0,695	0,153	0,856	0,284	0,269	0,162
Interprétation	Magmatique et activité minière	Sédimentaire	Ni-Cr	Activité minière	Magmatique	Sédimentaire	Activité minière	Ni-Cr
Valeurs propres	8,86	4,15	2,88	2,11	8,31	5,03	4,76	1,61
% Variance	38,51	18,05	12,53	9,16	36,12	21,86	20,69	6,98
% Variance cumulée	38,51	56,56	69,08	78,24	36,12	57,98	78,67	85,65

Le Tableau 19 montre le score de chaque élément dans les 4 principaux facteurs obtenus par AF sur l'ensemble des données pour les $PM_{2,5}$ et les PM_{10} . Ceux-ci expliquent 86% de la variance des PM_{10} ($PC1_{10}$ à $PC4_{10}$) et 78% de la variance des $PM_{2,5}$ ($PC1_{2,5}$ à $PC4_{2,5}$).

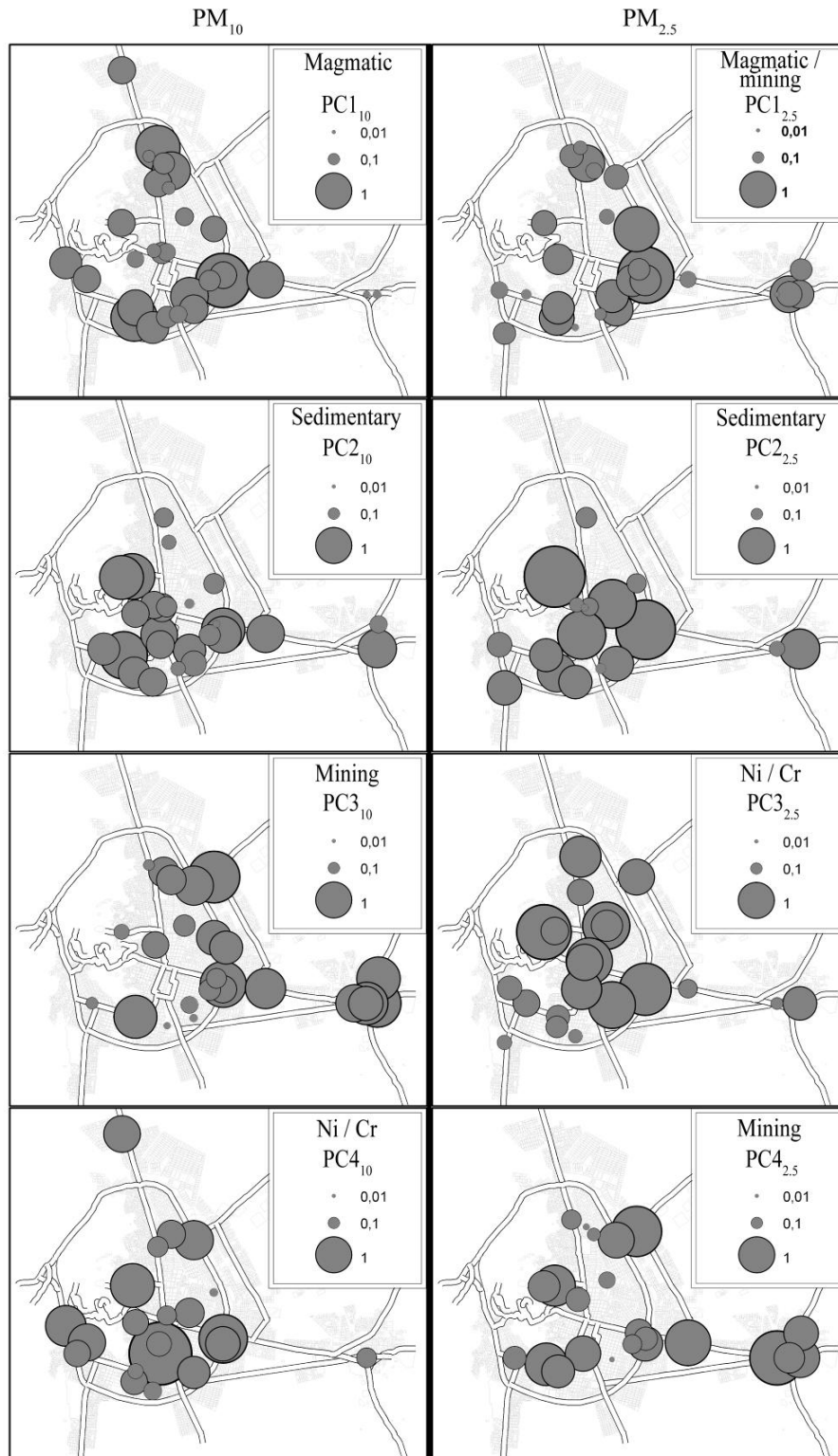


Figure 39: Cartes représentant les scores de chaque échantillon de $PM_{2,5}$ et PM_{10} dans les différents facteurs identifiés par AF

La haute résolution spatiale de l'échantillonnage à l'échelle de la ville permet de transcrire sur des cartes les scores de chaque échantillon dans chacun des facteurs identifiés plus haut (Figure 39). Cette méthodologie a déjà été utilisée pour mieux identifier les principales sources obtenues d'une analyse factorielle (Huang et al. 2009).

Source combinée : magmatique et activité minière

Na, K, Mn, Fe, Co, Rb, Cs, et U sont inclus dans le facteur PC1₁₀, qui représente 36% de la variance des PM₁₀ (Tableau 19). Ces éléments lithogéniques caractérisés par une dominance alcaline (Na, K, Rb, Cs) proviennent généralement de l'érosion de matériel magmatique.

Dans les PM_{2,5}, le facteur PC1_{2,5} (38,5% de variance) inclut les mêmes éléments que PC1₁₀ plus Ag, Cd, Cu, Pb and Zn. Ceci suggère que les particules « magmatiques » les plus fines peuvent être plus enrichies en ETM. Des analyses minéralogiques de sols de proximité de fonderies (Cu) ont montré que As, Cu, Pb et Zn pouvaient être associés aux phases silicates ferriques identifiées comme déchets de fonte (Chopin and Alloway 2007). D'autres études ont montré la condensation préférentielle de Cd, Pb et Zn (qui sont des éléments chalcophiles hautement volatiles) sur les fractions les plus fines des particules atmosphériques, caractérisées par une très grande surface spécifique (Beavington et al. 2004; Birmili et al. 2006; Moreno et al. 2006). Ainsi, l'association des ETM à la source magmatique des PM_{2,5} pourraient provenir des suspensions de résidus de fonte, de déchets miniers, ou encore de la condensation des métaux provenant des activités de fonte.

Les scores des échantillons situés au plus près de la route principale périphérique sont très élevés dans les facteurs PC1₁₀ et PC1_{2,5} (Figure 39). La répartition géographique de ces scores est assez similaire dans les PM₁₀ et les PM_{2,5}, ce qui suggère l'occurrence d'une même source pour les deux facteurs. Les trois hypothèses précédemment citées (résidus de fonte, terrils et condensation des émissions des fonderies) ne semblent pas adaptées à l'explication des facteurs considérés. En effet, si les échantillons prélevés près des mines et des fonderies présentent des scores moyens, les scores particulièrement élevés près de la route périphérique évoquent plutôt la remise en suspension des poussières de sol venant de matériel magmatique par le trafic routier. La présence des ETM dans les PM_{2,5} remises en suspension par le trafic routier peut elle même avoir deux explications :

- les fractions fines (<2,5 µm) des poussières de sols à proximité de la route périphérique sont particulièrement enrichies en ETM

- Les ETM proviennent du transport de minerais. A Oruro, les minerais sont souvent transportés des mines vers la fonderie dans des camions non bâchés, qui permettent la remise en suspension des particules les plus fines. Ces particules fines, riches en ETM, peuvent ainsi se mixer aux particules de poussières de sols remises en suspension par le trafic.

Source sédimentaire naturelle

PC_{2,5} (22% de variance) et PC₁₀ (18% de variance) sont représentés par Ba, Ca, Mg, Sr et Th (Tableau 19). Ces éléments appartiennent tous au groupe des alcalino-terreux. Ceci suggère deux origines possibles :

- une source lithogénique ayant pour origine l'érosion d'un matériel sédimentaire
- une source industrielle apparentée aux matériaux de constructions ou aux émissions des fabriques de ciment (Graney et al. 2004; Viana et al. 2006).

Cette source sédimentaire semble affecter principalement la partie Sud d'Oruro (Figure 39). L'influence des fabriques de ciment semble limitée, ces fabriques étant essentiellement localisées dans la partie Nord d'Oruro et dans l'agglomération de Vinto (Figure 5). Le lac Uru-Uru, localisé à 5 km au Sud d'Oruro (Figure 4), pourrait ainsi être à l'origine de cette source sédimentaire. En effet, sa composition carbonatée a été confirmée par analyses de Rayons X et analyses MEB. La calcite a été identifiée comme la phase minérale principale des carottes prélevées au Nord du lac, 42% du carbone étant sous forme inorganique dans les deux premiers centimètres de la carotte (Tapia Zamora 2011). Ce lac faisant partie du bassin endoréique de l'Altiplano, il est sujet à une évaporation intense durant la saison sèche. Il a été précédemment montré qu'entre 1994 et 1996, la surface du lac a fluctué entre 48 and 70 km² respectivement entre les saisons sèches et humides (Swedish Geological AB 1997). Ceci entraîne la création d'une grande surface d'érosion pouvant être à l'origine de la source sédimentaire observée au Sud de la ville, d'autant plus que durant la saison sèche 2008, les vents relevés à Oruro venaient principalement du Sud (Figure 3).

Source "Ni-Cr"

PC_{4,10} et PC_{3,2,5} sont assimilés à Ni et Cr et expliquent 7 et 12,5 % de la variance respectivement (Tableau 19). Ces deux facteurs sont distribués d'une manière homogène sur l'aire urbaine (Figure 39), ce qui est en agrément avec les facteurs d'enrichissement de Ni et Cr qui ne sont pas significativement différents dans les 6 districts administratifs (Figure 38). Avec presque tous les facteurs d'enrichissements inférieurs à 20, Ni et Cr paraissent très peu enrichis par rapport au fond géochimique. Néanmoins, les travaux précédents sur la

minéralogie de cette zone ne montrent pas spécialement d'association de ces deux éléments au sein d'une même phase minérale particulièrement abondante qui expliquerait les facteurs PC4₁₀ et PC3_{2.5}. De semblables associations ont déjà été observées dans plusieurs études sur les sources des aérosols, et ont été attribuées à différentes sources :

- aux décharges de déchets solides (Karar et al. 2006),
- à des industries métallifères spécifiques (Heal et al. 2005; Huang et al. 2009),
- à la combustion de fuel et de pétrole par des centrales électriques ou des raffineries (Singh et al. 2002).

Aucune de ces possibilités ne peut être confirmée par l'étude des facteurs d'enrichissements ou de la spatialisation des scores des AF. L'identification de cette source est donc impossible avec les données disponibles. Des recherches sur l'isotopie du Cr pourraient éventuellement aider à l'interprétation de ce facteur (Izbicki et al. 2008).

Source liée aux activités minières

PC3₁₀ qui explique 21% de la variance des PM₁₀ est représentée par As, Cd et Sb. Cu, Pb et Zn contribuent également à ce facteur avec des scores supérieurs à 0,6 (Tableau 19). Seul l'As contribue significativement à PC4_{2.5} (9% de la variance des PM_{2.5}), mais d'autres éléments liés à l'activité minière contribuent à ce facteur (i.e. score supérieur à 0,4 pour Ag, Cd, Sb). Tous les éléments contribuant significativement (ou non) à ces deux facteurs semblent donc être directement liés aux activités d'extraction et/ou de fonte du cocktail polymétallique exploité à Oruro. Leur origine peut être très variée:

- émissions des fonderies
- remise en suspension des terrils miniers
- remise en suspension des déchets de fonte
- transport de minerais dans des camions non bâchés
- stockage de minerais dans les différents commerces et/ou industries liés à l'industrie minière

Au vu de la probabilité d'avoir plusieurs de ces sources confondues, un affinement de l'analyse factorielle est nécessaire. En effet, le nombre de variables utilisées (n= 23) est tellement important, que les sources de contamination sont « écrasées » par les sources lithogéniques.

Pour plus de précision, une ACP supplémentaire est réalisée sur les aérosols dans les mêmes conditions, mais avec les seules variables Ag, As, Cd, Pb, Sb et Zn. Après analyse factorielle des composantes cumulant 90% de variance, les résultats obtenus sont détaillés

dans le Tableau 20 et les scores de chaque échantillon pour les différents facteurs sont représentés sous forme de symboles proportionnels dans la Figure 40.

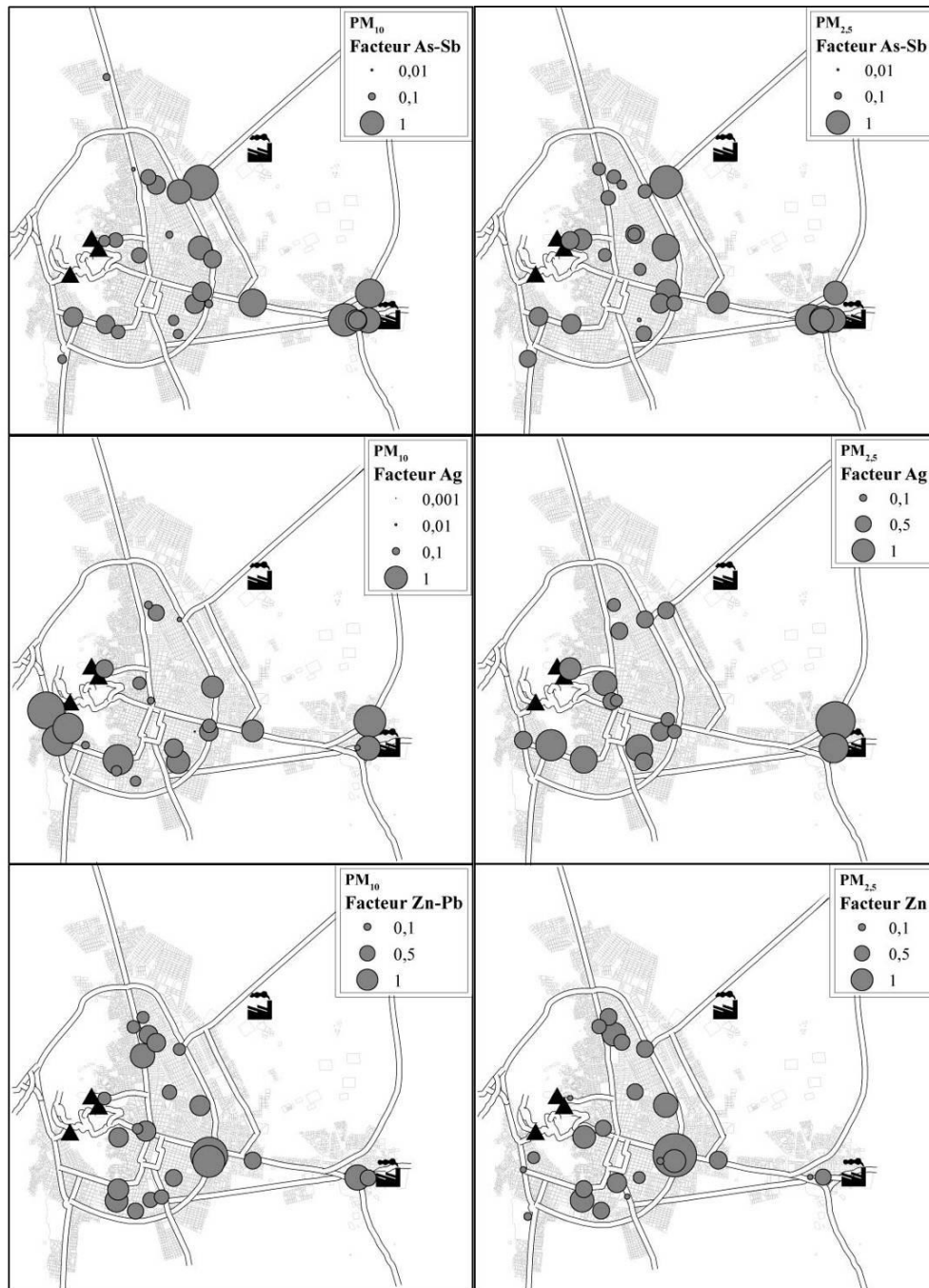


Figure 40: Cartes des scores de chaque échantillon dans les différents facteurs de l'AF réalisée sur Ag, As, Cd, Pb, Sb et Zn dans les PM_{2.5} et les PM₁₀

Les localisations des scores maximums de chaque facteur sont globalement similaires entre PM₁₀ et PM_{2.5}, et les variances qu'ils expliquent sont dans le même ordre de grandeur.

Tableau 20: Résultats de l'analyse factorielle réalisée sur les PM_{2,5} et PM₁₀ avec les variables Ag, As, Cd, Pb, Sb et Zn. Les scores des variables considérés comme significatif (>0,7) sont en gras.

	PM _{2,5}			PM ₁₀		
	PC1 _{2,5}	PC2 _{2,5}	PC3 _{2,5}	PC1 ₁₀	PC2 ₁₀	PC3 ₁₀
Ag	0,41	0,37	0,83	0,28	0,30	0,91
As	0,28	0,85	0,37	0,91	0,25	0,25
Cd	0,61	0,59	0,43	0,69	0,57	0,28
Pb	0,85	0,37	0,33	0,33	0,73	0,52
Sb	0,49	0,77	0,21	0,72	0,48	0,26
Zn	0,83	0,35	0,32	0,39	0,83	0,25
Variance expliquée par chaque facteur (%)	37,9	34,2	20,9	36,0	32,3	22,7
Variance cumulée (%)	37,9	72,0	92,9	36,0	68,3	90,9

Source liée aux émissions des fonderies

Le facteur représenté par As et Sb présente ses scores maximum à proximité des fonderies de Vinto et de Huajara. Les émissions des fonderies pourraient donc être à l'origine de ce facteur, As et Sb étant deux métalloïdes particulièrement volatiles, notamment lors des procédés de haute température comme la fonte (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007). La répartition géographique des scores de ce facteur de l'AF sur variables réduites (Figure 40) est assez similaire à PC3₁₀ et PC4_{2,5} obtenues avec toutes les variables (Figure 39). Ce facteur peut donc être assimilé à la source principale des ETM dans les aérosols, caractérisé notamment par As et Sb. Il est important de noter que les fonderies semblent affecter la qualité de l'air dans les PM_{2,5} comme dans les PM₁₀, bien que les facteurs d'enrichissements (Figure 38) d'As et Sb montrent un enrichissement beaucoup plus important dans les PM_{2,5} du district de la fonderie (260 et 1600) que dans les PM₁₀ (90 et 440). Bien que non significatif, le Cd contribue également à ce facteur dans les PM_{2,5} (score=0,6 et EF=1400) et dans les PM₁₀ (score=0,69 et EF=300). Sa contribution plus faible qu'As et Sb dans les résultats de l'AF pour ce facteur peut être liée à son autre contribution au facteur Pb-Zn.

Source liée aux mines

Le facteur Ag est particulièrement important dans les PM₁₀ au niveau de la mine d'Itos, mais il ressort également au niveau de la fonderie de Vinto dans les PM_{2,5} et les PM₁₀ (Figure 40). Les facteurs d'enrichissement de cet élément sont ainsi significativement plus élevés dans le district D3V (fonderie de Vinto, FE = 96) et D5 (quartier de la mine Itos, FE = 174). Au sein du district D5, les deux échantillons montrant les plus forts FE en Ag dans les PM₁₀ sont ceux situés au plus près de la mine d'Itos (i.e., 200 et 440). Le Pb est également associé à ce facteur dans les PM₁₀, bien que de manière non significative (score = 0,52) ce qui n'est pourtant pas visible dans la spatialisation des ratios [Pb]/[U] (

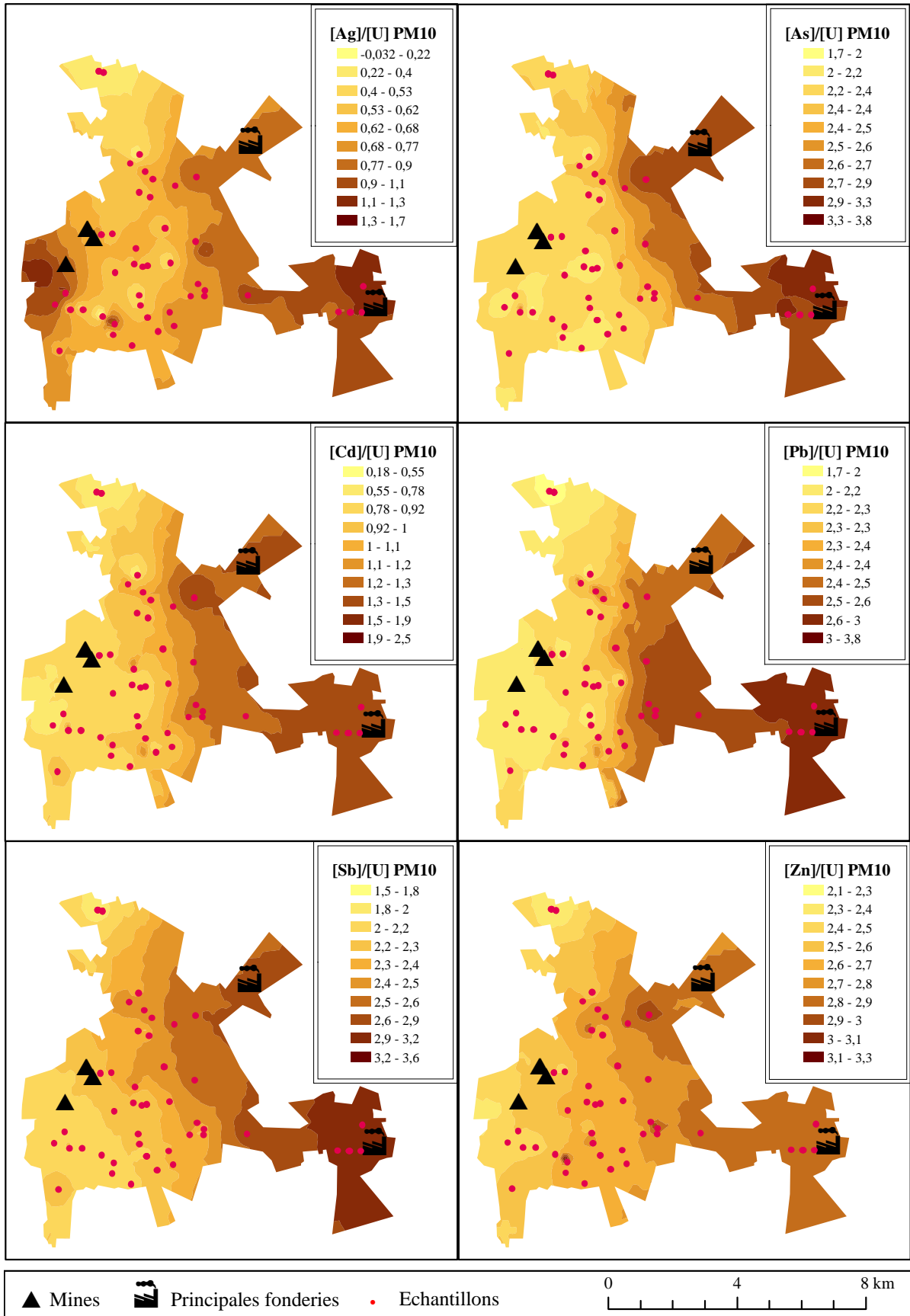


Figure 37) ni dans la distribution des facteurs d'enrichissement (Figure 38).

Source liée au trafic

Le facteur Zn-Pb est peu présent au niveau des mines et des fonderies. Il semble particulièrement bien représenté par les points situés à proximité de la route périphérique (Figure 40). Ce facteur est très similaire à celui que l'on retrouvait associé à la source magmatique dans les $PM_{2,5}$ dans l'AF sur toutes les variables ($PC_{1,2,5}$ dans le Tableau). En effet, celui-ci lie Zn et Pb à tous les éléments d'origine lithogénique, et suit la même répartition spatiale le long de la principale route périphérique (Figure 39).

En prenant en compte toutes les variables (Tableau 19), Pb et Zn apparaissent essentiellement dans ce facteur lié au trafic dans les $PM_{2,5}$, alors qu'en isolant les variables ETM (Tableau 20), seule une légère diminution de la variance expliquée est remarquée entre les $PM_{2,5}$ et les PM_{10} (respectivement 37,9 et 32,2%). Bien qu'essentiellement concentré dans les $PM_{2,5}$, ce facteur d'émission d'ETM lié au trafic est donc également présent dans les PM_{10} .

Cette source peut être assimilée à l'émission de particules par les moteurs automobiles, le Pb et le Zn étant typiques de ce genre d'émissions.

III.2.3.e. Conclusion

Cette étude de mesure directe de la contamination atmosphérique est basée sur la spatialisation des données de concentrations, les calculs de facteurs d'enrichissement par rapport au fond géochimique local des sols, et une analyse statistiques des données par composantes principales et factorisation. Cette combinaison des méthodes permet de mettre en avant 3 principales sources de contamination atmosphériques : les émissions des fonderies (particulièrement celles de Vinto et de Huajara, les 2 principales fonderies de Sn de la ville), les remises en suspension des terrils et les émissions liées au trafic routier (Figure 41).



Figure 41: Principales sources de contamination atmosphériques mises en avant par l'étude des aérosols: a) émissions des fonderies, b) remise en suspension des terrils miniers, c) remise en suspension des minerais lors du transport de la mine vers la fonderie

As, Cd et Sb ont été identifiés comme marqueurs des contaminations au niveau des fonderies par les analyses statistiques ($PM_{2,5}$ et PM_{10}), et présentent des facteurs

d'enrichissement particulièrement élevés dans les PM_{2,5}. Ag ressort surtout dans les PM₁₀ au niveau des mines. La caractérisation complète des remises en suspension des terrils a été rendue difficile par le manque d'échantillons dans cette zone. Les remises en suspension lors du transport des minerais, visibles le long de route périphérique, sont principalement caractérisées par Ag, Cd, Pb et Zn.

Les concentrations relevées sur l'ensemble des échantillons suggèrent une forte contamination en As et Cd par rapport à la littérature et aux normes existantes. Par contre, le Pb présente des concentrations relativement faibles, ne dépassant pas les normes de l'OMS et comparables aux milieux faiblement industrialisés.

La spéciation chimique et granulométrique des ETM dans les aérosols a pu être approchée par les analyses MEB qui montrent peu de phases porteuses d'ETM de taille supérieure à 1 µm, suggérant des ETM présents sous forme potentiellement absorbable par le corps humain.

Cette étude par mesure directe possède ses limites, notamment le faible nombre d'échantillons et la variabilité temporelle, qui limite la qualité de la spatialisation des données. La mesure indirecte via les Tillandsias permet d'obtenir une meilleure intégration de l'information sur une longue période et améliore donc la qualité de la spatialisation de la contamination atmosphérique.

III.2.4. Tillandsias

Ce qui est présenté dans cette partie a déjà été partiellement présenté dans un rapport de Master 2 (Resongles 2011).

III.2.4.a. Généralités sur les Tillandsias

Dans cette étude, les Tillandsias ont été utilisés comme bioaccumulateurs, c'est-à-dire comme organismes qui accumulent un ou plusieurs éléments/composés de leur environnement et contiennent donc des informations sur un aspect **quantitatif** de la qualité de cet environnement (Markert et al. 2003).

Tillandsia capillaris est une espèce de Tillandsias appartenant à la famille des broméliacées. Ces plante épiphytes¹, se développent sur différents supports organiques ou inertes (plantes, fils électriques, poteaux, roches...) dans le Sud des Etats-unis, l'Amérique

¹ Epiphyte : organisme végétal vivant sur des plantes (ou d'autres supports), sans pour autant leur soustraire des substances nutritives

centrale et l'Amérique du sud. Elles sont très résistantes au froid et à l'aridité grâce à la fermeture diurne de leurs stomates, les protégeant du stress hydrique. Ces caractéristiques en font de très bons bioaccumulateurs de la contamination métallique dans la cordillère andine (Pignata et al. 2002; Wannaz et al. 2006).

Leurs racines très réduites servent uniquement pour l'ancrage au substrat. Composées d'un pédoncule soutenant un bouclier d'écailles (Figure 42), les Tillandsias se nourrissent via les écailles des nutriments apportés par les dépôts atmosphériques (dépôts secs, précipitations).

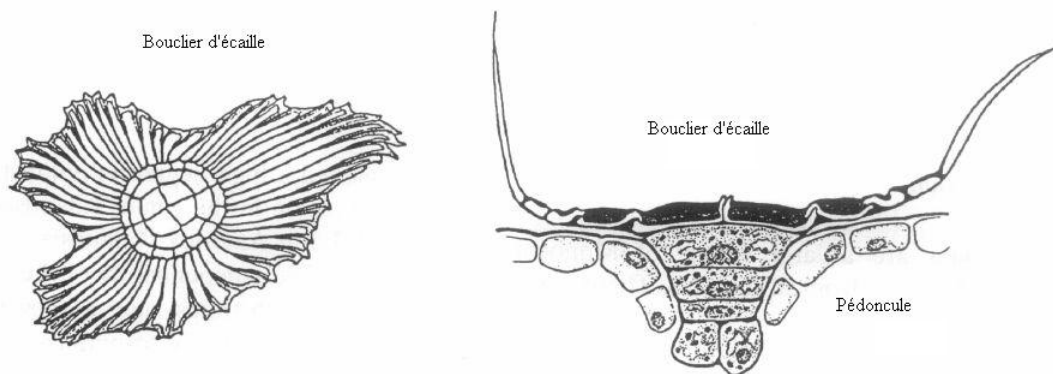


Figure 42: Schéma d'un trichome de Tillandsia vu de dessus et en section longitudinale, d'après (Brighigna et al. 1997)

Si le mécanisme d'intégration des particules atmosphériques par *Tillandsia capillaris* n'a pas été étudié, celui de *Tillandsia usneóide*, une espèce proche, a fait l'objet d'une étude poussée sur l'absorption du mercure (Amado Filho et al. 2002). Celle-ci a montré que les particules atmosphériques sont adsorbées à la surface des écailles (Figure 43), et que le mercure est absorbé par le Tillandsia et retrouvé au niveau des écailles, des pédoncules et de la surface des feuilles.

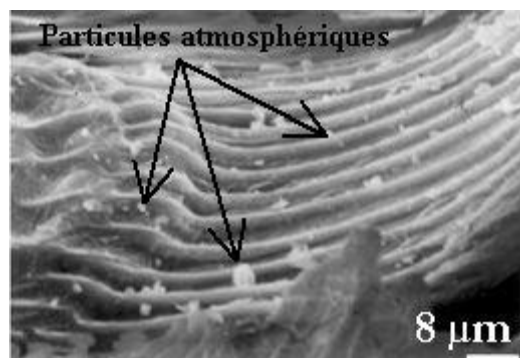


Figure 43: Image MEB d'un Tillandsia usneóide couvert de particules atmosphériques contaminées en Hg d'après (Amado Filho et al. 2002)

Utilisées de manière passive (Pignata et al. 2002) ou active (Wannaz and Pignata 2006; Figueiredo et al. 2007; Rodriguez et al. 2010), les Tillandsias ont démontré leur capacité à

accumuler les métaux en environnement pollué, et donc à être de puissants bioaccumulateurs pouvant aider à la détermination et l'identification des sources de contamination.

III.2.4.b. Niveaux de concentration et comparaison avec la littérature

Cette étude est basée sur une cinquantaine de *Tillandsias capillaris* réparties sur la zone urbaine d'Oruro (Figure 44). Les échantillons récoltés 4 mois après leur implantation ne sont plus qu'au nombre de 39. Ils permettent d'avoir une bonne couverture spatiale de la zone étudiée bien que certaines zones comme le centre ville ou la périphérie sud présentent une forte densité d'échantillonnage par rapport au nord est et au nord ouest de la ville.

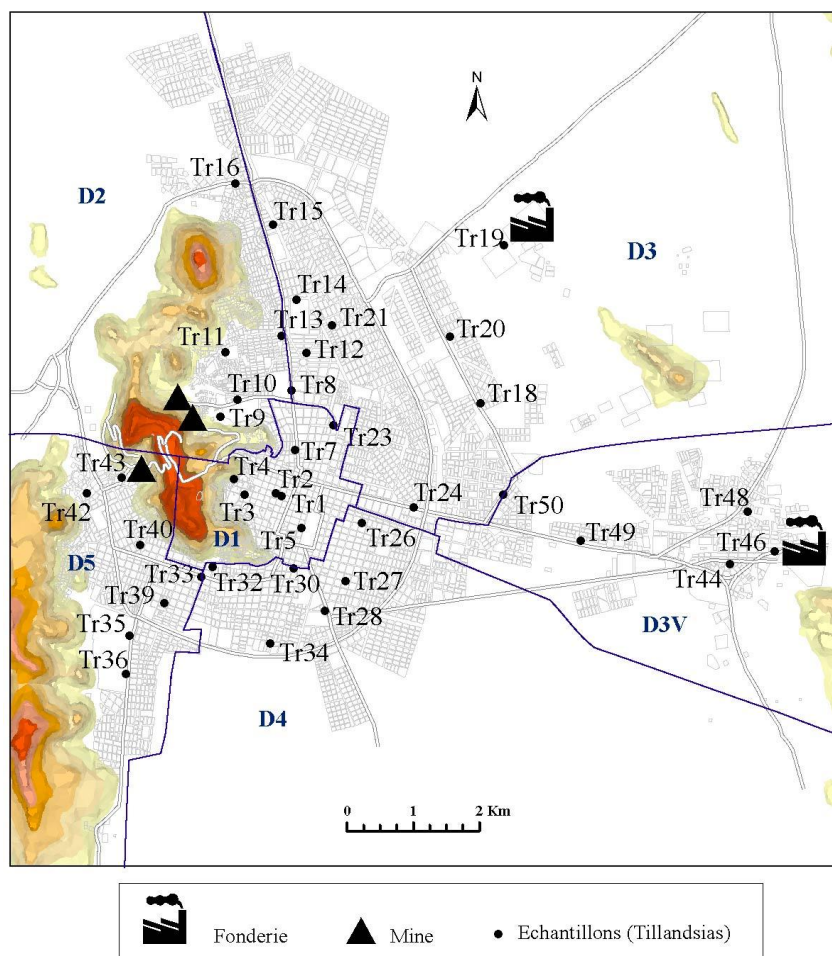


Figure 44: Localisation des points d'échantillonnage de *Tillandsias capillaris*

Les statistiques descriptives des concentrations en éléments chimiques des 39 échantillons analysés sont données dans le Tableau 21. Le Hg n'ayant pas pu être mesuré dans tous les échantillons, les résultats ne sont pas présentés dans cette partie. L'ensemble des concentrations mesurées dans les *Tillandsias capillaris* est présenté en Annexe 14.

Ces statistiques mettent en évidence des différences de distribution entre les ETM exploités et les autres. En effet, les éléments non exploités présentent des concentrations assez homogènes, avec des coefficients de variation pour la plupart entre 30 et 40%. Les écarts entre les valeurs minimum et le maximum sont inférieurs à un facteur 10. Les éléments exploités présentent une distribution beaucoup plus hétérogène, avec des coefficients de variations compris entre 100 et 300%. Les écarts entre les valeurs minimum et maximum sont supérieurs à un facteur 10 et peuvent dépasser un facteur 100 (Sn, Zn), traduisant une grande dispersion des données. Les médianes sont largement inférieures aux moyennes, la queue de distribution étant étalée vers la droite par les valeurs extrêmes. Ceci est vérifié par la valeur des coefficients d'asymétrie qui sont compris entre 2 et 5 pour les éléments exploités. Il est à noter qu'aucun coefficient d'asymétrie n'est négatif sur l'ensemble des éléments considérés.

Tableau 21: Statistiques descriptives des concentrations élémentaires des Tillandsias implantées à Oruro en µg/g (n=39) comparées à la concentration dans le Tillandsia témoin. Les ETM liés à l'exploitation minière sont en gras.

	Tillandsia témoin	Min	Max	Moyenne	Médiane	Ecart-type	Erreur standard	Coefficient de variation	Coefficient d'asymétrie
Ag	0,03	0,1	4,0	1,0	0,6	1,0	0,2	100%	1,9
Al	4560	3763	16873	7384	7491	2587	414	35%	1,2
As	5,7	7	257	31	18	45	7	146%	4,0
Ba	38	33	191	77	71	29	5	38%	2,1
Ca	5546	2042	8346	5586	5395	1411	226	25%	0,1
Cd	0,16	0,2	4,2	1,0	0,5	1,1	0,2	108%	2,1
Co	1,6	1,1	5,4	2,8	2,7	0,9	0,2	33%	0,8
Cr	3,9	2,7	14,4	6,8	6,2	2,3	0,4	34%	1,0
Cs	1,1	1,1	5,2	2,5	2,2	1,0	0,2	40%	1,0
Cu	6,4	9	125	20	14	19	3	93%	4,8
Fe	2717	2476	10535	5274	4950	1639	262	31%	0,7
K	11134	4831	14734	8314	7656	2193	351	26%	0,6
Mg	1734	920	3006	1776	1797	526	84	30%	0,1
Mn	74	68	251	154	143	46	7	30%	0,5
Na	1636	1003	7313	3312	2945	1525	244	46%	1,1
Pb	3,8	6	430	53	26	74	12	140%	4,0
Rb	11	6,2	26,8	11,3	10,5	4,1	0,6	36%	1,6
Sb	0,5	1	90	17	9	19	3	113%	2,3
Sc	0,71	0,5	3,1	1,2	1,2	0,5	0,1	42%	1,1
Sn	0,5	4	561	45	13	113	18	252%	3,9
Sr	32	19	73	45	43	12	2	26%	0,3
Th	0,77	0,5	3,2	1,2	1,2	0,5	0,1	40%	1,4
Ti	253	207	1029	510	474	178	29	35%	0,9
U	0,20	0,16	0,82	0,38	0,34	0,15	0,02	39%	1,1
V	6	4,9	23,4	11,3	10,4	3,8	0,6	34%	0,9
W	0,34	0,4	13,1	1,5	0,9	2,2	0,4	146%	4,4
Zn	50	38	3227	186	81	508	81	273%	5,9
Zr	5	3,6	19,5	9,0	8,4	3,7	0,6	41%	1,1

Le fait de n'avoir qu'un seul Tillandsia témoin empêche une comparaison statistique entre les Tillandsia de La Paz avant implantation et les Tillandsia récoltés à Oruro après implantation. Néanmoins, il est possible d'observer la position de cet échantillon témoin au sein de la distribution de l'ensemble des échantillons (Tableau 22).

Tableau 22: Position des concentrations élémentaires du Tillandsia témoin par rapport à la totalité des échantillons

Valeur extrême inférieure	1 ^{er} décile	1 ^{er} quartile	2 ^{eme} quartile	3 ^{eme} quartile	9 ^{eme} décile	Valeur extrême supérieure
Ag, As, Pb, Sb, Sn	Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Na, Ni, Ti, U, V, W, Zr	Al, Sc, Th, Zn	Sr, Mg	Ca, Rb	K	-

La plupart des concentrations élémentaires sont situées dans le premier décile de la distribution, ce qui est compatible avec la notion de niveau de base du Tillandsia témoin. Les marqueurs des processus sédimentaires observés dans les aérosols (Ca, Mg, Sr et Th) sont particulièrement centrés dans la distribution (1^{er}, 2^{eme} et 3^{eme} quartile), semblant indiquer un même niveau atmosphérique de ces éléments à Oruro et La Paz. A l'exception de Cd et Zn, l'ensemble des concentrations du Tillandsia témoin en éléments marqueurs de la contamination atmosphérique d'origine minière (Ag, As, Pb, Sb et Sn) se révèlent être des valeurs extrêmes inférieures de la distribution. Ceci confirme que l'ensemble des Tillandsias implantés à Oruro se sont enrichis en ETM par rapport à leur niveau d'origine.

Les comparaisons des différents niveaux de concentration des *Tillandsias capillaris* utilisées dans plusieurs études sont rendues difficiles par l'hétérogénéité des méthodes utilisées. En effet, il n'existe pas de protocole défini concernant l'utilisation de Tillandsias comme bioaccumulateurs, ce qui se traduit par des durées d'exposition plus ou moins longues, des divergences dans le traitement des poussières après échantillonnage, ou encore l'utilisation de ce bioaccumulateur de manière passive ou active. Néanmoins, les moyennes des concentrations obtenues sur l'aire urbaine d'Oruro sont comparées à d'autres études, les protocoles utilisés étant brièvement décrits dans le Tableau 23.

Concernant Fe et Mn (en moyenne 5253 et 153 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement à Oruro), qui ne sont pas exploités à Oruro, nous nous situons dans les mêmes échelles de concentrations que les autres études (qui vont de 1683 à 5873 et de 40 à 364 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Pb et Zn, qui sont exploités à Oruro, présentent des concentrations moyennes à Oruro plus hautes que toutes celles relevées dans la littérature. Les concentrations moyennes en Cu d'Oruro (élément très peu exploité, 150 t/an) sont dépassées uniquement par les concentrations de l'étude de Carreras (2009) qui étudie la contamination dans une zone industrielle sous influence minière. Il n'existe aucune

données pour les ETM As, Ag, Cd, Sb et Sn. La comparaison, bien que restreinte par le manque de données et de reproductibilité des différences études, semble montrer qu'Oruro est plus contaminée en Zn et Pb que d'autres zones industrielles et minières de l'Altiplano.

Tableau 23 : Comparaison des données obtenues en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de MS (moyenne \pm SD) avec celles de la littérature pour *Tillandsia capillaris*

Site	Durée d'exposition	Traitement des poussières	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb
Cette étude	4 mois	eau bidistillée	5253 \pm 1676	153 \pm 46	184 \pm 507	20 \pm 19	56 \pm 79
Urbain ^a	3 mois	-	1683 \pm 291	40 \pm 4	31,9 \pm 0,1		
Industriel ^a	3 mois	-	2861 \pm 219	75 \pm 4	51 \pm 3		
Industriel ^b	6 mois	-	3790 \pm 281	167 \pm 10	93 \pm 9	64 \pm 5	27,3 \pm 0,5
Industries + rural ^c	méthode passive	eau bidistillée (4°C)	3126	364	16,5	6,3	0,96
Métallurgie ^d	6 mois	-	5873 \pm 701	233 \pm 15	30,9 \pm 0,7	9,5 \pm 1,2	4,63 \pm 0,38

^a (Bermudez et al. 2009)

^b (Carreras et al. 2009)

^c (Pignata et al. 2002)

^d (Rodriguez et al. 2011)

III.2.4.c. Variation spatiale de la contamination

La plupart des publications sur les bioaccumulateurs de la pollution atmosphérique (lichens, mousses, tillandsias) normalisent les concentrations pour estimer la contamination. La normalisation est réalisée par rapport à un compartiment de référence qui peut être un site de contrôle équipé également de bioaccumulateurs, un sol de référence (Bargagli et al. 1995; Adamo et al.), ou encore la croûte continentale (Anicic et al. 2009). Selon les auteurs, un simple rapport de l'échantillon sur le compartiment de référence suffit (Figueiredo et al. 2007), alors que d'autres préfèrent normaliser par rapport à un élément invariant tel que le Fe (Wannaz et al. 2006), Sc et La (Bergamaschi et al. 2002), ou Al pour sa faible utilité métabolique (Bargagli et al. 1995; Adamo et al.)

Le choix d'un site de contrôle est particulièrement ardu dans cette zone, les concessions minières étant si nombreuses que la région est globalement contaminée (Tapia Zamora 2011). Un *Tillandsia* de référence a été implanté dans la zone située à 30km au Nord Est d'Oruro. Cet échantillon s'est révélé plus contaminé en ETM que la majorité des échantillons (concentrations supérieures à la médiane), et présentait également la deuxième plus forte concentration en Hg, de l'ordre de 370 ppb (Annexe 14).

Le Hg étant souvent associé à l'amalgamation de Ag et Au, cette valeur haute implique l'existence de passifs environnementaux probablement liés à l'activité minière dans cette zone. Cet échantillon a donc été retiré du jeu de données et ne peut pas servir de référence.

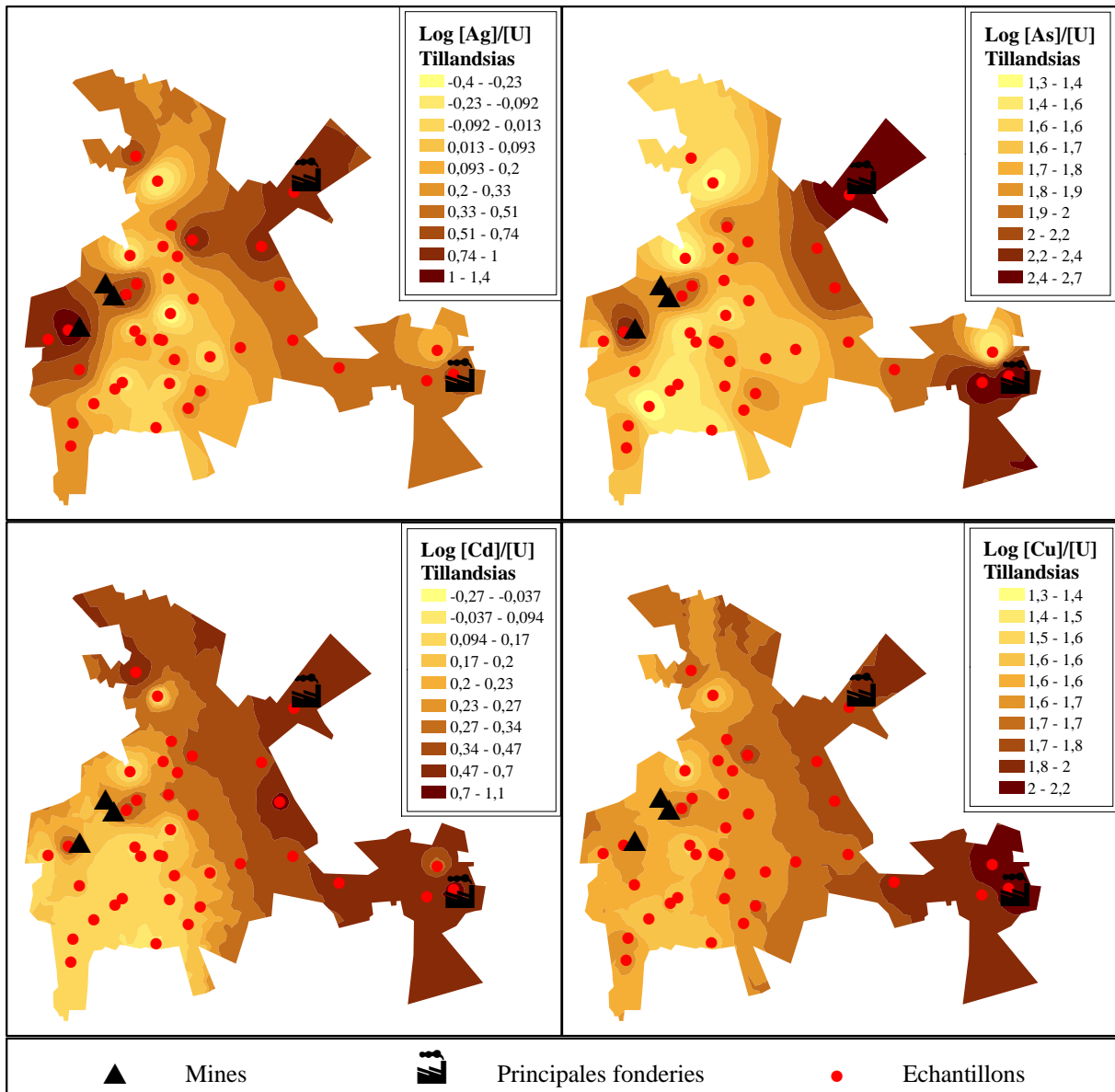


Figure 45: Cartes d'interpolation des ratios [ETM]/[U] dans les Tillandsias pour Ag, As, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn et Zn en $\mu\text{g/g}$ (échelle logarithmique)

Afin de pouvoir comparer les variations spatiales des concentrations dans les Tillandsias à celles des aérosols, nous choisissons de normaliser les ETM par l'uranium. Néanmoins, la normalisation à l'Al semblant être la plus utilisée dans la littérature, les valeurs normalisées par Al et U sont comparées. Les coefficients de corrélations entre les deux jeux de données obtenus sont supérieurs ou égaux à 0,94 (R^2) pour chacun des ETM. Ceci permet donc l'utilisation de l'U comme élément invariant. Les interpolations spatiales obtenues sont représentées dans la Figure 45.

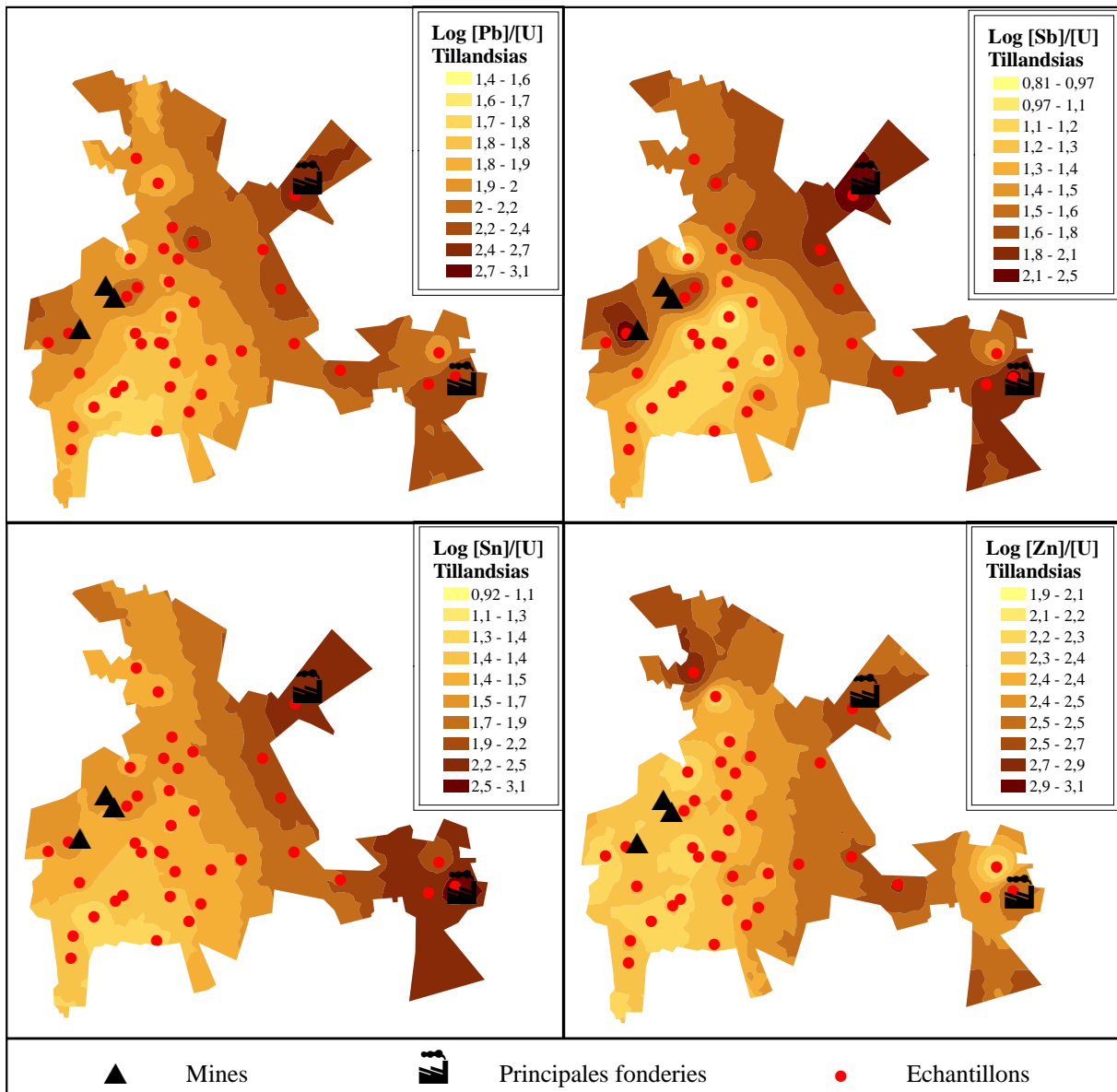


Figure 45 (suite)

L'échantillon Tr18 a été retiré de l'interpolation des ratios $[\text{Zn}]/[\text{U}]$. Cet échantillon présentait des concentrations 5 fois plus hautes que le second échantillon le plus concentré en Zn sans être spécialement situé à côté d'une source potentielle de contamination (Annexe 14). La zone d'implantation du Tr18 étant totalement dénuée d'arbres ou de poteaux en bois, cet échantillon a été fixé sur un poteau galvanisé. La galvanisation consiste à recouvrir de zinc un matériau pour le protéger de la corrosion. Ce procédé peut donc être à l'origine de la contamination du Tr18 en Zn.

A l'exception du Zn, tous les ratios $[\text{ETM}]/[\text{U}]$ présentent des valeurs extrêmes positives au niveau des fonderies de Vinto (à l'Est) et/ou de Huajara (au Nord-est). Les ratios $[\text{ETM}]/[\text{U}]$ de Cd, Cu et Zn ne sont pas plus élevés au niveau des mines que dans le reste de la ville. Les ratios d'As et Pb ressortent au niveau des mines, mais à un moindre niveau que dans

les zones de fonderie. Les ratios en Ag et Sb sont aussi importants au niveau des mines qu'au niveau des fonderies. Ag est donc retrouvé comme dans l'étude des aérosols comme élément parmi les plus représentatifs des zones d'extraction minière.

Les concentrations les plus faibles en ETM sont systématiquement retrouvées au niveau du centre ville et de la périphérie sud tandis que quelques anomalies positives peuvent être retrouvées au Nord d'Oruro (Ag, Cd, Zn). La faible contamination du centre ville par rapport aux autres quartiers de la ville avait déjà été suggérée par l'étude sur l'exposition des enfants, dont les cheveux présentaient des concentrations en ETM plus faibles au centre ville que dans n'importe quel autre quartier de la ville (Barbieri et al. 2011).

III.2.4.d. Identification des sources de contamination atmosphérique

L'identification des sources de contamination atmosphérique à partir des concentrations dans les Tillandsias se fait comme pour les aérosols au moyen d'analyses statistiques. Les éléments présentant des comportements similaires sont d'abord identifiés au moyen des coefficients de Pearson, puis ACP et AF sont réalisées sur un groupe de variables restreint. Les scores de chaque échantillon dans les facteurs obtenus sont ensuite transcrits sur des cartes afin de visualiser spatialement la localisation de ces sources de contamination.

Une analyse multivariée des coefficients de Pearson est réalisée sur les données log-transformées (pour être au plus près d'une distribution normale) afin de déterminer différents groupes d'éléments au comportement similaire (Tableau 46).

Ces groupes sont reliés entre eux par des coefficients de Pearson supérieurs à 0,7. L'échantillon Tr18 est retiré du jeu de donnée suite à sa contamination par le poteau sur lequel il était fixé. On identifie ainsi deux principaux groupes d'éléments eux-mêmes subdivisés en deux groupes.

- groupe 1 : les ETM liés à l'activité minière
 - o groupe 1a : Cd et Zn
 - o groupe 1b : Ag, As, Cd, Pb, Sb, Sn et W
- groupe 2 : englobe les autres éléments (mis à part Cu, K et Na) et peut se diviser en deux sous groupes :
 - o groupe 2a : Ca et Sr
 - o groupe 2b : Al, Ba, Co, Cr, Cs, Fe, Mg, Mn, Ni, Rb, Sc, Th, Ti, U, V et Zr

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Tableau 46: Matrice des coefficients de Pearson des concentrations log transformées des Tillandsias. Les corrélations significatives (>0,7) sont en gras et les groupes d'éléments corrélés sont encadrés (groupe 1 en gris clair et groupe 2 en noir).

	Zn	Cd	Ag	As	Pb	Sn	Sb	W	Cu	K	Na	Ca	Sr	Al	Mg	Fe	Mn	Ti	Ni	Cr	Co	Sc	V	Rb	Zr	Cs	Ba	Th	U
Zn	1,00	0,83	0,44	0,52	0,53	0,55	0,50	0,66	0,56	0,16	0,12	0,38	0,15	0,40	0,16	0,47	0,21	0,29	0,41	0,43	0,30	0,42	0,44	0,39	0,24	0,46	0,56	0,33	0,32
Cd	0,83	1,00	0,68	0,81	0,81	0,79	0,77	0,77	0,72	0,05	0,03	0,26	0,20	0,35	0,10	0,45	0,14	0,23	0,40	0,35	0,33	0,37	0,37	0,37	0,17	0,37	0,55	0,31	0,28
Ag	0,44	0,68	1,00	0,66	0,89	0,61	0,86	0,39	0,53	-0,01	0,32	-0,05	-0,03	0,26	0,06	0,23	-0,12	0,01	0,08	0,12	0,01	0,24	0,17	0,46	0,02	0,32	0,42	0,23	0,12
As	0,52	0,81	0,66	1,00	0,74	0,96	0,82	0,81	0,61	0,02	0,07	0,12	0,15	0,24	0,06	0,33	0,07	0,18	0,35	0,23	0,32	0,26	0,25	0,22	0,17	0,32	0,63	0,26	0,26
Pb	0,53	0,81	0,89	0,74	1,00	0,70	0,90	0,54	0,63	-0,13	0,21	0,08	0,09	0,25	0,05	0,28	-0,06	0,05	0,11	0,16	0,10	0,24	0,19	0,39	0,02	0,32	0,42	0,21	0,15
Sn	0,55	0,79	0,61	0,96	0,70	1,00	0,78	0,84	0,67	0,07	0,04	0,09	0,14	0,27	0,06	0,37	0,05	0,24	0,42	0,29	0,33	0,28	0,30	0,25	0,24	0,35	0,64	0,24	0,31
Sb	0,50	0,77	0,86	0,82	0,90	0,78	1,00	0,66	0,67	0,03	0,27	0,01	0,06	0,32	0,11	0,35	-0,03	0,18	0,25	0,24	0,20	0,31	0,27	0,40	0,18	0,39	0,52	0,28	0,26
W	0,66	0,77	0,39	0,81	0,54	0,84	1,00		0,66	0,19	0,12	0,34	0,36	0,45	0,22	0,59	0,26	0,49	0,67	0,53	0,58	0,49	0,53	0,31	0,47	0,46	0,66	0,44	0,53
Cu	0,56	0,72	0,53	0,61	0,63	0,67	0,67	1,00		0,23	0,16	0,19	0,34	0,60	0,33	0,67	0,28	0,51	0,61	0,60	0,57	0,60	0,61	0,57	0,48	0,48	0,63	0,57	0,56
K	0,16	0,05	-	-	-	0,07	0,03	0,19	0,23	1,00	0,16	-0,09	0,07	0,47	0,40	0,36	0,01	0,38	0,40	0,41	0,19	0,48	0,41	0,58	0,43	0,40	0,21	0,36	0,36
Na	0,12	0,03	0,32	0,07	0,21	0,04	0,27	0,12	0,16	0,16	1,00	0,08	0,24	0,62	0,61	0,46	0,41	0,47	0,30	0,45	0,38	0,58	0,47	0,55	0,49	0,65	0,38	0,61	0,57
Ca	0,38	0,26	-	-	-	0,09	0,01	0,34	0,19	-0,09	0,08	1,00	0,82	0,43	0,35	0,51	0,44	0,46	0,40	0,52	0,50	0,48	0,53	0,11	0,40	0,39	0,52	0,45	0,42
Sr	0,15	0,20	0,03	0,15	0,09	0,14	0,06	0,36	0,34	0,07	0,24	0,82	1,00	0,63	0,62	0,64	0,44	0,63	0,52	0,64	0,67	0,65	0,64	0,26	0,60	0,50	0,56	0,66	0,65
Al	0,40	0,35	0,26	0,24	0,25	0,27	0,32	0,45	0,60	0,47	0,62	0,43	0,63	1,00	0,82	0,90	0,58	0,86	0,73	0,90	0,73	0,99	0,91	0,82	0,85	0,87	0,72	0,95	0,88
Mg	0,16	0,10	0,06	0,06	0,05	0,06	0,11	0,22	0,33	0,40	0,61	0,35	0,62	0,82	1,00	0,60	0,55	0,64	0,44	0,61	0,56	0,80	0,61	0,60	0,66	0,63	0,50	0,85	0,68
Fe	0,47	0,45	0,23	0,33	0,28	0,37	0,35	0,59	0,67	0,36	0,46	0,51	0,64	0,90	0,60	1,00	0,62	0,94	0,88	0,98	0,86	0,92	0,99	0,64	0,90	0,81	0,77	0,83	0,93
Mn	0,21	0,14	-	-	-	0,05	0,03	0,26	0,28	0,01	0,41	0,44	0,44	0,58	0,55	0,62	1,00	0,60	0,60	0,63	0,67	0,57	0,62	0,28	0,52	0,45	0,41	0,60	0,55
Ti	0,29	0,23	0,01	0,18	0,05	0,24	0,18	0,49	0,51	0,38	0,47	0,46	0,63	0,86	0,64	0,94	0,60	1,00	0,84	0,96	0,87	0,86	0,95	0,52	0,98	0,77	0,69	0,80	0,97
Ni	0,41	0,40	0,08	0,35	0,11	0,42	0,25	0,67	0,61	0,40	0,30	0,40	0,52	0,73	0,44	0,88	0,60	0,84	1,00	0,87	0,88	0,75	0,86	0,47	0,84	0,57	0,62	0,68	0,82
Cr	0,43	0,35	0,12	0,23	0,16	0,29	0,24	0,53	0,60	0,41	0,45	0,52	0,64	0,90	0,61	0,98	0,63	0,96	0,87	1,00	0,85	0,91	0,99	0,61	0,92	0,81	0,75	0,82	0,94
Co	0,30	0,33	0,01	0,32	0,10	0,33	0,20	0,58	0,57	0,19	0,38	0,50	0,67	0,73	0,56	0,86	0,67	0,87	0,88	0,85	1,00	0,75	0,84	0,32	0,86	0,57	0,67	0,76	0,87
Sc	0,42	0,37	0,24	0,26	0,24	0,28	0,31	0,49	0,60	0,48	0,58	0,48	0,65	0,99	0,80	0,92	0,57	0,86	0,75	0,91	0,75	1,00	0,93	0,78	0,85	0,84	0,74	0,96	0,89
V	0,44	0,37	0,17	0,25	0,19	0,30	0,27	0,53	0,61	0,41	0,47	0,53	0,64	0,91	0,61	0,99	0,62	0,95	0,86	0,99	0,84	0,93	1,00	0,65	0,91	0,81	0,76	0,83	0,93
Rb	0,39	0,37	0,46	0,22	0,39	0,25	0,40	0,31	0,57	0,58	0,55	0,11	0,26	0,82	0,60	0,64	0,28	0,52	0,47	0,61	0,32	0,78	0,65	1,00	0,52	0,75	0,49	0,70	0,56
Zr	0,24	0,17	0,02	0,17	0,02	0,24	0,18	0,47	0,48	0,43	0,49	0,40	0,60	0,85	0,66	0,90	0,52	0,98	0,84	0,92	0,86	0,85	0,91	0,52	1,00	0,73	0,67	0,80	0,97
Cs	0,46	0,37	0,32	0,32	0,32	0,35	0,39	0,46	0,48	0,40	0,65	0,39	0,50	0,87	0,63	0,81	0,45	0,77	0,57	0,81	0,57	0,84	0,81	0,75	0,73	1,00	0,75	0,75	0,78
Ba	0,56	0,55	0,42	0,63	0,42	0,64	0,52	0,66	0,63	0,21	0,38	0,52	0,56	0,72	0,50	0,77	0,41	0,69	0,62	0,75	0,67	0,74	0,76	0,49	0,67	0,75	1,00	0,69	0,73
Th	0,33	0,31	0,23	0,26	0,21	0,24	0,28	0,44	0,57	0,36	0,61	0,45	0,66	0,95	0,85	0,83	0,60	0,80	0,68	0,82	0,76	0,96	0,83	0,70	0,80	0,75	0,69	1,00	0,85
U	0,32	0,28	0,12	0,26	0,15	0,31	0,26	0,53	0,56	0,36	0,57	0,42	0,65	0,88	0,68	0,93	0,55	0,97	0,82	0,94	0,87	0,89	0,93	0,56	0,97	0,78	0,73	0,85	1,00

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Cu, K et Na n'apparaissent corrélés à aucun élément, bien que les coefficients de Na et K soient plus fortes avec les éléments du groupe 2b et ceux de Cu avec les éléments du groupe 1b.

L'analyse en composante principale n'est pas réalisée sur les éléments du groupe 2 du fait de la complexité de l'interprétation du comportement de certains de ces éléments qui sont des macronutriments (Ca, Mg, Na) ou micronutriments (Co, Cu, Fe, Mn ou Ni) essentiels au métabolisme de la plupart des végétaux (Davies 1994). Cette particularité implique souvent de très fortes concentrations initiales intrinsèques au végétal (Markert et al. 2003) et complique donc l'interprétation des variations.

ACP et AF sont réalisées sur les éléments principaux liés à l'exploitation Ag, As, Cd, Pb, Sb, Sn et Zn. Afin de limiter le nombre de variable, W qui est apparenté à As, Cd et Sn, ne sera pas inclus dans ces ACP. Une analyse de sensibilité est réalisée sur les données centrées réduites, log-transformées, avec ou sans valeurs extrêmes, pour s'affranchir de la non normalité des données.

Le groupe 1b, composé d'Ag, As, Cd, Pb, Sb, Sn, et Zn nécessite 3 composantes principales pour atteindre 90% de valeurs propres. Une fois les composantes principales pivotées par rotation Varimax, 3 facteurs sont obtenus par analyse factorielle (Tableau 24).

Tableau 24: Scores des facteurs ayant pivotés pour les concentrations log-transformées, centrées et réduites en ETM dans les Tillandsias. Les scores significatifs (>0,7) sont en gras

	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
Ag	0,91	0,26	0,20
As	0,41	0,86	0,27
Cd	0,46	0,50	0,69
Pb	0,84	0,37	0,31
Sb	0,77	0,53	0,23
Sn	0,34	0,88	0,30
Zn	0,20	0,22	0,95
Variance expliquée	38,3%	32,8%	24,7%
Variance cumulée	38,3%	71,0%	95,7%

L'analyse factorielle permet d'identifier 3 facteurs (expliquant 95,7% de la variance) concernant les éléments liés à l'activité minière :

- un facteur Ag-Pb-Sb, qui explique 38,3% de la variance des ETM,
- un facteur As-Sn qui explique 32,8% de la variance
- un facteur Zn, accompagné d'un score assez haut du Cd, qui est responsable de 24,7% de la variance

Les résultats des ACP et AF réalisées pour l'analyse de sensibilité montrent des résultats similaires. Ainsi, la non normalité des données entraînée par la présence de valeurs extrêmes hautes a peu d'influence sur le résultat de ces ACP et AF.

Des cartes d'interpolation spatiale des scores des facteurs sont réalisées et permettent d'identifier clairement ces trois facteurs en fonction de leur localisation géographique.

Source liée aux mines

Le facteur Pb-Sb-Ag possède une large zone d'influence autour du dôme San Pedro et est attribué aux impacts de l'activité d'extraction minière (Figure 47). Les scores maximaux autour du dôme San Pedro sont particulièrement bien corrélés aux localisations des terrils miniers, avec un maximum au niveau du terril d'Itos, qui est exploité à ciel ouvert.

La zone de la fonderie de Huajara, au Nord-est, est affectée par ce facteur qui ne semble par contre pas être influent sur la composition chimique des Tillandsias dans la zone de la fonderie de Vinto. La principale fonderie de Vinto produit pourtant un peu de plomb, de l'argent (1 tonne/an) et des alliages étain-antimoine (135 tonnes/an d'un mélange 93% Sn-7% Sb), mais en quantité très faible par rapport à la production d'étain (10 000 tonnes/an) (source : Journal *La Patria* du 07.09.2011).

L'échantillon Tr21 (au Nord du centre ville, Figure 44) est le seul échantillon parmi les plus exposés au facteur Pb-Sb-Ag à ne pas être situé à proximité d'une zone de fonte ou d'extraction minière. A ce stade de l'étude, aucune explication ne peut être donnée à la source de cette exposition. Néanmoins, vu la difficulté de recenser l'ensemble des industries de petite taille à Oruro, il est possible que l'une d'entre elle soit située à proximité de ce point.

Cette source correspond bien dans sa localisation à la source liée aux mines identifiée dans les aérosols (partie III.2.3.d), et plus particulièrement dans les PM₁₀. Celle-ci était essentiellement localisée aux alentours de la mine d'Itos, mais ceci pouvait être lié au maillage très faible de l'échantillonnage au niveau de la mine de San José.

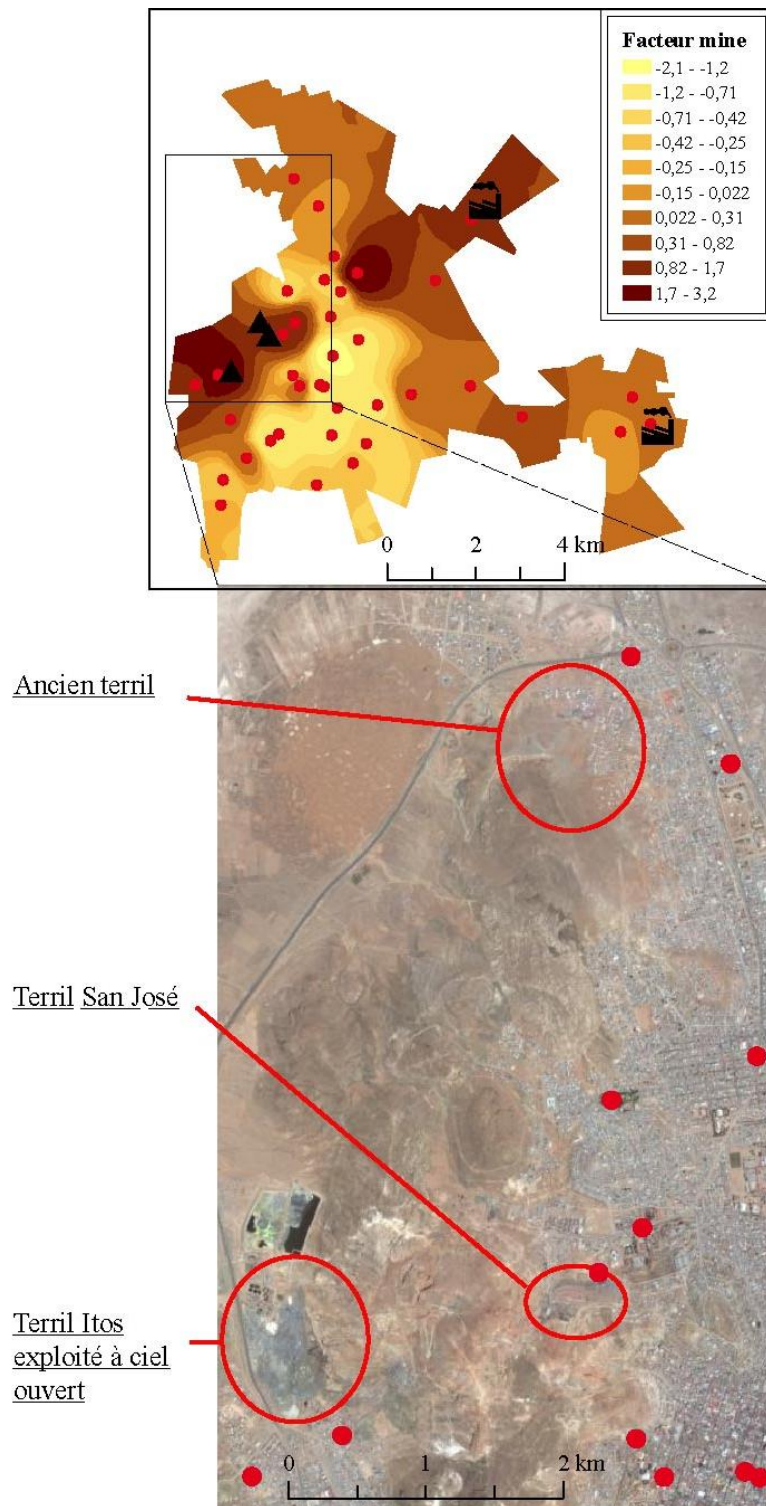


Figure 47: Carte d'interpolation des scores du facteur Pb-Sb-Ag de l'AF réalisée sur Ag, As, Cd, Pb, Sb, Sn et Zn dans les Tillandsias. L'agrandissement montre la localisation des principaux terrils du dôme. Les points d'échantillonnage de Tillandsias sont représentés par des points rouges sur les deux images.

Source liée aux émissions des fonderies

Ce facteur, déjà par l'assemblage chimique qui le compose (As et Sn), peut être associé à l'activité de fonte. En effet, Sn est le principal métal fondu à Oruro, et As est associé au

processus de fonte de l'étain avec de fortes émissions de cet élément volatil au niveau de la fonderie de Vinto (Swedish Geological AB 1997; Mercado et al. 2009; Goix et al. 2011).

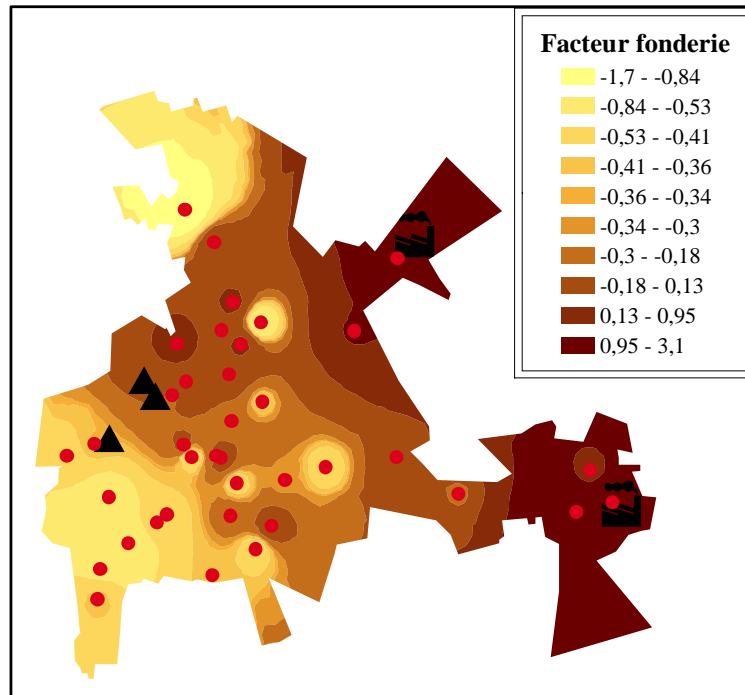


Figure 48: Carte d'interpolation des scores du facteur Sn-As de l'AF réalisée sur l'ensemble des données de concentrations en Ag, As, Cd, Pb, Sb, Sn et Zn log-transformées, centrées et réduites dans les Tillandsias

On constate donc sans surprise que ce facteur est principalement localisé dans les échantillons situés à proximité des deux principales fonderies d'étain, celle de Vinto et de Huajara. Cette source est donc bien la même que celle caractérisée grâce aux aérosols dans la partie III.2.3.d et attribuée aux émissions des fonderies.

Source liée au trafic routier

La carte n'est pas présentée sous forme d'interpolation du fait de l'étalement géographique des scores positifs (Figure 49). Ceci ne permet pas d'avoir une bonne adéquation entre concentrations mesurées et concentrations prédites.

A l'exception de l'échantillon Tr19 situé près de la fonderie de Huajara, tous les échantillons présentant un score positif sont situés le long d'une route. Ceci semble en accord avec le résultat de l'étude des aérosols, qui avait déjà montré l'existence d'une source de contamination liée à la circulation sur la route périphérique, et qui impliquait les ETM Cd, Pb et Zn (partie III.2.3.d). Par contre le Pb n'est pas associé à cette source dans les Tillandsias, contrairement aux aérosols.



Figure 49 : Carte des scores du facteur Zn de l'analyse factorielle réalisée sur les concentrations en Ag, As, Cd, Pb, Sb, Sn et Zn dans les Tillandsias

Le Zn étant l'élément le plus extrait à Oruro (30 000 tonnes par an), les minerais de Zn sont logiquement les plus sujets au transport par camion. La plupart de ces camions étant non bâchés, les soulèvements de poussières de minerais paraissent inévitables le long des axes de circulation. Il est également possible que cette source soit uniquement liée à la contamination liée à la circulation automobile, et n'ait pas de rapport avec l'activité minière. En effet, de nombreuses études ont mis en avant la contamination atmosphérique en ETM engendrée par un fort trafic, et notamment en Zn qui serait lié à l'usure des pneus (Adachi and Tainosho 2004; Degaffe and Turner 2011).

Conclusion

Cette étude des Tillandsias a permis d'affiner la déconvolution de la contamination atmosphérique sur la zone urbaine d'Oruro. En effet, l'étude des aérosols avait permis d'identifier 3 sources potentiellement liées à l'activité minière : les mines, les émissions des fonderies et le trafic routier. Ces 3 sources sont retrouvées dans l'étude des Tillandsias. L'intégration de la contamination sur 4 mois au lieu de 24 h pour les aérosols a permis une meilleure résolution spatiale de la dispersion des ETM. Ainsi, la zone de la mine de San José qui n'apparaissait pas spécialement contaminée dans l'étude des aérosols (sûrement du fait de la faible densité d'échantillonnage de ces derniers dans cette zone) ressort clairement dans l'étude des Tillandsias. De même, Sn qui n'avait pas pu être mesuré dans les PM_{2,5} et les

PM₁₀ pour cause de contamination des filtres utilisés, se révèle fortement lié à As dans les émissions des fonderies de Huajara et de Vinto.

III.2.5.Synthèse des sources de contamination atmosphérique

Les résultats obtenus par les deux méthodes de mesure de la contamination atmosphérique (« aérosols » et « Tillandsias ») ont montré toutes les deux une contamination de la ville d'Oruro en ETM, et ont mis en avant une zonation spatiale de cette contamination. Des différences ont néanmoins été observées dans les résultats apportés par chacune de ces études, et une comparaison des données s'avère nécessaire pour juger de la complémentarité de ces études. Une combinaison des informations apportées par chacune de ces études permet de déterminer des concentrations moyennes en ETM dans l'air représentatives des expositions aux différentes sources.

III.2.5.a.Comparaison des méthodes « aérosols » et « Tillandsias »

Les jeux de données obtenus par les deux méthodes ont été statistiquement analysés et ont permis de mettre en avant plusieurs sources de contamination. Ces dernières et les éléments qui leurs sont associés sont répertoriés dans le Tableau 25.

Tableau 25: Tableau récapitulatif des ETM représentatifs des sources de contamination atmosphérique identifiées grâce aux ACP et AF dans les jeux de données des Tillandsias et aérosols

Source	Aérosols	Tillandsias
Mine	Ag-Pb	Pb-Sb-Ag
Fonderie	As-Sb-(Sn ?)	Sn-As
Transport	Pb-Zn	Zn-Cd

Les deux techniques utilisées indiquent des sources identiques, à savoir : les mines, les fonderies, et le transport de minerais. Ag, As et Zn, sont représentatifs (quelle que soit la méthode utilisée) respectivement des sources mine, fonderie et transport. De légères différences sont remarquées selon le jeu de données considéré. Le Pb est ainsi associé au transport dans les aérosols mais pas dans les Tillandsias. Quant à Sn, il est un marqueur très fort de la source « fonderie » dans les Tillandsias, mais n'a pas pu être mesuré dans les aérosols pour cause de contamination des filtres lors du processus de fabrication (partie II.2.2). Nous ne pouvons donc que supposer qu'il est associé à As et Sb dans les émissions d'aérosols des fonderies. L'observation MEB de nombreuses particules de Sn dans l'échantillon situé au plus près de la fonderie de Huajara corrobore cette hypothèse.

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Les logarithmes des couples d'éléments normalisés à l'U et représentatifs des 3 sources sont représentés dans la Figure 50. Ag y est ainsi associé au Pb pour la source liées aux mines, As à Sb pour la source liée aux fonderies et Zn à Cd pour la source liée au trafic. Ces couples d'éléments présentent tous de fortes corrélations entre eux dans les Tillandsias comme dans les aérosols.

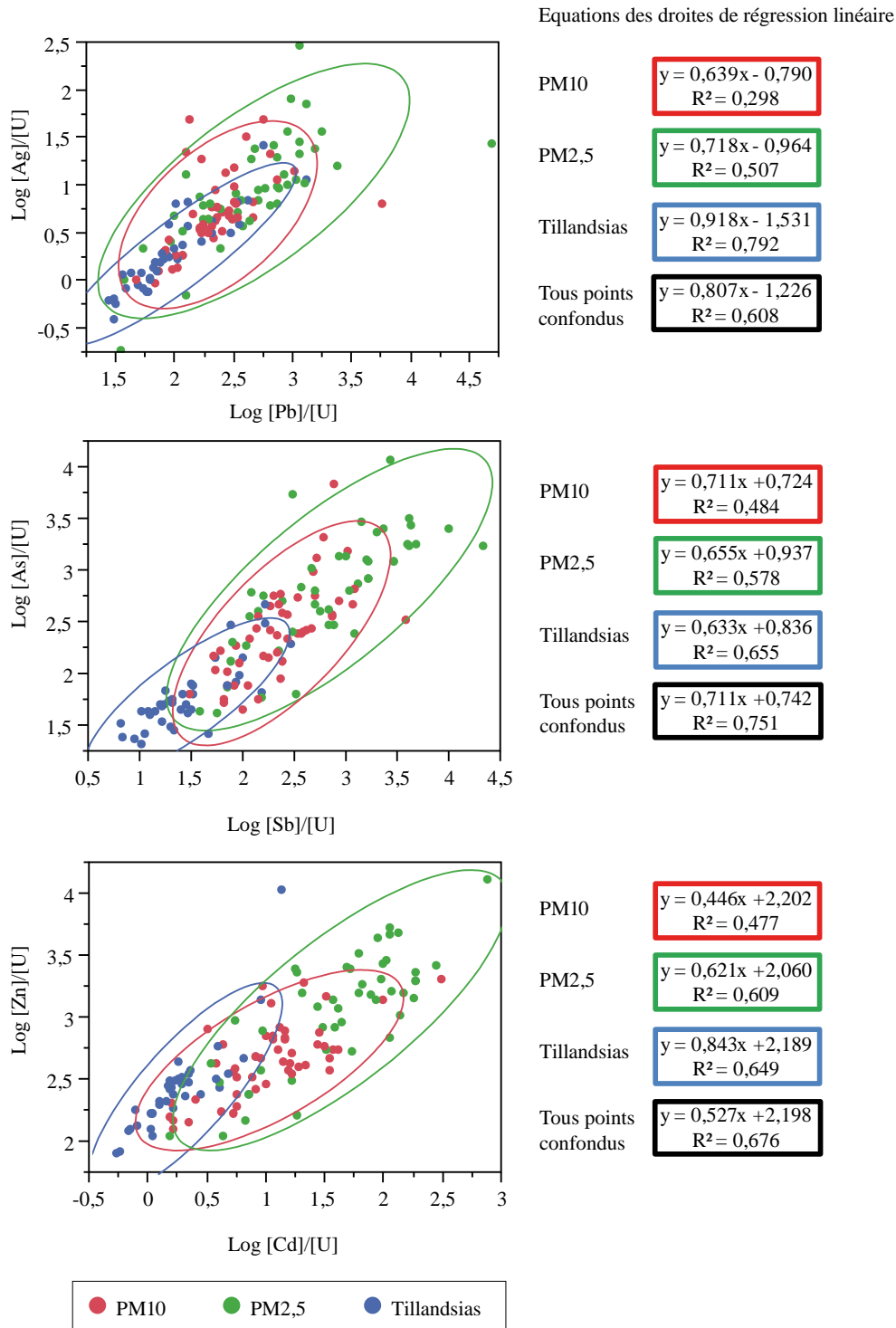


Figure 50 : ETM représentatifs de différentes sources normalisés à l'uranium dans les PM₁₀, PM_{2,5} et Tillandsias. Les ellipses de densité ($\alpha=0,95$) sont indiquées sur les graphes.

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Pour les trois couples testés, il existe une corrélation ($R^2 > 0,6$) quand on utilise toutes les données (Tillandsias, $PM_{2,5}$ et PM_{10}). Globalement, les nuages de points des Tillandsias sont beaucoup moins dispersés que ceux des aérosols ($R^2 > 0,6$ pour les trois graphiques). Ceci peut être lié à l'occurrence d'effets « pépite » dans les aérosols (influence d'une seule particule très chargée sur la composition totale de l'échantillon).

Pour les sources liées aux mines (Pb/Ag) et aux émissions de fonderie (As/Sb), Tillandsias, PM_{10} et $PM_{2,5}$ présentent des équations de droite et des R^2 similaires. Par contre les ratios [ETM]/[U] des Tillandsias sont globalement plus faibles que ceux des PM_{10} , eux même plus faibles que les $PM_{2,5}$. Ceci pourrait indiquer que les Tillandsias sont plus représentatifs des PM_{10} que des $PM_{2,5}$, impliquant l'absorption d'ETM pouvant provenir de particules de diamètre supérieur à $2,5 \mu m$ par ces bioaccumulateurs. Une précédente étude avait déjà mis en avant une forte corrélation entre les concentrations de composés organiques dans les PM_{10} et leurs concentrations dans les *Tillandsias capillaris* (Rodriguez et al. 2010). Les $PM_{2,5}$ étant plus enrichies que les PM_{10} , il est normal que leurs ratios soient plus hauts dans la Figure 50. Une autre explication serait la plus forte dispersion des données avec du plus homogène au moins homogène Tillandsia > PM_{10} > $PM_{2,5}$

Pour la source liée au trafic, le nuage de point des Tillandsias est décalé par rapport aux nuages de point des $PM_{2,5}$ et PM_{10} . Il semble donc dans ce cas que les informations apportées par les Tillandsias soient différentes de celles des aérosols. Ceci pourrait être dû au caractère essentiel du Zn dans les plantes et au rôle de catalyseur enzymatique qu'il est amené à jouer dans les végétaux.

Ainsi, *Tillandsias capillaris* semble pertinente comme bioaccumulateur de la contamination atmosphérique en Ag, As, Cd, Pb et Sb, montrant des rapports élémentaires linéairement corrélés et menant à la détermination statistique de même sources de contaminations atmosphériques. Une validation de cette méthode de monitoring de la contamination atmosphérique en ETM n'est néanmoins pas possible par le protocole utilisé et nécessiterait le prélèvement d'aérosols en simultané avec l'implantation de Tillandsias sur quelques stations sélectionnées. La bioaccumulation d'éléments qui sont essentiels pour la plante (Ca, Mg, K, Zn...) et présents initialement dans la plante semble être plus complexe. Par la suite, nous nous intéresserons donc uniquement aux ETM non essentiels dont les concentrations ne subissent pas les artefacts du métabolisme.

III.2.5.b. Estimation des concentrations atmosphériques en ETM à proximité des sources de contamination

Cette partie s'intéresse aux niveaux de contamination dans les quartiers sous l'influence des principales sources de contamination précédemment identifiées : les mines et les fonderies. Du fait de la complexité de la source liée au trafic (étalement spatial et implication du Zn qui est un élément essentiel et donc potentiellement non fiable pour la bioindication par les Tillandsias), celle-ci n'est pas prise en compte.

Les données de concentrations dans les aérosols ne suffisent pas à déterminer des concentrations moyennes dans les quartiers contaminés. En effet, la couverture spatiale des zones près des mines et des fonderies est trop faible pour réaliser une extrapolation, du fait de la variabilité temporelle du prélèvement. Il est donc nécessaire de se servir des informations amenées par l'étude des Tillandsias pour déterminer les niveaux moyens de concentration en ETM dans l'air.

Méthodologie utilisée

Le principe de la méthode utilisée est de s'appuyer sur les données des Tillandsias pour estimer les concentrations atmosphériques en ETM dans les quartiers sous l'influence des sources de contamination liées aux mines et aux fonderies. La méthodologie est illustrée dans la Figure 51.

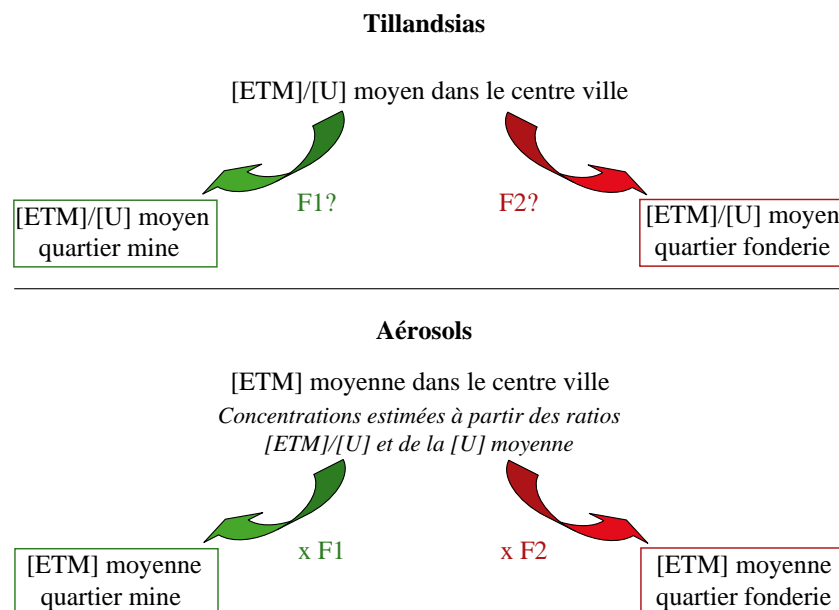


Figure 51: Schéma explicatif de la méthode utilisée pour calculer les concentrations moyennes des quartiers "fonderie" et "mine"

Les calculs s'appuient sur les concentrations dans le centre ville et la périphérie non contaminée, où l'échantillonnage des aérosols est dense et où des scores négatifs pour chacune des sources de contamination ont été observés. Afin de s'affranchir des masses de particules déposées sur les filtres, toutes les concentrations du centre ville sont normalisées à l'uranium, puis multipliées par la concentration moyenne d'U sur l'ensemble des échantillons. La moyenne des concentrations atmosphériques obtenues est ensuite multiplié par un facteur représentatif des variations de concentrations entre le centre ville et les quartiers « mine » et « fonderie ». Ces facteurs multiplicatifs (F1 et F2 dans la Figure 51) sont calculés grâce aux rapports existant entre les différents quartiers pour les ratios [ETM]/[U] dans les Tillandsias. L'hypothèse est donc faite que les ETM présentent les mêmes variations de concentrations spatiales dans les aérosols que dans les Tillandsias, et que ce facteur sera le même pour les PM₁₀ et les PM_{2,5}.

Identification des zones sous l'influence des mines, des fonderies, et sans influence

L'identification des quartiers « centre ville et périphérie » (supposé moins contaminé), « mine » et « fonderie », se fait grâce aux facteurs scores des sources de contaminations « mine » et « émissions des fonderies » précédemment établies (partie III.2.3.d et III.2.4.d) sur les jeux de données d'aérosols (PM₁₀) et de Tillandsias. La Figure 52 superpose les cartes d'interpolation sur les scores de facteurs « mine » et « fonderie » dans les Tillandsias (Figure 47 et la Figure 48) ainsi que celles réalisées sur les scores de facteurs « mine » et « fonderie » des PM₁₀. La contamination près des axes de circulation n'est pas prise en compte car plus difficile à caractériser. En effet, celle-ci paraît beaucoup plus variable que les sources « mine » et « fonderie » du fait de sa dépendance à la temporalité (plus de circulation le jour que la nuit, la semaine que le weekend end) et de sa localisation sur une zone géographique beaucoup plus grande, pouvant être également sujette aux autres facteurs de contamination.

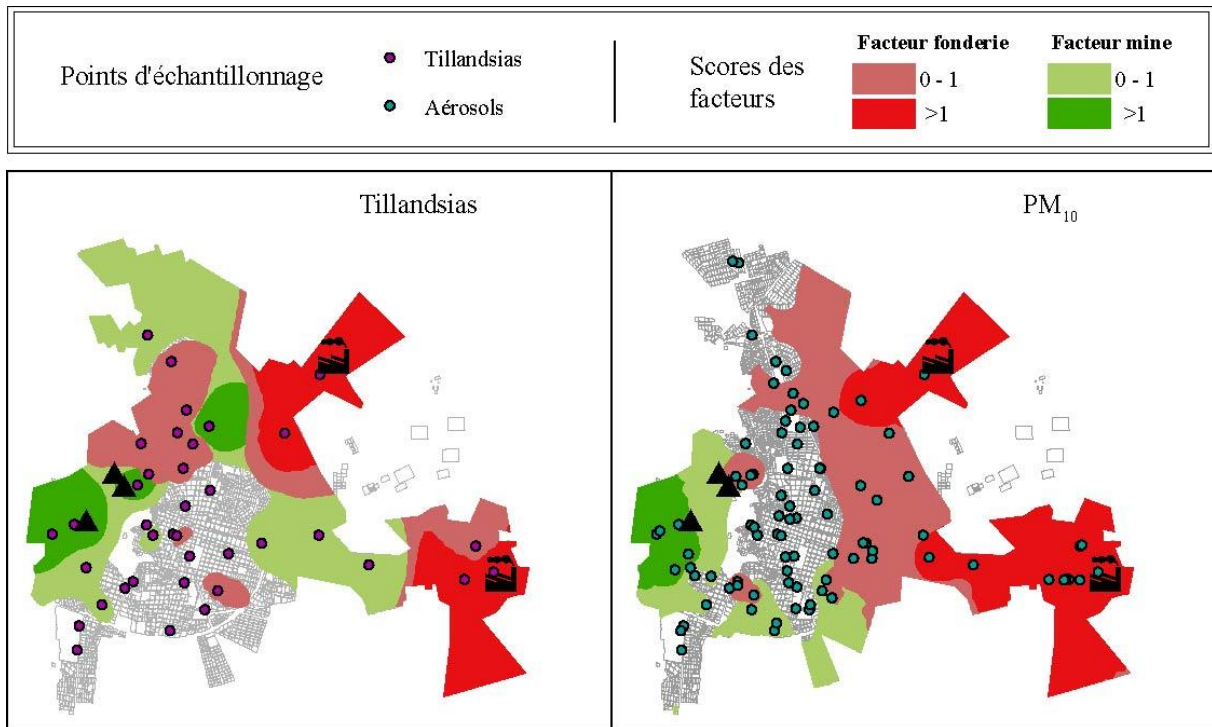


Figure 52: Superposition des cartes d'interpolation des scores des facteurs "mine" et "fonderie" réalisée à partir des AF sur les Tillandsias et les PM₁₀

Le quartier présentant des scores de facteurs négatifs pour les deux sources correspond bien au centre ville et à la périphérie Sud (une partie des districts 4 et 5). Ceci est en accord avec l'étude sur les poussières des maisons (Fontúrbel et al. 2011) qui montre que les poussières des maisons du quartier minier de San José sont plus contaminées en ETM que les poussières des maisons du Sud du district 5. Le centre ville et la périphérie sud sont donc considérés comme ayant un compartiment atmosphérique moins influencé que les autres par les activités de fonte et d'extraction.

En simplifiant la carte ci-dessus, il est possible de délimiter uniquement 3 quartiers sur la zone urbaine : « centre ville et périphérie », « mine » et « fonderie ». Les quartiers « mine » et « fonderie » sont les zones pour lesquels les scores des facteurs « mine » et « fonderie » sont supérieurs à 1. Le quartier « centre ville et périphérie » est celui pour lequel les scores de tous les facteurs sont négatifs. Les artefacts dus à la présence d'une valeur extrême sont éliminés et les zones présentant les mêmes caractéristiques mais séparées par faible maillage d'échantillonnage sont jointes.

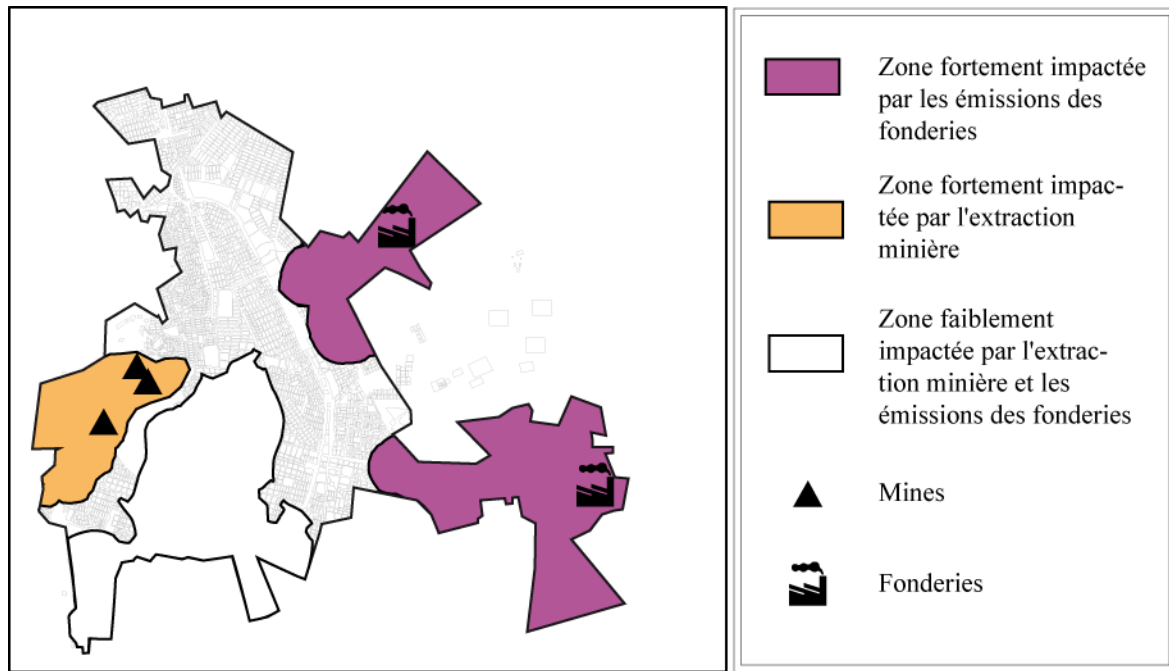


Figure 53: Carte de délimitation des quartiers "centre ville et périphérie" (en blanc), "mine" (en orange) et "fonderie" (en violet)

Cette carte résumant les zones « à risque » en termes de concentration en ETM dans l'atmosphère pourrait par la suite servir d'outil d'aide à la décision. La source de contamination atmosphérique liée au trafic routier ne rentre pas en compte dans cette carte des risques.

Estimation des concentrations atmosphérique en ETM dans les différentes zones

Dans cette partie, les concentrations atmosphériques en ETM sont estimées pour les quartiers « mine », « fonderie » et « centre ville et périphérie » définis dans la partie précédente selon la méthodologie présentée dans la Figure 51.

Calcul des ratios [ETM]/[U] des Tillandsias dans les différents quartiers

Les moyennes des ratios ETM/U dans les Tillandsias sont calculées dans chacune des 3 zones considérées (Tableau 26).

Le quartier « fonderie » est représenté par les échantillons Tr19, Tr44 et Tr46, situés près des fonderies de Vinto et de Huajara, car ce sont ceux qui présentent les scores les plus élevés dans le facteur Sn-As. Les deux fonderies ayant précédemment montré leurs similitudes dans leur qualité (principalement Sn) et quantité d'émissions d'ETM (les deux plus grandes fonderies de Sn de la zone), ceci permet de les assimiler à une seule et même source.

Le choix des échantillons pour le quartier « mine » est plus complexe. En effet, nous disposons d'échantillons à proximité des deux principales mines, San José et Itos. Or, ces deux zones ont montré de grandes différences lors de leur étude (aérosols, Tillandsias), potentiellement dues à l'exploitation à ciel ouvert du terril d'Itos. Du fait de l'intérêt des précédentes études pour le quartier de San José (Barbieri et al. 2011; Fontúrbel et al. 2011), seuls les échantillons Tr9 et Tr 10 situés au plus près de la mine San José et présentant des scores supérieurs à 1 dans le facteur mine sont considérés. Une prise en compte des échantillons Tr 42 et 43 aurait mené à des ratios plus importants en Ag et Sb.

Pour le centre ville, le quartier délimité dans la Figure 53 est superposé à la carte d'échantillonnage des Tillandsias, et tous les échantillons compris dans cette zone et présentant des scores de facteur négatifs pour chacune des sources considérées sont pris en compte.

Tableau 26: Moyenne±erreur standard des ratio ETM/U dans les Tillandsias dans les 3 zones "centre ville et périphérie", "mine" et "fonderie"

	Centre ville et périphérie n=10	Mine n=2	Fonderie n=3
[Ag]/[U]	1,1±0,2	5,5±1,3	4,4±1,3
[As]/[U]	40±4	90±6	357±58
[Cd]/[U]	1,2±0,1	3,8±1,0	7,3±0,5
[Pb]/[U]	56±6	272±68	315±76
[Sb]/[U]	14±2	88±4	136±30
[Sn]/[U]	22±2	70±15	872±218
[Zn]/[U]	212±21	294±55	389±77

Le quartier « centre ville et périphérie » présente systématiquement les ratios les plus faibles, quel que soit l'ETM considéré. Le quartier « fonderie » présente des ratios 2 à 12 fois plus élevés que le quartier « mine » pour As, Cd et Sn. Les ratios de Pb, Sb et Zn sont légèrement plus élevés au niveau des fonderies que des mines. Ag/U est le seul ratio plus élevé au niveau des mines que des fonderies. Ceci est en accord avec les résultats des ACP et AF qui montraient As, Cd et Sn comme les éléments les plus impliqués dans le facteur « fonderie » et Ag dans le facteur « mine ». L'absence de valeurs extrêmes et les faibles erreurs relatives (10-20% selon les éléments et les zones) de ces estimations confirment la pertinence du choix des échantillons pour la représentativité de ces quartiers. Du fait du caractère essentiel du Zn précédemment abordé, il conviendra d'être prudent avec les données de Zn obtenues par le biais des Tillandsias.

Estimation des concentrations en ETM dans les PM_{2,5} et PM₁₀ dans le quartier « centre ville et périphérie »

Les concentrations dans les quartiers « mine » et « fonderie » sont mal contraintes par l'étude des aérosols du fait du faible nombre d'échantillons dans ces deux zones. Par contre, le quartier « centre ville et périphérie » contient une vingtaine d'échantillons d'aérosols. Il est donc possible d'estimer la concentration « type » du quartier « centre ville et périphérie ».

Il faut pour cela s'affranchir de la quantité de matière déposée sur les filtres durant les différents prélèvements, principale source de différences des concentrations en ETM dans ce quartier *a priori* peu affecté par les contaminations d'origine minières. Ne disposant pas des masses de matériel déposé sur chaque filtre, les concentrations de chaque échantillon du quartier « centre ville et périphérie » sont calculées en normalisant à l'U, élément considéré comme invariant et sans apport anthropogénique. Les rapports obtenus sont ensuite multipliés par la concentration moyenne en U de l'ensemble des échantillons pour les PM_{2,5} et les PM₁₀. Cette concentration moyenne en U est considérée comme représentative d'une journée avec un apport de masse de particules atmosphériques « normal ».

$$[\text{ETM}]_{\text{PM-Q}} = \frac{[\text{ETM}]_{\text{PM-Q-mes}}}{[\text{U}]_{\text{PM-Q-mes}}} \times [\text{U}]_{\text{PM-moyen}}$$

Où $[\text{ETM}]_{\text{PM-Q}}$ est la concentration en ETM estimée dans chaque échantillon du quartier considéré, $[\]_{\text{PM-Q-mes}}$ sont les concentrations chimiques réellement mesurées dans les échantillons du quartier considéré et $[\text{U}]_{\text{PM-moyen}}$ la concentration moyenne en U de la totalité des échantillons prélevés à Oruro et Vinto durant la période d'échantillonnage (0,136 ng/m³ pour les PM₁₀ et 0,020 ng/m³ pour les PM_{2,5}).

Du fait de la sensibilité du contenu du prélèvement de chaque échantillon d'aérosol (24h d'exposition), il est préférable de censurer les valeurs extrêmes potentiellement créées par un effet « pépite », afin de limiter la propagation des erreurs sur l'estimation des niveaux de concentration. Les moyennes des concentrations en ETM estimées sont reportées dans le Tableau 27. Les valeurs des PM_{2,5-10}¹ sont également calculées, celles-ci serviront dans la partie IV.2. Elles sont obtenues par la moyenne de chaque PM₁₀ auquel on a soustrait le PM_{2,5} associé, méthode qui est soumise à l'hypothèse que les particules échantillonnées par chacune des deux têtes du préleveur sont strictement homogènes.

¹ PM_{2,5-10} : particules dont le diamètre est compris entre 2,5 et 10 µm

Tableau 27: Concentrations moyennes±erreur standard en ng/m³ estimées dans le quartier "centre ville et périphérie" PM₁₀, les PM_{2,5-10} et les PM_{2,5}

PM	Ag	As	Cd	Pb	Sb	Zn
PM _{2,5}	0,15±0,03	9,2±1,9	0,56±0,11	8,1±1,4	10,5±2,6	27,2±4,7
PM ₁₀	0,43±0,05	28,9±5,4	1,06±0,18	24,4±2,7	22,5±3,5	54,1±6,4
PM _{2,5-10}	0,31±0,05	10,4±1,4	0,40±0,12	14,6±1,1	9,4±2,2	23,4±3,6

Les concentrations obtenues dans cette zone *a priori* non contaminée sont relativement faibles comparées aux concentrations moyennes de l'ensemble des données décrites dans la partie III.2.3.a. Malgré tout, la concentration moyenne estimée en As dans les PM₁₀ du quartier « centre ville et périphérie » (~30 ng/m³) excède très largement les normes de l'OMS qui sont de 6 ng/m³ pour cet élément.

Estimation des concentrations en ETM dans les PM_{2,5} et PM₁₀ dans le quartier « mine » et « fonderie »

Les concentrations typiques des quartiers « mine » et « fonderie » sont ensuite estimées à partir des concentrations précédemment calculées dans le quartier « centre ville et périphérie » et des ratios [ETM]/[U] des Tillandsias dans les différents quartiers.

$$[ETM]_{PM-Q} = [ETM]_{PM-Qcvp} \times \frac{\left(\frac{[ETM]}{[U]} \right)_{Till-Q}}{\left(\frac{[ETM]}{[U]} \right)_{Till-Qcvp}}$$

Où [ETM]_{PM-Q} représente les concentrations moyennes en ETM dans les aérosols des quartiers considérés et [ETM]_{PM-Qcvp} les concentrations moyennes en ETM estimées dans les aérosols du quartier « centre ville et périphérie » (Equation 2, Tableau 27). ([ETM]/[U])_{Till-Q} représente les ratios moyens ETM/U dans les Tillandsias dans les différents quartiers considérés (Tableau 26).

Les ratios PM_{2,5}/PM₁₀ des concentrations en ETM présents dans les aérosols sont très variés (Goix et al. 2011), et ne permettent pas le calcul de ratios moyens. Ceci nous oblige à considérer que les teneurs en ETM dans les Tillandsias sont influencées de la même manière par les PM₁₀ et les PM_{2,5}, et le même ratio est donc appliqué aux aérosols quelle que soit la classe granulométrique considérée. Les concentrations estimées en ETM dans les PM_{2,5} et PM₁₀ sont récapitulées dans le Tableau 28, les erreurs standard sont calculées par propagation des erreurs des précédents calculs.

Tableau 28: Concentrations±erreur standard en ng/m³ en ETM dans les aérosols dans les quartiers "mine" et "fonderie" estimés à partir des données de Tillandsias

PM	Quartier	Ag	As	Cd	Pb	Sb	Zn
PM _{2,5}	Mine	0,8±0,5	21±8	1,7±0,9	39±21	65±27	38±17
	Fonderie	0,6±0,4	82±38	3,3±1,2	46±24	101±59	50±24
PM ₁₀	Mine	2,2±1,1	65±23	3,2±1,7	118±56	140±44	75±30
	Fonderie	1,8±1,0	259±114	6,3±2,1	137±64	215±107	99±41
PM _{2,5-10}	Mine	1,5±0,8	23±7	1,2±0,8	71±31	58±23	32±14
	Fonderie	1,3±0,7	93±36	2,4±1,1	82±35	90±52	43±19

Les concentrations en ETM obtenues sont systématiquement plus hautes dans le quartier « fonderie » que dans le quartier « mine » à part pour l'Ag. Les valeurs guide dans les PM₁₀ proposées par l'OMS (WHO 1987) et le Conseil Européen (European Council 2004) sont largement dépassées pour l'As (norme de 6 ng/m³) au niveau de la mine (~10 fois) et de la fonderie (~40 fois). Les concentrations en Cd sont de l'ordre de la valeur guide à ne pas dépasser (5 ng/m³) au niveau de la fonderie, et le Pb est très largement inférieur à la norme de l'OMS (500 ng/m³). Les niveaux de concentration calculés en Pb dans les PM₁₀ dans les zones contaminées (>100 ng/m³) sont tout de même au dessus des autres contextes de contamination minière de la littérature (entre 10 et 60 ng/m³, Tableau 18) et au même niveau que dans des études portant sur certaines grandes agglomérations comme Calcutta ou Taïwan (Fang et al. 2003; Karar et al. 2006). Mis à part pour l'As qui présente des valeurs extrêmes importantes dans les PM_{2,5-10}, si on additionne les concentrations moyennes estimées dans les PM_{2,5} et les PM_{2,5-10}, les valeurs obtenues sont relativement proches des concentrations estimées dans les PM₁₀.

Vérification de la cohérence des concentrations estimées dans le quartier « fonderie »

Afin de vérifier la pertinence des concentrations estimées, une comparaison est réalisée entre les concentrations ainsi obtenues, les concentrations réellement mesurées, et les concentrations recalculées en normalisant les concentrations en ETM par les concentrations en U et en multipliant ce ratio par la concentration en U moyen dans les échantillons d'aérosols représentatifs du quartier « fonderie » (Figure 54).

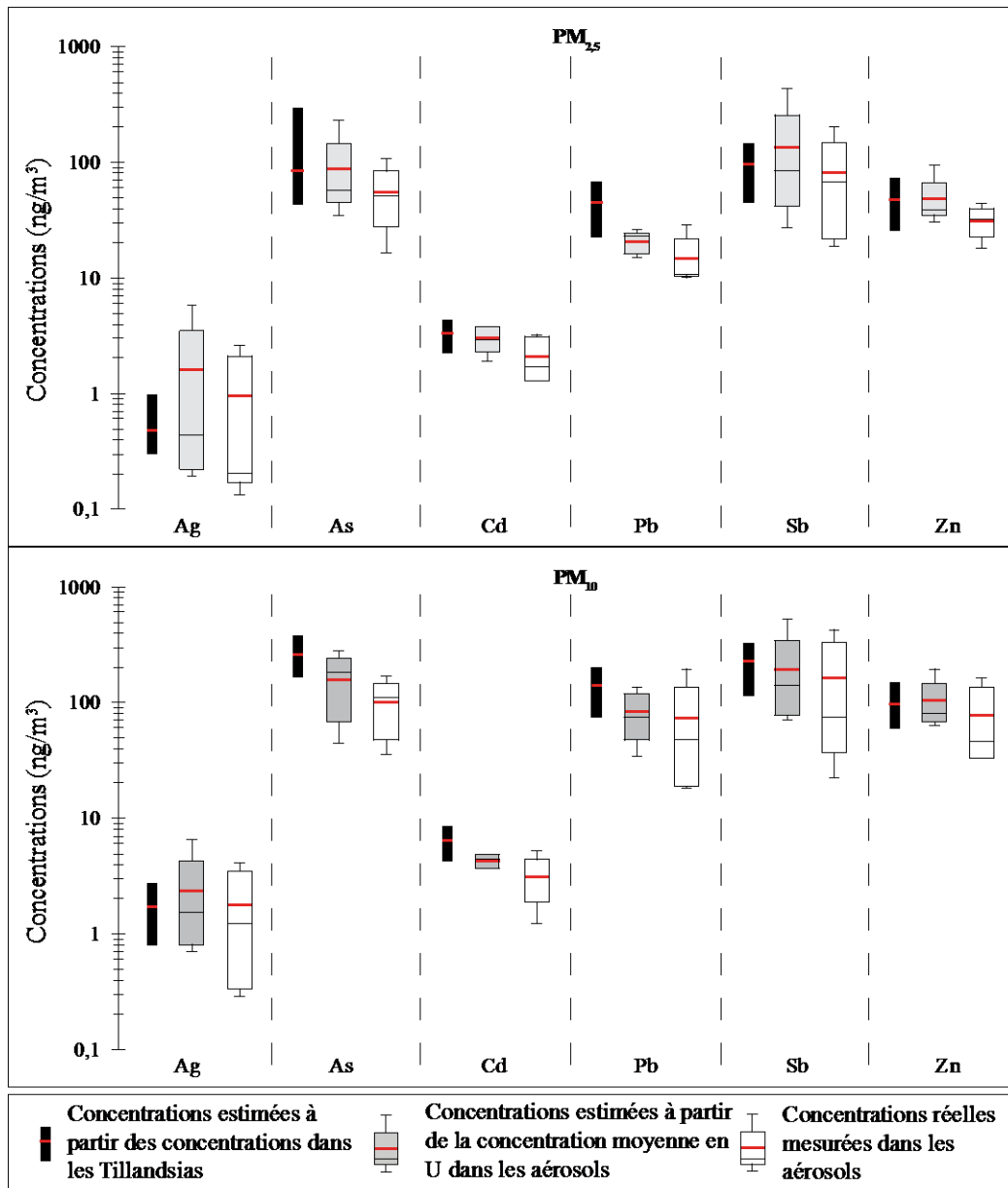


Figure 54: Concentrations mesurées et estimées en ETM dans les aérosols à proximité de la fonderie de Vinto

Globalement, les concentrations obtenues à partir des concentrations dans les Tillandsias pour le quartier « fonderie » sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées et celles corrigées de la concentration en U. Les concentrations réellement mesurées sont généralement plus faible que les deux autres. Ceci peut être expliqué par une quantité de matière plus faible déposée sur les 5 filtres prélevés dans cette zone (concentrations moyenne en U sur ces 5 échantillons de 0,015 contre 0,020 ng/m³ dans la totalité des PM_{2,5} et de 0,10 au lieu de 0,14 ng/m³ dans les PM₁₀). On remarque que la concentration en Pb estimée dans les PM_{2,5} est particulièrement plus haute que la

concentration mesurée. Ceci permet de mieux expliquer les concentrations en Pb très hautes précédemment relevées dans les sols et les végétaux à proximité de la zone de Vinto.

Cette comparaison confirme la pertinence des niveaux de concentrations en ETM dans les PM_{2,5} et les PM₁₀ dans les quartiers « centre ville et périphérie », « mine » et fonderie » en utilisant les méthodes directes (concentrations dans les aérosols) et indirectes (concentrations dans les Tillandsias) de monitoring de qualité de l'air.

III.2.6.Conclusion

Le principal travail de ce chapitre a été d'identifier de manière précise les principales sources de contamination atmosphérique en ETM et leurs zones d'influence.

Celles-ci sont au nombre de 3 :

- les émissions des fonderies, qui émettent principalement As, Sb et Sn
- les activités d'extraction minière, la remise en suspension des terrils étant à l'origine de la présence d'Ag, Pb et Sb dans les particules atmosphériques
- le trafic routier, qui émettrait Zn, Cd et/ou Pb, mais dont la caractérisation est incomplète

Dans la mesure où seuls les cations ont été analysés, seule la contamination atmosphérique métallique a pu être étudiée. D'autres sources de contamination atmosphérique sont néanmoins possible, notamment la combustion du charbon, les émissions des industries non liées à l'extraction minière ou encore les émissions de produits phytosanitaires dans les zones agricoles.

Le centre ville et la périphérie Sud ne semblent pas ou peu touchés par ces sources de contamination atmosphérique. Une carte des zones de risque a été établie, permettant d'identifier clairement un quartier « mine », sous l'influence de l'extraction minière, un quartier « fonderie » sous l'influence de l'émission des fonderies, et un quartier « centre ville et périphérie » ne subissant pas l'influence de ces deux sources de contamination.

La comparaison des données de Tillandsias et d'aérosols a montré que ces deux méthodes aboutissent à la détermination de mêmes sources de contaminations et que les zones contaminées sont sensiblement les mêmes. D'autre part, les niveaux moyens de concentration en ETM atmosphériques dans les 3 quartiers identifiés ont été estimés à partir des deux jeux de données.

Ces concentrations sont particulièrement élevées dans les quartiers « mine » et « fonderie », mais dépassent également les normes de l'OMS pour l'As dans le quartier

« centre ville et périphérie » moins directement influencé par les activités minières et métallurgiques.

Et le plomb ?

Les PM₁₀ prélevés présentent une concentration mesurée en Pb médiane de 20 ng/m³ et une moyenne de 58 ng/m³. Seul un échantillon présente une concentration qui dépasse les normes en vigueur (plus de 50 fois supérieure à la médiane du jeu de données). Le niveau de concentration de Pb médian à Oruro est plus comparable aux régions reculées (10 à 22 ng/m³) qu'aux régions urbaines et industrielles (>120 ng/m³) (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Les estimations montrent une concentration moyenne au niveau des quartiers « mine » et « fonderie » de 118 et 137 ng/m³ respectivement. Ces concentrations typiques d'environnement urbains "classiques" ne sont toutefois pas critiques par rapport aux concentrations retrouvées dans les cheveux des enfants, dans les sols et les végétaux des environs de la mine et de la fonderie (Mercado et al. 2009; Barbieri et al. 2011).

III.3. Compartiment pédologique

III.3.1. Introduction

La pédosphère est à l'interface avec la biosphère, l'atmosphère, l'hydrosphère et la lithosphère. Cette position en fait un réservoir de contaminants potentiellement dangereux. En effet, ces derniers peuvent aisément migrer vers les autres compartiments par le biais de divers processus : vers l'atmosphère via la remise en suspension des particules, vers la biosphère via l'absorption racinaire, la chaîne trophique ou encore vers l'aquifère via la contamination de la solution du sol. Tous ces transferts se font potentiellement au détriment de l'Homme en tant que récepteur final de la contamination par le biais de l'inhalation, de l'ingestion (eau, végétaux ou viande contaminés) ou de l'absorption dermique (Figure 55).

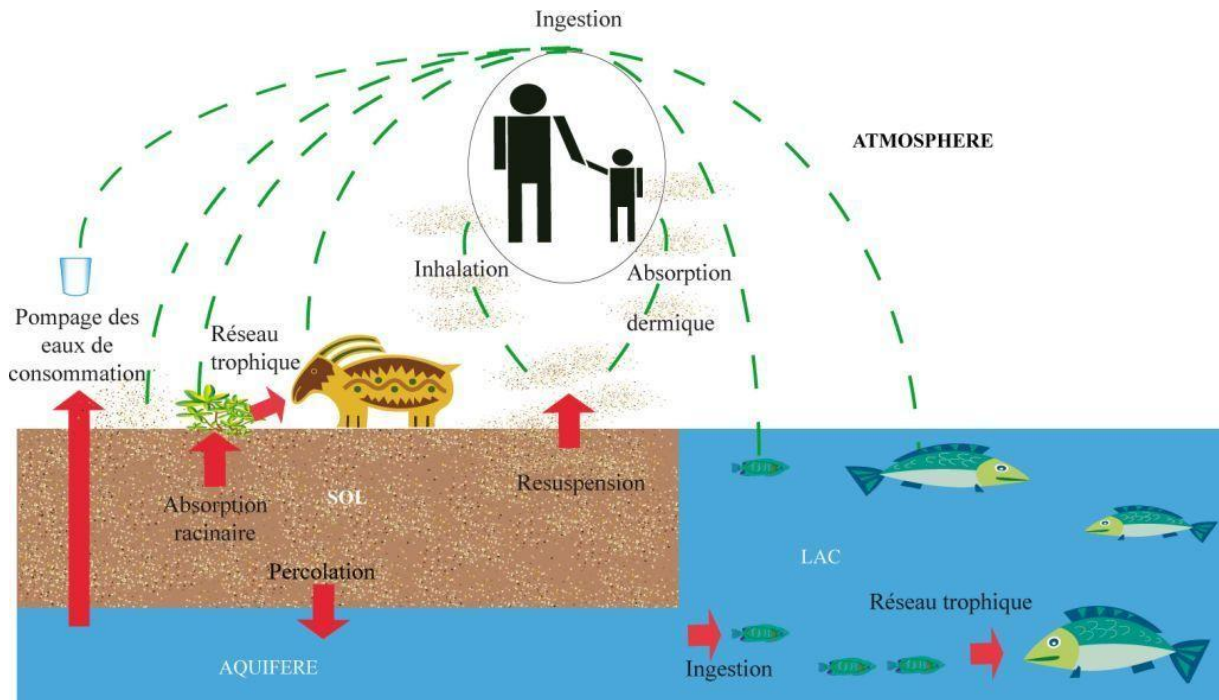


Figure 55: Schéma global des transferts de contaminants du sol vers l'homme au travers des différents compartiments (atmosphère, biosphère, lithosphère et hydrosphère)

Les sols se forment et évoluent sous l'effet des processus géochimiques (ensemble des processus d'altérations minérales, de formations de minéraux secondaires et les autres types d'interactions solides/solutions), biologiques (dégradation de la matière organique et formation de composés organiques évolués) et de transferts de matière et d'énergie. Les phases minérales et les complexes ainsi formés seront majoritairement des silicates (comme les minéraux argileux), des oxydes et oxyhydroxydes, des carbonates, des phosphates et des sulfates (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007). L'altération, la néoformation de phases minérales et la présence de complexes organo-minéraux influencent les formes et l'adsorption

des ETM dans les sols. L'affinité des ETM pour la fraction solide du sol va également dépendre des propriétés électrochimiques des éléments, de leur spéciation en solution ainsi que des caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, force ionique) et des propriétés de surface (surface spécifique, capacité d'échange cationique) des phases minérales du sol (Kabata-Pendias and Sadurki 2004).

Du fait de l'importance de la qualité des sols pour l'agriculture, de nombreuses études ont montré l'influence de différents paramètres du sol tels que le pH, la présence de matière organique, la nature des phases minérales présentes (Richards et al. 2000; Jansen et al. 2003; Barna et al. 2007; Joubert et al. 2007; Cao et al. 2008; Waterlot et al. 2011) sur la mobilité et la biodisponibilité des ETM pour les végétaux cultivés.

Ainsi, les phases minérales ou organiques auxquelles sont associées les ETM sont régulièrement étudiées par divers moyens comme les extractions sélectives ou séquentielles (Stalikas et al. 1999; Schramel et al. 2000; Kaasalainen and Yli-Halla 2003; Pueyo et al. 2008), l'observation par microscopie électronique couplée à des analyses de dispersion d'énergie (Chopin and Alloway 2007; Gomez-Parralles et al. 2011) ou plus récents comme la spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS, XANES) (Roberts et al. 2003; Kirpichtchikova et al. 2006; Scheinost et al. 2006; Hashimoto et al. 2011).

Dans les environnements miniers, les sols sont principalement contaminés par les ruptures de réservoirs de déchets miniers (Galán et al. 2002; Liu et al. 2005; Álvarez-Ayuso et al. 2008), le ruissellement des DMA ou l'érosion éolienne des terrils miniers (García-Lorenzo et al. 2012). Dans le cas d'Oruro, la contamination en ETM des sols et des poussières de sol peut être influencée par plusieurs facteurs :

- le fond géochimique
- l'apport de surface par les dépôts atmosphériques
- le ruissellement et l'infiltration d'eaux contaminées
- les échanges avec les dépôts anthropiques en surface (terril, stockage)

L'objet de cette partie est de **caractériser chimiquement et minéralogiquement** les échantillons de surface (sols et poussières). Ceci permet de les situer par rapport aux données de la littérature et aux normes existantes afin de mettre en évidence une éventuelle contamination en ETM. Par la suite, la comparaison de ces échantillons avec les caractéristiques des différentes sources de contamination permet de **déterminer quelles sont les sources affectant la surface et quelles sont leur zones d'influence**. Une étude des

paramètres physico-chimiques responsables de l'hétérogénéité des concentrations en ETM des sols et des poussières pour une même exposition à la contamination est réalisée.

III.3.2. Les sols

Ce qui est présenté dans cette partie a déjà été partiellement présenté dans un rapport de Master 1 (Gerfaud 2010).

Les sols sont des objets tridimensionnels. En effet, l'exposition d'un sol aux ETM est variable en fonction de sa localisation géographique, mais aussi de la profondeur de l'horizon analysé qui génère des différences au sein d'un même profil. D'un horizon à l'autre, les propriétés physico-chimiques peuvent influencer la migration (ou la rétention) des ETM de la surface vers la profondeur (ou inversement).

Les données sont tout d'abord comparées avec celles de la littérature et les normes environnementales. Les apports d'origine anthropique sont discriminés du fond géochimique naturel par le biais de la comparaison à un élément considéré comme invariant, l'Al. L'existence de transferts verticaux entre les horizons est étudiée pour chaque profil, et l'origine des ETM sera discutée pour chaque sol.

III.3.2.a. Caractéristiques texturales et minéralogiques des sols

La granulométrie de chacun des horizons est présentée dans la Figure 56 sous forme d'un triangle des textures.

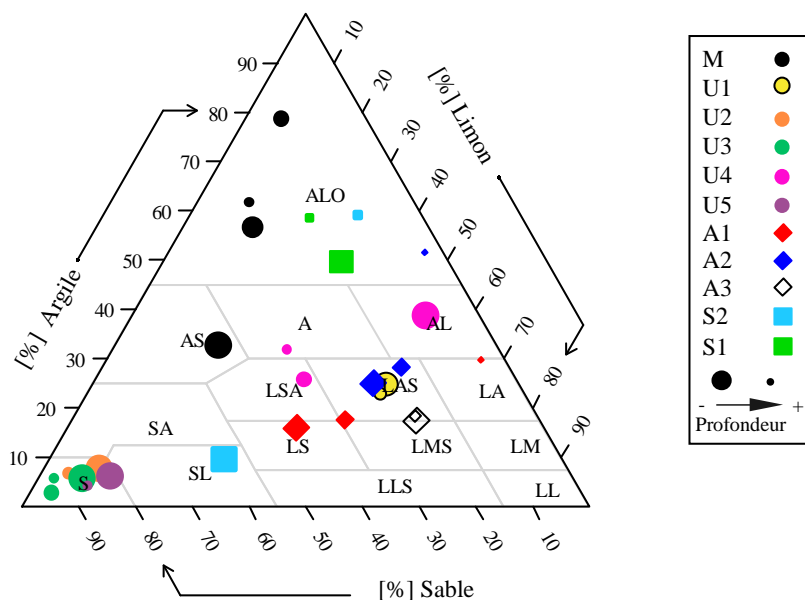


Figure 56: Texture des sols étudiés

Les sols prélevés présentent une grande variabilité texturale, allant de textures du type « argiles lourdes » à des textures entièrement sableuses. Ceci est typique des sols

polygéniques et renforce l'intérêt d'étudier la variabilité de la contamination en fonction de paramètres physicochimiques tels que la texture.

La minéralogie de l'ensemble des horizons étudiée par diffraction de rayons X montre la prédominance du quartz. Deux feldspaths sont systématiquement observés dans les spectres, avec deux raies principales de diffraction autour de 3,23Å (orthose) et ~3,19Å (plagioclase). Les autres minéraux retrouvés dans tous les spectres sont l'illite (attribuée à l'altération des feldspaths) et la dravite, une tourmaline particulièrement résistante à l'altération et héritée de la roche mère. La dravite, précédemment analysée à la microsonde dans une autre étude sur les terrils d'Itos, est de formule $\text{Na}_{0,24}(\text{Mg};\text{Al};\text{Cr})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ et l'illite $(\text{K};\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ (Moricz et al. 2009). Les phases minérales communes mais non systématiques sont les argiles de type kaolinite et smectite (issues de l'altération), la calcite (présente dans la roche mère métasédimentaire) et les sulfates de calcium (gypse et anhydrite), typiques des précipitations en environnement aride.

III.3.2.b. Statistiques descriptives et comparaison aux normes

L'impact potentiel des ETM contenus dans les sols sur l'environnement et la santé va principalement dépendre de leur toxicité et de leur mobilité (Tableau 2). Ces deux critères dépendent essentiellement de la spéciation chimique des ETM, de la taille et de la nature des phases porteuses, des propriétés physicochimiques des phases minéralogiques et organiques du sol (solubilité, surface spécifique...). L'ensemble de ces paramètres explique pourquoi il existe peu de normes de qualité environnementale sur la teneur totale en ETM dans les sols. Néanmoins, certaines recommandations concernant la qualité des sols ont été préconisées par différents organismes (Environment UK Agency 2009; CCME 2011). Celles-ci sont divisées en deux catégories : les valeurs destinées aux sols agricoles, et celles destinées aux sols résidentiels. Les normes de qualité environnementale pour les sols agricoles sont souvent plus faibles que celles pour les sols résidentiels du fait de l'importance potentielle pour l'exposition de l'être humain de la contamination des végétaux consommés via l'absorption racinaire (Tableau 29).

Les concentrations élémentaires mesurées dans chacun des horizons sont présentées en Annexe 15 et les principaux paramètres physico-chimiques en Annexe 16.

Tableau 29: Statistiques descriptives des concentrations élémentaires dans les 11 sols prélevés à Oruro (n=28 horizons) et présentation des normes de qualité des sols canadiennes (CCME 2011) et anglaises (Environment UK Agency 2009) pour les sols agricoles et résidentiels.

	Norme Canada	Norme UK	Min	Max	Moyenne	Médiane	S.D.	Coef. variation	Coef. assymétrie
Na (%)			0,26	2,07	0,97	0,99	0,39	40%	0,5
Mg (%)			0,15	2,39	0,68	0,55	0,51	75%	1,8
Al (%)			3,6	12,2	7,3	7,7	2,2	30%	-0,03
Si (%)			15,7	39,1	28,7	27,9	6,2	22%	-0,03
K (%)			1,4	3,6	2,5	2,4	0,6	24%	0,3
Ca (%)			0,27	9,79	1,17	0,75	1,79	154%	4,5
Ti (%)			0,18	0,50	0,36	0,36	0,10	28%	-0,3
Fe (%)			2,08	6,03	3,74	3,73	0,87	23%	0,3
V (µg/g)	130 ^{a,b}		37	141	83	88	28	34%	-0,3
Cr (µg/g)	64 ^{a,b}		18	81	43	46	18	41%	0,03
Mn (µg/g)			105	858	500	541	231	46%	-0,3
Co (µg/g)	40 ^a -50 ^b		3,5	17,6	10,7	12,3	4,0	38%	-0,3
Ni (µg/g)	50 ^{a,b}	230 ^a -130 ^b	8,2	35,5	22,2	23,3	7,8	35%	-0,2
Cu (µg/g)	63 ^{a,b}		14,5	46,3	29,5	29,4	9,5	32%	-0,1
Zn (µg/g)	200 ^{a,b}		56	226	106	90	44	41%	1,6
As (µg/g)	12 ^{a,b}	43 ^a -32 ^b	15	200	44	26	41	94%	2,6
Sr (µg/g)			65	358	161	141	70	43%	1,3
Ag (µg/g)			0,1	5,9	1,1	0,3	1,8	157%	2,1
Cd (µg/g)	1,4 ^a -10 ^b	1,8 ^a -10 ^b	0,08	3,3	0,5	0,2	0,7	127%	2,9
Sn (µg/g)	5 ^a -50 ^b		1,8	41,0	10,2	4,3	11,6	114%	1,6
Sb (µg/g)			2,5	115,0	18,8	6,5	31,3	166%	2,4
Cs (µg/g)			8	135	34	20	36	106%	2,0
Ba (µg/g)	750 ^a -500 ^b		307	1781	579	485	323	56%	2,6
Pb (µg/g)	70 ^a -140 ^b		17,3	476,9	99,6	28,9	145,4	146%	1,9
U (µg/g)	23 ^{a,b}		1,5	2,7	2,2	2,3	0,3	15%	-0,8
pH H ₂ O	6-8		6,6	9,4	8,3	8,4	0,6	7%	-1,2
pH KCl			6,1	8,3	7,5	7,6	0,5	7%	-1,4
N (%)			0,008	0,2	0,08	0,08	0,05	60%	0,3
C (%)			0,06	3,30	0,68	0,59	0,65	96%	2,5

^a: Norme de qualité des sols agricoles

^b: Norme de qualité des sols résidentiels

Les éléments non liés à l'exploitation minière présentent peu (Ba, Cr, V) ou pas (Co, Ni, U) de concentrations dépassant les normes proposées dans nos échantillons. Les coefficients de variation de ces teneurs en éléments sont assez faibles (en moyenne 40%), dénotant une distribution relativement homogène. Les concentrations en éléments non liés à l'exploitation montrent majoritairement des coefficients d'asymétrie faiblement négatifs, à part celles de Ba et Ca. Ca est par ailleurs le seul élément non lié à l'exploitation à présenter un très fort coefficient de variation, qui est attribuable à la présence de carbonates ou de sulfates de calcium (gypse, anhydrite) dans certains profils. La présence de ces phases minérales est liée à la nature du substrat ou aux processus pédogénétiques (reprécipitation).

A part Cu, les concentrations des ETM en lien avec l'exploitation minière dépassent toutes les normes de qualité des sols dans au moins un échantillon, avec un maximum pour As, pour lequel tous les horizons échantillonnés dépassent la norme canadienne. A part pour Cu et Zn, toutes les teneurs élémentaires présentent un coefficient de variation supérieur ou

égal à 100%, témoignant d'une forte hétérogénéité de la distribution. Les coefficients d'asymétrie sont tous largement positifs ($>1,5$), confirmant la présence de concentrations extrêmes hautes.

III.3.2.c. Etude détaillée de chaque profil

Les lieux d'échantillonnage de chacun des sols ainsi que des photos de leur prélèvement sont présentés dans les Figure 57, Figure 58 et Figure 59.

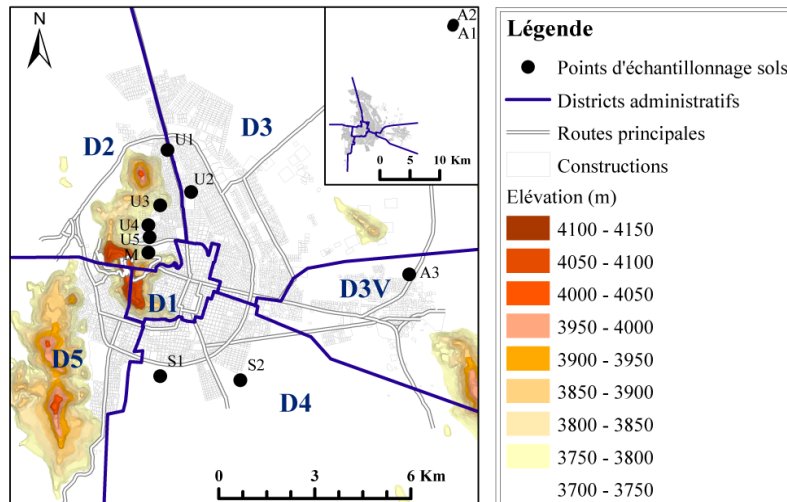


Figure 57: Carte d'échantillonnage des sols

Dans la discussion suivante, tous les sols et les horizons sont nommés selon le Référentiel Pédologique (AFES 2008).



Figure 58 : Sols urbains U1, U2, U3, U4 et U5 (Photographies: Ludivine Guislain)

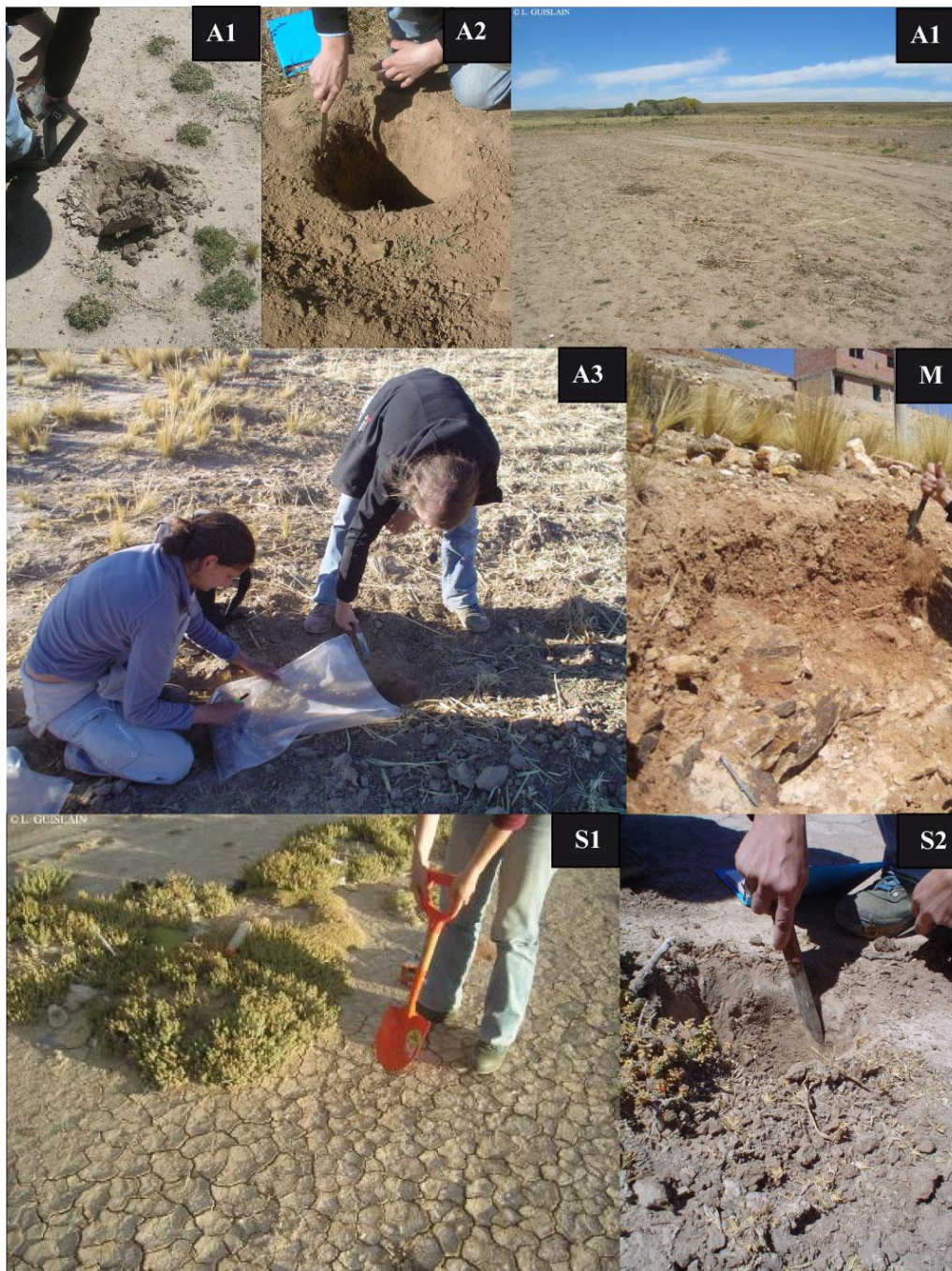


Figure 59: Sols agricoles A1, A2 et A3, sol M, et sols salins S1 et S2 (Photographies : Ludivine Guislain et Jocelyne Tapia Zamora)

Les concentrations en ETM ont été discutées dans les paragraphes suivants, notamment en fonction de la granulométrie des sols (Figure 56). Les écarts à la concentration théoriques dans les horizons de surface ont été calculés suivant la méthodologie présentée en II.4.7. (Tableau 30)

Tableau 30: Ecart à la concentration théorique (en %) pour les horizons intermédiaires et de surface, calculés avec l'Al comme élément de référence et l'horizon profond comme compartiment de référence. Les apports anthropiques supérieurs à 10% sont en gras.

	Sol	Horizon	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb
Sols urbains	U1	surface	11%	15%	26%	12%	24%	8%
	U2	surface	85%	97%	76%	93%	97%	95%
	U3	surface	89%	97%	43%	92%	96%	95%
	U3	intermédiaire	0%	25%	-4%	14%	-5%	7%
	U4	surface	-4%	26%	27%	-11%	-32%	-6%
	U4	intermédiaire	9%	16%	11%	-15%	-13%	5%
	U5	surface	7%	47%	72%	31%	35%	48%
	M	surface	67%	84%	81%	76%	93%	60%
	M	intermédiaire 1	42%	75%	43%	37%	86%	32%
	M	intermédiaire 2	20%	-8%	-58%	-54%	-5%	-78%
Sols agricoles	A1	surface	46%	54%	57%	38%	75%	49%
	A1	intermédiaire	36%	42%	51%	18%	62%	38%
	A2	surface	-2%	18%	-17%	10%	34%	9%
	A2	intermédiaire	-8%	24%	3%	14%	21%	7%
	A3	surface	18%	-1%	34%	27%	1%	3%
Sols salins	S1	surface	25%	-115%	-477%	-11%	43%	-2%
	S2	surface	26%	54%	62%	82%	64%	51%

Les écarts à la concentration théorique naturelle sont presque tous positifs, avec de très forts écarts au niveau des sols urbains et du sol M prélevé sur le dôme San Pedro. Les écarts inférieurs à 10% avec les concentrations naturelles ne sont pas considérés comme étant significatifs du fait de la variabilité intrinsèque des prises d'essai et des incertitudes de la méthode. Les profils de concentrations ainsi que les concentrations naturelles théoriques sont présentées par types de sols dans les paragraphes suivants.

Il convient néanmoins d'être prudent avec ces calculs théoriques, les éléments dits « invariants » pouvant être également sujets à certains processus, et la contamination anthropogénique n'étant potentiellement pas le seul mécanisme responsable des variations observées (Reimann and de Caritat 2005; Sucharova et al. 2011). Les rapports Al/U, (U étant un autre élément crustal utilisé comme élément invariant dans les parties III.2.3.c et III.2.4.c) sont donc calculés dans les différents horizons de chaque profil. Le coefficient de variation entre les différents horizons de chaque profil est inférieur à 10% dans tous les sols sauf les sols A1 (22%) et M (32%). Les concentrations théoriques de ces deux profils seront donc discutées avec prudence et nous reviendrons sur ces phénomènes au cas par cas.

Sols agricoles au Nord Est d'Oruro (A1 et A2)

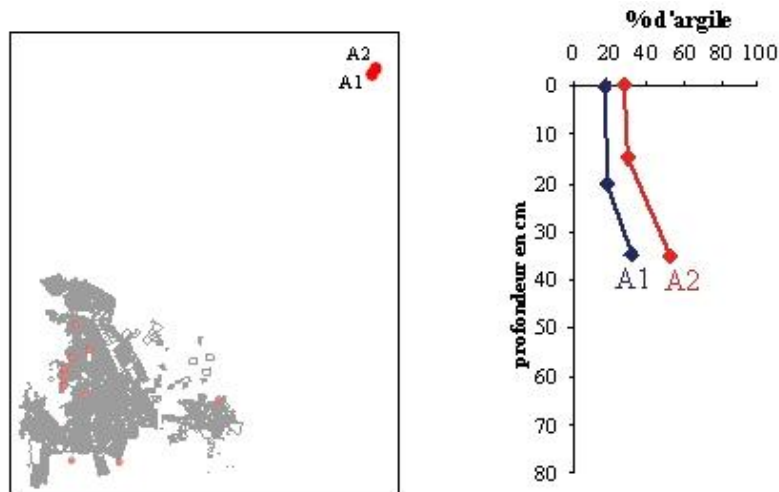
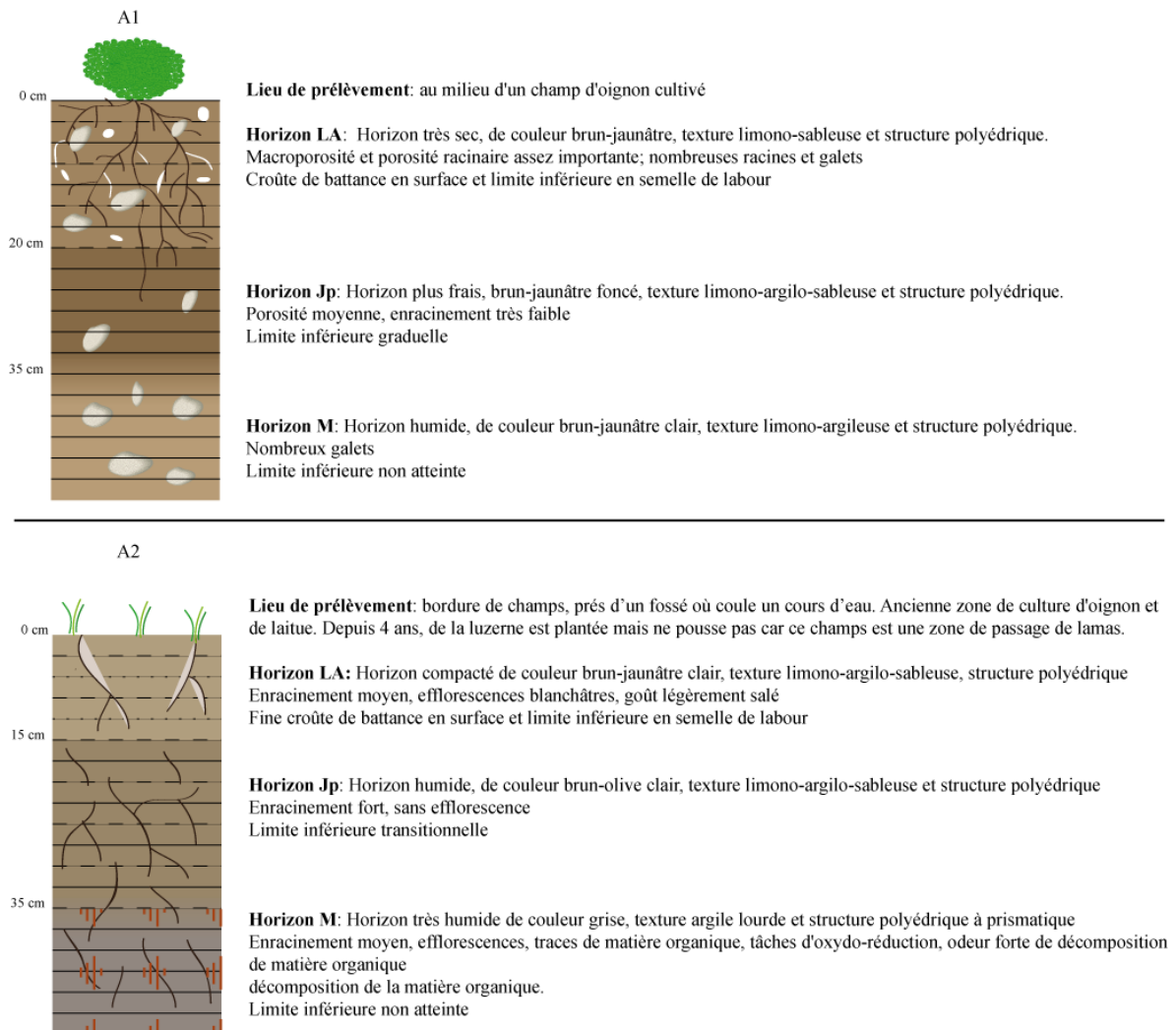


Figure 60: Localisation et profil de concentration en argile des sols agricoles A1 et A2



Ces deux fluvisols limono-sableux sont localisés à 30 km au Nord-est d'Oruro, dans une vaste zone de culture, à priori à l'écart de la contamination, puisque sans activité minière et positionnés dans le sens contraire des vents dominants par rapport à Oruro (Figure 3 et

Figure 60). Il convient de faire attention puisque c'est dans cette zone qu'avait été prélevé le Tillandsia qui devait servir de référence et qui s'est avéré fortement contaminé en Hg.

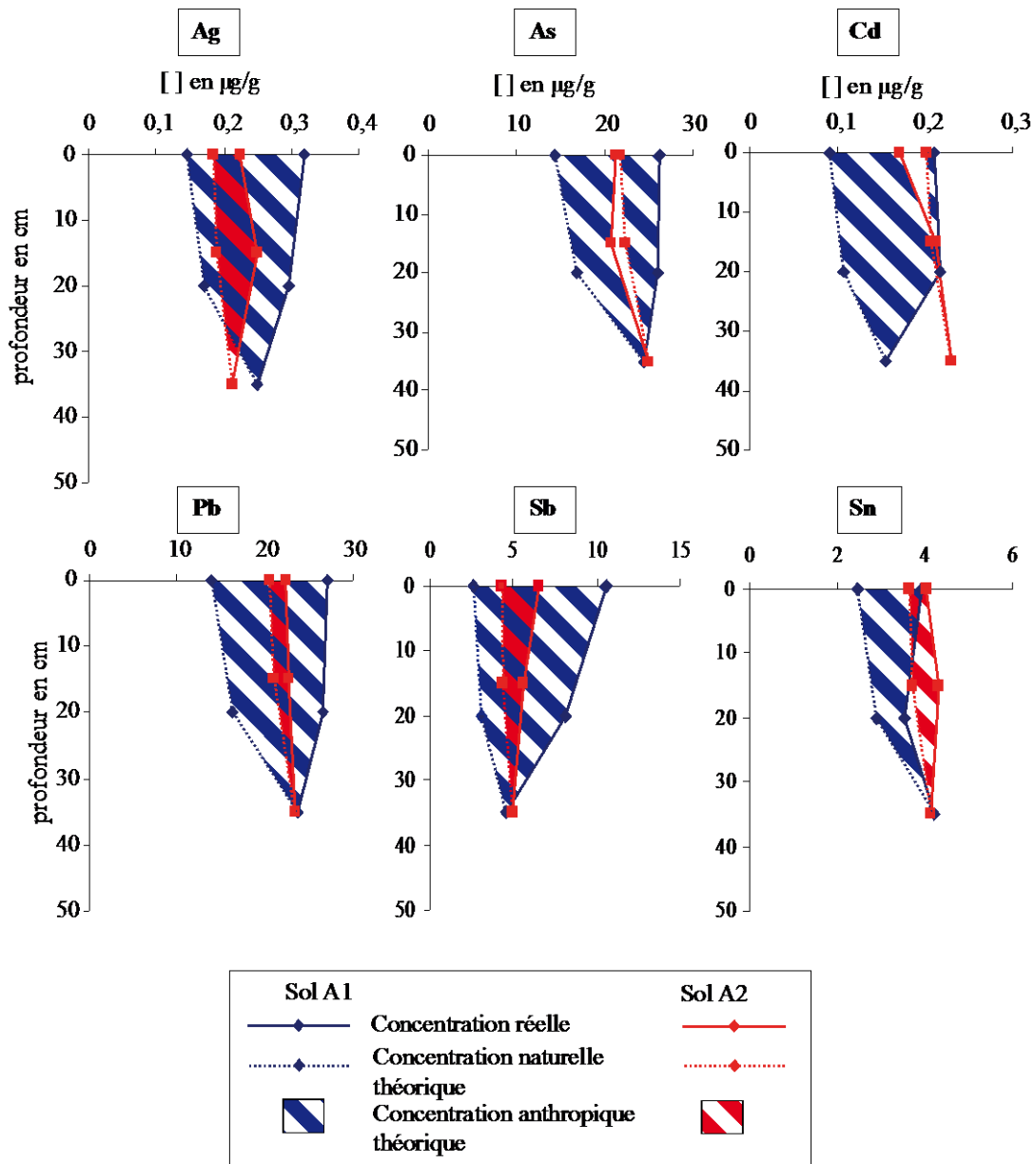


Figure 61: Profils de concentrations en µg/g en fonction de la profondeur dans les deux sols agricoles A1 et A2. Les concentrations naturelles et anthropiques théoriques sont indiquées.

Ces deux sols sont jeunes, et l'impression d'accumulation d'argiles en profondeur est sans doute liée à des apports de matériel plus grossier en surface. Les horizons de profondeur présentent des niveaux de concentrations similaires dans A1 et A2 pour As, Sn, Sb et Pb, des niveaux plus faibles en Ag (de 15%) et plus élevés en Cd dans A2 (de 49%) (Figure 61). Les concentrations en éléments majeurs et traces non liés à l'exploitation sont par ailleurs très proches (Annexe 15). Ces similarités entre les deux sols prélevés à quelques centaines de

mètres l'un de l'autre semblent indiquer que les concentrations observées dans l'horizon profond sont celles du fond géochimique de la zone.

La part de Cd et As anthropique théorique dans A2 est nulle alors que pour les autres éléments elle est très faible en comparaison des apports anthropiques dans A1. Dans A1, à part pour Sn, les concentrations réelles ainsi que les concentrations anthropogéniques diminuent avec la profondeur. Les proportions d'éléments anthropogéniques vont de 38% (Sn) jusqu'à 75% (Sb) dans l'horizon de surface de A1 alors qu'elles n'excèdent pas 35% dans A2 (Sb) (Tableau 28).

Les concentrations théoriques du profil A1 doivent être interprétées précautionneusement du fait de la variabilité des concentrations en éléments sensés être invariants (Al et U) le long du profil, certainement due à la nature fluviatile du sol. En revanche, le profil des teneurs en éléments invariants dans le sol A2 est stable. Les enrichissements de surface calculés confirment donc le fait que cette zone considérée comme non contaminée semble être sujette à des apports d'ETM. Ceux-ci sont probablement d'origine atmosphérique compte tenu des concentrations élevées en ETM mesurées dans le Tillandsia de cette zone (Annexe 14).

Les normes canadiennes de qualité des sols agricoles en As ($12 \mu\text{g/g}$) sont dépassées par ces deux sols ($>20 \mu\text{g/g}$), rendant ces sols impropres à la culture selon la législation canadienne. Du fait du faible nombre d'échantillons prélevés dans cette zone, il est toutefois impossible d'affirmer que l'intégralité de la surface des champs étudiés est contaminée.

Sols de la zone saline au Sud d'Oruro (S1, S2)

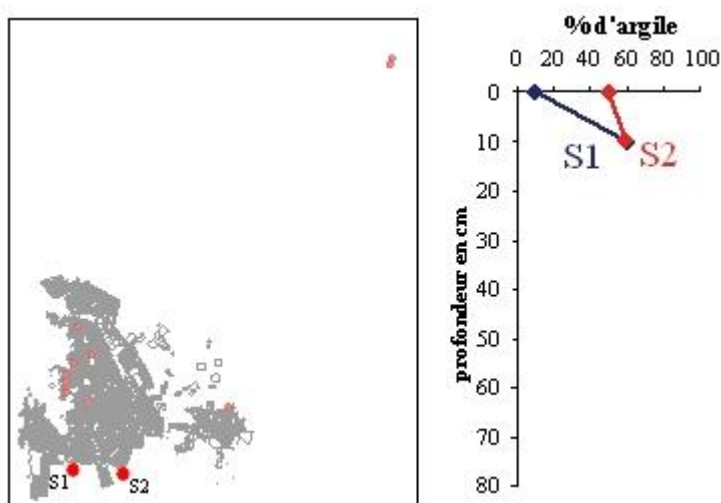
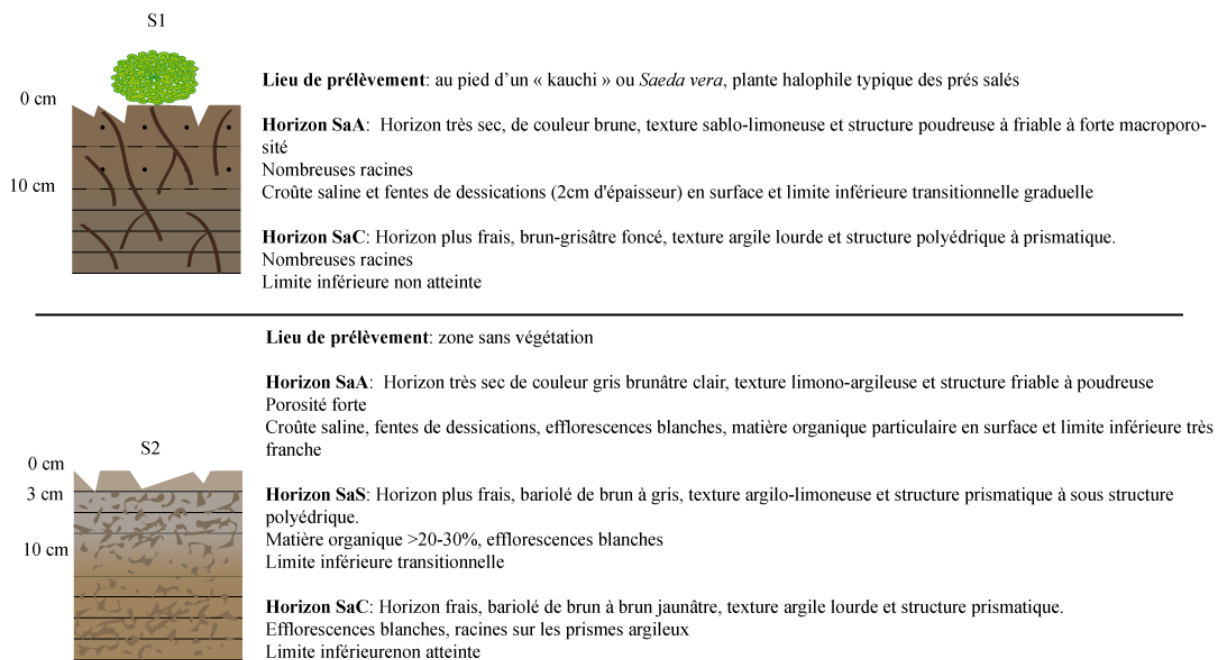


Figure 62: Localisation et profil de concentration en argile des sols agricoles S1 et S2

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Ces deux sols localisés dans la zone saline du Sud d'Oruro (Figure 62) appartiennent à la catégorie des sols salés, et plus particulièrement des salisols. Ils présentent des caractéristiques texturales différentes en surface (sablo-limoneux pour S1 et argileux pour S2). Ces sols, situés en zone ouverte au vent (grande plaine), sont potentiellement soumis à l'influence de dépôts éoliens venant des activités minières d'Oruro (vents dominants venant du Nord-est en période sèche), ou des remises en suspension de précipitations des DMA dilués au bord du Rio Tagarete situé près de S2. Les diffractogrammes de rayons X de ces deux sols montrent la présence d'anhydrite et de halite, typiques des reprecipitations en environnement salé. Leur proximité avec la zone saline endoréique du lac Uru-Uru explique les teneurs importantes en sels. On peut s'attendre à avoir un horizon Yp gypsique en profondeur expliquant notre impossibilité à creuser profondément dans cette zone. Cette salinité peut être expliquée par le phénomène d'endoréisme mais aussi par la proximité de la nappe du lac Uru-Uru potentiellement proche de la surface.



En surface, le sol S2 est jusqu'à 10 fois plus concentré en ETM que S1 (Sn), à part pour l'As, légèrement plus concentré en S1 qu'en S2. Le pourcentage d'ETM anthropogénique est très important dans le sol S2 (de 26 à 82%, Tableau 28), alors que S1 présente des concentrations égales (Pb, Sn) ou inférieures (Ag, As) aux concentrations théoriques naturelles. La contamination de surface plus importante en ETM dans S2 pourrait être due à sa proximité avec le Rio Tagarete ou la fonderie de Vinto. Les DRX ne montrant pas dans l'horizon S2 de surface de phases minérales typiques de la reprecipitation du continuum au

point « station épuration » qui est très proche, et les concentrations anthropiques maximales étant Sn, Sb et Cd, nous assimilerons cette contamination aux émissions de la fonderie de Vinto.

Les concentrations en ETM dans les horizons profonds des sols S1 et S2 sont quasiment similaires (Figure 63). Seuls As et Cd sont plus concentrés dans l'horizon profond de S1, atteignant les concentrations en Cd les plus importantes de tous les horizons profonds prélevés. Ces similarités et la granulométrie proche des horizons profonds (texture argile lourde pour les deux sols) semblent indiquer un même fond géochimique. Les particularités de l'horizon de surface de S1 pourraient être dues à un apport de surface d'un matériel enrichi en Sb et Cd, mais appauvri en Ag et As par rapport au fond géochimique de la zone. Une autre explication serait la migration d'As et Cd vers la profondeur en accompagnement des mouvements de la fraction saline typique des salisols.

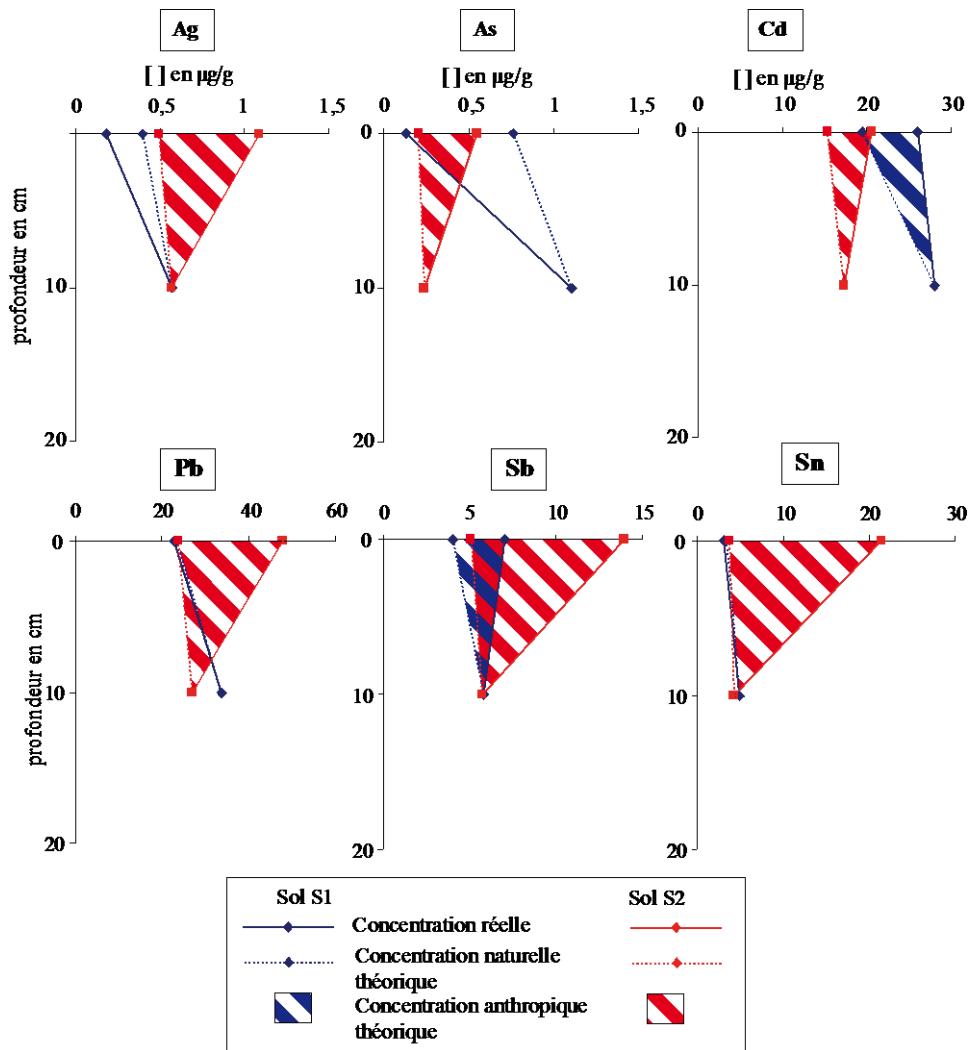


Figure 63: Profils de concentrations en µg/g en fonction de la profondeur dans les deux sols salins S1 et S2. Les concentrations naturelles et anthropiques théoriques sont indiquées.

Ces deux sols ne dépassent aucune valeur guide concernant les concentrations en ETM dans les sols résidentiels.

Sols urbains présentant de fortes concentrations en ETM en surface (U2 et U3)

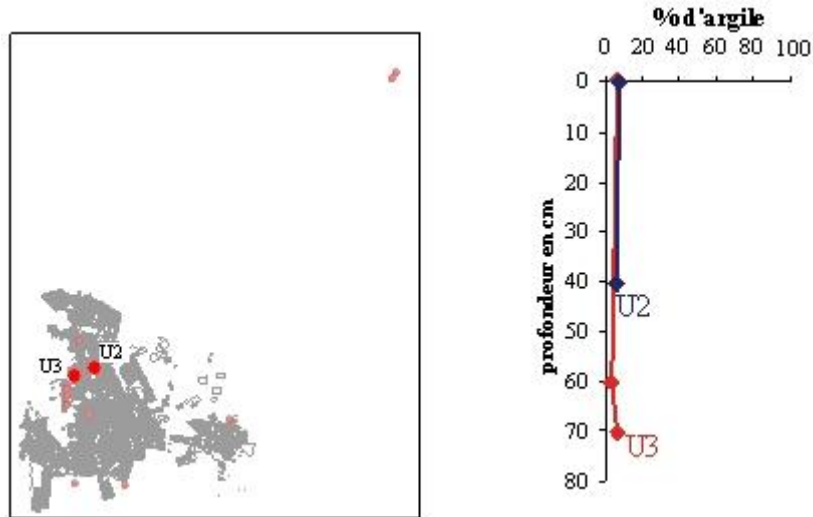
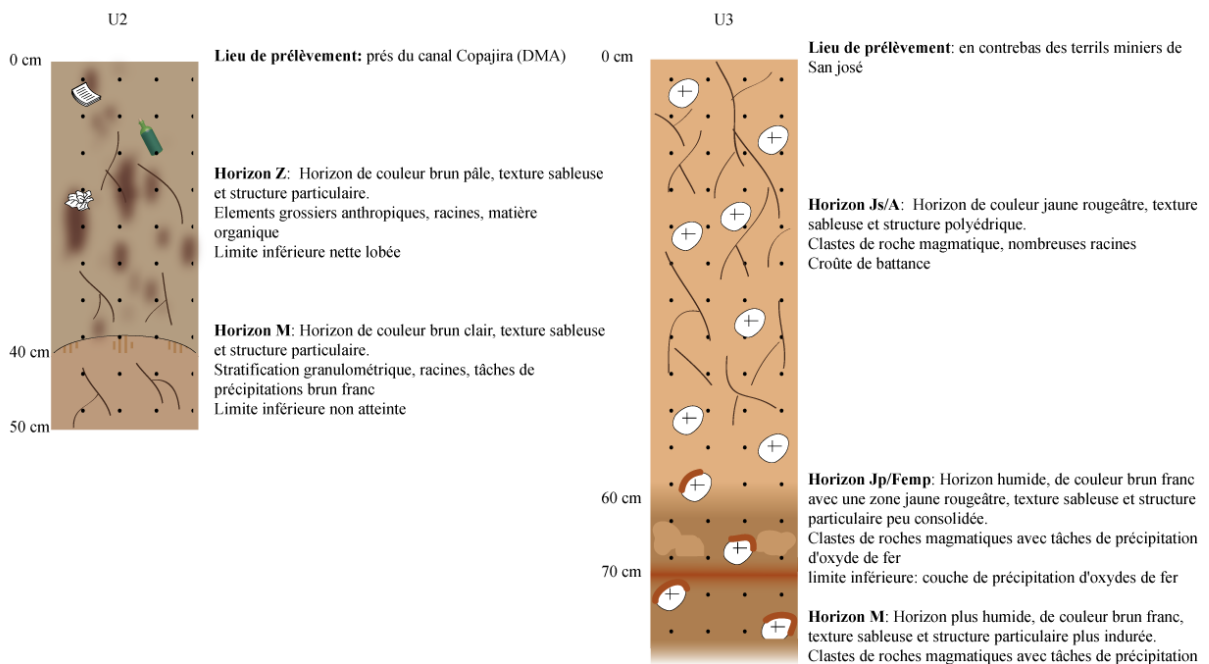


Figure 64: Localisation et profil de concentration en argile des sols urbains U2 et U3



Le sol U2 est un anthroposol situé au niveau où le canal Copajira (qui draine les eaux acides de la mine San José) refait surface, tandis que l'anthroposol U3 a été prélevé en contrebas des terrils miniers de San José. Les possibilités de contamination sont donc ici en lien direct avec l'extraction minière, avec les dépôts éoliens de résidus de terrils, la percolation d'eaux chargées en métaux et la reprécipitation de minéraux porteurs de métaux le long du trajet des DMA. U2 pourrait également être sous l'influence des rejets atmosphériques

de la fonderie de Huajara, située quelques kilomètres au Nord-est. Ces deux sols sont sableux et peuvent être rattachés aux anthroposols-arénosols.

Excepté pour le Cd, ces deux sols présentent des teneurs parmi les plus élevées observées dans les sols d'Oruro (les normes canadiennes et anglaises des sols résidentiels sont largement dépassées pour As et Pb). Les concentrations théoriques des horizons de surface sont alignées à la verticale avec les concentrations mesurées de l'horizon profond, alors que les horizons de surface présentent des concentrations réelles 5 à 46 fois plus élevées que les horizons profonds (Cd à Sb) dans le profil U2 et 2 à 43 fois plus élevées (Cd à Ag) dans le profil U3. Les contributions anthropiques dans les horizons de surface sont donc très importantes (Tableau 28). Celles-ci vont de 76 à 97% pour l'horizon de surface de U2 et de 43 à 97% pour l'horizon de surface de U3. L'horizon intermédiaire de U3 (40 cm) présente des contributions anthropogéniques relativement faibles par rapport aux horizons de surface, n'excédant pas 25% et suggérant une très faible mobilité des polluants vers la profondeur malgré la texture très sableuse des sols.

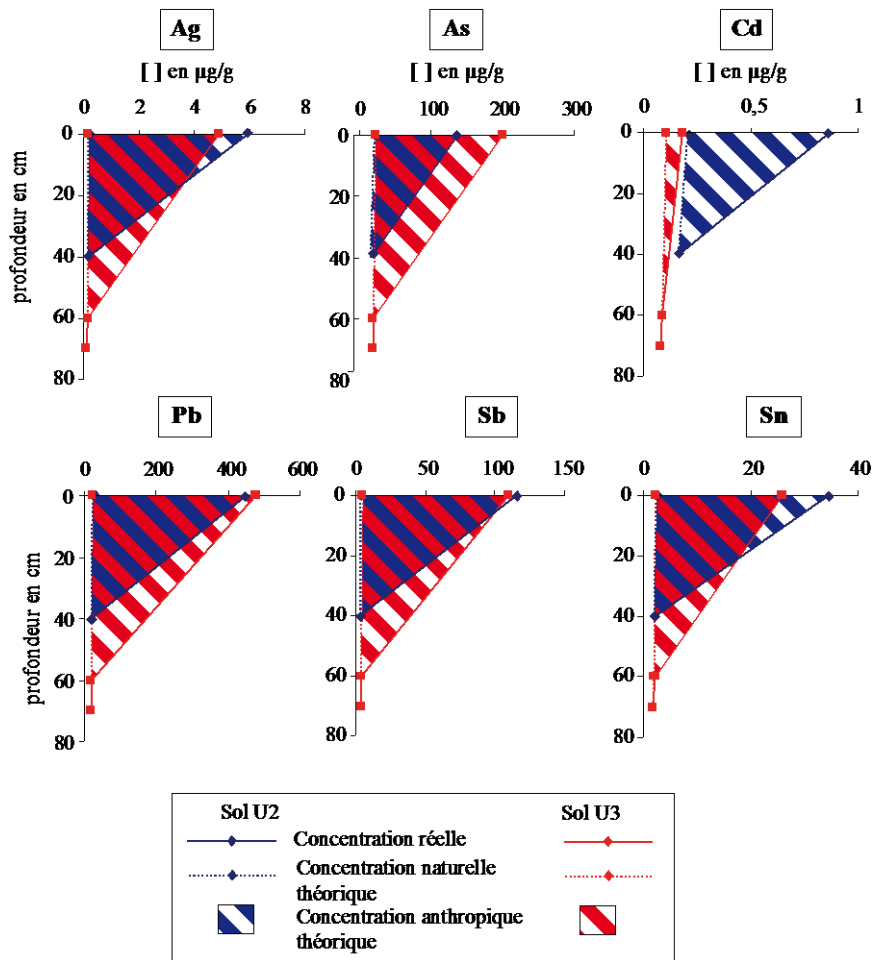
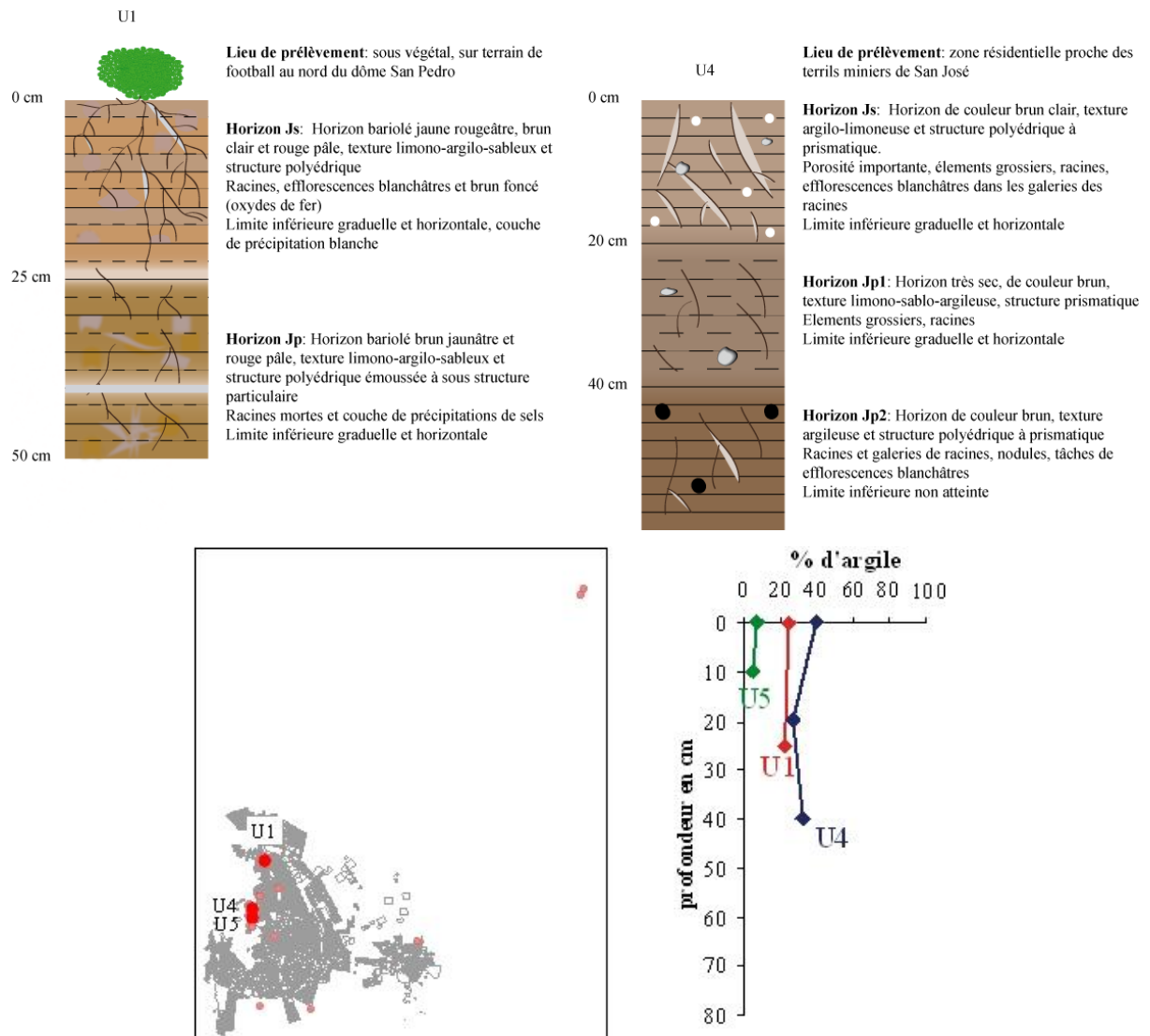


Figure 65: Profils de concentrations en µg/g en fonction de la profondeur dans les deux sols urbains U2 et U3. Les concentrations naturelles et anthropiques théoriques sont indiquées.

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Ces deux sols sont très différents du reste des profils étudiés. Leur texture sableuse, les éléments anthropogéniques dans l'horizon de surface, les fortes différences entre les concentrations en ETM en surface et en profondeur, et l'épaisseur du premier horizon laissent penser qu'il s'agit sans doute de sols constitués à partir de matériel déplacé. Prélevés au bord de terrains aménagés, il est ainsi possible que du matériel contaminé ait été déplacé pour la construction des aires de jeu. Ceci semble confirmé par la présence dans les diffractogrammes de rayons X de jarosite et de chlorargyrite, deux minéraux typiques des reprecipitations en milieu minier (partie III.1.3.c).

Sols urbains présentant de faibles concentrations en ETM en surface (U1, U4 et U5)



Ces trois sols anthropiques sont situés au niveau des pentes du dôme San Pedro, U1 au Nord et U4 dans la zone résidentielle proche des terrils de la mine San José (Figure 66). U5 provient du terrain de football le plus près des terrils de San José. D'un point de vue textural, U1 et U4 sont beaucoup plus riches en argiles que les autres sols urbains alors que U5 a une texture très proche de U2 et U3, ce qui le classe dans la famille des arénosols anthropiques. U1 et U4 présentent des profils stables, avec peu de différences entre les concentrations des horizons de surface et ceux des horizons profonds. Leurs concentrations en surface sont relativement faibles comparées à celles des autres sols urbains. Malgré tout, ces sols montrent un dépassement des normes pour l'As dans les sols résidentiels (Tableau 29). En profondeur, les niveaux de concentration en ETM de U1 et U4 sont supérieurs ou égaux à ceux des horizons profonds des autres sols urbains (Annexe 15).

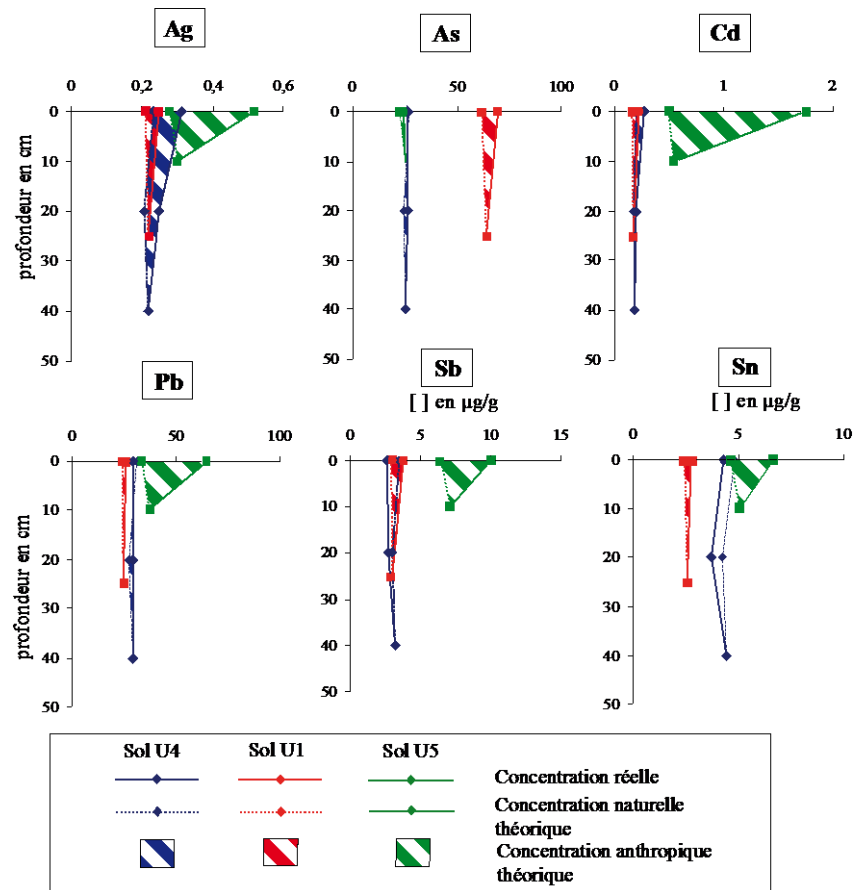


Figure 67: Profils de concentrations en $\mu\text{g/g}$ en fonction de la profondeur dans les sols urbains U1, U4 et U5. Les concentrations naturelles et anthropiques théoriques sont indiquées.

U5 présente des caractéristiques mixtes entre les deux types de sols urbains (faiblement et fortement contaminés en surface). Sa texture sableuse est très proche de celles de U2 et U3 et il présente comme ces deux sols, un horizon de surface avec une proportion d'ETM anthropogéniques importante ($> 30\%$ à part pour l'As). Néanmoins, les concentrations en

ETM mesurées en surface d'U5 sont bien plus faibles que celles d'U2 et U3. Par contre, les concentrations mesurées dans l'horizon profond sont du même ordre de grandeur que U1 et U4, c'est-à-dire parmi les plus hautes des sols échantillonnés. Il est possible que ce sol, malgré l'absence d'éléments anthropiques comme dans le profil d'U2, soit remanié. Les similitudes avec U2 et U3, notamment la texture et les apports de surface, semblent aller dans le sens de cette hypothèse. Les normes de qualité des sols pour l'As sont largement dépassées dans l'horizon de surface.

Les faibles différences entre la surface et la profondeur dans les sols U1 et U4 laissent penser à une faible contamination de surface, confirmée par le calcul d'apport anthropique très faible (<30%) en comparaison avec le sol U5 qui montre des apports anthropiques en surface pouvant être très élevés (>70% pour Cd).

Sols au dessus de la mine de San José (M) et près de la fonderie de Vinto (A3)

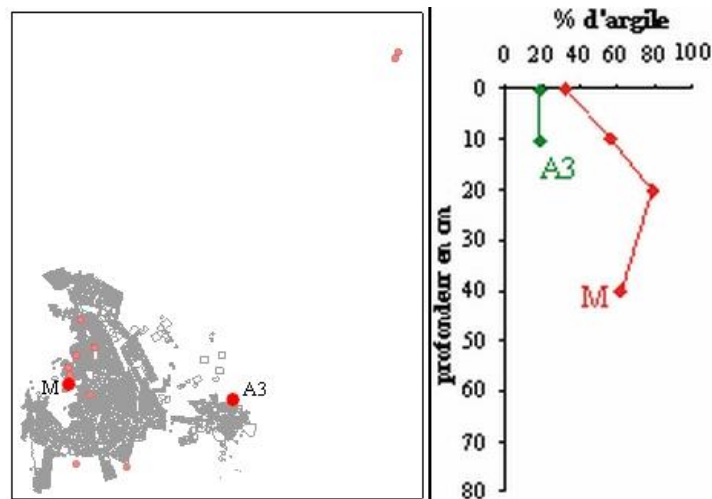
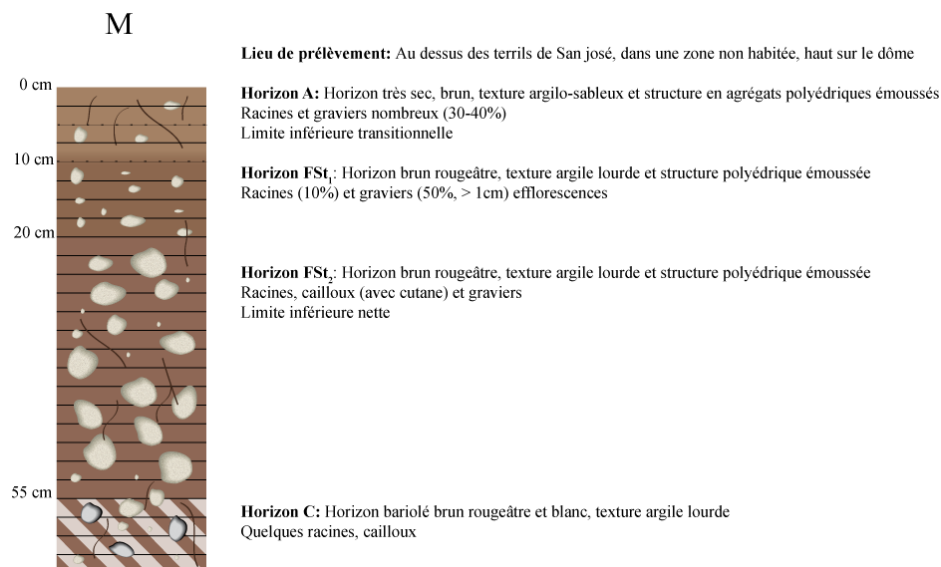


Figure 68: Localisation et profil de concentration en argile des sols M et A3



Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

M est le seul profil de sol composé de plus de trois horizons. Il a été prélevé dans une zone non urbanisée juste au dessus des terrils, afin de pouvoir exclure tout ruissellement de DMA dans les processus l'affectant. Il s'agit d'un ancien sol ferralsol lessivé, de couleur brun rougeâtre, présentant un horizon d'accumulation d'argile (illite, smectite et kaolinite identifiées sur les diffractogrammes de rayons X). l'horizon profond Kc est le seul horizon dont le minéral principal n'est pas le quartz mais la calcite. Ceci traduit l'existence d'une roche mère carbonatée, issue du substrat métasédimentaire.

Le sol M, présente les plus fortes contributions anthropogéniques après les profils U2 et U3, allant de 60% (Pb) à 96% (Sb) en surface et 32 à 86% dans le premier horizon intermédiaire. Par contre les concentrations en ETM dans le second horizon intermédiaire est soit au niveau naturel théorique (Sb, Ag) soit plus faible que celui-ci (Sn, Cd, Pb) à part l'As qui montre 20% de contribution anthropogénique. Il convient néanmoins de rappeler que les rapports Al/U présentaient dans ce profil un fort coefficient de variation (partie II.4.7), et que les concentrations théoriques sont donc à manipuler prudemment. En effet, le lessivage auquel a été soumis ce sol par le passé a sans doute affecté aussi les éléments habituellement considérés comme « invariants » comme l'Al, entraînant une accumulation de ce dernier dans l'horizon FSt₂. De plus, la migration des ETM vers la profondeur est rendue possible via les dissolutions/précipitations de carbonates et de sels. Ceci est visible dans les diffractogrammes de rayons X par la présence de sels dans les trois premiers horizons (halite, gypse), accompagnés de phases secondaires porteuses d'ETM comme la chlorargyrite, l'anglésite ou la cérussite. Quelle que soit la part anthropogénique réelle, les concentrations mesurées de l'horizon de surface sont parmi les plus hautes mesurées (avec U2, U3 et A3), dépassant très largement les normes des sols résidentiels pour l'As et le Pb.

A3 a été prélevé au milieu d'un champ de culture situé à 1,5 km de la fonderie de Vinto.

Le sol A3 dépasse les normes imposées aux sols agricoles au Canada et au Royaume-Uni pour l'As et surtout le Sn. Les autres éléments sont retrouvés dans des concentrations jugées légales par le Canada et le Royaume Uni. Seuls As, Cd et Sn sont plus concentrés dans l'horizon de surface que dans l'horizon profond et montrent une part anthropogénique variant de 18 à 34% (Tableau 28). Ag, Pb et Sb présentent des concentrations de surface égales aux concentrations théoriques, mais qui sont parmi les plus élevées relevées dans l'ensemble des profils de sols, notamment dans les horizons profonds. Durant la mission, le prélèvement d'autres sols a été impossible dans les proches environs de la fonderie. De plus, les conditions de prélèvement de A3 n'ont pas permis d'échantillonner un horizon plus profond, rendant

difficile l'interprétation des données. Néanmoins, il est possible de comparer les concentrations obtenues à celles de la littérature (Tableau 31).

Tableau 31: Comparaison des concentrations dans le sol A3 avec les valeurs de référence de la littérature sur les sols agricoles proche de la fonderie de Vinto (en µg/g)

	Profondeur	Lieu	n	Pb µg/g	Cd µg/g	Sb µg/g	As µg/g
Cette étude	0-10 cm	Point A3 (1,5 km de la fonderie)	1	63	0,6	18	42
	>10 cm	Point A3	1	69	0,5	20	39
PPO ¹	0-5 cm	400 m de A3	1	120	3	12	28
PPO ¹	20-25 cm	400 m de A3	1	190	3	40	20
PPO ¹	0-5 cm	Rayon < 4km de la fonderie de Vinto	6	Moyenne :481 Médiane : 230	Moyenne :3 Médiane : 3	Moyenne : 109 Médiane : 34	Moyenne : 33 Médiane : 32
Etude sur les sols et végétaux de Vinto ²	n.d.	Rayon < 4km de la fonderie de Vinto	6	150-400	-	-	1000-3500

¹(Swedish Geological AB 1997)

²(Mercado et al. 2009)

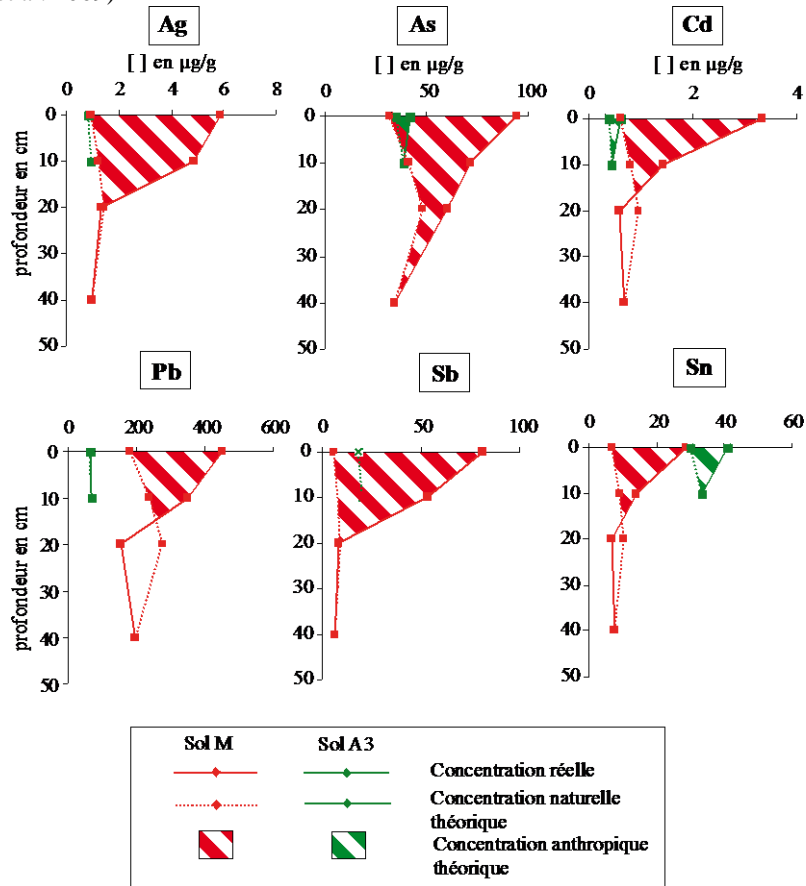


Figure 69: Profils de concentrations en µg/g en fonction de la profondeur dans les sols M et A3. Les concentrations naturelles et anthropiques théoriques sont indiquées.

Les concentrations en As, Cd, Pb et Sb mesurées dans notre étude sont dans le même ordre de grandeur que celles mesurées par le PPO (Swedish Geological AB 1997) à part pour le Pb qui était deux fois plus élevé dans les données du PPO. Elles sont par contre largement inférieures à celles relevées en 2009 par Mercado et al (2009), notamment pour l'As qui atteindrait les 3500 µg/g contre 40 µg/g dans notre étude. Cette précédente étude ne précise malheureusement pas la profondeur du prélèvement. Les différences de concentration en As pourraient être expliquées par des changements dans le processus de fonte de l'étain à Vinto entre les prélèvements, malheureusement la date d'échantillonnage de l'étude n'est pas précisée.

III.3.2.d. Conclusion

La géochimie et la minéralogie des sols d'Oruro ont révélé l'**hétérogénéité de la couverture pédologique de la zone**. Malgré un fond géochimique relativement homogène (partie III.2.2.a), les horizons de surface sont particulièrement dissemblables. Les sols agricoles situés dans une zone supposée non contaminée à 30 km au Nord est d'Oruro apparaissent impropres à la culture du fait de leurs teneurs en As. Le sol agricole prélevé près de la fonderie de Vinto présente des concentrations en ETM beaucoup moins élevées que ce que laissait supposer une précédente étude (Mercado et al. 2009) mais malgré tout impropre à la culture concernant As et Sn. Les sols salins de la zone Sud sont très disparates en surface, suggérant un apport de matériel allochtone pour l'un et une contamination par le biais de la fonderie ou des DMA dans l'autre. Les sols urbains, prélevés à proximité de sources de contamination (terrils, DMA) peuvent être divisés en deux groupes. D'un côté des sols sableux très fortement contaminés en surface qui évoquent des remaniements de matériel. Les trois sols concernés dépassent les normes de qualité des sols résidentiels en As et Pb. De l'autre côté des sols argileux à limoneux faiblement contaminés (qui dépassent de peu les normes en As), dont les horizons de surface sont génétiquement plus cohérents avec les horizons profonds. Le sol prélevé au dessus de la mine présente de très fortes concentrations en tous les ETM. Son développement sur un substrat riche en minéralisation ainsi que la possible exploitation antérieure de filon au dessus dans les 5 siècles d'extraction qui ont précédé notre étude peuvent être à l'origine de ces contaminations.

Globalement, certainement du fait du climat aride régnant sur l'Altiplano, **il n'y a pas de migration de la contamination de la surface vers la profondeur** dans les sols étudiés à l'exception peut être des sols salins et anciens fersalsols aux fonctionnements très

particuliers. La majorité des sols montrent une contamination en As, contamination fréquente en milieu minier (Baroni et al. 2004; Bayard et al. 2006; García-Sánchez et al. 2010; Martínez-Sánchez et al. 2011; Otones et al. 2011). L'étude des sols urbains est rendue difficile par la nature anthropique de la plupart des profils en surface du fait de fréquents remaniements dans cette zone exploitée et habitée depuis plus de 500 ans.

Et le plomb ?

Le plomb n'est présent en concentrations dépassant les normes de qualité des sols que dans les horizons de surface urbains remaniés. Si l'on retire ces échantillons du jeu de données ainsi que le sol développé au dessus des filons, les concentrations en Pb dans les sols d'Oruro sont assez faibles et très peu dispersées (entre 20 et 60 µg/g).

Les concentrations dans le profil prélevé près de la fonderie de Vinto sont beaucoup plus faibles que celles mesurées précédemment dans les sols de ce périmètre (Swedish Geological AB 1997; Mercado et al. 2009). Néanmoins, ne disposant que d'un prélèvement dans cette zone, il convient d'être prudent sur la comparaison des résultats.

III.3.3. Les poussières de sol

Ce qui est présenté dans cette partie a déjà été partiellement présenté dans un rapport de Master 2 (Masbou 2010).

Les poussières représentent l'interface entre la pédosphère et l'atmosphère. Il s'agit de la couche meuble superficielle située au dessus du sol ou du revêtement anthropique de surface. Ces poussières ont deux sources possibles : la désagrégation mécanique du sol et les dépôts atmosphériques, naturels ou anthropiques. La connaissance de leurs niveaux de contamination est très importante pour la détermination des bilans d'exposition humaine. En effet, ces poussières sont susceptibles d'être remises en suspension, rentrant ainsi dans le cycle de contamination de l'être humain.

Le but de cette partie sera de déterminer les niveaux de concentrations de ces poussières ainsi que leur répartition spatiale et de les comparer avec la littérature existant sur cette zone.

III.3.3.a. Statistiques descriptives et comparaison avec la littérature

Les statistiques descriptives de l'ensemble des poussières prélevées sont données dans le Tableau 32. Les concentrations de chaque échantillon sont données en Annexe 18.

Tableau 32 : Statistiques descriptives des concentrations élémentaires des poussières en $\mu\text{g/g}$ (n=37). Les normes de qualité sont celles des sols résidentiels présentées en III.3.2.a. Les moyennes et médianes en gras dépassent ces normes.

	Norme Canada	Norme UK	Moyenne	Médiane	Ecart-type	Erreur Standard	Min	Max	Coef variation	Coef asymétrie
Na (%)			1,5	1,3	0,9	0,1	0,4	4,2	58%	1,5
Mg (%)			0,5	0,4	0,4	0,1	0,1	2,2	85%	2,5
Al (%)			5	5,1	1,3	0,2	3,4	8,8	23%	1,0
Si (%)			31	31	5	1	19	37	15%	-0,8
K (%)			2,4	2,3	0,6	0,1	1,2	4,0	27%	0,6
Ca (%)			1,1	1,1	0,7	0,1	0,4	3,3	59%	1,7
Fe (%)			4,1	2,9	5,5	0,9	1,6	34,6	133%	5,2
Ti (%)			0,3	0,3	0,3	0,0	0,1	2,0	93%	5,3
Sc			6,0	5,5	2,6	0,4	2,5	13,6	43%	1,1
V	130		55	51	22	4	25	116	40%	1,1
Cr	64		39	28	60	10	14	384	156%	5,6
Mn			558	309	1002	165	157	6192	180%	5,3
Co	50		7,3	7,0	3,6	0,6	2,1	21	50%	2,1
Ni	50	130	18	13	25	4	7	163	143%	5,7
Cu	63		69	31	117	19	10	544	171%	3,1
Zn	200		237	159	248	41	50	1275	105%	2,8
As	12	32	106	56	232	38	13	1371	219%	5,0
Sr			208	197	70	12	103	335	34%	0,1
Ag			12	2	41	7	0,1	237	336%	5,1
Cd	10	10	1,9	1,2	3,0	0,5	0,1	17	154%	4,4
Sn	50		86	26	169	28	2	654	195%	2,8
Sb			232	35	696	114	3	3966	300%	4,7
Cs			23	13	27	4	6	121	118%	2,7
Ba	500		549	544	151	25	273	958	27%	0,6
Pb	140		764	262	2193	361	19	13226	287%	5,4
U	23		2,1	2,1	0,6	0,1	1,2	3,4	27%	0,2

En premier lieu, les distributions élémentaires des poussières sont assez différentes de celles des sols. Un test statistique non paramétrique (Wilcoxon), permet de montrer que seules les médianes des concentrations en Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Si et U dans les sols et les poussières sont égales. Tous les autres éléments présentent des médianes différentes, notamment tous les éléments exploités ($p < 0,0001$). Les coefficients d'asymétrie des poussières sont plus élevés que dans les sols et tous positifs (à part le Si), traduisant l'existence de valeurs hautes extrêmes pour de nombreux éléments.

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

Les éléments majeurs peuvent être divisés en deux groupes. D'un côté Al, Ca, K, Na et Si qui sont relativement homogènes, avec le minimum et le maximum différant de moins d'un ordre de grandeur, et des coefficients de variation inférieurs à 60%. Les coefficients d'asymétrie sont assez faibles, compris entre -1 et 1,7, ce qui indique que ces éléments ont peu de valeurs extrêmes. D'un autre côté, Fe, Mg et Ti ont une distribution plus étalée, avec des coefficients de variation oscillant entre 85 et 133%. Leurs coefficients d'asymétrie sont élevés avec 5,2 et 5,3 pour Fe et Ti. Bien que non exploités et non majeurs, Cr, Mn et Ni présentent les mêmes caractéristiques statistiques que Fe et Ti. Les observations et analyses semi-quantitatives (EDS) au MEB ont permis de mettre en évidence de nombreuses particules d'oxyde de fer-titane, ainsi que des associations Fe-Cr-Ni qui pourraient être à l'origine des valeurs extrêmes en ces éléments dans certains échantillons.

Les éléments exploités peuvent également être divisés en deux groupes. D'un côté Cu et Zn, qui présentent des coefficients de variation inférieurs à 200% et des coefficients d'asymétrie moyens de 3,1 et 2,8 respectivement. Tous les autres éléments exploités présentent une différence entre les valeurs les plus faibles et les plus élevées d'un facteur 100 jusqu'à un facteur supérieur à 1000 (Ag, Sb et Sn). Les coefficients de variation sont compris entre 154% et 336%, entraînant des coefficients d'asymétrie compris entre 4,4 et 5,4 (à part Sn à 2,8). Ces valeurs traduisent la présence de nombreuses valeurs extrêmes, sans doute dues à la contamination de certains échantillons par les activités minières.

Il n'existe pas de normes sanitaires pour les poussières. Néanmoins, en comparant aux valeurs guides dans les sols résidentiels, les moyennes ou médianes des concentrations de nos échantillons dépassent les normes en As, Ba, Cu, Pb, Sn et Zn. As est particulièrement concerné, avec l'intégralité des échantillons au dessus de la norme du Canada.

Il est également possible de comparer nos données aux valeurs publiées par Fonturbel (2011) sur les poussières prélevées à l'intérieur de maisons situées dans le quartier minier et dans le quartier périphérique sud du district 5 (Tableau 33). Les concentrations moyennes en As, Pb, Sb et Sn de tous les échantillons de poussières prélevés en extérieur sont comprises entre les valeurs relevées en intérieur par Fonturbel dans les quartiers périphériques et miniers. Les concentrations moyennes en Cu, Cd et Zn des poussières prélevées en extérieur sont inférieures à celles prélevées en intérieur, que ce soit dans le quartier périphérique ou minier Tableau 33.

Tableau 33: Concentrations moyennes en mg/kg des poussières intérieures des maisons du quartier minier de San José et du quartier périphérique sud du district 5 (Fontúrbel et al. 2011) comparées à celles de notre étude

	District minier intérieur ^a		District périphérique intérieur ^a		Tous échantillons extérieur ^b	
	Moyenne	Erreur standard	Moyenne	Erreur standard	Moyenne	Erreur standard
As	143,38	19,33	42,5	1,4	106	38
Cd	15,96	2,49	6,05	0,2	1,9	0,5
Cu	114,3	12,43	77,02	15,27	69	19
Pb	1289,78	235,36	221,43	60,59	764	361
Sb	494,44	138,5	46,43	5,93	232	114
Sn	114,13	21,73	36,21	2,16	86	28
Zn	583,75	64,69	252,06	21	237	41

^a (Fontúrbel et al. 2011)

^b Cette étude

Malgré les facteurs contaminants relevés dans l'étude de Fonturbel (maisons de mineurs où les travailleurs ramènent du minerai ou leurs habits de travail chez eux) les concentrations relevées en As dans les poussières intérieures et extérieures (maximum à 636 µg/g) paraissent très faibles en comparaison des concentrations relevées dans les sols à proximité de la fonderie (1000 à 3500 µg/g) par Mercado (2009).

III.3.3.b. Variation spatiale de la contamination

La variation spatiale de la contamination est représentée sur la Figure 70.

La zone de Vinto présente les concentrations les plus fortes en ETM de la ville, à l'exception d'un point situé en centre ville, l'échantillon D30, plus concentré en Ag et As que le point le plus concentré de Vinto (DV2). Les concentrations relevées à Vinto sont particulièrement hétérogènes, et ne permettent pas de corrélérer les concentrations en ETM avec la distance à la fonderie. Les poussières aux alentours de la mine sont légèrement plus concentrées en ETM que le centre ville, notamment en Ag, Cd et Pb. L'échantillon situé le plus près de la fonderie de Huajara (D41), ne présente pas de concentrations particulièrement élevées. Les diffractogrammes de rayons X montrent pourtant la présence de phases porteuses d'ETM telles que boulangérite, cérussite, géocronite, anglésite et galène, mais fortement diluée par la prépondérance du quartz. Le Zn est l'élément qui présente le moins de variations entre concentration minimum et maximum.

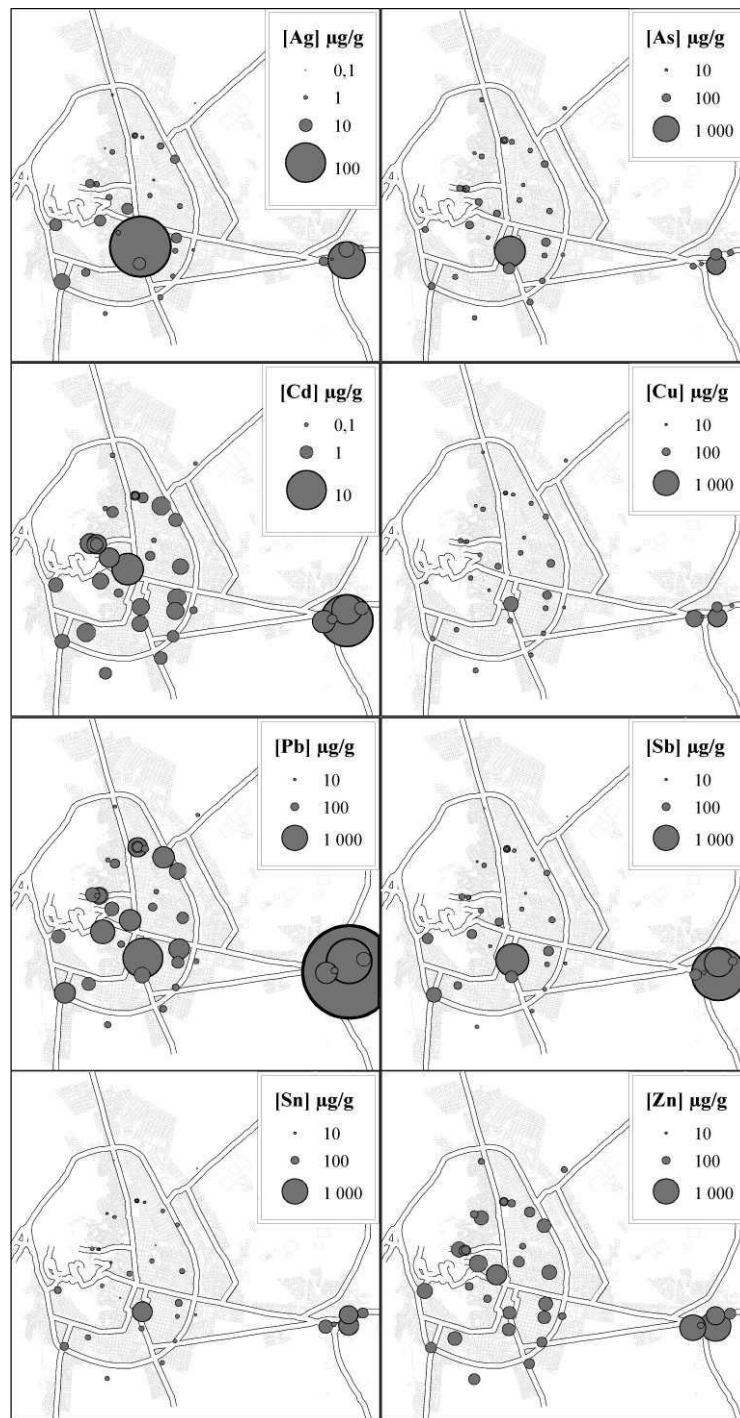


Figure 70: Concentrations en ETM dans les poussières en µg/g

L'échantillon D30 n'est situé à côté d'aucune industrie liée à l'activité minière. Néanmoins, il a été récolté sur un terrain de foot situé juste à côté de la gare ferroviaire. Il semble qu'une grande partie du transport de minerai à travers la Bolivie s'effectue par voie ferroviaire, notamment à Oruro (Loayza and Franco 2002). Il est donc possible que la contamination de cet échantillon vienne de sa localisation sur un ancien lieu de stockage de minerai. Ceci est confirmé par la minéralogie de cet échantillon. En effet, les

diffractogrammes de rayons X montrent la présence de minéraux exploités (boulangérite, géocronite, sphalérite) ainsi que des minéraux secondaires issus de l'altération des minéraux primaires à l'air libre (beaverite et surtout jarosite qui domine avec le gypse après le quartz). L'observation au MEB et les analyses EDS de cet échantillon a montré une très forte abondance de phases porteuses d'ETM (Figure 71). La pyrite, minéral primaire typique des gisements d'Oruro, est omniprésente dans tous les spectres. De nombreuses phases porteuses de Sb, Sn, Pb et As sont observées, pouvant être associées en phases complexes rappelant les minerais exploités de type andorite (Figure 71b). La présence d'Ag et Cl dans les mêmes spectres EDS évoque la chlorargyrite, minéral primaire et/ou secondaire.

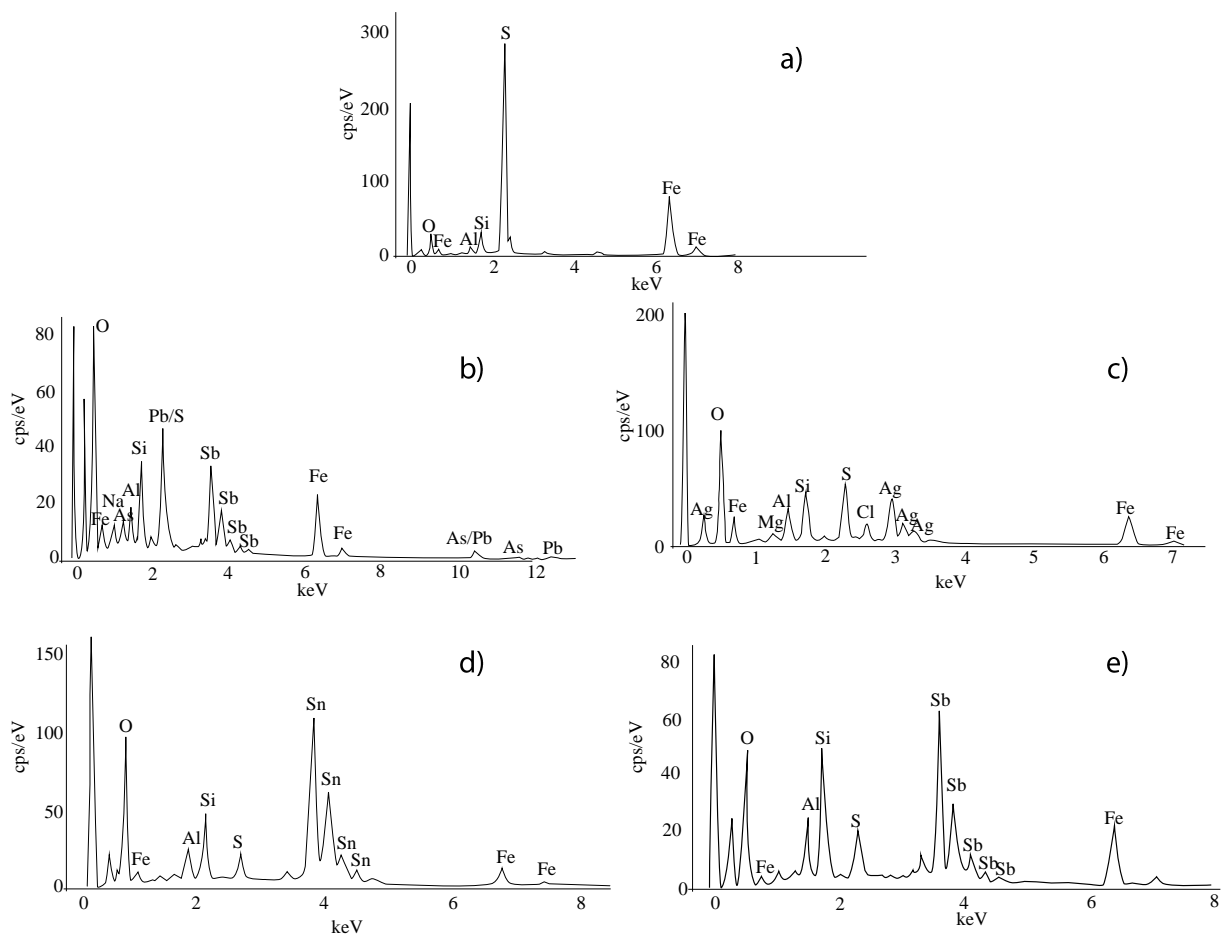


Figure 71: Analyses EDS réalisées au MEB sur l'échantillon de poussière D30

Certains échantillons situés en bordure de la route principale périphérique présentent des concentrations particulièrement élevées en Pb et Cd. Ces échantillons ont la particularité par rapport aux autres poussières de bordure de périphérique d'être situés près des croisements des routes menant à Vinto et à Huajara respectivement, routes empruntées par de nombreux camions non bâchés transportant des minerais destinés à être fondus.

III.3.3.c. Concentration en ETM dans les différentes fractions granulométriques de 5 échantillons sélectionnés

Ce qui va être présenté dans cette partie a déjà été partiellement présenté dans un rapport de Master 1 (Bourderieux 2011).

D'après les concentrations en ETM dans les poussières obtenues précédemment, les 5 échantillons les plus contaminés des quartiers « mine », « fonderie » et « centre ville » ont été choisis pour être rééchantillonnés, en vue de réaliser une séparation granulométrique (Tableau 34). Les échantillons sont choisis parmi les terrains les plus contaminés afin d'être sûr d'obtenir des fractions granulométriques suffisamment concentrées en ETM pour être analysées. Ceci implique que ces échantillons ne sont pas représentatifs des quartiers entiers, mais des terrains les plus contaminés dans ces quartiers.

Tableau 34: Caractéristiques géographiques des échantillons reprélevés pour séparation granulométrique


Echantillon	Latitude	Longitude	Lieu de prélèvement	Quartier
G1	-17,978675	-67,045404	Terrain de football	Fonderie de Vinto
G2	-17,969333	-67,135073	Terrain de football	Terril Itos
G3	-17,964247	-67,112994	Parc	Centre vile
G4	-17,975902	-67,108948	Terrain de football	Centre ville
G5	-17,956772	-67,122454	Terrain de football	Terril San José

Caractéristiques globales

Le processus de séparation granulométrique est jugé efficace, puisque les pertes massiques (différences entre la masse de départ et la somme des masses de chaque fraction) varient entre 2 et 5 % seulement (Tableau 35).

Tableau 35: Pourcentages massiques de chaque fraction granulométrique dans les échantillons de poussières séparés granulométriquement

Echantillon	Argiles <2 μm	Limons fins 2-20 μm	Limons grossiers 20-50 μm	Sables fins 50-200 μm	Sables grossiers 200-2000 μm	Perte
G1	15%	15%	10%	33%	23%	3%
G2	15%	16%	11%	32%	20%	5%
G3	5%	15%	10%	35%	31%	4%
G4	0,08%	0,4%	8%	34%	53%	5%
G5	7%	6%	4%	33%	47%	2%

 Attention à la dénomination "argile" qui fait référence ici à l'argile granulométrique (toute particule de taille inférieure à 2 μm) et non l'argile minéralogique (phyllosilicate).

Les pertes peuvent être attribuées i) à la dissolution de minéraux, ii) à la désorption massive de charges de surface et/ou de cations interfoliaires et iii) à la perte mécanique lors

des différents processus de séparation (centrifugation, tamisage, quartage, séchage, transvasements...).

Les textures des poussières reéchantillonnées sont à dominante sableuse. Suivant la nomenclature des textures des sols de l'Aisne, G4 et G5 sont strictement sableux, G3 est sablo-limoneux, G1 et G2 sont sablo argileux (Figure 72).

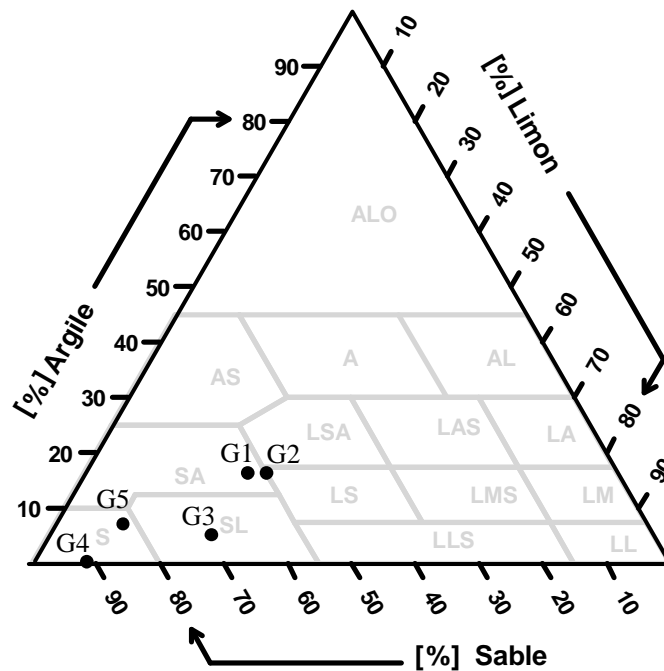


Figure 72: Textures des poussières G1, G2, G3, G4 et G5 dans le diagramme des textures des sols de l'Aisne

Tableau 36: Concentrations en éléments majeurs et traces des poussières (tamisées à 2 mm) G1, G2, G3, G4 et G5

	G1	G2	G3	G4	G5
Concentration en %					
Na	1,0	1,0	0,9	1,1	0,8
Mg	0,4	0,6	0,5	0,3	0,3
Al	5,9	6,3	5,3	4,2	5,0
K	2,1	2,0	2,3	1,8	2,5
Ca	1,0	5,1	2,8	1,2	0,9
Ti	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
Fe	4,1	2,9	2,9	2,4	3,0
Concentration en µg/g					
Mn	324	401	921	226	319
Cu	570	33	104	102	18
Zn	1746	116	636	846	118
As	500	31	59	101	55
Cd	21,6	0,5	6,8	5,6	1,7
Sn	614	6	55	43	12
Sb	4210	9	133	58	34
Ba	630	531	686	664	739
W	8,5	1,8	5,8	2,9	1,9
Pb	16000	63	582	288	434

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

U	2,9	2,3	2,5	2,0	2,6
---	-----	-----	-----	-----	-----

Les concentrations en éléments majeurs et traces des poussières totales tamisées à 2 mm sont présentées dans le Tableau 36. Concernant les éléments majeurs (auxquels sont associés Ti et Mn), les 5 échantillons présentent des concentrations similaires en Na (~1%), Mg (~0,4%), Al (~5%), K (~2%) et Ti (~0,3%). G1, G4 et G5 présentent des concentrations en Ca similaires (de l'ordre de 1%) quand G3 et G2 sont largement supérieurs (2,8 et 5,1%). Ceci est corrélé avec l'observation de calcite dans les DRX de ces deux échantillons. Avec 4,1% de Fe, G1 est légèrement plus concentré que les autres échantillons dont les concentrations en Fe varient de 2,4 à 3%. Ce Fe ne semble venir ni des oxydes de fer ni de la pyrite, absents de cet échantillon et présent dans les autres.

Bien que G3 diffère des autres échantillons de par son aspect plus « organique » (couleur plus sombre et présence d'aiguilles de résineux dans la fraction supérieure à 2 mm) et son prélèvement sous couvert végétal, sa granulométrie et sa composition géochimique sont peu différentes des échantillons prélevés sur les terrains de football excepté pour le Mn qui est largement plus concentré dans G3.

Les éléments trace sans lien avec l'exploitation minière à Oruro présentent des concentrations homogènes (Ba, U). Tous les éléments en lien avec l'exploitation minière sont de 10 à plus de 100 fois plus concentrés dans l'échantillon G1 (échantillon prélevé près de la fonderie de Vinto) que dans les autres poussières. Le Pb y atteint une concentration dramatique de 16000 µg/g (concentration plus élevée que celles des éléments majeurs Na ou Ca), qui correspond à plus de 100 fois la norme canadienne de concentration en Pb des sols résidentiels (Tableau 29). Cette concentration est de loin la plus élevée de toutes les concentrations relevées dans les horizons superficiels de la littérature (Swedish Geological AB 1997). L'échantillon G2 est largement moins concentré que les autres et ne dépasse aucune des normes canadiennes pour sols résidentiels. G5 est au dessous de ces normes pour Zn, Cu et Sn mais dépasse les normes existantes pour les autres métaux en lien avec l'exploitation. Les deux derniers échantillons G3 et G4, situés dans le centre ville, dépassent toutes les normes existantes du Canada hormis celle de Sn.

Concentration en ETM dans les différentes fractions de chaque échantillon

Les concentrations élémentaires de chaque fraction granulométrique sont présentées en Annexe 17.

La Figure 73 représente pour As, Cd, Pb, Sb, Sn et Zn les concentrations dans chaque fraction granulométrique pour chaque échantillon. Pour chaque fraction, la gamme de concentrations en ETM observée pour le total est retrouvée. L'échantillon G1 montre les teneurs en ETM les plus élevées, et G2 les plus faibles. Globalement, plus la fraction est fine plus les concentrations sont élevées à part pour les sables grossiers, plus contaminés que les sables fins dans les échantillons G1, G2, G3 et G5 ($[ETM]_A > [ETM]_{LF} > [ETM]_{LG} > [ETM]_{SG} > [ETM]_{SF}$). Le fait que les sables grossiers présentent des concentrations en ETM plus élevées que les sables fins pourraient être lié à la présence de particules fines résiduelles mal séparées. Ceci est confirmé par les analyses DRX qui montrent la présence de kaolinite dans les sables grossiers de G2 et G3 et d'illite dans tous les échantillons. Kaolinite et illite sont des phyllosilicates qui ont tendance à être présent dans les sols et les poussières en particules très fine. La séparation des argiles des sables grossiers pourrait ainsi être incomplète.

Plus particulièrement, G4 présente une corrélation parfaite entre concentration et granulométrie ($[ETM]_A > [ETM]_{LG} > [ETM]_{SF} > [ETM]_{SG}$). G2 présente un pic de concentration en Pb, Sb et Sn au niveau des limons grossiers. G1 a la particularité d'avoir des concentrations plus élevées en Sn et Zn dans les limons fins que dans les argiles.

Concernant les majeurs, Al, Fe, K et Mg suivent le même schéma que les éléments traces, avec une décroissance des concentrations corrélée avec l'augmentation de la granulométrie excepté pour les sables grossiers. Ca et Na ont un comportement particulier présenté dans la Figure 73. Les concentrations en Na présentent un pic dans les limons grossiers, et les argiles sont la fraction granulométrique la moins concentrée. Ca présente un comportement hétérogène entre les différents échantillons. Les concentrations maximales observées en Ca et Na ne sont pas spécialement corrélées avec l'observation dans les diffractogrammes de rayons X de minéraux calciques (calcite, gypse, anhydrite) ou sodiques (halite). Ceci semble indiquer que ces deux éléments ne sont pas uniquement contrôlés par leurs phases minérales principales. Il est donc possible que leurs concentrations dans les différentes fractions soient liées à d'autres minéraux (feldspath ou autres silicates riches en Ca ou Na), ou encore à leur présence en adsorption à la surface de minéraux argileux. Le Ca est ainsi le cation le plus échangeable dans les sols, avec en moyenne 30% du Ca total échangeable (Annexe 16).

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

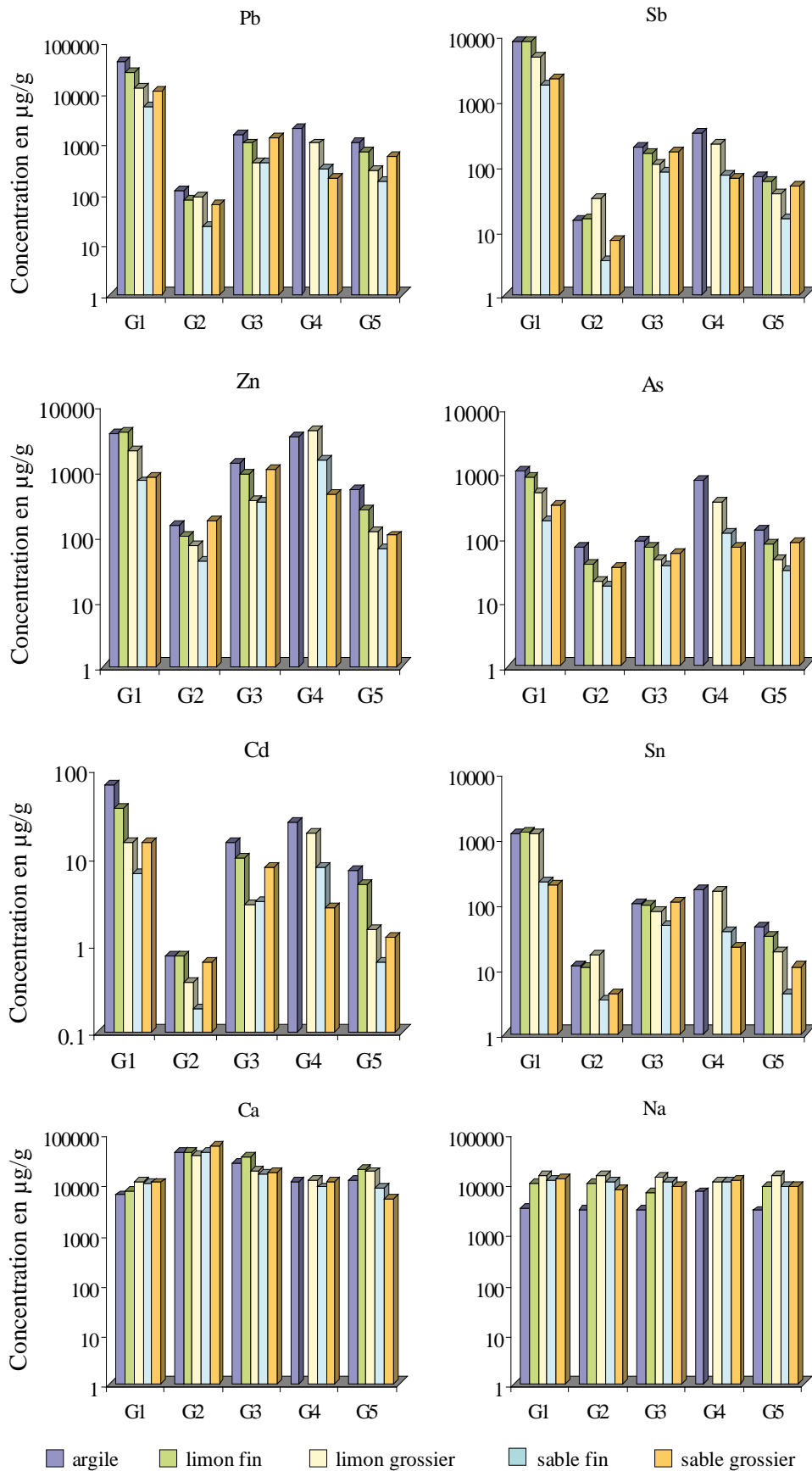


Figure 73: Concentration en ETM et en Ca et Na en µg/g par fraction granulométrique dans les échantillons de poussière de sol

III.3.3.d. Influence de la minéralogie sur les concentrations en ETM au sein d'une même zone

Plusieurs échantillons de poussières sont situés dans une même zone, à proximité d'une même source de contamination, et présentent curieusement des concentrations très différentes. La Figure 74 illustre ce phénomène. Des « buffers » de 500, 1000 et 2000 m ont été appliqués à la mine de San José et la fonderie de Vinto, permettant de déterminer quels échantillons se trouvaient respectivement dans des rayons inférieurs à 500, 1000 et 2000 m de ces deux sources de contamination.

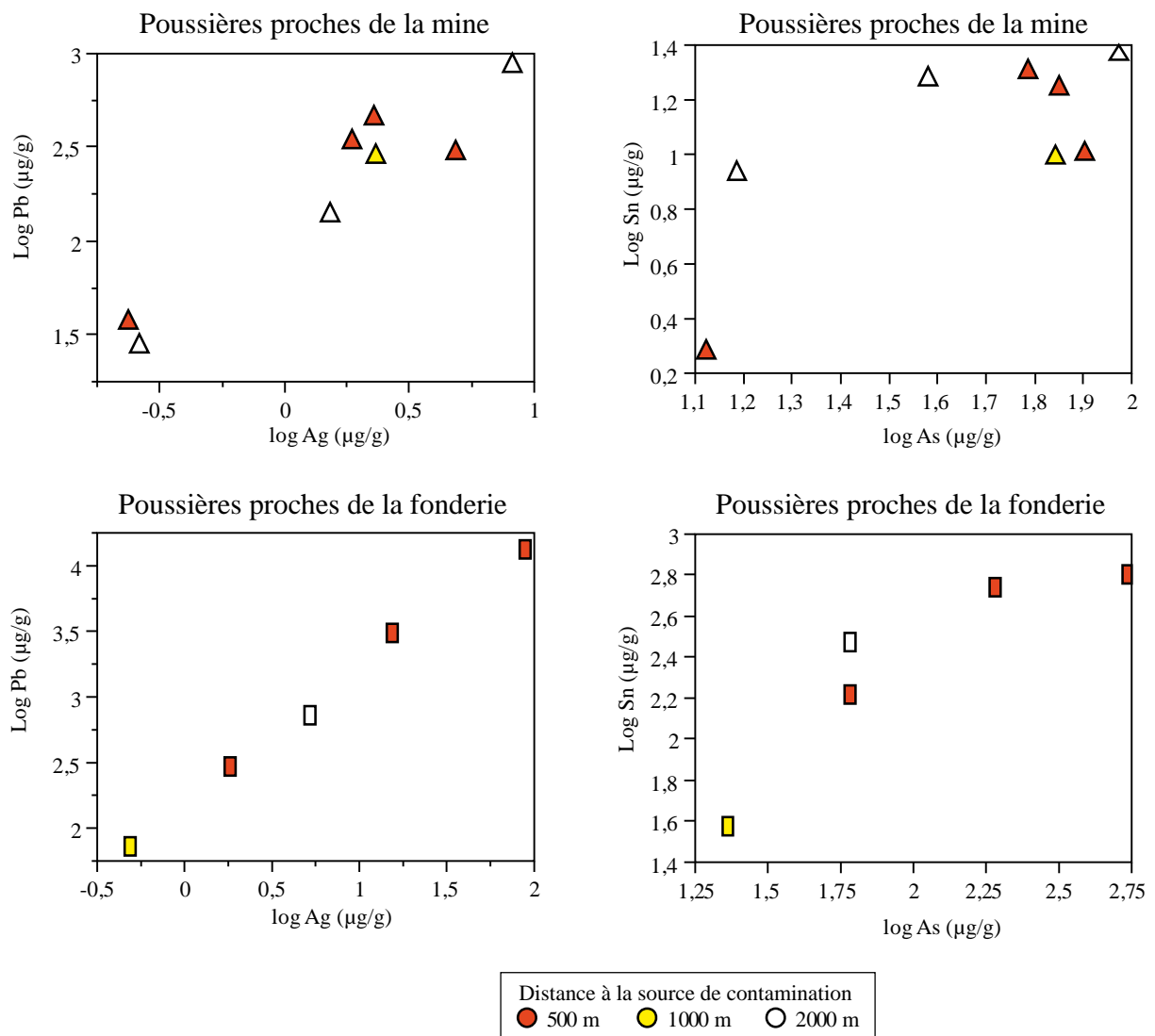


Figure 74: Graphiques montrant les corrélations entre Pb et Ag et entre Sn et As pour les échantillons situés à proximité de la mine et ceux à proximité de la fonderie

Ainsi, il semble que la distance à la source de contamination ne soit pas la seule explication aux concentrations en ETM mesurées dans les poussières. Les hypothèses pour

expliquer ces différences de concentrations pour une même exposition sont une différence de la granulométrie des échantillons et la nature minérale des principales phases composant ces derniers.

Dans le cadre du projet ToxBol, seuls les échantillons de sols ont été analysés en vue d'obtenir leur granulométrie. Les principales phases minéralogiques identifiées grâce aux DRX étant le quartz et les phases argileuses dans l'ensemble des échantillons, il semble possible qu'il y ait une relation entre la granulométrie et le rapport Si/Al. En effet, s'il y a peu d'argiles (⚠ on parle ici d'argile minéralogique et non plus granulométrique) et que l'échantillon est plutôt sableux, il y aura essentiellement du quartz de formule SiO_2 dans l'échantillon, et donc un rapport Si/Al haut. Par contre, si l'échantillon est composé de particules fines argileuses, composées essentiellement de Si et d'Al, ce rapport devrait diminuer. Ainsi, le rapport Si/Al semble être intimement lié à la granulométrie des sols d'Oruro (Figure 75).

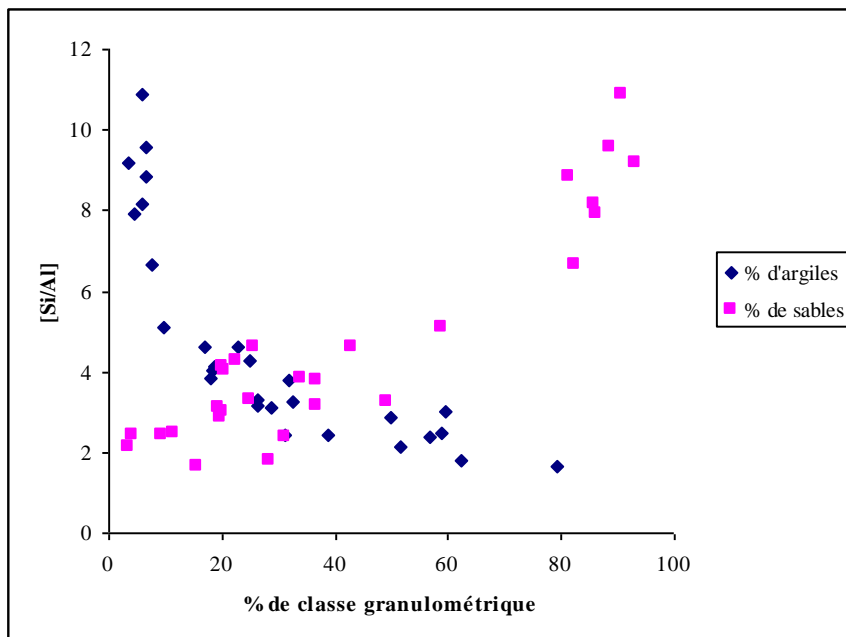


Figure 75: Corrélations entre le rapport Si/Al et les classes granulométriques argiles (0-2 μm) et sables (50-2000 μm)

Les rapports Si/Al des poussières sont dans les mêmes ordres de grandeur que ceux des sols, c'est-à-dire entre 2,5 et 9,8 pour les poussières contre 1,6 et 10,9 pour les sols. Il est donc possible à partir de ce rapport Si/Al d'estimer la granulométrie des poussières qui n'a pas pu être mesurée. Ainsi, plus Si/Al est élevé, plus le matériel est sableux (prédominance du quartz de formule SiO_2 dans les sols) alors que plus Si/Al est faible, plus le matériel est argileux (importance des phyllosilicates riches en Al de type smectite, illite, kaolinite).

Le silicium n'a pas été remesuré dans les échantillons rééchantillonnés G1 à G5, mais nous disposons du rapport Si/Al dans les premiers échantillons prélevés à ces lieux (DV2, D50, PA, D30, D10), ainsi que de la granulométrie exacte de G1 à G5.

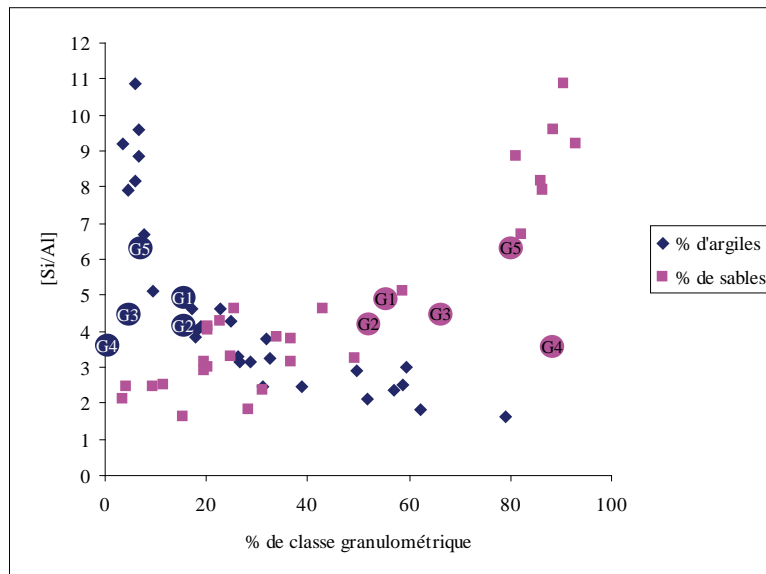


Figure 76: Localisation des échantillons G1 à G5 dans le diagramme Si/Al en fonction de la granulométrie

Les échantillons G1, G2, G3 et G5 sont bien superposés avec la corrélation entre Si/Al et granulométrie. L'échantillon G4 est décalé. Ceci peut être lié au mauvais coefficient de corrélation entre les concentrations brutes de l'échantillon G4 et l'échantillon D30 original ($R^2 = 0,57$). En effet, l'échantillon n'a pas pu être prélevé exactement au même endroit (contrairement aux 4 autres prélèvements) pour cause de travaux sur l'emplacement de D30.

Ceci montre que la granulométrie est effectivement bien approchée par le rapport Si/Al.

La Figure 77 illustre l'impact que peut avoir la granulométrie sur la concentration en ETM des échantillons. En effet, cette figure est identique à la Figure 74, à savoir les concentrations en échelle logarithmique de Pb en fonction de Ag ou Sn en fonction de As, séparés selon leur proximité à une source de contamination (mine ou fonderie), mais cette fois, le rapport Si/Al détermine la couleur du point. On s'aperçoit alors que la tendance est largement à de fortes concentrations pour un rapport Si/Al faible et à de faibles concentrations en ETM pour les rapports Si/Al élevés. Ainsi, si les rapports Si/Al sont un bon indicateur de la granulométrie de l'échantillon comme le suggère la Figure 75, pour une même distance à la source de contamination, les poussières contenant le plus de quartz sont systématiquement celles présentant les concentrations en ETM les plus faibles. L'inverse n'est pas vérifié, les poussières présentant les plus fortes concentrations en ETM n'étant pas forcément celles qui ont le rapport Si/Al le plus faible.

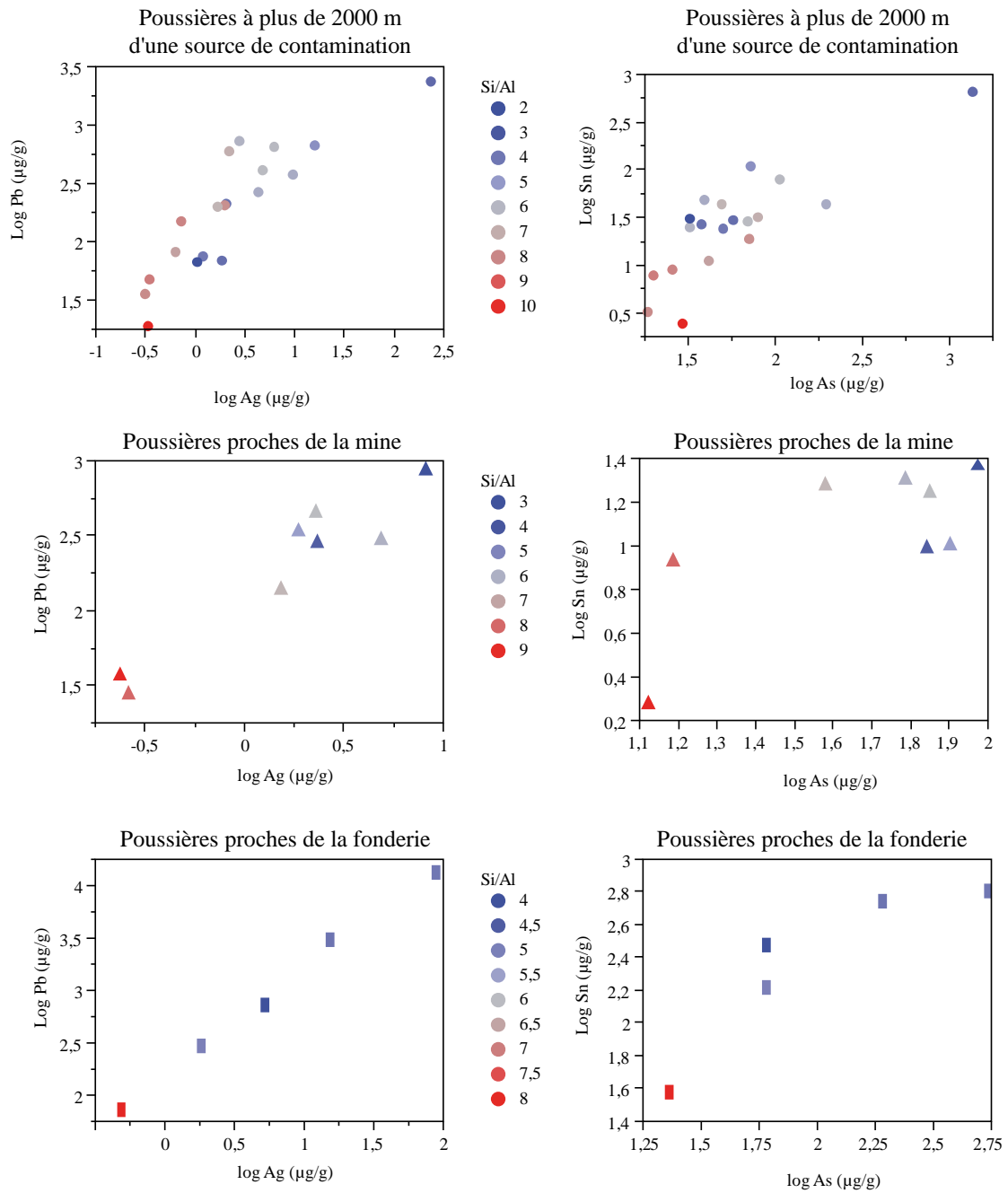


Figure 77: Graphiques montrant les corrélations entre ETM pour les échantillons situés à proximité de la mine, de la fonderie, ou à plus de 2000 m d'une de ces deux sources de contamination en fonction de leur rapport Si/Al

Nous allons ici nous intéresser plus particulièrement aux échantillons prélevés dans la zone de la fonderie de Vinto, la source de contamination étant plus homogène que dans la zone des mines, où la minéralogie sera très fortement influencée par la présence ou non de DMA à proximité, ou encore l'état d'altération des terrils miniers les plus proches.



Figure 78: Localisation des échantillons DV1, DV2, DV3, DV4 et DV5 par rapport à la fonderie de Vinto

Les principales caractéristiques des 5 échantillons de la zone de fonderie sont récapitulées dans le Tableau 37.

Tableau 37: Concentrations en ETM, rapport Si/Al et distance à la cheminée principale des échantillons de poussières prélevés près de la fonderie de Vinto

Echantillon	DV1	DV2	DV3	DV4	DV5
[Ag] µg/g	15,4	88	1,8	0,5	5,3
[As] µg/g	192	544	61	23	60
[Cd] µg/g	5,7	17,4	1,2	0,6	3,3
[Pb] µg/g	3068	13226	297	73	716
[Sb] µg/g	1091	3966	110	20	176
[Sn] µg/g	548	643	166	38	299
Si/Al	4,8	4,8	5,0	8,1	4,1
Distance à Vinto (m)	740	730	360	1200	1470

DV5 est l'échantillon situé le plus loin de la fonderie (1470 m), à la limite de la zone d'influence précédemment établie sur la contamination atmosphérique (Figure 53). Pourtant, ses concentrations en As et Sn sont supérieures ou égales à celles DV3, situé à 360 m de la fonderie. Cette différence pourrait être expliquée par le rapport Si/Al particulièrement élevé de DV4. Celui-ci présente un pic principal du quartz très intense dans les diffractogrammes de rayons X (intensité à 34588 coups par seconde), confirmant la présence de fortes quantités de quartz dans cet échantillon. Ce sable, pouvant être d'origine anthropique du fait de la

localisation de l'échantillon (sur la place principale), pourrait ainsi « diluer » la contamination en ETM.

Par contre, DV1 et DV2 sont deux échantillons présentant les mêmes caractéristiques de distance à la fonderie et de rapport Si/Al. Néanmoins, DV2 est beaucoup plus concentré en As et Sn que DV1. La présence dans l'échantillon de DV2 de nombreuses phases porteuses d'ETM, et sa forte contamination en ETM non caractéristiques des émissions des fonderies (Ag, Pb) suggèrent une contamination du terrain par le biais de stockage de minerais ou de résidus de fonte.

Un dernier exemple est celui de l'échantillon D41, situé à moins de 1,5 km de la fonderie de Huajara au Nord-est d'Oruro. Cet échantillon devrait présenter des concentrations en ETM assez élevées, or elles sont parmi les plus faibles du jeu de données (Annexe 18). Le rapport Si/Al de cet échantillon est de 9,8. La minéralogie de cet échantillon montre pourtant la présence de phases minérales porteuses d'ETM (de type boulangérite, cérussite, géocronite, andorite, anglésite ou galène) dans les diffractogrammes de rayons X. Sa texture sableuse pourrait être à l'origine des concentrations en ETM très faibles par rapport à celles attendues à proximité d'une fonderie du fait de la « dilution » par le quartz, celui-ci présentant le pic d'intensité le plus fort de l'ensemble des échantillons analysés (intensité à 39000 coups par seconde).

III.3.3.e. Conclusion

L'étude de ces poussières superficielles est essentielle du fait de la faible mobilité des ETM vers la profondeur montrée précédemment. Les ETM restant en surface, le transfert des ETM des sols vers l'être humain va être majoritairement effectué par le biais de cette partie superficielle, meuble et donc facilement remise en suspension (au moins les plus fines particules).

L'étude géochimique a montré que ces poussières étaient plus contaminées que les sols, avec des concentrations très dispersées sur l'ensemble des échantillons. Ceci confirme l'absence de migration des ETM vers la profondeur. La représentation spatiale des concentrations en ETM a permis de mettre en évidence la contamination globale des zones situées près des mines et près de la fonderie de Vinto.

Le couplage de la géochimie et de la minéralogie permet également de mettre en exergue des sources de contamination locales, comme l'ancien stockage de minerais à proximité de la gare ou de résidus de fonte près de la fonderie.

Les séparations granulométriques montrent que les fractions fines sont globalement plus contaminées que les fractions grossières. Néanmoins, contrairement à ce que l'on pouvait attendre, les ETM ne sont pas systématiquement plus concentrés dans les argiles, mais qu'ils peuvent être également localisés de manière importante dans les limons.

Finalement, nous avons mis en avant les facteurs pouvant influencer la composition en ETM d'un échantillon, c'est à dire la distance à la source de contamination, mais aussi la texture, les échantillons sableux présentant un effet de « dilution » des ETM.

Et le plomb ?

Les concentrations en Pb dans les poussières sont globalement largement supérieures aux normes pour les sols résidentiels (médiane à 260 µg/g pour une norme à 140 µg/g). L'échantillon le plus contaminé, situé près de Vinto, présente des concentrations supérieures à 10 000 µg/g. Les séparations granulométriques montrent un comportement du Pb similaire à celui des autres éléments, essentiellement concentré dans la partie la plus fine des échantillons. Les DRX montrent l'existence de nombreuses phases minérales de plomb (jarosite, galène, teallite...) dans la plupart des échantillons.

III.4.Synthèse des origines et impacts des ETM dans l'environnement

Le chapitre qui se termine ici était dédié aux impacts et transferts d'ETM dans l'environnement. Pour cela, les niveaux de concentration dans l'eau, l'air et les sols ont été analysés. En comparant les concentrations en ETM des différents compartiments d'Oruro aux normes de qualité environnementales existantes, on s'aperçoit que des seuils de toxicité y sont atteints, entraînant un risque potentiel pour l'être humain vivant dans cet environnement.

• **Niveaux de contamination en ETM des différents compartiments**

- l'eau de consommation est contaminée dans la localité de Vinto en As et Sb. Le réseau d'eau potable d'Oruro ne présente pas de concentrations en ETM alarmantes.
- les eaux de surfaces sont très fortement contaminées le long du trajet des DMA. Quand elles atteignent le lac Uru-Uru, réserve de pêche locale, elles sont polluées en Al, Cd et Zn.

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

- les échantillons de PM₁₀ prélevés montrent des concentrations atmosphériques qui dépassent les normes en As (90% des échantillons) et Cd, les autres ETM ne bénéficiant pas de normes de qualité.
 - le sol agricole prélevé près de la fonderie de Vinto est impropre à la culture concernant ses concentrations en As et Sn. Certains sols urbains qui paraissent constitués de matériel remanié dépassent les normes en As et Pb. Les sols agricoles situés loin des sources de contamination au Nord-est d'Oruro présentent des concentrations en As qui les rendent impropres à la culture. Globalement, les horizons profonds ne sont pas contaminés, les ETM ne semblant pas ou peu migrer en profondeur.
 - les poussières de sols sont plus contaminées que les sols. La totalité des échantillons dépasse les normes de qualité des sols résidentiels du fait de leurs concentrations en As. La plupart des échantillons de poussière dépasse les normes de concentrations de Ba, Cu, Pb, Sn et Zn.
- **les principales sources de la contamination en ETM dans les différents compartiments**

Par le biais d'analyses statistiques (ACP et AF), de la géochimie et de la minéralogie, différentes sources de contamination ont été identifiées dans les différents compartiments. Celles-ci sont :

- les terrils miniers, qui peuvent être remis en suspension, servir de remblai et être intégrés aux sols, contaminer les eaux qui circulent à leur surface
- les drainages miniers acides contaminent les eaux de surfaces dont ils sont les affluents ainsi que les sols sur lesquels ils circulent par le biais de l'infiltration directe d'eau contaminée ou de réprécipitation de phases minérales par sursaturation
- les émissions des fonderies, peuvent contaminer l'atmosphère, et par conséquent les surfaces environnantes (sols, poussières) par retombées atmosphériques
- le stockage de minerai contamine la surface sur laquelle il est entreposé ainsi que les alentours proches du fait de la remise en suspension des particules
- le transport de minerais est susceptible de contaminer l'environnement proche de la route, par la remise en suspension du minerai non bâché, la remise en suspension des poussières contaminées de bord de route ou encore les émissions intrinsèques aux véhicules

• **Liens entre les différents compartiments**

Les ACP et AF ont montré que les émissions des fonderies étaient essentiellement caractérisées par As, Sb et Sn alors que les remises en suspension des terrils étaient principalement représentées par Ag, Pb et Sb. Il est donc possible de récapituler l'ensemble des compartiments étudiés dans un digramme de source, où Ag et Pb sont choisis comme représentatifs de la mine et As de la fonderie. Dans ce graphe, nous évitons en effet de mettre Sb, qui est représentatif des deux sources de contamination, et Sn, dont les concentrations atmosphériques dans les PM₁₀ et les PM_{2,5} ne sont pas disponibles. Le diagramme de mélange obtenu indique clairement un alignement des points entre les deux pôles ($R^2 = 0,59$) quels que soient les compartiments (Figure 79). Le pôle situé en haut à gauche du diagramme est riche en Ag et Pb et pauvre en As, il est assimilé aux remises en suspension des terrils miniers. Le pôle situé en bas à droite est riche en As et pauvre en Ag et Pb, il est assimilé aux émissions des fonderies d'étain.

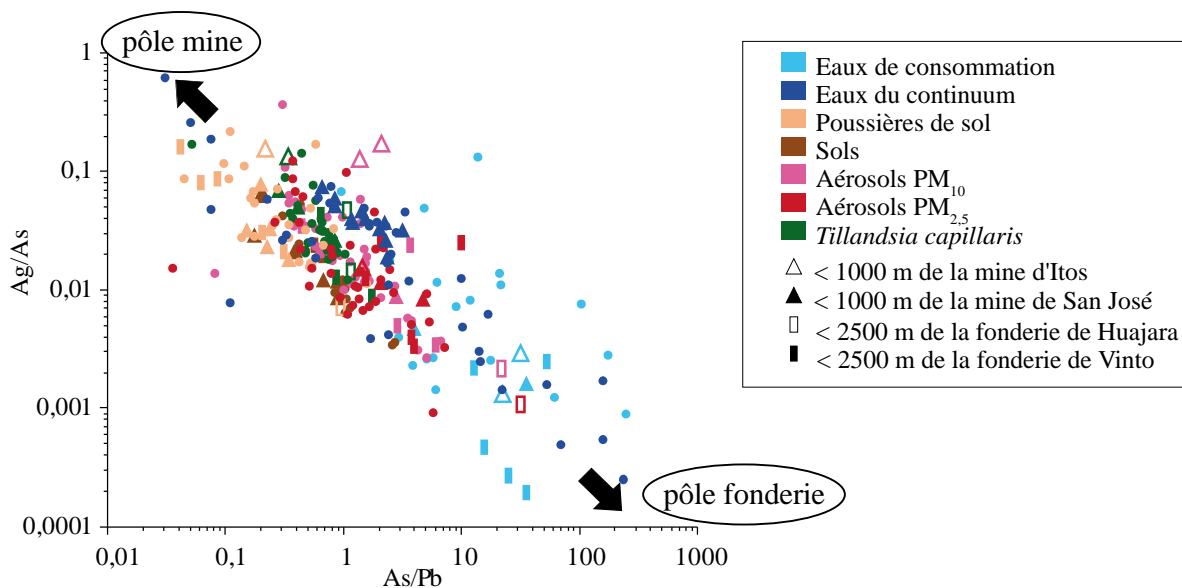


Figure 79: Rapport Ag/As en fonction d'As/Pb dans tous les compartiments (eaux, sols et atmosphère)

Globalement, les eaux du continuum représentent le compartiment le plus étalé entre les deux pôles. Le compartiment atmosphérique (PM_{2,5}, PM₁₀ et Tillandsias) est plutôt situé au centre du graphe, les eaux de consommations sont en bas du graphe, plus proches du pôle fonderie, et les poussières et sols sont plutôt en haut, vers le pôle mine. Si on étudie plus en détail le seul compartiment atmosphérique (Figure 80), on observe que les échantillons prélevés dans un périmètre de 1000 m autour de la mine sont bien localisés vers le pôle mine pour les Tillandsias et les PM₁₀, mais pas pour les PM_{2,5}. Tous les échantillons situés dans un

rayon de 2000 m autour des fonderies sont par contre bien orientés vers le pôle fonderie. Les Tillandsias présentent des valeurs beaucoup moins étalées que les aérosols.

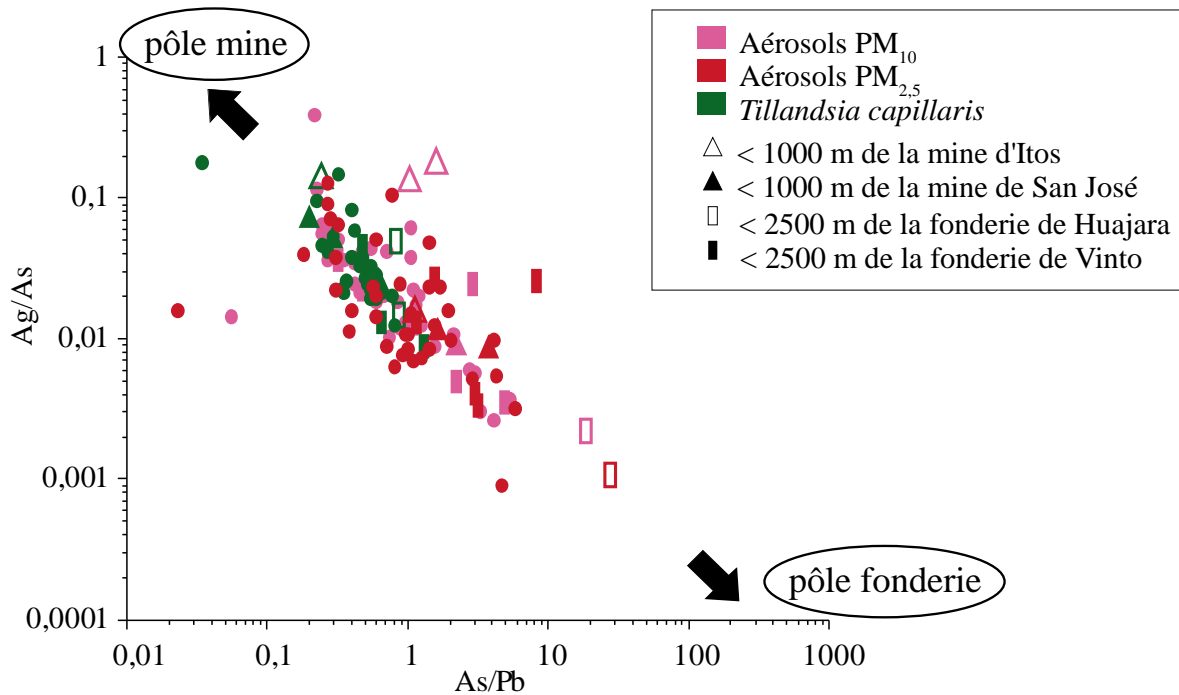


Figure 80 : Rapport Ag/As en fonction de As/Pb dans le compartiment atmosphérique

En étudiant le compartiment pédosphérique (sols et poussières de sols), on s'aperçoit contre toute attente que celui-ci est à l'air particulièrement influencé par le pôle mine, et notamment les poussières de sol.

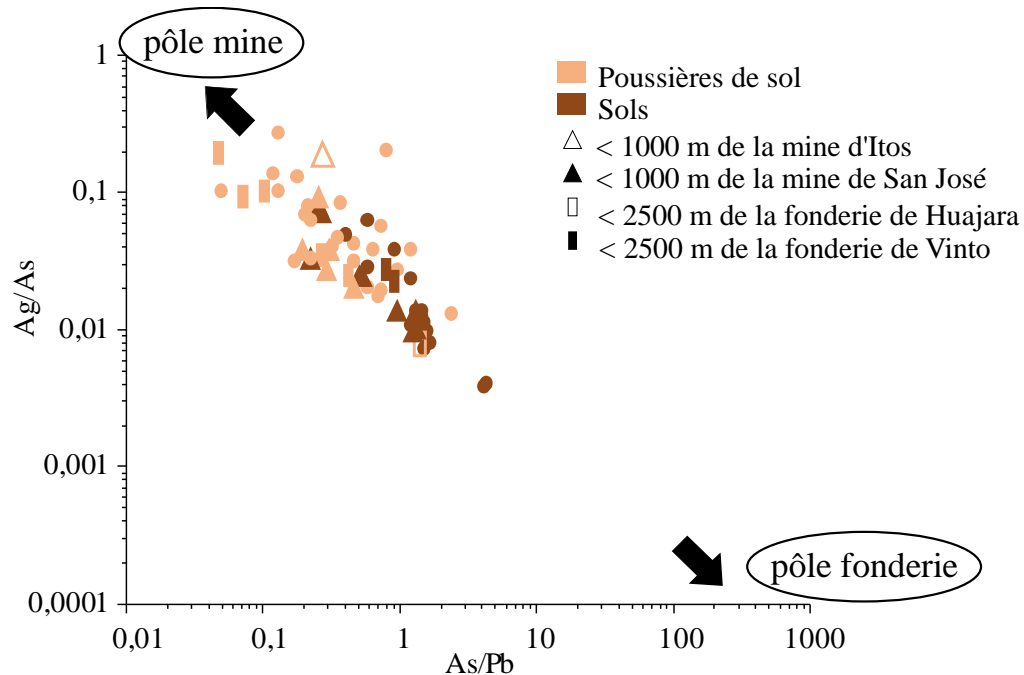


Figure 81 : Rapport Ag/As en fonction de As/Pb dans le compartiment pédosphérique

La moitié des échantillons de poussières prélevés dans un rayon de 2000 m autour de la fonderie font partie des échantillons les plus proches du pôle mine. L'étude des poussières avait en effet conclu sur la possibilité d'autres sources de contamination que les émissions de la fonderie, comme le dépôt de particules de déchets de fonte ou l'entreposage de minerais. Du fait de leur enrichissement supérieur en Ag et Pb par rapport aux poussières prélevées près de la mine, l'hypothèse du déchet de fonte parait la plus plausible. En effet, Ag et Pb ne sont pas fondus sur le site de Vinto, et doivent donc être particulièrement concentrés dans les résidus de fonte des complexes contenant Sb et Sn.

Quant aux sols, le seul échantillon prélevé proche de la fonderie (sol A3) ne semble pas s'orienter non plus vers le pôle fonderie. Néanmoins, il est difficile de conclure sur ce point étant donné que nous ne disposons que d'un seul échantillon dans cette zone, qui plus est labouré donc sujet à une éventuelle dilution des ETM.

Il est possible d'aller plus loin dans l'analyse des relations entre pédosphère et atmosphère. Les concentrations en ETM normalisées par l'U (seul élément invariant disponible dans chaque compartiment) sont tracées les unes en fonction des autres dans la Figure 82.

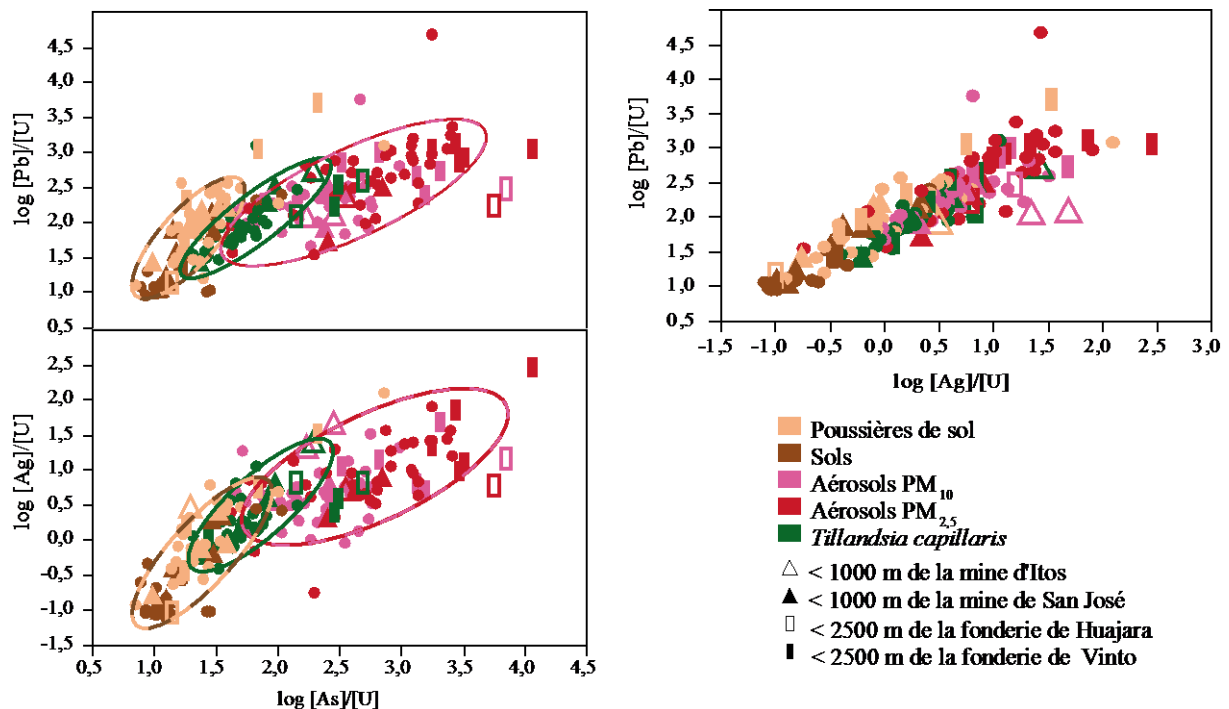


Figure 82: Corrélations entre ETM normalisés à l'uranium dans les compartiments atmosphériques et pédosphériques.

Cette figure montre principalement que :

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

- les Tillandsias sont placées sur ce graphique entre le compartiment atmosphérique (plus enrichi en ETM par rapport à l'uranium) et le compartiment pédosphérique (moins enrichi en ETM par rapport à l'uranium)
- la corrélation entre toutes les données est très bonne pour Pb en fonction de Ag ($R^2=0,77$) alors qu'il existe un décalage entre les compartiments atmosphériques et biosphériques lorsque l'on compare les ETM en relation avec la mine (Ag et Pb) avec As, représentatif de la fonderie ($R^2 < 0,7$).

A l'appui de ces figures et de chacune des précédentes parties, nous pouvons conclure que :

- a) Plus les particules sont fines, plus elles sont enrichies en ETM (les $PM_{2,5}$ sont les plus enrichies et les sols les moins enrichis).
- b) La signature en ETM des Tillandsias est plus proche des PM_{10} que des $PM_{2,5}$, mais elles incorporent également des ETM présents sur des particules de diamètre supérieur à $10 \mu m$, ce qui explique leur situation sur les figures précédentes entre les compartiments atmosphérique et pédosphérique.
- c) Les particules de terrils remises en suspension sont plus larges que les particules émises par les fonderies d'étain.
- d) Les sols et les poussières de sols des zones sous influence des fonderies ne sont pas contaminés que par les émissions des fonderies, mais également par le stockage ou la remise en suspension de déchets de fonte.

La Figure 83 représente l'ensemble des échantillons d'eau (consommation et continuum) dans un diagramme de mélange de As et Sb normalisé au Pb. Celui-ci permet de distinguer deux pôles de mélange (riche en As et Sb et pauvre en As et Sb) sur lesquels s'alignent les eaux du continuum.

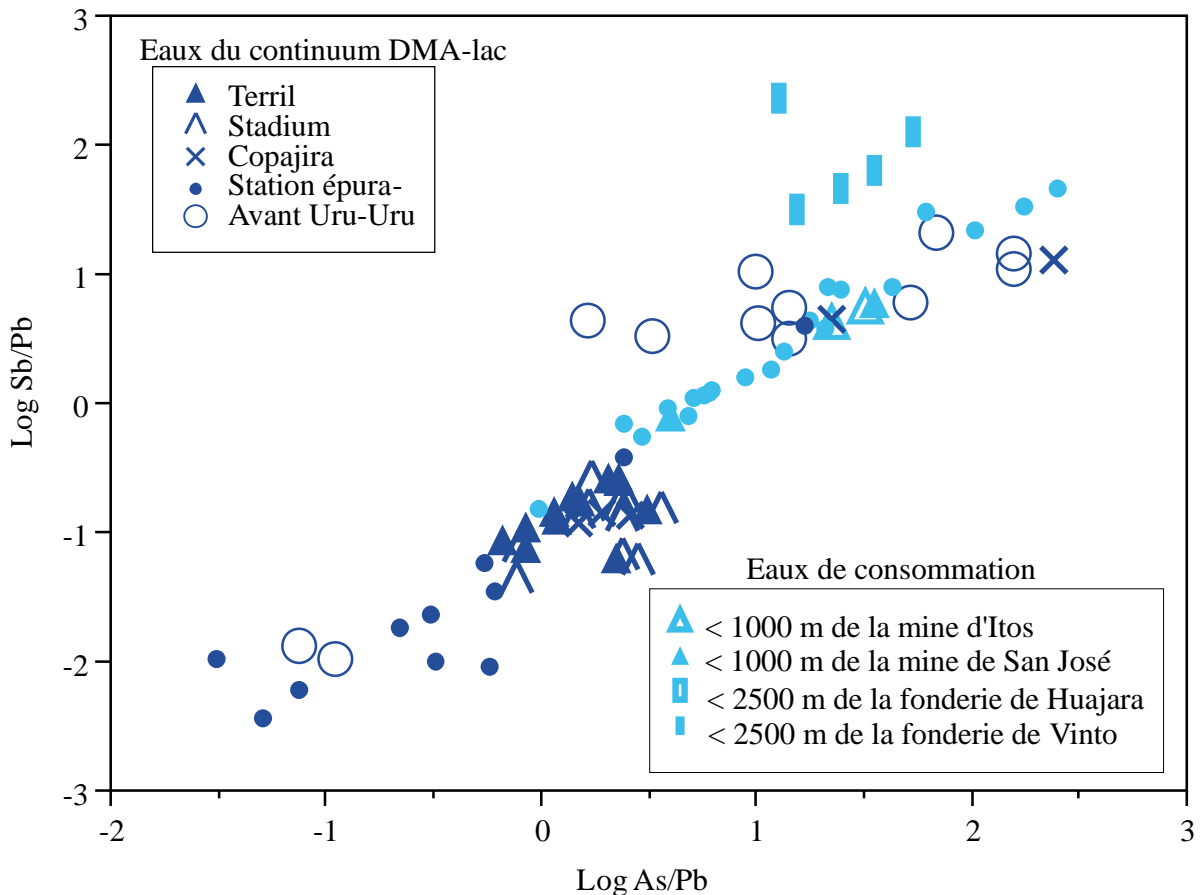


Figure 83 : Corrélations entre les concentrations en Sb et As normalisées au Pb dans l'ensemble des échantillons d'eaux

Malgré des concentrations en ETM qui diminuent beaucoup entre les trois premiers points de prélèvement des eaux du continuum (Tableau 13), les rapports As et Sb sur Pb de ces trois points sont presque superposés. Cette zone centrale du diagramme est vraisemblablement représentative d'un pôle DMA.

Un autre regroupement est visible concernant les points des eaux de consommation, il s'agit des eaux prélevées à Vinto, contaminées en As et Sb. Celles-ci sont le témoin d'un pôle fonderie, différent du pôle fonderie précédemment lié aux émissions des fonderies, puisqu'il s'agit ici de la contamination de la nappe, sans doute liée aux effluents utilisés pour les activités de fonte et relâchés dans le milieu (Swedish Geological AB 1997). Les eaux prélevées à la fin du continuum (au plus près du lac Uru-Uru) sont très proches de ces rapports Sb et As sur Pb élevés, indiquant une même source de contamination, liée aux eaux rejetées par les activités de fonte (refroidissement, process) ou de la nappe contaminée.

Finalement, les eaux de consommation du réseau principal d'Oruro ont un rapport Sb/As qui est très stable ($R^2 = 0,98$ pour des concentrations normalisées au même élément, ici Pb). Elles présentent par contre des concentrations en Pb qui semblent très variables, le pôle le

plus contaminé en Pb se superposant parfaitement avec le pôle DMA des eaux du continuum. Ceci suggère une influence possible des DMA sur les eaux de consommation. Néanmoins, les échantillons les plus proches de ce pôle DMA ne sont pas ceux localisés près des mines. L'explication pourrait alors être double : soit il s'agit d'un problème de canalisation secondaire légèrement contaminée par des DMA sous l'effet d'infiltration ou de percolation de ces dernières, soit il s'agit tout simplement d'une contamination en Pb liée à la nature plombée de certaines canalisations individuelles, qui n'aurait rien à voir avec les DMA.

- **Bilan**

La Figure 84 synthétise de manière visuelle les conclusions de ce travail sur les transferts d'ETM depuis les différentes sources de contamination vers les différents compartiments (atmosphère, pédosphère et hydrosphère).

Impacts et transferts des ETM dans l'environnement

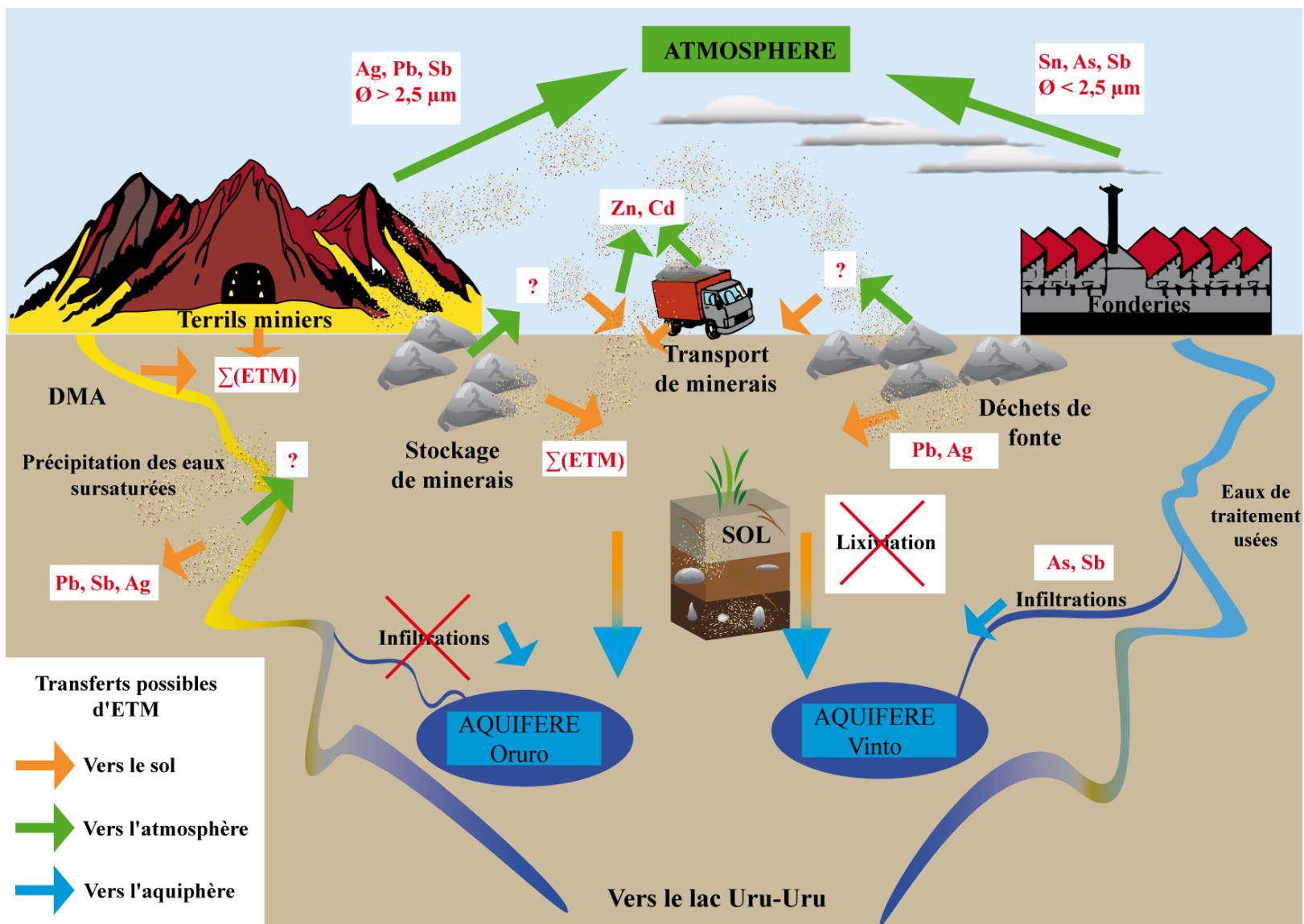


Figure 84: Schéma récapitulatif des sources de contamination en ETM à Oruro vers le sol, l'eau et l'atmosphère

Chapitre IV. Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

IV.1. Introduction

Tisser le lien entre les contaminations environnementales et leurs impacts sur la santé est un enjeu majeur de cette thèse. Le chapitre précédent a permis de caractériser la propagation des ETM depuis deux principales sources : les remises en suspension des terrils, et les émissions des fonderies. Les niveaux de contamination ont été établis dans les différents compartiments (eau, sol et atmosphère). La question qui se pose dorénavant est de savoir si ces contaminants sont susceptibles d'atteindre l'homme, et d'attenter à son intégrité ? En d'autres termes, quel risque représente la contamination en ETM à Oruro pour l'être humain, et plus spécialement pour les enfants, qui sont une population particulièrement vulnérable ?



Figure 85: Enfants traversant le terril minier de San José à pied (Photographie : Ludivine Guislain)

Ce chapitre s'intéressera donc à dresser un bilan de l'exposition des enfants aux ETM, via deux principaux mécanismes : l'ingestion et l'inhalation.

IV.1.1. Quelques définitions

L'*exposition* est le contact d'une population cible sur un site particulier et pendant une certaine période avec un agent chimique ou physique. L'exposition est quantifiée par la concentration de la substance chimique dans le milieu (par exemple air, eau, nourriture) intégrée durant la durée de l'exposition. Elle est exprimée en termes de masse de substance par kg de sol, unité de volume d'air ou litre d'eau.

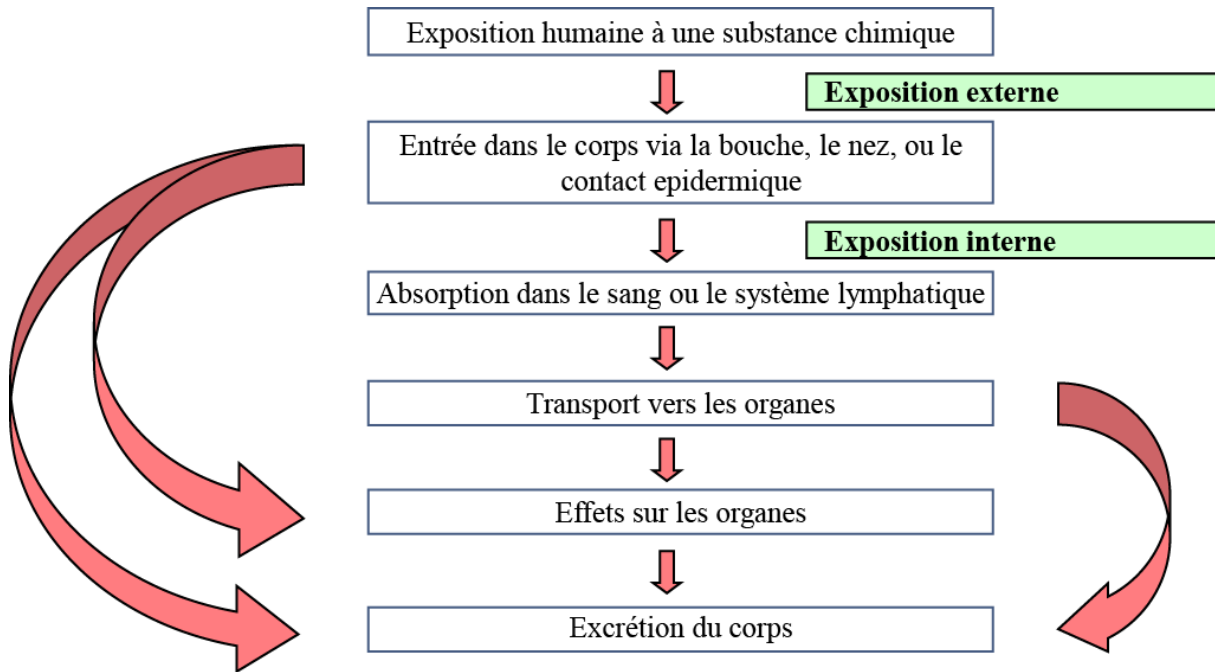


Figure 86 Schéma expliquant les concepts d'exposition externe et interne (adapté de (Department for Environment Food and Rural Affairs and The Environment Agency 2002)

L'*exposition externe* (ou dose administrée), est la quantité de substance chimique qui entre en contact ou pénètre le corps à un point d'entrée (i.e., bouche, nez ou peau) par ingestion, inhalation ou contact avec la peau. Cette dose est fonction des caractéristiques de la substance, de la nature et du comportement de la population cible. Elle s'exprime en termes de masse par kg de masse corporelle sur une période de temps (par exemple mg/kg/jour). De la dose administrée initiale, seule une partie atteindra la circulation sanguine via l'absorption par la peau, le système gastro-intestinal et/ou pulmonaire. Il s'agit de l'*exposition interne* (ou dose absorbée) qui s'exprime de la même manière que l'exposition externe (Department for Environment Food and Rural Affairs and The Environment Agency 2002).

Sur la Figure 86, on observe qu'exposition externe et interne peuvent être différentes : toute substance chimique qui rentre en contact avec le corps humain n'atteint pas nécessairement la circulation sanguine. C'est ce qui va différencier les deux notions suivantes : bioaccessibilité et biodisponibilité.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

La *biodisponibilité* est la fraction de substance chimique qui peut être absorbée par le corps via le système gastro-intestinal, le système pulmonaire ou la peau (Department for Environment Food and Rural Affairs and The Environment Agency 2002).

Dans le cadre d'une étude sur l'ingestion (Figure 87), on considère la *bioaccessibilité* est la fraction de contaminant qui est relarguée en solution par les sols via l'action des jus digestifs (salive, jus gastrique, jus duodéal, bile). Elle représente la quantité maximale de contaminant disponible pour l'absorption intestinale. Une fraction de ces contaminants bioaccessible peut être absorbée par l'épithélium intestinal et est alors transportée jusqu'au foie par la veine porte en vue d'une biotransformation. La fraction de contaminant initial qui atteint la circulation systémique est la fraction biodisponible, qui est donc directement dépendante de la fraction bioaccessible (Wragg et al. 2011).

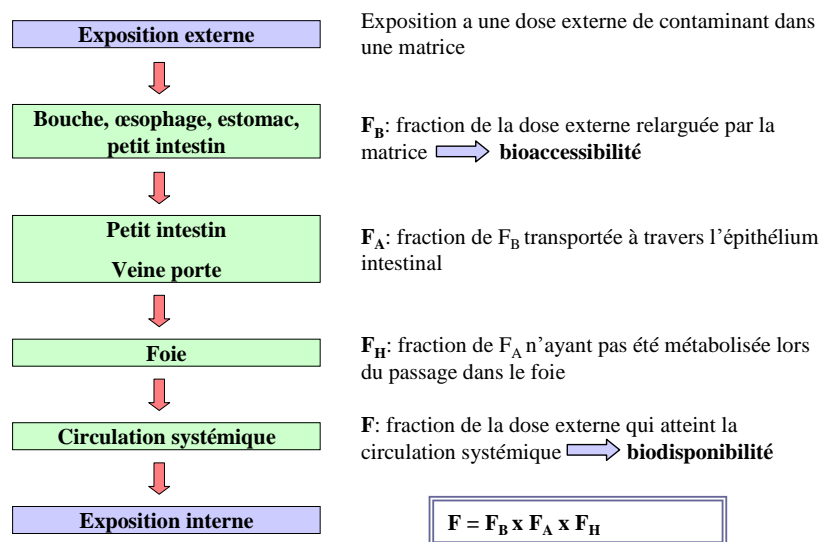


Figure 87 schéma adapté de (Brandon et al. 2006)

De la même manière, l'ensemble des particules en suspension dans l'atmosphère ne pas être absorbé par l'être humain. Tout d'abord, une partie seulement de ces particules va être *inhalable*¹, caractéristique essentiellement liée au diamètre de la particule (Ménache et al. 1995; Dai et al. 2006). Une fois qu'elle est rentrée dans le corps, la particule peut être absorbée, ce qui dépend également de sa taille (Gehr and Heyder 2000) mais aussi d'autres paramètres physicochimiques variables d'une particule à l'autre (surface spécifique, potentiel pro-oxydant, cytotoxicité et pouvoir inflammatoire...) (Uzu 2009).

¹ Capacité des particules à pénétrer dans l'organisme via le nez ou la bouche

IV.1.2. Pourquoi s'intéresser à l'inhalation et l'ingestion ?

Certaines sources n'ont pas été prises en compte dans ce bilan comme l'ingestion d'aliments contaminés ou l'absorption dermique. L'absorption dermique est prise en compte dans certains bilans d'exposition aux ETM (Zheng et al. 2010) via un modèle proposé par l'USEPA (2004). Ce modèle donne l'absorption dermique comme prépondérant dans l'évaluation des risques liés à l'exposition. Néanmoins, les équations de l'USEPA ne prennent pas en compte le pH, la nature des particules, leur taille, l'état d'oxydation ou encore la solubilité de l'élément. Dans l'état actuel des connaissances, certains auteurs n'hésitent donc pas à dire que l'absorption dermique des métaux n'est pour l'heure pas adéquatement contrainte (Hostynek 2003; Baroli 2009). Par ailleurs, certaines études ont montré que cette voie d'exposition n'était pas efficace pour les composés inorganiques de métaux comme le Pb (Peters 1991).

Du fait de la faible production agricole de l'Altiplano et de l'importance de l'importation dans les habitudes alimentaires, l'ingestion d'aliments contaminés n'a pas été traitée dans ce chapitre. En effet, l'aridité de la zone ne permet que peu de cultures (essentiellement oignon, carotte, pomme de terre, salade et fourrage pour les animaux), et les rares personnes vivant en autarcie ne sauraient être représentatives de la population urbaine visée par cette étude.

L'eau de consommation n'est pas non plus prise en compte dans l'exposition interne du fait du manque de données sur la spéciation des ETM dans ce compartiment. Par exemple le Sb, qui dépasse les normes de l'OMS dans les eaux de consommation prélevées dans le quartier de la fonderie, est particulièrement peu biodisponible dans les eaux sous forme de trioxyde alors qu'il est facilement absorbé par le corps humain sous forme de sels solubles (WHO 2003). De ce fait, les bilans d'exposition se feront uniquement sur l'ingestion de poussières et l'inhalation de l'air ambiant.

IV.2. Bilan d'exposition par inhalation d'aérosols et de poussières

L'inhalation est un des principaux vecteurs de l'exposition aux contaminants. Il s'agit ici d'estimer la quantité d'ETM qui est inhalée par jour (exposition externe), puis de calculer quelle est la fraction de ces ETM qui finira par atteindre la circulation sanguine et donc potentiellement les organes (exposition interne).

La difficulté de cette partie est donc tout d'abord de déterminer les taux de ventilation¹ des enfants d'Oruro, sachant que l'altitude entraîne une diminution importante de la pression partielle en oxygène, provoquant l'hypoxie² de l'air. Les peuples vivant en haute altitude s'adaptent classiquement par une augmentation du volume tidal³, et donc par conséquent du taux de ventilation (West et al. 2007).

Une fois ces taux de ventilation exprimés, une estimation de la concentration moyenne en ETM dans l'air ambiant tout au long de la journée est effectuée, selon les lieux d'activité des enfants, le temps passé aux différents endroits et le type d'effort fourni qui est susceptible d'augmenter le taux de ventilation.

IV.2.1. Estimation des taux de ventilation lors des différentes activités

Beaucoup d'études se sont intéressées aux adaptations des peuples à l'altitude, souvent dans l'espoir de mieux comprendre les réponses à l'hypoxie, ou encore les causes du mal des montagnes. Ainsi, il a été montré que les enfants nés en haute altitude ont une plus haute compliance pulmonaire⁴ que ceux de basse altitude (West et al. 2007). Ainsi, bien que moindre que l'adaptation des Tibétains pour une altitude similaire, les hommes Andins montrent un taux de ventilation moyen au repos de 13,4 L/min (Beall 2000) contre 7 L/min pour les humains dans des conditions standard (Rogers 2011).

Les taux de ventilation des enfants boliviens à haute altitude au repos ont été mesurés (Frisancho et al. 1999) et sont comparés aux valeurs médianes qu'a compilé l'USEPA (2008) dans le Tableau 38.

Tableau 38: Taux de ventilation en L/min au repos des enfants, en fonction de l'âge, pour des individus natifs de l'Altiplano bolivien (Frisancho et al. 1999) et pour des individus « normaux » (USEPA 2008)

Age (années)	Altiplano Bolivien		Individu normal, médiane	
	Garçon	Fille	Garçon	Fille
6-10	-	-	4,72	4,51
11-15	-	-	5,43	5,09
16-21	-	-	5,6	4,69
11-20	13,6	11,6	-	-

¹ Le taux de ventilation est le volume d'air inspiré par minute. Il dépend du volume tidal et du taux de respiration (nombre de respiration par minute)

² L'hypoxie est une faible pression partielle en oxygène due en altitude à la diminution de la pression atmosphérique


³ Volume tidal : Volume d'air inhalé ou exhalé lors d'un cycle respiratoire sans effort.

⁴ La compliance pulmonaire est la capacité du poumon à modifier son volume lors d'un changement de pression. Il s'agit du rapport volume/pression pleurale.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Les enfants de l'Altiplano bolivien ont des taux de ventilation au repos environ 2,5 fois supérieurs à ceux compilés pour les enfants de basse altitude d'Amérique du Nord. Nous considérerons par conséquent les taux de ventilation des enfants d'Oruro entre 6 et 11 ans comme étant égaux à 2,5 fois les valeurs médianes données par l'USEPA pour les mêmes tranches d'âges et de sexes et pratiquant les mêmes activités (Tableau 39).

Tableau 39: Taux de ventilation en L/min chez les garçons et les filles de 6-11 ans d'Oruro estimés à partir des valeurs médianes des données de la littérature (USEPA 2008).

Activité	USEPA 2008, médiane 6-11		x 2,5 	Estimation Oruro 6-11	
	Garçon	Fille		Garçon	Fille
Repos	4,72	4,51		11,8	11,3
Légère	11,3	10,8		28,3	27,0
Modérée	21,6	20,4		54,0	51,0
Intense	41,9	38		104,8	95,0

Ces taux de ventilations sont bien sûr donnés à titre indicatif en l'absence d'études sur ce contexte exact (enfants Andins de 6-11 ans, durant diverses phases d'effort à haute altitude). Chez des Aymaras adultes à haute altitude, des taux de ventilation à l'effort maximal ont été mesurés à 137 L/min (Lundby et al. 2004). La valeur estimée de 104,8 L/min chez les enfants Andins en exercice intense ne paraît donc pas fantaisiste.

L'USEPA différencie 4 à 5 activités : nuit, repos (comprenant la nuit), légère, modérée et intense. Nous ne disposons pas ici d'étude sociologique permettant l'élaboration d'un emploi du temps « type » des enfants d'Oruro. Néanmoins, les enfants d'Oruro dorment à priori environ 9 heures par nuit comme la plupart des autres enfants de leur âge, ils vont à l'école par demi-journée, le matin de 8 heures à 13 heures, ce que l'on peut considérer comme une activité « légère ». Durant ces 5 heures d'école, ils ont une heure de récréation qui doit être considérée comme activité « intense », puis ils ont l'après-midi libre. D'après les observations réalisées sur le terrain par les équipes médicales, il semblerait que les activités diffèrent selon le sexe : les filles rentreraient en grande majorité à la maison pour poursuivre des activités légères, et les garçons resteraient essentiellement dehors pour des activités modérées à intenses, notamment sur les stades de football très nombreux dans la ville. Une proposition de découpage de la journée est présentée dans le Tableau 40, couplée aux caractéristiques de l'air respiré.

Tableau 40: Estimation du volume horaire des activités des enfants d'Oruro (6-11 ans) par sexe.

Activité	Garçon	Fille	Air respiré
Nuit + repos	11	11	Intérieur
Légère (école, activité domestique)	6	10	Intérieur
Modérée (marche, jeux statiques)	4	2	Extérieur
Intense (jeux d'extérieurs, course)	3	1	Extérieur + poussières

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Ces estimations sont valables pour les jours avec école, qui sont approximativement de 200 par an. Les jours où il n'y a pas école, les enfants sont supposés rester plus longtemps en famille à la maison, avec une activité légère, l'estimation d'emploi du temps ne sera donc pas modifiée.

IV.2.2. Estimation de la concentration d'ETM selon le lieu

Lors des bilans d'exposition, 3 cas de résidence seront pris en compte :

- enfant vivant dans le centre ville ou la périphérie Sud, dans la zone précédemment considérée comme à l'abri des contaminations de l'activité d'extraction ou de fonte
- enfant vivant dans l'agglomération de Vinto, à proximité de l'EMV
- enfant vivant dans les quartiers miniers de San José

Les concentrations en ETM dans les PM₁₀, PM_{2,5} et PM_{10-2,5} seront estimées dans l'air ambiant intérieur, extérieur simple et extérieur avec remise en suspension de poussières lors de jeu sur les terrains de football.

IV.2.2.a. Air ambiant extérieur

Les concentrations en ETM dans l'air ambiant extérieur des 3 quartiers « centre ville et périphérie », « mine » et « fonderie » (Tableau 41) ont été calculées dans la partie III.2.5.b pour les PM_{2,5}, les PM₁₀ et les PM_{2,5-10}.

Tableau 41: Concentrations moyennes ± erreur standard en ng/m³ en ETM estimées dans les PM_{2,5}, PM₁₀ et PM_{2,5-10} dans les quartiers "centre ville et périphérie", "mine", et "fonderie"

PM	Quartier	Ag	As	Cd	Pb	Sb	Zn
PM _{2,5}	Centre ville	0,15±0,03	9,2±1,9	0,56±0,11	8,1±1,4	10,5±2,6	27,2±4,7
	Mine	0,8±0,5	21±8	1,7±0,9	39±21	65±27	38±17
	Fonderie	0,6±0,4	82±38	3,3±1,2	46±24	101±59	50±24
PM ₁₀	Centre ville	0,43±0,05	28,9±5,4	1,06±0,18	24,4±2,7	22,5±3,5	54,1±6,4
	Mine	2,2±1,1	65±23	3,2±1,7	118±56	140±44	75±30
	Fonderie	1,8±1,0	259±114	6,3±2,1	137±64	215±107	99±41
PM _{2,5-10}	Centre ville	0,31±0,05	10,4±1,4	0,40±0,12	14,6±1,1	9,4±2,2	23,4±3,6
	Mine	1,5±0,8	23±7	1,2±0,8	71±31	58±23	32±14
	Fonderie	1,3±0,7	93±36	2,4±1,1	82±35	90±52	43±19

IV.2.2.b. Air ambiant intérieur

Les seules données dont nous disposons sur l'intérieur des maisons sont les teneurs en ETM des poussières prélevées par Fonturbel (2011). Néanmoins, ne disposant pas des vitesses de dépôt des particules, il est impossible de remonter à des concentrations dans l'air ambiant intradomiciliaire. Pour ce faire, l'utilisation de capteurs passifs type « plaquettes DIEM » (NFX 43-007 2008) aurait été adéquate, mais plus complexe à mettre en œuvre.

Nous assimilerons donc les concentrations estimées en extérieur aux concentrations en ETM à l'intérieur des maisons. Ces concentrations sont sans doute sous estimées par rapport aux concentrations réelles que l'on doit observer dans les maisons où les mineurs ramènent chez eux leur matériel de travail, habitude corrélée avec les concentrations en ETM dans les poussières intradomiciliaires, mais aussi dans les cheveux des enfants (Barbieri et al. 2011; Fontúrbel et al. 2011)

IV.2.2.c. Air respiré sur les terrains de football

L'air respiré lors des activités intenses sur les terrains de football est particulier puisqu'essentiellement constitué des particules de poussières du sol subissant une remise en suspension. Il faut donc déterminer quelle quantité de poussière du sol est présente à la hauteur d'inhalation des enfants, et quelles classes granulométriques sont remises en suspension.

Pour cela, une comparaison avec d'autres études est nécessaire puisqu'aucune mesure n'a été réalisée *in situ*. L'étude se rapprochant le plus de la notre est celle réalisée par (Querol et al. 1999) dans la vallée de Guadiamar, lors de travaux des sols recouverts de pyrite et de déchets miniers après une rupture de digue à stériles. Les masses de particules totales en suspension (TSP) sont de l'ordre de $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ou $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM_{10}) lors de mesures journalières. Cette concentration en TSP est un bon compromis entre les niveaux moyens de TSP dans les zones fortement urbanisées ou industrielles, et celles mesurées dans les zones sous influence des tempêtes de poussières. Les concentrations mesurées dans les métropoles varient ainsi de faibles concentrations de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Heal et al. 2005; Viana et al. 2008; Callén et al. 2009; Limbeck et al. 2009) à de fortes concentrations (quelques centaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans des environnements très secs ou soumis à un fort trafic automobile (Okuda et al. 2004; Karar et al. 2006). Lors des tempêtes de sables, les concentrations peuvent atteindre plusieurs milliers de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Cheng et al. 2005; Zhao et al. 2007; Choi et al. 2008). Les photographies présentées dans la Figure 88 montrent la propension à la remise en suspension des particules sur les terrains de football très meubles et sableux d'Oruro. En effet, ceux-ci présentent une humidité très faible (de l'ordre de 1%) et aucune trace de végétation à leur surface, deux facteurs prépondérants dans les calculs des facteurs d'émissions de particules (USEPA 2002).



Figure 88: Photographies (Ludivine Guislain) de terrains de football, sous l'influence d'une forte activité éolienne (gauche), et avec une équipe d'enfants jouant sur un substrat meuble et sableux (droite).

Afin d'estimer la taille des particules remises en suspension lors de l'activité sur le terrain, il faut déterminer quelles fractions granulométriques seront considérées pour le bilan d'exposition. La mise en suspension des poussières accumulées au sol concerne les particules d'un diamètre inférieur à $100\mu\text{m}$ (Sehmel 1980). Les particules nous intéressant étant celles qui sont en suspension en l'air à plus d'un mètre de hauteur (et donc inhalables), les sables fins et les sables grossiers (diamètre supérieur à $50\mu\text{m}$) ne seront pas considérés dans nos calculs. Si l'on considère que l'ensemble des limons et des argiles sont susceptibles d'être remis en suspension, les concentrations obtenues sont reportées dans Tableau 42 en partant du postulat que les fractions susceptibles gardent les mêmes proportions que dans l'échantillon total.

Tableau 42: Calcul des concentrations de fractions granulométriques remises en suspension lors de jeux sur les terrains G1 et G5

Fraction granulométrique	% dans la fraction totale	% dans la fraction « susceptible »	Concentration dans l'air au dessus du terrain ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
G1			
Argile	15	37,5	187,5
Limon fin	15	37,5	187,5
Limon grossier	10	25	125
G5			
Argile	7	41	205
Limon fin	6	35	175
Limon grossier	4	24	120

L'étude de (Querol et al. 1999) indiquait une distribution bimodale avec 60% de PM_{10} et 25% de $\text{PM}_{2.5}$ dans les TSP. Dans notre étude, les proportions des différentes classes granulométriques calculées dans la fraction « susceptible » sont dans le même ordre de grandeur, avec 75% de particules $<20\mu\text{m}$ et 25% de particules $<2\mu\text{m}$.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Afin de pouvoir les inclure dans un bilan comprenant l'air ambiant extérieur et intérieur, les particules remises en suspension lors du jeu sur les terrains sont découpées en 3 classes : les argiles, $<2 \mu\text{m}$, que l'on assimilera aux $\text{PM}_{2,5}$, la moitié des limons fins ($2 < \text{LF} < 20$), que l'on assimilera aux $\text{PM}_{10-2,5}$, et les limons grossiers plus l'autre moitié des limons fins, que l'on assimilera aux PM_{50-10} (Tableau 43).

Tableau 43: Concentrations en ETM en ng/m^3 dans l'air suite à la remise en suspension des particules sur les terrains de football de San José (G5) et Vinto (G1)

Classe granulométrique des particules	Correspondances en PM	Terrain	Zn	As	Cd	Sb	Pb
A	$\text{PM}_{2,5}$	San José	105	26	1,4	14	206
	$\text{PM}_{2,5}$	Vinto	683	199	12,4	1474	7407
LF/2	$\text{PM}_{10-2,5}$	San José	22	7	0,4	5	56
	$\text{PM}_{10-2,5}$	Vinto	715	162	6,7	1472	4640
LG + LF/2	PM_{50-10}	San José	36	12	0,6	9	91
	PM_{50-10}	Vinto	607	143	5,2	1321	3858

Toutes les fractions remises en suspension lors de ces activités seront additionnées aux particules déjà en suspension dans l'air ambiant.

IV.2.3. Estimation de l'exposition aux ETM via l'inhalation

IV.2.3.a. Exposition externe

L'inhalabilité des particules de diamètre de $10 \mu\text{m}$ varie selon les auteurs de 77% à proche de 100%, celle des particules de $50 \mu\text{m}$ entre 10% et 20% alors que celle des particules de diamètre supérieur à $100 \mu\text{m}$ est considérée comme quasiment nulle (Ménache et al. 1995; Dai et al. 2006). Nous considérerons dans ce travail que l'inhalabilité des PM_{10} et des $\text{PM}_{2,5}$ est totale alors que celle des particules d'un diamètre compris entre 50 et $10 \mu\text{m}$ sera de 50% (moyenne entre 10-20% d'inhalation pour un diamètre égal à $50 \mu\text{m}$ et environ 100% à $10 \mu\text{m}$). Les PM_{10-50} ne sont prises en compte dans nos calculs que lors des activités intenses sur les terrains de football puisque nous ne disposons pas des données sur l'air ambiant extérieur.

En compilant les données obtenues précédemment (taux de ventilation, concentrations en ETM dans l'air ambiant ou lors de la remise en suspension des particules, concentration dans les différentes fractions granulométriques), il est possible de remonter au taux d'exposition via l'inhalation. Différents scénarios sont alors envisagés, dépendant du sexe de l'enfant (qui fait varier son taux de ventilation et son emploi du temps), du lieu d'habitation (où l'on considère les concentrations estimées dans les quartiers « centre ville et périphérie »,

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

« mine » et « fonderie »), et de l'éventuelle activité sur l'un des terrains de football (terrain de foot de San José pour le quartier « mine » ou terrain de foot de Vinto pour le quartier « fonderie »). L'exposition externe totale aux ETM via l'inhalation (EEt_{inh}) est décrite par l'Équation 1 :

Équation 1

$$EEt_{inh} = EEaa_{inh} + EEprs_{inh}$$

Où $EEaa_{inh}$ est la masse d'ETM inhalée dans l'air ambiant (Équation 2) et $EEprs_{inh}$ la masse d'ETM inhalée sur le lieu d'une éventuelle activité intense et dues aux particules remises en suspension (Équation 3).

Équation 2

$$EEaa_{inh} = M(ETM)PM_{2,5aa} + M(ETM)PM_{2,5-10aa}$$

Où $M(ETM)PM_{2,5aa}$ est la masse d'ETM dans les $PM_{2,5}$ de l'air ambiant et $M(ETM)PM_{2,5-10aa}$ la masse d'ETM dans les $PM_{2,5-10}$ de l'air ambiant.

Équation 3

$$EEprs_{inh} = M(ETM)PM_{2,5prs} + M(ETM)PM_{2,5-10prs} + \frac{1}{2} M(ETM)PM_{10-50prs}$$

Où $M(ETM)PM_{2,5prs}$, $M(ETM)PM_{2,5-10prs}$ et $M(ETM)PM_{10-50prs}$ sont les masses d'ETM dans les $PM_{2,5}$, les $PM_{2,5-10}$ et les PM_{10-50} de l'air respiré sur les terrains de football.

Dans tous ces calculs, les masses d'ETM inhalées sont obtenues en multipliant les concentrations dans l'air par les taux de respiration lors des différentes activités. Les résultats sont exposés dans le Tableau 44.

Tableau 44: Exposition externe aux ETM via l'inhalation dans les différentes fractions granulométriques selon les scénarios de sexe, de quartier d'habitation et de lieu d'activité intense

Scénario				Masse inhalée en ng/jour				
Classe des particules	Sexe de l'enfant	Quartier air ambiant	Lieu d'activité intense	As	Cd	Pb	Sb	Zn
$PM_{2,5}$	Garçon	Mine	San José	1353	104	4552	3434	3205
$PM_{2,5}$	Garçon	Fonderie	Vinto	6589	322	95422	23561	11068
$PM_{2,5}$	Garçon	Centre ville et périphérie	-	456	28	405	525	1353
$PM_{2,5}$	Garçon	Mine	-	1029	86	1963	3262	1878
$PM_{2,5}$	Garçon	Fonderie	-	4089	165	2273	5019	2484
$PM_{2,5}$	Fille	Centre ville et périphérie	-	325	20	289	374	964
$PM_{2,5}$	Fille	Mine	-	733	61	1399	2324	1338
$PM_{2,5}$	Fille	Fonderie	-	2913	118	1619	3575	1770
$PM_{10-2,5}$	Garçon	Mine	San José	1252	66	4239	2971	1894
$PM_{10-2,5}$	Garçon	Fonderie	Vinto	5651	160	33263	13728	6632

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

PM _{10-2,5}	Garçon	Centre ville et périphérie	-	517	20	728	468	1165
PM _{10-2,5}	Garçon	Mine	-	1165	61	3529	2908	1617
PM _{10-2,5}	Garçon	Fonderie	-	4630	118	4084	4475	2139
PM _{10-2,5}	Fille	Centre ville et périphérie	-	368	14	519	333	830
PM _{10-2,5}	Fille	Mine	-	830	44	2514	2072	1152
PM _{10-2,5}	Fille	Fonderie	-	3298	84	2910	3188	1524
PM ₅₀₋₁₀	Garçon	Mine	San José	78	4	573	59	226
PM ₅₀₋₁₀	Garçon	Fonderie	Vinto	900	33	24259	8307	3819

Les différences finales entre les différents scénarios sont récapitulées dans le Tableau 45.

Tableau 45: Exposition externe aux ETM via l'inhalation toutes tailles de particules confondues selon les scénarios de sexe, de quartier d'habitation et de lieu d'activité intense

Scénario			Masse inhalée en ng/jour				
Sexe de l'enfant	Quartier air ambiant	Lieu d'activité intense	As	Cd	Pb	Sb	Zn
Garçon	Mine	San José	2684	174	9363	6464	5325
Garçon	Fonderie	Vinto	13140	515	152943	45596	21520
Garçon	Centre ville et périphérie	-	973	48	1134	993	2518
Garçon	Mine	-	2194	147	5492	6170	3495
Garçon	Fonderie	-	8719	283	6357	9494	4624
Fille	Centre ville et périphérie	-	693	34	808	707	1794
Fille	Mine	-	1563	105	3913	4395	2490
Fille	Fonderie	-	6212	202	4529	6763	3294

A scénario égal, les filles sont moins exposées que les garçons. Ceci est dû à leur plus faible taux de ventilation, ainsi qu'à leur découpage horaire quotidien comprenant moins d'activité intense que les garçons. La différence entraînée est de 1,4 fois plus d'ETM inhalé par les garçons. Si on prend en compte l'activité intense ou non sur les terrains de football (Tableau 46), les différences entre les garçons varient peu dans le quartier mine (0,8 à 1,5 pour Sb et Pb respectivement) mais beaucoup dans le quartier fonderie (1,3 à 23,8 pour Cd et Pb respectivement). Compte tenu de la différence de 1,4 entre garçons et filles sans activité intense, les rapports entre garçons avec activité sur terrain de football et filles sont proportionnels aux rapports entre garçons avec ou sans activité sur terrain de football.

Tableau 46: Rapport des expositions externes aux ETM via l'inhalation en prenant en compte ou non une activité intense sur terrain contaminé

Comparaison des sexes	Quartier	As	Cd	Pb	Sb	Zn
Garçon/garçon	Mine	1,2	1,2	1,7	1,0	1,5
	Fonderie	1,5	1,8	24,1	4,8	4,7
Garçon/fille	Mine	1,7	1,7	2,4	1,5	2,1
	Fonderie	2,1	2,5	33,8	6,7	6,5

Globalement, les différences entre les scénarios avec ou sans activité sur terrain de football sont plus importantes dans le quartier « fonderie » que dans le quartier « mine ». Ceci est lié à la très forte contamination des poussières du terrain de football G1 par rapport au G5. Le Pb est l'élément variant le plus entre les différents scénarios prenant en compte ou non l'activité sur les terrains de foot du fait de sa très forte concentration dans les poussières du terrain de football près de la fonderie de Vinto. Il est probable que cette observation eut été faite avec la plupart des poussières prélevées dans Oruro au vu des fortes concentrations en Pb dans les poussières en général par rapport aux aérosols.

IV.2.3.b.Exposition interne

L'impact que peuvent avoir les particules inhalées sur la santé est intimement lié au diamètre de ces dernières. Une fois déposées par sédimentation, impact ou diffusion, les particules sont soit incorporées directement au système sanguin ou lymphatique par pénétration dans l'épithélium, soit elles sont repoussées vers les voies gastro-intestinales par le transport mucociliaire (Gehr and Heyder 2000).

Une fois calculée l'exposition externe aux ETM via l'inhalation des enfants suivant les différents scénarios, il faut déterminer quelle fraction de cette dose est absorbée par le corps, repoussée vers les voies gastro-intestinales, et quelle fraction est rejetée de l'organisme. Il a été montré que de nombreux facteurs influencent le dépôt des particules le long des voies respiratoires. Le volume tidal, le taux de ventilation, le sexe du récepteur et la taille des particules peuvent entre autre considérablement changer les taux de dépôt le long des voies respiratoires (Kim and Hu 2006). Il est possible de modéliser ces dépôts en fonction de nombreux paramètres (Jack 2002), néanmoins, le manque de données provenant de littérature fiable sur le cas spécifique des enfants de l'Altiplano nous empêche de rentrer dans les détails de ces modélisations de dépôts.

Globalement, on considère que les particules de diamètre supérieur à 10 μm ne pénètrent pas dans le système trachéobronchique, et se déposent dans les voies aérodigestives supérieures. Celles-ci ne seront donc considérées que dans la partie IV.3, puisqu'à priori, aucune d'entre elles ne sera absorbée directement dans le sang sans passer par le système digestif. Les particules de diamètre inférieur à 10 μm vont, elles, pénétrer dans les voies respiratoires. La plupart d'entre elles vont se déposer le long du trajet entre le larynx et les alvéoles. Les particules déposées au niveau des bronches supérieures auront facilement tendance à être transportées par voie mucociliaire vers le pharynx, où elles seront soit

dégluties vers le système digestif, soit expectorées hors du corps. Les particules déposées dans les bronches inférieures et dans la région alvéolaire vont être absorbées dans la circulation sanguine, phagocytées par les macrophages et évacuées vers les systèmes lymphatiques ou ganglionnaires ou rester piégées, pouvant être ainsi à l'origine de silicoses, bronchopneumopathies chroniques obstructives, cancers... (Nordberg et al. 2007).

De nombreuses études ont calculé des taux de dépôt de particules dans les différentes voies (aériennes supérieures, trachéo-bronchiques, alvéolaires) du système pulmonaire à l'aide de modèles complexes (Werner 2011). Ces modèles prennent en compte divers facteurs comme la charge des particules (Jones et al. 1988; Scheuch et al. 1990), l'âge du sujet (Phalen and Oldham 2001), les pathologies affectant le poumon (Gradoń and Podgórski 1999; Zhang and Papadakis 2010), ou encore la morphologie des poumons et le type de ventilation (Imre 1994; Asgharian et al. 2006). Ne disposant pas ici des données nécessaires pour ce genre de modèle (étude détaillée de la morphologie pulmonaire, distribution granulométrique des particules, etc...), un modèle ne tenant compte que de l'absorption en fonction du diamètre des particules va être utilisé à partir des données compilées par (Nordberg et al. 2007) (Tableau 47).

Tableau 47: Absorption totale des particules atmosphériques dans le corps en fonction de leur diamètre médian et du taux d'absorption alvéolaire d'après (Nordberg et al. 2007)

Diamètre médian (par rapport à la masse des particules) en μm	Dépôt alvéolaire (en %)	Dépôt trachéo-bronchique (en %)	Absorption totale (100% absorption alvéolaire)	Absorption totale (50% absorption alvéolaire)
0,1	50	9	50,4	26,7
0,5	30	16	30,8	16,6
2	20	43	22,2	12,6
5	10	68	13,4	8,6
10	5	83	9,2	6,8

L'unité de taille des particules la plus couramment utilisée dans les modèles de dosimétrie est le Mass Median Aerodynamic Diameter (MMAD), qui mesure le diamètre pour lequel la masse de particule ayant un diamètre supérieur est égale à la masse de particules ayant un diamètre inférieur. En effet, la simple utilisation des PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ ne permet de prendre en compte la distribution des particules, qui diffère selon les sources, la vitesse du vent, l'hygroscopie et bien d'autres paramètres. Ne disposant pas ici de données granulométriques, nous estimerons le MMAD des $\text{PM}_{2,5-10}$ à $5\mu\text{m}$, et le MMAD des $\text{PM}_{2,5}$ à $0,1\mu\text{m}$. Le choix de $0,1\mu\text{m}$ de MMAD pour les $\text{PM}_{2,5}$ est dicté par les observations réalisées au MEB qui ont montré la quasi absence de particules porteuses d'ETM de diamètre supérieur à $0,5\mu\text{m}$ (à part pour Sn) dans des échantillons d'aérosols pourtant très contaminés en ETM

(partie III.2.3.b). Quant au diamètre médian de 5 μm pour les $\text{PM}_{2,5-10}$, il s'agit du seul diamètre compris entre 2,5 et 10 μm dans le Tableau 47. Ainsi, ~10% des $\text{PM}_{2,5}$ et ~70% des $\text{PM}_{2,5-10}$ sont déposées au niveau trachéobronchiques alors que 50% des $\text{PM}_{2,5}$ et 10% des $\text{PM}_{2,5-10}$ sont déposées au niveau alvéolaire (Tableau 47). Pour simplifier le modèle, l'absorption par le corps sera assimilée à 100% du dépôt alvéolaire, le transport mucociliaire étant peu efficace dans cette partie du système respiratoire avec 80% des particules 0,5-5 μm retenues dans les alvéoles 400 jours après inhalation chez l'être humain (Gehr and Heyder 2000). Ainsi, au final, 50% des $\text{PM}_{2,5}$ et 15% des $\text{PM}_{2,5-10}$ (10% correspondant au dépôt alvéolaire et 5% précédemment déposées dans l'arbre trachéobronchique) seront absorbées dans les systèmes sanguins ou lymphatiques (Nordberg et al. 2007). Ce modèle ne prend pas en compte la bioaccessibilité inhalatoire, qui est la quantité de substance soluble dans les fluides pulmonaires et qui pourrait permettre à des particules fines de ne pas être solubilisées ou à des particules grossières de l'être et donc d'atteindre directement la circulation systémique (Caboche et al. 2012).

Le modèle que nous choisissons assume que toute particule de diamètre inférieur à 10 μm qui n'est pas déposée dans les voies alvéolaires ou trachéobronchiques est exhalée lors du cycle de ventilation. Pour compenser cette approximation qui ne tient pas compte de la possibilité d'un transfert vers la voie gastrique, toute particule <10 μm transportée par voie mucociliaire est considérée comme étant directement acheminée vers les voies gastriques, sans tenir compte d'une possible expectoration. Les PM_{10-50} inhalées sont soit expectorées ou mouchées, soit transportées vers les voies gastriques. Peu de littérature existant sur les dépôts des macroparticules et encore moins sur leur devenir dans l'organisme, nous assumons que la moitié des PM_{10-50} sont excrétées de l'organisme et que l'autre moitié est transportée vers les voies gastriques.

Le modèle obtenu en compilant toutes ces données est présenté dans la Figure 89.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

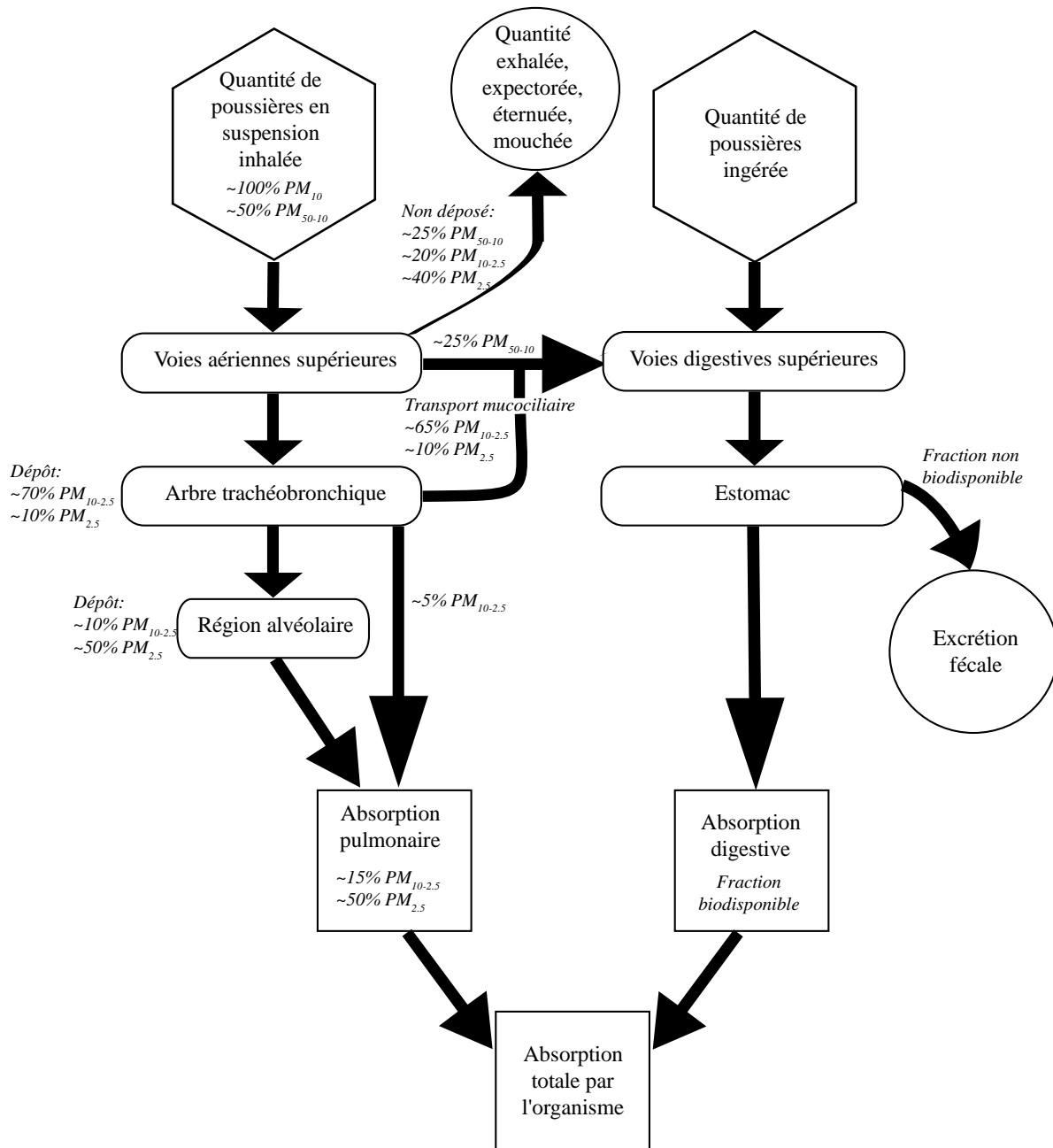


Figure 89: Bilan des flux particules inhalées et ingérées et des particules réellement absorbées par le corps humain dans le modèle utilisé pour cette étude et réalisé à partir des données de la littérature

Une fois tous ces paramètres estimés, il est possible d'appliquer le modèle présenté en Figure 89 pour estimer l'absorption pulmonaire dans les différents scénarios décrits plus haut.

Tableau 48: Bilan de l'exposition interne aux ETM via l'inhalation de l'air ambiant et des particules soulevées lors de jeux extérieurs suivant les différents scénarios d'exposition

Scénario			Masse inhalée et absorbée par voie pulmonaire en ng/jour				
Sexe de l'enfant	Quartier air ambiant	Lieu d'activité intense	As	Cd	Pb	Sb	Zn
Garçon	Mine	San José	864	62	2912	2163	1886
Garçon	Fonderie	Vinto	4142	185	52700	13840	6529
Garçon	Centre ville et périphérie	-	306	17	312	333	851
Garçon	Mine	-	689	52	1511	2067	1181
Garçon	Fonderie	-	2739	100	1749	3181	1563
Fille	Centre ville et périphérie	-	218	12	222	237	606
Fille	Mine	-	491	37	1076	1473	842
Fille	Fonderie	-	1951	72	1246	2266	1114

Dans le modèle proposé, selon le scénario et l'ETM, entre 28 et 36% des ETM inhalés sont considérés comme étant absorbés. Pour tous les ETM, la masse d'ETM maximale absorbée par inhalation est obtenue dans le cas d'un garçon habitant le quartier « fonderie » et jouant deux heures par jour sur le terrain de foot situé près de Vinto. Le scénario entraînant le moins d'ETM absorbés par les poumons est celui d'une fille habitant le quartier « centre ville et périphérie ». Les facteurs séparant l'absorption pulmonaire d'ETM de ces deux scénarios sont de 11, 15, 19, 58 et 237 pour Zn, Cd, As, Sb et Pb respectivement.

A titre d'exemple, l'exposition interne à l'As et Pb via l'inhalation est représentée dans la Figure 90.

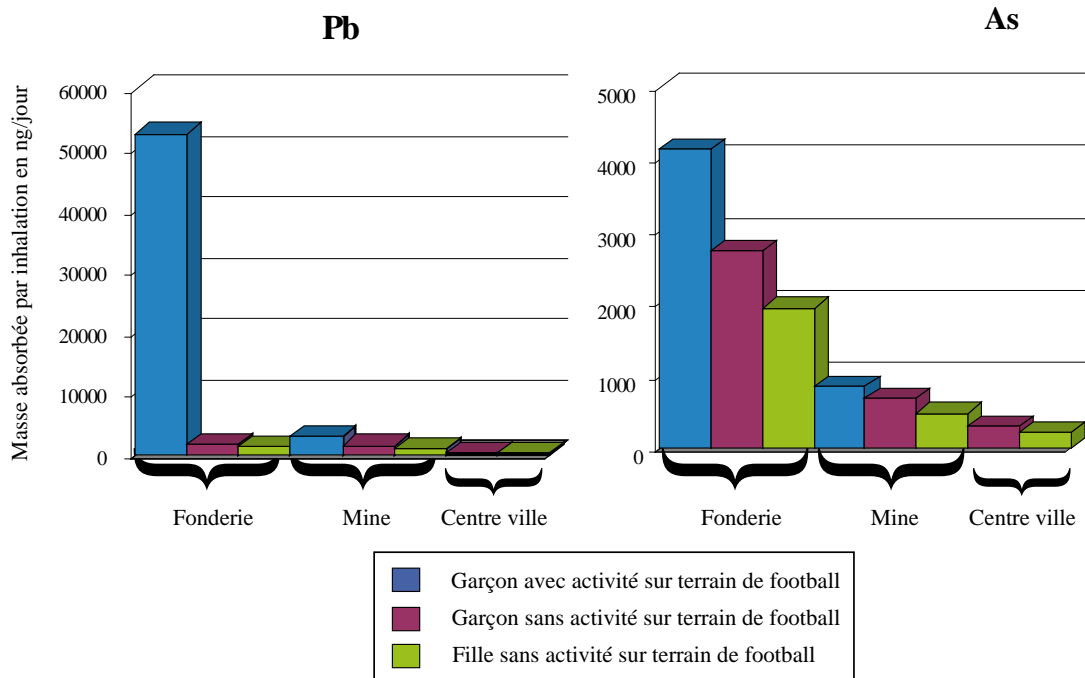


Figure 90: Exposition interne à l'As et Pb via l'inhalation selon les différents scénarios

Deux comportements très différents sont observés dans cette figure. Les masses d'As absorbées sont maximales pour les quartiers « fonderie », « mine » puis « centre ville », et les scénarios montrent que les individus les plus exposés sont les garçons jouant sur terrain de football, puis les garçons sans activité sur terrain de football, puis les filles. Pour le Pb, la masse absorbée est maximale pour les garçons jouant sur le terrain de football de la fonderie de Vinto, alors que tous les autres scénarios présentent des masses absorbées beaucoup plus faibles via l'inhalation. Ceci est expliqué par la très forte concentration en Pb dans les poussières du terrain de Vinto, et notamment dans les fractions fines qui entraîne un très fort impact sur le bilan d'exposition.

IV.3. Bilan d'exposition par ingestion de poussières

Le bilan d'exposition aux ETM via l'ingestion prend en compte les poussières extérieures et intradomiciliaires ingérées chaque jour, ainsi que le flux des particules respiratoires vers les voies gastriques. Une comparaison des expositions suivant les différents scénarios sera réalisée en prenant en compte ou non la granulométrie des poussières ainsi que leur bioaccessibilité.

IV.3.1. Bioaccessibilité des poussières

Ce qui est présenté dans cette partie a déjà été partiellement présenté dans un rapport de Licence 3 (Carré 2011).

La bioaccessibilité mesurée par simulation de digestion *in vitro* comprend normalement 2 phases : la « phase gastrique » et la « phase gastrique et intestinale » (Wragg et al. 2011). Cette dernière, qui n'a pas pu être analysée dans notre étude du fait de réprécipitations, est sensée simuler la digestion totale de la matière, avec le passage dans le fluide salivaire, gastrique, duodénal et biliaire, tandis que la phase gastrique ne simule que ce qui est relargué jusqu'à l'estomac. Néanmoins, plusieurs études comparant des tests de bioaccessibilité *in vitro* et *in vivo*, ont montré que la phase gastrique était généralement un meilleur proxy de la biodisponibilité *in vivo* que la phase gastrique et intestinale, notamment concernant Cd et Pb (Caboche 2009; Wragg et al. 2011). Ainsi, la bioaccessibilité « gastrique et intestinale » peut sous estimer la biodisponibilité par le jeu de réactions de précipitations attribuées au pH basique des solutions utilisées.

L'absence de résultats de la phase « gastrique et intestinale » de notre étude n'est donc pas un frein à l'exploitation des données, et nous assimilons la bioaccessibilité de la « phase

gastrique » à la biodisponibilité dans notre modèle pour l'ensemble des ETM (bien que la relation linéaire n'ait pas encore été prouvée pour Sb).

Le pourcentage d'ETM bioaccessible dans chaque fraction granulométrique des échantillons de poussières G1 (fonderie) et G5 (mine) M_{bf} représenté dans la Figure 91 est calculé d'après l'Équation 4.

$$\text{Équation 4 } ETM_{bf} = \frac{[ETM]_{rf}}{[ETM]_f}$$

Où $[ETM]_{rf}$ est la concentration d'ETM relarguée par chaque fraction granulométrique lors des simulations de digestion et $[ETM]_f$ la concentration initiale d'ETM dans chaque fraction granulométrique.

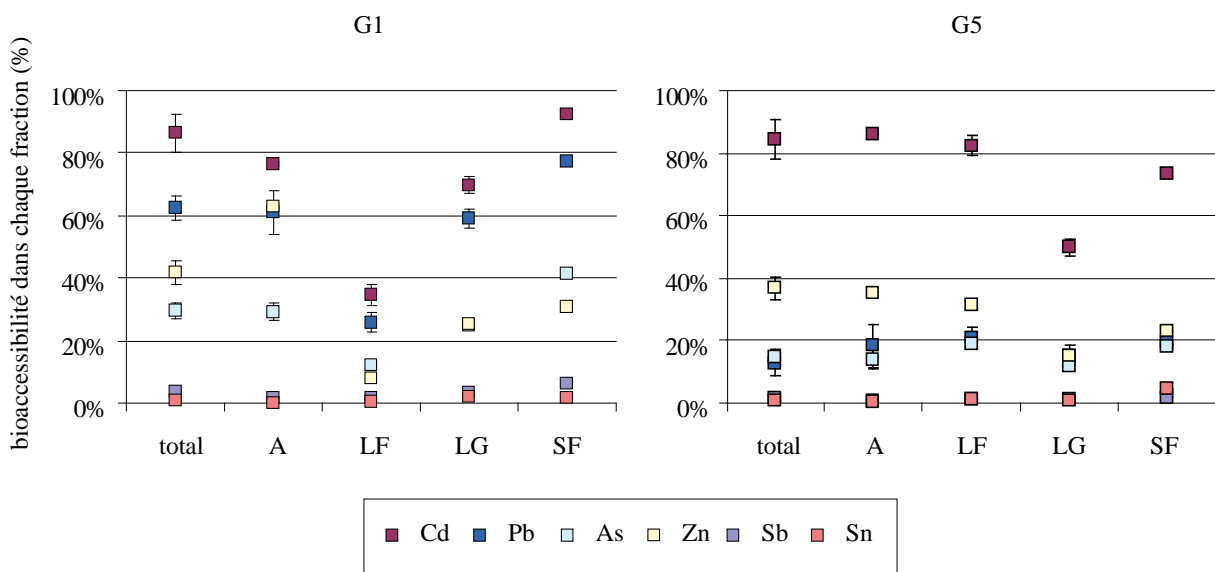


Figure 91: Bioaccessibilité dans les différentes fractions granulométriques (A = argiles ; LF = limons fins ; LG = limons grossiers ; SF = sables fins ; total = intégralité de l'échantillon tamisé à 2 mm) des échantillons G1 et G5

Globalement, le Cd est l'élément le plus bioaccessible (30 à 90%), suivi de Pb (15 à 85%), Zn (15 à 65%) et As (15 à 40%). Sb et Sn sont très peu bioaccessibles, quelle que soit l'échantillon ou la fraction considérée (<5%).

Concernant la fraction totale (échantillons avant séparation granulométrique), Cd, Sn et Zn ont la même bioaccessibilité dans les deux échantillons (respectivement ~85%, ~1% et ~40%). Dans une étude précédente (Caboche 2009), il a pourtant été montré que Cd était globalement moins bioaccessible dans des sols impactés par les déchets miniers (36% en moyenne) que dans des sols impactés par des fonderies (65% en moyenne) (Tableau 49). Il convient tout de même de rester prudent avec cette comparaison qui ne prend pas en compte la spéciation des particules dans ces deux études, principal critère de bioaccessibilité.

Tableau 49: Comparaison des bioaccessibilités gastriques absolues (en %) obtenues dans notre étude et dans celle de Caboche (2009) pour As, Cd, Pb et Sb dans des environnements impactés par des mines ou par des fonderies

Environnement	Etude	As	Cd	Pb	Sb
Fonderie	Cette étude	30	86	62	4
Mine		15	84	13	2
Fonderie	Caboche (2009)	47	69	65	7
Mine		7	36	37	7

Pb, As et Sb sont 2 à 4,5 fois plus bioaccessibles dans l'échantillon représentatif du quartier « fonderie » (63, 30 et 4%) que dans le quartier « mine » (13, 15 et 1,6%). Si As et Pb présentaient bien la même tendance dans l'étude de Caboche, Sb ne présentait aucune différence significative entre les sols des mines et des fonderies. Néanmoins, les gammes de bioaccessibilité étant très faible (2 à 4%) et ne comparant que deux échantillons, il est difficile de conclure à une différence significative dans notre cas, et ces deux bioaccessibilités restent dans le même ordre de grandeur.

L'échantillon G1 présente un maximum de bioaccessibilité dans la fraction la plus grossière analysée (sables fins), à part pour le Zn qui est plus bioaccessible dans la fraction argileuse. La fraction des limons fins de G1 est celle où les ETM sont les moins bioaccessibles, le Cd n'y atteignant pas les 40 % de bioaccessibilité. Dans l'échantillon G5, le maximum de bioaccessibilité de Cd et Zn est dans la fraction argileuse, alors que Pb et As sont plus bioaccessibles dans la fraction limons fins et Sn et Sb dans les sables fins.

La bioaccessibilité est très variable d'une fraction à l'autre. Globalement les argiles présentent une bioaccessibilité élevée, mais ne représentent qu'une petite fraction des échantillons. Il est donc important de calculer (Équation 5) la fraction d'éléments bioaccessibles amenés par chaque fraction par rapport au total d'élément bioaccessible ($ETM_{\beta t}$) afin de comprendre quelle est la fraction ayant le plus d'impact sur la bioaccessibilité de l'échantillon.

$$\text{Équation 5 } ETM_{\beta t} = \frac{mETM_{rf} \cdot W_f}{mETM_{rt}}$$

Où $mETM_{rf}$ est la masse d'élément relarguée par 1 g d'une fraction granulométrique f , W_f le % massique de cette fraction par rapport à la masse d'échantillon total et $mETM_{rt}$ la masse d'élément relarguée par 1 g d'échantillon total.

Pour le lessivat, correspondant à la fraction facilement accessible (soluble dans l'eau déionisée) $ETM_{\beta t}$ est calculé en ramenant la masse totale d'élément mesurée dans le lessivat et à la masse initiale d'échantillon total introduit. La Figure 92 montre sous forme de secteur la contribution relative de chaque fraction à la bioaccessibilité totale.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

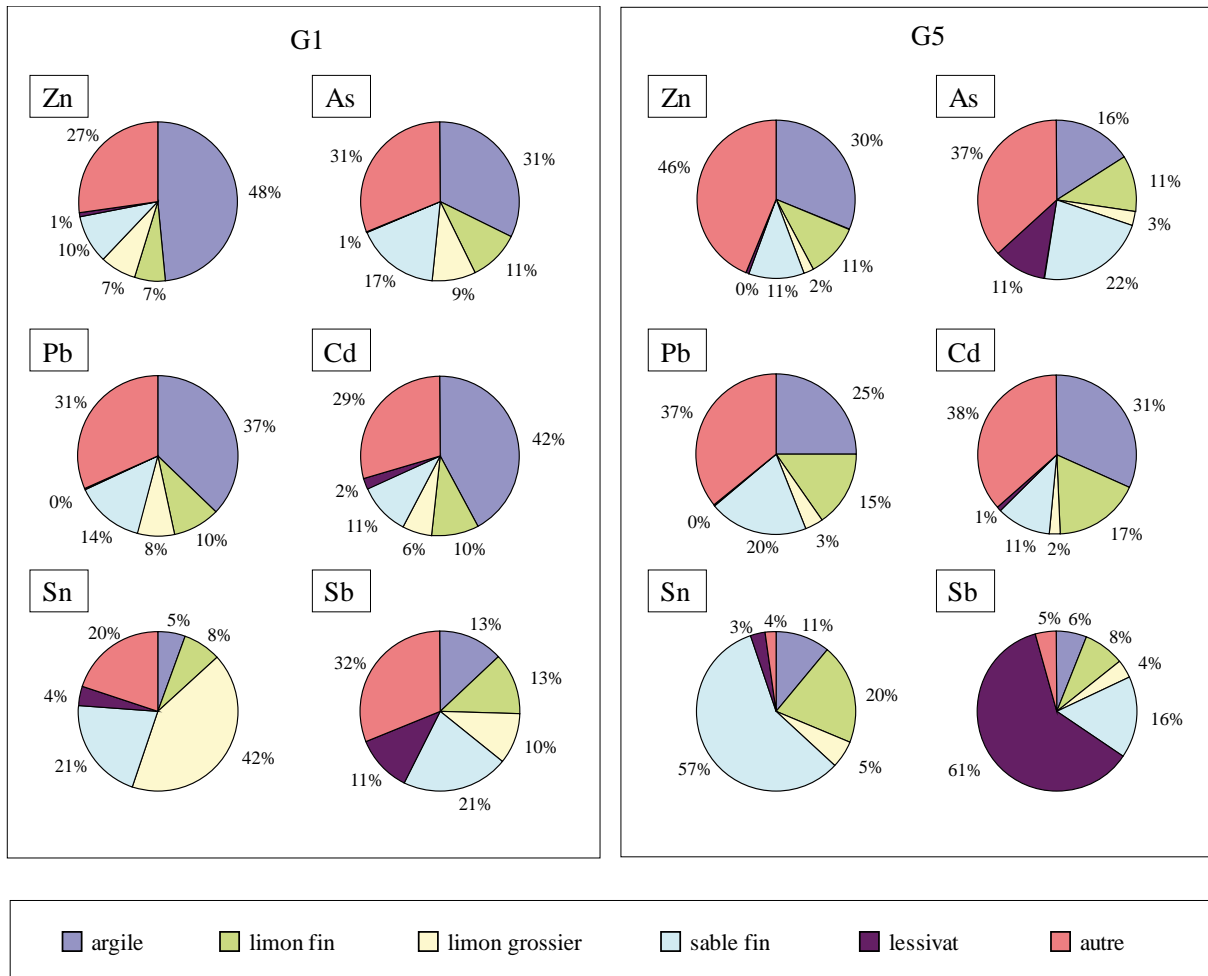


Figure 92: Contribution relative (en %) de chaque fraction granulométrique à la bioaccessibilité totale des échantillons G1 (fonderie) et G5 (mine)

Dans l'échantillon G1, la contribution la plus importante à la bioaccessibilité de As, Cd, Pb et Zn est celle des argiles, suivie de la contribution de « autre », qui correspond à la bioaccessibilité totale à laquelle est retranchée la bioaccessibilité de chaque fraction et ce qui est dissous dans le lessivat. Dans l'échantillon G5, c'est la fraction « autre » qui contribue le plus à la bioaccessibilité d'As, Cd, Pb et Sb, suivie de la fraction argileuse. Dans ces deux échantillons, les sables fins contribuent pour 10 à 20% à la bioaccessibilité totale, c'est à dire du même ordre de grandeur que l'ensemble des limons fins et grossiers.

Le fait que les argiles contribuent plus à la bioaccessibilité de G1 que G5 pourrait provenir tout simplement du fait que G1 est un échantillon plus argileux que G5. En effet, G1 contient 15% d'argile contre 7% dans G5 et explique donc les plus faibles contributions à la bioaccessibilité de Sn, Sb et Cd. Mais la bioaccessibilité d'As, Pb et Zn est tout de même plus élevée dans les argiles de G1 que dans celles de G5, provenant sans doute de différences dans la provenance minéralogique de ces ETM dans les deux échantillons.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Sb et Sn présentent des comportements particuliers par rapport aux autres éléments. Dans l'échantillon G1, le Sn bioaccessible est principalement apporté par les limons grossiers (42%) alors que cette fraction apporte au maximum 10% des autres éléments, puis par les sables fins. Le Sb, avec un maximum apporté par la fraction « autre », est ensuite principalement amené par les sables fins, puis par toutes les autres fractions de manière homogène (~10%). Dans l'échantillon G5, le fonctionnement est différent, avec un maximum de Sn bioaccessible apporté par les sables fins (59%), ainsi que par les fractions fines (plus de 30% d'argile et de limons fins cumulés).

Le Sb présente le dernier comportement particulier, avec la majorité de la bioaccessibilité attribuée au lessivat (62%). Si le lessivat de G5 apporte une étonnante contribution au Sb bioaccessible, celle de l'échantillon G1 n'est pas négligeable non plus, avec 11% de Sb dissous ou sous forme colloïdale dans l'eau déionisée. Le lessivat analysé pour G1 et G5 comporte 0,5 à 1% du Sb initialement présent dans les échantillons. Etant donné la très faible bioaccessibilité de Sb (moins de 5%), la contribution du lessivat à la bioaccessibilité est très importante. Sn, qui est très peu bioaccessible également, présente une plus faible contribution du lessivat à la bioaccessibilité. En effet, la cassitérite (principal minerais de Sn que l'on retrouve dans les observations MEB des poussières, des sols et des aérosols) est beaucoup moins soluble que la stibnite dans l'eau pure (calcul réalisé à l'aide du logiciel PhreeqC à pH fixé à 7).

La fraction « autre » contribue grandement à la bioaccessibilité dans G1 (jusqu'à 32%) et dans G5 (jusqu'à 45%). Cette fraction correspond théoriquement à la bioaccessibilité qui serait amenée par les sables grossiers. Le protocole BARGES n'a pas été appliqué à cette fraction granulométrique pour plusieurs raisons : i) cette fraction granulométrique n'est peu ou pas ingérée ou inhalée et présente donc un faible intérêt dans le cadre des bilans d'exposition (Yamamoto et al. 2006), ii) le protocole est réalisé sur des échantillons non broyés, et plus la granulométrie est grossière plus il est difficile d'obtenir des aliquotes homogènes et représentatifs. Il est évident que cette fraction « autre » comprend également la totalité des erreurs propagées lors de i) la séparation granulométrique, ii) l'analyse des fractions par ICP-MS, iii) le protocole de simulation de digestion, iv) l'analyse de ces derniers. Néanmoins, le fait que ces deux échantillons présentent une texture sableuse avec une proportion de sables grossiers de 23% dans G1 et 47% dans G5 semble être corrélé avec les proportions d'« autre » plus fortes dans G5 que dans G1.

- En conclusion, la bioaccessibilité varie d'un ETM à un autre et d'une fraction granulométrique à l'autre. La plus forte bioaccessibilité n'est pas nécessairement mesurée dans la fraction la plus fine. Les bioaccessibilités mesurées varient de moins de 5% (Sb, Sn) à plus de 80% (Cd, Pb). Les ETM sont globalement plus bioaccessibles près de la fonderie que près de la mine

IV.3.2. Estimation de l'exposition externe via l'ingestion

Le taux d'ingestion¹ de sol et de poussière recommandé pour les bilans d'exposition des enfants de 6 à 21 ans est de 50 mg/jour de sol et poussières extérieures, et 60 mg/jour de poussières intérieures, en arrondissant à 100 mg/jour la quantité totale de poussières et de sol (ATSDR 2005; USEPA 2008). Au vu de l'aspect très poussiéreux de la ville et des habitations, notamment dans les quartiers périphériques où le sol est quelquefois composé de terre battue, ces recommandations ne paraissent pas être surestimées. Notre étude prend en compte le sexe des enfants, et au vu de la différence d'emploi du temps des garçons et des filles, il est décidé que le taux d'ingestion des filles serait de 70 mg/jour de poussières intérieures et 40 mg/jour de poussières extérieures.

L'ingestion de poussière est particulièrement influencée par le comportement « hand to mouth », c'est-à-dire l'habitude universelle des enfants de porter leurs mains sales à la bouche. Les recommandations actuelles (ATSDR, USEPA), ne tiennent pas compte de la granulométrie des poussières, bien qu'il ait été prouvé que ce sont les particules les plus fines qui tendent à adhérer plus facilement aux mains, allant pour certains auteurs jusqu'à la fraction <65 µm (Duggan et al. 1985; Driver et al. 1989; Kissel et al. 1996; Yamamoto et al. 2006). Dans le bilan présenté ci-dessous, les fractions uniquement inférieures à 50 µm seront considérées lorsqu'elles sont disponibles (poussières extérieures), et dans le cas contraire (poussières intérieures), la fraction totale rentrera en compte. Du fait de l'absence de données de Sn dans les bilans d'inhalation, celui-ci ne sera pas pris en compte non plus dans les bilans d'ingestion.

IV.3.2.a. Poussières ingérées en intérieur

Concernant les poussières ingérées à l'intérieur de la maison (60 mg/jour), nous ne disposons pas d'échantillons de granulométrie connue. Néanmoins, une étude précédente

¹ Le taux d'ingestion est la quantité de sol ou de poussière ingérée en mg/jour

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

(Fontúrbel et al. 2011) a analysé les niveaux de concentrations en ETM dans les poussières intradomiciliaires prélevées sur les meubles de maisons d'un district minier (San José) et d'un district périphérique (partie sud du district 5). Les moyennes arithmétiques obtenues et leur erreur standard sont présentées dans le Tableau 50.

Tableau 50: Concentrations moyennes en ETM en mg/kg des poussières intradomiciliaires des maisons du quartier minier de San José et du quartier périphérique sud du district 5 (Fontúrbel et al. 2011)

	District minier		District périphérique	
	Moyenne	Erreur standard	Moyenne	Erreur standard
As	143,38	19,33	42,5	1,4
Cd	15,96	2,49	6,05	0,2
Pb	1289,78	235,36	221,43	60,59
Sb	494,44	138,5	46,43	5,93
Zn	583,75	64,69	252,06	21

Les résultats obtenus par Fonturbel dans le quartier minier sont très largement au dessus des résultats de notre étude pour les échantillons du même quartier prélevés en extérieur. Si les intérieurs de maison sont susceptibles de produire intrinsèquement des poussières contaminées en ETM (Rasmussen et al. 2001), les niveaux atteints suggèrent plutôt une contamination en lien avec l'activité minière. Le fait que les concentrations soient plus élevées en intérieur qu'en extérieur pourrait être attribué aux habitudes des personnes habitants le domicile étudié, comme le fait de ramener les affaires de travail contaminées (voire même du minerai brut) pour les mineurs, ou encore de marcher avec les chaussures dans la maison après avoir traversé les terrils. La mauvaise ventilation des maisons, notamment dans les quartiers pauvres, est également reconnue comme étant responsable de la concentration des contaminants en intérieur. Ne disposant pas de données pour les poussières intérieures du quartier de Vinto, nous assimilons ces dernières à celles du quartier minier, les adultes travaillant à la fonderie ramenant sans doute également des affaires contaminées à leur domicile. L'absence des terrils comme source de contamination des chaussures sera considérée comme compensée par la contamination des chaussures par les surfaces extérieures polluées par les dépôts atmosphériques de la fonderie (Mercado et al. 2009; Goix et al. 2011).

L'exposition externe aux ETM via l'ingestion de 60 mg/jour pour un garçon et 70 mg/jour de poussières intradomiciliaires pour une fille est présentée dans le

Tableau 51.

Tableau 51: Exposition externe aux ETM via l'ingestion de poussières intradomiciliaires selon les différents scénarios

Scénario		Masse ingérée en ng/jour				
Sexe de l'enfant	Quartier air ambiant	As	Cd	Pb	Sb	Zn
Garçon	Centre ville et périphérie	2550	363	13286	2786	15124
Garçon	Mine	8603	958	77387	29666	35025
Garçon	Fonderie	8603	958	77387	29666	35025
Fille	Centre ville et périphérie	2975	424	15500	3250	17644
Fille	Mine	10037	1117	90285	34611	40863
Fille	Fonderie	10037	1117	90285	34611	40863

Du fait de l'absence de données spécifiques à la zone de la fonderie, les masses d'ETM ingérées en intérieur sont les mêmes pour les enfants du quartier minier « mine » et du quartier « fonderie ». Du fait de leur plus longue présence à la maison que les garçons, les filles ingèrent de plus grandes quantités d'ETM en intérieur que les garçons.

IV.3.2.b. Poussières ingérées en extérieur



Figure 93: Enfant jouant à la "dINETTE" dans le quartier mineur de San José (Photographie : Enio Barbieri)

Les poussières ingérées en extérieur seront assimilées aux poussières prélevées sur les terrains de football. G1 et G5 seront utilisées comme représentatives des scénarios de proximité des fonderies et des mines respectivement. Ces deux échantillons sont choisis afin

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

de pouvoir évaluer l'impact de la prise en compte de la granulométrie sur les bilans d'exposition. Concernant le quartier « centre ville et périphérie », une moyenne est réalisée sur 4 échantillons de poussière prélevés dans la zone délimitée dans la partie III.2.5.b. et ne présentant aucune concentration extrême en ETM.

Le Tableau 52 récapitule les concentrations des poussières extérieures des 3 quartiers considérés. Dans le cas des quartiers « mine » et « fonderie », les concentrations par fraction granulométriques sont disponibles. Les concentrations sont donc données pour l'intégralité de l'échantillon, et pour l'ensemble des fractions de diamètre inférieur à 50 µm (calcul effectué selon les pourcentages de fractions suspensibles présentées dans le Tableau 42)

Tableau 52: Concentrations des poussières extérieures en µg/g dans les quartiers « centre ville et périphérie », « mine » et « fonderie »

Quartier	Centre ville et périphérie	Fonderie		Mine	
	Total	Total	<50 µm	Total	<50 µm
As	40	500	846	55	90
Cd	0,8	22	42	1,7	5
Pb	70,9	16000	27170	434	707
Sb	18,7	4210	7063	34	56
Zn	133,4	1746	3294	118	327

Les concentrations les plus hautes sont obtenues pour le quartier « fonderie », quelque soit l'ETM considéré. Les concentrations du quartier « centre ville et périphérie » sont très inférieures à celle du quartier « mine » pour Pb, légèrement inférieures pour As, Cd et Sb, et légèrement supérieures pour Zn. La prise en compte de la granulométrie des particules augmente systématiquement les concentrations considérées d'un facteur 1,5 à 3, la fraction inférieure à 50 µm étant plus concentrée en ETM que la fraction totale des échantillons G1 et G5 (quartiers « fonderie » et « mine »).

Les taux d'ingestion obtenus en prenant 50 mg/jour de poussière pour un garçon et 40 mg/jour de poussière extérieure pour une fille sont présentés dans le Tableau 53.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Tableau 53: Exposition externe aux ETM via l'ingestion de poussières extérieures selon les différents scénarios et en prenant en compte la fraction totale ou la fraction inférieure à 50 µm pour les échantillons « mine » et « fonderie »

Scénario			Masse ingérée en ng/jour				
Sexe de l'enfant	Quartier air ambiant	Fraction	As	Cd	Pb	Sb	Zn
Garçon	Centre ville et périphérie	Totale	1986	41	3544	936	6670
Garçon	Mine	Totale	2736	84	21682	1706	5880
Garçon	Fonderie	Totale	24977	1079	799988	210508	87285
Fille	Centre ville et périphérie	Totale	1589	33	2835	749	5336
Fille	Mine	Totale	2189	68	17346	1364	4704
Fille	Fonderie	Totale	19981	863	639990	168407	69828
Garçon	Mine	<50 µm	4516	247	35334	2807	16351
Garçon	Fonderie	<50 µm	42306	2097	1358500	353127	164724
Fille	Mine	<50 µm	3613	198	28268	2246	13081
Fille	Fonderie	<50 µm	33844	1677	1086800	282502	131780

L'exposition externe via l'ingestion des poussières extérieures est particulièrement hétérogène. Ainsi, les enfants du quartier de Vinto sont 10 à 200 fois plus exposés que les enfants habitant en centre ville, avec un maximum de différences pour Pb et Sb. Les enfants du quartier « mine » ne sont plus exposés que les enfants du centre ville que pour le Pb (exposition 6 fois plus importante). L'exposition externes des filles est 25% moindre que celle des garçons (40 mg de poussière extérieures ingérées par jour pour les filles contre 50 mg pour les garçons). La prise en compte de la granulométrie augmente l'exposition de 60 à 200%, avec un maximum pour Cd et Zn dans le quartier « mine », et ce quel que soit le sexe de l'enfant. La prise en compte de la granulométrie affecte donc lourdement l'exposition externe des enfants via l'ingestion de poussières extérieures et ne peut en aucun cas être négligée au risque de sous estimer l'exposition externe réelle.

IV.3.2.c.Poussières résiduelles de l'inhalation

Il a été montré qu'une majeure partie des particules inhalées n'était pas absorbée par le système pulmonaire. Selon le bilan présenté dans la Figure 89, 25% des PM₅₀₋₁₀, 65% des PM_{10-2,5} et 10% des PM_{2,5} sont acheminées via le transport mucociliaire vers le larynx, permettant à ces particules de rejoindre le système gastro-intestinal. Les taux d'ingestion d'ETM obtenus à partir de ces pourcentages d'acheminement vers l'appareil gastro-intestinal sont présentés dans le Tableau 54.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Tableau 54: Exposition externe aux ETM via le transport mucociliaire pour les différents scénarios d'exposition

Scénario				Masse ingérée en ng/jour				
Classe des particules	Sexe de l'enfant	Quartier air ambiant	Lieu d'activité intense	As	Cd	Pb	Sb	Zn
Total	Garçon	Mine	San José	488	29	1801	1116	907
Total	Garçon	Fonderie	Vinto	2522	88	29987	9942	4675
Total	Garçon	Centre ville et périphérie	-	175	8	223	169	427
Total	Garçon	Mine	-	394	24	1078	1053	592
Total	Garçon	Fonderie	-	1566	46	1248	1621	783
Total	Fille	Centre ville et périphérie	-	125	6	159	121	304
Total	Fille	Mine	-	281	17	768	750	422
Total	Fille	Fonderie	-	1116	33	889	1155	558

La prise en compte de l'activité intense sur terrain contaminé augmente considérablement l'exposition externe des enfants via le transport mucociliaire, notamment pour les garçons de Vinto (de 1,5 à 24 fois plus exposés lorsqu'ils jouent sur le terrain contaminé, avec un maximum pour le Pb).

IV.3.2.d.Exposition externe totale via l'ingestion

L'exposition externe totale via l'ingestion de poussières extérieures, intérieures, et les résidus de l'inhalation suivant les différents scénarios est compilée dans le Tableau 55.

Tableau 55: Exposition externe totale aux ETM via l'ingestion selon les différents scénarios et en prenant en compte ou non la granulométrie des poussières ingérées

Scénario				Masse ingérée en ng/jour				
Sexe de l'enfant	Quartier air ambiant	Lieu d'activité intense	Fraction prise en compte	As	Cd	Pb	Sb	Zn
Garçon	Mine	San José	Totale	11826	1071	100870	32488	41812
Garçon	Fonderie	Vinto	Totale	36101	2125	907362	250116	126985
Garçon	Centre ville et périphérie	-	Totale	4711	412	17052	3891	22220
Garçon	Mine	-	Totale	11733	1066	100147	32425	41497
Garçon	Fonderie	-	Totale	35146	2083	878623	241795	123093
Fille	Centre ville et périphérie	-	Totale	4688	462	18494	4120	23284
Fille	Mine	-	Totale	12506	1202	108399	36726	45988
Fille	Fonderie	-	Totale	31134	2013	731164	204172	111248
Garçon	Mine	San José	<50 µm	13607	1233	114522	33589	52283
Garçon	Fonderie	Vinto	<50 µm	53430	3143	1465874	392735	204424
Garçon	Mine	-	<50 µm	13513	1228	113800	33527	51968
Garçon	Fonderie	-	<50 µm	52475	3100	1437135	384414	200533
Fille	Mine	-	<50 µm	13930	1332	119321	37607	54365
Fille	Fonderie	-	<50 µm	44997	2827	1177974	318267	173200

Le Pb est l'ETM le plus ingéré quel que soit le scénario d'exposition, suivi de Sb et Zn, puis As et Cd. L'exposition externe aux ETM via l'ingestion est globalement plus importante que via l'inhalation. Ainsi, Pb atteint un taux d'ingestion supérieur à 1,5 mg/jour pour les enfants de Vinto, contre un taux d'inhalation de 0,15 mg/jour dans le même scénario d'exposition (Tableau 45). Tous les ETM suivent globalement le même schéma, présenté pour l'As dans la Figure 94.

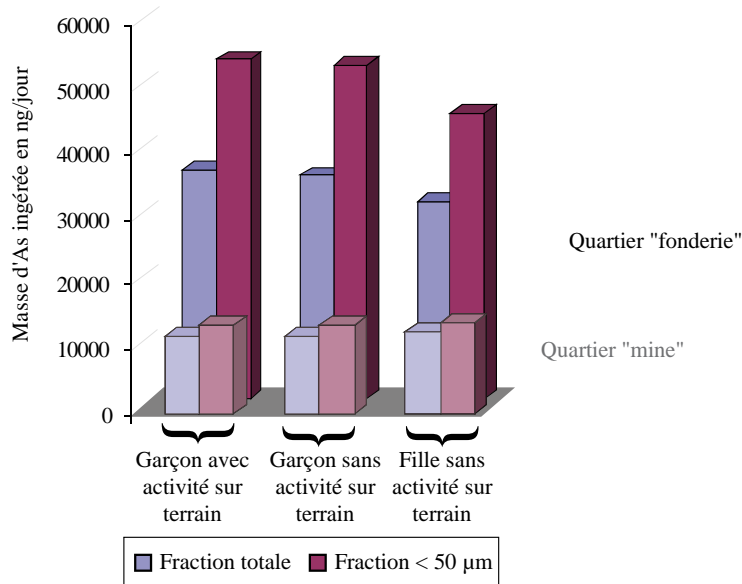


Figure 94: Masse d'As ingérée pour les différents scénarios en prenant en compte la fraction totale ou la fraction < 50 µm

Globalement, les expositions externes via l'ingestion sont largement supérieures en prenant en compte de la fraction <50 µm par rapport à l'échantillon tamisé à 2 mm. Dans le quartier « fonderie », les garçons sont les plus exposés, avec de faibles variations entre ceux qui ont une activité intense sur le terrain de football et les autres. Ceci traduit la faible contribution du transport mucociliaire vers les voies digestives. Dans le quartier « mine », les filles ingèrent de plus importantes masses d'ETM que les garçons, du fait des fortes concentrations en ETM des poussières intradomiciliaires relevées par Fonturbel par rapport aux concentrations dans les poussières extérieures de notre étude.

Mais l'intégralité des ETM ingérés est loin de pouvoir être absorbée par le corps humain, et la prise en compte de la bioaccessibilité est essentielle dans le bilan d'exposition.

IV.3.3. Estimation de l'exposition interne aux ETM via l'ingestion

L'exposition interne via l'ingestion peut maintenant être approchée par la multiplication des doses d'ETM ingérées par le taux de bioaccessibilité correspondant, qui sera donc assimilé à la biodisponibilité. Nous disposons de deux taux de bioaccessibilité, l'un pour les poussières de Vinto, l'autre pour les poussières de San José. Concernant les poussières des quartiers « non exposés », nous prendrons la bioaccessibilité moyenne entre les deux (Tableau 56). Cette moyenne est justifiée par le fait qu'aucune des deux sources « mine » ou « fonderie » ne semble être prépondérante sur l'explication de la variance des concentrations en ETM dans l'atmosphère (Figure 52).

Tableau 56: Bioaccessibilité (en %) de chaque fraction granulométrique, pour l'échantillon du quartier « fonderie » (G1), du quartier « mine » (G5), et pour le quartier « centre ville et périphérie » (moyenne)

G1	As	Cd	Pb	Sb	Zn
total	30%	86%	62%	4%	42%
argiles	29%	76%	61%	2%	63%
limons fins	13%	36%	27%	2%	9%
limons grossiers	25%	70%	59%	4%	25%
G5	As	Cd	Pb	Sb	Zn
total	15%	84%	13%	2%	37%
argiles	14%	86%	18%	1%	35%
limons fins	19%	82%	21%	1%	31%
limons grossiers	12%	50%	15%	1%	15%
Centre ville	As	Cd	Pb	Sb	Zn
total	22%	85%	38%	3%	39%

Lorsque les données sont disponibles (poussières extérieures de Vinto et San José, nous utiliserons les bioaccessibilités de chaque fraction et non pas la bioaccessibilité totale. Il est donc possible de comparer les résultats obtenus en prenant en compte la bioaccessibilité totale ou celle des différentes fractions concernant les poussières extérieures et le transport mucociliaire (Tableau 57).

L'exposition interne est plus faible que l'exposition externe (Tableau 55). Les réductions sont très variables, très faibles par exemple pour le Cd qui est un élément particulièrement bioaccessible (~85%), mais très fortes pour Sb qui n'est presque pas bioaccessible (~3%).

La bioaccessibilité selon la fraction granulométrique peut être appliquée aux scénarios des quartiers « mine » et « fonderie » prenant en compte la fraction inférieure à 50µm.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Tableau 57: Exposition interne aux ETM via l'ingestion suivant les différents scénarios, pour la fraction totale ou la fraction inférieure à 50 µm

Scénario				Masse d'ETM bioaccessible ingérée en ng/jour				
Sexe de l'enfant	Quartier air ambiant	Lieu d'activité intense	Fraction considérée	As	Cd	Pb	Sb	Zn
Garçon	Mine	San José	Totale	1754	905	12773	521	15407
Garçon	Fonderie	Vinto	Totale	10699	1837	566789	9733	53055
Garçon	Centre ville et périphérie	-	Totale	1047	352	6406	107	8736
Garçon	Mine	-	Totale	1740	900	12681	520	15291
Garçon	Fonderie	-	Totale	10416	1800	548837	9409	51429
Fille	Centre ville et périphérie	-	Totale	1042	395	6947	113	9154
Fille	Mine	-	Totale	1855	1015	13726	589	16946
Fille	Fonderie	-	Totale	9227	1740	456726	7945	46480
Garçon	Mine	San José	<50 µm	2035	1037	16732	521	18538
Garçon	Fonderie	Vinto	<50 µm	12716	2225	735505	8866	72029
Garçon	Mine	-	<50 µm	2021	1032	16640	520	18422
Garçon	Fonderie	-	<50 µm	12433	2189	717553	8542	70403
Fille	Mine	-	<50 µm	2080	1121	16893	589	19451
Fille	Fonderie	-	<50 µm	10840	2051	591699	7251	61660

Il est donc maintenant possible de comparer les 3 bilans d'ingestion : en considérant les poussières totales ou la fraction inférieure à 50 µm, et en considérant la bioaccessibilité totale de cette dernière ou la bioaccessibilité de chaque fraction. Ceci est réalisé sur les scénarios des enfants du quartier « mine » et du quartier « fonderie », avec activité sur terrains de football (Figure 95).

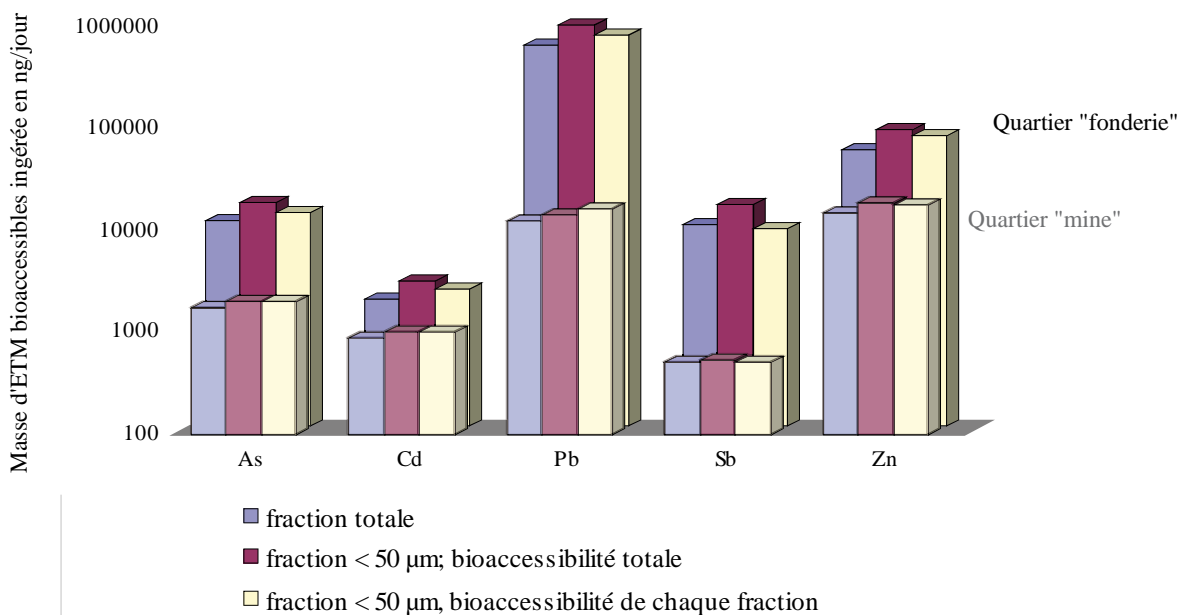


Figure 95: Exposition interne aux ETM via l'ingestion pour des garçons des quartiers "mine" et "fonderie" jouant sur terrains de football. Calculs réalisés avec la fraction totale des poussières extérieures, la fraction < 50µm, et la bioaccessibilité totale ou dépendante des fractions granulométriques.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Les poussières sont plus concentrées en ETM dans le quartier « fonderie » que dans le quartier « mine », mais en plus, la bioaccessibilité très élevée des ETM près de la fonderie leur confère une absorption très importante via l'ingestion.

Pour tous les ETM considérés, quel que soit le scénario considéré, la prise en compte de la fraction inférieure à 50 µm au lieu de la fraction totale augmente le taux d'ETM bioaccessibles puisque les ETM sont particulièrement concentrés dans les fractions fines. Par contre, la prise en compte de la bioaccessibilité spécifique de chaque fraction dans les poussières inférieures à 50 µm réduit la bioaccessibilité des ETM dans le quartier « fonderie ». En effet, dans ce quartier, la seule fraction plus bioaccessible que le total est la fraction sableuse, qui n'est pas prise en compte dans ces calculs (Figure 91).

IV.4. Bilan d'exposition par ingestion d'eau

L'absence de données sur les concentrations d'ETM dans la phase particulaire des eaux, ainsi que la non connaissance de la spéciation des ETM dans la phase dissoute ne permet pas de dresser un bilan complet. Cette partie ne prend donc en compte que l'exposition externe aux ETM dissous dans les eaux de consommation.

IV.4.1. Exposition externe

L'exposition externe aux ETM via l'ingestion d'eau est calculée à partir des concentrations dans les eaux de consommation (récapitulées dans le Tableau 58) et d'une consommation d'eau présumée de 70 cL/jour pour les enfants de 7 à 11 ans (USEPA 2008). Les eaux de consommation prélevées près de la mine n'ayant pas montré de différences avec les eaux du reste de la ville, nous ne distinguons que les eaux d'Oruro des eaux de Vinto.

Tableau 58: Concentrations en ETM dans les eaux de consommation des différents quartiers

Lieu d'habitation	Concentrations en µg/L				
	As	Cd	Sb	Pb	Zn
Centre ville et périphérie	2,2	0,023	0,47	0,37	68
Mine	2,2	0,023	0,47	0,37	68
Fonderie	8,2	0,06	24,71	0,37	87

L'exposition externe liée à l'ingestion d'eau est ensuite calculée selon la formule suivante:

$$EE_{\text{eau}} = [\text{ETM}]_{\text{eau}} \times V_{\text{eau}}$$

Où $[\text{ETM}]_{\text{eau}}$ est la concentration en ETM dans les eaux de consommation et V_{eau} le volume d'eau consommée quotidiennement par un enfant de 7 à 11 ans (0,7 L). Les résultats sont consignés dans le Tableau 59.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Tableau 59: Exposition externe aux ETM via l'ingestion d'eau suivant les différents quartiers de la ville

Lieu d'habitation	Masse d'ETM ingérée avec l'eau de consommation en ng/jour				
	As	Cd	Sb	Pb	Zn
Centre ville et périphérie	1547	16	327	261	47627
Mine	1547	16	327	261	47627
Fonderie	5734	44	17299	261	60789

Il est possible de comparer l'apport d'ETM via l'ingestion d'eau par rapport aux autres voies de contamination.

IV.5. Exposition interne totale suivant différents scénarios

L'estimation de l'exposition interne totale aux ETM des enfants d'Oruro (7-11 ans), prenant en compte l'ingestion et l'inhalation des particules est présentée selon les différents scénarios et la méthode de calcul utilisée dans le Tableau 60.

Tableau 60: Exposition interne totale aux ETM par un enfant de 7 ans suivant différents scénarios en ng/jour en prenant en compte la granulométrie des particules ou non. Les normes de l'OMS et de l'ATSDR sont ajoutées (calculées pour un poids moyen de 25 kg). Les valeurs en gras dépassent les normes.

Scénario				Masse totale d'ETM absorbé en ng/jour				
Sexe de l'enfant	Quartier air ambiant	Lieu d'activité intense	Fraction considérée	As	Cd	Pb	Sb	Zn
Garçon	Mine	San José	Totale	2618	966	15684	2684	17293
Garçon	Fonderie	Vinto	Totale	14841	2022	619489	23572	59584
Garçon	Centre ville et périphérie	-	Totale	1353	369	6718	439	9587
Garçon	Mine	-	Totale	2429	952	14192	2587	16472
Garçon	Fonderie	-	Totale	13155	1901	550586	12589	52992
Fille	Centre ville et périphérie	-	Totale	1260	407	7169	350	9760
Fille	Mine	-	Totale	2346	1052	14802	2061	17788
Fille	Fonderie	-	Totale	11179	1812	457972	10211	47594
Garçon	Mine	San José	<50 µm	2899	1099	19644	2684	20425
Garçon	Fonderie	Vinto	<50 µm	16858	2410	788205	22705	78558
Garçon	Mine	-	<50 µm	2711	1084	18151	2587	19604
Garçon	Fonderie	-	<50 µm	15172	2289	719302	11722	71966
Fille	Mine	-	<50 µm	2571	1158	17970	2061	20293
Fille	Fonderie	-	<50 µm	12792	2123	592945	9517	62773
Normes WHO FAO	Minimal Risk Level			7500	2500	-	-	7500000
Normes ATSDR	Provisional Tolerable Daily Intake			-	-	87500	-	-

Les valeurs toxicologiques de référence, quand elles existent, ne prennent pas en compte l'exposition totale, l'exposition par inhalation et par ingestion étant systématiquement différenciées. Pourtant, ces deux expositions s'accumulent, et si aucune des valeurs de

référence n'est dépassée, l'ajout des deux expositions peut entraîner une surdose. La plupart des valeurs de référence existantes sont basées sur l'exposition par ingestion, l'inhalation étant régulièrement considérée comme étant négligeable par rapport à l'ingestion de poussière (Pizzol et al. 2010; Zheng et al. 2010).

Les enfants vivant dans les quartiers « fonderie » sont exposés à des doses supérieures aux normes existantes pour As et Pb. Pour les autres ETM, il ne faut pas oublier que plusieurs voies d'exposition n'ont pas été prises en compte (alimentaire, dermique).

IV.5.1.Effet de la prise en compte de la granulométrie

Alors que l'exposition externe totale aux ETM est systématiquement plus forte lorsqu'on prend en compte la granulométrie des particules (du fait de la plus forte concentration des ETM dans les particules les plus fines), il n'en est pas automatiquement de même pour l'exposition interne totale. En effet, la bioaccessibilité pouvant être plus faible dans les particules les plus fines que dans la fraction totale (Tableau 56), cela peut compenser la plus forte concentration des ETM dans ces fractions.

Ainsi, si As et Pb sont finalement plus absorbés par les enfants dans les bilans d'exposition prenant en compte la granulométrie et la bioaccessibilité spécifique de chaque fraction, Sb présente la tendance inverse (Figure 96). Il est intéressant de noter que les différences de résultats d'exposition interne aux ETM entre les deux méthodes de calcul peuvent aller de -7% pour Sb à plus de 30% pour Pb ou Zn. Négliger la granulométrie des particules lors de bilans d'exposition peut donc conduire à d'importants biais, entraînés d'une part par les concentrations préférentielles des ETM dans certaines fractions, mais aussi par des différences de bioaccessibilité entre les fractions granulométriques d'un même échantillon.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

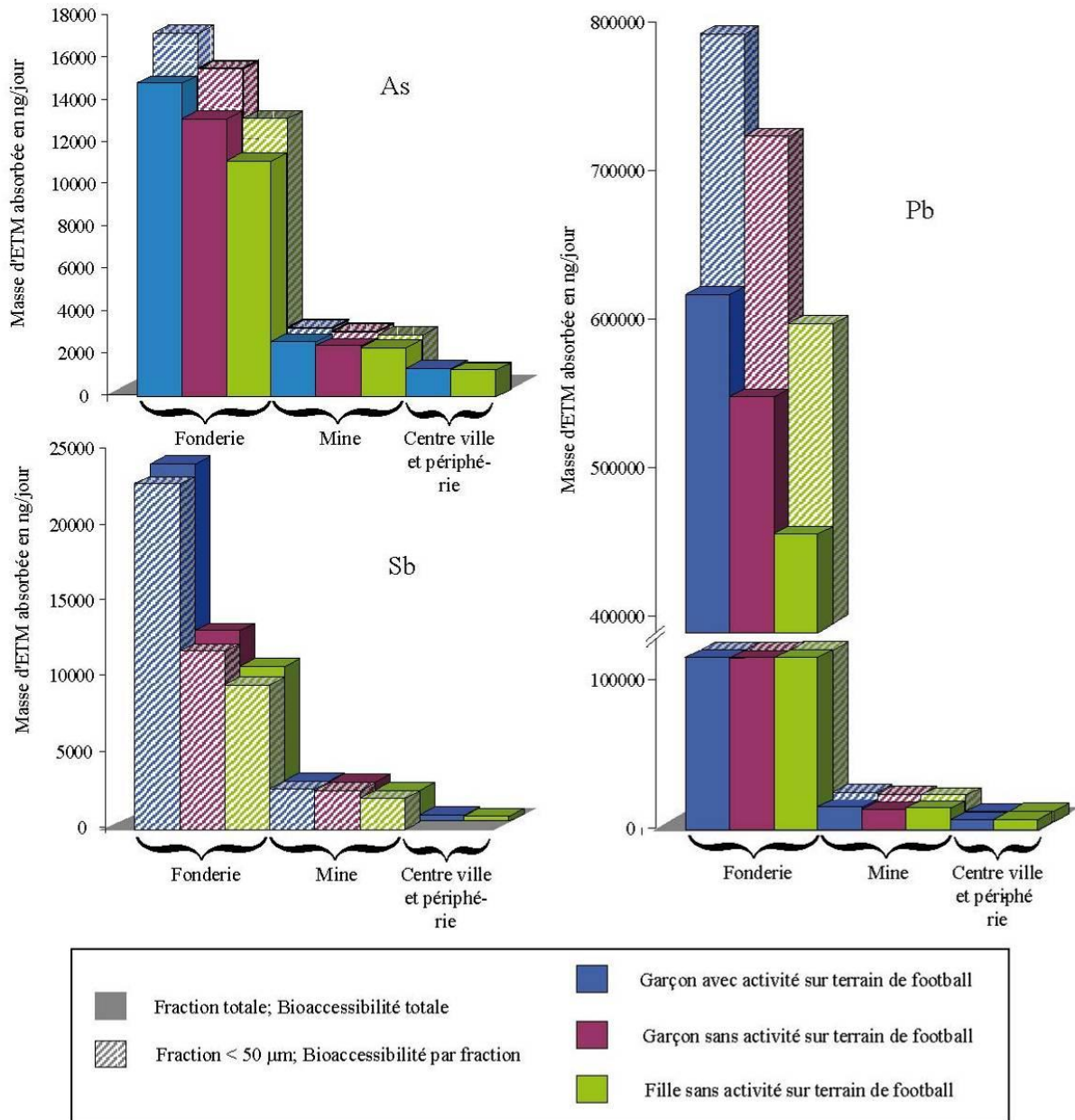


Figure 96 : Exposition interne totale aux ETM selon les différents scénarios pour As, Pb et Sb en fonction de la bioaccessibilité et de la fraction considérée.

IV.5.2. Contribution des différentes voies d'exposition à l'exposition interne totale

Dans ces bilans d'exposition tenant compte de l'ingestion de poussière et de l'inhalation des aérosols, il est possible de déterminer l'apport de chacun des mécanismes considérés à l'exposition interne totale aux ETM suivant les différents scénarios (Figure 97).

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

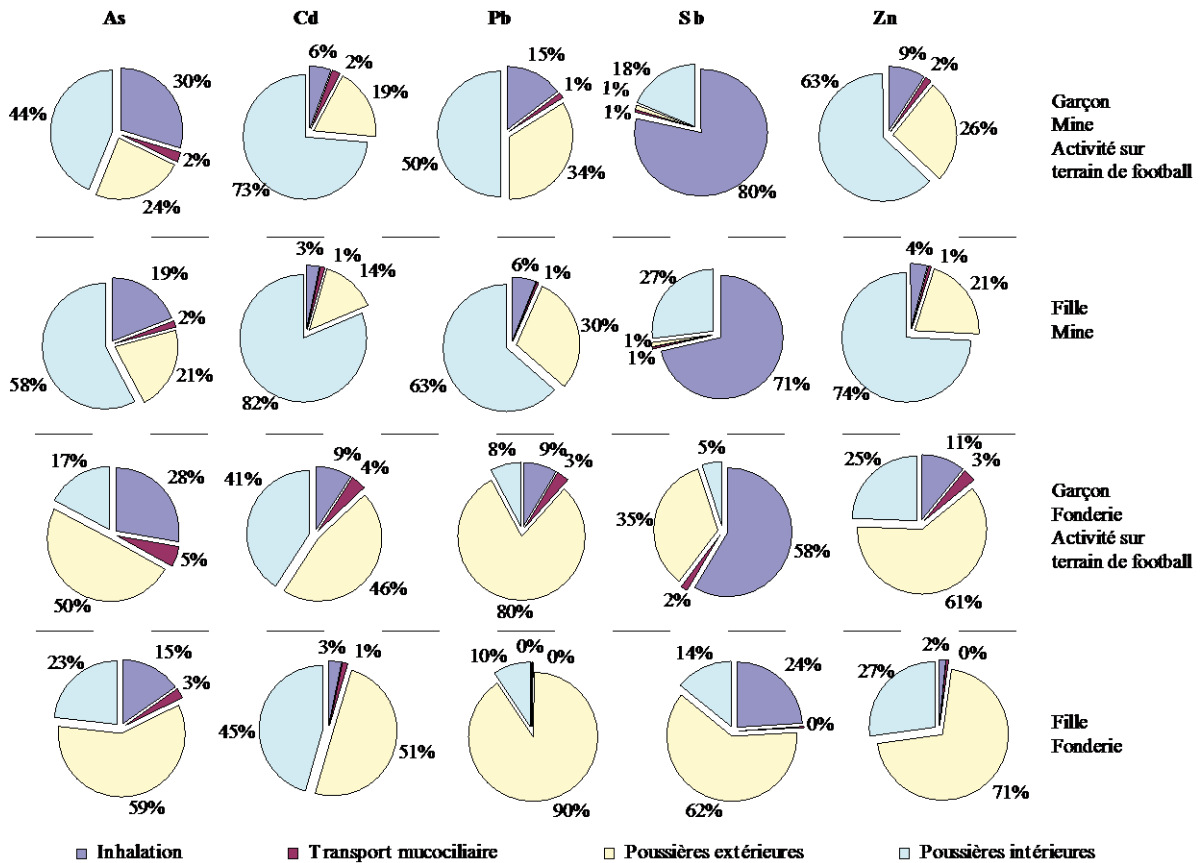


Figure 97: Contributions relatives (en %) de l'exposition interne via l'inhalation, du transport mucociliaire, de l'ingestion de poussières intérieures et extérieures à l'exposition interne totale d'ETM suivant différents scénarios (calculs prenant en compte la granulométrie et la bioaccessibilité par fraction des poussières)

Globalement, la contribution de l'ingestion via le transport mucociliaire est presque nulle (entre 0% et 5% du total absorbé). Par contre, suivant les scénarios et les éléments considérés, chaque autre voie d'exposition (inhalation, ingestion de poussières extérieures ou intérieures), peut représenter plus de 80% de l'exposition interne totale. La contribution de l'exposition via les poussières intérieures est particulièrement élevée pour les enfants du quartier « mine », du fait des fortes concentrations en ETM relevées par Fonturbel (2011) par rapport à celles des poussières extérieures de notre étude. Les filles sont particulièrement concernées par l'exposition via l'ingestion de ces poussières intérieures de par l'emploi du temps établi qui les expose plus longtemps aux poussières intérieures que les garçons.

Les poussières extérieures contribuent globalement à plus de 50% de l'exposition pour tous les enfants du quartier « fonderie ». Ces contributions atteignent des valeurs supérieures à 80% pour le Pb qui est particulièrement concentré dans les poussières extérieures de ce quartier.

L'exposition au Sb, qui est très faiblement bioaccessible (<5%), est caractérisé par une très forte contribution de l'inhalation, témoin de sa forte concentration dans l'air ambiant.

L'As est également très fortement absorbé via l'inhalation, avec des concentrations très importantes dans l'air ambiant (90% des échantillons prélevés dépassent la norme de l'OMS). Les analyses géochimiques et minéralogiques des aérosols montraient par ailleurs les fortes contributions des particules fines aux concentrations en As.

Mis à part le transport mucociliaire, aucun des mécanismes n'est négligeable dans les bilans d'exposition réalisés. Variant selon les concentrations dans les différents compartiments, la fraction granulométrique dans laquelle est principalement localisé le contaminant et sa bioaccessibilité, les contributions de l'ingestion des poussières intérieures et extérieures et de l'inhalation de l'air ambiant ne peuvent être négligées en aucun cas.

IV.6. Modélisation des plombémies (logiciel IEUBK)

Le modèle IEUBK (Integrated Exposure Uptake Biokinetic Model for Lead in Children) est un modèle probabilistique biocinétique multi-compartimental qui estime la concentration de Pb dans le sang d'enfants (0-7 ans) à partir de données d'exposition, d'absorption, de biocinétique et de probabilité de distribution (White et al. 1998; USEPA 2007). Ce modèle est utilisé dans notre étude afin de modéliser les plombémies des enfants de 6 à 7 ans des différents quartiers (Tableau 61). Plusieurs simulations (de plus en plus précises) sont réalisées afin d'étudier l'influence des différents paramètres insérés dans le modèle.

La première simulation n'utilise que les données de concentrations dans l'eau de consommation, l'air, les poussières totales extérieures et intérieures pour les différents quartiers (mine, fonderie et centre ville et périphérie), ainsi que les plombémies moyennes des mamans de l'étude de (Ruiz-Castell et al. 2012). Tous les autres paramètres sont les paramètres par défaut du modèle IEUBK. Les résultats obtenus (moyenne géométrique de la distribution), sont de 1,467 µg Pb/dL de sang pour les enfants du centre ville, 6,391 µg/dL pour le quartier mine et 31,5 µg/dL pour le quartier fonderie. On estime que le Pb est toxique pour des concentrations dépassant les 10µg/dL (Gerhardsson 2004; ATSDR 2007), et cette limite est actuellement en train d'évoluer vers un seuil à ne pas dépasser de 5 µg/dL pour les enfants (www.cdc.gov).

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Tableau 61: Paramètres utilisés et résultats des modélisations des plombémies des enfants de 6-7 ans (logiciel IEUBK)

Données			Environnementales			Env. et bioaccessibilité totale			Env. avec granulometrie et bioaccess.		Env. avec granulo. , bioaccess. et physio/socio			
Paramètre	Unité	Valur par défaut	Fonderie	Mine	Centre ville	Fonderie	Mine	Centre ville	Fonderie	Mine	Fonderie garçon	Mine garçon	Fonderie fille	Mine fille
Soil/Dust														
Constant value of outdoor soil lead concentration	µg/g	200	16000	434	70,9	16000	434	70,9	27170	707	27170	707	27170	707
Constant value of indoor dust lead concentration	µg/g	200	1290	1290	221	1290	1290	221	1290	1290	1290	1290	1290	1290
Amount of soil/dust ingested daily	g/day	0,085	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	0,11	0,11	0,11
Soil/dust ingestion weighting factor	% soil	45	-	-	-	-	-	-	-	-	45	45	36	36
Soil Bioavailability	%	30	-	-	-	62	13	37,5	48	19	48	19	48	19
Dust bioavailability	%	30	-	-	-	62	13	37,5	48	19	48	19	48	19
Air														
Constant value of outdoor air lead concentration	µg/m3	0,1	0,137	0,118	0,0244	0,137	0,118	0,0244	0,137	0,118	0,137	0,118	0,137	0,118
Indoor air lead concentration	% of outdoor	30	-	-	-	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Time spent outdoor	hr/day	4	-	-	-	-	-	-	-	-	7	7	3	3
Ventilation rate	m3/day	7	-	-	-	-	-	-	-	-	40,75	40,75	38,88	38,88
Lung absorption	%	32	-	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Drinking water														
Water consumption	L/day	0,59	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7	0,7	0,7	0,7
Lead concentration in drinking water	µg/L	4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Water bioavailability	%	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dietetary data														
Dietetary lead intake	µg/day	2,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Diet bioavailability	%	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Maternal data														
Mother's blood lead concentration at childbirth	µg Pb/dL	1	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74
Results														
6-7 year child blood lead concentration	µg Pb/dL	2,1	31,5	6,391	1,467	47,776	3,181	1,747	41,435	4,371	59,62	5,172	53,443	5,519
6-7 year child above 10 µg/dL	%	0,045	99,27	17,043	0,002	99,956	0,74	0,01	99,875	3,914	99,99	8,031	99,98	10,301
6-7 year child above 5 µg/dL	%	14,262	99,99	69,927	0,455	100	16,792	1,265	100	38,744	100	52,861	100	58,323

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

Quelle que soit la plombémie à risque considérée, l'intégralité des enfants du quartier fonderie l'atteignent alors que la probabilité que les enfants du centre ville dépassent ces valeurs est nulle. Par contre, 17% des enfants du quartier mine dépasseraient les 10 µg/dL et 70% la limite des 5 µg/dL.

Dans la deuxième simulation, la bioaccessibilité totale des échantillons de poussière est entrée dans le modèle pour remplacer la valeur par défaut de 30%, ainsi que la concentration de Pb dans l'air intérieur qui est ajustée de 30% (valeur par défaut du modèle) à 100% des concentrations en Pb dans l'air extérieur (voir partie IV.2.2.b). La bioaccessibilité est appliquée indifféremment aux poussières intérieures et extérieures. La bioaccessibilité du centre ville est assimilée à la moyenne des bioaccessibilités des quartiers mine et fonderie. Les résultats obtenus sont de 1,747 µg Pb/dL de sang des enfants du quartier centre ville (+19% par rapport à la simulation précédente), 3,181 µg/dL pour le quartier mine (-50%) et 47,776 µg/dL pour le quartier fonderie (+52%). Ainsi, l'augmentation des concentrations en Pb de l'air intérieur paraît négligeable par rapport à l'impact de la bioaccessibilité sur les résultats au vu de la diminution de la plombémie entraînée par la baisse de la bioaccessibilité chez les enfants du quartier mine. Ceci est en accord avec la faible contribution de l'inhalation à l'exposition interne au Pb présentée dans la Figure 97 (<15% tous scénarios confondus). Ainsi, de 17% de probabilité d'obtenir des concentrations de Pb dépassant les 10µg/dL chez les enfants du quartier « mine », la prise en compte de la bioaccessibilité réelle fait passer à moins de 1 % la probabilité des enfants d'avoir des concentrations sanguines de Pb « à risque ». Toutefois, si la nouvelle valeur seuil de 5 µg/dL est considérée, alors 17% des enfants du quartier mine dépasseraient cette plombémie seuil.

La simulation suivante est effectuée en prenant en compte les concentrations en Pb des poussières extérieures dans la fraction < 50 µm de diamètre et la bioaccessibilité associée pour les quartiers mine et fonderie. Les plombémies moyennes obtenues sont diminuées de 13% par rapport à la simulation sans prise en compte de la granulométrie pour les enfants du quartier fonderie et augmentée de 37% pour les enfants du quartier mine. Ainsi, 4 à 39% des enfants du quartier mine dépassent le seuil tolérable de plombémie (selon la norme considérée) alors que tous les enfants du quartier fonderie sont concernés par un dépassement de la valeur seuil (quelle qu'elle soit). la prise en compte de la granulométrie, comme dans notre modélisation multiélémentaire, engendre une augmentation de l'exposition externe au Pb qui peut être atténuée voir effacée par une bioaccessibilité faible, comme dans le cas du quartier mine.

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

La dernière simulation intègre les paramètres physiologiques (taux de ventilation, consommation d'eau) et sociologiques (nombre d'heures passées dehors et quantité de sol/poussière ingérée) déterminés dans ce chapitre. Ne pouvant pas découper la journée avec différents taux de ventilation et concentrations en Pb selon les activités comme dans notre modèle, le taux de ventilation d'une activité légère est choisit comme représentatif de l'ensemble de la journée. L'ensemble de ces paramètres augmente l'exposition externe de manière importante (le taux de ventilation choisit pour cette simulation est par exemple 5 à 6 fois plus élevé que le paramètre par défaut correspondant au taux de ventilation au repos d'un enfant américain). Il en résulte des plombémies moyennes calculées plus importantes que dans la simulation précédente (de 18 à 44% plus hautes).

Ainsi, l'ensemble des paramètres testés dans ces simulations (i.e., la prise en compte de la bioaccessibilité, de la granulométrie, et des données physiologiques et sociologiques) influe de manière importante sur les plombémies simulées. Malgré les différences d'âge des populations concernées (6-7 ans pour le modèle IEUBK et 7-11 ans pour notre étude), l'utilisation du modèle IEUBK a donc mené aux mêmes conclusions que le calcul d'exposition aux ETM réalisé précédemment sur l'importance des paramètres et l'erreur importante qui peut être propagée par des calculs d'exposition à base de concentrations compartimentales seules. Il est par contre remarqué qu'il est impossible de prendre en compte l'activité sur des terrains contaminés dans le modèle IEUBK. Ceci est regrettable au vu de la différence d'exposition interne que cela peut entraîner, notamment pour les enfants jouant sur le terrain de football situé près de la fonderie de Vinto (jusqu'à 94 % d'exposition interne au Sb en plus).

IV.7. Conclusion

L'approche utilisée pour la réalisation des bilans d'exposition et des modélisations de plombémie est de réaliser plusieurs bilans prenant en compte différents paramètres afin de discuter de l'influence de chacun de ces paramètres:

- **l'importance de la bioaccessibilité.** Se réduire à utiliser les données de la littérature peut être très imprécis. En effet, nous avons vu que la bioaccessibilité peut varier de manière importante d'un échantillon à l'autre, et utiliser des valeurs par défaut n'est donc pas adapté. La bioaccessibilité est particulièrement influencée par la nature des phases porteuses (spéciation), mais aussi par leur taille et les caractéristiques physicochimiques des constituants de l'échantillons. Ceci en fait un paramètre très

Bilans d'exposition des enfants aux ETM selon leur quartier résidentiel

complexe à anticiper qui nécessite donc pour l'instant d'être mesuré sur des échantillons représentatifs du milieu étudié.

- **les différences de concentrations selon les fractions granulométriques.** Ce paramètre est essentiel pour contraindre l'exposition. Si l'USEPA considère dans ses bilans que toute particule du sol <250 µm est ingérée, d'autres études ont montré que la limite était sans doute inférieure (Duggan et al. 1985; Driver et al. 1989; Kissel et al. 1996; Yamamoto et al. 2006). Les bilans d'exposition par ingestion réalisés dans notre étude prenant en compte l'ingestion de particules <50 µm par rapport à l'échantillon tamisé à 2 µm montrent des différences d'exposition supérieures à 50% pour Cd, Pb, Sb et Zn dans le quartier fonderie.
- **la prise en compte d'activités à risque.** Il a été ici démontré que 2 heures de jeu sur un terrain de football contaminé pouvaient conduire à une différence d'exposition par inhalation très importante. Ainsi, un garçon de Vinto jouant deux heures sur le terrain de football G1 absorbe par inhalation 30 fois plus de Pb que le garçon habitant le même quartier mais ne jouant pas sur ce terrain contaminé. Malheureusement, ce paramètre n'est pas intégrable dans le modèle IEUBK.
- **la prise en compte de l'ingestion et de l'inhalation.** Selon le scénario utilisé (dépendant du temps passé à chaque activité et de la contamination de plusieurs lieux dans l'environnement de l'enfant), et selon l'ETM considéré, l'ingestion et l'inhalation peuvent être toutes les deux la voie d'exposition prépondérante

Ainsi, de nombreux facteurs interviennent tout au long du calcul d'exposition, participant à la propagation d'erreurs. Ici, nous avons par exemple été soumis dès le départ au problème de la détermination des taux de ventilation en haute altitude, mais chaque région, chaque zone étudiée présente ses propres particularités pouvant influencer les bilans dans un sens ou dans l'autre. Une autre difficulté est le choix d'un échantillon représentatif d'une zone aussi hétérogène. Le choix de G1 comme représentatif de la zone de la fonderie dans notre étude mène par exemple sûrement à une surestimation de l'exposition du fait de sa contamination largement supérieure aux autres échantillons de cette zone. La définition des paramètres environnementaux montre ici toute son importance, et la connaissance de la géochimie de la zone est primordiale à la réalisation de bilans d'exposition.

Et le plomb ?

Du fait des grandes variabilités entre les différents échantillons environnementaux, les expositions au Pb sont très différentes selon les scénarios considérés. Le choix des échantillons représentatifs des poussières extérieures et intérieures est un paramètre qui apparaît donc essentiel pour bien contraindre l'exposition des enfants. De plus, la bioaccessibilité du Pb est très variable. En effet, celle-ci est de 20% dans le quartier mine et presque 50% dans le quartier fonderie pour la fraction $< 50 \mu\text{m}$, entraînant de très fortes différences d'exposition entre les habitants de ces deux quartiers. En sachant que les adultes absorbent moins le Pb que les enfants (American Council on Science and Health 1997) pour des raisons métaboliques et physiologiques, les faibles concentrations de Pb sanguine chez les mamans d'Oruro reportées (Ruiz-Castell et al. 2012) apparaissent logiques : l'ensemble des mamans venaient des quartiers miniers ou du centre ville, seules 4 venaient du quartier de Vinto. Ces 4 personnes présentaient par ailleurs des concentrations de Pb assez élevées dans le sang bien que le faible nombre d'individu ne permettent pas d'établir des statistiques fiables. Les plombémies modélisées sur les enfants de 6-7 ans confirment que les enfants des quartiers mines et fonderies par (Barbieri et al. 2011)

Chapitre V. Conclusions et perspectives

Les activités minières sont au centre des enjeux industriels depuis plusieurs siècles, et ce, sans aucun doute pour encore quelques temps... Ces activités, si elles apportent des perspectives économiques aux populations locales, entraînent également une modification profonde de l'environnement. Aujourd'hui, la conscience environnementale qui se développe dans les pays industrialisés a entraîné de profondes refontes du droit de l'environnement, obligeant les entreprises à exploiter la terre dans un certain respect de la nature (NRC 2005). De nouvelles lois obligent ainsi les industriels à effectuer une rémédiation de l'environnement à la fin de la période d'extraction, à préserver les sols lors du début de l'exploitation, etc...

Ceci n'est malheureusement pas le cas dans nombre de pays en voie de développement, et la Bolivie en est un triste exemple. Les principales villes minières de Bolivie, Oruro et Potosi, sont exploitées depuis plus de 5 siècles pour leurs gisements polymétalliques (Ag, Au, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn). Et la situation environnementale s'alourdit de jour en jour, malgré quelques efforts bien tardifs pour limiter l'exposition des populations au contact de ces pollutions.

Cette étude s'inscrit dans un projet pluridisciplinaire, ToxBol, qui a réuni des équipes de géochimistes, géographes, sociologues, médecins et écologues autour des contaminations polymétalliques dans la ville d'Oruro, une des principales villes minière de Bolivie. L'objectif était ici de caractériser les contaminations en ETM dans et entre les différents compartiments (eau, sol, atmosphère). Pour cela, les objectifs spécifiques étaient de déterminer la variation spatiale des niveaux de contamination dans chaque compartiment pour tous les ETM, puis de déconvoluer les sources de cette contamination à l'aide de la géochimie, de la minéralogie, des statistiques et de l'interpolation spatiale. Ceci devait permettre de réaliser des bilans d'exposition des enfants selon leur quartier d'habitation.

L'étude portant sur le compartiment aquatique a permis de confirmer que **le réseau d'eau potable d'Oruro n'était pas contaminé** (Banks et al. 2002), alors que **les eaux de consommation prélevées à Vinto, près de la plus grande fonderie d'étain du pays, dépassent les normes de l'OMS en As et Sb**. Les terres rares utilisées comme traceurs des

Conclusions et perspectives

processus géochimiques ont aidé à déterminer que les eaux de Vinto et les eaux d'Oruro venaient de deux aquifères distincts.

L'étude des eaux du continuum DMA-lac a montré une forte contamination du réseau hydrographique de surface par les drainages miniers acides. **Les concentrations en ETM du principal cours d'eau (canal Copajira, puis Rio Tagarete) dépassent les normes en As et Pb quand il se jette dans la réserve de pêche locale**, le lac Uru-Uru, , pouvant contaminer l'eau, et donc les poissons via la chaîne trophique. La modélisation géochimique a montré la qu'un certain nombre de phases minérales porteuses d'ETM telles que les sulfates et phosphates de Pb, les oxyhydroxydes de Sb et Sn ou encore les sels de type chlorargyrite pouvaient précipiter le long du continuum DMA-lac.

La variation spatiale des niveaux de concentrations atmosphériques en ETM et l'identification de plusieurs sources de contamination ont pu être déterminées par le couplage de l'analyse d'aérosols ($PM_{2,5}$ et PM_{10}) avec celle de bioaccumulateur (*Tillandsia Capillaris*) à l'échelle de la zone urbaine. Les analyses statistiques et les interpolations spatiales des données géochimiques ont permis d'identifier trois sources de contamination atmosphérique en ETM:

- **Les émissions des fonderies de Sn** qui bordent la ville. Les éléments caractéristiques de cette contamination sont **As et Sn**. L'influence de ces émissions sur la composition des aérosols est forte dans un rayon de plus de 5 km, mais s'étend au-delà de manière plus nuancée, du fait de la très forte contamination des $PM_{2,5}$, particules très fines pouvant être transportées loin de la source par l'activité éolienne ;
- **des remises en suspension des terrils miniers** accumulés à flanc de montagne avec une contamination marquée en **Ag et Pb**. La zone influencée par cette source de contamination est beaucoup plus petite que la zone influencée par les émissions des fonderies (de l'ordre du km autour des mines) du fait de la taille des particules concernées. En effet, l'influence de cette source est essentiellement observée dans les PM_{10} , suggérant l'implication de particules de diamètre essentiellement supérieur à $2,5 \mu m$;
- **une source de contamination associée au trafic routier caractérisé par une teneur importante en Zn**. Associée au Cd et Pb, cette source n'est pas clairement établie comme liée aux activités minières car le trafic routier est connu pour émettre

Conclusions et perspectives

des ETM, mais la remise en suspension des chargements de minerais des camions lors de leur transport pourrait exacerber cette contamination.

Par ailleurs, **toute une partie du centre ville paraît « protégée » des influences de ces trois types de contaminations**. Cependant, les concentrations atmosphériques en ETM estimées dans le centre ville dépassent plus de 3 fois les normes environnementales concernant As dans les PM₁₀. D'autre part, **l'atmosphère extérieure du quartier « fonderie » est globalement plus contaminée que celle du quartier « mine »**.

L'étude des sols et des poussières de sols a été menée au moyen d'analyses physico-chimiques et minéralogiques. Les sols sont polygéniques, anthropisés et hétérogènes malgré un fond géochimique commun. Certains sols se sont révélés être remaniés, sans doute avec du matériel fortement contaminé au vu de leurs facteurs d'enrichissements en surface. **Globalement, il ne semble pas y avoir de migration des ETM de la surface vers la profondeur, à l'exception peut être des sols salés ou recarbonatés, très limités en zone urbaine**. Ceci justifie l'intérêt que nous avons porté consécutivement à l'étude des poussières de sol.

Ces dernières sont fortement contaminées en ETM, notamment à proximité des mines et des fonderies. L'étude de la géochimie par fraction granulométrique a permis d'identifier **les particules fines (limons et argiles) comme étant plus concentrées en ETM, mais pas nécessairement les argiles**. L'apport de l'étude couplée de la géochimie et de la minéralogie sur ces échantillons de poussière a aussi permis de déterminer les sources de contamination de certains échantillons, et notamment la contamination de poussières au contact d'une ancienne zone de stockage de minerais près de la gare.

La deuxième partie de ce travail a été d'établir les bilans d'exposition des enfants de 7-11 ans selon leur sexe, leur lieu d'habitation et la pratique d'une activité intense sur un terrain de jeu contaminé. Pour cela, les taux de ventilation sont estimés d'après plusieurs études sur l'adaptation pulmonaire en altitude, puis des emplois du temps type sont établis pour chaque scénario. Cette étude prend en compte pour l'exposition deux voies : l'ingestion et l'inhalation, qui font chacune l'objet d'une partie.

L'étude de l'inhalation des ETM est réalisée en prenant en compte l'air intérieur, l'air extérieur, et l'inhalation de particules remises en suspension lors des activités intenses. Un modèle d'absorption des particules en fonction de leur taille est établi à partir des données de

Conclusions et perspectives

la littérature. Celui-ci propose que **50% des PM_{2,5} et 15 % des PM₁₀ atteignent la région alvéolaire et y sont absorbées par le corps humain.**

L'étude de l'ingestion des ETM est réalisée en prenant en compte l'ingestion de poussières extérieures, de poussières intérieures, mais aussi les résidus d'inhalation transportés par voie mucociliaire jusqu'au système digestif.

La bioaccessibilité a été mesurée expérimentalement (protocole UBM), sur les différentes fractions granulométriques de poussières prélevées près de la mine et près de la fonderie. La bioaccessibilité est globalement plus importante à proximité de la fonderie. L'ETM le plus bioaccessible est l'As (jusqu'à 90%) et les moins bioaccessibles sont Sb et Sn (<5%). **Une grande variabilité de la bioaccessibilité est observée entre les différentes fractions granulométriques**, avec un minimum dans les fractions limoneuses, un maximum dans les argiles pour l'échantillon de la mine et curieusement un maximum dans les sables fins pour l'échantillon de la fonderie.

Plusieurs bilans sont réalisés en prenant en compte ou non la granulométrie des poussières (tamisées à 2000 µm ou à 50 µm) et la bioaccessibilité de chacune de ces fractions. **La prise en compte de la granulométrie et de la bioaccessibilité associée est un paramètre qui influe de manière significative sur la masse d'ETM absorbée par jour**, qui peut varier de -7% (Sb) à +30% (Pb, Zn).

L'utilisation du modèle IEUBK pour simuler les plombémies des enfants de 6-7 ans mène aux mêmes conclusions que les bilans d'exposition concernant l'importance des paramètres tels que granulométrie, bioaccessibilité, données sociologiques et/ou physiologiques.

Et le plomb ?

Le plomb a montré un comportement particulier tout au long de cette étude. En effet, l'équipe médicale l'ont identifié dans les cheveux des enfants comme marqueur de l'exposition à la mine et à la fonderie, mais il est absent du sang des mamans suivies dans l'étude épidémiologique. Les aérosols montrent des concentrations très faibles, ne dépassant pas les normes environnementales, bien que plus hautes dans les quartiers « mine » et « fonderie » que dans le centre ville. Les sols sont peu enrichis en cet élément à part quelques sols urbains suspectés d'être remaniés à partir de matériel contaminé. Les poussières ont par contre montré de très fortes concentrations en Pb, notamment près des mines et de la fonderie de Vinto. Dans les poussières, les particules les plus concentrées en plomb sont les plus fines, mais les DRX montrent l'existence de phases porteuses de Pb de forte densité (sulfures tels que la galène, sulfates tels que l'anglesite, les jarosites, ...) qui pourraient avoir tendance à être rapidement entraînées vers le sol par gravité. Finalement, les enfants paraissent beaucoup plus exposés au Pb que les mamans du fait de la présence de cet élément dans les poussières de sol et non dans l'atmosphère. Ceci expliquerait les fortes concentrations de Pb observées dans les cheveux des enfants et les faibles concentrations mesurées dans le sang des mamans.

Conclusions et perspectives

Quelques perspectives :

Ce travail s'ouvre sur deux principales perspectives : la première viserait à mettre au point une méthode permettant de quantifier les apports des différentes sources de contamination dans chaque échantillon, quelque soit sa nature, et la seconde à améliorer les bilans d'expositions.

Quantification des apports des sources sur différentes matrices environnementales : l'isotopie de l'étain comme marqueur de l'activité minière ?

L'étain est un élément qui a été pour le moment peu étudié d'un point de vue isotopique. Des fractionnements dépendants et indépendants de la masse ont été mis en évidence dans des solutions synthétiques sous l'influence de la méthylation ou de la déméthylation (Malinovskiy et al. 2009), d'extractions liquide-liquide (Moynier et al. 2009) alors que d'autres ont été observés sur du métal pur en présence d'un champ gravitationnel élevé (Takahito et al. 2009).

Les seuls échantillons naturels à avoir été analysés sont de la cassitérite, l'oxyde de Sn le plus commun, qui montrent un fractionnement par rapport au standard de laboratoire (Clayton et al. 2002). Mais l'intérêt pour cet élément s'étend, notamment dans le domaine de l'archéométrie, montrant que la fonte induit un processus de fractionnement (Haustein et al. 2010; Nickel et al. 2012).

Oruro paraît donc naturellement adaptée à la poursuite des recherches sur l'isotopie de cet élément. En effet, les échantillons naturels y sont particulièrement concentrés en Sn, ce qui facilitera sa séparation de la matrice, et la coexistence de phases minérales de Sn (cassitérite essentiellement), d'éventuels résidus de fonte, et d'émissions de Sn fondu permettront de vérifier l'adéquation de cet élément au traçage de sources anthropiques.

Bilans d'exposition : comment affiner les bilans d'exposition pour mieux identifier les paramètres contrôlant le risque sanitaire ?

Ce travail a mis en avant la complexité des bilans d'exposition et les variations importantes qu'entraîne le choix de certains paramètres. Plusieurs perspectives permettraient d'améliorer ce travail en remplaçant des approximations par des paramètres analytiques.

Conclusions et perspectives

Les taux de ventilation estimés pourraient être facilement mesurés. De nombreuses études se sont intéressées à la ventilation en haute altitude en Amérique du Sud (de Meer et al. 1995; Beall et al. 1997; Frisancho et al. 1999; Beall 2000; Snyder et al. 2007; West et al. 2007), mais se sont essentiellement concentrées sur la différence de gestion de l'hypoxie entre les natifs et les résidents. Une collaboration permettrait d'évaluer les paramètres essentiels à l'élaboration d'un bilan d'inhalation, à savoir les taux de ventilation lors d'activités de différentes intensités, en fonction de paramètres comme l'âge et le sexe de l'individu.

Dans cette étude, pour comparer les données épidémiologiques avec la modélisation de l'exposition, nous avons assimilé un groupe d'individu à un scénario unique. Pourtant, les différences d'exposition induites par certains comportements ont été mises en évidence. Dans le cas de ce travail, un questionnaire sur les habitudes de jeu extérieur des enfants couplé avec les données environnementales intrinsèques à l'individu (poussière et aérosols intérieurs) permettrait de déterminer le biais qu'induit le groupe par rapport au cas par cas.

Dans la même idée, des appareils portatifs de collecte d'aérosols sont maintenant commercialisés, permettant de prélever différentes fractions granulométriques (PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1 , etc...) lors des actions de la journée. Equiper quelques enfants avec cet appareil permettrait d'établir avec exactitude l'incidence du jeu sur terrain contaminé sur la qualité de l'air respiré par l'enfant lors de l'activité en question.

Des analyses supplémentaires permettraient d'affiner ces bilans, comme par exemple la mesure de la bioaccessibilité inhalatoire (Caboche et al. 2012), paramètre qui peut jouer sur l'exposition interne aux particules inhalées comme conséquence de la taille et de la spéciation des particules.

D'autre part, la présence directe des ETM dans la circulation systémique n'est pas le seul risque induit par les aérosols contaminés, et des analyses comme celles du potentiel oxydant des particules pourraient donner une idée de la toxicité des particules sur les cellules pulmonaires via le mécanisme du stress oxydant (Uzu et al. 2011).

Une fois l'ensemble de ces données collectées, il serait intéressant d'essayer de dresser un bilan personnel des enfants dont les cheveux ont été analysés par l'équipe médicale, afin de comparer ces bilans avec les concentrations élémentaires dans les cheveux.

Annexes

Annexe 1: Compilation bibliographique d'Ag dans l'environnement

• **Introduction**

L'argent, (du grec *argyros* « blanc étincelant ») est un métal noble, c'est-à-dire qu'il résiste à la corrosion et à l'oxydation. Il est chalcophile et a des propriétés géochimiques très proches de celles du Cu. A l'état pur, c'est le métal avec la plus grande conductivité thermique et électrique. On le retrouve dans la croûte continentale en très faibles concentrations de l'ordre de 0.05 mg/kg (Taylor and McLennan 1995). L'Ag a 4 états d'oxydation (0), (I), (II), (III), les deux premiers étant les plus communs dans l'environnement.

L'Ag a été découvert 4000 ans avant J-C et fut utilisé très tôt comme monnaie et matériau de bijou. Il y a quelques années, la majeure production d'Ag est destinée à l'industrie photographique, mais avec l'avènement de la photographie numérique, ce secteur risque fort de ne plus être prépondérant par rapport à l'utilisation d'Ag dans les batteries, la monnaie, la bijouterie, etc... (Kabata-Pendias 2011).

A Oruro, c'est un élément commun que l'on retrouve en élément principal dans l'andorite ($PbAgSb_3S_6$), la tetraedryte ($(Cu,Fe,Ag,Zn)_{12}Sb_4S_{13}$), la pyrargyrite (Ag_3SbS_3) et la galène (PbS), mais également à l'état de trace dans l'arsénopyrite (FeAsS), la chalcopyrite ($CuFeS_2$), la zinckenite ($Pb_9Sb_{22}S_{42}$), la jamesonite ($Pb_4FeSb_6S_{14}$), la franckeite ($Fe^{2+}(Pb,Sn^{2+})_6Sn_2^{4+}Sb_2S_{14}$), la pyrite (FeS_2) et la sphalérite (Zn,Fe)S (SERGEOTECMIN 2005).

• **Dans les eaux**

Dans les eaux, l'Ag est présent le plus souvent à l'état de trace ($<1ng/L$) à cause de sa tendance à former des complexes insolubles comme les sulfures, et donc à s'accumuler dans les sédiments (Wright and Welbourn 2002). L'Ag sous forme ionique dans les eaux est principalement associé avec Cl et S. les espèces qui contrôlent la solubilité sont : Ag^+ , $AgCl^{2-}$, $AgCl_3^{2-}$, $Ag(MS)_2^-$ et $Ag_2S_3M_2^{2-}$, ainsi que d'autres complexes organiques et inorganiques.

• **Dans les sols**

Ag est connu comme un élément fortement lié dans les sols, peu mobile ou disponible (Kabata-Pendias 2011). Dans les sols, l'Ag est essentiellement présent sous forme cationique simple (Ag^+ , Ag^{2+} et AgO), alors que dans la solution du sol, l'Ag est essentiellement présent sous forme ionique (Ag^+) ou anionique ($AgCl^{2-}$, $AgCl_3^{2-}$, $Ag(SO_4)_2^{3-}$) (Kabata-Pendias and Sadurki 2004). L'Ag est fortement complexé avec la MOS (Presant and Tupper 1965; Jones et al. 1990; Jacobson et al. 2005). Ce sont particulièrement les substances humiques qui vont contrôler la mobilité d'Ag dans les sols par le biais de forte absorption et complexation, mais aussi par des mécanismes d'oxydation des sulfures initialement présentes (Sikora and Stevenson 1988; Ravichandran et al. 1998; Jacobson et al. 2005). Les oxydes vont également jouer un rôle dans la sorption de Ag, et notamment les oxydes de manganèse, avec une adsorption fortement dépendante de leur CEC qui est un paramètre important influent sur la mobilité de l'argent (Anderson et al. 1973; Jacobson et al. 2005). Il n'a par contre pas été prouvé que la salinité entraînait des changements de mobilité de cet élément (Tappin et al.)

• **Dans l'atmosphère**

Dans l'atmosphère, Ag serait préférentiellement présent sous forme d'Ag ionique, d'halogénure, de sulfure, de bromure ou d'oxyde (USEPA 1973).

• **Toxicité**

La toxicité de l'Ag est très faible et n'a été répertoriée que chez des travailleurs de l'industrie minière. La maladie associée est l'argyrisme, qui rend la peau et les cheveux bleus.

Annexes

Annexe 2: Compilation bibliographique de l'As dans l'environnement

• **Introduction**

L'arsenic (du grec *arsenikon* « qui dompte le mâle ») est un élément chalcophile (qui a une forte affinité avec le soufre). Longtemps classé comme « métalloïde », il s'agit d'un élément ayant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non métaux (semi-conducteurs avec des oxydes amphotères). Les états de valence les plus communs de l'arsenic sont -III, 0, +III et +V (Henke and Hutchison 2009).

De nos jours, l'As est principalement utilisé dans les pesticides et insecticides, mais aussi dans le traitement du bois, les composés photoélectriques, les batteries au plomb, certains médicaments et armes chimiques, la verrerie... (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007; Nriagu et al. 2007; Zevenhoven et al. 2007). Il est principalement exploité en tant que minéral secondaire dans les gisements de Cu, Zn, Pb, Au et Ag. A Oruro, l'As n'est *a priori* pas exploité, mais il est présent dans l'arsénopyrite (FeAsS) en tant qu'élément principal, et à l'état d'impureté dans de nombreux sulfates tels que la marcassite (FeS₂, orthorhombique), la pyrite (FeS₂, cubique), la pyrargyrite (Ag₃SbS₃), la tétrahédryte ((Cu,Fe,Ag,Zn)₁₂Sb₄S₁₃), la bismuthinite (Bi₂S₃) ou encore la zinckenite (Pb₉Sb₂₂S₄₂) (SERGEOTECMIN 2005).

• **Dans les eaux**

Si les sulfures tels que l'arsénopyrite sont plutôt stables et insolubles dans l'eau en condition anaérobie de subsurface, lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant dans les terrils miniers, ils sont facilement oxydés au contact de bactéries oxydantes ou de certaines substances chimiques oxydantes (comme l'atmosphère ou les oxyhydroxydes de manganèse). Une fois oxydés, ces sulfures sont susceptibles de relarguer de l'acide sulfurique mais aussi les éléments trace qu'ils portent, comme l'arsenic. Ainsi l'As dissous se retrouve dans les drainages miniers acide (DMA) sous forme As³⁺ ou As⁵⁺, les deux formes coexistant bien que généralement l'on retrouve l'As³⁺ en conditions réductrices et l'As⁵⁺ en conditions oxydantes.

• **Dans les sols**

Dans les sols, l'As 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 (As³⁺ ou As⁵⁺) 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 les l'As(V), les formes prédominantes dans les solutions des sols sont les oxyanions AsO₂⁻, HAsO₄²⁻ et H₂AsO₃²⁻ bien que l'on trouve également As³⁺ et As⁵⁺ (Pantsar-Kallio and Manninen 1997; Kabata-Pendias and Sadurki 2004).

• **Dans l'atmosphère**

Pacyna (1987) cite une étude de l'EPA montrant que As₂O₃ est la principale phase relarguée lors des processus de fonte (qui représentent avec la combustion du charbon la principale source d'As dans l'atmosphère). Toutefois, cette forme de trioxyde est particulièrement volatile, ce qui implique qu'à la sortie de la fonderie l'As tendrait à s'adsorber à la surface de fines particules à la surface spécifique élevée plutôt qu'à être présent sous phase minérale d'As. (Cullen and Reimer 1989) décrivent un As atmosphérique essentiellement sous forme particulaire >2µm et attribuent ce phénomène à l'adsorption/complexation de l'As volatile sur les matières particulaires. Une étude sur la spéciation de l'As dans les PM2.5 et PM10 à proximité d'une fonderie de Cu (Sánchez de la Campa et al. 2008) montre une concentration de l'As de 61 à 91% dans les PM2.5 particulièrement élevées sous l'influence de la fonderie. La spéciation de l'As dans cette étude montre une prédominance de l'As(V) par rapport à l'As(III) dans les PM10 comme les PM2.5, ce qui n'est à priori pas compatible avec la sortie d'As(III) de la fonderie sous forme de As₂O₃, d'autant plus que le SO₂ présent dans les émanations des fonderies ont plutôt tendance à agir comme réducteur sur l'As, c'est-à-dire à diminuer le nombre d'oxydation (Cullen and Reimer 1989). Dans une étude sur la composition des gaz de combustion de charbon (Yan et al. 2001) documentent la présence d'As uniquement sous formes oxydées hautement solubles quelles que soient les conditions redox et la température.

• **Toxicité pour l'humain**

Annexes



Figure 98: A gauche : lésions cutanées liées à l'empoisonnement par l'arsenic (Image: Eawag/ Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology). A droite : agonie de Madame Bovary lors de son empoisonnement à l'arsenic peinte par Albert-Auguste Fourie.

Que l'on considère les formes organiques ou inorganiques, l'As(III) est plus toxique que l'As(V)(ATSDR 2007). Les composés inorganiques sont également plus toxiques que les composés organiques. L'As est connu depuis temps anciens comme médicament. Ses effets adverses sur la santé l'ont rapidement fait connaître comme poison, jusqu'à devenir l'un des plus prisés de l'aristocratie à travers les âges (ce qui poussa Gustave Flaubert à l'infliger à la pauvre Emma Bovary...(Flaubert 1857)). L'As et ses composés ont été classés dans le groupe des substances cancérogènes suite à de nombreuses études épidémiologiques (WHO 1987). Les affections dermiques telles que les kératose ou les changements de pigmentation sont typiques d'une exposition chronique à l'As (Tseng 1977). D'autres dommages ont été recensés sur divers organes internes des systèmes respiratoires, digestifs, circulatoires, neurologiques et rénaux. Néanmoins, les plus graves des conséquences d'une exposition chronique sont l'augmentation du nombre de cancer d'organes variés et plus spécifiquement de la peau, des poumons, de la vessie. Les effets induits par l'inhalation d'As inorganique sont une augmentation significative du risque de cancer des poumons, irritation respiratoire, nausée, affection dermique et neurologique (ATSDR 2007).

Annexes

Annexe 3: Compilation bibliographique de Cd dans l'environnement

• Introduction

Le cadmium, du grec *kadmeia* et du latin *cadmia*, la calamine, ancien nom donné au carbonate de zinc dont le cadmium était extrait, est un métal de transition aux propriétés similaires à celles du Zn. Comme ce dernier, il est chalcophile et son degré d'oxydation est +II. On le retrouve dans la croûte continentale dans de faibles concentrations (0,098 mg/kg, (Taylor and McLennan 1995)).

Le Cd est un produit secondaire de l'extraction et la raffinerie du Zn. Sa principale utilité vient de son utilisation dans les batteries Ni-Cd et Ag-Cd. Il est également utilisé comme pigment jaune, ou pour le revêtement ou la stabilisation.

A Oruro, on ne le retrouve qu'à l'état de trace, principalement dans la sphalérite ((Zn,Fe)S) et dans la wurtzite ((Zn,Fe)S) (SERGEOTECMIN 2005).

• Dans les eaux

Dans les eaux de surface, Cd est essentiellement présent sous forme Cd^{2+} , $Cd(OH)^+$, et $CdCO_3^0$, ainsi qu'en composés inorganiques et complexes organiques (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007). L'affinité du Cd dans les eaux suit l'ordre suivant : acides humiques > carbonates > hydroxyle > chlorures > sulfates. Son adsorption sur ces phases va déterminer sa mobilité. Le Cd est globalement plus mobile que les autres ETM dans le milieu aquatique. Comme son seul état de valence est +II dans les eaux, il est peu sensible aux conditions redox (USEPA 1979).

• Dans les sols

Le Cd est présent dans la solution de sol sous de multiples formes, anioniques et cationiques ($CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdHS^+$, $CdCl_3^-$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^{2-}$, $Cd(HS)_4^{2-}$) (Kabata-Pendias and Sadurki 2004). Mais la quasi-totalité du Cd (99%) est associé avec les colloïdes dans les sols. Sa concentration est dépendante de la texture du sol et augmente avec la teneur en argile. A $pH > 7$, le Cd s'adsorbe sur le matériel 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).

• Dans l'atmosphère

Les principaux composés de Cd retrouvés dans l'atmosphère sont les oxydes, les chlorures et les sulfates (USEPA 1980) et sont très peu réactifs.

Les poussières ($< 2,5 \mu m$) émises par les usines de frittage d'acier montrent du Cd sous forme de chlorite (Sammut et al. 2010). Les fonderies de Pb/Zn relarguent le Cd sous forme d'oxyde, de sulfate ou de sulfure (Sobanska et al. 1999). Lors du processus de combustion du charbon, le Cd sera présent sous forme d'oxydes gazeux ou de vapeur métallique à haute température, il ne présente aucune interaction avec les autres éléments trace à moyenne température, mais à basse température, il va former des sulfates en conditions oxydantes et des sulfures en conditions réductrices (Yan et al. 2001). Le Cd issu des processus de combustion sous forme vapeur se condense sur des particules vraiment très fines ($< 10 \mu m$) (Steinnes and Friedland 2006).

• Toxicité

Le Cd n'a aucune utilité reconnue dans le fonctionnement du corps humain. Il est par contre l'un des ETM les plus toxiques pour l'être humain avec Pb et Hg. La principale maladie connue liée à l'intoxication au Cd est l'Itai-Itai, reconnue au Japon après la consommation par des habitants de riz contaminé par percolation d'eaux de DMA. Les conséquences sont des problèmes osseux, avec de multiples fractures dues à la substitution du Ca^{2+} par le Cd^{2+} (Murata et al. 1970). De plus, la biodisponibilité du Cd est assez forte comparée aux autres ETM, avec environ 20% de Cd absorbé (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007)

Annexes

Annexe 4: Compilation bibliographique de Pb dans l'environnement

• Introduction

Le Pb, du latin *plumbum* « lourd », est le plus connu des ETM toxiques. De nombreuses études ont été menées sur ce métal cristallogène chalcophile, que l'on trouve dans la nature sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, bien qu'il soit présent essentiellement sous forme +II. Le Pb est présent en concentrations moyennes (20 µg/g) dans la croûte continentale, (Taylor and McLennan 1995), ce qui participe à son ubiquité dans l'environnement.

Il est utilisé principalement dans les batteries au Pb, mais on le retrouve dans toutes sortes d'alliages du fait de sa malléabilité et ductilité. Il a été longtemps en additif dans les carburants. Du fait de son incompatibilité avec les nouveaux pots catalytiques et de la forte contamination de l'environnement qu'il engendrait, l'essence plombée a finalement été interdite le 1^{er} janvier 2000 en Europe. En Bolivie, cette interdiction date de 1996. Par le passé, il a été également le principal composant des tuyauteries, notamment dans l'empire romain, entraînant des intoxications de masse des populations. Le Pb a très longtemps été ajouté aux peintures, conduisant à l'importantes contaminations de l'air et des poussières intérieures.

A Oruro, on le retrouve en élément principal dans l'andorite ($\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$), l'anglésite (PbSO_4), la boulangérite ($\text{Pb}_4\text{Sb}_5\text{S}_{11}$), la teallite ($\text{Pb,Sn}\text{SnS}_2$), la tétrahedryte ($(\text{Cu,Fe,Ag,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), la zinckenite ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$), la franckeite ($\text{Fe}^{2+}(\text{Pb,Sn}^{2+})_6\text{Sn}_2^{4+}\text{Sb}_2\text{S}_{14}$) et la galène (PbS). Mais également à l'état de trace dans l'arsénopyrite (FeAsS), la baryte (BaSO_4), la bismuthinite (Bi_2S_3), la jamesonite ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$) et la sphalérite ($\text{Zn,Fe}\text{S}$) (SERGEOTECEMIN 2005).

• Dans les eaux

Le Pb peut prendre de multiples formes dans l'eau. Les espèces que l'on retrouve majoritairement en solution dans les eaux de surface sont Pb^{2+} , PbOH^+ , PbHCO^+ et PbSO_4^0 (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007). Néanmoins, il forme généralement des composés peu solubles et peu mobiles (ATSDR 2007; Kabata-Pendias and Mukherjee 2007). Dans les DMA, le pH acide de l'eau mène à la formation de sulfates, alors qu'à pH basique ce sont les carbonates qui vont se former préférentiellement. Les complexes organiques que le Pb va avoir tendance à former avec les substances humiques sont stables à des pH >3 (USEPA 1979).

• Dans les sols

Dans la solution du sol, le Pb est présent à l'état anionique (Pb^{2+} , PbCl^+ et PbOH^+) ou cationique (PbCl_3^- , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$) (Kabata-Pendias and Sadurki 2004). Peu soluble, il va avoir tendance à très peu migrer en profondeur, notamment en présence de matière organique ou de pH >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, qui présentent moins de matériel capable de le retenir (Merian et al. 2004).

• Dans l'atmosphère

Les rejets des essences plombées avant leur interdiction étaient sous forme de PbBrCl $2\text{PbBrCl}\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Pb}_3[\text{PO}_4]_2$, et PbSO_4 . Mais ces composés instables étaient rapidement dégradés en carbonates, oxycarbonates, oxydes et sulfates (Haar and Bayard 1971; Olson and Skogerboe 1975; Biggins and Harrison 1979). Quand les rejets viennent des activités d'extraction ou de fonte, Pb est essentiellement sous forme élémentaire, de sulfure ou de sulfates PbSO_4 , $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$, et PbS (Bogges 1979; Spear et al. 1998). En effet, lors d'une combustion de charbon en condition oxydante, le Pb va former des sulfates dès les basses températures. A haute température, on peut le retrouver sous forme gazeuse seul ou en oxyde quelles que soient les conditions redox. En condition reductrice, des sulfures sont formées à basse température et de très fortes interactions existent jusqu'aux hautes températures avec les autres éléments trace, notamment pour former des complexes métalliques (Yan et al. 2001). Néanmoins, on le retrouve également sous forme de carbonate dans les émissions des usines de frittage d'acier (Sammut et al. 2010).

• Toxicité

La toxicité du Pb est connue depuis des siècles. On appelle *saturnisme* l'intoxication aigüe ou chronique en cet élément. Le saturnisme peut prendre de multiples formes à cause de la capacité du Pb à se substituer au Ca ou encore au Fe ou Zn. Ceci lui permet de s'incorporer dans de nombreux organes, et d'inhiber de nombreux processus vitaux. Les affections en découlant sont donc variées, hématologiques (du fait de l'inhibition d'enzymes), gastrointestinales, cardiovasculaires, rénales, neurologiques ou encore reproductives (ATSDR 2007).

Annexes

Annexe 5: Compilation bibliographique de Sb dans l'environnement

• Introduction

L'antimoine vient du grec *anti monos*, « pas seul », du fait de ses liaisons avec d'autres métaux. Une autre origine du nom serait liée à des décès de moines travaillant sur cet élément dans un monastère. Il s'agit d'un métalloïde aux propriétés chalcophiles. Il se combine particulièrement bien avec les sulfures, et on le retrouve sous deux degrés d'oxydation : +III et +V. Ses propriétés chimiques et toxiques sont proches de l'As.

Sb est utilisé pour améliorer la dureté des alliages dans les batteries au Pb et d'autres produits à base de Pb. Il est également utilisé dans certains médicaments.

A Oruro, on le retrouve comme élément principal dans de nombreux minéraux tels que l'andorite ($\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$), la tetrahedryte ($(\text{Cu,Fe,Ag,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), la zinckenite ($\text{Pb}_9\text{Sb}_{22}\text{S}_{42}$), la jamesonite ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), la franckeite ($\text{Fe}^{2+}(\text{Pb,Sn}^{2+})_6\text{Sn}_2^{4+}\text{Sb}_2\text{S}_{14}$), la pyrargyrite (Ag_3SbS_3), et la stibnite (Sb_2S_3). Il est aussi présent à l'état de trace dans l'arsénopyrite (FeAsS) et la sphalérite ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$) (SERGEOTECMIN 2005).

• Dans les eaux

Dans les eaux, Sb est sous forme Sb(V) en milieu oxygène et Sb(III) en milieu anoxique. Ceci en fait un élément très sensible aux conditions redox du milieu. Dans les eaux, Sb est très peu lié aux particules, et on le retrouve essentiellement sous forme dissoute. En l'absence de sulfures, dans les eaux naturelles, Sb est retrouvé sous forme soluble associé à des groupements hydroxyles. Dans les DMA il aura tendance à former de la stibnite, qui est insoluble (Filella et al. 2002). Sb en contexte minier provient essentiellement de l'oxydation des sulfures le contenant (NRC 2005). Cette oxydation peut être grandement accélérée par l'action des bactéries (Marcus 1997).

• Dans les sols

Dans les solutions de sol, Sb 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 stibnite), il est lessivable et donc mobile (Ashley et al. 2003; Wilson et al. 2004).

• Dans l'atmosphère

On le retrouve dans l'atmosphère essentiellement sous forme d'oxydes, de sulfures ou de vapeur métallique (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007). Lors de la combustion, Sb est retrouvé sous forme d'oxyde gazeux, de vapeur métallique ou de sulfate quelles que soient les conditions redox à haute température. A moyenne température, Sb n'a aucune interaction avec les autres éléments traces, tandis qu'à basse température on le retrouve sous forme d'oxyde ou d'halogénure en conditions oxydantes et sous forme de sulfures en conditions réductrices. Cet élément est connu pour être transporté sur de longues distances, ayant été retrouvé à plusieurs centaines de km de la source d'émission (Steinnes et al. 1997).

• Toxicité

Sb est toxique à forte dose (ATSDR 1992). Étant présent en très faible quantité dans l'environnement, les populations concernées par la toxicité de Sb sont essentiellement les travailleurs dans les mines ou les fonderies de Sb. L'exposition se fait via l'inhalation et la voie dermique, causant des dermatoses et maladies pulmonaires (He and Yang 1999).

Annexes

Annexe 6: Compilation bibliographique de Sn dans l'environnement

• Introduction

L'étain, du latin *stannum*, « alliage d'argent et de plomb », est un élément aux propriétés similaires à celles du Pb. Il s'agit en effet d'un métal cristallogène et chalcophile. On le retrouve sous deux états d'oxydation : +II et +IV. Quand il est sous forme +II il agit comme un métal aors que sous forme +IV il est amphotère et peut se comporter commun acide ou une base. On différencie le Sn inorganique des organoétains, de forme R_nSnX_{4-n} ou R est un radical organique et X une espèce ionique (Merian et al. 2004). Dans les organoétains, Sn est essentiellement sous forme +IV. Sn est présent en moyenne à faible concentrations dans la croûte continentale (5,5 $\mu\text{g/g}$) (Taylor and McLennan 1995)

Il est généralement utilisé comme revêtement ou comme composé dans des alliages du fait de sa malléabilité et ductilité. Ses formes organiques (les organoétains), sont utilisées en grande quantité dans la synthèse de plastiques (notamment les PVC) ou dans les pesticides (Schäffer and Fempert 1984; Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

A Oruro, on le retrouve en élément principal dans la cassitérite (SnO_2), la kesterite ($\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$), la teallite ($(\text{Pb,Sn})\text{SnS}_2$) et la franckeite ($(\text{Fe}^{2+}(\text{Pb,Sn}^{2+})_6\text{Sn}_2^{4+}\text{Sb}_2\text{S}_{14})$). Il est également présent en trace dans l'arsénopyrite (FeAsS), la boulangérite ($\text{Pb}_4\text{Sb}_5\text{S}_{11}$) et la sphalérite ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$) (SERGEOTECMIN 2005)

• Dans les eaux

Dans les eaux, Sn est présent sous forme +II ou +IV en fonction des conditions redox et au pH du système. Le Sn inorganique étant peu ou pas soluble, et peu courant, il existe très peu d'information à son sujet dans les études environnementales. Il a tendance à former des complexes très peu solubles avec les hydroxydes (ATSDR 2005). Le Sn inorganique est donc dans l'eau essentiellement sous forme particulaire. Dans les eaux, les organoétains sont généralement insolubles (Merian et al. 2004).

• Dans les sols

La mobilité de Sn dans les sols est fortement dépendante du pH. Sn^{2+} ne peut se former que dans des sols acides et réducteurs. Sn se complexe fortement à la matière organique, et est donc souvent présent dans les horizons de surface. Il est peut également être adsorbé à la surface des argiles ou des oxydes. Sn inorganique peut être méthylé par les microorganismes dans la phase particulaire ou dans la solution du sol. La mobilité des organoétains dépend beaucoup des paramètres du sol et des phases minérales avec lesquelles il interagit, notamment la CEC, le pH, la salinité (Weidenhaupt et al. 1997; Kabata-Pendias 2011).

• Dans l'atmosphère

Sn est rarement détecté dans l'air, à part à proximité de sources de pollutions industrielles qui sont sa principale source d'émission atmosphérique (Nriagu and Pacyna 1988; Biégo et al. 1999). Dans les combustions à haute température, Sn se retrouve quelles que soient les conditions redox sous forme d'oxyde gazeux, de vapeur métallique ou de sulfate. A plus basse température en conditions oxydantes, le Sn va avoir tendance à former des oxydes ou des halogénures. En conditions réductrices, il forme des sulfures à basse température mais interagit fortement avec les autres éléments trace à moyenne température (Yan et al. 2001).

• Toxicité

Sn peut être essentiel pour les humains (Schwarz et al. 1970). Il est donc présent dans de nombreux tissus humains (squelette, muscles, foie, cœur, etc...)(Johnson and Greger 1985). Il devient par contre toxique à hautes doses (de Groot et al. 1973). Il rentre alors en compétition avec d'autres éléments essentiels comme Fe, Cu, Zn, Ca ou Se (Greger and Johnson 1981; Reicks and Rader 1990). Sn inorganique est considéré comme non toxique, contrairement à certaines formes d'organoétains, comme le triéthylétain (Et_3SnOAc). La toxicité des organoétains décroît suivant l'ordre suivant : $\text{R}_3\text{Sn}^+ > \text{R}_2\text{Sn}^{2+} > \text{RSn}^{3+}$ (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Annexes

Annexe 7: Compilation bibliographique de Zn dans l'environnement

• Introduction

Le Zn (de l'allemand *Zinke* « la dent») est un métal de transition chalcophile dont l'état d'oxydation est +II.

Le zinc est utilisé dans de nombreuses industries, principalement comme anticorrosif sur des composés en acier ou d'autres métaux. C'est un composant important de plusieurs alliages et il est utilisé en catalyseur de nombreuses productions chimiques. Il est utilisé dans divers équipements automobiles, batteries, tuyaux etc... (Kabata-Pendias and Mukherjee 2007).

Le Zn est présent en élément majeur dans plusieurs des minéraux principaux du filon de San José comme la kesterite ($\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$), la tetrahedrite ($(\text{Cu,Fe,Ag,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), la sphalerite $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ et la wurtzite $(\text{Zn,Fe})\text{S}$. on le retrouve également en trace dans l'andorite ($\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$), la boulangérite ($\text{Pb}_4\text{Sb}_5\text{S}_{11}$), la cassitérite (SnO_2), la jamesonite ($\text{Pb}_4\text{FeSb}_6\text{S}_{14}$), la franckeite ($\text{Fe}^{2+}(\text{Pb,Sn}^{2+})_6\text{Sn}_2^{4+}\text{Sb}_2\text{S}_{14}$) et la pyrite (FeS_2) (SERGEOTECMIN 2005).

• Dans les eaux

Dans les eaux, Zn est essentiellement présent sous forme hydratée de cation divalent, qui peut éventuellement se complexer avec divers ligand organiques ou inorganiques. Le Zn particulaire peut être dissous selon les conditions physico-chimiques de l'eau (pH, potentiel redox, spéciation...) ou être adsorbé sur la matière organique (ATSDR 2007). Le Zn est soumis aux processus de sorption principalement sur les oxyhydroxydes de fer et de manganèse, les minéraux argileux et la matière organique. Cette sorption sur les particules solides entraîne de fortes concentrations dans les sédiments de fond des eaux chargées en Zn en environnement minier (Pita and Hyne 1975). Dans des eaux de DMA d'une mine exploitant Au-Ag, il a été observé que la mobilité de Zn n'était pas dépendante du pH (Jung et al. In Press).

• Dans les sols

La teneur en Zn des sols est fortement dépendante de la texture de ceux-ci. Ainsi, les sols sableux sont souvent les moins concentrés en Zn. Par ailleurs, les sols calcaires et organiques montrent souvent de très fortes concentrations en Zn (Kabata-Pendias 2011). Il a été observé dans des sols argileux (boisés, cultivés et de prairie) à proximité d'une fonderie, que le Zn est principalement associé aux oxyhydroxydes de fer et les smectites, puis dans les fines particules soufrées (Buatier et al. 2001). Dans un sol argileux et acide, (Manceau et al. 2004) retrouve le Zn comme élément majeur des sphalérites, des zincochromites (ZnCr_2O_4), contenu dans des phyllosilicates et lithiophorite, et adsorbé sur des ferrihydrites et des phosphates. Dans des sols carbonatés, les carbonates de calcium seraient le support de plus de la moitié de l'adsorption du Zn (Wenming et al. 2001). Néanmoins, de nombreux auteurs s'accordent à dire que la majeure partie du Zn adsorbé dans les sols contaminés l'est sur les particules les plus fines (Hargé 1997; Juillot 1998; Sobanska 1999; Ko et al. 2007). La mobilité du Zn est principalement contrôlée par les argiles et la matière organique du sol, capables de le retenir fortement à pH neutres et alcalins (Kabata-Pendias 2011). La teneur en matière organique dans la solution du sol inhibe fortement la sorption de celui-ci aux phases minérales du sol par la formation de complexes organométalliques mobiles, et ce notamment à des pH neutres (7-7.5) (Wong et al. 2007). D'autre part, la sorption de Zn sur les phases minérales est aussi influencée par la présence d'autres éléments en solution, comme l'As(V) qui augmente jusqu'à 10 fois la sorption de Zn sur la goéthite (Gräfe et al. 2004). Dans la solution du sol, le Zn est présent sous de multiples formes cationiques (Zn^{2+} , ZnCl^+ , ZnOH^+ , ZnHCO_3^+) et anioniques (ZnO_2^{2-} , $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, ZnCl_3^-) (Kabata-Pendias and Sadurki 2004).

• Dans l'atmosphère

Lors de la combustion à haute température du charbon (1200°C-1500°C), le Zn se retrouve à l'état gazeux seul ou sous forme d'oxydes. A moyenne température (700°C-1200°C), il a d'importantes interactions avec les autres éléments trace en condition oxydante et forme des chromates en conditions réductrices. A basse température (<700°C), il va former des sulfates en conditions oxydantes et des sulfures en conditions réductrices (Yan et al. 2001). Des mesures de particules émises par des usines de transformation d'acier montrent que le Zn est à moitié émis sous la forme peu soluble ZnFe_2O_4 , mais également sous forme d'autres oxydes (16%) et carbonates (23%) solubles (Sammut et al. 2006; Sammut et al. 2008).

• Toxicité

Le Zn est un élément essentiel, qui a plusieurs fonctions fondamentales dans les processus métaboliques (Prasad 1980 ; Apgar and Everell 1988). Néanmoins, il a été prouvé qu'un excès de Zn pouvait causer des dommages sur l'organisme. Ainsi, certains niveaux de Zn dans les particules <3 µm sont potentiellement toxiques et peuvent inflammer les cellules des poumons, et ce, d'autant plus que le Zn est sous forme soluble

Annexes

(Adamson et al. 2000). D'autre part, un excès de Zn engendre une déficience en cuivre pouvant se solder par de nombreux problèmes de santé (Fosmire 1990; Plum et al. 2010; Roberts).

Annexes

Annexe 8 : Rendements des matériaux de référence, blancs de filtration et limites de détection des analyses des cations au Q-ICP-MS des eaux (consommation et continuum) en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

	SLRS-4				blancs de filtration		
	moyenne	SD	valeur certifiée	rendement	moyenne	SD	limite de détection
Na	2158	335	2400 +/- 200	90%	145	91	273
Mg	1304	14	1600 +/- 100	82%	9,3	9,0	27
Al	51	1	54 +/- 4	94%	0,4	0,2	0,6
K	588	29	680 +/- 20	87%	95,7	0,2	0,5
Ca	5404	52	6200 +/- 200	87%	80	30	90
Al	50,9	0,7	54 +/- 4	94%	0,4	0,2	0,6
Ti	1,29	0,03	-	-	0,08	0,02	0,05
V	0,324	0,005	0,32 +/- 0,03	101%	0,0037	0,0007	0,0020
Cr	0,29	0,02	0,33 +/- 0,02	87%	0,022	0,007	0,022
Mn	2,96	0,02	3,37 +/- 0,18	88%	0,42	0,02	0,05
Fe	99,3	0,9	103 +/- 5	96%	1,7	0,6	1,7
Ni	0,666	0,002	0,67 +/- 0,08	99%	0,03	0,01	0,04
Cu	1,644	0,006	1,81 +/- 0,08	91%	0,20	0,09	0,28
Zn	<LD	<LD	-	-	2,8	2,2	6,7
As	0,66	0,03	0,68 +/- 0,06	98%	0,06	0,01	0,04
Rb	1,460	0,002	-	-	0,02	0,01	0,02
Sr	25,9	0,3	26,3 +/- 3,2	99%	0,3	0,3	1,0
Ag	0,0162	0,0007	-	-	0,003	0,001	0,003
Cd	0,011	0,003	0,012 +/- 0,002	89%	0,0046	0,0004	0,0012
Sn	0,04	0,02	-	-	0,030	0,003	0,010
Sb	0,237	0,002	0,23 +/- 0,04	103%	0,016	0,006	0,019
Cs	<LD	<LD	-	-	0,017	0,009	0,027
Ba	12,3	0,2	12,2 +/- 0,6	101%	0,11	0,07	0,20
La	0,277	0,002	-	-	0,0015	0,0007	0,0021
Ce	0,349	0,003	-	-	0,0005	0,0002	0,0007
Pr	0,067	0,003	-	-	0,0004	0,0001	0,0004
Nd	0,26	0,02	-	-	0,0025	0,0005	0,0015
Sm	0,0600	0,0004	-	-	0,0010	0,0006	0,0018
Eu	0,0092	0,0006	-	-	0,0005	0,0002	0,0005
Gd	0,039	0,004	-	-	0,0025	0,0004	0,0013
Tb	0,00436	0,00004	-	-	0,0003	0,0002	0,0005
Dy	0,0264	0,0003	-	-	0,0011	0,0005	0,0015
Ho	0,0043	0,0004	-	-	0,00026	0,00004	0,00011
Er	0,011	0,001	-	-	0,00204	0,00004	0,00011
Tm	0,0023	0,0001	-	-	0,0003	0,0001	0,0004
Yb	0,012	0,002	-	-	0,0010	0,0005	0,0015
Lu	0,0021	0,0003	-	-	0,0005	0,0001	0,0003
W	0,009	0,005	-	-	0,0031	0,0003	0,0010
Pb	0,0658	0,0001	0,086 +/- 0,007	77%	0,03	0,01	0,04
Th	0,007	0,002	-	-	0,0006	0,0002	0,0006
U	0,047	0,002	0,05 +/- 0,003	94%	0,004	0,003	0,009

Annexes

Annexe 9 : Valeur des blancs, limite de détection, rendement des analyses des BCR482 par HR-ICP-MS (n=5) par rapport aux valeurs certifiées (en gras), aux valeurs compilées (en italique) et aux valeurs indicatives en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ concernant les analyses de *Tillandsias capillaris*

Echantillon	BCR 482					Blancs (n=5)		
	Moyenne	Ecart-type	Valeur de référence	Incertitude	Rendement (%)	Moyenne	SD	LD
U	0,056	0,006	0,137	0,007	41%	0,000011	0,000004	0,000013
<i>Ba</i>	<i>11,8</i>	<i>1,1</i>	<i>14,9</i>	<i>2,4</i>	<i>79%</i>	<i>0,06</i>	<i>0,04</i>	<i>0,12</i>
<i>Sb</i>	<i>0,30</i>	<i>0,04</i>	<i>0,35</i>	<i>0,09</i>	<i>84%</i>	<i>0,0019</i>	<i>0,0007</i>	<i>0,0022</i>
<i>Ca</i>	<i>2272,2</i>	<i>180,4</i>	<i>2624</i>	<i>180</i>	<i>87%</i>	<i>6,2</i>	<i>2,4</i>	<i>7,3</i>
Pb	35,6	3,7	40,9	1,4	87%	0,0018	0,0004	0,0013
As	0,74	0,08	0,85	0,07	87%	0,0065	0,0011	0,0032
Sr	9,13	0,80	10,13	0,24	90%	0,025	0,014	0,043
Cd	0,52	0,05	0,56	0,02	92%	0,0005	0,0001	0,0003
Mg	534,0	35,3	578	4	92%	0,24	0,09	0,28
Cr	3,84	0,97	4,12	0,15	93%	0,0042	0,0009	0,0026
Zn	93,9	7,2	100,6	2,2	93%	0,59	0,12	0,36
Na	112,0	12,4	119	2	94%	1,2	0,7	2,1
<i>Mn</i>	<i>31,1</i>	<i>2,2</i>	<i>33</i>	<i>0,5</i>	<i>94%</i>	<i>0,0028</i>	<i>0,0004</i>	<i>0,0011</i>
Cu	6,92	0,57	7,03	0,19	98%	0,019	0,008	0,023
<i>Fe</i>	<i>810,9</i>	<i>52,9</i>	<i>804</i>	<i>160</i>	<i>101%</i>	<i>0,141</i>	<i>0,024</i>	<i>0,071</i>
<i>Co</i>	<i>0,33</i>	<i>0,02</i>	<i>0,32</i>	<i>0,03</i>	<i>104%</i>	<i>0,0005</i>	<i>0,0001</i>	<i>0,0002</i>
<i>K</i>	<i>4059,0</i>	<i>447,7</i>	<i>3900</i>	<i>224</i>	<i>104%</i>	<i>0,50</i>	<i>0,13</i>	<i>0,39</i>
<i>V</i>	<i>3,90</i>	<i>0,29</i>	<i>3,74</i>	<i>0,61</i>	<i>104%</i>	<i>0,00137</i>	<i>0,00017</i>	<i>0,00051</i>
Al	1156,9	90,6	1103	23	105%	0,525	0,054	0,162
Rb	8,18	0,69	7,12	0,39	115%	0,0032	0,0004	0,0012
<i>Sn</i>	<i>1,59</i>	<i>0,21</i>	<i>1,31</i>	<i>0,1</i>	<i>121%</i>	<i>0,0085</i>	<i>0,0011</i>	<i>0,0032</i>
Cs	0,23	0,02	0,19	0,01	121%	0,00145	0,00012	0,00037
Ni	3,33	0,76	2,47	0,07	135%	0,0364	0,0029	0,0087
Ti	78,2	7,4	34,2	1,1	229%	0,078	0,033	0,098
Th	0,200	0,021	0,047	0,006	426%	0,00013	0,00010	0,00030
Sc	0,23	0,02	-	-	-	0,00253	0,00044	0,00131
Zr	1,34	0,18	-	-	-	0,010	0,010	0,029
W	0,13	0,02	-	-	-	0,00018	0,00010	0,00029
Ag	0,040	0,009	-	-	-	0,0034	0,0002	0,0007

Annexes

Annexe 10: Valeur des blancs, limite de détection, rendement des analyses des SRM 2711a par Q-ICP-MS par rapport aux valeurs certifiées pour les fractions granulométriques de poussières et leurs lessivats en ng.g

	SRM 2711a (n=3)				Blancs fractions granulométriques		Blancs lessivats	
	Moyenne	SD	Valeur certifiée	Rendement	Moyenne	LD	Moyenne	LD
Na	12531698	915818	12000000	104%	2,0	10,4	0,6970	0,0000
Mg	9752155	1022320	10700000	91%	6,4	2,9	0,6183	0,0079
Al	62892254	7705693	67200000	94%	4,9	1,3	0,7197	0,0961
K	24759035	2119226	25300000	98%	0,6	3,0	0,8703	0,2027
Ca	25418350	1430165	24200000	105%	26,7	42,3	3,3570	0,0204
Fe	28659818	2132428	28200000	102%	1,3	1,3	0,1457	0,0105
Ti	3043311	202442	3170000	96%	0,52	0,46	0,0000	0,0000
Mn	668724	47449	675000	99%	0,034	0,017	0,0030	0,0046
Cu	142776	9255	140000	102%	0,28	0,09	0,1393	0,0554
Zn	425220	12447	414000	103%	1,5	2,3	0,1933	0,0154
As	86813	8041	107000	81%	0,18	0,18	0,0123	0,0035
Ag	2021	3158	6000	34%	0,0063	0,0105	0,0997	0,0017
Cd	53920	3762	54100	100%	0,0000	0,0017	0,0000	0,0000
Sn	4790	197	-	-	0,013	0,012	0,0023	0,8308
Sb	22476	1362	23800	94%	0,0153	0,0087	0,0107	0,2194
Ba	705018	67383	730000	97%	0,0233	0,0165	0,0077	0,9540
W	2947	363	-	-	0,0220	0,0030	0,0073	0,4708
Pb	1412253	108616	1400000	101%	0,0000	0,0445	0,0067	1,8069
U	2739	254	3010	91%	0,0000	0,0000	0,0000	0,2364

Annexes

Annexe 11: Valeur des blancs et limite de détection pour les analyses de bioaccessibilité en ng.g⁻¹

	Moyenne	SD	LD
Na	10037	3	9
Mg	44	3	9
Al	6,0	0,3	1,0
P	544	108	324
S	2616	321	963
K	4530	187	560
Ca	959	78	233
Ti	0,078	0,033	0,098
V	0,064	0,003	0,009
Cr	0,021	0,005	0,014
Mn	0,073	0,066	0,197
Fe	5,4	0,8	2,3
Ni	0,000	0,000	0,000
Cu	0,531	0,067	0,200
Zn	0,66	0,24	0,71
As	0,011	0,004	0,013
Rb	0,404	0,013	0,038
Sr	2,17	0,26	0,79
Y	0,003	0,003	0,008
Cd	0,002	0,003	0,010
Sn	0,016	0,001	0,002
Sb	0,007	0,011	0,032
Cs	0,0010	0,0000	0,0001
Ba	0,128	0,051	0,153
Tl	0,002	0,001	0,003
Pb	0,183	0,194	0,583
Th	0,0005	0,0003	0,0010
U	0,0007	0,0003	0,0009

Annexes

Annexe 12: Analyses physicochimiques des eaux de consommation

Echantillon	Latitude	Longitude	Na	Mg	K	Ca	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	U					
	WGS1984	WGS1984	mg/L				µg/L																											
D1-1	-17,9682	-67,1193	228	15	6	44	1,10	3,3	0,81	1,20	0,78	39,8	0,08	0,22	11,8	84,6	2,1	11,6	528	0,58	0,003	0,007	<LD	0,41	19,2	82	0,21	0,34	6,5					
D1-2	-17,9771	-67,1132		15	6	45	0,99	3,3	0,90	1,02	0,05	1,6	0,08	0,29	2,4	15,4	2,1	12,2	572	0,54	0,024	0,013	0,032	0,41	20,3	88	0,23	0,33	6,2					
D1-3	-17,9698	-67,1143		15	6	44	1,66	3,3	0,89	1,33	0,30	2,1	0,09	0,15	2,0	13,1	2,3	12,0	540	0,56	0,303	0,038	<LD	0,42	20,2	83	0,15	0,17	6,4					
D1-4	-17,9643	-67,1124	190	14	6	43	0,24	3,1	0,86	1,19	0,52	<LD	0,07	0,04	0,6	12,6	2,2	11,8	538	0,57	0,002	0,006	<LD	0,42	20,7	85	0,23	0,01	6,5					
D1-5	-17,9753	-67,1070		15	6	45	0,63	3,3	0,78	0,51	3,85	1,5	0,10	0,27	3,7	271,2	1,2	12,1	577	0,56	0,013	0,034	<LD	0,43	21,5	95	0,24	0,05	6,2					
D2-1	-17,9527	-67,1191	160	15	6	45	2,50	3,0	0,85	1,12	0,85	3,8	0,07	0,26	11,1	31,1	2,5	11,4	538	0,56	0,012	0,023	0,092	0,50	20,0	84	0,21	0,64	6,6					
D2-2	-17,9577	-67,1222	251	15	6	45	1,28	3,3	0,90	1,14	0,20	0,9	0,07	0,06	3,2	28,1	2,5	11,9	547	0,55	0,004	0,010	<LD	0,43	19,8	83	0,21	0,07	6,5					
D2-3	-17,9540	-67,1174		14	5	40	0,39	2,8	0,81	1,13	<LD	3,1	0,07	0,07	1,2	116,4	1,9	9,9	531	0,43	0,026	0,008	<LD	0,34	16,2	81	0,19	0,09	5,2					
D2-4	-17,9348	-67,1166	242	15	7	44	1,38	3,3	0,90	1,21	1,29	1,1	0,09	0,10	1,2	24,0	2,4	12,3	552	0,58	0,003	0,026	<LD	1,16	20,3	85	0,25	0,04	6,0					
D2-5	-17,9116	-67,1239	202	15	6	46	2,86	3,3	0,83	1,14	1,22	3,1	0,09	0,28	4,8	19,7	2,0	12,2	555	0,48	0,005	0,078	0,573	0,48	24,3	92	0,25	0,11	8,0					
D3C-1	-17,9653	-67,1037	206	15	6	46	5,10	3,5	1,03	1,55	0,51	4,6	0,09	0,42	4,6	82,2	3,1	12,3	556	0,53	0,210	0,036	<LD	0,47	20,6	85	0,18	3,16	6,4					
D3C-2	-17,9555	-67,1050	192	15	6	44	1,74	3,1	1,01	1,46	0,67	4,2	0,09	0,52	7,7	30,0	2,8	12,1	544	0,55	0,138	0,013	<LD	0,46	20,8	86	0,19	0,57	6,7					
D3C-3	-17,9483	-67,1040	250	17	7	48	1,86	3,2	0,80	0,91	1,16	3,7	0,09	6,94	21,7	292,9	1,9	11,7	644	0,49	0,033	0,023	0,018	0,52	18,4	99	0,19	0,77	6,1					
D3C-4	-17,9697	-67,0953		15	6	45	1,74	3,2	0,90	1,22	0,25	2,9	0,08	0,09	2,6	35,9	2,8	12,0	533	0,55	0,023	0,007	<LD	0,43	20,5	82	0,17	0,24	6,6					
D3C-5	-17,9482	-67,1064	226	15	6	45	2,05	3,2	0,94	1,31	0,06	4,9	0,08	0,25	6,9	17,8	2,3	11,8	558	0,52	0,017	0,006	<LD	0,40	19,4	86	0,19	0,26	6,5					
D3V-1	-17,9786	-67,0504	81	19	10	79	19,58	5,4	1,98	0,23	6,37	29,4	0,17	0,38	6,1	94,4	12,9	2,5	539	1,81	0,006	0,144	<LD	26,52	0,10	60	0,05	0,84	3,7					
D3V-2	-17,9709	-67,0464	47	19	10	79	5,84	4,0	0,76	0,08	1,11	6,7	0,21	0,29	0,9	16,2	2,8	2,5	622	0,68	0,006	0,022	0,013	49,25	0,05	100	0,02	0,22	1,1					
D3V-3	-17,9766	-67,0431	82	21	10	95	9,51	6,5	1,62	0,29	3,77	12,4	0,20	0,27	2,2	59,9	11,2	2,8	635	1,76	0,003	0,074	<LD	20,39	0,14	55	0,06	0,45	4,4					
D3V-4	-17,9821	-67,0485	91	22	11	102	10,94	7,0	1,46	0,30	3,15	15,0	0,21	0,29	8,1	239,3	10,1	3,0	691	1,63	0,002	0,064	<LD	17,97	0,13	52	0,04	0,28	4,5					
D3V-5	-17,9769	-67,0595	216	25	14	124	0,71	10,2	0,84	0,24	<LD	2,2	0,24	0,25	1,6	24,4	4,0	2,7	781	0,58	0,010	0,008	0,018	9,43	0,02	43	0,01	0,08	2,2					
D4-1	-17,9776	-67,0959	197	15	7	45	2,66	3,3	0,81	1,28	1,49	3,0	0,09	0,42	3,5	27,8	2,3	12,5	543	0,57	0,006	0,095	0,132	0,49	19,5	83	0,21	0,46	6,5					
D4-2	-17,9815	-67,0921	245	15	6	44	0,97	3,1	0,88	1,21	1,03	1,9	0,09	0,19	5,5	43,7	2,2	12,2	571	0,55	0,005	0,041	0,018	0,50	20,5	91	0,27	0,56	6,1					
D4-3	-17,9791	-67,1035	218	17	7	46	1,03	3,2	0,69	0,61	1,86	8,3	0,10	0,10	3,8	71,4	1,4	11,9	607	0,56	<LD	0,015	0,016	0,44	19,9	93	0,23	0,06	6,2					
D4-4	-17,9871	-67,1185	197	15	6	45	0,70	3,5	0,91	1,37	<LD	2,0	0,08	0,14	9,5	184,1	2,3	12,1	546	0,53	0,009	0,010	<LD	0,42	21,5	89	0,22	0,76	6,7					
D4-5	-17,9819	-67,1197	234	14	6	44	0,78	3,3	0,87	1,15	<LD	0,4	0,08	0,12	5,1	28,4	2,1	11,9	548	0,59	0,006	0,011	<LD	0,40	19,8	83	0,25	0,01	6,3					
D5-1	-17,9786	-67,1292	212	16	6	45	1,42	3,5	0,91	1,14	<LD	0,6	0,09	1,10	7,0	140,8	2,2	12,2	538	0,55	0,006	0,011	<LD	0,43	20,6	82	0,21	0,38	6,2					
D5-2	-17,9730	-67,1354	205	15	6	45	2,31	3,3	0,95	1,16	0,01	1,9	0,08	0,07	1,3	36,6	2,4	12,1	531	0,51	0,007	0,020	<LD	0,42	20,1	81	0,22	0,08	6,3					
D5-3	-17,9742	-67,1353	163	14	6	43	2,43	2,9	0,90	1,11	0,13	9,4	0,07	0,06	1,7	19,9	2,2	11,9	533	0,58	0,003	0,014	0,015	0,44	20,5	83	0,22	0,10	6,1					
D5-4	-17,9833	-67,1346		14	6	43	2,93	3,2	0,90	1,02	<LD	2,0	0,08	0,08	2,1	61,6	2,0	12,1	546	0,43	0,015	0,006	0,045	0,41	20,4	83	0,03	0,02	6,1					
D5-5	-17,9819	-67,1286	206	15	6	45	0,42	3,5	0,85	1,25	0,04	<LD	0,08	0,06	0,8	11,8	2,2	11,9	524	0,57	<LD	0,017	<LD	0,42	20,0	80	0,23	0,05	6,3					

Annexes

Annexe 12 : Analyses physicochimiques des eaux de consommation (suite)

Echantillon	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Th	pH	Conductivité	Température
	ng/L															mS/cm	°C
D1-1	3,6	1,4	<LD	1,3	26,1	7,5	2,5	<LD	0,7	0,5	<LD	0,6	2,0	1,6	7,52	1,23	23,8
D1-2	51,9	1,5	<LD	3,1	30,6	10,1	3,8	<LD	0,9	<LD	<LD	0,3	1,2	1,6	7,82	1,32	20,3
D1-3	18,9	2,8	<LD	2,8	24,1	8,9	2,1	0,5	1,7	0,6	1,8	0,7	<LD	1,6	7,63	1,31	19,7
D1-4	3,5	<LD	<LD	<LD	18,1	7,3	1,8	<LD	0,8	<LD	<LD	<LD	<LD	0,6	7,57	1,39	19,7
D1-5	1,6	0,5	<LD	<LD	30,0	10,0	1,8	<LD	1,4	<LD	<LD	<LD	<LD	0,5	7,43	1,38	24,5
D2-1	11,9	0,6	<LD	<LD	23,6	4,4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,6	7,34	n.c.	20,9
D2-2	3,2	0,9	<LD	1,3	22,8	7,4	1,8	<LD	1,5	<LD	1,0	0,2	1,4	1,7	7,86	1,22	17,1
D2-3	3,0	0,5	<LD	<LD	24,2	6,7	1,1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,5	7,84	1,29	17,2
D2-4	4,2	2,1	<LD	2,5	27,1	9,1	1,8	<LD	1,2	0,6	1,0	0,4	1,3	1,9	7,51	1,21	16,3
D2-5	1,3	0,4	<LD	<LD	28,9	8,0	1,2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,4	7,72	1,29	20,4
D3C-1	140,5	5,0	0,7	3,7	26,8	9,0	1,8	<LD	1,3	<LD	0,9	<LD	<LD	1,3	7,47	n.c.	18,1
D3C-2	151,3	3,7	<LD	2,8	23,3	8,0	1,4	<LD	0,7	0,5	<LD	<LD	1,7	0,8	7,68	n.c.	19
D3C-3	12,9	0,6	<LD	2,2	30,3	8,3	2,8	<LD	<LD	<LD	1,0	0,3	2,0	2,1	7,46	n.c.	17,5
D3C-4	21,5	1,4	<LD	3,6	23,7	8,7	1,1	0,3	2,4	0,8	1,2	0,2	1,0	1,4	7,3	n.c.	18
D3C-5	28,8	3,2	<LD	4,7	26,6	7,9	1,5	<LD	1,1	0,4	0,8	0,3	1,1	2,2	7,38	n.c.	19,1
D3V-1	19,9	38,3	5,5	25,9	22,6	7,7	10,6	1,3	3,9	0,7	2,7	<LD	2,3	2,4	7,75	0,84	18,8
D3V-2	10,6	22,9	1,6	5,3	31,6	10,0	3,4	0,4	2,5	<LD	<LD	<LD	<LD	0,5	7,39	0,7	16,2
D3V-3	10,2	15,3	1,9	11,5	18,3	5,6	3,2	0,5	3,0	0,9	1,9	0,4	0,8	4,5	7,65	1,08	17,2
D3V-4	4,7	7,1	0,8	4,2	18,5	4,1	3,8	0,5	1,6	0,6	1,4	0,3	0,9	0,5	7,66	1,17	18,5
D3V-5	2,9	2,3	0,8	7,1	11,2	3,8	3,6	0,6	2,1	0,4	1,5	0,4	1,4	1,4	7,42	1,65	18,5
D4-1	6,6	9,3	0,9	3,3	29,6	8,8	4,8	0,4	1,7	<LD	<LD	0,5	1,9	2,1	7,63	1,25	22,2
D4-2	2,3	2,6	<LD	1,5	24,1	7,8	0,8	0,4	<LD	<LD	<LD	0,2	0,9	1,0	7,81	1,26	24
D4-3	4,2	1,0	<LD	<LD	25,9	8,8	0,9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,3	7,5	1,29	21,3
D4-4	0,9	0,7	<LD	<LD	26,1	8,9	0,8	<LD	<LD	<LD	<LD	0,3	<LD	0,8	7,34	1,24	20,3
D4-5	2,5	1,3	<LD	1,5	23,3	8,4	1,6	<LD	1,1	<LD	0,7	0,5	1,7	2,6	7,59	1,26	23,6
D5-1	1,5	1,2	<LD	2,0	25,2	8,1	2,8	0,4	1,6	0,9	0,8	0,4	1,6	0,9	7,75	1,21	19,2
D5-2	1,6	1,3	<LD	2,4	24,6	8,1	2,4	<LD	1,8	0,4	<LD	0,3	0,8	1,6	7,89	1,21	16,4
D5-3	5,9	10,1	1,6	6,2	24,3	7,7	2,4	0,4	1,3	0,7	1,1	0,3	0,9	1,1	7,65	1,23	18
D5-4	2,2	1,5	<LD	1,4	24,3	7,4	1,9	0,4	1,6	0,4	<LD	0,3	<LD	1,1	7,63	1,23	20,1
D5-5	1,2	1,4	<LD	2,6	26,8	6,1	1,3	<LD	1,5	<LD	0,8	<LD	<LD	1,2	8,23	1,19	18,6

Annexes

Annexe 13 : Analyses physicochimiques des eaux du continuum Mine-Lac

Station	Date	Latitude	Longitude	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	Th	U
		WGS1984	WGS1984	mg/L																									
1	08/2007	-17,95979	-67,12113	10813	996	553	296	1408	0,5	0,3	20	2643	0,8	1,0	41	122	44	2	20	2	3	0,2	4	16	0,04	0,005	52	0,02	0,008
1	09/2007	-17,95979	-67,12113	17336	557	1321	165	909	1,2	0,7	24	4484	1,2	1,9	53	129	66	2	15	2	3	0,4	2	13	0,02	0,007	29	0,06	0,03
1	11/2007	-17,95979	-67,12113	14293	657	1307	240	1076	0,7	0,7	20	3726	1,2	1,7	52	152	59	2	15	2	4	0,5	3	16	0,02	0,009	19	0,04	0,02
1	12/2007	-17,95979	-67,12113	14827	637	951	266	1185	0,4	0,5	20	3087	1,0	1,3	51	123	53	2	17	2	3	0,4	6	15	0,05	0,008	45	0,03	0,01
1	01/2008	-17,95979	-67,12113	12568	750	765	295	1249	0,4	0,4	24	4181	1,3	1,4	95	152	73	2	18	3	4	0,6	9	14	0,005	0,01	63	0,03	0,009
1	02/2008	-17,95979	-67,12113	7674	623	1049	240	885	0,5	0,6	23	5029	1,7	1,8	135	188	79	2	11	3	6	0,6	10	15	0,001	0,01	39	0,03	0,01
1	03/2008	-17,95979	-67,12113	12877	656	1458	321	987	0,5	0,7	18	3419	1,2	1,5	50	175	58	3	17	2	4	0,7	6	22	0,08	0,006	25	0,04	0,02
1	04/2008	-17,95979	-67,12113	15376	777	1672	401	1045	0,6	0,7	18	3560	1,3	1,6	55	183	62	4	21	1	5	2	7	26	0,08	0,01	27	0,04	0,02
1	05/2008	-17,95979	-67,12113	9852	688	1304	305	1012	0,5	0,7	23	4166	1,5	1,9	111	186	65	3	13	3	5	0,4	7	17	0,05	0,007	42	0,03	0,01
1	06/2008	-17,95979	-67,12113	12438	765	984	331	1197	0,4	0,6	25	4368	1,6	1,8	152	205	72	3	13	3	6	0,3	10	17	0,001	0,006	51	0,02	0,009
1	07/2008	-17,95979	-67,12113	13325	950	942	425	1513	0,4	0,5	26	4118	1,5	1,6	135	202	70	3	18	4	6	0,2	9	17	0,02	0,003	82	0,01	0,007
1	08/2008	-17,95979	-67,12113	13402	865	722	388	1612	0,3	0,4	24	3684	1,4	1,6	120	187	64	3	18	5	6	0,1	8	16	0,03	0,003	97	0,01	0,007
2	08/2007	-17,94216	-67,11024	10029	503	420	210	1039	0,3	0,2	17	1495	0,4	0,6	23	81	22	1	13	1	2	0,05	1	8	0,05	0,002	29	0,008	0,007
2	09/2007	-17,94216	-67,11024	13623	328	830	115	562	0,8	0,5	23	3007	0,8	1,3	35	103	45	1	10	1	3	0,2	1	8	0,04	0,004	16	0,05	0,02
2	11/2007	-17,94216	-67,11024	1349	78	192	43	306	0,1	0,1	8,2	428	0,2	0,3	6	49	4	0,2	2	0,04	1	0,004	0,10	0,8	0,11	0,001	1	0,01	0,007
2	01/2008	-17,94216	-67,11024	6841	490	1110	210	813	0,6	0,5	17	2946	0,8	1,1	29	113	46	2	11	1	3	0,4	2	11	0,08	0,005	13	0,04	0,02
2	02/2008	-17,94216	-67,11024	6490	352	654	177	631	0,3	0,3	19	1652	0,6	0,8	20	100	26	1	9	0,4	3	0,2	2	10	0,08	0,004	11	0,02	0,01
2	03/2008	-17,94216	-67,11024	5592	391	827	191	644	0,3	0,4	16	1820	0,7	0,8	27	105	29	2	9	1	2	0,2	2	10	0,06	0,005	12	0,02	0,01
2	04/2008	-17,94216	-67,11024	948	57	23	47	142	0,03	0,005	8,1	101	0,1	0,1	2	28	0,4	0,2	2	0,002	0,7	0,000	0,06	1	0,10	0,0001	0,2	0,00004	0,003
2	05/2008	-17,94216	-67,11024	3876	483	1178	215	710	0,4	0,5	22	2862	1,1	1,4	63	130	41	2	8	1	4	0,2	3	10	0,007	0,005	18	0,02	0,01
2	06/2008	-17,94216	-67,11024	7547	420	624	213	719	0,2	0,3	14	1672	0,6	0,8	35	96	29	2	10	1	2	0,2	3	11	0,07	0,002	19	0,01	0,009
2	07/2008	-17,94216	-67,11024	5479	571	658	261	980	0,3	0,3	18	2252	0,8	0,9	64	115	36	2	10	1	3	0,1	4	10	0,004	0,002	21	0,009	0,008
2	08/2008	-17,94216	-67,11024	9177	736	815	354	1248	0,3	0,4	22	2738	1,0	1,2	75	141	46	3	16	3	4	0,1	5	16	0,05	0,003	58	0,01	0,010
3	02/2008	-17,93956	-67,10365	8785	472	0,04	158	707	0,09	0,002	8,3	51	0,04	0,1	0,2	6	0,4	0,1	14	0,0001	0,2	0,0007	0,02	0,6	0,04	0,0003	0,002	0,000	0,01
3	03/2008	-17,93956	-67,10365	4693	360	522	148	661	0,2	0,2	23	1081	0,5	0,6	19	76	14	0,8	9	0,3	2	0,1	0,8	5	0,07	0,002	6	0,01	0,02
3	04/2008	-17,93956	-67,10365	6513	356	0,5	130	528	0,07	0,003	8,1	61	0,1	0,1	0,5	9	0,2	0,2	11	0,0003	0,2	0,0007	0,04	0,8	0,10	0,0000	0,009	0,000	0,004
3	05/2008	-17,93956	-67,10365	4730	553	906	227	850	0,4	0,4	22	2448	0,9	1,1	55	118	38	2	11	1	3	0,2	3	10	0,05	0,004	20	0,02	0,02
3	07/2008	-17,93956	-67,10365	5514	575	571	241	962	0,3	0,3	21	2185	0,8	0,9	64	121	39	2	11	2	4	0,1	3	9	0,001	0,003	26	0,01	0,01

Annexes

Annexe 13 : Analyses physicochimiques des eaux du continuum Mine-Lac (suite)

Station	Date	Latitude	Longitude	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	W	Pb	Th	U
		WGS1984	WGS1984	mg/L																									
4	08/2007	-17,99455	-67,09604	9508	506	284	206	931	0,2	0,4	14	1023	0,3	0,4	17	53	11	0,9	12	0,6	1	0,02	0,6	6	0,06	0,001	17	0,006	0,01
4	09/2007	-17,99455	-67,09604	9534	206	111	104	422	0,1	0,06	11	338	0,1	0,2	5	21	1	0,3	8	0,03	0,5	0,002	0,03	2	0,07	0,0003	3	0,003	0,01
4	11/2007	-17,99455	-67,09604	1167	41	58	31	234	0,04	0,03	6,1	124	0,1	0,2	2	25	0,2	0,10	2	0,006	0,6	0,0007	0,02	0,5	0,10	0,0001	1	0,002	0,003
4	12/2007	-17,99455	-67,09604	1214	38	0,03	44	135	0,02	0,002	1,4	0,08	0,007	0,009	0,02	0,2	0,03	0,04	1	0,0002	0,0003	0,0005	0,006	0,07	0,04	0,007	0,002	0,00001	0,007
4	01/2008	-17,99455	-67,09604	4296	177	70	82	460	0,07	0,03	10	295	0,1	0,2	2	9	0,2	0,2	6	0,004	0,2	0,0008	0,003	0,6	0,12	0,0003	0,4	0,002	0,006
4	02/2008	-17,99455	-67,09604	4788	196	28	96	439	0,06	0,005	8,2	171	0,1	0,1	1	8	0,10	0,2	7	0,006	0,2	0,0007	0,008	0,9	0,09	0,0001	0,4	0,00003	0,003
4	03/2008	-17,99455	-67,09604	5827	251	103	115	505	0,09	0,02	11	356	0,2	0,2	8	20	0,1	0,3	8	0,03	0,5	0,0006	0,007	2	0,08	0,0001	2	0,0004	0,01
4	04/2008	-17,99455	-67,09604	5430	201	65	115	512	0,09	0,01	18	123	0,1	0,2	2	12	0,04	0,3	6	0,008	0,3	0,0007	0,003	2	0,07	0,0001	1	0,0005	0,004
4	05/2008	-17,99455	-67,09604	3664	247	253	128	472	0,1	0,1	11	697	0,3	0,4	16	38	3	0,5	6	0,06	1,0	0,0038	0,3	3	0,08	0,0003	5	0,003	0,009
4	06/2008	-17,99455	-67,09604	3508	163	6	113	387	0,07	0,003	11	292	0,2	0,2	0,9	14	0,06	0,3	4	0,0002	0,2	0,0006	0,009	1	0,08	0,0001	0,02	0,00003	0,0012
4	07/2008	-17,99455	-67,09604	5750	435	355	217	790	0,2	0,08	19	1130	0,5	0,6	23	61	0,2	0,8	10	0,1	2	0,0007	0,07	4	0,10	0,0001	6	0,0004	0,01
5	08/2007	-18,02562	-67,09227	5231	294	82	102	436	0,1	0,06	7,2	387	0,1	0,2	0,1	19	0,1	0,4	7	0,001	0,3	0,0007	0,01	3	0,14	0,0001	1	0,0001	0,006
5	09/2007	-18,02562	-67,09227	6039	80	0,009	67	175	0,05	0,001	2,8	25	0,03	0,04	0,05	1	0,01	0,1	3	0,0002	0,0002	0,0008	0,01	0,7	0,03	0,001	0,001	0,00001	0,004
5	11/2007	-18,02562	-67,09227	777	24	0,014	34	123	0,02	0,002	1,6	14	0,03	0,03	0,01	3	0,02	0,03	1	0,0001	0,01	0,0009	0,007	0,06	0,06	0,001	0,001	0,00003	0,0009
5	12/2007	-18,02562	-67,09227	1285	36	0,039	42	109	0,02	0,002	0,7	0,14	0,002	0,005	0,02	0,2	0,06	0,03	1	0,0001	0,0002	0,0008	0,007	0,03	0,04	0,007	0,001	0,00002	0,010
5	01/2008	-18,02562	-67,09227	2516	91	0,015	61	215	0,04	0,002	3,3	73	0,04	0,1	0,03	2	0,01	0,07	3	0,0001	0,008	0,0006	0,005	0,2	0,08	0,0004	0,001	0,00002	0,004
5	02/2008	-18,02562	-67,09227	487	5	0,08	20	23	0,007	0,002	0,02	0,04	0,001	0,002	0,01	0,09	0,08	0,008	0	0,00004	0,0001	0,0007	0,03	0,004	0,04	0,008	0,001	0,00001	0,004
5	03/2008	-18,02562	-67,09227	1491	66	0,008	57	137	0,02	0,002	1,8	32	0,02	0,03	0,02	0,8	0,004	0,07	2	0,0002	0,001	0,0007	0,004	0,3	0,04	0,003	0,001	0,00002	0,006
5	04/2008	-18,02562	-67,09227	2517	61	0,4	60	101	0,03	0,003	0,7	2,0	0,004	0,01	0,05	0,2	0	0,05	2	0,0002	0,002	0,0005	0,02	0,1	0,05	0,004	0,006	0,00001	0,02
5	05/2008	-18,02562	-67,09227	3441	185	169	103	350	0,09	0,04	7,9	460	0,2	0,3	10	27	0,2	0,4	5	0,01	0,7	0,0006	0,04	2	0,09	0,0000	3	0,00062	0,01
5	06/2008	-18,02562	-67,09227	2653	52	0,4	56	68	0,03	0,002	0,12	0,04	0,002	0,01	0,05	0,2	0,2	0,03	2	0,0001	0,0003	0,0007	0,02	0,06	0,03	0,005	0,002	0,00001	0,02
5	07/2008	-18,02562	-67,09227	1276	43	0,03	43	76	0,02	0,003	0,7	0,04	0,01	0,02	0,03	0,7	0,003	0,05	1	0,0001	0,010	0,0006	0,007	0,2	0,02	0,001	0,002	0,00000	0,006
5	08/2008	-18,02562	-67,09227	2163	42	0,2	45	63	0,02	0,003	0,1	0,04	0,001	0,004	0,04	0,1	0,2	0,02	1	0,0004	0,001	0,0008	0,02	0,03	0,03	0,005	0,002	0,00001	0,02

Annexes

Annexe 13: Analyses physicochimiques des eaux du continuum Mine-Lac (suite)

Station	Date	pH	Cond	SO4	Cl	NO3	NO2	PO4	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			mS/cm	mg/L					µg/L														
1	08/2007	1,54	86	9790	33921	668	3,2	85	12	34	6,0	34	16	5,7	10	3,4	19	3,8	9,7	1,2	6,9	0,93	
1	09/2007	1,48	135	19845	27476	1596	16	161	66	191	28	140	44	13	28	7,3	42	6,5	19	2,5	14	1,9	
1	11/2007	1,62	133	17452	29992	821	13	166	38	103	17	89	31	11	22	6,7	39	6,7	18	2,1	13	1,8	
1	12/2007	1,54	128	13045	29311	488	7,7	113	13	40	7,5	42	19	6,9	15	4,2	26	5,3	12	1,6	8,8	1,2	
1	01/2008	1,38	126	13259	31356	433	5,5	119	11	33	6,2	33	16	7,9	11	3,1	18	3,2	8,5	1,3	7,2	1,0	
1	02/2008	1,27	123	18090	28357	596	6,7	160	14	46	8,3	50	22	10	17	5,1	27	5,1	13	1,4	9,1	1,3	
1	03/2008	1,16	155	17382	29032	219	6,4	134	17	52	9,8	60	25	10	22	7,4	44	8,1	18	1,9	13	1,7	
1	04/2008	1,39	150	17966	32745	519	10	171	15	50	10	59	29	10	24	7,7	48	9,1	21	2,4	13	1,6	
1	05/2008	1,32	151	17629	30044	471	11	128	13	47	8,4	53	23	10,0	18	5,4	32	5,4	16	1,7	10	1,4	
1	06/2008	1,27	158	14921	35810	329	5,6	137	10	36	7,1	46	19	8,7	14	4,0	23	4,4	11	1,7	8,4	1,1	
1	07/2008	1,21	84	12485	37483	212	4,8	95	8,3	29	4,8	30	16	6,0	11	3,0	20	3,2	8,6	1,0	6,3	0,89	
1	08/2008	1,25	79	11604	37817	199	4,1	88	8,2	27	4,6	27	12	6,3	8,4	2,5	15	2,7	6,5	0,95	4,8	0,83	
2	08/2007	1,98	55	5207,5	20692	85	3,40	57	11	36	5,5	27	10	3,7	7,1	2,0	12	2,2	6,1	0,80	3,9	0,44	
2	09/2007	1,7	92	14261	18996	283	17	157	57	171	25	124	35	11	22	6,7	31	6,1	15	1,9	12	1,5	
2	11/2007	2,82	16	2518,4	2181	28	0,43	12	25	75	10	49	14	3,7	7,9	2,1	11	1,9	5,3	0,64	4,0	0,48	
2	01/2008	1,62	85	14477	19427	610	7,2	137	32	101	16	82	27	9,5	19	6,3	34	6,2	16	1,9	10	1,3	
2	02/2008	1,93	65	8444	15529	376	6,8	103	20	71	12	59	20	6,5	15	4,6	25	5,0	12	1,4	8,2	0,97	
2	03/2008	1,66	83	9670	16879	396	3,3	101	18	59	9,4	51	19	6,6	14	4,8	28	5,0	12	1,4	8,2	1,1	
2	04/2008	4,63	10	1061,7	1620	18,99	0,9	1,6	4,4	16	2,2	10	3,0	0,87	2,2	0,53	3,3	0,55	1,5	0,18	1,1	0,11	
2	05/2008	1,6	98	13308	18582	393	7,5	110	14	53	9,3	54	22	8,0	15	5,1	29	5,2	14	1,7	9,0	1,1	
2	06/2008	1,8	81	7867,9	17336	270	4,3	98	8,5	30	5,2	30	13	4,8	9,6	3,2	17	3,4	8,5	1,2	5,4	0,74	
2	07/2008	1,69	50	7456,4	20080	232	3,2	68	7,9	28	4,6	26	11	4,8	8,2	2,5	14	2,7	6,9	0,85	4,7	0,66	
2	08/2008	1,37	74	10905	32630	357	4,2	85	11	37	6,5	37	15	6,1	11	3,0	17	3,2	8,5	1,1	5,8	0,98	
3	02/2008	6,53	41	2522,5	11590	26	0,41	0,36	0,21	0,23	0,018	0,11	0,043	0,015	0,015	0,0057	0,054	0,016	0,0059	0,011	0,0056	0,012	
3	03/2008	2,6	58	5925,6	12153	34	1,73	54	22	68	9,8	48	16	5,1	10	3,3	18	3,3	8,4	0,99	5,3	0,72	
3	04/2008	5,9	38	2098,6	8688,8	24	0,39	0,2	0,74	1,8	0,20	0,60	0,18	0,064	0,20	0,060	0,31	0,054	0,12	0,023	0,057	0,011	
3	05/2008	1,74	99	6715,7	12813	184	4,07	62	14	48	8,1	47	18	7,0	13	4,4	25	4,5	11	1,4	7,8	0,97	
3	07/2008	1,71	59	8797,9	22088	253	1,22	96	11	39	6,4	35	12	5,3	9,0	3,0	17	3,0	8,2	1,0	5,7	0,84	

Annexes

Annexe 13: Analyses physicochimiques des eaux du continuum Mine-Lac (suite)

Station	Date	pH	Cond	SO4	Cl	NO3	NO2	PO4	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			mS/cm	mg/L					µg/L														
4	08/2007	2,36	66	4285,8	18317	56	2,56	37	9,5	28	4,3	21	7,5	2,4	5,1	1,6	8,7	1,6	4,3	0,46	3,0	0,41	
4	09/2007	2,88	38	2981,3	10855	47	0,39	3,7	10	29	3,9	18	5,3	1,7	3,8	1,0	5,8	1,1	2,8	0,37	2,0	0,27	
4	11/2007	3,28	10	1283,9	1670,0	49	0,18	3,3	14	39	5,0	23	6,2	1,7	3,9	1,1	6,0	1,0	2,6	0,36	2,0	0,26	
4	12/2007	7,85	7	613,1	1397,4	6	0,11	5,1	0,012	0,017	0,0041	0,070	0,030	0,023	0,012	0,0080	<L.D	0,012	0,012	0,0080	<L.D	0,0061	
4	01/2008	3,42	21	2160,4	5453,1	9	0,18	2,7	13	34	4,5	20	5,5	1,6	3,4	1,00	5,0	0,89	2,2	0,28	1,6	0,24	
4	02/2008	4,43	27	1551,4	7224,2	24	0,34	0,03	4,5	12	1,6	7,2	2,1	0,75	1,5	0,44	2,2	0,44	1,1	0,13	0,75	0,094	
4	03/2008	3,7	43	3004,0	9553	30	0,26	0,02	9,1	25	3,5	17	4,9	1,9	3,6	1,1	6,0	1,0	2,7	0,34	1,8	0,25	
4	04/2008	3,52	34	2785,9	7844	23	0,10	0,10	11	28	3,7	16	4,8	1,3	3,2	0,92	4,5	0,96	2,5	0,27	1,5	0,23	
4	05/2008	2,88	36	3744,7	7703	30	0,31	5,8	9,7	29	4,2	22	7,5	2,5	5,2	1,4	8,2	1,5	3,8	0,43	2,7	0,30	
4	06/2008	4,9	27	2263,2	5288	23	0,01	0,46	3,6	9,1	1,2	5,1	1,3	0,44	1,1	0,31	1,9	0,35	0,83	0,094	0,56	0,065	
4	07/2008	3,98	24	5390,7	13152	55	0,02	0,83	19	58	8,0	39	12	4,2	8,7	2,6	14	2,5	6,8	0,81	4,6	0,66	
5	08/2007	4,66	28	2322,9	11533	40	0,56	4,1	4,5	11	1,5	6,7	2,4	0,78	1,9	0,51	3,0	0,58	1,6	0,19	1,1	0,19	
5	09/2007	6,81	18	1283,9	4274,0	26	0,92	3,7	0,041	0,022	0,019	0,082	0,030	0,039	0,037	0,022	0,066	0,023	0,025	0,014	0,057	0,013	
5	11/2007	6,38	6	600,8	818,0	27	1,02	3,0	0,026	0,020	0,0083	0,059	0,015	0,015	0,017	0,014	0,017	0,0063	0,0064	0,0082	0,032	<L.D	
5	12/2007	7,66	7	633,7	1329,2	69	0,02	17	0,046	0,034	0,010	0,082	0,022	0,050	0,028	0,015	0,026	0,015	0,039	0,023	0,026	0,015	
5	01/2008	6,51	13	1296,2	2931,1	9	0,86	3,0	0,028	0,030	0,010	0,012	0,030	0,015	0,0041	0,0040	0,0083	0,0083	0,013	0,0020	0,0060	0,0041	
5	02/2008	8,79	2	650,2	630,1	3	0,45	0,19	0,031	0,0074	0,017	0,046	0,037	0,011	0,040	0,0077	0,0079	0,0060	0,012	0,0019	0,029	0,0059	
5	03/2008	6,93	12	847,7	2430,6	20	0,47	0,03	0,047	0,015	0,022	0,045	0,064	0,044	0,015	0,016	0,032	0,026	0,036	0,023	0,053	0,018	
5	04/2008	8,6	14	1098,7	2903,2	12	1,45	5,0	0,23	0,094	0,013	0,083	0,060	0,015	0,032	0,011	0,023	0,013	0,012	0,0037	0,011	0,0019	
5	05/2008	3,81	29	3049,2	6616,5	34	0,21	0,28	7,3	22	3,1	15	5,4	1,9	3,8	1,1	6,6	1,1	3,0	0,34	2,1	0,27	
5	06/2008	9,08	17	1078,1	2777,7	20	0,21	2,6	0,0048	0,023	0,010	0,023	0,029	0,030	0,024	0,0020	0,0080	0,0060	0,012	0,012	0,0057	0,0098	
5	07/2008	7,35	10	1123,4	2727,5	18	0,21	0,10	0,0025	0,0026	0	0,048	0,015	0,0076	0,012	<L.D	0,0078	0,012	0,018	0,0019	0,0057	0,0076	
5	08/2008	9,34	9	962,9	2510,0	13	0,21	1,9	0,09	0,05	0,08	0,34	0,17	0,16	0,11	0,075	0,065	0,096	0,096	0,037	0,12	0,050	

Annexes

Annexe 15: Concentrations élémentaires dans les sols

echantillon	lat	long	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Ti	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Pb	U
Unité	WGS1984	WGS1984	%	%	%	%	%	%	%	%	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
U1s	-17,9308	-67,1179	1,47	0,88	7,1	30,5	2,5	1,26	3,9	0,44	11,7	92	45	572	12	25	26	88	70	261	0,25	0,22	2,8	3,8	24	489	26	2,6
U1p	-17,9308	-67,1179	1,18	0,58	7,3	33,8	2,0	0,95	3,4	0,38	8,7	78	37	355	11	20	23	78	64	227	0,22	0,17	2,5	3,0	20	444	25	2,3
U2s	-17,9427	-67,1109	1,06	0,19	5,2	34,8	2,1	0,76	3,2	0,25	3,8	45	23	221	5	11	46	132	138	139	5,89	0,87	35	115	23	498	451	2,1
U2p	-17,9427	-67,1109	0,63	0,15	4,0	38,2	1,4	0,27	2,6	0,18	3,3	37	18	257	6,9	14	15	56	15	87	0,15	0,16	1,9	2,5	8	307	18	1,6
U3s	-17,9465	-67,1200	1,00	0,16	4,5	36,5	2,0	0,36	3,2	0,24	3,4	42	18	105	3,8	8	37	71	200	128	4,90	0,18	26	110	28	453	477	1,9
U3i	-17,9465	-67,1200	0,94	0,30	3,9	36,0	1,8	0,41	2,8	0,24	5,3	46	20	209	8,1	13	16	66	19	116	0,17	0,09	2,2	3,8	9	392	20	1,8
U3p	-17,9465	-67,1200	0,70	0,26	3,6	39,1	1,6	0,31	2,7	0,21	4,7	41	20	173	6,5	13	15	60	18	89	0,11	0,08	1,8	3,7	8	307	17	1,5
U4s	-17,9522	-67,1233	0,94	0,76	9,1	22,2	2,8	0,93	3,7	0,45	11,9	108	59	545	12	26	29	97	26	145	0,31	0,28	4,3	2,6	28	555	29	2,5
U4i	-17,9522	-67,1233	1,13	0,53	8,0	25,4	2,6	0,70	3,5	0,39	8,5	87	44	477	11	21	24	87	27	144	0,25	0,20	3,7	2,7	20	528	29	2,4
U4p	-17,9522	-67,1233	1,03	0,58	8,4	32,0	2,4	0,62	4,0	0,36	8,9	88	43	470	12	23	27	90	25	145	0,22	0,19	4,4	3,2	20	509	29	2,1
U5s	-17,9557	-67,1229	0,93	0,28	4,2	37,5	1,7	1,01	2,1	0,20	4,2	37	18	173	5,5	11	14	119	25	156	0,52	1,76	6,6	10	8	396	65	1,7
U5p	-17,9557	-67,1229	1,12	0,32	4,6	36,6	2,1	0,76	2,2	0,23	5,0	42	18	161	6,3	12	15	74	25	158	0,30	0,54	5,0	7,1	10	481	37	2,0
S1s	-17,9951	-67,1195	0,65	0,35	5,8	29,5	1,9	0,41	4,5	0,40	7,3	90	50	500	14	30	31	90	26	97	0,18	0,13	3,0	7,0	11	344	23	2,0
S1p	-17,9951	-67,1195	1,44	2,39	8,3	20,8	3,5	2,92	4,4	0,35	14,2	107	61	852	15	31	41	128	28	358	0,57	1,10	4,8	5,8	127	634	34	2,7
S2s	-17,9961	-67,0958	2,07	1,38	7,7	22,4	3,1	0,64	3,4	0,36	10,4	87	50	858	13	23	29	106	21	215	1,09	0,55	2,1	14	116	845	48	2,4
S2p	-17,9961	-67,0958	1,64	1,76	8,8	26,4	3,4	0,89	4,4	0,35	13,1	97	58	717	14	27	27	109	17	224	0,57	0,24	4,3	5,8	135	650	27	2,3
A1s	-17,8080	-66,9707	0,90	0,48	6,0	27,8	2,0	0,63	3,6	0,41	7,9	85	48	511	12	27	30	85	26	136	0,32	0,21	3,9	11	14	441	27	2,1
A1i	-17,8080	-66,9707	0,98	0,43	7,1	27,5	2,2	0,48	4,0	0,45	8,0	94	52	569	13	28	29	83	26	108	0,29	0,22	3,5	8,2	13	390	27	2,2
A1p	-17,8080	-66,9707	0,71	0,42	10,4	25,3	2,6	0,28	4,5	0,49	6,3	117	71	610	16	35	32	88	25	65	0,25	0,15	4,2	4,6	11	416	24	2,4
A2s	-17,8107	-66,9723	1,07	0,85	8,5	28,0	2,8	0,77	4,2	0,46	9,9	106	62	751	14	30	30	90	21	129	0,23	0,17	4,0	6,5	20	446	22	2,5
A2i	-17,8107	-66,9723	1,14	1,13	8,7	27,3	3,3	0,79	4,2	0,50	11,9	118	65	797	15	31	30	98	21	137	0,25	0,21	4,3	5,6	26	491	23	2,4
A2p	-17,8107	-66,9723	0,87	1,15	9,7	20,6	3,4	1,18	4,5	0,49	12,3	141	81	692	18	36	34	101	25	113	0,21	0,23	4,2	5,0	30	420	23	2,4
A3s	-17,9655	-67,0464	1,13	0,44	6,9	28,4	2,4	0,56	3,4	0,47	8,1	91	48	683	13	24	42	90	42	138	0,83	0,61	4,1	18	14	448	63	2,5
A3p	-17,9655	-67,0464	1,05	0,45	7,7	31,1	2,4	0,58	3,8	0,45	8,3	88	47	665	13	23	42	88	39	151	0,93	0,45	3,3	20	16	511	69	2,5
Ms	-17,9600	-67,1232	0,52	0,57	8,0	25,8	3,6	2,59	3,5	0,35	8,9	73	33	567	6	17	39	219	94	292	5,91	3,32	29	81	33	1389	452	2,7
Mi1	-17,9600	-67,1232	0,48	0,69	10,5	25,0	2,9	1,06	5,3	0,33	9,1	96	43	749	8	24	41	226	71	166	4,86	1,44	14	53	46	951	351	2,5
Mi2	-17,9600	-67,1232	0,26	0,84	12,2	20,0	2,7	0,75	6,0	0,32	10,9	116	54	538	10	28	41	188	60	108	1,30	0,60	6,8	8,5	53	699	155	2,0
Mp	-17,9600	-67,1232	0,26	0,74	8,7	15,7	2,3	9,79	4,0	0,21	9,7	75	29	228	3,5	13	19	172	34	282	1,01	0,68	7,4	6,4	70	1781	198	2,5

Annexes

Annexe 16: principaux paramètres physico-chimiques des sols

Ech	Profondeur	Humidité	argiles	limons fins	limons grossiers	sables fins	sables grossiers	pH H2O	pH KCl	S total	N total	C total	C/N	Ca échangeable	Mg échangeable	Na échangeable	K échangeable	CEC (meq%)
	cm	%	%	%	%	%	%			%	%	%		meq/100 g	meq/100 g	meq/100 g	meq/100 g	meq/100 g
U1s	0-25		24,92	12,56	39,86	22,45	0,21	8,57	7,63	0,027	0,04	0,12	3	20,60	1,86	4,67	0,60	13,90
U1p	25-50		22,77	11,49	40,21	25,54	0,00	8,50	7,62	0,053	0,03	0,08	2	17,27	2,13	4,64	0,53	25,53
U2s	0-40		7,54	4,03	6,20	54,44	27,79	7,87	7,78	0,311	0,06	0,31	5	21,71	1,46	4,20	0,95	37,06
U2p	40-50		6,51	2,20	2,80	72,87	15,62	6,57	6,19	0,012	0,02	0,17	7	4,94	0,71	2,65	0,87	20,78
U3s	0-60		5,91	3,56	4,58	62,12	23,83	8,89	7,75	0,291	0,01	0,11	12	6,18	0,86	0,10	0,26	
U3i	60-70		3,32	1,51	2,11	57,70	35,35	8,92	7,59	0,011	0,01	0,06	7	4,90	0,52	0,06	0,17	
U3p	>70		5,89	1,52	2,03	69,64	20,91	8,92	7,66	0,010	0,01	0,06	8	5,78	0,52	0,07	0,24	
U4s	0-20		38,92	36,71	15,08	6,65	2,64	8,12	7,41	0,056	0,11	0,64	6	34,10	4,25	10,37	0,61	
U4i	20-40		26,41	16,58	20,27	19,65	17,09	8,19	7,56	0,031	0,06	0,36	6	20,92	2,99	7,59	0,53	
U4p	>40		31,89	14,34	16,92	26,01	10,84	8,19	7,50	0,042	0,05	0,12	2	18,66	2,64	9,72	0,58	
U5s	0-10	0,7	6,56	3,74	8,54	68,00	13,28	8,39	7,64		0,03	0,47	16	16,17	0,73	0,11	0,50	4,36
U5p	>10	0,8	4,55	3,08	5,64	61,13	25,13	8,78	7,95	0,016	0,02	0,18	9	13,02	0,46	0,12	0,21	4,25
S1s	0-10		9,61	10,84	20,65	41,62	17,28	8,18	7,68	0,039	0,08	0,50	6	11,09	7,85	56,35	4,03	
S1p	>10		58,65	20,67	9,14	9,14	2,39	8,61	7,94	0,097	0,09	0,62	7	19,42	9,71	59,20	3,81	
S2s	0-10	3,9	49,81	17,40	13,98	16,36	3,29	8,95	8,27	0,040	0,10	0,77	8	8,36	1,83	54,13	2,56	19,33
S2p	>10	4,8	59,36	14,71	6,84	15,17	4,99	9,38	8,32	0,099	0,07	0,55	8	15,96	1,99	37,36	2,64	21,33
A1s	0-20		17,08	17,81	22,26	36,75	6,11	8,08	7,59	0,051	0,13	1,02	8	14,58	6,84	1,08	1,52	
A1i	20-35		17,96	24,18	23,98	29,29	4,59	8,44	7,36	0,029	0,08	0,51	6	8,99	5,08	0,66	1,05	
A1p	>35		31,13	49,84	14,89	3,83	0,31	8,36	7,21	0,035	0,13	0,67	5	12,96	7,32	1,12	1,07	
A2s	0-15		26,39	30,02	18,80	19,12	5,66	8,12	7,65	0,102	0,17	1,44	8	25,45	11,20	9,05	3,13	
A2i	15-35		28,81	34,28	17,46	16,09	3,36	8,40	7,69	0,058	0,17	1,19	7	17,17	7,94	4,51	2,16	
A2p	>35		51,67	37,63	7,25	2,76	0,69	8,12	7,48	0,589	0,15	1,21	8	67,81	14,38	8,75	2,17	
A3s	0-10	1,5	18,83	32,06	30,04	17,56	2,57	7,03	6,15	0,030	0,08	0,86	11	8,05	1,65	0,13	0,88	9,19
A3p	>10	1,6	18,33	30,15	32,27	18,12	2,23	6,99	6,07	0,033	0,07	0,74	11	7,77	1,62	0,20	0,54	9,21
Ms	0-10	2,7	32,41	7,72	10,40	16,03	33,22	8,26	7,36	0,364	0,12	1,29	11	32,95	1,36	0,14	0,95	
Mi1	10-20	5,0	56,85	5,26	6,24	10,56	20,65	8,49	7,22	0,161	0,10	0,89	9	41,99	3,05	0,30	0,78	
Mi2	20-55	7,2	79,13	4,14	1,41	3,88	11,55	8,33	7,04	0,076	0,10	0,78	8	46,32	6,44	0,45	0,99	
Mp	>55	4,6	62,41	6,97	2,28	6,39	21,99	8,46	7,45	0,131	0,09	3,30	37	38,91	5,17	0,58	0,52	

Annexes

Annexe 17: Concentrations élémentaires et masse relative de chaque fraction séparée sur les poussières G1, G2, G3, G4 et G5 (A :<2 µm, LF : 2-20 µm, LG : 20-50 µm, SF : 50-200 µm, SG : 200-2000 µm)

échantillon	fraction	echantillon	masse de poussières	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Ti	Mn	Cu	Zn	As	Cd	Sn	Sb	Pb	Ba	W	U
unités				%	%	%	%	%	%	%	%	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
G1A	A	G1	185	0,32	0,77	8,44	2,94	0,60	7,08	0,31	0,05	1570	3640	1060	66,3	1173	7863	39503	694	13,1	3,56
G1LF	LF	G1	179	0,99	0,67	7,89	2,63	0,72	7,37	0,51	0,04	1064	3811	866	35,7	1231	7848	24749	932	15,0	3,72
G1LG	LG	G1	125	1,45	0,42	5,60	1,70	1,08	4,84	0,44	0,03	397	2001	496	14,7	1126	4683	12302	760	12,5	3,04
G1SF	SF	G1	400	1,17	0,22	4,42	1,43	1,01	2,10	0,19	0,02	185	678	182	6,5	212	1666	5297	469	3,3	1,85
G1SG	SG	G1	271	1,20	0,31	5,34	2,57	1,06	3,49	0,26	0,04	332	770	306	14,8	184	2121	10291	621	3,9	3,09
G1BULK	Total	G1	1190	0,98	0,45	5,92	2,08	1,00	4,15	0,30	0,03	570	1746	500	21,6	614	4210	16000	630	8,5	2,92
G2A	A	G2	45	0,30	0,97	8,86	2,86	4,24	5,38	0,32	0,07	67	144	70	0,7	11	14	112	634	2,3	2,47
G2LF	LF	G2	50	0,99	0,76	7,71	2,40	4,20	3,48	0,48	0,05	41	98	37	0,7	10	15	72	621	3,1	2,77
G2LG	LG	G2	34	1,40	0,53	5,71	1,56	3,64	2,15	0,44	0,03	28	70	20	0,4	16	31	83	467	1,8	2,63
G2SF	SF	G2	99	1,05	0,35	3,96	1,23	4,36	1,22	0,17	0,02	11	41	17	0,2	3	3	22	391	0,8	1,31
G2SG	SG	G2	62	0,76	0,60	6,51	2,59	5,68	3,21	0,30	0,03	29	165	33	0,6	4	7	58	562	2,1	2,73
G2BULK	Total	G2	304	0,95	0,62	6,26	2,04	5,05	2,90	0,32	0,04	33	116	31	0,5	6	9	63	531	1,8	2,33
G3A	A	G3	10	0,29	1,21	8,77	3,38	2,57	5,52	0,28	0,14	211	1296	88	14,4	97	192	1432	701	3,3	2,45
G3LF	LF	G3	33	0,66	1,03	8,23	2,80	3,43	4,14	0,45	0,12	178	870	71	9,8	93	150	983	853	6,3	2,81
G3LG	LG	G3	22	1,33	0,47	5,62	1,85	1,76	2,86	0,49	0,05	51	347	44	2,9	75	103	411	712	15,4	2,99
G3SF	SF	G3	76	1,07	0,33	4,48	1,62	1,55	2,17	0,24	0,05	34	325	35	3,1	45	78	414	558	6,3	1,77
G3SG	SG	G3	68	0,85	0,43	6,23	3,00	1,74	3,98	0,27	0,15	74	1019	57	7,6	104	160	1284	865	31,1	3,34
G3BULK	Total	G3	219	0,92	0,52	5,31	2,25	2,78	2,93	0,29	0,09	104	636	59	6,8	55	133	582	686	5,8	2,46
G4A	A	G4	1	0,68	0,84	8,10	2,96	1,07	10,31	0,25	0,18	620	3248	767	24,8	161	304	1973	873	8,3	3,08
G4SF	SF	G4	345	1,07	0,63	6,77	2,21	1,18	5,86	0,42	0,05	363	3952	358	18,9	148	211	983	899	10,3	3,24
G4SG	SG	G4	542	1,07	0,20	3,92	1,54	0,85	2,22	0,18	0,02	116	1447	118	7,6	36	71	304	635	3,5	1,49
G4BULK	Total	G4	1020	1,19	0,24	4,86	2,26	1,12	2,34	0,19	0,02	71	417	70	2,7	21	61	200	768	13,0	2,30
G5A	A	G5	37	1,13	0,27	4,24	1,84	1,22	2,37	0,19	0,02	102	846	101	5,6	43	58	288	664	2,9	2,02
G5LF	LF	G5	31	0,29	0,97	9,28	3,34	1,17	6,46	0,32	0,08	87	515	126	7,1	43	67	1004	698	2,7	2,86
G5LG	LG	G5	21	0,88	0,72	7,71	2,59	1,93	4,51	0,55	0,09	56	252	79	4,8	30	57	645	751	4,6	2,82
G5SF	SF	G5	168	1,39	0,44	4,97	1,58	1,75	3,02	0,46	0,03	26	116	46	1,5	18	36	288	569	5,9	3,12
G5SG	SG	G5	238	0,88	0,21	3,46	1,27	0,82	1,61	0,17	0,02	19	63	30	0,6	4	15	168	402	1,3	1,47
G5BULK	Total	G5	495	0,86	0,32	5,59	3,06	0,50	3,29	0,21	0,03	19	100	82	1,2	11	48	525	968	2,1	3,25

Annexes

Annexe 19: Article: “ Influence of source distribution and geochemical composition of aerosols on children exposure in the large polymetallic mining region of the Bolivian Altiplano”

*Publié dans Science of the Total Environment (2011)
Volume 412-413, Issue 0, pages 170-184*

Sylvaine Goix^{1,2,3}, David Point^{1,2,3}, Priscia Oliva^{1,2,3}, Mireille Polve^{1,2,3}, Jean Louis Duprey⁴, Hubert Mazurek⁵, Ludivine Guislain⁴, Carlos Huayta⁶, Flavia L Barbieri⁶, Jacques Gardon⁷

¹ Université de Toulouse ; UPS (OMP) ; GET; F-31400 Toulouse, France

² IRD; GET; F-31400 Toulouse, France

³ CNRS; GET; F-31400 Toulouse, France

⁴ IRD-LCA-UMSA, CP 9214 Obrajes, La Paz, Bolivia

⁵ IRD, UMR151 – Laboratoire « Population Environnement Développement », Université de Provence.

⁶ IRD, La Paz, Bolivia

⁷ IRD, Hydrosociences Montpellier, France.

Corresponding author:

Sylvaine Goix

LMTG - Observatoire Midi-Pyrénées
14, avenue Edouard Belin
31400 Toulouse, France
Email : Sylvaine.goix@lmtg.obs-mip.fr
tél: +33(0)5 61 33 26 32

Abstract

The Bolivian *Altiplano* (Highlands) region is subject to intense mining, tailing and smelting activities since centuries because of the presence of large and unique polymetallic ore deposits (Ag, Au, Cu, Pb, Sn, Sb, Zn). A large scale PM₁₀, PM_{2.5} aerosol monitoring survey was conducted during the dry season in one of the largest mining cities of this region (Oruro, 200 000 inhabitants). Aerosols fractions, source distribution and transport was investigated for 23 elements at approximately 1 km² scale resolution, and compared to children exposure data obtained within the same geographical space. As, Cd, Pb, Sb, W and Zn in aerosols are present at relatively high concentrations when compared to studies from other mining regions. Arsenic exceeds the European council PM₁₀ guide value (6 ng/m³) for 90% of the samples, topping 200 ng/m³. Ag, As, Cd, Cu, Pb and Sb are present at significantly higher levels in the district located in the vicinity of the smelter zone. At the city level, principal component analysis combined with the mapping of factor scores allowed the identification and deconvolution of four individual sources: i) a natural magmatic source (Na, K, Mn, Fe, Co, Rb, Cs and U) originating from soil dust, resuspended by the traffic activity; ii) a natural sedimentary source (Mg, Ca, Sr, Ba and Th) resulting from the suspension of evaporative salt deposits located South; iii) an anthropogenic source specifically enriched in mined elements (As, Cd, Sb, Cu, Zn and Pb) mainly in the smelting district of the city; iv) a Ni-Cr source homogenously distributed between the different city districts. Enrichment factors for As, Cd and Sb clearly show the impact of smelting activities, particularly in the finest PM_{2.5} fraction. Comparison to children's hair metal contents collected in five schools from different districts show a direct exposure to smelting activity fingerprinted by a unique trace elements pattern (Ag, As, Cu, Pb, Sb).

1. Introduction:

Interest in sources and transport of atmospheric aerosols has recently increased because of their influence on human health, especially in large urban areas (Liu et al., 2009; Spurny, 1996). Several studies have detailed the effects of aerosols inhalation on human health, potentially inducing cardiovascular disease, respiratory disorder, neurological effects, carcinogenic and mutagenic pathologies (de Vocht et al., 2009; USEPA, 1996). Inhalation of non-essential trace elements (e.g. As, Cd, Pb, Sb) is known to be harmful (Cross et al., 1997; Denkhaus and Salnikow, 2002; Duker et al., 2005; He and Yang, 1999; Kampa and Castanas, 2008; Yost, 1984). The size of the particles determines the respiratory penetration and retention of aerosols, with fine particles having much stronger acute respiratory effects (Schwartz and Neas, 2000). Most of the particles larger than 10 μm do not reach the alveoli, because they are retained in the upper airway and the tracheobronchial tract. On the contrary, the finer particles (2-10 μm) easily reach the alveoli, where they can be absorbed into the blood stream. Maximum alveolar deposition is reached for particles with diameter inferior to 0.1 μm (Hinds, 1999). Although the WHO (World Health Organization. Regional Office for Europe, 1987) has defined quality standards for particulate matter or metallic elements based on the measurement of PM_{10} contents (i.e., particulate matter of diameter inferior to 10 μm), recent aerosols studies have investigated lower classes, in particular a $\text{PM}_{2.5}$ fraction (i.e., particulate matter of diameter inferior to 2.5 μm) (Artiñano et al., 2003; Fang et al., 1999; Querol et al., 2000).

Trace elements in aerosols have both natural and anthropogenic sources. Natural aerosols mainly originate from soil surface erosion and consecutive transportation by wind currents (Borbély-Kiss et al., 2004). The most important anthropogenic sources of aerosols are coal and oil combustion, metal production (mining and smelting activities), steel and iron manufacturing, refuse incineration, phosphate fertilizers, cement production and wood combustion (Nriagu and Pacyna, 1988). In this context, atmospheric research has largely focused on air quality in traffic vicinity (Sternbeck et al., 2002; Wróbel et al., 2000) and large urban regions (Figueiredo et al., 2007; Okuda et al., 2004). Several studies have also detailed the environmental impact of industrial activities such as waste incinerators (Chang et al., 2000; Hu et al., 2003), and in the case of trace elements, the influence of smelting activities. These studies have focused mainly on element-specific pollution, in the case of copper smelters (Beavington et al., 2004; Fernández-Camacho et al., 2010; Gidhagen et al., 2002; Romo-Kröger and Lloná, 1993; Romo-Kröger et al., 1994), aluminium smelters (Kuo et al.,

Annexes

2007; Westberg et al., 2001), lead smelters (Choël et al., 2006; Harris, 1981), and iron smelters (Sinha and Banerjee, 1997). On the other hand, there are almost no published data regarding the situation in complex smelting activities conducted in polymetallic mining regions.

The present study was conducted in Oruro, one of the largest mining cities on the Bolivian highlands (Altiplano), exploited for its unusual polymetallic ore deposits (Ag, Au, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn). This region presents unique and complex aspects, combining a significantly enriched polymetallic geochemical background, and the occurrence of simultaneous mining, tailing and smelting activities, in the context of unique and extreme environmental factors (high altitude, intense UV exposure, semi arid climate). A previous study has highlighted As and Pb contamination on soils and vegetables induced by the principal smelter of Oruro (Mercado et al., 2009). On the other hand, a study parallel to ours found that 7-12 year old children from schools near the mining and smelting areas were 4 to 14 times more exposed to Ag, As, Sb, Sn and Pb than children from downtown and suburban schools (Barbieri et al., 2010).

The present study aims to i) assess and compare atmospheric heavy metals concentrations in one of the largest mining sectors of the world for 23 elements (Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, W, Pb and U) relative to other studies , ii) to assess a methodology to identify and deconvolute between natural and anthropogenic sources of trace metal in the context of a high geochemical background using multivariate and spatial analysis, iii) to estimate the relative importance of anthropogenic metallic contamination by using the calculation of enrichment factors using spatial analysis and iv) trace the influence of source distribution and particles granulometry, on children exposure using complementary epidemiological data obtained on the same geographical space (Barbieri et al., 2010).

Computing all these results will finally permits to evaluate optimized sites that will have to be monitored in future environmental studies on this site characterized by multiple contamination sources.

2. Methodology

2.1. Site description

Oruro ($17^{\circ} 58' S-67^{\circ} 06' W$) is one of the main cities of the Bolivian *Altiplano*, located at an altitude of 3700 m above sea level, with approximately 200 000 inhabitants. Located on the “Bolivian Tin Belt” in the Cordillera Oriental, Oruro is the largest mining city of Bolivia,

Annexes

also including the largest smelter complex in the country. The city is located 5 km north from Lake Uru-Uru (Fig. 1a), an evaporative lake system, typical of the endorheic salty basin of this region.

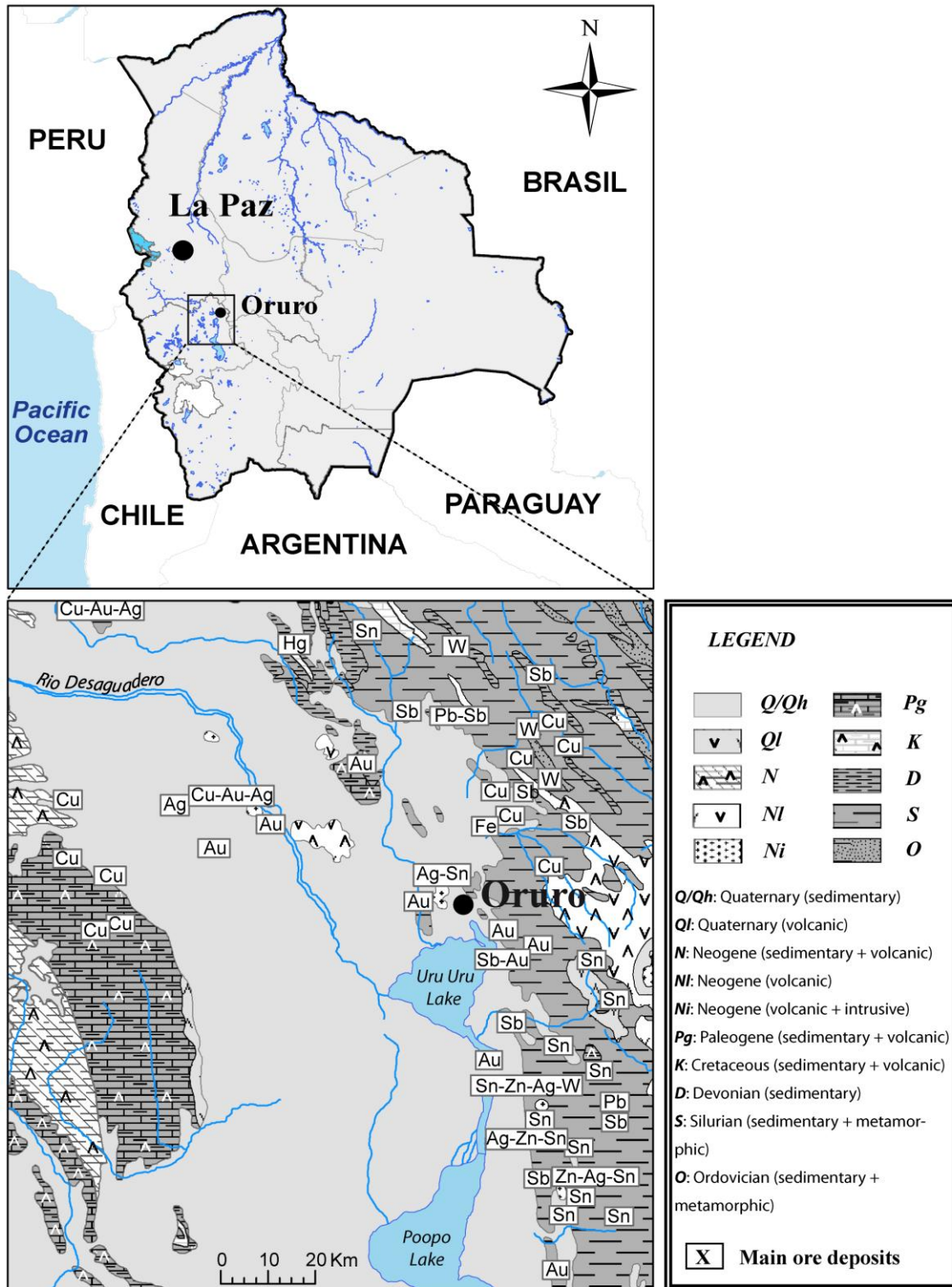


Fig. 1a: Bolivia map, Oruro location, local geology with surrounding main ore deposits

Annexes

This region hosts quartz latitic and dacitic porphyry domes or stocks of early to middle Miocene age (Cunningham et al., 1991) enriched in Au, Ag, Pb, Sb, Sn and Zn (Fig. 1a). The city of Oruro lies around the San Pedro volcanic dome culminating at 4000 meters. This dome is composed by tertiary igneous rocks that intrude Paleozoic and tertiary sedimentary formation, lying on a flat plain covered by quaternary fluvio-lacustrine sediments (Avila Salinas, 1990). Main metal-bearing minerals within this dome are cassiterite (Sn), hydrocassiterite (Sn), teallite (Sn, Pb), tetrahedrite (Sb, Cu), boulangerite (Pb, Sb), jamesonite (Fe, Sb, Pb), franckeite (Fe, Pb, Sb, Sn), andorite (Sb, Pb, Ag), pyrargyrite (Ag Sb), auriferous pyrite (Fe, Au), chalcopyrite (Fe, Cu), galena (Pb), sphalerite (Zn), wurtzite (Zn), stibnite (Sb), native gold (Au), k esterite (Cu, Sn, Zn), wolframite (W), zinckenite (Pb, Sb) and stannite (Cu, Fe, Sn) (SERGEOTECMIN, 2005). Oruro magmatic intrusions have been exploited for Sn and Ag deposits by the Spaniards since 1595, and even before that by the Incas. The main mines in the city are the San Jos e mine, the Colorada mine and the Itos mine (Fig1b). In present days, the exploitation is mostly carried out by miners organized in a cooperative system (MEDMIN, 2007). The annual production for 2008 was 30,000 tones of Zn, 10,000 tones of Sn, 2,500 tones of Pb, 500 tones of Sb, 130 tones of Ag and W, 45 tones of Cu and 2.5 tones of Au (Instituto Nacional de Estad stica, 2010). Besides the mining activity, Oruro also hosts significant smelting activities with 4 smelters located in the Vinto district, an urbanized zone of 30 000 inhabitants located 8 km east of Oruro. This smelter zone focuses mainly on Sn and Sb, with Bi, Pb, and Ag being exploited as secondary elements. The detailed information on the exploited metals for the different mines, smelters, and artisanal industries (Fig. 1b) is summarized in Appendix A.

The city of Oruro is divided in 5 main administrative districts (D1 to D5 on Fig. 1b). District 1 is representative of the downtown Oruro. It represents the smaller district relative to others, and is characterized by high residential density, commercial activities and a few industries (i.e., ore stocking, artisanal industries). The mining area is part of D2 in the northwest (i.e., few residential area, 5 mines including San Jos e and Colorada mines) and D5 in the southwest (i.e., 3 mines including Itos mine, numerous steel and chemical industries). District 3 is located in the northeast, and represents the most industrialized and largest district (i.e., more than 20 metal, chemical industries, ore stocking, and smelters) among the others. This district is subsidized in the area of the smelter zone (D3V). This sub-district is characterized by the presence of 30 000 inhabitants living nearby numerous smelters and

Annexes

chemical industries. The District 4 is located in the southeast part of Oruro, and includes a few industries mainly characterized by the presence of 3 smelters of small size.

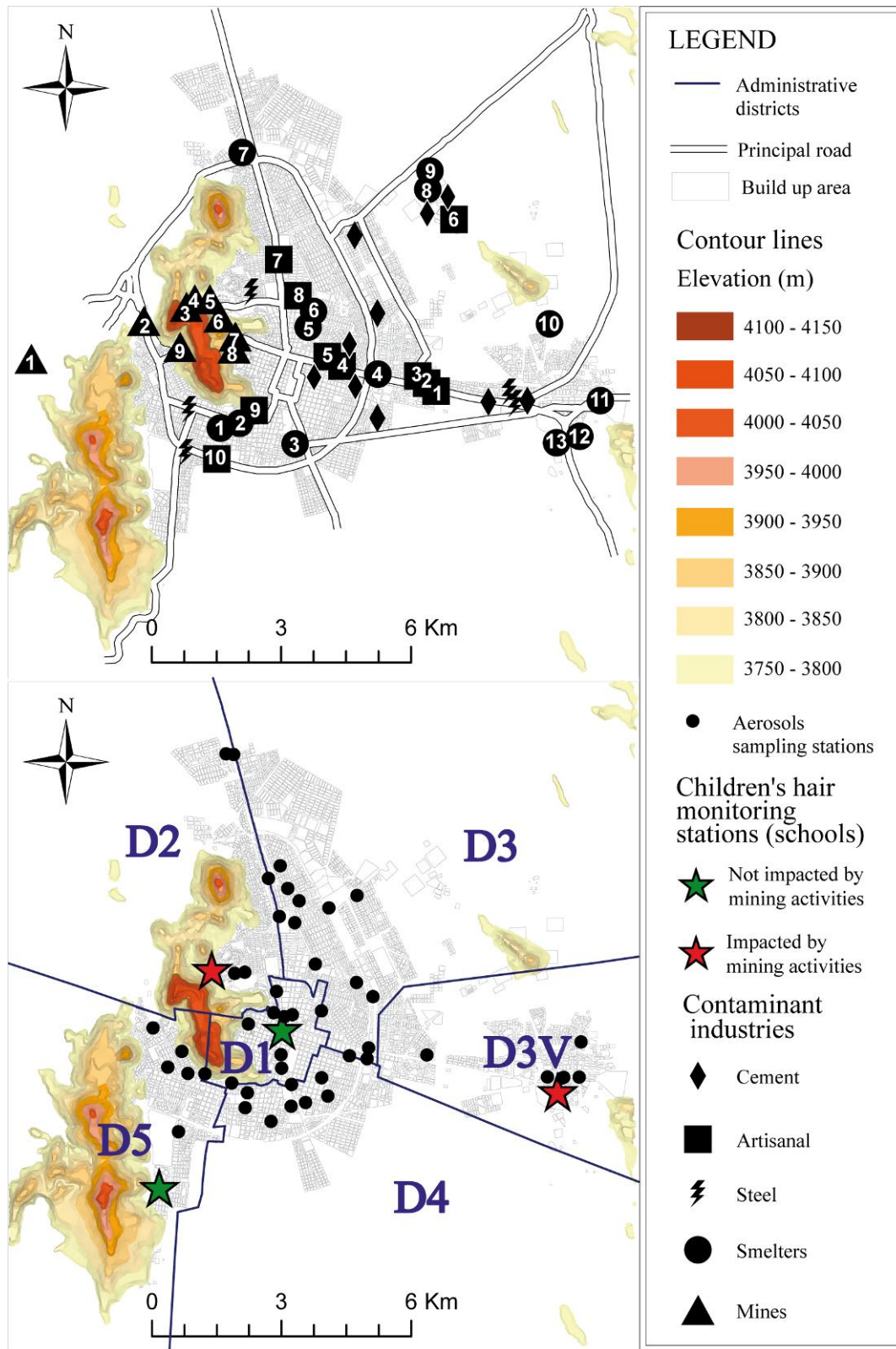


Fig. 1b: Location of contaminant industries, aerosol and children's hair monitoring stations. Children's hair monitoring stations were divided between impacted and non impacted by mining activities

Annexes

as described in Barbieri et al., (2010). Details on contaminant industries in the studied area are provided in appendix A

Weather conditions in this region are typical of the Bolivian *Altipano*, semiarid and cold (i.e., mean annual precipitation of 366 mm and average temperature of $\sim 12^{\circ}\text{C}$). 2008 was a drier year when compared to mean annual precipitation (303 mm). Two seasons can be differentiated: a short wet season from November to January accounting for 63% of annual precipitations (2008) and a long dry and colder season from February to October. Mean relative humidity was higher during the wet season (47%) when compared to the dry season (36%). Fig. 2 represents winds main directions that are influenced seasonally: originating from the north east during the wet season and from the south during the dry season. Wind speeds are relatively limited along the year (annual mean of 6 km/h, data obtained from Oruro meteorological station).

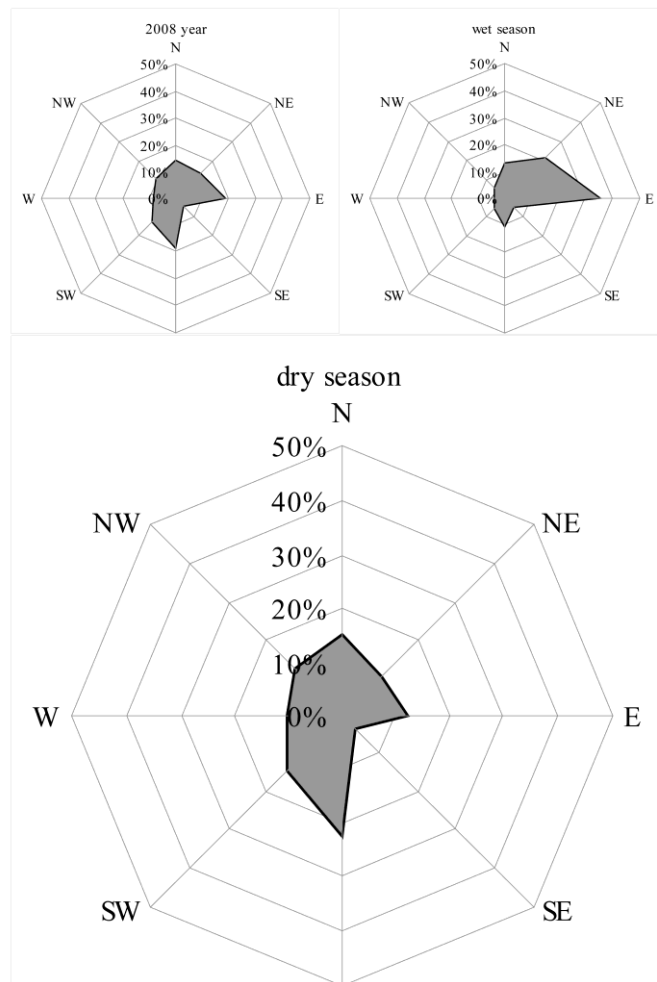


Fig. 2: Wind rose of Oruro meteorological station for 2008 year, 2008 dry season (February-October) and 2008 wet season (November-January)

Annexes

2.2. Sampling

2.2.1. Aerosols

Aerosol samples were taken at child height (1 meter off the pavement in residential or municipal courtyard) with a dichotomous specifically designed aerosol sampler developed for the IDAF program (Igac Debits AFrica; <http://www.idaf.sedoo.fr/>). The sampler is characterized by two independent air inlets connected to double layer PTFE filters with a 0.5 μm porosity and 47 mm diameter (ZefluorTM, Pall Company). The two air inlets operate at a low flow rate of 5.5 ± 0.5 l/min. Each sampling was performed during 24 hours, representing approximately 8 m³ of air for both PM₁₀ and PM_{2.5} fractions. Each air inlet is connected to a flow totalizer unit allowing the precise measurement of the filtered air volume at ± 0.01 m³ resolution. The cut points for the air inlets were 10 and 2.5 μm respectively, permitting collection of PM₁₀ and PM_{2.5} fractions, such that each inlet collected all particles below their respective cut point according to grain size aerodynamic properties.

Aerosol samples were collected during the dry season (Feb.-Oct.) of 2008 , with deploying the aerosol sampler on a daily basis to obtain a high-resolution spatial cover for the different districts (Fig. 1b). The samples collected during episodic rainy events were removed from the dataset to exclude outliers values potentially affected by leaching (Viana et al., 2003). A total of 49 samples locations, with both PM₁₀ and PM_{2.5} samples at each sampling point (Fig. 1b) were chosen for the different city districts as follows: D1 (n=7); D2 (n=5); D3 (n=14); D3V (n=6); D4 (n=12) and D5 (n=5). Sampling locations were selected following three major criteria: i) homogenous distribution at the district level, ii) willingness of inhabitants and iii) the proximity of a power supply with safe conditions.

2.2.2. Soils

A total of n=11 sampling sites were selected within the Oruro area (Table 1) integrating the heterogeneity of the regional substratum (urban, rural and agricultural areas). Most of the soil samples were collected on a sedimentary substratum, and two in salty evaporative environments. The samples were collected with a stainless steel scoop. On each site, the different horizons were sampled separately according to their pedologic profile. All subsamples were stored in sealed polyethylene package to avoid contamination.

Annexes

Table 1 : location of sampled soil, depth of deepest horizons, area of sampling

soil	latitude	longitude	area	number of subsamples	depth of deepest subsample
1	-17,9522	-67,1233	urban	3	> 40 cm
2	-17,9465	-67,12	urban	3	> 70 cm
3	-17,9308	-67,1179	urban	2	> 50 cm
4	-17,9951	-67,1195	rural/salty	2	> 10 cm
5	-17,9427	-67,1109	urban	2	> 40 cm
6	-17,808	-66,9707	agricultural	3	> 35 cm
7	-17,8107	-66,9723	agricultural	3	> 35 cm
8	-17,96	-67,1232	rural	4	> 55 cm
9	-17,9961	-67,0958	rural/salty	2	> 10 cm
10	-17,9557	-67,1229	urban	2	> 10 cm
11	-17,9655	-67,0464	agricultural	2	> 10 cm

2.3. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

Analysis

Atmospheric particles retained on the filters were first wetted with 1 mL of tri-distilled methanol (Fischer chemicals) in 60 ml PFA digestion Vessels (Savillex, USA). The digestion vessels were heated at 100°C with bi-distilled nitric acid (HNO₃, Fischer chemicals, 15N) during 24h. A 4:1 mix ratio of concentrated HNO₃ and HF (Merck suprapure 50%, 25N) was then added to the sample extracts, with consecutive heating at 150°C for 24h. Sample extracts were then evaporated on a heating block at 50°C, and reconcentrated with 3 ml of a 2% HNO₃ solution. Soil samples (<2 mm fraction) were digested using a microwave Mars System (CEM company) following US-EPA 3052 procedure. After digestion, the sample extracts were evaporated on a heating block at 80°C for 12 hours, and reconcentrated in a 2% HNO₃ solution. ICP-MS analyses were performed with a 7500 ce, Agilent Technologies ICP-MS instrument equipped with a collision cell, and using In and Re as internal standards.

For aerosol samples, quality control and measurement performance was checked using NIST SRM 1648 “Urban Particulate Matter”, with results available in Appendix B (Table B1). Aerosol Sn results were compromised because of high heterogeneous Sn backgrounds measured on blank Zefluor PTFE filters obtained from Pall Company (100 to 2000 ng Sn.g⁻¹ in the 3 ml HNO₃ 2% final fraction), presumably originating from the manufacturing process. Method accuracy and efficiency for soil samples, was tested using three reference materials; estuarine sediment IAEA 405, NIST SRM 2709a San Joaquin Soil and Lake Sediment LKSD-3. Results are available in Appendix B (Table B2).

2.4. Statistical analyses

Annexes

Principal Component Analysis (PCA) was carried out for PM_{2.5} and PM₁₀ data separately in order to reduce the size of the matrix (Hotelling, 1933; Reimann et al., 2008), and considering all element concentrations as individual variables (i.e., Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, W, Pb and U). The element concentrations were log-transformed to fit a normal distribution (Pison et al., 2003; Reimann and Filzmoser, 2000), and were then standardized using Z-scores (1).

$$(1) \quad Z\text{-score} = \frac{x - \bar{x}}{s}$$

Where x is the log-transformed concentration, \bar{x} the arithmetic mean and s the standard deviation of the log-transformed dataset.

Factor analysis (Harman, 1976; Reimann et al., 2008) was conducted employing Varimax rotated factor using software IBM SPSS Statistic 18. Eigenvalues express the factor contribution to the explanation of variances in the variables. Only Eigenvalues greater than 1 were selected for both PM₁₀ and PM_{2.5} (Kaiser, 1958). Factor loadings represent the correlation coefficient between variables (i.e. chemical elements in this study) and factors. Factor loadings greater than 0.7 indicate a significant contribution to a principal component. Factor scores (component scores) represent the score of each sample relative to each factor.

Non-parametric Wilcoxon tests were applied to the entire dataset in order to identify statistical differences between district's data. This test also refers to the Mann-Whitney test when the comparison is made across two groups and to the Kruskal-Wallis test when more than two groups are considered. In both cases the tests are based on the rank of each sample instead of its value. These tests do not assume that data are normally distributed but assumes that the observations in each group come from populations with the same shape of distribution. Because of the χ^2 approximation concerning distribution, samples size should be greater than 5. Since the present dataset contains two districts with exactly 5 samples (D5 and D2), we considered with caution the results given by Wilcoxon test (Kruskal and Wallis, 1952). The null hypothesis assumes that the central values of the groups are equal, and is rejected for $p < 0.05$. In this case, a post-hoc Dunn test with a Bonferoni correction is then applied to identify which districts are significantly different.

A multivariate factor analysis tool based on positive matrix factorization (EPA PMF3.0) was used to decompose our dataset into two matrices: factor contributions and factor profiles. The model is fully described elsewhere (Paatero, 1997; Paatero and Hopke, 2003; Paatero and Tapper, 1994). All element concentrations were considered as individual variables (i.e., Na,

Annexes

Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, W, Pb and U) and uncertainties were defined as instrumental measured standard deviations. PM2.5 and PM10 data were run separately.

2.5. Determination of Enrichment Factors

Contrarily to other studies, dust surface soil samples were not chosen as reference materials (Arditsoglou and Samara, 2005; Gidhagen et al., 2002; Khare and Baruah, 2010) because of a direct contamination by smelting and mining activities in this area (Mercado et al., 2009; Tapia et al., 2011). Deepest soil horizons were used as representative of the natural geochemical background characterized by the absence of anthropogenic inputs. The reference background concentrations used in this work for the different elements correspond to the median value obtained for the deepest soil horizon among the different soils sampled (n=11). Any crust-derived element of negligible enrichment can be chosen as reference element (Adams et al., 1980). Most studies use Al (Chester et al., 2000; Gidhagen et al., 2002; Kim et al., 2003), fewer use other elements like Fe (Sinha and Banerjee, 1997), Sc (Beavington et al., 2004) or Ti (Fukai et al., 2007). In this study, Al, Sc and Ti concentrations were not available for all the samples and Fe was also not considered because of the presence of at least 5 steel industries (Fig. 1b) in the investigated area. U was qualified as representative of crustal elements behavior using the available Al data (n=59), showing a strong correlation ($R^2=0.93$) when plotting their respective concentrations (Appendix C).

Enrichment factors (EF) were calculated using equation (2), adapted from Rahn (1971):

$$(2) \quad EF = \frac{[X]_{sample}}{[U]_{sample}} / \frac{[X]_{Ref}}{[U]_{Ref}}$$

where $[X]_{sample}$ is the concentration of the element of interest in the sample, and $[X]_{Ref}$ the reference background concentrations.

Enrichment factors >10 indicate a significant anthropogenic influence relative to natural soil erosion processes (Chester et al., 2000).

3. Results and discussion

3.1. Concentration levels and variability, comparison to literature values

Annexes

Table 2 : Trace metal concentrations (mean \pm 1SD; maximum measured contents; PM_{2.5}/PM₁₀ ratio) in aerosol PM_{2.5} and PM₁₀ samples in the polymetallic city of Oruro, Bolivia; comparison to literature values and guidevalues in ng/m³

	Guidevalues	This study					Cu smelter ^a				Cu smelter ^b	Al smelter workplace ^c
		PM ₁₀		PM _{2.5}		Ratio PM _{2.5} /PM ₁₀	PM ₁₀		PM _{2.5}		PM ₁₀	PM _{2.5}
		Mean (SD)	Max	Mean (SD)	Max	Mean (SD)	Mean	Max	Mean	Max	Mean	Mean
Na		701 (667)	3412	198 (158)	780	0.33 (0.20)					1652	4299
Mg		182 (181)	914	35 (49)	319	0.24 (0.20)					410	384
Al		2268 (2703)	15099	339 (319)	1789	0.12 (0.17)					1426	1512
K		1750 (2261)	13519	530 (1680)	11602	0.25 (0.18)					649	52282
Ca		886 (979)	4700	261 (586)	3425	0.25 (0.25)					860	13047
Cr		4 (3)	19	1.3 (1.5)	8	0.27 (0.22)	2.6	12	0.9	5	7	25
Mn	150*	32 (33)	208	5 (3)	13	0.18 (0.11)	37	350	4	53	43	3
Fe		1864 (1840)	10991	199 (166)	851	0.13 (0.09)					1089	861
Co		1.0 (1.1)	5	0.3 (1)	7	0.14 (0.08)	0.4	2	0.2	1	2	
Ni	20*	2 (3)	17	1.8 (4)	27	0.31 (0.29)	4	30	1.8	7	2	5
Cu		14 (29)	165	6 (20)	136	0.36 (0.24)	27	113	14	48	74	13
Zn		83 (109)	590	36 (54)	348	0.43 (0.23)	29	83	27	141	54	362
As	6**	45 (48)	209	24 (41)	259	0.41 (0.18)	5	22	3	19	31	37
Rb		4 (7)	42	0.9 (0.8)	5	0.24 (0.17)	1.8	11	0.6	7	2	
Sr		9 (12)	67	3 (10)	65	0.21 (0.20)	6	97	1.3	16	6	3
Ag		1.0 (1.3)	7	0.3 (0.5)	3	0.34 (0.20)						3
Cd	5*	2.3 (3.3)	21	1.7 (3.2)	21	0.61 (0.23)	0.3	1	0.3	1.3		13
Sb		50 (78)	424	29 (44)	210	0.50 (0.23)						32
Cs		1.6 (1.8)	10	0.3 (0.3)	1.5	0.24 (0.16)	0.05	1	0.01	0.3		
Ba		35 (75)	478	15 (57)	376	0.26 (0.20)	9	53	8	96	16	3
W		0.5 (0.5)	3	0.13 (0.27)	1.8	0.23 (0.23)	0.03	0	< 0.01	0.1		
Pb	500*	58 (169)	1184	39 (191)	1304	0.34 (0.18)	13	34	10	29	59	18
U		0.14 (0.13)	0.8	0.02 (0.01)	0.1	0.17 (0.14)	0.17	1	0.05	0.3		

*: World Health Organization. Regional Office for Europe, 1987

** : European Council, 2004

^a : Fernandez-Camacho et al., 2010

^b : Gidhagen et al., 2002

^c : Kuo et al., 2007

Annexes

Table 2 shows the statistical summary of the entire dataset, with comparison to the few guide values existing for PM₁₀ (European Council, 2004; World Health Organization. Regional Office for Europe, 1987), and to literature values from other aerosols studies that investigated smelting environments.

In PM₁₀, As concentrations exceeded the guidelines for 90% of the samples (n=44) with concentrations as high as 200 ng/m³. Cd concentrations were higher than the guide value for n=4 samples, with concentrations up to 20 ng/m³. Mn and Pb concentrations exceeded their respective guide values only for one sample (200 and 1200 ng/m³ respectively). Ni values were always below guidelines.

Our study differed from the sampling strategy used in most published studies that focused more on temporal variations over on a few selected sample points (Beavington et al., 2004; Fang et al., 2003; Gao et al., 2002; Kuo et al., 2007) to better capture the influence of meteorological conditions and/or changes in the intensity of point sources. Measurement variability was found to be significant, with the standard deviation expressed for all measurements (n=49) being overall on the same order of magnitude than mean values. This variability accounted mostly from the high resolution spatial coverage conducted in this study with the occurrence of various point sources distributed across the city, rather than the influence of contrasted and changing weather conditions (i.e. rain events), known to be relatively limited during the dry season.

Major elements (Ca, Fe, K, Mg, Na) showed mean concentrations similar to those measured in an iron mining city located 100 km from Chilean copper/gold smelters (Gidhagen et al., 2002). When comparing to the natural major elements ratios in Upper Continental Crust (Taylor and McLennan, 1995), the samples measured in this study were characterized by significantly higher proportions of Fe and K. PM₁₀/PM_{2.5} major elements ratio appears moderate (from 0.12 for Al to 0.33 for Na) suggesting a high contribution into coarse particles.

Non-mined elements (Cr, Co, Mn, Ni, Rb, Sr and U) presented the same concentration levels than in samples collected from Chilean Cu smelter areas (Fernández-Camacho et al., 2010; Gidhagen et al., 2002). In another study, aerosols taken from an Al smelter workplace revealed higher Ni and Cr concentrations in PM_{2.5} than those measured in the present work (Kuo et al., 2007). These two metals are often associated in metallic compounds such as stainless steels largely employed in metallic infrastructures. The non-mined elements Cs and Ba showed higher mean concentrations relative to Chilean Cu smelter areas (Gidhagen et al.,

Annexes

2002) and in Al smelter workplaces (Kuo et al., 2007). These two metals are often linked with K bearing minerals and acidic igneous rocks. Their high concentrations can thus be related to the observed high K content in our aerosol samples. All these elements (Cr, Co, Mn, Ni, Rb, Sr and U) are characterized by similar $PM_{10}/PM_{2.5}$ ratio (from 0.17 for U to 0.31 for Ni), when compared to those of major elements

Mined elements (As, Cd, Cu, Pb and Zn) were also analyzed in all the comparison studies considered and presented in Table 2, whereas Ag, Sb and W were only analyzed in two studies (Kuo et al., 2007 for Ag and Sb and Fernandez-Camacho et al., 2010 for W). Ag and Cu showed lower concentrations compared to literature values (Table 2), whereas As, Cd, Pb, Sb, W and Zn concentrations were significantly higher in this work. The lower values for Ag and Cu might be related to their respective lower exploitation level (less than 150 t/year).

Despite not being targeted as mined elements in Oruro, As and Cd could be included in this category. Indeed, Cd is often present in Zn mineralizations, with its principal carrier in geochemical processes being sphalerite (OECD, 1996). Sphalerite ores containing Cd have been documented in Oruro magmatic intrusions (Keutsch and Brodtkorb, 2008). Arsenic is a major component of Ag-rich tetrahedrite, bismuthinite (Keutsch and Brodtkorb, 2008) and exists in traces amount in most mined ores. Further, Vinto Sn smelting process (i.e., reverbatory furnace) is known to release important quantities of As in the atmosphere (Mercado et al., 2009).

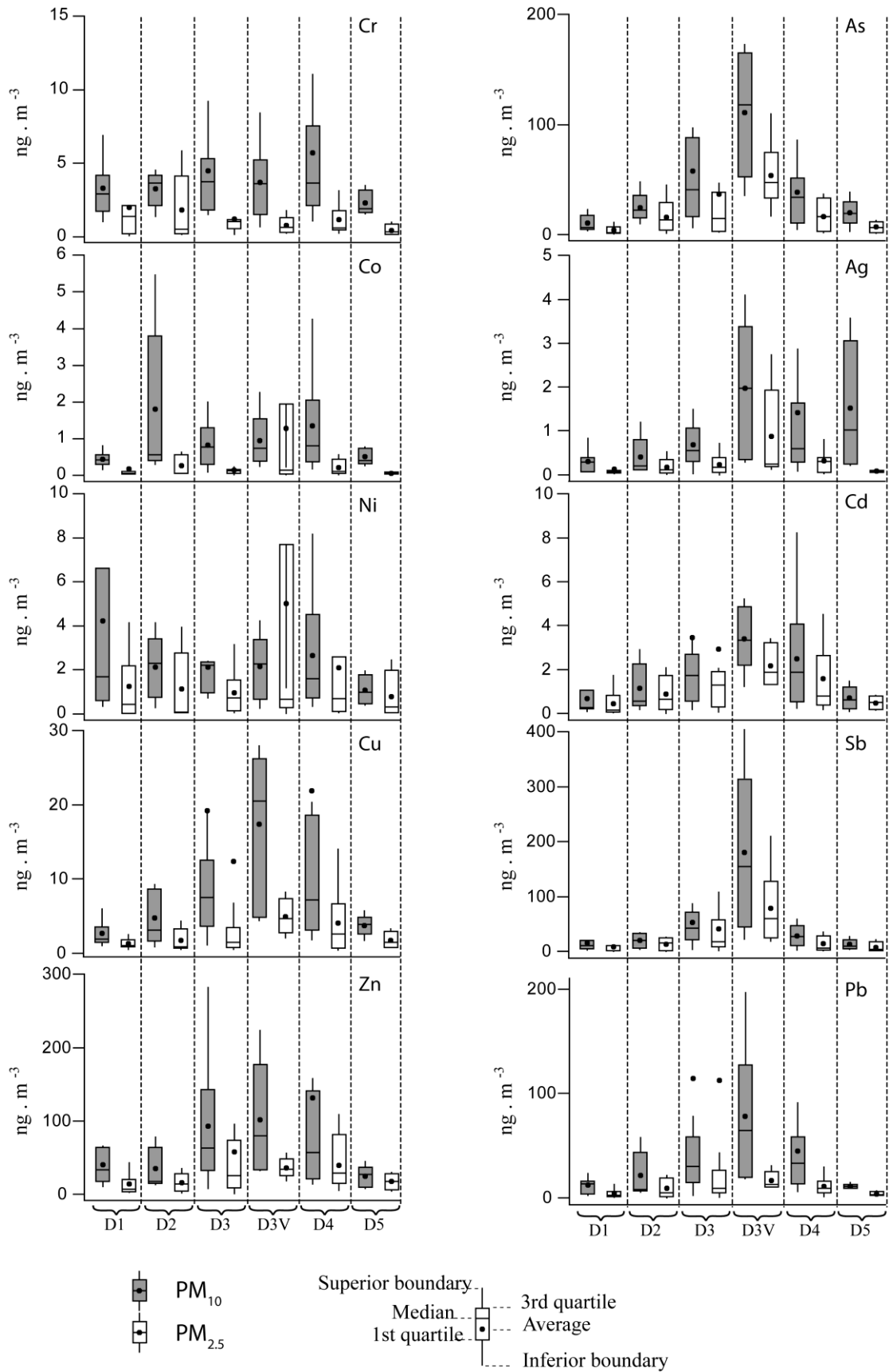
All mined elements presented the highest $PM_{10}/PM_{2.5}$ ratios of the dataset, (from 0.34 for Pb and Ag up to 0.61 for Cd) in the following order: $Cd > Sb > Zn > As > Cu > Pb = Ag$. Cd and Sb $PM_{10}/PM_{2.5}$ ratios were higher than 0.5 suggesting that more than a half of PM_{10} is in the $< 2.5 \mu m$ fraction. No significant differences were found between PM_{10} and $PM_{2.5}$ Cd and Sb concentrations (Mann-Whitney test, $p=0.105$ and $p=0.181$) whereas all other elements did ($p < 0.001$). This showed the high contribution of mined elements (and particularly Cd and Sb) in fine particles.

3.1. Spatial distribution of trace metals in aerosols

Fig. 3 shows element concentrations boxplots for $PM_{2.5}$ and PM_{10} samples among the different city districts for Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Sb, Pb and Zn. Non-mined elements (Co, Cr, Ni) presented homogenous concentrations among the different districts, whereas mined elements -except of Zn- (Ag, As, Cd, Cu, Sb, Pb) showed significant differences in their concentrations (Wilcoxon test, $p < 0.05$). Considering the small sample size and the

Annexes

variability presented when comparing all districts, median values were considered better indicators than mean values.



Annexes

Fig. 3: Trace metals concentrations average, median, 1st and 3rd quartile, inferior and superior boundaries in ng/m³ in PM₁₀, PM_{2.5} aerosols samples collected in the different Oruro districts.

Samples taken within a 2 km distance from the smelter area (D3V) showed significantly higher Ag, As, Cd, Cu, Pb and Sb concentrations (post hoc Dunn test, $p < 0.05$) in both PM₁₀ and PM_{2.5} fractions than in the other districts, with median concentrations for Ag, As, Cd, Cu, Pb and Sb in D3V being respectively 2, 118, 3.3, 21, 155 and 65 ng/m³ in PM₁₀ and 0.2, 47, 1.9, 5, 60, and 13 ng/m³ in PM_{2.5}, compared to 0.5, 22, 1.1, 5.7, 16 and 23 in PM₁₀ and 0.1, 9, 0.8, 1.2, 6 and 11 in PM_{2.5} from the other districts. The D1 district (i.e., downtown) showed the lowest Ag, As, Cd, Pb, Sb and Zn PM_{2.5} median concentrations. The PM₁₀ lowest median concentrations were found in D1 for As, Cd and Cu, in D2 for Ag, Pb and Zn and D5 for Sb. Among the different districts, the concentrations of the non-mined elements Co, Cr and Ni showed a homogenous geographical distribution without significant differences in both PM₁₀ and PM_{2.5} fractions. Zn appeared to be the only mined metallic element that did not show significantly higher concentrations in D3V when compared to other districts.

The comparison among districts showed variability of contamination levels, with significantly higher concentrations of Ag, As, Cd, Cu, Pb and Sb in both PM₁₀ and PM_{2.5} fractions in the district D3V, near the smelting area.

3.3. Source identification using PCA, spatial analysis and enrichment factors

Principal component analysis (PCA) is often used in aerosols studies to help differentiating multiple sources (Fang et al., 2003; Viana et al., 2006). Table 3 shows the four principal components, which, together, explain 86% of PM₁₀ variance (PC1₁₀ to PC4₁₀) and 78% of PM_{2.5} variance (PC1_{2.5} to PC4_{2.5}). The high resolution spatial cover conducted at the city level allowed the mapping of the individual factor scores for each sample (Fig. 4), following the methodology employed by Huang et al. (2009) to identify the main sources obtained from factor analysis. Supposedly because of the small size of our dataset, results of PMF3.0 execution showed a poor reproducibility between runs. Therefore, results of PMF3.0 were not presented in this work. Nevertheless, factor profiles calculated by positive matrix correlation were comparable to our PCA and FA results, with the same elements grouped together indicating the following sources:

3.3.1. A combined Natural and Anthropogenic “magmatic” source

Table 3 : Factor loadings obtained for PM_{2.5} and PM₁₀ after Varimax Rotation. Factor loading superior to 0.7 considered significant are illustrated in bold

	PM _{2.5}				PM ₁₀			
	PC1 _{2.5}	PC2 _{2.5}	PC3 _{2.5}	PC4 _{2.5}	PC1 ₁₀	PC2 ₁₀	PC3 ₁₀	PC4 ₁₀
Na	0.66	0.331	-0.019	-0.363	0.784	0.421	0.225	0.003
Mg	0.408	0.839	0.009	-0.001	0.497	0.798	0.117	-0.053
K	0.883	0.2	0.218	0.001	0.872	0.218	0.337	0.063
Ca	-0.127	0.936	0.15	-0.026	0.038	0.957	0.001	0.075
Cr	0.222	0.343	0.776	0.028	0.594	0.368	0.261	0.607
Mn	0.821	0.086	0.399	0.036	0.916	0.21	0.274	-0.022
Fe	0.745	0.039	0.405	0.174	0.933	0.085	0.296	-0.017
Co	0.076	0.184	0.347	0.626	0.712	0.283	0.248	0.336
Ni	0.047	0.362	0.767	0.14	0.272	0.335	0.217	0.8
Cu	0.703	0.14	0.217	0.262	0.58	0.208	0.612	0.236
Zn	0.88	0.082	0.027	0.31	0.52	0.235	0.672	0.205
As	0.543	-0.014	0.032	0.756	0.103	0.058	0.92	0.085
Rb	0.869	0.261	0.282	-0.106	0.82	0.433	0.235	-0.081
Sr	0.087	0.912	0.161	0.107	0.164	0.94	0.122	0.155
Ag	0.762	-0.026	0.115	0.369	0.602	-0.128	0.562	0.059
Cd	0.8	0.009	0.149	0.47	0.288	0.156	0.886	-0.051
Sb	0.681	0.075	-0.017	0.547	0.309	0.117	0.817	0.01
Cs	0.914	0.095	0.099	0.013	0.86	0.293	0.281	-0.104
Ba	0.602	0.666	0.153	0.037	0.368	0.753	0.359	0.131
W	0.156	-0.206	0.67	0.055	0.293	0.157	0.095	-0.523
Pb	0.897	0.144	0.084	0.283	0.615	0.241	0.657	0.035
Th	0.117	0.777	0.126	0.085	0.333	0.91	0.104	-0.007
U	0.352	0.281	0.695	0.153	0.856	0.284	0.269	0.162
Interpretation	Magmatic and mining source	Sedimentary source	Ni-Cr source	Mining source	Magmatic source	Sedimentary source	Mining source	Ni-Cr source
Eigenvalues	8.86	4.15	2.88	2.11	8.31	5.03	4.76	1.61
% Variance	38.51	18.05	12.53	9.16	36.12	21.86	20.69	6.98
Cumulative % Variance	38.51	56.56	69.08	78.24	36.12	57.98	78.67	85.65

PC1₁₀ (36% variance) included Na, K, Mn, Fe, Co, Rb, Cs, and U (Table 3). These lithogenic elements characterized by an alkaline dominance (Na, K, Rb, Cs) likely originated from the erosion of magmatic material. PC1_{2.5} (38.5% variance) included similar elements found in PC1₁₀ plus Ag, Cd, Cu, Pb and Zn. This suggests that finer “magmatic” particles might be relatively more enriched in these metals. Mineralogical analysis on soils in the vicinity of Cu-smelters (Chopin and Alloway, 2007) have shown that As, Cu, Pb and Zn can be found associated with Fe silicates phases identified as slag particles. Moreover, several studies have documented the preferential condensation of Cd, Pb, and Zn (i.e., highly volatile chalcophile elements) on the smaller size fractions of air particles characterized by high surface area (Beavington et al., 2004; Birmili et al., 2006; Moreno et al., 2006). The

Annexes

association of mined elements to the “magmatic” source could thus arise from smelting slags, tailing residues or metals condensation released by smelting activities.

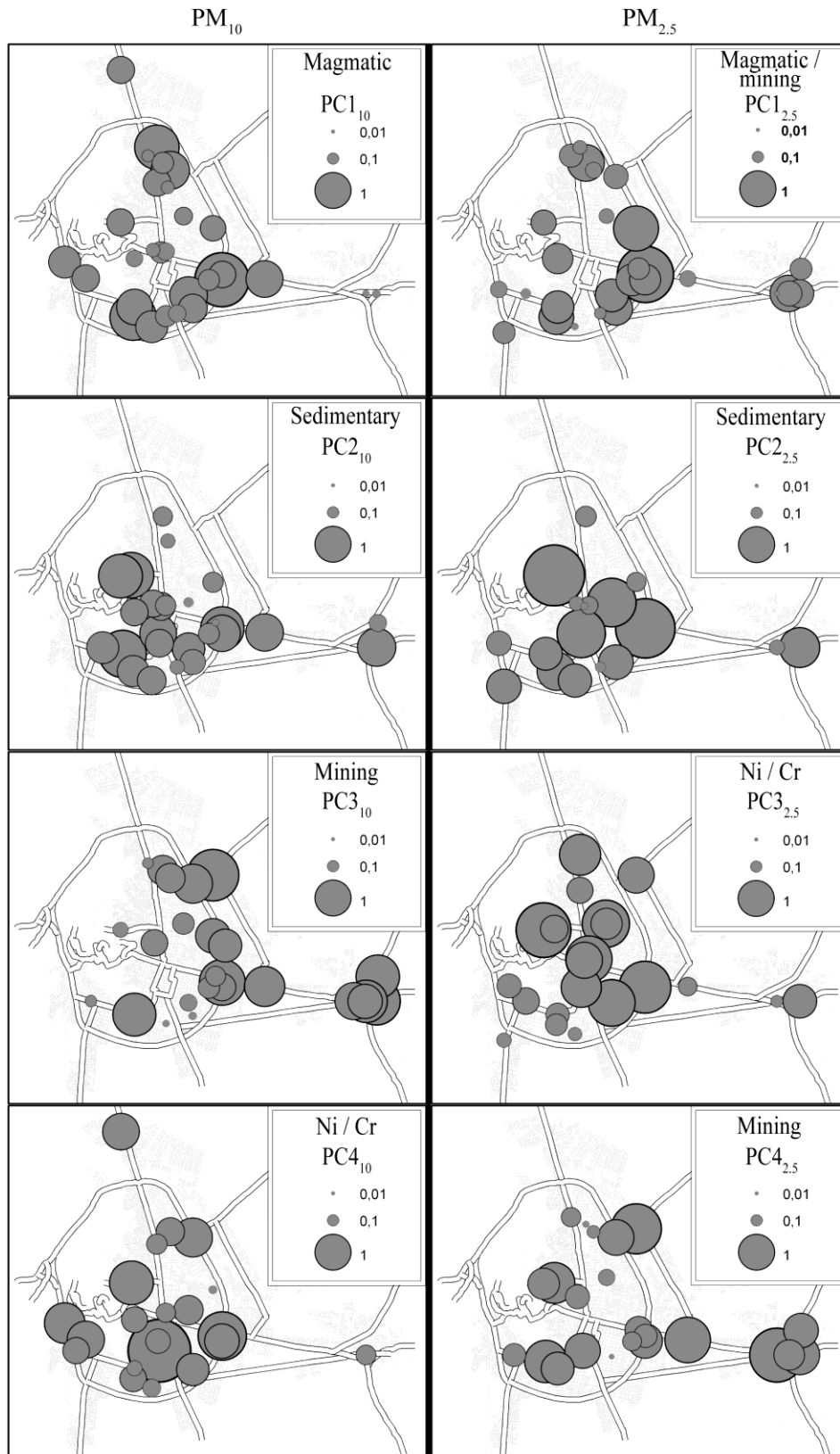


Fig. 4: Map of factor scores for each principal component for PM_{10} and $PM_{2.5}$

Annexes

PC1₁₀ and PC1_{2.5} appeared clearly the dominant factor near the peripheral road (Fig. 4). The geographical repartition of factor scores is quite similar in PM₁₀ and PM_{2.5}, which suggested the occurrence of the same source in both fractions. The vicinity of the peripheral road might involve the suspension of soil dust coming from magmatic material by road traffic. The three hypotheses (i.e., smelting slags, tailing residues, condensation processes) explaining the association of magmatic elements with mined elements in PM_{2.5} seemed weak because of the lack of factor scores hotspots in the surroundings of tailing and smelting areas. Another possibility, is the possible resuspension of the finest particles of mined minerals during their transportation from the mine to the smelting area. The dust obtained by this mean could be mixed up with soils dust generated by road traffic, potentially giving this special pattern in PM_{2.5} profiles along the road connecting the mine to the smelting area.

3.3.2. A Natural “sedimentary” source

Barium, Ca, Mg, Sr, and Th represented PC2₁₀ and PC2_{2.5} with 22% and 18% of variance respectively (Table 3). The alkaline earth components (Ba, Ca, Mg, Sr) appeared to be related to sedimentary material. This might suggest another lithogenic source of sedimentary material erosion, but it could be also related to construction materials and/or associated with cement industry emissions (Graney et al., 2004; Viana et al., 2006).

This “sedimentary” source seemed to affect essentially the southern part of Oruro (Fig. 4). The possible influence of cement plants appeared limited, with these industries being mainly located in the northern part of Oruro and in Vinto area (Fig. 1b). The lake Uru-Uru, located 5 km south of Oruro (Fig. 1a), is likely the origin of this sedimentary source since its carbonated composition was confirmed by DRX patterns and MEB analysis. Calcite was found to be the principal component, showing that 42% of total carbon is inorganic in the 2 first cm of the sediments (Joseline Tapia Soledad, personal communication). This lake is part of the Altiplano endorheic basin, subject to intensive evaporation during the dry season. A previous study has shown that between 1994 and 1996 the lake surface area fluctuated between 48 and 70 km² respectively during the dry and humid seasons (PPO 9612, 1996), giving enough erosion surface during the dry season to be considered as a sedimentary source of aerosol originating from the southern part of Oruro.

3.3.3. An Anthropogenic “smelting” source

As, Cd and Sb belonged to PC3₁₀ (21% variance). Cu, Pb and Zn also contributed to this factor with scores higher than 0.6 (Table 3). PC4_{2.5} was only represented by As (9% variance)

Annexes

but with other mined elements contributing significantly (i.e. factor loading >0.3 for Ag, Cd, Sb and Zn). All elements of these two components seemed directly linked to mining and/or smelting activities. Their origin could be either the emissions of smelter chimneys, mines tailings, mineral transportation or smelter slag erosion. The highest factor scores explaining PC_{3₁₀} and PC_{4_{2.5}} (Fig. 4) were mainly located in the Vinto smelting area, containing the “Empresa Metal Vinto” and near the “OMSA fundición” smelter (Fig. 1b and Appendix A), the 2 most important tin smelters of Oruro. Two other high factor scores locations are observed both near smaller foundries (i.e., smelters numbered 2 and 4 in Appendix A). Therefore, PC_{3₁₀} and PC_{4_{2.5}} could be mainly linked to smelting emissions. PM_{2.5} showed another high factor scores concentration close to San José tailings area, suggesting a possible resuspension of the tailing finest particles by wind erosion.

The impact of this “smelting” source is better displayed in the plotting of the enrichment factors for Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Sb, Pb and Zn in PM₁₀ and PM_{2.5} fractions for the different districts (Fig. 5). Among elements, Cu, Pb and Zn displayed on average the lowest EF, showing a limited to relatively moderate influence of the anthropogenic source (medians <40 in PM₁₀ and <60 in PM_{2.5}). These three elements showed significantly higher EF in districts D3V and D3 in PM₁₀ ($p<0.05$), but the EF of Cu and Zn were homogenous among the different districts in the PM_{2.5} fraction (Fig. 5). This is in agreement with their lowest factor scores, with the “mining” source highlighted with factor analysis in PM_{2.5} (the factor loadings ranged from 0.6 to 0.7 in PC_{3₁₀}, inferior to 0.3 in PC_{4_{2.5}}).

Compared to other elements, Ag displayed a specific pattern. In the PM₁₀ fraction, significant differences were found with maximum enrichments in districts D3V and D5, with median values reaching respectively 96 and 174 (Fig. 5). The district D5 showed its highest EF values for the two samples located near the Itos mine tailing zone (i.e., 200 and 440). Considering that Ag in PM₁₀ factor analysis did not have factor scores superior to 0.60, another possible source of Ag could be considered, and related to tailing erosion in D5.

Annexes

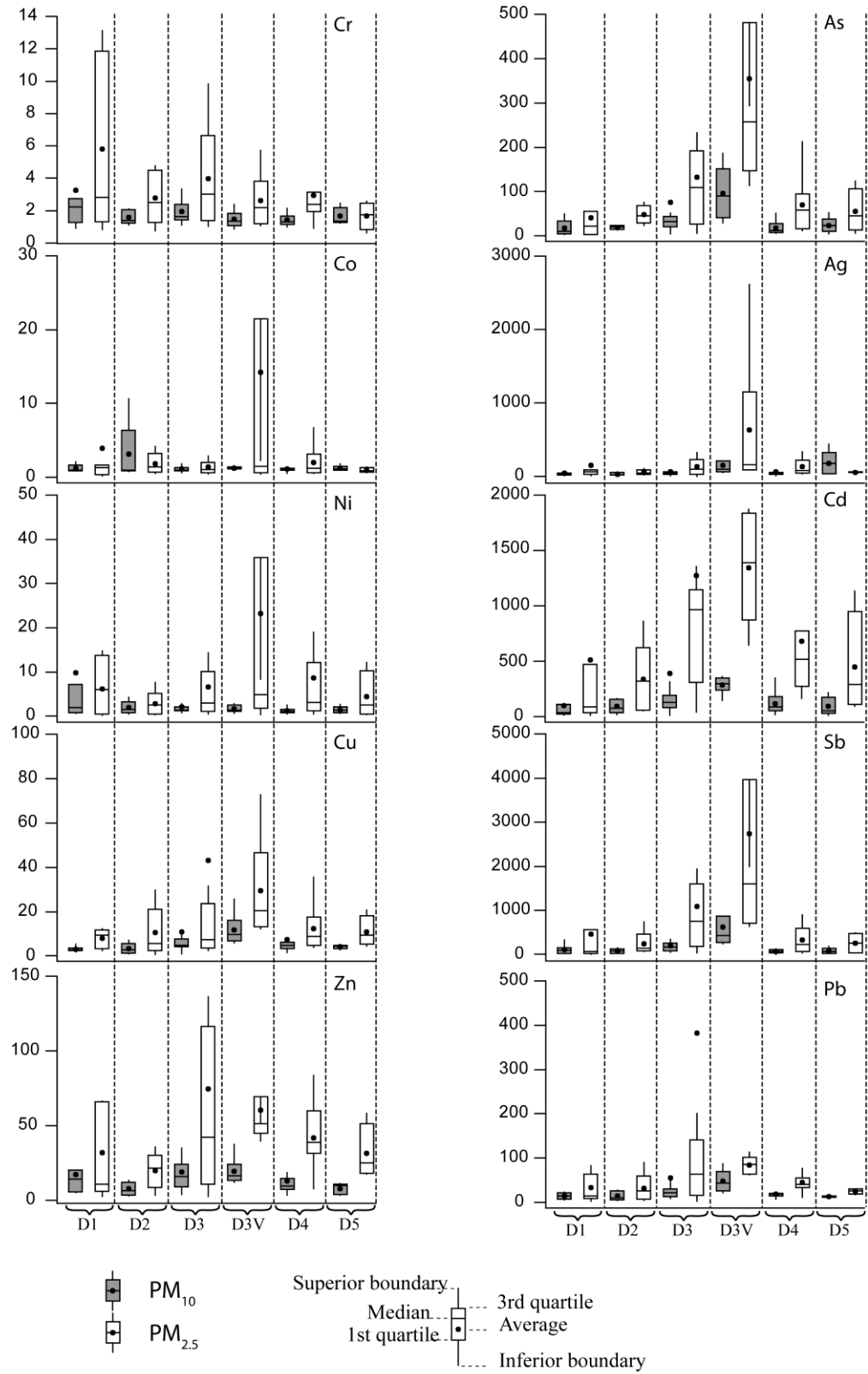


Fig. 5: Enrichment factors average, median, 1st and 3rd quartile, inferior and superior boundaries in PM₁₀, PM_{2.5} aerosols samples collected in the different Oruro districts.

Annexes

As, Cd and Sb EF were significantly higher in D3V ($p < 0.05$) than in other districts for both PM_{10} and $PM_{2.5}$ fractions (Fig. 5). The district D3V presented the highest EF median values in $PM_{2.5}$ (reaching 260, 1400 and 1600 for As, Cd and Sb), when compared to PM_{10} (90, 300 and 440 respectively). Similar heavy metals enrichments have also been reported in small particles from industrial areas (Marcazzan et al., 2003; Braga et al., 2005). These three elements displayed the highest factor scores in the “mining” source component for both PM_{10} and $PM_{2.5}$ (Table 3). According to PCA results and the high EF localization in D3V, it is thus possible to clearly identify the smelting activities of Vinto as a major source. This specific enrichment for small particles might represent a risk for human health because of the deepest penetration of $PM_{2.5}$ in the respiratory tract (Schwartz and Neas, 2000).

3.3.4. A “Ni-Cr” source

$PC_{4_{10}}$ and $PC_{3_{2.5}}$ represented Ni and Cr with a factor loading equal to 0.61, explaining 7% and 12.5% of the variance respectively (Table 3). $PC_{4_{10}}$ and $PC_{3_{2.5}}$ showed a quite homogenous distribution (Fig. 4) in agreement with Ni and Cr EF (Fig. 5), with no significant differences among districts. With almost all EF lower than 20, these two elements appeared almost not enriched by anthropogenic activities when compared to the reference soil material. On the other hand, the geological background did not exhibit especially Ni-Cr rich minerals that could explain this special association as a principal component. The presence of both metals in atmospheric particles could be attributed to various sources like solid waste dumping (Karar et al., 2006), specific metalliferous industries (Heal et al., 2005; Huang et al., 2009), fuel/oil combustion by means of power plants and refineries (Singh et al., 2002). None of these possible sources could be confirmed by EF or PCA results, making the identification of this source difficult. Further investigation on chromium isotopic fractionation could help identifying the sources (Izbicki et al., 2008).

3.4. Influence of aerosol source distribution on human exposure

In a companion paper, Barbieri et al (2011) evaluated the human exposure during the same period of time and over the same geographical space using human hair trace metal concentrations from children aged from 7 to 12 years in four schools (Fig. 1b). Based on these results, we evaluated the relationship between atmospheric pollution and children exposure, comparing the relative concentrations of trace metals in children’s hair with the EF found in aerosols (Fig.6).

Annexes

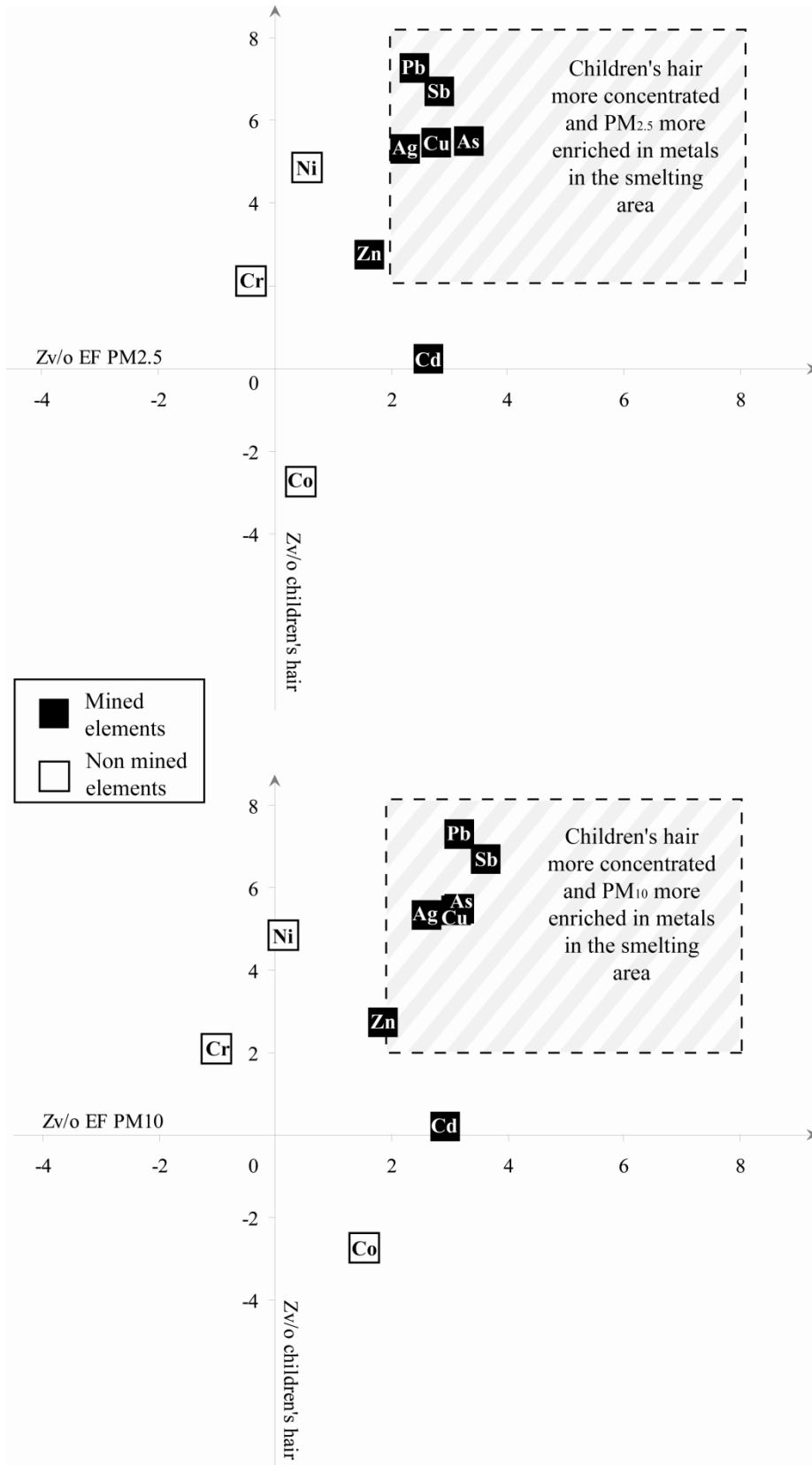


Fig. 6: Differences between Oruro and Vinto for children's hair metals concentrations and EF in $PM_{2.5}$ and PM_{10} . $Z_{v/o}$ represents z-scores of average samples taken in the Vinto area (i.e., smelting school for hair samples and D3V aerosols samples) in comparison with average samples taken in the Oruro area (i.e., downtown and suburb schools hair samples and D1, D2, D3, D4 and D5 aerosols samples)

Annexes

We used a total of 123 hair samples from children living in Oruro non-industrial urban areas (D1 and south of D5 district) and 26 living in smelter vicinity (D3V). For aerosols, we used 43 samples from urban districts (D1, D2, D3, D4 and D5) and 6 from smelter zone (D3V). We used Z-scores of the metallic elements distributions to compare the Vinto smelting area with the rest of the Oruro districts. This strategy was considered for children hair and also for the aerosols EF. Results of children hair concentrations in the school located in the mining district D2 were not used for comparison due to the very limited number of aerosols samples in this particular area, with questioning their representativeness.

With the exception of Cd and Zn, all mined-elements (Pb, As, Sb, Cu, Ag) showed higher Z-scores both for children hair and aerosols in the smelter district. In children hairs, remarkable differences (Mann-Whitney test, $p < 0.0001$) between the smelter and downtown were observed in the following order: Sn>Pb>Sb>Hg>As>Cu>Ag>Bi>Ni>Mn. Regarding aerosols EF, significant differences ($p < 0.05$) were found in the following order: As>Sb>Cd>Pb>Ag>Cu for PM_{2.5} and Sb>Pb>As>Ag>Cd>Cu for PM₁₀. Contrasting both substrates, the upper right corner of Fig. 6 (5a: PM₁₀ and 5b: PM_{2.5}) shows which metallic elements presented relatively higher concentrations in both hair and aerosols simultaneously, suggesting a clear relation between aerosol metallic contents and human exposure.

There were two exceptions to our findings: Cd and Zn. There was a fairly strong difference in Cd EF in both PM₁₀ and PM_{2.5} particles, with more than 2 SD (Standard Deviations) of difference, with higher values in the Vinto area compared to rest of Oruro. However, no differences were found in children's hair, with very low Cd concentrations in all Oruro's districts. Several studies found also weak Cd hairs concentrations in polluted contexts (Kollmer, 1982; Hac et al., 1998; Mortada et al., 2002; Wilhelm et al., 2005). Cd loss in exposed rats hair have been explained by Kollmer (1983) as a consequence of hair washing with acetone and water as done in Barbieri study (Barbieri et al., 2010).

The interpretation of Zn is somehow complicated. We found a strong contrast in children's hair, with more than 3 SD difference with higher values in Vinto than in the rest of Oruro. On Fig. 6, there was no significant difference in Zn EF for PM_{2.5} and PM₁₀ between the smelting area and all other districts pooled together. Nevertheless, Fig. 5 showed a difference in Zn EF for PM₁₀, higher in D3 and D3V than in other districts. In the study by Barbieri et al. (2010), no samples were taken from the D3 sector.

4. Conclusion

This study showed the impact of mining activities on mined elements concentration levels in aerosols and their dispersion in the environment. High elements concentrations were observed and some of them (i.e., Cd, Sb,) were higher to the more common values reported in the literature for other smelting environment. A unique polymetallic source pattern (As, Cd, Cu, Sb, Pb and Zn) was found to be related to smelting activities, especially originating from 2 smelters. As, Sb and Cd showed the highest enrichment factors near the foundries area, especially in the PM_{2.5} fraction, confirming that smelting processes fractionate minerals into smaller particles, prone to be more bioavailable. In PM_{2.5}, a second source of Ag, Cd, Cu, Pb and Zn was identified, likely reflecting the resuspension of soil dust by ore deposit transportation between the mine and the smelting complex. This particular PM_{2.5} metal pattern highlighted the importance of particle grain size for its distribution and transport

The polymetallic contamination found in PM₁₀ and PM_{2.5} fractions was correlated with high concentrations of these metals in children hair. The maximum human exposure was found in the Vinto area, suggesting that smelting activities are a major source of children exposure, especially for As and Sb.

Finally, in the projection of future environmental studies, further attention should be paid to the 2 smelting areas located in the northeast area of Oruro (D3) and in the Vinto district (D3V) as well as beltway and mines.

Acknowledgement

This study, as well as the previous study on children's exposure is part of the TOXBOL project, an interdisciplinary project aiming at studying origins and impacts of trace metal contamination on the environment, human health and society in Oruro city. TOXBOL was funded by the French Agence Nationale de la Recherche (ANR) and Institut de Recherche pour le Développement (IRD) (06SEST39). We should like to express our deepest gratitude to Stéphane Audry and Joceline Soledad Tapia for the useful information exchanged.

Annexes

Appendix A : Presentation of the different mine-related industries and their associated metals.
Numbers correspond to the numbering of the different contaminant industries presented in Fig. 1b

<i>N°</i>	<i>Name</i>	<i>Metals</i>
Mines		
1	Inti Raymi	Au
2	Barrenza	-
3	Colorado	-
4	Colorada	Ag
5	Jallpa	Ag/Zn Ag/Pb
6	San José	Ag/Pb/Sn
7	Santa Rita	-
8	San Miguel	-
9	Itos	Ag/Pb/Sn
Foundries		
1	Fundicion Fierro S Javier	Fe
2	Fundicion Oruro	-
3	Empresa Metabol	Sn (desafected)
4	Fundidora MB	Pb, Zn, Cu
5	Mineria Metalurgica	-
6	Fundicion PRODMETAL	Sn
7	Fundicion Funmetal	-
8	IMI Ind Metal Integral	Ag, Sn, W, Cu, Sb, Zn, Pb
9	OMSA Fundicion Estano	Sn (Pb, Sb, Bi)
10	Planta Cuprica INMECO	Cu (sulfates and oxychloride)
11	Empresa Metal Vinto	Sn, Sb (Cu, Ag, Bi)
12	Fundición metal Favala	-
13	Minerales Indus. Bolivia	Sn
Artisanal industries		
1	Kori Sonko	Cu,Pb
2	Linbol SRL	Sn, Sb, Zn, Cu, W
3	Minexa	Ag, Sn, Sb-trioxide, Zn-Pb-Cu
4	COMINUR	Zn, Ag
5	Cooperacion Minera 8 de Abril	Ag, Cu
6	Barolivia LTDA	Barite
7	Coop Minera TASNA	Bi (oxides and sulfures), Mn, Cu, Sn
8	ADECAM	Sn
9	Coprimin - Estaño	Sn
10	Shequina - Cobre	Cu

Annexes

Appendix B: Results of ICP-MS analyses quality control (certified, noncertified and consensus values, measured values, recoveries and detection limits (D.L.) for aerosols analysis (Table B1) and soils analysis (Table B2).

Table B1

Recoveries on certified values (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	certified values	measured values	recovery	DL
Na	4250	4044	0.95	0.5
Al	34200	29904	0.87	0.2
K	10500	11319	1.08	0.2
Cr	403	325	0.81	0.001
Fe	39100	34039	0.87	0.04
Ni	82	75	0.92	0.000
Cu	609	553	0.91	0.004
Zn	4760	4378	0.92	0.01
As	115	112	0.97	0.002
Cd	75	71	0.95	0.000
Pb	6550	6381	0.97	0.001
U	5.5	5.1	0.93	0.000
Recoveries on non certified values (in $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)				
Mg*	8000000	7085797	0.89	40
Mn*	860000	742724	0.86	1.5
Co*	18000	16188	0.90	0.3
Rb*	52000	43344	0.83	0.2
Ag*	6000	6272	1.05	0.02
Sb*	45000	40090	0.89	0.5
Cs*	3000	3124	1.04	0.007
Ba*	737000	694972	0.94	0.9
W*	4800	5357	1.12	0.1
Recoveries on consensus values (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)				
Ca**	58000	54805	0.94	0.3
Sr**	270	221	0.82	0.001

*non certified values from NIST analyses certificate of SRM 1648

** consensus values (Roelands and Gladney, 1998)

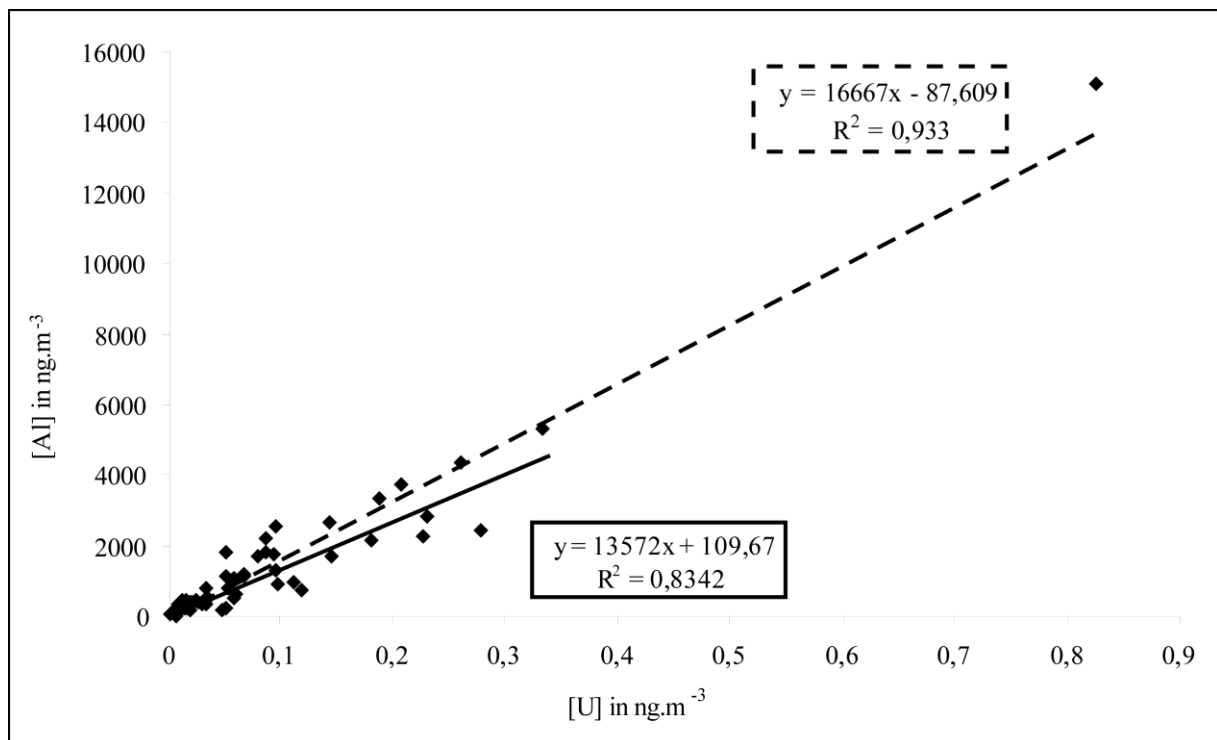
Annexes

Table B2

	IAEA 405 (n=7)			SJS 2709a (n=2)			LKSD3 (n=1)			DL (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
	Recommended values (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Measured values (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Recovery (in %)	Certified values (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Measured values (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Recovery (in %)	Published values (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	measured values (in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Recovery (in %)	
Cr	84.00	86.37	1.03	130.00	123.39	0.95	87.00	80.45	0.92	0.0079
Co	13.70	14.18	1.03	12.80	14.01	1.09	30.00	31.15	1.04	0.0069
Ni	32.50	35.44	1.09	85.00 ^b	86.92	1.02	47.00	54.65	1.16	0.0935
Cu	47.70	49.80	1.04	33.90 ^b	33.96	1.00	35.00	34.03	0.97	0.6712
Zn	279.00	300.06	1.08	103.00 ^b	109.44	1.06	152.00	153.11	1.01	0.2974
As	23.60	25.76	1.09	10.50 ^b	11.92	1.13	27.00	27.15	1.01	0.0056
Ag	-	-	-	-	-	-	2.70	2.69	1.00	0.0018
Cd	0.73	0.76	1.05	0.37	0.33	0.90	0.80	0.63	0.78	0.0014
Sb	1.81	1.98	1.09	1.55	1.51	0.98	1.30	1.13	0.87	0.0096
Pb	74.80	77.45	1.04	17.30	15.81	0.91	29.00	33.26	1.15	0.0206
U	3.01 ^a	3.10	1.03	3.15 ^b	2.65	0.84	4.60	4.28	0.93	0.0002

^a Information value

^b Reference value



Appendix C: Correlations curves between Al and U concentrations (in ng/m^3) with all available samples (n=59, in dotted line) and without one superior outlier (n=58, in continuous line).

References

Annexes

- Adams FC, Van Craen MJ, Van Espen PJ. Enrichment of trace elements in remote aerosols. *Environmental Science & Technology* 1980; 14: 1002-1005.
- Arditsoglou A, Samara C. Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study. *Chemosphere* 2005; 59: 669-678.
- Artiñano B, Salvador P, Alonso DG, Querol X, Alastuey A. Anthropogenic and natural influence on the PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environmental Pollution* 2003; 125: 453-465.
- Avila Salinas WA. Petrologia del domo resurgente del cerro de San Pedro (Oruro, Bolivia). *Revista Tecnica de YPFB* 1990; 11: 139-149.
- Barbieri F, Cournil A, Souza Sarkis J, Bénéfice E, Gardon J. Hair Trace Elements Concentration to Describe Polymetallic Mining Waste Exposure in Bolivian Altiplano. *Biological Trace Element Research* 2010.
- Beavington F, Cawse PA, Wakenshaw A. Comparative studies of atmospheric trace elements: improvements in air quality near a copper smelter. *Science of The Total Environment* 2004; 332: 39-49.
- Birmili W, Allen AG, Bary F, Harrison RM. Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic. *Environmental Science & Technology* 2006; 40: 1144-1153.
- Borbély-Kiss I, Kiss ÁZ, Koltay E, Szabó G, Bozó L. Saharan dust episodes in Hungarian aerosol: elemental signatures and transport trajectories. *Journal of Aerosol Science* 2004; 35: 1205-1224.
- Braga CF, Teixeira EC, Meira L, Wiegand F, Yoneama ML, Dias JF. Elemental composition of PM10 and PM2.5 in urban environment in South Brazil. *Atmospheric Environment* 2005; 39: 1801-1815.
- Chang MB, Huang CK, Wu HT, Lin JJ, Chang SH. Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration. *Journal of Hazardous Materials* 2000; 79: 229-239.
- Chester R, Nimmo M, Fones GR, Keyse S, Zhang Z. Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish sea. *Atmospheric Environment* 2000; 34: 949-958.
- Choël M, Deboudt K, Flament P, Lecornet G, Perdrix E, Sobanska S. Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmospheric Environment* 2006; 40: 4439-4449.
- Chopin EIB, Alloway BJ. Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain. *Science of The Total Environment* 2007; 373: 488-500.
- Cross H, Faux S, Sadhra S, Sorahan T, Levy L, Aw T, et al. Criteria document for hexavalent chromium. Paris: ICDA, 1997.
- Cunningham CG, McNamee J, Vasquez JP, Ericksen GE. A model of volcanic dome-hosted precious metal deposits in Bolivia. *Economic Geology* 1991; 86: 415-421.
- de Vocht F, Sobala W, Wilczynska U, Kromhout H, Szeszenia-Dabrowska N, Peplonska B. Cancer mortality and occupational exposure to aromatic amines and inhalable aerosols in rubber tire manufacturing in Poland. *Cancer Epidemiology* 2009; 33: 94-102.
- Denkhaus E, Salnikow K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology* 2002; 42: 35-56.
- Duker AA, Carranza EJM, Hale M. Arsenic geochemistry and health. *Environment International* 2005; 31: 631-641.
- European Council. Directive 2004/107/EC, 2004.

Annexes

- Fang G-C, Chang C-N, Chu C-C, Wu Y-S, Fu PP-C, Yang IL, et al. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. *The Science of The Total Environment* 2003; 308: 157-166.
- Fang G-C, Chang C-N, Wu Y-S, Fu PP-C, Yang D-G, Chia-Chium C. Characterization of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan. *The Science of The Total Environment* 1999; 234: 203-212.
- Fernández-Camacho R, de la Rosa J, Sánchez de la Campa AM, González-Castanedo Y, Alastuey A, Querol X, et al. Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain. *Atmospheric Research* 2010; 96: 590-601.
- Figueiredo AMG, Nogueira CA, Saiki M, Milian FM, Domingos M. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. *Environmental Pollution* 2007; 145: 279-292.
- Fukai T, Kobayshi T, Sakaguchi M, Aoki M, Saito T, Fujimori E, et al. Chemical Characterization of Airborne Particulate Matter in Ambient Air of Nagoya, Japan, as Studied by the Multielement Determination with ICP-AES and ICP-MS. *Analytical Sciences* 2007; 23: 207-213.
- Gao Y, Nelson ED, Field MP, Ding Q, Li H, Sherrell RM, et al. Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment* 2002; 36: 1077-1086.
- Gidhagen L, Kahelin H, Schmidt-Thomé P, Johansson C. Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM₁₀ in Central and Northern Chile. *Atmospheric Environment* 2002; 36: 3803-3817.
- Graney JR, Dvonch JT, Keeler GJ. Use of multi-element tracers to source apportion mercury in south Florida aerosols. *Atmospheric Environment* 2004; 38: 1715-1726.
- Hac E, Krzyzanowski M, Krechniak J. Cadmium content in human kidney and hair in the Gdansk region. *The Science of The Total Environment* 1998; 224: 81-85.
- Harman HH. *Modern Factor Analysis*. Chicago, Illinois, USA: University of Chicago Press, 1976.
- Harris MR. Concentration of lead in the atmosphere and soil measured in the vicinity of a secondary lead smelter. *Environmental Technology Letters* 1981; 2: 233 - 242.
- He M, Yang J. Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue. *Science of The Total Environment* 1999; 243-244: 149-155.
- Heal MR, Hibbs LR, Agius RM, Beverland IJ. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric Environment* 2005; 39: 1417-1430.
- Hinds WC. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd Edition: Wiley-Interscience, 1999.
- Hotelling H. Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology* 1933; 24: 417-441.
- Hu C-W, Chao M-R, Wu K-Y, Chang-Chien G-P, Lee W-J, Chang LW, et al. Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan. *Atmospheric Environment* 2003; 37: 2845-2852.
- Huang S, Tu J, Liu H, Hua M, Liao Q, Feng J, et al. Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China. *Atmospheric Environment* 2009; 43: 5781-5790.

Annexes

- Instituto Nacional de Estadística. Estadísticas e indicadores sociodemográficos del departamento de Oruro, 2010.
- Izbicki JA, Ball JW, Bullen TD, Sutley SJ. Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry* 2008; 23: 1325-1352.
- Kaiser HF. The Varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* 1958; 23: 187-200.
- Kampa M, Castanas E. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution* 2008; 151: 362-367.
- Karar K, Gupta A, Kumar A, Biswas A. Characterization and Identification of the Sources of Chromium, Zinc, Lead, Cadmium, Nickel, Manganese and Iron in Pm10 Particulates at the Two Sites of Kolkata, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 2006; 120: 347-360.
- Keutsch F, Brodtkorb MKd. Metalliferous paragenesis of the San José mine, Oruro, Bolivia. *Journal of South American Earth Sciences* 2008; 25: 485-491.
- Khare P, Baruah BP. Elemental characterization and source identification of PM2.5 using multivariate analysis at the suburban site of North-East India. *Atmospheric Research* 2010; 98: 148-162.
- Kim K-H, Choi G-H, Kang C-H, Lee J-H, Kim JY, Youn YH, et al. The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events. *Atmospheric Environment* 2003; 37: 753-765.
- Kollmer WE. The significance of Cd in hair : Influence of the level of intake and the external contamination in the rat. *The Science of The Total Environment* 1982; 25: 41-51.
- Kollmer WE. The significance of cadmium in hair the influence of a recommended washing procedure on the cadmium content of hair of rats experimentally exposed to cadmium. *The Science of The Total Environment* 1983; 27: 251-259.
- Kruskal WH, Wallis WA. Use of ranks on one-criterion variance analysis. *Journal of the American Statistical Association* 1952; 47: 583-621.
- Kuo S-C, Hsieh L-Y, Tsai C-H, Tsai YI. Characterization of PM2.5 fugitive metal in the workplaces and the surrounding environment of a secondary aluminum smelter. *Atmospheric Environment* 2007; 41: 6884-6900.
- Liu J, Mauzerall DL, Horowitz LW. Evaluating inter-continental transport of fine aerosols:(2) Global health impact. *Atmospheric Environment* 2009; 43: 4339-4347.
- Marcazzan GM, Ceriani M, Valli G, Vecchi R. Source apportionment of PM10 and PM2.5 in Milan (Italy) using receptor modelling. *The Science of The Total Environment* 2003; 317: 137-147.
- MEDMIN. Diagnostico del sector minero cooperativizado, 2007.
- Mercado M, Garcia ME, Quintanilla J. Evaluación de los niveles de contaminación por plomo y arsénico en muestras de suelos y productos agrícolas procedentes de la región cercana al complejo metalúrgico Vinto. *Revista Boliviana de Química* 2009; 26: 101-110.
- Moreno T, Querol X, Alastuey A, Viana M, Salvador P, Sánchez de la Campa A, et al. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 2006; 40: 6791-6803.
- Mortada WI, Sobh MA, El-Defrawy MM, Farahat SE. Reference Intervals of Cadmium, Lead, and Mercury in Blood, Urine, Hair, and Nails among Residents in Mansoura City, Nile Delta, Egypt. *Environmental Research* 2002; 90: 104-110.
- Nriagu JO, Pacyna JM. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 1988; 333: 134-139.
- OECD. Sources of Cadmium in the Environment. Paris: OECD Publishing, 1996.

Annexes

- Okuda T, Kato J, Mori J, Tenmoku M, Suda Y, Tanaka S, et al. Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols. *Science of The Total Environment* 2004; 330: 145-158.
- Paatero P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 1997; 37: 23-35.
- Paatero P, Hopke PK. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta* 2003; 490: 277-289.
- Paatero P, Tapper U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 1994; 5: 111-126.
- Pison G, Rousseeuw PJ, Filzmoser P, Croux C. Robust factor analysis. *Journal of Multivariate Analysis* 2003; 84: 145-172.
- PPO 9612. Proyecto Pilote Oruro: Impacto de la minería y el procesamiento de minerales en cursos de agua y lagos. In: Ministerio de Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente Secretaria Nacional de Minería, editor. Swedish Geological AB, 1996, pp. 120.
- Querol X, Alastuey A, Lopez-Soler A, Plana F. Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metal mining wastes in the Doñana area, Southwest Spain. *Atmospheric Environment* 2000; 34: 239-253.
- Rahn KA. Sources of trace elements in aerosols - an approach to clean air. College of Engineering. University of Michigan, 1971.
- Reimann C, Filzmoser P. Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology* 2000; 39: 1001-1014.
- Reimann C, Filzmoser P, Garrett R, Dutter R. *Statistical data analysis explained*. Chichester, UK: Wiley, 2008.
- Romo-Kröger CM, Llona F. A case of atmospheric contamination at the slopes of the Los Andes mountain range. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 1993; 27: 401-404.
- Romo-Kröger CM, Morales JR, Dinator MI, Llona F, Eaton LC. Heavy metals in the atmosphere coming from a copper smelter in Chile. *Atmospheric Environment* 1994; 28: 705-711.
- Schwartz J, Neas LM. Fine Particles Are More Strongly Associated Than Coarse Particles with Acute Respiratory Health Effects in Schoolchildren. *Epidemiology* 2000; 11: 6-10.
- SERGEOTECMIN. Programa de Planificación y Desarrollo de la Minería Departamento de Oruro. Ministerio de Minería y metalurgia, 2005.
- Singh M, Jaques PA, Sioutas C. Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin. *Atmospheric Environment* 2002; 36: 1675-1689.
- Sinha S, Banerjee SP. Characterization of haul road dust in an Indian opencast iron ore mine. *Atmospheric Environment* 1997; 31: 2809-2814.
- Spurny KR. Aerosol air pollution its chemistry and size dependent health effects. *Journal of Aerosol Science* 1996; 27: S473-S474.
- Sternbeck J, Sjödin AÅ, Andréasson K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension--results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 2002; 36: 4735-4744.
- Tapia J, Audry S, Townley B, Duprey JL. Geochemical background, baseline and origin of contaminants from sediments in the mining-impacted Altiplano and Eastern Cordillera of Oruro, Bolivia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 2011; In Press.

Annexes

- Taylor SR, McLennan SM. The Geochemical Evolution of the Continental Crust. *Reviews of Geophysics* 1995; 33: 241-265.
- USEPA. Air Quality Criteria for Particulate Matter. In: Agency USEP, editor. EPA/600/P-95-001 aF-cF. Research Triangle Park, NC:U.S., 1996.
- Viana M, Querol X, Alastuey A, Gangoiti G, Menéndez M. PM levels in the Basque Country (Northern Spain): analysis of a 5-year data record and interpretation of seasonal variations. *Atmospheric Environment* 2003; 37: 2879-2891.
- Viana M, Querol X, Alastuey A, Gil JI, Menéndez M. Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data. *Chemosphere* 2006; 65: 2411-2418.
- Westberg HkB, Seldén AI, Bellander T. Exposure to Chemical Agents in Swedish Aluminum Foundries and Aluminum Remelting Plants? A Comprehensive Survey. *Applied Occupational and Environmental Hygiene* 2001; 16: 66 - 77.
- Wilhelm M, Eberwein G, Hölzer J, Begerow J, Sugiri D, Gladtke D, et al. Human biomonitoring of cadmium and lead exposure of child-mother pairs from Germany living in the vicinity of industrial sources (Hot Spot Study NRW). *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 2005; 19: 83-90.
- World Health Organization. Regional Office for Europe. Air quality guidelines for Europe. Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe, 1987.
- Wróbel A, Rokita E, Maenhaut W. Transport of traffic-related aerosols in urban areas. *The Science of The Total Environment* 2000; 257: 199-211.
- Yost KJ. Cadmium, the environment and human health: An overview. *Cellular and Molecular Life Sciences* 1984; 40: 157-164.

Chapitre VI. Bibliographie

- Adachi, K. and Y. Tainosho (2004). "Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust." Environment International **30**(8): 1009-1017.
- Adamo, P., et al. (2011). "Implementation of airborne trace element monitoring with devitalised transplants of *Hypnum cupressiforme* Hedw.: Assessment of temporal trends and element contribution by vehicular traffic in Naples city." Environmental Pollution **159**(6): 1620-1628.
- Adams, F. C., et al. (1980). "Enrichment of trace elements in remote aerosols." Environmental Science & Technology **14**(8): 1002-1005.
- Adamson, I. Y. R., et al. (2000). "Zinc Is the Toxic Factor in the Lung Response to an Atmospheric Particulate Sample." Toxicology and Applied Pharmacology **166**(2): 111-119.
- AFES (2008). Référentiel Pédologique, Editions Quae.
- Álvarez-Ayuso, E., et al. (2008). "Trace element mobility in soils seven years after the Aznalcázar mine spill." Chemosphere **73**(8): 1240-1246.
- Amado Filho, G. M., et al. (2002). "Hg localisation in *Tillandsia usneoides* L. (Bromeliaceae), an atmospheric biomonitor." Atmospheric Environment **36**(5): 881-887.
- American Council on Science and Health (1997). *Lead and Human Health: An Update*. D. R. Juberg. New York.
- Anderson, B. J., et al. (1973). "The sorption of silver by poorly crystallized manganese oxides." Geochimica et Cosmochimica Acta **37**(3): 611-622.
- Anicic, M., et al. (2009). "Active moss biomonitoring of trace elements with *Sphagnum girgensohnii* moss bags in relation to atmospheric bulk deposition in Belgrade, Serbia." Environmental Pollution **157**(2): 673-679.
- Aničić, M., et al. (2009). "Active moss biomonitoring of trace elements with *Sphagnum girgensohnii* moss bags in relation to atmospheric bulk deposition in Belgrade, Serbia." Environmental Pollution **157**(2): 673-679.
- Anju D.K, B. (2003). "Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India." Environmental Pollution **123**(1): 95-105.
- Apostoli, P., et al. (2006). *Elemental speciation in human health risk assessment*. Environmental Health Criteria 234, World Health Organization.
- Aranguren, M. M. S. (2008). Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier.
- Arditsoglou, A. and C. Samara (2005). "Levels of total suspended particulate matter and major trace elements in Kosovo: a source identification and apportionment study." Chemosphere **59**(5): 669-678.
- Artiñano, B., et al. (2003). "Anthropogenic and natural influence on the PM10 and PM2.5 aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes." Environmental Pollution **125**(3): 453-465.

Bibliographie

- Asgharian, B., et al. (2006). "Prediction of particle deposition in the human lung using realistic models of lung ventilation." Journal of Aerosol Science **37**(10): 1209-1221.
- 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.
- ATSDR (1992). Toxicological profile for antimony, U. S. department of health and human services, Public health service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR. (2005). "Public Health Assessment Guidance Manual (2005 Update)." 2011, from <http://www.atsdr.cdc.gov/hac/PHAManual/ch1.html>.
- ATSDR (2005). Toxicological profile for Tin, U. S. department of health and human services, Public health service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR (2007). Toxicological profile for arsenic, U. S. department of health and human services, Public health service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR (2007). Toxicological profile for Lead, U. S. department of health and human services, Public health service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR (2007). Toxicological profile for zinc, U. S. department of health and human services, Public health service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- 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.
- Avila Salinas, W. A. (1990). "Petrologia del domo resurgente del cerro de San Pedro (Oruro, Bolivia)." Revista Tecnica de YPF **11**(2-3): 139-149.
- Azcue, J. M., et al. (1994). "Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of jack of clubs lake, B.C." Environmental Technology **15**(7): 669-678.
- Baize, D. and M. C. Girard (2008). Référentiel Pédologique, Editions Quae.
- Banks, D., et al. (2002). Contaminant source characterization of the San José Mine, Oruro, Bolivia. Mine Water Hydrogeology and Geochemistry. P. L. Younger and N. S. Robins. London, Geological Society. **198**: 215-239.
- Banks, D., et al. (1997). "Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly." Environmental Geology **32**(3): 157-174.
- Barbieri, F., et al. (2011). "Hair Trace Elements Concentration to Describe Polymetallic Mining Waste Exposure in Bolivian Altiplano." Biological Trace Element Research **139**(1): 10-23.
- Bargagli, R., et al. (1995). "Metal biomonitoring with mosses: Procedures for correcting for soil contamination." Environmental Pollution **89**(2): 169-175.
- Barna, R., et al. (2007). "Assessment methodologies for copper and zinc mobility in a neutral synthetic soil: The influence of pH." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **306**(1-3): 56-67.
- Baroli, B. (2009). "Penetration of nanoparticles and nanomaterials in the skin: Fiction or reality?" Journal of Pharmaceutical Sciences **99**(1): 21-50.
- Baroni, F., et al. (2004). "Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy)." Journal of Geochemical Exploration **81**(1-3): 1-14.
- Basta, N., et al. (1997). "Chemical Immobilization of Lead, Zinc, and Cadmium in Smelter-Contaminated Soils Using Biosolids and Rock Phosphate " Journal of Environmental Quality **30**(4): 1222-1230.
- Baudrimont, M., et al. (2005). "Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Crassostrea gigas*, *Cerastoderma edule* and *Ruditapes philippinarum*) in the Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France)." Science of The Total Environment **337**(1-3): 265-280.

Bibliographie

- Bayard, R., et al. (2006). "Mobilisation of arsenic from a mining soil in batch slurry experiments under bio-oxidative conditions." Water Research **40**(6): 1240-1248.
- Beall, C. M. (2000). "Tibetan and Andean Patterns of Adaptation to High-Altitude Hypoxia." Human Biology **72**(1): 201-228.
- Beall, C. M., et al. (1997). "Ventilation and hypoxic ventilatory response of Tibetan and Aymara high altitude natives." American Journal of Physical Anthropology **104**(4): 427-447.
- Beavington, F., et al. (2004). "Comparative studies of atmospheric trace elements: improvements in air quality near a copper smelter." Science of The Total Environment **332**(1-3): 39-49.
- Bech, J., et al. "Soil and plant contamination by lead mining in Bellmunt (Western Mediterranean Area)." Journal of Geochemical Exploration **113**(0): 94-99.
- 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.
- Bergamaschi, L., et al. (2002). "Determination of trace elements and evaluation of their enrichment factors in Himalayan lichens." Environmental Pollution **120**(1): 137-144.
- Bermudez, G. M. A., et al. (2009). "Comparison of the air pollution biomonitoring ability of three Tillandsia species and the lichen Ramalina celastri in Argentina." Environmental Research **109**(1): 6-14.
- Bert, W. (2002). "Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives." Environmental Pollution **120**(1): 11-21.
- Besser, J. M., et al. (2009). "Ecological impacts of lead mining on Ozark streams: Toxicity of sediment and pore water." Ecotoxicology and Environmental Safety **72**(2): 516-526.
- Bhuiyan, M. A. H., et al. (2010). "Evaluation of hazardous metal pollution in irrigation and drinking water systems in the vicinity of a coal mine area of northwestern Bangladesh." Journal of Hazardous Materials **179**(1-3): 1065-1077.
- Bi, X., et al. (2006). "Quantitative assessment of cadmium emission from zinc smelting and its influences on the surface soils and mosses in Hezhang County, Southwestern China." Atmospheric Environment **40**(22): 4228-4233.
- Biégo, G. H., et al. (1999). "Determination of Dietary Tin Intake in an Adult French Citizen." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **36**(2): 227-232.
- Biggins, P. D. E. and R. M. Harrison (1979). "Atmospheric chemistry of automotive lead." Environmental Science & Technology **13**(5): 558-565.
- Birmili, W., et al. (2006). "Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic." Environmental Science & Technology **40**(4): 1144-1153.
- Bogges, W. R. (1979). Lead in the environment, Castle House.
- Borbély-Kiss, I., et al. (2004). "Saharan dust episodes in Hungarian aerosol: elemental signatures and transport trajectories." Journal of Aerosol Science **35**(10): 1205-1224.
- Bourderieux, J. (2011). Influence de la granulométrie sur la distribution des métaux et répercussion sur la santé. Rapport de stage de Master 1 ESE, Université Paul Sabatier.
- Boutier, B., et al. (2000). "Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the waters: consequences on the Marennes-Oléron bay (France)." Oceanologica Acta **23**(7): 745-757.
- Braga, C. F., et al. (2005). "Elemental composition of PM10 and PM2.5 in urban environment in South Brazil." Atmospheric Environment **39**(10): 1801-1815.
- Brandon, E. F. A., et al. (2006). "Consumer product in vitro digestion model: Bioaccessibility of contaminants and its application in risk assessment." Regulatory Toxicology and Pharmacology **44**(2): 161-171.

Bibliographie

- Braun, J.-J., et al. (1990). "Cerium anomalies in lateritic profiles." Geochimica et Cosmochimica Acta **54**(3): 781-795.
- Brighigna, L., et al. (1997). "The use of an epiphyte (*Tillandsia caput-medusae* morren) as bioindicator of air pollution in Costa Rica." Science of The Total Environment **198**(2): 175-180.
- Buatier, M. D., et al. (2001). "TEM-EDX investigation on Zn- and Pb-contaminated soils." Applied Geochemistry **16**(9-10): 1165-1177.
- Caboche, J. (2009). Validation d'un test de mesure de bioaccessibilité. Application à quatre éléments trace métallique dans les sols: As, Cd, Pb et Sb. Thèse de doctorat.
- Caboche, J., et al. (2012). "Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles." Journal of Environmental Monitoring **13**(3): 621-630.
- Calizaya Terceros, A. (2009). Water resources management efforts for best water allocation in the Lake Poopo Basin, Bolivia. Thèse de doctorat, Lund University, Sweden.
- Callén, M. S., et al. (2009). "Comparison of receptor models for source apportionment of the PM10 in Zaragoza (Spain)." Chemosphere **76**(8): 1120-1129.
- Cánovas, C. R., et al. (2008). "Hydrochemical variations and contaminant load in the Río Tinto (Spain) during flood events." Journal of Hydrology **350**(1-2): 25-40.
- Cao, J., et al. (2008). "Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils." Chemosphere **70**(11): 2127-2134.
- Carré, M. (2011). Rapport de stage de Licence 3 REOSTE, Université Paul Sabatier.
- Carreras, H. A., et al. (2009). "Assessment of human health risk related to metals by the use of biomonitors in the province of Córdoba, Argentina." Environmental Pollution **157**(1): 117-122.
- CCME. (2011). "Canadian Environmental Quality Guidelines Summary Tables." 2011, from <http://st-ts.ccme.ca/>.
- Chang, M. B., et al. (2000). "Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration." Journal of Hazardous Materials **79**(3): 229-239.
- Cheng, T., et al. (2005). "Size distribution and element composition of dust aerosol in Chinese Otindag Sandland." Chinese Science Bulletin **50**(8): 788-792.
- Chester, R., et al. (2000). "Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish sea." Atmospheric Environment **34**(6): 949-958.
- Choël, M., et al. (2006). "Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn-rich particles in the vicinity of a lead smelter." Atmospheric Environment **40**(24): 4439-4449.
- Choi, H., et al. (2008). "Sudden high concentration of TSP affected by atmospheric boundary layer in Seoul metropolitan area during duststorm period." Environment International **34**(5): 635-647.
- Chopin, E. I. B. and B. J. Alloway (2007). "Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, RÍotinto and Huelva, SW Spain." Science of The Total Environment **373**(2-3): 488-500.
- Chopin, E. I. B. and B. J. Alloway (2007). "Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, RÍotinto and Huelva, SW Spain." Science of The Total Environment **373**(2-3): 488-500.
- Clayton, R., et al. (2002). "Precise determination of the isotopic composition of Sn using MC-ICP-MS." Journal of Analytical Atomic Spectrometry **17**(10).
- Contini, D., et al. (2010). "Characterisation and source apportionment of PM10 in an urban background site in Lecce." Atmospheric Research **95**(1): 40-54.
- Cross, H., et al. (1997). Criteria document for hexavalent chromium. Paris, ICDA.

Bibliographie

- Cullen, W. R. and K. J. Reimer (1989). "Arsenic speciation in the environment." Chemical Reviews **89**: 713-764.
- Cunningham, C. G., et al. (1991). "A model of volcanic dome-hosted precious metal deposits in Bolivia." Economic Geology **86**: 415-421.
- Dai, Y.-T., et al. (2006). "In vivo measurements of inhalability of ultralarge aerosol particles in calm air by humans." Journal of Aerosol Science **37**(8): 967-973.
- Davies, B. E. (1994). Soil chemistry and bioavailability with special reference to trace elements. Plants and the chemical elements: biochemistry, uptake, tolerance and toxicity. M. E. Farago. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft.
- Davis, H. T., et al. (2009). "Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation." Environmental Pollution **157**(8-9): 2378-2385.
- de Groot, A. P., et al. (1973). "Short-term toxicity studies on some salts and oxides of tin in rats." Food and Cosmetics Toxicology **11**(1): 19-30.
- de Meer, K., et al. (1995). "Physical adaptation of children to life at high altitude." European Journal of Pediatrics **154**(4): 263-272.
- de Vocht, F., et al. (2009). "Cancer mortality and occupational exposure to aromatic amines and inhalable aerosols in rubber tire manufacturing in Poland." Cancer Epidemiology **33**(2): 94-102.
- Degaffe, F. S. and A. Turner (2011). "Leaching of zinc from tire wear particles under simulated estuarine conditions." Chemosphere **85**(5): 738-743.
- DelValls, T. À., et al. (1998). "Determining contamination sources in marine sediments using multivariate analysis." TrAC Trends in Analytical Chemistry **17**(4): 181-192.
- Denkhaus, E. and K. Salnikow (2002). "Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity." Critical Reviews in Oncology/Hematology **42**(1): 35-56.
- Department for Environment Food and Rural Affairs and The Environment Agency (2002). Contaminants in soil: collation of toxicological data and intake values for humans. R&D Publication CLR 9, Environment Agency, UK.
- Dia, A., et al. (2000). "The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles." Geochimica et Cosmochimica Acta **64**(24): 4131-4151.
- Doong, R.-a., et al. (2008). "Characterization and composition of heavy metals and persistent organic pollutants in water and estuarine sediments from Gao-ping River, Taiwan." Marine Pollution Bulletin **57**(6-12): 846-857.
- Driver, J. H., et al. (1989). "Soil adherence to human skin." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **43**(6): 814-820.
- Duggan, M. J., et al. (1985). "Lead in playground dust and on the hands of schoolchildren." Science of The Total Environment **44**(1): 65-79.
- Duker, A. A., et al. (2005). "Arsenic geochemistry and health." Environment International **31**(5): 631-641.
- Elbaz-Poulichet, F., et al. (2001). "Metal biogeochemistry in the Tinto-Odiel rivers (Southern Spain) and in the Gulf of Cadiz: a synthesis of the results of TOROS project." Continental Shelf Research **21**(18-19): 1961-1973.
- Elbaz-Poulichet, F., et al. (1987). "Dissolved Cd behaviour in some selected french and chinese estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean." Marine Chemistry **22**(2-4): 125-136.
- Elinder, C. G. (1992). "Cadmium as an Environmental hazard." IARC Scientific Publications **118**: 123-132.
- Environment UK Agency (2009). Soil heavy metals and other inorganic compounds guideline values. Bristol, UK.

Bibliographie

- European Council (2004). Directive 2004/107/EC.
- Fairbrother, A., et al. (2007). "Framework for Metals Risk Assessment." Ecotoxicology and Environmental Safety **68**(2): 145-227.
- Fang, G.-C., et al. (2003). "Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM2.5 and PM2.5-10 aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung." The Science of The Total Environment **308**(1-3): 157-166.
- Fang, G.-C., et al. (1999). "Characterization of chemical species in PM2.5 and PM10 aerosols in suburban and rural sites of central Taiwan." The Science of The Total Environment **234**(1-3): 203-212.
- Feng, X., et al. (2006). "A preliminary study on mercury contamination to the environment from artisanal zinc smelting using indigenous methods in Hezhang County, Guizhou, China: Part 2. Mercury contaminations to soil and crop." Science of The Total Environment **368**(1): 47-55.
- Fernández-Camacho, R., et al. (2010). "Geochemical characterization of Cu-smelter emission plumes with impact in an urban area of SW Spain." Atmospheric Research **96**(4): 590-601.
- Fernández Espinosa, A. J., et al. (2002). "A chemical speciation of trace metals for fine urban particles." Atmospheric Environment **36**(5): 773-780.
- Figueiredo, A. M. G., et al. (2007). "Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing Tillandsia usneoides L. as biomonitor." Environmental Pollution **145**(1): 279-292.
- Filella, M., et al. (2002). "Antimony in the environment: a review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry." Earth-Science Reviews **59**(1-4): 265-285.
- Flaubert, G. (1857). Madame Bovary (Moeurs de province). Paris, Michel Lévy frères.
- Fontúrbel, F. E., et al. (2011). "Indoor metallic pollution related to mining activity in the Bolivian Altiplano." Environmental Pollution **159**(10): 2870-2875.
- Fosmire, G. J. (1990). "Zinc toxicity." American Journal of Clinical Nutrition **51**(1): 225-227.
- Frisancho, A. R., et al. (1999). "Developmental components of resting ventilation among high- and low-altitude Andean children and adults." American Journal of Physical Anthropology **109**(3): 295-301.
- Fukai, T., et al. (2007). "Chemical Characterization of Airborne Particulate Matter in Ambient Air of Nagoya, Japan, as Studied by the Multielement Determination with ICP-AES and ICP-MS." Analytical Sciences **23**(2): 207-213.
- Galán, I., et al. (2002). "Residual pollution load of soils impacted by the Aznalcázar (Spain) mining spill after clean-up operations." Science of The Total Environment **286**(1-3): 167-179.
- Gao, Y., et al. (2002). "Characterization of atmospheric trace elements on PM2.5 particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary." Atmospheric Environment **36**(6): 1077-1086.
- García-Lorenzo, M. L., et al. (2012). "Trace elements contamination in an abandoned mining site in a semiarid zone." Journal of Geochemical Exploration **113**(0): 23-35.
- García-Sánchez, A., et al. (2010). "Distribution and mobility of arsenic in soils of a mining area (Western Spain)." Science of The Total Environment **408**(19): 4194-4201.
- Gehr, P. and J. Heyder (2000). Particle-lung interactions, M. Dekker.
- Gerfaud, L. (2010). Etude géochimique et minéralogique de sols prélevés à proximité de la ville minière d'Oruro, Bolivie. Rapport de stage de Master 1 ESE, Université Paul Sabatier.
- Gerhardsson, L. (2004). Lead. Elements and their compounds in the environment. E. Merian, M. Anke, M. Ihnat and M. Stoeppler. Weinheim, Wiley-VCH: 879-900.

Bibliographie

- Gidhagen, L., et al. (2002). "Anthropogenic and natural levels of arsenic in PM10 in Central and Northern Chile." Atmospheric Environment **36**(23): 3803-3817.
- Gobierno Municipal de Oruro (2006). Reglamiento ambiental municipal. Direccion de Gestion Ambiental, Viceministerio de planificacion territorial y medio ambiente.
- Goix, S., et al. (2011). "Influence of source distribution and geochemical composition of aerosols on children exposure in the large polymetallic mining region of the Bolivian Altiplano." Science of The Total Environment **412-413**(0): 170-184.
- Gomez-Parrales, I., et al. (2011). "Study of mineralogical speciation of arsenic in soils using X ray microfluorescence and scanning electronic microscopy." Talanta **84**(3): 853-858.
- Gradoń, L. and A. Podgórski (1999). "Deposition and retention of fine and ultrafine particles in the pulmonary region of human lungs. Normal and pathological cases." Journal of Aerosol Science **30, Supplement 1**(0): S801-S802.
- Gräfe, M., et al. (2004). "Formation of Metal-Arsenate Precipitates at the Goethite-Water Interface." Environmental Science & Technology **38**(24): 6561-6570.
- Graney, J. R., et al. (2004). "Use of multi-element tracers to source apportion mercury in south Florida aerosols." Atmospheric Environment **38**(12): 1715-1726.
- Greger, J. L. and M. A. Johnson (1981). "Effect of dietary tin on zinc, Copper and iron utilization in rats." Food Cosmet Toxicol **19**(2): 163-166.
- Haar, G. L. T. and M. A. Bayard (1971). "Composition of Airborne Lead Particles." Nature **232**(5312): 553-554.
- Hagan, N., et al. (2011). "Estimating historical atmospheric mercury concentrations from silver mining and their legacies in present-day surface soil in Potosí, Bolivia." Atmospheric Environment **45**(40): 7619-7626.
- Hammel, W., et al. (2000). "Mobility of antimony in soil and its availability to plants." Chemosphere **41**(11): 1791-1798.
- Hargé (1997). Spéciation comparée du Zinc, du Plomb et du Manganèse dans les Sols Contaminés, Thèse de l'Université de Grenoble I.
- Harris, M. R. (1981). "Concentration of lead in the atmosphere and soil measured in the vicinity of a secondary lead smelter." Environmental Technology Letters **2**(6): 233 - 242.
- Hashimoto, Y., et al. (2011). "EXAFS speciation and phytoavailability of Pb in a contaminated soil amended with compost and gypsum." Science of The Total Environment **409**(5): 1001-1007.
- Haustein, M., et al. (2010). "Tin isotopy-a new method for solving old questions." Archaeometry **52**(5): 816-832.
- Hawkes, H. E. and J. S. Webb (1962). Geochemistry in Mineral Exploration. New York, Harper.
- He, M. and J. Yang (1999). "Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue." Science of The Total Environment **243-244**: 149-155.
- Heal, M. R., et al. (2005). "Total and water-soluble trace metal content of urban background PM10, PM2.5 and black smoke in Edinburgh, UK." Atmospheric Environment **39**(8): 1417-1430.
- Henke, K. R. and A. Hutchison (2009). Arsenic chemistry. Arsenic, environmental chemistry, health threats and waste treatment. K. Henke. Chichester, United Kingdom, John Wiley & Sons Ltd.
- Higuera, P., et al. (2011). "Mercury vapor emissions from the Ingenios in Potosí (Bolivia)." Journal of Geochemical Exploration(0).

Bibliographie

- Hinds, W. C. (1999). Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles. New York, USA, Wiley-Interscience.
- Hostynek, J. J. (2003). "Factors determining percutaneous metal absorption." Food and Chemical Toxicology **41**(3): 327-345.
- 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.
- Hu, C.-W., et al. (2003). "Characterization of multiple airborne particulate metals in the surroundings of a municipal waste incinerator in Taiwan." Atmospheric Environment **37**(20): 2845-2852.
- Huang, S., et al. (2009). "Multivariate analysis of trace element concentrations in atmospheric deposition in the Yangtze River Delta, East China." Atmospheric Environment **43**(36): 5781-5790.
- Hudson-Edwards, K. A., et al. (2001). "Sources, distribution and storage of heavy metals in the Rio Pilcomayo, Bolivia." Journal of Geochemical Exploration **72**(3): 229-250.
- Hudson-Edwards, K. A., et al. (1999). "Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain." Applied Geochemistry **14**(8): 1015-1030.
- Imre, B. s. z. (1994). "Simulation of Particle Trajectories in Bifurcating Tubes." Journal of Computational Physics **110**(1): 11-22.
- Instituto Nacional de Estadística (2010). Estadísticas e indicadores sociodemográficos del departamento de Oruro.
- Izbicki, J. A., et al. (2008). "Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA." Applied Geochemistry **23**(5): 1325-1352.
- Jack, V. (2002). "Guide for the Practical Application of the ICRP Human Respiratory Tract Model." Annals of the ICRP **32**(1-2).
- Jacobson, A. R., et al. (2005). "Reduction of silver solubility by humic acid and thiol ligands during acanthite ($\text{I}^2\text{-Ag}_2\text{S}$) dissolution." Environmental Pollution **135**(1): 1-9.
- Jacobson, A. R., et al. (2005). "Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils." Science of The Total Environment **345**(1-3): 191-205.
- Jansen, B., et al. (2003). "Mobility of Fe(II), Fe(III) and Al in acidic forest soils mediated by dissolved organic matter: influence of solution pH and metal/organic carbon ratios." Geoderma **113**(3-4): 323-340.
- Johnson, M. A. and J. L. Greger (1985). "Tin, copper, iron and calcium metabolism of rats fed various dietary levels of inorganic tin and zinc." J Nutr **115**(5): 615-624.
- Jones, A. D., et al. (1988). "Effects of electrostatic charge on the pulmonary deposition of mineral dust aerosols inhaled by rats." Journal of Aerosol Science **19**(5): 565-575.
- Jones, K. C., et al. (1990). Other metals and metalloids. Heavy metals in soils. B. J. Alloway. New York, Wiley: 298-304.
- 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.
- Joubert, A. V. P., et al. (2007). "Effect of temperature, gas phase composition, pH and microbial activity on As, Zn, Pb and Cd mobility in selected soils in the Ebro and Meuse Basins in the context of global change." Environmental Pollution **148**(3): 749-758.
- Juillot (1998). Localisation et spéciation de l'Arsenic, du Plomb et du Zinc dans des Sites et Sols contaminés. Comparaison avec un sol Développé sur une Anomalie Géochimique Naturelle en Plomb, Thèse de l'Université de Paris VII.

Bibliographie

- Jung, H.-B., et al. (In Press). "Role of iron colloids in copper speciation during neutralization in a coastal acid mine drainage, South Korea: Insight from voltammetric analyses and surface complexation modeling." Journal of Geochemical Exploration(0).
- Kaasalainen, M. and M. Yli-Halla (2003). "Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils." Environmental Pollution **126**(2): 225-233.
- Kabata-Pendias, A. (2011). Trace elements in soils and plants. New York, CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC.
- Kabata-Pendias, A. and A. B. Mukherjee (2007). Trace elements from soil to human. Berlin, Heidelberg, Springer.
- 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.
- Kaiser, H. F. (1958). "The Varimax criterion for analytic rotation in factor analysis." Psychometrika **23**: 187-200.
- Kampa, M. and E. Castanas (2008). "Human health effects of air pollution." Environmental Pollution **151**(2): 362-367.
- Karar, K., et al. (2006). "Characterization and Identification of the Sources of Chromium, Zinc, Lead, Cadmium, Nickel, Manganese and Iron in Pm10 Particulates at the Two Sites of Kolkata, India." Environmental Monitoring and Assessment **120**(1): 347-360.
- Keutsch, F. and M. K. d. Brodtkorb (2008). "Metalliferous paragenesis of the San José mine, Oruro, Bolivia." Journal of South American Earth Sciences **25**(4): 485-491.
- Khare, P. and B. P. Baruah (2010). "Elemental characterization and source identification of PM2.5 using multivariate analysis at the suburban site of North-East India." Atmospheric Research **98**(1): 148-162.
- Kim, C. S. and S.-C. Hu (2006). Total respiratory tract deposition of fine micrometer-sized particles in healthy adults: empirical equations for sex and breathing pattern. **101**: 401-412.
- Kim, K.-H., et al. (2003). "The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events." Atmospheric Environment **37**(6): 753-765.
- Kirpichtchikova, T. A., et al. (2006). "Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling." Geochimica et Cosmochimica Acta **70**(9): 2163-2190.
- Kissel, J. C., et al. (1996). "Factors Affecting Soil Adherence to Skin in Hand-Press Trials." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **56**(5): 722-728.
- Kloprogge, J. T., et al. (2006). "Nondestructive Identification of Arsenic and Cobalt Minerals from Cobalt City, Ontario, Canada: Arsenolite, Erythrite, and Sphero-cobaltite on Pararammelsbergite." Appl. Spectrosc. **60**(11): 1293-1296.
- Ko, T.-H., et al. (2007). "Spectroscopic study on the zinc-contaminated soils for the determination of zinc speciation." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **66**(2): 442-447.
- Kossoff, D., et al. (2012). "Major and trace metal mobility during weathering of mine tailings: Implications for floodplain soils." Applied Geochemistry **27**(3): 562-576.
- Kuo, S.-C., et al. (2007). "Characterization of PM2.5 fugitive metal in the workplaces and the surrounding environment of a secondary aluminum smelter." Atmospheric Environment **41**(32): 6884-6900.
- Lacal, J., et al. (2003). "Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment." Environmental Pollution **124**(2): 291-305.

Bibliographie

- Lacerda, L. D. and R. V. Marins (1997). "Anthropogenic mercury emissions to the atmosphere in Brazil: The impact of gold mining." Journal of Geochemical Exploration **58**(2-3): 223-229.
- Lageard, J. G. A., et al. (2008). "The utility of *Pinus sylvestris* L. in dendrochemical investigations: Pollution impact of lead mining and smelting in Darley Dale, Derbyshire, UK." Environmental Pollution **153**(2): 284-294.
- Li, P., et al. "Mercury pollution in Wuchuan mercury mining area, Guizhou, Southwestern China: The impacts from large scale and artisanal mercury mining." Environment International(0).
- Li, Y., et al. (2008). "Heavy metal contamination and source in arid agricultural soil in central Gansu Province, China." Journal of Environmental Sciences **20**(5): 607-612.
- Lim, J.-M., et al. (2010). "Airborne PM10 and metals from multifarious sources in an industrial complex area." Atmospheric Research **96**(1): 53-64.
- Limbeck, A., et al. (2009). "Impact of mineral components and selected trace metals on ambient PM10 concentrations." Atmospheric Environment **43**(3): 530-538.
- Liu, H., et al. (2005). "Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China)." Science of The Total Environment **339**(1-3): 153-166.
- Liu, J., et al. (2008). "Mineral Arsenicals in Traditional Medicines: Orpiment, Realgar, and Arsenolite." Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics **326**(2): 363-368.
- Liu, J., et al. (2009). "Evaluating inter-continental transport of fine aerosols:(2) Global health impact." Atmospheric Environment **43**(28): 4339-4347.
- Loayza, F. and I. Franco (2002). Dinamica de la aglomeración minera en Oruro en un contexto de crisis. Agglomeraciones mineras y desarrollo local en América Latina. Buitelaar, Alfaomega/CEPAL/IDRC: 340.
- Loredo, J., et al. (2006). "Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Muñón Cimero mercury-mining area (Asturias, Spain)." Journal of Hazardous Materials **136**(3): 455-467.
- Lundby, C., et al. (2004). "Pulmonary gas exchange at maximal exercise in Danish lowlanders during 8 wk of acclimatization to 4,100 m and in high-altitude Aymara natives." American Journal of Physiology - Regulatory, Integrative and Comparative Physiology **287**(5): R1202-R1208.
- Malinovskiy, D., et al. (2009). "Isotopic Fractionation of Sn during Methylation and Demethylation Reactions in Aqueous Solution." Environmental Science & Technology **43**(12): 4399-4404.
- Manceau, A., et al. (2004). "Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction." Geochimica et Cosmochimica Acta **68**(11): 2467-2483.
- Marcazzan, G. M., et al. (2003). "Source apportionment of PM10 and PM2.5 in Milan (Italy) using receptor modelling." The Science of The Total Environment **317**(1-3): 137-147.
- Marcus, J. J. (1997). Mining environmental handbook: effects of mining on the environment and American environmental controls on mining, Imperial College Press.
- Markert, B. A., et al. (2003). Bioindicators and Biomonitors. Principles, Concepts and Applications, Elsevier.
- Martínez-Sánchez, M. J., et al. (2011). "Evaluation of arsenic in soils and plant uptake using various chemical extraction methods in soils affected by old mining activities." Geoderma **160**(3-4): 535-541.

Bibliographie

- Masbou, J. (2010). Etude des sources de contaminations et des modalités de dispersion des contaminants dans l'environnement d'une ville minière (Altiplano bolivien). Rapport de stage de Master 2 R H2SE, Université Paul Sabatier.
- Mazurek, H., et al. (2010). Pollution minière: une méthodologie intégrée depuis l'analyse spatiale. International Congress GeoTunis 2010-"The use of GIS and remote sensing for sustainable development". Tunis. **5th edition**.
- Mazurek, H., et al. (2010). Vulnerabilidad social a la luz del estudio de contaminación en Oruro (Bolivia). Balance de las investigaciones del grupo de ciencias sociales. International Congress GeoTunis 2010-"The use of GIS and remote sensing for sustainable development". Marseille, IRD, ANR: 208 p.
- MEDMIN (2007). Diagnostico del sector minero cooperativizado.
- Ménache, M. G., et al. (1995). "Particle inhalability curves for humans and small laboratory animals." The Annals of Occupational Hygiene **39**(3): 317-328.
- Mercado, M., et al. (2009). "Evaluación de los niveles de contaminación por plomo y arsénico en muestras de suelos y productos agrícolas procedentes de la región cercana al complejo metalúrgico Vinto." Revista Boliviana de Química **26**(2): 101-110.
- Merian, E., et al. (2004). Elements and their Compounds in the Environment. Weinheim, Wiley-VCH.
- Meza-Figueroa, D., et al. (2007). "Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, México." Atmospheric Environment **41**(2): 276-288.
- Michael, B. (1999). "Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect." Geochimica et Cosmochimica Acta **63**(1): 67-77.
- Miller, J. R., et al. (2004). "Heavy metal contamination of water, soil and produce within riverine communities of the Rio Pilcomayo basin, Bolivia." Science of The Total Environment **320**(2-3): 189-209.
- Miller, J. R., et al. (2007). "Evaluation of particle dispersal from mining and milling operations using lead isotopic fingerprinting techniques, Rio Pilcomayo Basin, Bolivia." Science of The Total Environment **384**(1-3): 355-373.
- Miller, J. R. and L. F. Villaruel (2011). Bolivia: Mining, River Contamination, and Human Health. Encyclopedia of Environmental Health. J. O. Nriagu. Burlington, Elsevier: 421-441.
- Monna, F., et al. (2004). "Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit." Science of The Total Environment **327**(1-3): 197-214.
- Montes de Oca, I. (1997). Geografía y Recursos Naturales de Bolivia. La Paz, Bolivia, EDOBOL.
- Moreno, T., et al. (2006). "Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail." Atmospheric Environment **40**(35): 6791-6803.
- Moricz, F., et al. (2009). Geochemical and mineralogical characterization of waste material from Itos Sn-Ag deposit, Bolivia. Securing the Future and 8th ICARD. Skelleftea, Sweden.
- Moynier, F. d. r., et al. (2009). "Mass-independent isotopic fractionation of tin in chemical exchange reaction using a crown ether." Analytica Chimica Acta **632**(2): 234-239.
- Muhammad, S., et al. (2011). "Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan." Microchemical Journal **98**(2): 334-343.
- Murata, I., et al. (1970). "Cadmium enteropathy, renal osteomalacia ("Itai Itai" disease in Japan)." Bulletin de la Société internationale de chirurgie **29**(1): 34-42.

Bibliographie

- Négre, P., et al. (2000). "Rare earth elements, neodymium and strontium isotopic systematics in mineral waters: evidence from the Massif Central, France." Applied Geochemistry **15**(9): 1345-1367.
- NF ISO 14869-2 Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 2: mise en solution par fusion alcaline, AFNOR.
- NFX 43-007 (2008). Qualité de l'air - Air ambiant : Détermination de la masse des retombées atmosphériques sèches- Prélèvement sur plaquettes de dépôts - Préparation et traitement, AFNOR.
- Nickel, D., et al. (2012). "Identification of forgeries by measuring tin isotopes in corroded bronze objects." Archaeometry **54**(1): 167-174.
- Nordberg, G. F., et al. (2007). Handbook on the toxicology of metals, Academic Press.
- NRC (2005). Superfund and mining megasites. Lessons from the Coeur d'Alene river basin. Washington, D. C., The National Academies Press.
- Nriagu, J. O., et al. (2007). Arsenic in soil and groundwater: an overview. Trace Metals and other Contaminants in the Environment, Elsevier. **Volume 9**: 3-60.
- Nriagu, J. O. and J. M. Pacyna (1988). "Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals." Nature **333**(6169): 134-139.
- OECD (1996). Sources of Cadmium in the Environment. Paris, OECD Publishing.
- Okuda, T., et al. (2004). "Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols." Science of The Total Environment **330**(1-3): 145-158.
- Olson, K. W. and R. K. Skogerboe (1975). "Identification of soil lead compounds from automotive sources." Environmental Science & Technology **9**(3): 227-230.
- Otones, V., et al. (2011). "Arsenic distribution in soils and plants of an arsenic impacted former mining area." Environmental Pollution **159**(10): 2637-2647.
- Pacyna, J. M. (1987). Atmospheric emissions of Arsenic, Cadmium, Lead and Mercury from high temperature processes in power generation and industry. Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the environment. T. C. Hutchinson and K. M. Meema. New York, Willey.
- 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.
- Peters, R. W. (1991). "Dangerous properties of industrial materials, 7th edition (a three-volume set), by N. Irving Sax and Richard J. Lewis, Jr., Van Nostrand Reinhold, New York, NY, (1989)." Environmental Progress **10**(3): A7-A8.
- Phalen, R. F. and M. J. Oldham (2001). "Methods for modeling particle deposition as a function of age." Respiration Physiology **128**(1): 119-130.
- Pignata, M. L., et al. (2002). "Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing Tillandsia capillaris as a biomonitor." Environmental Pollution **120**(1): 59-68.
- Pita, F. W. and N. J. Hyne (1975). "The depositional environment of zinc, lead and cadmium in reservoir sediments." Water Research **9**(8): 701-706.
- Pizzol, M., et al. (2010). "Long-term human exposure to lead from different media and intake pathways." Science of The Total Environment **408**(22): 5478-5488.
- Plum, L. M., et al. (2010). "The Essential Toxin: Impact of Zinc on Human Health." International Journal of Environmental Research and Public Health **7**(4): 1342-1365.
- Pourret, O., et al. (2008). "New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters." Chemical Geology **251**(1-4): 120-127.

Bibliographie

- PPO 9612 (1996). Proyecto Pilote Oruro: Impacto de la minería y el procesamiento de minerales en cursos de agua y lagos. Ministerio de Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente Secretaria Nacional de Minería, Swedish Geological AB: 120.
- Presant, E. W. and W. M. Tupper (1965). "Trace elements in some New Brunswick soils." Canadian Journal of Soil Science **45**: 305-310.
- Pueyo, M., et al. (2008). "Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils." Environmental Pollution **152**(2): 330-341.
- Querol, X., et al. (2000). "Levels and chemistry of atmospheric particulates induced by a spill of heavy metal mining wastes in the Doñana area, Southwest Spain." Atmospheric Environment **34**(2): 239-253.
- Querol, X., et al. (1999). "Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill, south-west Spain during the soil reclamation activities." Science of The Total Environment **242**(1-3): 89-104.
- Rahn, K. A. (1971). Sources of trace elements in aerosols - an approach to clean air, University of Michigan.
- Rasmussen, P. E., et al. (2001). "A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada." Science of The Total Environment **267**(1-3): 125-140.
- Ravichandran, M., et al. (1998). "Enhanced Dissolution of Cinnabar (Mercuric Sulfide) by Dissolved Organic Matter Isolated from the Florida Everglades." Environmental Science & Technology **32**(21): 3305-3311.
- Reicks, M. and J. I. Rader (1990). Effects of Dietary Tin and Copper on Rat Hepatocellular Antioxidant Protection. **195**: 123-128.
- Reimann, C. and P. de Caritat (2005). "Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors." Science of The Total Environment **337**(1-3): 91-107.
- Reimann, C., et al. (2008). Statistical data analysis explained. Chichester, UK, Wiley.
- Resongles, E. (2011). Utilisation de Tillandsia capillaris comme bioindicateur de la contamination atmosphérique en milieu minier : cas de Oruro, Bolivie. Rapport de stage de Master 2 R H2SE, Université Paul Sabatier.
- Richards, B. K., et al. (2000). "Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading." Environmental Pollution **109**(2): 327-346.
- Rieuwerts, J. S. and M. Farago (1996). "Mercury concentrations in a historic lead mining and smelting town in the Czech Republic: a pilot study." Science of The Total Environment **188**(2-3): 167-171.
- Roberts, D. R., et al. (2003). "Kinetics and mechanisms of Zn complexation on metal oxides using EXAFS spectroscopy." Journal of Colloid and Interface Science **263**(2): 364-376.
- Roberts, E. A. (2011). "Zinc Toxicity: From "No, Never" to "Hardly Ever"." Gastroenterology **140**(4): 1132-1135.
- Roberts, S. M., et al. (2007). "Relative Oral Bioavailability of Arsenic from Contaminated Soils Measured in the Cynomolgus Monkey." **95**(1): 281-288.
- Rodriguez, J. H., et al. (2010). "Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in the bioindicator plants *Tillandsia capillaris* and *Lolium multiflorum* exposed at PM10 monitoring stations in Stuttgart (Germany)." Chemosphere **80**(3): 208-215.

Bibliographie

- Rodriguez, J. H., et al. (2011). "Air quality biomonitoring in agricultural areas nearby to urban and industrial emission sources in Córdoba province, Argentina, employing the bioindicator *Tillandsia capillaris*." Ecological Indicators **11**(6): 1673-1680.
- Rogers, K. (2011). The respiratory system. New York, Britanica Educational Publishing.
- Romo-Kröger, C. M. and F. Llona (1993). "A case of atmospheric contamination at the slopes of the Los Andes mountain range." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **27**(3): 401-404.
- Romo-Kröger, C. M., et al. (1994). "Heavy metals in the atmosphere coming from a copper smelter in Chile." Atmospheric Environment **28**(4): 705-711.
- Ruiz-Castell, M., et al. (2012). "Child neurodevelopment in a Bolivian mining city." Environmental Research **112**(0): 147-154.
- Salvarredy-Aranguren, M. a. M., et al. (2008). "Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences." Applied Geochemistry **23**(5): 1299-1324.
- Sammut, M. L., et al. (2006). "Zinc speciation in steel plant atmospheric emissions: A multi-technical approach." Journal of Geochemical Exploration **88**(1-3): 239-242.
- Sammut, M. L., et al. (2010). "Speciation of Cd and Pb in dust emitted from sinter plant." Chemosphere **78**(4): 445-450.
- Sammut, M. L., et al. (2008). "Determination of zinc speciation in basic oxygen furnace flying dust by chemical extractions and X-ray spectroscopy." Chemosphere **70**(11): 1945-1951.
- Sánchez de la Campa, A. M., et al. (2008). "Arsenic speciation study of PM_{2.5} in an urban area near a copper smelter." Atmospheric Environment **42**(26): 6487-6495.
- Schäffer, S. G. and U. Fempert (1984). "Tin - A toxic heavy metal? A review of the literature." Regulatory Toxicology and Pharmacology **4**: 57-69.
- Scheinost, A. C., et al. (2006). "Quantitative antimony speciation in shooting-range soils by EXAFS spectroscopy." Geochimica et Cosmochimica Acta **70**(13): 3299-3312.
- Scheuch, G., et al. (1990). "Uptake of electrical charges in the human respiratory tract during exposure to air loaded with negative ions." Journal of Aerosol Science **21**, **Supplement 1**(0): S439-S442.
- Schramel, O., et al. (2000). "Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures." Science of The Total Environment **263**(1-3): 11-22.
- Schwartz, J. and L. M. Neas (2000). "Fine Particles Are More Strongly Associated Than Coarse Particles with Acute Respiratory Health Effects in Schoolchildren." Epidemiology **11**(1): 6-10.
- Schwarz, K., et al. (1970). "Growth effects of tin compounds in rats maintained in a trace element-controlled environment." Biochemical and Biophysical Research Communications **40**(1): 22-29.
- Sehmel, G. A. (1980). "Particle resuspension: A review." Environment International **4**(2): 107-127.
- SERGEOTECCMIN (2005). Programa de Planificación y Desarrollo de la Minería Departamento de Oruro, Ministerio de Minera y metalurgia.
- Serrano Bravo, C. (2004). Historia de la Minería Andina Boliviana (Siglos XVI-XX). Potosí.
- Shi, G., et al. (2008). "Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China." Environmental Pollution **156**(2): 251-260.
- Sholkovitz, E. R., et al. (1999). "Island weathering: river sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean." Marine Chemistry **68**(1-2): 39-57.

Bibliographie

- Sikora, F. J. and F. J. Stevenson (1988). "Silver complexation by humic substances: Conditional stability constants and nature of reactive sites." Geoderma **42**(3-4): 353-363.
- Singh, M., et al. (2002). "Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin." Atmospheric Environment **36**(10): 1675-1689.
- Sinha, S. and S. P. Banerjee (1997). "Characterization of haul road dust in an Indian opencast iron ore mine." Atmospheric Environment **31**(17): 2809-2814.
- Smolders, A. J. P., et al. (2004). "Controls on water chemistry of the Pilcomayo river (Bolivia, South-America)." Applied Geochemistry **19**(11): 1745-1758.
- Snyder, E. M., et al. (2007). "Ventilatory Responses to Hypoxia and High Altitude During Sleep in Aconcagua Climbers." Wilderness & Environmental Medicine **18**(2): 138-145.
- Sobanska, S. (1999). Etude de la spéciation du Plomb et du Zinc dans des Poussières Industrielles et dans un sol Contaminé. Approches par Méthodes Spectroscopiques, Thèse de l'Université de Lille I.
- Sobanska, S., et al. (1999). "Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter." Environmental Science & Technology **33**(9): 1334-1339.
- Sotto Alibo, D. and Y. Nozaki (2004). "Dissolved rare earth elements in the eastern Indian Ocean: chemical tracers of the water masses." Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers **51**(4): 559-576.
- Spear, T. M., et al. (1998). "Chemical speciation of lead dust associated with primary lead smelting." Environ Health Perspect **106**(9): 565-571.
- Spurny, K. R. (1996). "Aerosol air pollution its chemistry and size dependent health effects." Journal of Aerosol Science **27**(Supplement 1): S473-S474.
- Srivastava, A. and V. K. Jain (2007). "Size distribution and source identification of total suspended particulate matter and associated heavy metals in the urban atmosphere of Delhi." Chemosphere **68**(3): 579-589.
- Stalikas, C. D., et al. (1999). "Use of a sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water." Science of The Total Environment **236**(1-3): 7-18.
- Steinnes, E., et al. (1997). "Evidence of large scale heavy-metal contamination of natural surface soils in Norway from long-range atmospheric transport." Science of The Total Environment **205**(2-3): 255-266.
- Steinnes, E. and A. J. Friedland (2006). "Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge." Environmental Reviews **14**(3): 169-186.
- Sternbeck, J., et al. (2002). "Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension--results from two tunnel studies." Atmospheric Environment **36**(30): 4735-4744.
- Stollenwerk, K. G. (2003). Geochemical processes controlling transport of arsenic. Arsenic in groundwater: Geochemistry and Occurrence. Welch A.H. and Stollenwerk K.G. Boston. **Kluwer Academic Publishers**: p. 67-100.
- Strode, S., et al. (2009). "Impact of mercury emissions from historic gold and silver mining: Global modeling." Atmospheric Environment **43**(12): 2012-2017.
- Strosnider, W. H. and R. W. Nairn (2010). "Effective passive treatment of high-strength acid mine drainage and raw municipal wastewater in Potosí, Bolivia using simple mutual incubations and limestone." Journal of Geochemical Exploration **105**(1-2): 34-42.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1981). Aquatic chemistry. New York, J. Wiley and Sons.

Bibliographie

- Sucharová, J. and I. Suchara (2004). "Current multi-element distribution in forest epigeic moss in the Czech Republic" a survey of the Czech national biomonitoring programme 2000." Chemosphere **57**(10): 1389-1398.
- Sucharova, J., et al. (2011). "Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: What do they really show?" Applied Geochemistry(0).
- Sun, Y., et al. (2010). "Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China." Journal of Hazardous Materials **174**(1-3): 455-462.
- Swedish Geological AB (1997). Proyecto Pilote Oruro, Documento Final, Plan de gestión Ambiental. La Paz, Bolivia, Ministerio de Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente y Secretaría Nacional de Minería.
- Takahito, O., et al. (2009). "Mass-dependent isotopic fractionation of a solid tin under a strong gravitational field." EPL (Europhysics Letters) **85**(6): 64001.
- Tapia, J., et al. (2011). "Geochemical background, baseline and origin of contaminants from sediments in the mining-impacted Altiplano and Eastern Cordillera of Oruro, Bolivia." Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis **In Press**.
- Tapia Zamora, J. S. (2011). Sources, mobility and bioavailability of trace metals and metalloids in the historically mining and smelter impacted Altipanean city of Oruro, Bolivia. Thèse de doctorat, Universidad de Chile; Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.
- Tappin, A. D., et al. (2010). "Dissolved silver in European estuarine and coastal waters." Water Research **44**(14): 4204-4216.
- Tarras-Wahlberg, N. H., et al. (2001). "Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador." Science of The Total Environment **278**(1-3): 239-261.
- Taylor, S. R. and S. M. McLennan (1995). "The Geochemical Evolution of the Continental Crust." Reviews of Geophysics **33**(2): 241-265.
- Terrado, M., et al. (2006). "Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems." Talanta **70**(4): 691-704.
- Tseng, W. P. (1977). "Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic." Environmental Health Perspectives **19**: 109-119.
- Tukey, J. W. (1977). Exploratory data analysis. Reading, Mass., Addison-Wesley Pub. Co.
- USEPA (1973). National Emissions Inventory of Sources and Emissions Of Silver. United State Environmental Protection Agency;Office of Air and Water Programs. North Carolina 27711, Research Triangle Park. **EPA-450/3/74-011**: 1-35.
- USEPA (1979). Water-related fate of 129 priority pollutants. United State Environmental Protection Agency;Office of Air and Water Programs. Washington, D. C., Office of Water Planing and Standards. **EPA 440479029a**.
- USEPA (1980). Atmospheric cycles of cadmium and lead: Emissions, transport, transformation and removal. United State Environmental Protection Agency.
- USEPA (1996). Air Quality Criteria for Particulate Matter. United States Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC:U.S. **EPA/600/P-95-001 aF-cF**.
- USEPA (1996). Microwave assisted acid digestion for siliceous and organically based matrices. United State Environmental Protection Agency. **Method 3052**.
- USEPA (2002). Supplemental guidance for developping soil screening levels for superfund sites. United States Environmental Protection Agency; Solid Waste and Emergency Response. Washington.
- USEPA (2004). Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment).

Bibliographie

- Final Report. United States Environmental Protection Agency. Washington DC. **EPA/540/R/99/005**.
- USEPA (2007). User's Guide for the Integrated Exposure Uptake Biokinetic Model for Lead in Children (IEUBK). Final Report. U. S. E. P. Agency, Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. **EPA 9285.7-42**.
- USEPA (2008). Child-Specific Exposure Factors Handbook. Final Report. United States Environmental Protection Agency. Washington DC. **EPA/600/R-06/096F**.
- USEPA (2009). National Recommended Water Quality Criteria. United State Environmental Protection Agency; Office of Water; Office of Science and Technology. **4304T**.
- Uzu, G. (2009). Spéciation, transfert vers les végétaux et approche toxicologique des émissions atmosphériques d'une usine de recyclage de plomb. Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- Uzu, G., et al. (2011). "In vitro Assessment of the Pulmonary Toxicity and Gastric Availability of Lead-Rich Particles from a Lead Recycling Plant." Environmental Science & Technology **45**(18): 7888-7895.
- Van Damme, P. A., et al. (2008). "Macroinvertebrate community response to acid mine drainage in rivers of the High Andes (Bolivia)." Environmental Pollution **156**(3): 1061-1068.
- Viana, M., et al. (2008). "Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area." Atmospheric Environment **42**(16): 3820-3832.
- Viana, M., et al. (2006). "Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data." Chemosphere **65**(11): 2411-2418.
- Wannaz, E. and M. Pignata (2006). "Calibration of Four Species of Tillandsia as Air Pollution Biomonitors." Journal of Atmospheric Chemistry **53**(3): 185-209.
- Wannaz, E. D., et al. (2006). "Assessment of heavy metal accumulation in two species of Tillandsia in relation to atmospheric emission sources in Argentina." Science of The Total Environment **361**(1-3): 267-278.
- Waterlot, C., et al. (2011). "Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils." Ecological Engineering **37**(7): 1081-1093.
- Wei, C., et al. (2009). "Characterizing spatial distribution and sources of heavy metals in the soils from mining-smelting activities in Shuikoushan, Hunan Province, China." Journal of Environmental Sciences **21**(9): 1230-1236.
- Weidenhaupt, A., et al. (1997). "Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces." Environmental Science & Technology **31**(9): 2603-2609.
- Wenming, D., et al. (2001). "Sorption characteristics of zinc(II) by calcareous soil-radiotracer study." Applied Radiation and Isotopes **54**(3): 371-375.
- Werner, H. (2011). "Modelling inhaled particle deposition in the human lung" A review." Journal of Aerosol Science **42**(10): 693-724.
- West, J. B., et al. (2007). High altitude Medecine and Physiology. London, Hodder Education.
- Westberg, H. B., et al. (2001). "Exposure to Chemical Agents in Swedish Aluminum Foundries and Aluminum Remelting Plants?A Comprehensive Survey." Applied Occupational and Environmental Hygiene **16**(1): 66 - 77.
- White, P. D., et al. (1998). "The conceptual structure of the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children." Environ Health Perspect **106**(Suppl 6).
- WHO (1987). Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, World Health Organization, Regional Office for Europe.
- WHO (1987). Arsenic and arsenic compounds (Group I). IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans. Lyon, France, World Health Organization, International Agency for Research on Cancer.

Bibliographie

- WHO (2003). Antimony in Drinking-water. Genève, World Health Organization.
- WHO (2004). Guidelines for Drinking-water Quality: Recommendations. Genève, World Health Organization.
- Wilson, N. J., et al. (2004). "Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand." Environmental Pollution **129**(2): 257-266.
- Wong, J. W. C., et al. (2007). "The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge." Geoderma **137**(3-4): 310-317.
- Wragg, J., et al. (2011). "An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil." Science of The Total Environment **409**(19): 4016-4030.
- Wragg, J., et al. (2009). Inter-Laboratory Trial of a Unified Bioaccessibility Procedure. British Geological Survey Open Report: 90pp.
- Wright, D. A. and P. Welbourn (2002). Environmental toxicology. New York, Cambridge University Press.
- Wróbel, A., et al. (2000). "Transport of traffic-related aerosols in urban areas." The Science of The Total Environment **257**(2-3): 199-211.
- Yamamoto, N., et al. (2006). "Size Distributions of Soil Particles Adhered to Children's Hands." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **51**(2): 157-163.
- Yan, R., et al. (2001). "Partitioning of trace elements in the flue gas from coal combustion." Combustion and Flame **125**(1-2): 942-954.
- Yongming, H., et al. (2006). "Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China." Science of The Total Environment **355**(1-3): 176-186.
- Yost, K. J. (1984). "Cadmium, the environment and human health: An overview." Cellular and Molecular Life Sciences **40**(2): 157-164.
- Zevenhoven, R., et al. (2007). Arsenic flows in the environment of the European Union: a synoptic review. Trace Metals and other Contaminants in the Environment, Elsevier. **Volume 9**: 527-547.
- Zhang, H. and G. Papadakis (2010). "Computational analysis of flow structure and particle deposition in a single asthmatic human airway bifurcation." Journal of Biomechanics **43**(13): 2453-2459.
- Zhao, X., et al. (2007). "Variation of sources and mixing mechanism of mineral dust with pollution aerosol" revealed by the two peaks of a super dust storm in Beijing." Atmospheric Research **84**(3): 265-279.
- Zheng, N., et al. (2010). "Health risk assessment of heavy metal exposure to street dust in the zinc smelting district, Northeast of China." Science of The Total Environment **408**(4): 726-733.

Title : Origin and impact on environment and health of mining activities pollutions (Oruro, Bolivia)

Abstract:

This work deals with current problematic issues of environment-health interactions. This thesis describes the origin of mining and smelting polymetallic pollution (Ag, Au, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn) and its impact on environment and health in the mining city of Oruro, Bolivia. Samples of tap water, the hydrographic network, soils, dusts, aerosols (PM_{2,5} et PM₁₀) and bioindicators of atmospheric contamination (*Tillandsias capillaris*) were geochemically (ICP-MS) and mineralogically (DRX, SEM) characterized.

All the compartments of the urban area studied (“water”, “soil” and “atmosphere”) were contaminated by trace elements, especially near smelters and mines (reaching 16000 µg/g Pb in dust and 200 ng/m³ As in PM₁₀ close to the smelting area). Statistical studies and spatial interpolations helped in the identification of atmospheric contamination sources and their scope. Soil and dust studies also indicated other more local sources, such as old ore stockage areas. Granulometric separation of dusts showed that trace elements were more highly concentrated in fine fractions, but not necessarily in the clay (< 2µm), which is generally considered to be the most contaminated fraction. Oral bioaccessibility of dust fractions (UBM method), is higher overall in the smelting area than in the mining one. Bioaccessibility greatly varies depending on the granulometric fraction or elements considered (up to 90% for As and less than 5% for Sn and Sb). Exposure to trace elements in children depending on their place of residence was calculated considering dust and aerosol inhalation and ingestion. Taking into account granulometry and bioaccessibility can considerably change the absorbed dose calculated. Estimated exposure and trace element content in children’s hair previously measured prove to be correlated. In this study, Pb showed a particular behaviour, with soil Pb concentrations were very high when compared to weak aerosol concentrations. Child exposure is thus greatly linked to type and location of the child’s activities, which can explain the variability observed in a previous epidemiological study.

Auteur : Sylvaine Goix

Titre : Origine et impact des pollutions liées aux activités minières sur l'environnement et la santé, cas de Oruro (Bolivie)

Directeurs de thèse : Priscia OLIVA et Jacques GARDON

Lieu et date de soutenance : à l'Observatoire Midi-Pyrénées

Résumé:

Ce travail s'inscrit dans les grandes problématiques actuelles traitant des interactions environnement-santé en contexte minier. L'objectif est de décrire l'origine et l'impact sur l'environnement et la santé des pollutions liées aux activités d'extraction et de fonte polymétalliques (Ag, Au, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn) dans la ville minière d'Oruro, en Bolivie. Des échantillons d'eaux de consommation et de surface, de sols, de poussières de sol, d'aérosols (PM_{2,5} et PM₁₀) et de bioaccumulateurs de la contamination atmosphérique (*Tillandsias capillaris*) ont été caractérisés géochimiquement (ICP-MS) et minéralogiquement (DRX, MEB). L'ensemble des compartiments « eaux », « sols » et « atmosphère » de la zone urbaine est contaminé en Eléments Trace Métalliques (ETM), notamment à proximité des mines et des fonderies (atteignant 16000 µg de Pb dans les sols ou 200 ng/m³ d'As dans les PM₁₀ près de la fonderie). Les différentes sources de contamination atmosphérique (érosion des terrils miniers, émissions des fonderies, transport de minerais) et leurs zones d'influence sont identifiées à l'aide d'études statistiques et d'interpolations spatiales. L'étude des sols et des poussières indique d'autres sources de contamination plus locales, comme une ancienne zone de stockage de minerais. Les séparations granulométriques des poussières montrent que les ETM sont globalement plus concentrés dans les fractions fines, mais pas nécessairement dans la fraction argileuse (< 2µm), généralement considérée comme étant la fraction la plus contaminée. La bioaccessibilité des poussières, mesurée par la méthode UBM, est globalement plus faible près de la mine que de la fonderie, et varie en fonction de la fraction granulométrique et de l'élément considéré (jusqu'à 90% pour As et inférieure à 5% pour Sb et Sn). Le bilan d'exposition aux ETM des enfants selon leur quartier d'habitation (« centre ville », « mine » et « fonderie ») est réalisé en prenant en compte l'ingestion et l'inhalation des poussières de sol et des aérosols. La prise en compte de la granulométrie et de la bioaccessibilité par fraction influe fortement sur les calculs de doses absorbées par l'organisme. Les doses absorbées calculées et les concentrations précédemment mesurées dans les cheveux des enfants sont corrélées. Dans cette étude, le Pb présente un comportement particulier : il présente des teneurs très hautes dans les sols mais très faibles dans l'atmosphère. L'exposition est donc particulièrement liée au type et au lieu d'activité du sujet considéré et expliquerait la variabilité observée dans une étude épidémiologique antérieure.

Discipline : Hydrologie, Hydrochimie, Sol, Environnement

Mots clés : Métaux ; environnement ; santé ; atmosphère ; PM_{2,5} ; PM₁₀ ; sol ; poussière ; eau ; bioindication ; Ag ; As ; Cd ; Pb ; Sb ; Sn ; Zn ; sources ; géochimie ; minéralogie ; statistique ; exposition ; bioaccessibilité ; granulométrie ; mine ; fonderie

Adresse : Géosciences Environnement Toulouse (GET)

14 avenue Edouard Belin

31400 Toulouse

France