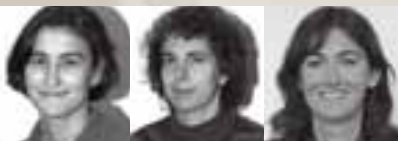




Même si elle n'a pas été polluée, une eau souterraine ne présente pas forcément un niveau de qualité qui la rendrait propre à la consommation. En effet, dans certains contextes géologiques particuliers, l'eau s'enrichit naturellement en éléments toxiques ou indésirables pour la santé humaine. Il en résulte des concentrations qui, naturellement, dépassent les normes de potabilité. Une bonne gestion des ressources en eau et des usages nécessite de comprendre ces phénomènes et de les localiser.

La source du Lison, dans le Doubs.
The Lison River spring in the Doubs Department.
© BRGM im@gé

L'eau souterraine est-elle toujours potable à l'état naturel ?



Ariane Blum

HYDROGÉOLOGUE
SERVICE EAU – BRGM
a.blum@brgm.fr

Laurence Chery

HYDROGÉOCHIMISTE
SERVICE EAU – BRGM
l.chery@brgm.fr

Hélène Legrand

CHARGÉE DE MISSION
BUREAU DE LA PROTECTION DES RESSOURCES
EN EAU ET DE L'AGRICULTURE
DIRECTION DE L'EAU – MEDD
Helene.LEGRAND@ecologie.gouv.fr

L'eau souterraine, en fonction de la nature des sols et sous-sols dans lesquels elle a transité, peut s'être chargée en éléments chimiques indésirables. Dans le Puy-de-Dôme, par exemple, sur les 1 200 sources et forages, environ 10 à 15 % des points d'eau présentent des traces d'arsenic d'origine naturelle, à un taux parfois supérieur à 10 µg/L, norme de potabilité.

La connaissance du fond géochimique naturel d'une eau souterraine a pris une importance particulière avec le renforcement des normes sur l'eau potable, en 1998, et surtout avec la Directive Cadre européenne sur l'Eau (DCE). En imposant, à échéance 2015, que les masses d'eau souterraine atteignent le « bon état », c'est-à-dire reviennent à leur état de référence, la DCE nous conduit à développer les moyens scientifiques d'évaluation de cet état naturel, notamment pour mieux estimer l'impact des activités humaines et son évolution.

En France métropolitaine, 62 % des volumes prélevés pour l'alimentation en eau potable proviennent des nappes. Dans de nombreuses communes, seules les eaux souterraines assurent l'approvisionnement en eau potable comme en témoignent les 35 000 captages répartis sur le territoire national. Les eaux souterraines constituent donc une réserve

stratégique pour la production d'eau potable dont la qualité est étroitement liée à la santé humaine.

Pour être distribuées, les eaux doivent respecter les normes de qualité imposées par la Directive européenne 98/83/CE et par son décret d'application en droit français (n° 1220 du 20 décembre 2001). Parmi les substances couvertes par ces textes figurent des substances minérales (*tableau 1*) dont les sources peuvent être doubles : naturelles et liées au contexte géologique d'une part, anthropiques et liées aux rejets des activités humaines d'autre part (rejets industriels, urbains ou encore épandages agricoles). La gestion de l'eau potable et la distribution d'une eau propre à la consommation humaine nécessitent donc de bien connaître l'origine de chaque élément et de pouvoir notamment distinguer les apports anthropiques des niveaux naturels de concentration. Ce constat est d'autant plus important que pour certaines substances minérales, il arrive que les concentrations dans les eaux souterraines dépassent naturellement les normes de qualité.

Dans ce contexte, la connaissance des états de référence, ou « fond géochimique », de chaque aquifère exploité pour la production d'eau potable est essentielle et a depuis longtemps conduit les pouvoirs publics à mener des études visant à :

- mieux comprendre le lien entre concentrations en éléments minéraux dans les eaux souterraines et environnement géologique [Chery (2006)],
- développer une méthode permettant de définir les états de référence des systèmes aquifères [Chery (2006)],
- cartographier les zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces minéraux [Chery et Gateau (1998) ; Brenot *et al.* (2006)].

Concentrations en éléments mineurs dans les eaux souterraines

Les études de synthèse menées au niveau français [Chery (2006)] comme au niveau européen [projet BRIDGE ; Blum *et al.* (2006)] montrent que parmi les paramètres classés comme « chimiques » dans le décret n° 1220 du 20 décembre 2001, seuls l'arsenic, l'antimoine, le nickel, le sélénium, le fluor, et dans une moindre mesure le bore, sont susceptibles de dépasser naturellement dans les eaux souterraines les normes de qualité pour l'eau potable, et de poser ainsi des problèmes de santé. Pour tous les autres éléments, les concentrations ne dépassent pas, en règle générale, à l'état naturel, les normes de qualité. Fer et manganèse,

« La connaissance des états de référence, ou « fond géochimique », de chaque aquifère exploité pour la production d'eau potable est essentielle. »

Tableau 1 : Normes de qualité des éléments minéraux susceptibles d'être naturellement présents dans les eaux souterraines.

Table 1: Quality standards for mineral elements liable to occur naturally in groundwater.

	Élément	France, décret 2001-1220 µg/L	Directive 98/83/CE µg/L	Risque(s) associé(s)
Paramètres indicateurs	Al	200	200	Coloration, goût, maladie d'Alzheimer ? Encéphalopathies myocloniques
	NH ₄ ⁺	100	500	Odeur, goût
	Fe	200	200	Coloration, goût
	Mn	50	50	Formation de dépôts noirs
Paramètres chimiques	Sb	5	5	SbO ₃ : cancer, réduction de la durée de vie ?
	As	10	10	Toxique, cancérogène (cutané)
	Ba	700	-	-
	B	1 000	1 000	Irritations gastro-intestinales Troubles de la reproduction ?
	Cd	5	5	Accumulation dans les reins Cancérogène (en inhalation)
	Cr	50	50	Cancer du poumon, génotoxicité
	Cu	2 000	2 000	Irritations intestinales Cirrhoses chez certaines personnes
	F	1 500	1 500	Fluorose dentaire et/ou squelettique
	Hg	1	1	Organique : affection du système nerveux central Inorganique : reins
	Ni	20	20	Allergène Inhalation : asthme, cancérogène, mutagène
	Pb	10	10	Aigu : système nerveux central, moelle osseuse, appareil digestif Chronique : système nerveux central (saturnisme)
	Se	10	10	Aigu : atteintes cutanées, respiratoires Chronique : appareil digestif, troubles neurologiques, dentaires Essentiel à faibles doses, toxique à doses élevées



éléments ubiquistes dans les roches, les sols et les eaux souterraines, ne sont pas présentés dans cet article, en raison de leur faible toxicité.

Afin de mieux comprendre l'origine d'éléments susceptibles de poser des problèmes pour la santé humaine et dont les concentrations dans les eaux souterraines peuvent dépasser les normes (arsenic, fluor, antimoine, sélénium et nickel), une description du contexte géologique favorable à leur présence est proposée dans les paragraphes suivants. Des exemples de niveaux de concentrations naturelles élevées en France et en Europe sont présentés.

Antimoine (Sb)

Le trioxyde d'antimoine serait peut-être cancérigène et causerait des troubles réduisant la durée de la vie. Bien que l'antimoine soit peu abondant dans les roches comme dans les eaux souterraines, il arrive que, dans certains contextes géologiques particuliers, les concentrations dépassent 1 µg/L. Dans ces zones très localisées riches en antimoine, celui-ci est souvent associé au plomb (sulfo-antimoniures de plomb). Certaines eaux thermales peuvent contenir de fortes concentrations en antimoine (jusqu'à quelques centaines de µg/L en milieu volcanique principalement).

En France, des concentrations naturelles élevées en antimoine dans les eaux souterraines ont été observées dans plusieurs massifs comme l'Ardèche (27 µg/L dans des zones plombifères), les Alpes (quelques µg/L dans le massif de Belledonne) ou encore le Cap Corse (10 à 12 µg/L).

Arsenic (As)

L'arsenic est un élément toxique. Il a été reconnu comme cancérigène par les spécialistes et est associé à divers symptômes comme des atteintes cutanées, des troubles cardio-vasculaires ou encore des atteintes pulmonaires. Notons que la forme trivalente de l'arsenic (As^{III}) est plus toxique que la forme pentavalente (As^V), et que les formes organiques sont les moins nocives. Ainsi, pour apprécier la toxicité de cet élément dans un point d'eau, il peut s'avérer nécessaire de réaliser sur le terrain des séparations As^{III}/As^V afin de déterminer la spéciation de l'élément.

Des concentrations dans les eaux souterraines de quelques µg/L à quelques dizaines de µg/L en arsenic sont assez fréquentes. Ce sont principalement dans les aquifères de socle et les aquifères sédimentaires, où existent des filons sulfurés, que les eaux souterraines sont susceptibles de présenter des concentrations

naturelles en arsenic élevées (fig. 1). Les conditions d'oxydoréduction jouent un rôle majeur dans la mise en solution de l'arsenic (voir Géosciences n° 2).

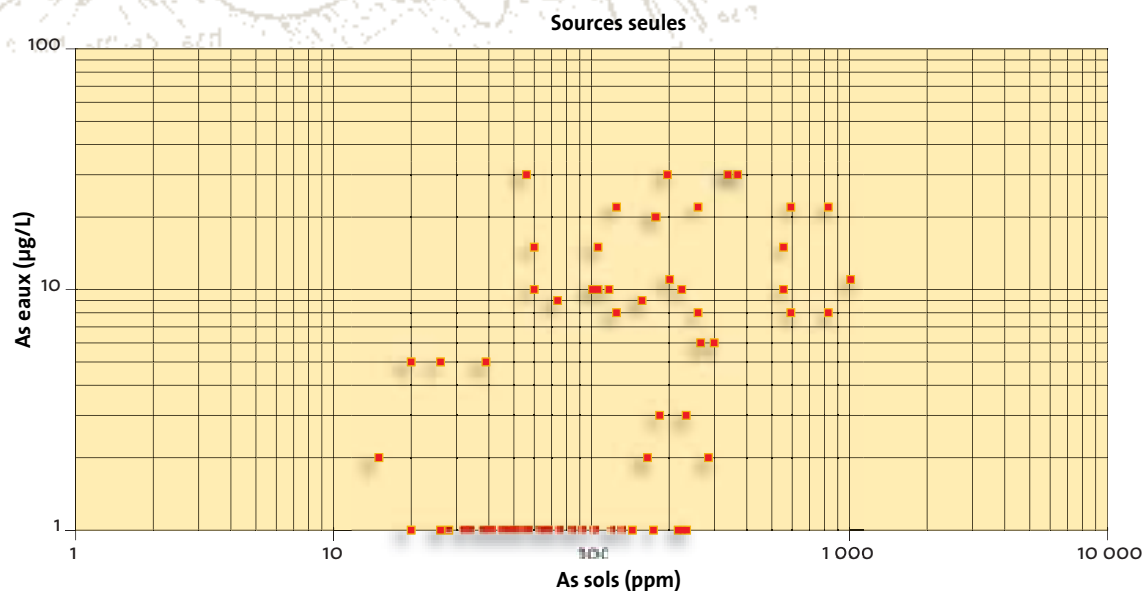
En France, dans plusieurs massifs granitiques, la présence d'arsenic naturel dans les eaux souterraines est connue. C'est par exemple le cas de zones granito-neissiques de l'Auvergne (jusqu'à 84 µg/L) ou des massifs des Aiguilles Rouges et du Mont-Blanc (jusqu'à 28 µg/L). Des teneurs de 100 à quelques centaines de µg/L ont également été relevées dans des milieux sédimentaires, comme dans l'aquifère du Bathonien supérieur et du Callovien dans le Haut-Rhin où la

► DURETÉ DE L'EAU : INCIDENCE SUR LES MALADIES CARDIO-VASCULAIRES ET LES ACCIDENTS VASCULAIRES CÉRÉBRAUX

Hélène Pauwels Service Eau, BRGM – h.pauwels@brgm.fr

La dureté d'une eau révèle sa capacité à réagir avec le savon pour produire de la mousse. Du point de vue du géochimiste, la dureté est la concentration totale en Ca + Mg exprimée en équivalent CaCO₃. L'eau est douce lorsque sa dureté est inférieure à 60 mg/L et très dure au-delà de 180 mg/L. La dureté s'acquiert au cours de l'interaction de l'eau avec la roche. L'eau de pluie est très douce, mais lors de son infiltration, le CO₂ qu'elle contient (CO₂ atmosphérique et CO₂ produit par la désintégration de la matière organique contenue dans le sol) entraîne l'altération des minéraux qui accroît sa dureté. Ainsi, l'eau souterraine est plus dure que les eaux des rivières dont la dureté dépend de la contribution des eaux souterraines à leur débit. La nature du milieu géologique est un facteur important : les eaux des aquifères carbonatés sont plus dures que celles des aquifères des grès et des sables, elles-mêmes plus dures que les eaux des régions de socle (granite) ou volcaniques. L'eau dure présente des désagréments à l'utilisation, notamment par la formation des dépôts calcaires lorsqu'elle est chauffée. Par ailleurs, elle augmenterait la fréquence d'apparition de dermose

atopique, mais l'utilisation accrue de savon qu'elle nécessite pourrait être la véritable responsable. La consommation directe et l'utilisation en cuisine d'une eau dure contribueraient à la protection contre les maladies cardio-vasculaires et les accidents vasculaires cérébraux. Dès la fin des années 50, l'influence possible de la dureté sur la diminution du taux de décès par apoplexie a été constatée au Japon. Depuis lors, les études ont montré que c'est plus particulièrement le Mg, qui exercerait ce rôle préventif. Des corrélations inverses ont été mises en évidence entre le taux d'apparition d'infarctus du myocarde et la teneur en Mg (par exemple en Suède, Finlande, Espagne). Une étude récente (Ferrándiz *et al.*, 2004) montre que le rôle du Mg serait plus important face aux accidents vasculaires cérébraux que face aux accidents cardio-vasculaires. La teneur en Ca (par exemple 100 mg/L) d'une eau dure reste néanmoins un atout alors que les déficiences en Ca sont fréquentes chez les personnes âgées, et notamment chez les femmes pour qui la ménopause entraîne une baisse du taux d'absorption du Ca par l'organisme. ■



◀ **Fig. 1 : Relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour l'arsenic en Auvergne et Limousin.**

D'après Barbier et Chery, 1997.

Fig. 1: Relationship between soil geochemistry and arsenic concentrations in water in the Auvergne and Limousin regions.

From Barbier and Chery, 1997.

présence de filons riches en éléments sulfurés explique ces occurrences. D'autres États européens sont également concernés par la présence d'arsenic naturel dans les eaux souterraines [Blum *et al.* (2006)]. C'est le cas de la Bulgarie (jusqu'à 10-20 µg/L dans les massifs cristallins), de la Belgique où la médiane des concentrations en arsenic dans l'aquifère sableux du Néogène est de 6 µg/L (valeurs maximales de quelques dizaines de µg/L), ainsi que la Hongrie où dans les niveaux les plus profonds (> 100 m) du bassin pannonien, plus de la moitié des captages présentent des teneurs en arsenic supérieures à la norme de 10 µg/L. La présence d'hydroxydes d'arsenic et les conditions réductrices du milieu expliquent ces valeurs.

Nickel (Ni)

Le nickel est un allergène connu depuis longtemps. Il agit principalement par voie cutanée et par ingestion d'aliments et d'eau de boisson. Mais cette dernière source ne représente que 10 % de l'exposition journalière. Un certain nombre d'eaux d'alimentation, naturellement riches en nickel, ont des concentrations qui dépassent la norme de potabilité, et certains captages doivent donc être abandonnés. Il existe d'autres effets du nickel, en particulier suite à une exposition par voie respiratoire. Son inhalation peut provoquer de l'asthme et est, à forte dose, cancérigène. Des effets mutagènes ont également été mis en évidence.

Le nickel, élément relativement abondant dans les roches, se substitue facilement au fer et au magnésium dans les roches ferromagnésiennes. Il est ainsi principalement présent dans les minéraux sulfurés comme la pyrite (Fe,Ni)₂ ou la pentlandite (Fe, Ni)₉S₈.

Dans les eaux souterraines, les concentrations en nickel sont généralement inférieures à quelques µg/L,

même pour des eaux issues de milieux potentiellement riches en nickel comme les basaltes à olivine. Des concentrations de quelques dizaines de µg/L sont tout de même possibles en particulier lorsqu'il y a réduction de la pyrite ou réduction d'oxydes de fer et de manganèse. C'est ainsi le cas des eaux de l'aquifère de la craie du bassin Artois-Picardie où les teneurs en nickel atteignent 100 µg/L. Le passage en captivité de la nappe explique ces anomalies.

La présence de nickel naturel dans les eaux souterraines est également observée dans d'autres aquifères crayeux européens. C'est le cas du bassin de Londres au Royaume-Uni (quelques µg/L) ou du Danemark où les concentrations atteignent 42 µg/L [Hinsby *et al.* (2003) dans Blum *et al.* (2006)].

“ Seuls l'arsenic, l'antimoine, le nickel, le sélénium, le fluor, et dans une moindre mesure le bore, sont susceptibles de dépasser naturellement dans les eaux souterraines les normes de qualité pour l'eau potable. ”

Sélénium (Se)

Le sélénium est un élément à la fois essentiel et toxique. C'est un oligo-élément entrant dans la composition de protéines indispensables mais c'est aussi, à certaines doses, un élément nocif. Une intoxication au sélénium peut se manifester par des symptômes assez secondaires comme des atteintes cutanées ou respiratoires.

► **SELENIUM MEDICAL GEOLOGY**



Fiona Fordyce
 ENVIRONMENTAL GEOCHEMIST
 BRITISH GEOLOGICAL SURVEY
 fmf@bgs.ac.uk

The naturally occurring element selenium (Se) is essential to human and other animal health in trace amounts but is harmful in excess.

Of all the elements, Se has one of the narrowest ranges between dietary deficiency (< 40 µg day⁻¹) and toxic levels (> 400 µg day⁻¹) [WHO (1996)] making it necessary to carefully control intakes by humans and other animals. Although Se is released to the environment from its use in the ceramic, pigment, photocopier and pharmaceutical industries, it is geology that exerts a fundamental control on the distribution of the element in the soils on which we grow the crops and animals that form the human food chain. Since diet is the most important source of Se in humans, the Se-status of crops, animals and therefore populations varies markedly around the world as a result of different geological conditions. Se concentrations in most rock types are very low (< 0.1 mg kg⁻¹), however, very high concentrations (≤ 600 mg kg⁻¹) have been reported in some phosphatic rocks, coals, black shales and mineralised areas [Plant *et al.* (2004)]. In animals and humans, selenium forms a vital constituent of the biologically important enzyme glutathione peroxidase (GSH-Px) and to date approximately 25 essential selenoproteins have been identified [Rayman (2005)]. Selenium deficiency, which is widespread in many parts

of the world, has been implicated in white muscle disease in animals and in a host of conditions in humans including cancer, a heart disease called Keshan Disease which occurs in China, Kashin-Beck disease, a bone and joint disorder found in Russia and China, immune system function, reproduction and thyroid function. In contrast, selenium toxicity, or selenosis, occurs rarely and has been reported in areas underlain by black shales and coals in the USA, China and Venezuela, and causes alkali disease in animals, and vomiting, diarrhoea, hair (photo 1) and nail loss and nervous disorders in humans [Fordyce (2005)].

Work into the causes of Keshan Disease has proved that Se deficiency allows viruses to mutate. This is of increasing importance as recent evidence suggests that new strains of the influenza virus and avian flu are emerging in Se-deficient regions and that Se supplementation protects against these viruses [Beck *et al.* (2003)]. Recent work has also shown better health outcomes in HIV-AIDS patients given Se supplements [Kupka *et al.* (2004)], which is significant given the link between Se-deficient environments and areas where the disease is prevalent in Africa and Asia. Looking to the future, understanding the biogeochemical controls on the distribution and mobility of environmental Se is key to the assessment of Se-related health risks. Although overt clinical symptoms of Se toxicity and deficiency are rarely reported, the possible sub-clinical effects are at present poorly understood and should not be underestimated as medical science continues to uncover new essential functions for this biologically important element. ■



▲ **Photo 1: Hair loss as a result of selenium toxicity (China).**
 Photo 1 : Chute de cheveux due à la toxicité du sélénium (Chine).

© NERC BGS - Prof. Mao Dajun.

References: M.A. Beck, O.A. Levander and J. Handy (2003) – Selenium deficiency and viral infection 1. *Journal of Nutrition*, vol. 133, p.1463S-1467S. F.M. Fordyce (2005) – Chapter 15: Selenium deficiency and toxicity in the Environment. In: O. Selinus (editor). *Essentials of Medical Geology*. Academic Press, London, p. 373-415. R. Kupka, G.I. Msamanga, D. Spiegelman, S. Morris, F. Mugusi, D.J. Hunter and W.W. Fawzi (2004) – Selenium status is associated with accelerated HIV disease progression among HIV-1-infected pregnant women in Tanzania. *Journal of Nutrition*, vol. 134, no. 10, p. 2556-2560. J.A. Plant, D. Kinniburgh, P. Smedley, F.M. Fordyce and B. Klinck (2004) – Chapter 9.02: Arsenic and Selenium. In: B. Sherwood Lollar (editor). *Environmental Geochemistry*. H.D. Holland and K.K. Turekain (exec. editors). *Treatise on Geochemistry Series*, vol. 9, Elsevier, Amsterdam, p.17-66. M. Rayman (2005) – Selenium in cancer prevention: a review of the evidence and mechanism of action. *Proceedings of the Nutrition Society*, vol. 64, p. 527-542. **World Health Organisation (1996)** – Trace elements in human nutrition and health. World Health Organisation, Geneva.

D'un point de vue chronique, des troubles gastro-intestinaux, des atteintes dentaires ou encore des anomalies neurologiques ont pu être observés. Aucun effet cancérigène n'a été établi. Dans ce contexte, la réglementation française et européenne impose une concentration maximale en sélénium pour l'eau distribuée de 10 µg/L.

Les propriétés chimiques du sélénium sont proches de celles du soufre. Il est souvent associé au fer ou

à l'uranium. En présence de fer, il est susceptible de co-précipiter pour former de la ferrosélide FeSe₂. Les formes les plus oxydées peuvent être adsorbées sur des oxydes ferriques.

La présence de minéraux de sélénium est souvent associée à la présence de gisements d'uranium. Une telle association se rencontre dans des grès, sables ou conglomérats à restes de plantes correspondant à d'anciens dépôts fluviaux. Le sélénium est généralement

Matériels d'étude, surveillance et diagnostic pour :

EAUX SOUTERRAINES, EAUX SUPERFICIELLES, SOLS, SEDIMENTS, DECHETS...

... Mesure - Télémessure



Mini/Micro/Céra/CTD-Diver



Relevé de sondes Diver sur le terrain



Modem GSM e+sznse



Humidimètre TDR



Station météo GPRS

... Echantillonnage



Pompe péristaltique autonome



Pompe 12 Volts



Bailers



Bernes à sédiments



Carottier motorisé



Z.I. de la gare 37310 Reignac sur Indre (France-Europe)

Tél : 00 33 (0)2 47 94 10 00

WEB : www.sdec-france.com

Fax : 00 33 (0)2 47 94 17 13

Mail : info@sdec-france.com

PUBLICITÉ

sous forme de ferrosélide FeSe_2 et de sélénium natif. Le front d'oxydoréduction (interface milieu oxydant – milieu réducteur) est la zone la plus riche en sélénium.

Dans les eaux souterraines, le sélénium est relativement rare mais dans certains contextes particuliers, des concentrations supérieures aux normes de qualité sont possibles. En France, les plus fortes concentrations connues sont celles des sources hydrothermales de la Roche-Posay (jusqu'à 60 $\mu\text{g/L}$) dans le département de la Vienne. D'autres anomalies ont également été mises en évidence dans le Bassin parisien [jusqu'à 36 $\mu\text{g/L}$ dans l'Eocène ; Vernoux *et al.*, (1998)]. Ailleurs en Europe, des teneurs significatives ont également été relevées dans des aquifères sableux. C'est le cas en Belgique de l'aquifère des dépôts Ledo-panisielien où la médiane des concentrations est de 1 $\mu\text{g/L}$ avec un maximum de 5,3 $\mu\text{g/L}$ [Walraevens (1990) dans Blum *et al.* (2006)].

Fluor (F)

De nombreux systèmes aquifères en Europe et dans le monde présentent, à l'état naturel, des concentrations en fluor largement supérieures à la norme autorisée pour l'eau potable de 1,5 mg/L. C'est pourquoi cet élément fait l'objet d'un article à part entière dans cette publication (Pauwels et Ahmed).

Applications et perspectives

Toutes les connaissances acquises sur les relations entre concentrations en éléments traces dans les eaux souterraines et contexte géologique ont permis de développer une méthode utile pour estimer le fond géochimique d'un aquifère [Chery (2006)]. Selon les cas, cette méthode trouve trois niveaux d'application visant à aider les gestionnaires publics de l'eau :

► **une application prédictive** : connaître le fond hydrogéochimique d'une zone peu connue. Beaucoup d'aquifères captés pour l'alimentation en eau potable restent en effet mal connus. Dans ce contexte, comprendre l'origine de la présence d'un élément indésirable pour la production d'eau potable n'est pas toujours aisé. À l'aide des connaissances accumulées sur le contexte géologique favorable à la présence de chaque élément, la méthode offre un support pour la prévision des niveaux de concentrations attendus dans un aquifère ;

► **une application soustractive** : retrouver quel a été le fond géochimique naturel d'une zone désormais anthropisée. Il s'agit là de distinguer, lorsque la concentration d'un élément est élevée, la contribution des apports anthropiques par rapport à la contribution

▶ GLOBAL IMPACTS OF GEOGENIC ARSENIC – A MEDICAL GEOLOGY PERSPECTIVE



Jose A. Centeno

SENIOR RESEARCH SCIENTIST
U.S. ARMED FORCES INSTITUTE OF PATHOLOGY
(WASHINGTON, DC)
Jose.Centeno@afip.osd.mil



Robert B. Finkelman

SENIOR RESEARCH SCIENTIST
U.S. GEOLOGICAL SURVEY, RESTON (VA)
rbf@usgs.gov

Arsenic contamination through natural (geogenic) and anthropogenic sources is a serious threat to humans all over the world. Natural sources of arsenic exposure may include contaminated groundwater, volcanic sediments, coal, and springs sourced by thermal waters. The number of people affected by arsenic is staggering, the problems life threatening, the scope global, and the potential for medical geology interventions – enormous. Medical geology has the objectives of identifying harmful geologic agents, determining exposures related to deteriorating health conditions, and developing sound principles, strategies, programs and approaches to eliminate or minimize health risks, from the naturally occurring physical and chemical agents in the environment [Selinus *et al.* (2005)]. In this paper, we explore the global health impacts from chronic arsenic exposure and provide examples where geogenic (natural) exposures to arsenic have impacted the health of millions of people worldwide.

Geogenic sources of arsenic exposure

Arsenic is the most extensively studied of the metals and metalloids found in drinking water worldwide. Arsenic is released into the environment from both natural and anthropogenic sources. Global natural emissions of arsenic and arsenic compounds have been estimated to be 8,000 tons each year, whereas anthropogenic emissions are about three times higher [NRC (2000)]. Environmental natural exposure to arsenic is generally in the form of either arsenite (As^{3+}) or arsenate (As^{5+}). The former is the predominant form in drinking water from deep (anaerobic) wells, while the latter predominates under aerobic conditions.

Arsenic contamination of drinking water is a public health issue worldwide. The catastrophic health problems caused by arsenic in the well waters of Bangladesh and West Bengal, India, have been front page stories in mass-media and in scientific journals. Although estimates as to how many people are at risk vary, some as high as 100 million, there is no question that arsenic poisoning may affect tens of millions in Bangladesh alone, and in West Bengal it is suspected that about 6 million people are exposed to arsenic-contaminated drinking water above the 50 $\mu\text{g/L}$ As level. This situation has been called the “*greatest mass poisoning in history*”. What is not often reported is that the tens of millions of people exposed to arsenic in Bangladesh represent only a portion of the people who are at risk worldwide. Elevated levels of arsenic have been reported in water supplies of communities in Argentina, Austria, Brazil, Canada, China, Ghana, Greece, Hungary, Iceland, India, Japan, Korea, Malaysia, Region Lagunera (Torreon, Mexico), Inner Mongolia, Nepal, Romania, Taiwan, Vietnam, Zimbabwe, and the U.S. In addition, arsenic mobilized by coal combustion has caused severe health problems in China and Slovakia. In China alone several hundred million people commonly burn raw coal in unvented stoves that permeate their homes with high levels of toxic metals and organic compounds (see *Photo 1*). At least 3,000 people in Guizhou Province in southwest China are suffering from severe arsenic poisoning. The primary source of the arsenic appears to be consumption of arsenic-tainted chili peppers dried over fires fueled with high-arsenic coal [Zheng *et al.* (1996)].

Health effects induced by chronic arsenic exposure

The future is bleak for many of the people exposed to high levels of arsenic from inhalation of arsenic-rich dust, ingestion of tainted food or groundwater. Inorganic arsenic has been recognized as a human poison since ancient times, and large doses can cause death. Lower levels of inorganic arsenic ingested may cause stomach and intestine irritation, with symptoms such as stomach ache, nausea, vomiting and diarrhea. Other effects may include respiratory conditions (e.g. bronchitis, rhinitis, shortness of breath, nasal congestion, etc), cardiovascular manifesta-

tions (e.g. hypotension, congestive heart failure, and cardiac arrhythmias), neurological (e.g. peripheral neuropathy, polyneuropathy), and gastrointestinal manifestations (e.g. diarrhea, hemorrhagic gastroenteritis, hepatocellular necrosis), hematological effects (e.g. anemia, leucopenia), developmental and reproductive effects (e.g. spontaneous abortions, stillbirths, low birth weights, congenital malfunctions, neonatal deaths), immunological effects, and a higher risk for diabetes mellitus. But perhaps the single most characteristic effect of long-term chronic oral exposure to inorganic arsenic is a pattern of skin changes. These include a darkening of the skin (e.g. hyperpigmentation and hypopigmenta-

▼ **Photo 2: These photographs show severe skin lesions from chronic arsenic poisoning. (a) The palms show multifocal hyperkeratotic lesions. (b) Non-healing ulcer near the groin from a suspected case of arsenic poisoning in Torreon, Mexico.**

photo courtesy of Dr. Elizabeth Meza, Torreon, Mexico. No biopsies were done to confirm these lesions.

Photo 2 : Lésions de la peau dues à un empoisonnement chronique à l'arsenic. (a) Les paumes de la main montrent des lésions hyperkératotiques multifocales. (b) Ulcère non traité près de l'aîne (suspicion d'empoisonnement à l'arsenic à Torreon, Mexico).

Photo reproduite avec l'aimable autorisation du Dr. Elizabeth Meza, Torreon, Mexique. Aucune biopsie n'a été réalisée pour confirmer ces lésions.





Photo 1: Domestic coal-burning in Guizhou Province, China, demonstrating the practice of drying chili peppers over unvented ovens.

Photo courtesy of Prof. Dr. Baoshan Zheng, Institute of Geochemistry, Guiyang, Guizhou Province, P.R. China.

Photo 1 : Dans la province de Guizhou, Chine, le séchage des piments est réalisé au-dessus de fours démunis de conduit d'évacuation et fonctionnant au charbon.

Photo reproduite avec l'aimable autorisation du Prof. Dr. Baoshan Zheng, Institute of Geochemistry, Guiyang, Guizhou Province, P.R. China.

tion) and the appearance of small lesions of the palms, soles, and torso (see *Photo 2*) [Centeno *et al.* (2000)]. Epidemiological evidence shows an association between inorganic arsenic in drinking water and increased risk of skin, lung, bladder, and kidney cancers [Smith *et al.* (1992)].

The future – A medical geology opportunity

Biomedical scientists and public health officials are working with geoscientists to better characterize those natural sources of arsenic in the environment, so solutions to many of the health problems induced by chronic exposure to arsenic could be developed. For example, by studying the geological and hydrological environment, geoscientists are trying to determine the source rocks from which arsenic being leached into the ground water. They are also trying to determine the conditions under which the arsenic is being mobilized. For example, is the arsenic being desorbed and dissolved from iron oxide minerals by anaerobic (oxygen-deficient) groundwater or is the arsenic derived from the dissolution of arsenic-bearing sulfide minerals such as pyrite by oxygenated waters? The answers to these questions will allow the public health communities around the world identify aquifers with similar characteristics and more accurately determine which populations may be at risk from arsenic exposure. ■

References: O. Selinus, B. Alloway, J.A. Centeno *et al.*, Editors. In *Essentials of Medical Geology – Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier – Academic Press, 2005, ISBN 0-12-636341-2. National Research Council. *Arsenic in drinking water*. National Academy Press, Washington, DC, 2000. B. Zheng, X. Yu, J. Zhand and D. Zhou (1996) – Environmental geochemistry of coal and endemic arsenism in southwest Guizhou, P.R. China. 30th International Geological Congress Abstracts, Vol. 3, p. 410. J.A. Centeno, F.G. Mullick *et al.* (2002) – Pathology related to chronic arsenic exposure. *Environ. Health Perspect.*, 110:883-886. A. Smith, C. Hopenhayn-Rich *et al.* (1992) – Cancer risks from arsenic in drinking water. *Environ. Health Perspect.*, 97:259-267.

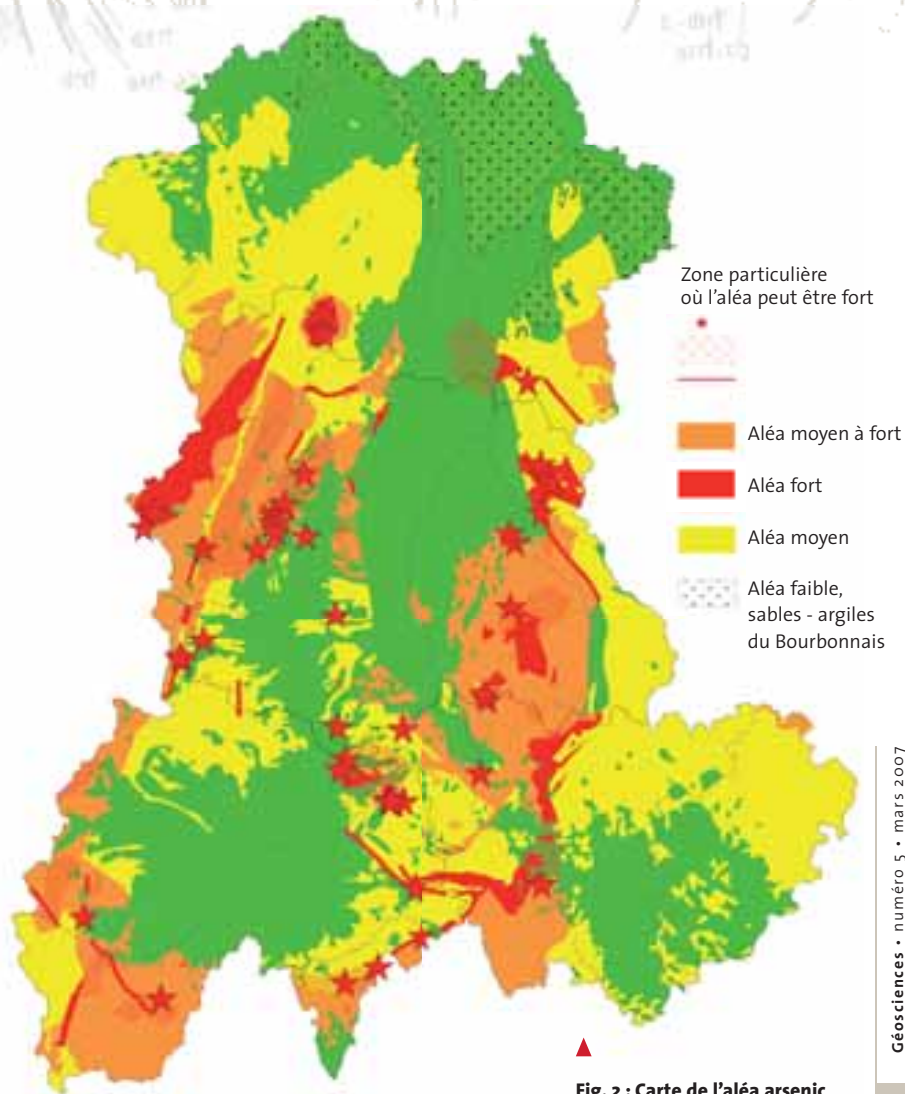


Fig. 2 : Carte de l'aléa arsenic (> 10 µg/L) dans les eaux souterraines de la région Auvergne.

Fig. 2: Map of arsenic hazard (> 10 µg/L) in groundwater in the Auvergne region.

Source : Bertin *et al.*, 2006.

du milieu géologique. Ce niveau d'application est utile pour cibler les actions à mettre en œuvre pour protéger les systèmes exploités pour l'eau potable ;

► **une application prospective :** fournir des recommandations pour mieux gérer l'implantation de nouveaux captages. Puisque certains systèmes offrent naturellement une eau non conforme aux normes de qualité pour la production d'eau potable, il apparaît essentiel pour l'implantation de nouveaux captages d'identifier les zones susceptibles de présenter un fond géochimique élevé.

Dans la perspective de cette dernière application, différents travaux ont été menés en France à l'échelle régionale ou nationale pour délimiter les zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces. En Auvergne où de nombreux captages présentent des concentrations en arsenic supérieures à la norme de 10 µg/L, une cartographie de l'aléa arsenic (concentration supérieure à 10 µg/L dans les eaux souterraines) a été réalisée [Bertin *et al.* (2006)] (*fig. 2*).

À l'échelle du bassin, des travaux moins détaillés mais similaires ont été réalisés, à l'initiative de l'Agence de l'Eau du bassin Rhône-Méditerranée et Corse. Cette étude utilisant différentes sources de données (analyses chimiques dans les eaux souterraines et les cours d'eau, inventaire minier, analyses de sols et de fines d'alluvions) a été menée pour délimiter les zones susceptibles de présenter un fond géochimique élevé en éléments traces dans les eaux souterraines comme dans les eaux de surface [Brenot *et al.* (2006)] (fig.3).

Une étude au niveau national est actuellement en cours pour réaliser cette délimitation à l'échelle métropolitaine, mais aussi à terme pour les Départements d'Outre-Mer, sur financements du ministère de l'Écologie et du Développement durable, du BRGM et des Agences de l'Eau.

« Identifier les zones où il existe un risque de dépassement des normes pour l'eau potable est une étape essentielle pour les gestionnaires de l'eau et les services de la santé en particulier. »

Fond géochimique, valeurs seuils, qualité patrimoniale de l'eau. Derrière ces notions, il y a l'expression d'une nécessité pour tous les professionnels du domaine de l'eau : connaître la composition chimique naturelle d'un aquifère. Comment identifier dans la composition chimique actuelle d'une eau souterraine, la part des teneurs naturelles et celle des apports anthropiques (agricoles, industriels, domestiques) ? Comment répondre aux exigences de la DCE ?

Comment traquer les contaminations anthropiques, établir des stratégies de réhabilitation et anticiper l'évolution de la qualité d'une nappe ?

► LE PROJET EUROPÉEN BRIDGE

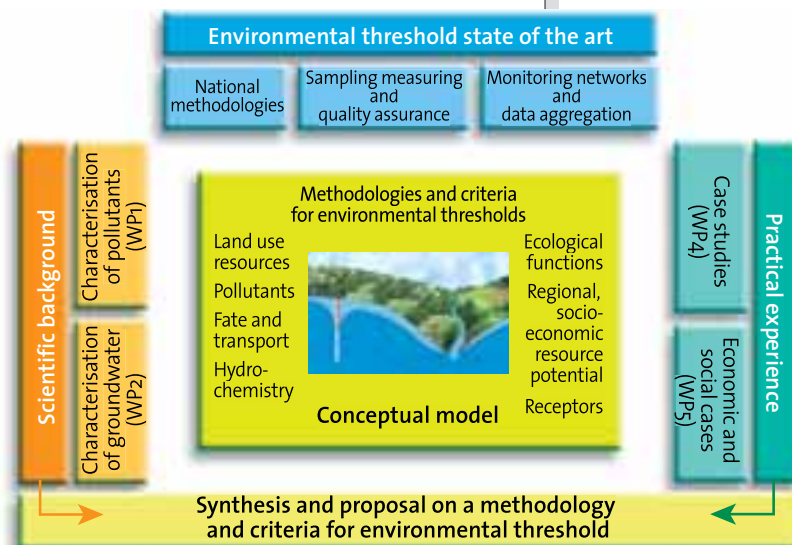
Anne-Marie Fouillac Service Métrologie, Monitoring, Analyse – BRGM – am.fouillac@brgm.fr

Le BRGM a coordonné, en 2005-2006, le projet européen BRIDGE qui regroupait 27 partenaires de 17 pays. Ce projet devait en particulier soutenir la mise en place de la directive européenne sur la protection des eaux souterraines (2006/118/CE) complémentaire à la DCE (Directive Cadre européenne sur l'Eau). Il était destiné à identifier les critères qui permettront la définition du bon état chimique d'une eau souterraine. Le cœur du projet consistait à élaborer une méthodologie commune pour l'établissement des valeurs seuils pour les polluants représentatifs de masses d'eau souterraines.

Parmi ces polluants on distingue les polluants dont l'origine est purement anthropique, tels que les produits chimiques synthétiques (phytosanitaires), des polluants géogéniques comme l'arsenic ou le fluor, qui peuvent également se trouver de façon naturelle dans l'environnement. Ainsi, ils présentent parfois une teneur élevée due à l'interaction entre l'eau et les roches encaissantes sans qu'aucune source anthropique ne soit présente (voir article ci-contre).

Il convenait donc dans l'élaboration de la méthodologie commune destinée à mettre en œuvre des valeurs seuils à l'échelle d'un bassin versant national ou d'une masse d'eau souterraine d'intégrer cette notion de bruit de fond naturel ou « fond géochimique ».

Outre la coordination du projet, le BRGM est intervenu sur la détermination des critères hydrogéochimiques et



hydrogéologiques des masses d'eau souterraines et sur la définition du bruit de fond naturel. Il a également contribué à l'étude socio-économique incluse dans ce projet et terminée fin 2006. ■



www.wfd-bridge.net
 Projet financé par la DG Recherche de la Commission européenne
 Contrat N° 006538 (SSPI)

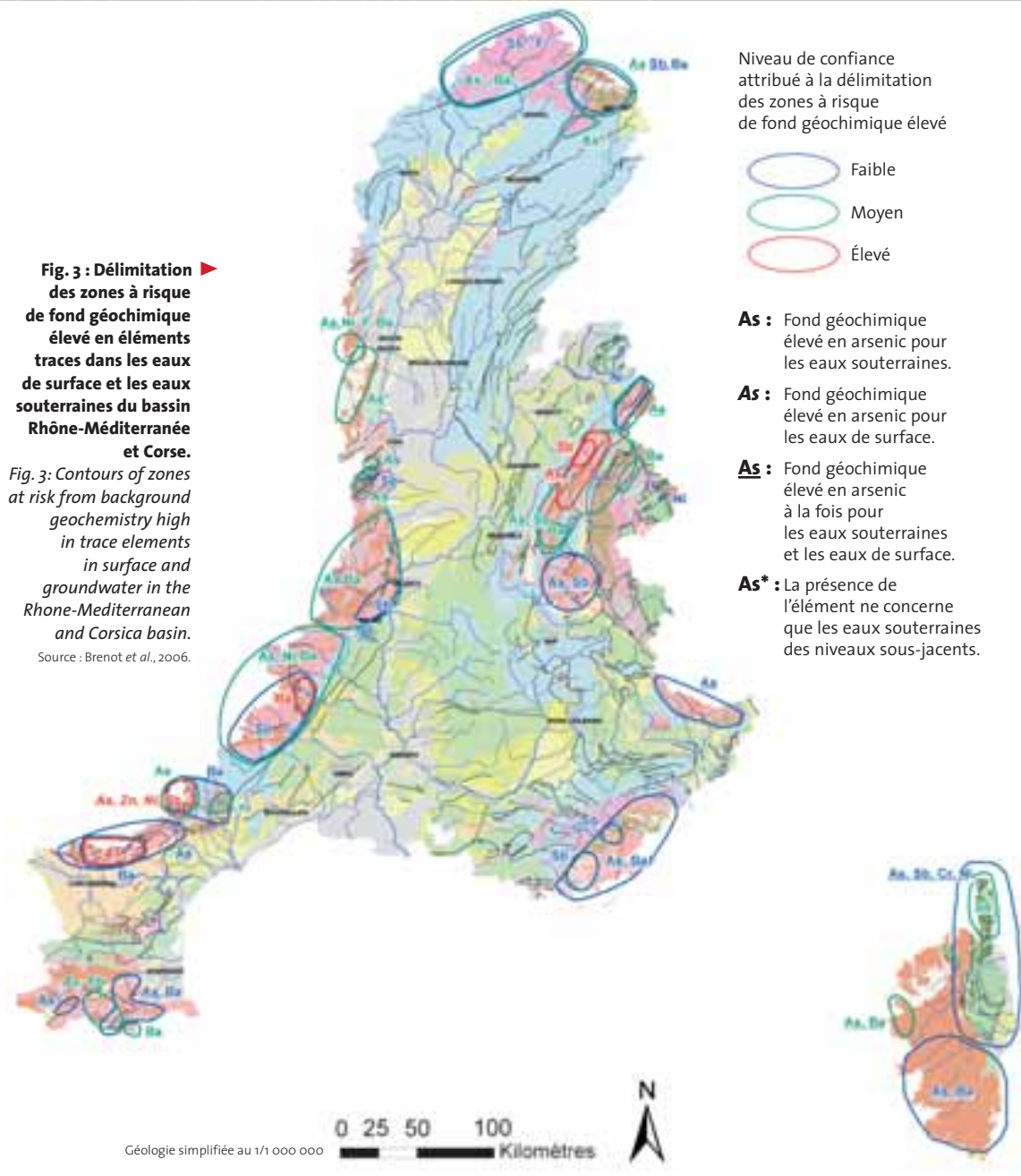


Fig. 3 : Délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé en éléments traces dans les eaux de surface et les eaux souterraines du bassin Rhône-Méditerranée et Corse.

Fig. 3: Contours of zones at risk from background geochemistry high in trace elements in surface and groundwater in the Rhone-Mediterranean and Corsica basin.
Source : Brenot et al., 2006.

Niveau de confiance attribué à la délimitation des zones à risque de fond géochimique élevé

- Faible
- Moyen
- Élevé

- As :** Fond géochimique élevé en arsenic pour les eaux souterraines.
- As :** Fond géochimique élevé en arsenic pour les eaux de surface.
- As :** Fond géochimique élevé en arsenic à la fois pour les eaux souterraines et les eaux de surface.
- As* :** La présence de l'élément ne concerne que les eaux souterraines des niveaux sous-jacents.



Is groundwater always fit to drink in its natural state?

In nature, concentrations of certain elements – some toxic, others simply undesirable for human health – may exceed the standards for quality set by French and European regulations regarding drinking water production. In France as elsewhere in Europe, this observation essentially applies to arsenic, antimony, selenium, nickel, or fluorine parameters. An understanding of the phenomena involved in the dissolution of these elements in groundwater together with the identification of what zones are liable to present naturally high concentrations are crucial to organizations responsible for water management (i.e. environmental and health departments). It thus is necessary, firstly, to comply with the requirements of the Water Framework Directive for defining the “proper chemical state” of groundwater whilst instituting a set of measures to combat pollution that are effective and adapted to each context. Secondly, health departments must be oriented when installing new catchments for producing drinking water, and this in the broader framework of the National Health Environment Plan.

En France comme à l'étranger, de nombreux aquifères sont naturellement impropres à la production d'eau potable sans traitement. Les éléments les plus à risques pour la santé humaine et les plus souvent rencontrés dans des gammes de concentrations supérieures à la norme sont l'arsenic, l'antimoine, le fluor, le nickel et le sélénium.

Identifier les zones où il existe un risque de dépassement des normes pour l'eau potable est une étape essentielle pour les gestionnaires de l'eau et les services de la santé en particulier. L'acquisition de connaissances nouvelles sur les relations entre le milieu naturel et la présence des éléments dans les eaux souterraines a permis d'élaborer des cartographies de ce risque. À l'avenir, l'acquisition de nouvelles données sur les eaux et les sols devrait permettre d'affiner ces premières études. ■

Bibliographie : C. Bertin, J. Barbier, D. Rouzaire (2006) – Cartographie de l'aléa arsenic dans les eaux souterraines destinées à l'alimentation en eau potable de la région Auvergne. Mars 2006. BRGM/RP-53427-FR, 61 p. A. Brenot, A. Blum, L. Chery, R. Sonney, L. Cadilhac, T. Pelte (2006) – High natural background in trace elements map for the Water Agency Rhône-Méditerranée & Corse basin, IAH International Symposium Darcy 2006, Dijon, France. A. Blum, F. Wendland, R. Kunkel, M. Coestiers, M. Van Camp, K. Walraevens, R. Gorova, G. Berthold, G. Fritsche, R. Wolter, K. Hinsby, A. Marandi, Z. Simonffy, K. Kadunas, A. Arustiene, J. Griffioen, S. Witzac, J. Hookey, J. Gustafsson (2006) – Natural background levels. State of the art and review of existing methodology. In BRIDGE deliverable D10 “Impact of hydrogeological conditions on pollutant behaviour in groundwater and related ecosystems”. L. Chery (2006) – Qualité naturelle des eaux souterraines. Méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français, Collection Scientifique et Technique, BRGM Éditions, 238 p. L. Chery, C. Gateau (1998) – Mise à disposition de l'Inventaire Géochimique sur le territoire national (pour identifier les zones à risques de teneurs naturelles élevées en métaux lourds dans les eaux destinées à l'AEP). Rapport BRGM R 40207, 27 p., 111 cartes hors texte. J.D. Hem (1985) – Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, U.S. Geological Survey Water Supply, paper 2254, 264 p. J.-F. Vernoux, J. Barbier, L. Chery (1998) – Les anomalies en sélénium dans les captages d'Île-de-France (Essonne, Seine-et-Marne), Rapport BRGM R 40114, 46 p., 19 fig., 6 tab., 4 ann.