



Document à accès immédiat

Liberte Égalité Fraternité

## Concentrations de référence en métaux et métalloïdes dans les sédiments de la vallée de l'Orbiel (Aude)

Rapport final

### BRGM/RP-71879-FR

Version 2 du 12 avril 2023

Étude réalisée dans le cadre des missions opérationnelles du DPSM pour le compte de l'État, sur subvention pour charges de Service public.

h3a-b

hac

haa-b

Melleton J., Belbèze S., Vic G., Chevillard M.

Vérificateur :	d7-hta	Approbateur :
Nom : Guyonnet D.	Nom :	Rivet F.
Fonction : Directeur de Programme Scientifique	Fonction :	Directrice UTAM sud
Date : 89 374 46 -022 05/01/2023	 Date :	12/04/2023
Signature :	Signature :	Apr X

Le système de management de la qualité et de l'environnement du BRGM est certifié selon les normes ISO 9001 et ISO 14001. Contact : gualite@brgm.fr Dans le cadre de notre démarche qualité et de l'amélioration continue de nos pratiques, nous souhaitons mesurer l'efficacité de réalisation de nos travaux.

Aussi, nous vous remercions de bien vouloir nous donner votre avis sur le présent rapport en complétant le formulaire accessible par cette adresse <u>https://forms.office.com/r/yMgFcU6Ctq</u> ou par ce code :



Mots clés : Concentration, Métaux, Métalloïdes, Sédiments, Orbiel, Aude (11)

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**Melleton J., Belbèze S., Vic G., Chevillard M.** 2023. Concentrations de référence en métaux et métalloïdes dans les sédiments de la vallée de l'Orbiel (Aude). Rapport final V2. BRGM/RP-71879-FR, 40 p., 16 fig., 2 ann.

© BRGM, 2023, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM. IM003-MT008-P2-09/03/2023

## Synthèse

Tout comme pour les sols, la détermination des impacts anthropiques liés à l'ancienne activité minière dans le district de Salsigne (Aude) en aval sur le bassin-versant de l'Orbiel nécessite au préalable une évaluation des concentrations naturelles en métaux et métalloïdes dans les sédiments hors zone d'influence de cette activité (ADEME, 2018).

Les gammes de concentrations naturelles rencontrées dans les sédiments de la zone d'étude ont pu être déterminées grâce à un échantillonnage sur des sites soigneusement sélectionnés de la Vallée de l'Orbiel et la réalisation d'analyses en laboratoire. Cependant, le nombre de prélèvements par domaine géologique relativement faible ne garantit pas la représentativité complète de ces gammes de valeurs. Ainsi, elles ne constituent qu'une première évaluation des concentrations rencontrées dans le secteur.

Pour l'arsenic, principal polluant du site, les concentrations sont comprises entre 8 et 333 mg/kg. Les sédiments sont plus riches dans la partie amont du secteur, c'est-à-dire au sein des bassins versants drainant exclusivement les schistes de la zone axiale, avec des concentrations supérieures à 93 mg/kg. Au sud, au niveau des plaines du Tertiaire, les sédiments montrent des concentrations inférieures à 20 mg/kg dans des cours d'eau drainant exclusivement des formations appartenant à ce domaine.

À noter qu'en plus de cette première évaluation des gammes de concentrations naturelles rencontrées dans les sédiments, l'établissement du bruit de fond pédo-géochimique a été réalisé sur :

- les sols des ensembles géographiques cohérents dans la région de l'ancien secteur minier de Salsigne (Melleton *et al.*, 2021) ;
- les sols développés sur alluvions de la vallée de l'Orbiel (Melleton et al., 2023).

Ces gammes de valeurs ont été utilisées comme valeurs de référence pour aider à la classification des parcelles affectées par la crue de 2018 en secteurs d'information sur les sols (SIS) au sens de l'article L.125-6 du code de l'environnement.

## Sommaire

1.	Contexte de l'étude	7
2.	Contexte géologique de la zone d'étude	9
	2.1. CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE DE LA ZONE D'ÉTUDE	9
	2.2. GÉOLOGIE	10
	2.3. GITOLOGIE ET HISTORIQUE MINIER SUCCINCT	13
	2.4. DONNÉES GÉOCHIMIQUES EXISTANTES SUR LES SÉDIMENTS DU SECTEUR D'ÉTUDE	14
3.	Méthodes déployées	17
	3.1. ÉCHANTILLONNAGE DES SÉDIMENTS DE RUISSEAU	17
	3.2. ANALYSES EN LABORATOIRE	20
4.	Résultats	23
	4.1. CONTRÔLE QUALITÉ DES DONNÉES	23
	4.2. PRINCIPAUX RÉSULTATS	23
5.	Discussion – Conclusions	37
6.	Bibliographie	39

### Liste des figures

Figure 1 :	Anciennes concessions minières présentes sur la zone d'étude (extrait de Serrand <i>et al.,</i> 2012)
Figure 2 :	Extrait de la carte géologique au 1/50 000 de Carcassonne (n°1037) couvrant la zone d'étude. Nous renvoyons le lecteur vers cette dernière pour une légende précise des différentes formations géologiques cartographiées
Figure 3 :	Représentation cartographique des trois grands domaines issus des regroupements des formations lithologiques cartographiées au 1/50 000 (carte de Carcassonne, n°1037). Extrait de Melleton <i>et al.</i> (2021)
Figure 4 :	Sites de prélèvement des sédiments de ruisseaux analysés en DCP au cours de l'Inventaire minier. Extrait de Melleton <i>et al.</i> (2019) 14
Figure 5 :	Sites de prélèvement des sédiments de ruisseaux de la campagne de 1986 analysés en ICP au cours de l'Inventaire minier. Extrait de Melleton et al. (2019) 15
Figure 6 :	Plan de prélèvement des échantillons de sédiments de ruisseaux en amont ou en dehors de l'influence des activités minières et industrielles
Figure 7 :	Exemple d'un site de prélèvement de sédiments fins argileux en surface dans le lit vif d'un ruisseau
Figure 8 :	Exemple d'échantillon de sédiments prélevé 19
Figure 9 :	Exemples d'environnements rencontrés au cours de la campagne de prélèvements de sédiments
Figure 10 :	Représentation cartographique des concentrations en arsenic obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles 29
Figure 11 :	Représentation cartographique des teneurs en bismuth obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles
Figure 12 :	Représentation cartographique des teneurs en cadmium obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles

Figure 13 :	Représentation cartographique des teneurs en cuivre obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles	32
Figure 14 :	Représentation cartographique des teneurs en plomb obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles	33
Figure 15 :	Représentation cartographique des teneurs en antimoine obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles	34
Figure 16 :	Représentation cartographique des teneurs en zinc obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles	35

### Liste des tableaux

Tableau 1 :	Éléments analysés et limites de détection associées pour la méthode de digestion à l'eau régale	. 21
Tableau 2 :	Paramètres statistiques calculés par ensemble géologique cohérent pour les sédiments non impactés. Données en mg/kg. PCENS : Pourcentage de valeur censurée (sous la limite de détection).	. 28

## 1. Contexte de l'étude

La région de Salsigne, localisée dans l'Aude, a fait l'objet d'une activité minière importante au cours du XX<sup>ème</sup> siècle, en particulier pour l'or. Le minerai exploité se caractérisait également par la présence en teneur élevée d'arsenic. Afin d'évaluer les impacts environnementaux liés aux exploitations minières et industrielles, et en particulier la dispersion géochimique d'origine anthropique, il convient d'évaluer au préalable les teneurs en métaux et métalloïdes naturellement présents, constituant le fond géochimique naturel local pour l'ensemble des milieux étudiés. Le présent rapport s'attache à déterminer les concentrations habituellement rencontrées pour les sédiments *a priori* hors impacts des anciennes exploitations minières.

Le fond géochimique naturel correspond aux propriétés et distributions spatiales et statistiques des échantillons géochimiques qui représentent les variations naturelles du matériel étudié dans une aire géographique spécifique et non influencé par une contamination anthropique (Filzmoser *et al.*, 2005). Il n'a pas subi d'influence humaine et relève donc uniquement des seuls processus géologiques, pédologiques et biochimiques à l'origine du matériel étudié en place, affectés éventuellement par des apports diffus naturels (incendies de forêts, éruptions volcaniques). L'impact généralisé des activités humaines a cependant pour conséquence que le fond pédogéochimique naturel n'est plus mesurable en surface pour un grand nombre de substances/éléments (Ademe, 2018). Un fond pédo-géochimique anthropisé (FPGA) est donc distingué et correspond au fond naturel, auquel s'ajoutent les apports diffus anthropiques présents et passés, pouvant correspondre à des retombées atmosphériques proches ou éloignées (automobiles, émissions de chauffage des villes, pyrométallurgie). Les apports dus à une source diffuse conduisent habituellement à des sites à contamination relativement uniforme.

Il convient de rappeler que dans le cas particulier des anciens sites miniers, les minéralisations qui ont été exploitées sont aussi à l'origine (avant exploitation) des anomalies géochimiques naturelles, c'est-à-dire une zone présentant des teneurs inhabituellement fortes d'un ou plusieurs métaux et métalloïdes dans le sol en lien avec des phénomènes géologiques. Ainsi, les éventuelles minéralisations non exploitées participent au fond pédo-géochimique.

Une étude a permis récemment de déterminer les fonds pédo-géochimiques du milieu sol pour les trois grands domaines litho-tectoniques présents dans la région de l'ancien district minier de Salsigne (Melleton *et al.*, 2021), ainsi que de proposer une estimation des gammes de valeurs attendues pour les sols développés sur les alluvions de la vallée de l'Orbiel (Melleton *et al.*, 2023). Ces données de référence constituent une base utile pour étudier les impacts sur les sols du secteur.

La question est cependant plus complexe pour les sédiments, qui présentent un caractère intégrateur le long des bassins versants traversés, et montrent donc des compositions géochimiques très hétérogènes à la fois liées à la nature des matériaux sources et aux processus hydro-physiques de transport et dépôt (Viers *et al.*, 2009 ; Lupker *et al.*, 2011).

Dans la bibliographie récente sur le sujet sur la vallée de l'Orbiel, une approche est développée par Delplace *et al.* (2022). Les auteurs utilisent des valeurs de référence définies sur des sols développés sur des lithologies métamorphiques de la zone axiale de la Montagne Noire pour évaluer les impacts sur les sédiments en aval de l'ancien secteur minier de Salsigne.

Néanmoins, comme discuté par Melleton *et al.* (2022), cette approche n'apparaît pas adaptée dans le cadre de la matrice sédiment pour les raisons suivantes :

- les sédiments et les sols constituent des matrices différentes dont les compositions géochimiques sont contrôlées par des processus physico-chimiques différents ;
- la répartition des points d'échantillonnage ayant permis la caractérisation des valeurs de références proposées par Delplace *et al.* (2022) n'est pas représentative de la diversité lithologique du secteur, bien que ces formations forment les sources variées des sédiments de l'Orbiel.

Ainsi, afin de déterminer des valeurs de référence dans les sédiments du bassin versant de l'Orbiel, une caractérisation des gammes de valeurs rencontrées dans les sédiments de ruisseaux *a priori* non impactés a fait l'objet d'un échantillonnage puis d'analyses géochimiques en laboratoire. Cette caractérisation est présentée dans le cadre de ce rapport.

## 2. Contexte géologique de la zone d'étude

### 2.1. CONTEXTE GÉOGRAPHIQUE DE LA ZONE D'ÉTUDE

La zone d'étude représente une surface d'environ 50 km<sup>2</sup> localisée à une quinzaine de kilomètres au nord de la ville de Carcassonne, sur le flanc sud de la Montagne Noire. La morphologie générale correspond à des plateaux pentés vers le sud, avec des entailles profondes formées par la rivière de l'Orbiel et ses affluents, principalement le Rieu Sec, le Grésillou à l'ouest et la Clamoux à l'est. Le relief s'intensifie fortement vers le nord, le sud correspondant à la plaine du Minervois.

La zone d'étude correspond principalement à des zones de forêts vers le nord, alors que l'on retrouve au sud une majorité de champs cultivés. Les zones d'habitations sont assez peu dispersées, étant principalement regroupées en villages et hameaux.

Elle comprend sept anciennes concessions minières : Salsigne, Malabau, Villardonnel, Pujol, Lastours, La Caunette et Villanière (Figure 1).



Figure 1 : Anciennes concessions minières présentes sur la zone d'étude (extrait de Serrand et al., 2012)

### 2.2. GÉOLOGIE

Le district aurifère de Salsigne s'étend sur environ 80 km<sup>2</sup> sur le versant sud de la Montagne Noire, au contact entre les séries schisteuses et gneissiques de la zone axiale et les séries sédimentaires paléozoïques de la nappe du Minervois (Figure 2).

La zone axiale comprend principalement des séries para- et ortho-dérivées, issues d'un métamorphisme d'âge varisque.

Sur la bordure sud de la zone axiale, les schistes X (série du Cabardès et Saint-Pons) correspondent à une série gréso-pélitique monotone, avec un métamorphisme décroissant du nord vers le sud depuis son contact tectonique avec la zone axiale. Assez plissée, deux parties y ont été distinguées : la partie inférieure comprend des termes de shales hyper-alumineux et/ou graphiteux associés à des lits carbonatés, ainsi que des grès feldspathiques, alors que la partie supérieure est plus détritique et montre des termes volcanogènes. Certains termes graphiteux de la partie supérieure de cette série sont assez riches en pyrite et pyrrhotite disséminées. Une certaine corrélation partielle entre les séries para-dérivées de la zone axiale et les schistes X les surmontant a été proposée (Demange, 1975 ; 1985).

Les schistes X sont surmontés par une barre de quartzites couvertes de schistes et marquant le passage avec les unités du versant sud de la Montagne Noire (unité du Roc-Suzadou). Cet ensemble marque un contact tectonique majeur (Cassard *et al.*, 1993).

L'unité Nord-Minervois repose en contact tectonique anormal sur l'unité du Roc Suzadou, voire directement sur les schistes X au niveau de Salsigne. Elle est constituée à la base par une formation détritique, les grès de Marcory. Ceux-ci passent ensuite à des alternances grésocarbonatées du Cambrien inférieur, s'achevant par une barre de calcaires dolomitiques à archéocyathes. Dans le secteur de Salsigne, ces formations du Cambrien inférieur sont surmontées en discordance par des formations du Dévonien basal, constituées principalement de grès, conglomérats et pélites. Celles-ci sont recouvertes par des termes dévoniens carbonatés (pélites silteuses noires passant à des calcaires puis dolomie allant enfin vers des calcschistes versicolores).

Au sud de la zone d'étude, représentant l'aval des installations industrielles, les terrains tertiaires recouvrent en discordance ces formations paléozoïques. Celles-ci consistent en des alternances de formations conglomératiques et calcaires (environnements lacustres et marins), puis des formations à graviers et sableuses et s'achèvent par les formations molassiques (conglomérats, grès, marnes et sables et limons) de l'Éocène.

Dans le but de déterminer le fond pédo-géochimique du secteur en suivant les préconisations de la norme ISO 19258:2018, un regroupement des formations lithostratigraphiques représentées sur la carte géologique au 1/50 000 de Carcassonne (Figure 2), qui recouvre la zone de l'étude, a été réalisé selon trois grands ensembles géologiques cohérents (EGC) (Figure 3 ; Melleton *et al.*, 2021). Ce regroupement s'est basé sur l'homogénéité des domaines litho-tectoniques, et sur la faible superficie de certaines formations lithostratigraphiques. Les trois ensembles sont ainsi distingués : schistes de la zone axiale, nappes du Minervois et bassin tertiaire. Le granite de Brousses, qui affleure en bordure nord-ouest de la zone d'étude, n'a pas été pris en compte, étant relativement éloigné de l'ancien secteur minier.









### 2.3. GITOLOGIE ET HISTORIQUE MINIER SUCCINCT

Le district de Salsigne se caractérise par de nombreux indices et gîtes à Pb, Zn, Cu, W et bien sûr Au-As.

Quatre événements minéralisateurs sont distingués dans le secteur (Lescuyer *et al.,* 1993 ; Marcoux & Lescuyer, 1994) :

- un épisode cambrien contemporain de la sédimentation carbonatée et correspondant à des minéralisations syn- à diagénétiques à Pb-Zn stratiformes (exemple, La Loubatière). Dans le secteur de cette étude, des petits rubans et disséminations de sphalérite et galène s'observent dans les alternances gréso-carbonatées (ouest de la mine à ciel ouvert de Salsigne) et dans les calcaires à archéocyathes (nord-est de Lastours). Des stockwercks à quartz et galène recoupent aussi les siltites au cœur de la vallée de l'Orbiel ;
- un épisode dévonien inférieur, correspondant à des petites occurrences sédimentaires de fer (grès à magnétite, niveaux à oolites ferrugineuses) mais aussi des lentilles à barytine (lieu-dit Cammasou) et des disséminations de galène (nord de la MCO – mine à ciel ouvert - de Salsigne);
- un épisode tardi-varisque, principalement observé en bordure de la zone axiale, comprenant (1) des minéralisations à scheelite disséminée dans les niveaux carbonatés des schistes X et des filonets de quartz-wolframite-scheelite-cassitérite dans des faciès aplitiques recoupant les granites ; (2) les minéralisations filoniennes et en imprégnations sulfo-arséniées aurifères de Salsigne et plus au sud (3) des minéralisations filoniennes à Cu-Ag (secteur de Lastours-Roc des Cors), à galène-sphalérite-cuivre gris argentifère ; (4) des minéralisations cuprifères à quartz-chalcopyrite, arsénopyrite et (5) à l'extrémité sud, l'amas et le filon de La Caunette à galène argentifère, sphalérite et sidérite ;
- un épisode mésozoïque représenté par des zones silicifiées E-W à quartz-calcitechalcopyrite-fluorite et rare barytine, avec des traces de bismuth et or signalés localement.

La mise en place des minéralisations formant le gisement de Salsigne est cependant complexe et intègre plusieurs stades d'évolution d'un système hydrothermal contrôlé par le régime de déformation locale (Demange *et al.*, 2006). L'altération supergène des minéralisations du secteur est relativement importante, comme en atteste la présence de chapeaux de fer qui ont été exploités au niveau des minéralisations affleurantes. Mais cette altération serait aussi très pénétrative, avec des minéraux marqueurs observés au-delà des 200 m sous la surface (Pagis, 1983). Cet auteur suggère que celle-ci serait relativement récente, en lien avec le creusement de la vallée de l'Orbiel et de la karstification des formations carbonatées de la zone. Cette altération aura eu un impact sur le fond pédo-géochimique avec une mobilisation de certains métaux associés aux minéralisations.

À l'est de Salsigne, des petits travaux pour Fe et Cu avec Au en sous-produit sont connus (type (3), (4) et (5)). Les nombreux indices Au-As connus dans les schistes X n'ont été exploités qu'à Villardonnel et à Malabau (ouest de Salsigne).

D'après les compositions minéralogiques connues, la signature géochimique attendue pour les minéralisations du secteur comprend principalement les métaux et métalloïdes potentiellement impactant suivants : As, Ag, Bi, Cu, Pb, Zn, Sb (Melleton et Girardeau, 2019). Ce sont donc ces éléments qui feront l'objet d'une présentation détaillée dans ce rapport.

# 2.4. DONNÉES GÉOCHIMIQUES EXISTANTES SUR LES SÉDIMENTS DU SECTEUR D'ÉTUDE

Les données géochimiques existantes, issues de l'Inventaire minier national (IMN), ont fait l'objet d'une étude dédiée pour une estimation préliminaire des fonds pédo-géochimiques dans l'ancien district minier de Salsigne (Melleton & Girardeau, 2019). Pour rappel, deux types d'acquisitions ont été réalisées à l'époque :

- 525 analyses sur sédiments de ruisseaux par la méthode DCP (Figure 4) ; les prélèvements ont eu lieu en 1986 pour les points concernant la feuille au 1/50 000 de Saint Pons (1013), en 1981 pour celle de Carcassonne (1037), l'année de prélèvement est inconnue pour la feuille de Mazamet (1012). Les données comprennent au total 22 éléments (Fe<sub>2</sub>X, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb, Zn, Cu, As, Ba, Ni, Co, Cr, Nb, Yt, V, Ag, Sn, Mo, W, Sb, Cd, B, Be). Ces données sont cependant très au nord de la zone d'intérêt (principalement dans les schistes de la zone axiale) ;
- 153 analyses sur sédiments de ruisseaux en spectrométrie d'émission à plasma induit (ICP) sur une zone restreinte de la feuille de Lézignan-Corbières (1038) (Figure 5) ; l'année de prélèvements n'est pas connue. Les données comprennent au total 34 éléments (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>X, FE<sub>2</sub>X, CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, MnO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sr, Pb, Zn, Cu, As, Ba, Ni, B, Zr, Ce, V, Sb, Nb, Li, Co, La, Yt, Cr, Ag, Cd, Bi, Be, Mo, W). Le contexte géologique est assez similaire à celui des minéralisations de Salsigne, malgré son éloignement géographique d'environ 20 km.

Ce second jeu de données constitue une base de comparaison pour les nouvelles acquisitions présentées dans ce rapport.



Figure 4 : Sites de prélèvement des sédiments de ruisseaux analysés en DCP au cours de l'Inventaire minier. Extrait de Melleton et al. (2019)



Figure 5 : Sites de prélèvement des sédiments de ruisseaux de la campagne de 1986 analysés en ICP au cours de l'Inventaire minier. Extrait de Melleton et al. (2019)

## 3. Méthodes déployées

### 3.1. ÉCHANTILLONNAGE DES SÉDIMENTS DE RUISSEAU

31 points d'échantillonnage de sédiments de ruisseaux ont été planifiés sur l'ensemble de la zone d'étude (*Figure 6*). Ces échantillons ont été positionnés de façon à fournir une couverture maximale de la zone d'étude tout en respectant les domaines géologiques ainsi que les bassins versants contenant des anciens sites miniers. Ainsi, suivant le découpage géologique, la zone axiale est couverte par 12 échantillons, la zone des nappes du Minervois est couverte par 10 échantillons et la zone tertiaire par 9 échantillons. Il est important de souligner qu'aucune autre rivière traversant les trois domaines géologiques comme l'Orbiel, et placée hors zone d'activité minière et/ou industrielle, n'a été échantillonnée au cours de ces travaux. Afin d'appréhender les gammes de valeurs correspondantes à un tel cas de figure, la Clamoux pourrait représenter une bonne cible complémentaire (voir aussi Melleton *et al.,* 2023).

Les prélèvements de sédiments de ruisseaux ont été réalisés suivant la procédure établie par le BRGM et mise en application sur l'ensemble des projets en exploration minière mais aussi en environnement minier. L'échantillonnage a ainsi eu lieu du 27 au 30 juillet 2020. Les matériaux ciblés sont les sédiments fins, argileux, piégés dans le lit vif du collecteur (Figure 7 et Figure 8). Dans le cas où les sédiments sont secs, ils pourront être tamisés sur place à 2 mm afin de les rendre homogènes et d'écarter la matière organique grossière (feuilles, racines...) ou quelques fragments de roches et graviers également piégés dans les argiles. Si les sédiments sont humides, voire trempés, ils seront prélevés bruts afin d'être préparés au laboratoire du BRGM (séchage, tamisage, conditionnement).

Les prélèvements de sédiments ont présenté des caractéristiques très différentes en fonction des environnements échantillonnés (Figure 9). En effet, la forte variabilité des reliefs, escarpés sur les contreforts de la Montagne Noire et presque plats dans les formations tertiaires, ainsi que des environnements géologiques différents influencent la qualité et la granulométrie des sédiments piégés. Toutefois, chaque site a fait l'objet d'un échantillonnage représentatif et composite de plusieurs points de prélèvements sur une centaine de mètres le long du collecteur.





Figure 7 : Exemple d'un site de prélèvement de sédiments fins argileux en surface dans le lit vif d'un ruisseau.



Figure 8 : Exemple d'échantillon de sédiments prélevé.



Figure 9 : Exemples d'environnements rencontrés au cours de la campagne de prélèvements de sédiments

#### 3.2. ANALYSES EN LABORATOIRE

Les analyses en laboratoire ont été réalisées au laboratoire ALS Global localisé à Galway en Irlande. Le protocole utilisé est le même que celui pour la définition des fonds pédo-géochimiques des sols de la région, présentés par Melleton *et al.* (2021). Cependant, les résultats de cette étude ayant démontré le peu d'intérêt d'une digestion totale des échantillons, seule la méthode d'analyse par digestion à l'eau régale a été appliquée. Pour rappel, la méthode de digestion par eau régale n'extrait pas toujours l'ensemble des éléments d'un échantillon, mais est très largement utilisée dans le domaine environnemental car elle serait considérée comme représentative de la fraction potentiellement d'origine anthropique du métal présent dans l'échantillon (Amalric *et al.*, 2017). Cette approche est idéale pour la dissolution des sulfures et le relargage des éléments fixés sur des argiles, ou piégés sur des oxydes et hydroxydes de fer et manganèse (note technique ALS). Le choix s'est ainsi porté sur cette méthode de digestion pour garantir la cohérence des valeurs de fond obtenues avec les études environnementales habituellement mises en œuvre.

Ainsi, après un broyage jusqu'à atteinte de 85 % de 250 g d'échantillon de granulométrie inférieure à 75 µm, les échantillons ont été soumis à une digestion de 0,5 g à l'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique concentrés à un ratio de 1:3) et analyse par ICP-MS et ICP-AES (code ME-MS41L).

Les éléments analysés et les limites de détection sont présentés dans le *Tableau 1*. La précision attendue est de ± 10 % (valeur donnée par le laboratoire).

#### Concentrations de référence en métaux et métalloïdes dans les sédiments de la vallée de l'Orbiel (Aude)

ME-MS41L Analytes and Reporting Ranges												
Analyte	Units	Lower Limit	Upper Limit	Analyte	Units	Lower Limit	Upper Limit	Analyte	Units	Lower Limit	Upper Limit	
Au	ppm	0.0002	25.0	Ag	ppm	0.001	100	AI	%	0.01	25.0	
As	ppm	0.01	10000	В	ppm	10	10000	Ba	ppm	0.5	10000	
Be	ppm	0.01	1000	Bi	ppm	0.0005	10000	Ca	%	0.01	25.0	
Cd	ppm	0.001	1000	Ce	ppm	0.003	500	Со	ppm	0.001	10000	
Cr	ppm	0.01	10000	Cs	ppm	0.005	500	Cu	ppm	0.01	10000	
Fe	%	0.001	50	Ga	ppm	0.004	10000	Ge	ppm	0.005	500	
Hf	ppm	0.002	500	Hg	ppm	0.004	10000	In	ppm	0.005	500	
К	%	0.01	10	La	ppm	0.002	10000	Li	ppm	0.1	10000	
Mg	%	0.01	25.0	Mn	ppm	0.1	50000	Мо	ppm	0.01	10000	
Na	%	0.001	10	Nb	ppm	0.002	500	Ni	ppm	0.04	10000	
Р	%	0.001	1.00	Pb	ppm	0.005	10000	Pd	ppm	0.001	25.0	
Pt	ppm	0.002	25.0	Rb	ppm	0.005	10000	Re	ppm	0.0002	50	
S	%	0.01	10	Sb	ppm	0.005	10000	Sc	ppm	0.005	10000	
Se	ppm	0.003	1000	Sn	ppm	0.01	500	Sr	ppm	0.01	10000	
Та	ppm	0.005	500	Те	ppm	0.003	500	Th	ppm	0.002	10000	
Ti	%	0.001	10	TI	ppm	0.001	10000	U	ppm	0.005	10000	
V	ppm	0.1	10000	W	ppm	0.001	10000	Y	ppm	0.003	500	
Zn	ppm	0.1	10000	Zr	ppm	0.01	500					

Tableau 1 : Éléments analysés et limites de détection associées pour la méthode de digestion à l'eau régale

## 4. Résultats

### 4.1. CONTRÔLE QUALITÉ DES DONNÉES

Le laboratoire ALS a appliqué son protocole interne de contrôle de la qualité des résultats obtenus avec l'analyse de différents standards et de blancs ainsi que la duplication de certains échantillons. Ce protocole n'a pas révélé de dérive pour les éléments d'intérêt de cette étude.

Deux standards ont été utilisés au cours de cette étude : les standards OREAS 45e et 904. L'utilisation de standards permet d'évaluer la justesse des mesures réalisées par le laboratoire, en comparant les résultats obtenus avec des valeurs certifiées fournies par le producteur du standard. Il est important de noter que des valeurs certifiées ne sont pas forcément disponibles pour tous les éléments mesurés. Cependant, l'utilisation de deux standards différents dans le cadre de notre étude a permis de combler partiellement cette lacune et permet de couvrir l'ensemble des métaux et métalloïdes d'intérêt par rapport au contexte connu.

Toutes les valeurs obtenues par le laboratoire pour les deux standards sont cohérentes avec les valeurs certifiées et ne soulèvent ainsi pas la présence d'anomalie particulière.

L'utilisation de duplicata permet en revanche d'étudier la précision (c'est-à-dire la répétabilité) des mesures. Dans le cadre de cette étude, deux échantillons duplicata ont été insérés au sein des analyses réalisées par le laboratoire ALS.

Le détail du contrôle qualité des résultats a été présenté dans le rapport BRGM/RP-70767-FR (Melleton *et al.,* 2021). À retenir, les résultats obtenus sont globalement satisfaisants, la précision devenant moins bonne pour les très faibles concentrations (proche de la limite de détection) pour la majorité des éléments, notamment les métaux et métalloïdes généralement étudiés dans les études environnementales. La différence relative est ainsi inférieure à 10 % (incertitude théorique donnée par le laboratoire) pour les données significatives (s'éloignant des limites de détection) pour l'argent, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, l'antimoine, le plomb et le zinc.

### 4.2. PRINCIPAUX RÉSULTATS

Le but de ces travaux est principalement de déterminer des gammes de valeurs de référence représentatives des concentrations naturelles mesurées au sein des sédiments du bassin versant de l'Orbiel non affectés par l'activité minière. L'ensemble des paramètres statistiques calculés sont fournis dans le *Tableau 2*. Nous présenterons en détail dans ce chapitre les résultats concernant les éléments d'intérêt principaux, c'est-à-dire l'arsenic, l'argent, l'antimoine, le bismuth, le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc.

Il est important de préciser que le jeu de données n'est cependant pas suffisant pour garantir la pleine représentativité de ces paramètres pour chaque domaine géologique cohérent traversé. Des prélèvements supplémentaires devraient être réalisés pour atteindre au moins une trentaine de mesures par regroupement. Les valeurs présentées peuvent cependant être considérées comme représentatives à l'échelle de la zone d'étude.

Les teneurs en arsenic rencontrées dans les sédiments varient entre 8 et 333 mg/kg, avec les plus fortes valeurs (> 125 mg/kg) localisées sur la partie amont du Rieu Sec (SED-008, 009 et 011) et la partie amont d'un affluent de l'Orbiel, le ruisseau de la Grave (SED-001 et 002) (Figure 10). On observe ainsi clairement que les sédiments sont plus riches dans la partie amont du secteur, c'est-à-dire au niveau des bassins versants drainant exclusivement les schistes de la zone axiale, avec des concentrations supérieures à 93 mg/kg. Au sud, au niveau des plaines du Tertiaire, les sédiments montrent des concentrations inférieures à 20 mg/kg. Il faut cependant noter que les bassins versants étudiés sont exclusivement portés sur ces formations du Tertiaire et ne sont donc pas alimentés par d'éventuelles sources lithologiques plus riches comme les schistes de la zone axiale.

Les résultats présentés par Delplace *et al.* (2022) sont cependant significativement différents, avec des concentrations en arsenic sur l'amont de l'Orbiel à Miraval-Cabardès et Mas-Cabardès étant seulement respectivement de 8 et 40 mg/kg. Une telle différence, mise en évidence à partir de seulement deux échantillons, peut provenir de fractions granulométriques analysées différentes, ou de l'hétérogénéité géochimique fréquente de ce médium.

Pour le bismuth, les concentrations sont comprises entre 0,09 et 1,63 mg/kg, ce qui indique une très faible variabilité. La distribution des plus fortes valeurs ne semble pas suivre forcément un caractère particulier (Figure 11).

Les concentrations en cadmium dans les sédiments sont comprises entre 0,08 et 1,04 mg/kg, avec les plus fortes valeurs (> 0,45 mg/kg) localisées sur des affluents de l'Orbiel en amont de Lastours (SED-013, 024 et 025) et sur certains ruisseaux de la plaine Tertiaire (SED-015, 018 et 22) (Figure 12).

Les concentrations en cuivre sont comprises entre 5 et 86 mg/kg. Les plus fortes concentrations (> 47 mg/kg) sont localisées sur des affluents de l'Orbiel en amont des Ilhes (SED-001, 002 et 013), en aval de Vic (SED-016), sur un affluent de la Clamoux en amont de Cabrespines (SED-033) et dans un ruisseau à l'est de Villegailhenc (SED-023) (Figure 13). Ces derniers points sont localisés dans les secteurs viticoles. Ces valeurs pourraient avoir pour origine l'utilisation de produits cuprifères dans le traitement des vignes (ex : bouillie bordelaise).

Les concentrations en plomb, antimoine et zinc sont respectivement comprises entre 7 et 204 mg/kg, 0,18 et 3,52 mg/kg et entre 9 et 247 mg/kg. Ces trois éléments montrent une distribution spatiale relativement similaire, avec les plus fortes concentrations dans un secteur localisé à l'est de l'Orbiel (Figure 14,Figure 15 et Figure 16). Cette distribution semble corrélée au domaine des nappes du Minervois.

Domaine géologique cohérent	Élément	Nbre éch.	PCENS	Minimum	Moyenne	Médiane	CQ90	CQ95	Maximum
Domaine des Nappes SED	Ag	10	0	0.03	0.09	0.09	0.16	0.19	0.22
Tertiaire_SED	Ag	9	0	0.02	0.05	0.04	0.07	0.08	0.09
Zone Axiale_SED	Ag	12	0	0.06	0.11	0.10	0.17	0.18	0.19
Demaine des Normes (CD	A 1	10	0	5.000	12010	14400	1846	20520	22000
Domaine des Nappes_SED	AI	10	0	5600	13810	14400	0 1118	20530	22600
Tertiaire_SED	Al	9	0	2100	7600	9000	0	12340	13500
Zone Axiale_SED	AI	12	0	13800	19975	20550	2380 0	24475	25300
Domaine des Nappes_SED	As	10	0	20	50	42	93	95	96
Tertiaire_SED	As	9	0	8	20	15	34	45	55
Zone Axiale_SED	As	12	0	72	142	128	170	243	333
Domaine des Nappes_SED	Au	10	0	0.000	0.004	0.001	0.012	0.019	0.025
Tertiaire_SED	Au	9	0.11	0.000	0.002	0.001	0.004	0.005	0.006
Zone Axiale_SED	Au	12	0	0.001	0.003	0.002	0.006	0.007	0.007
Domaine des Nappes_SED	В	10	1	10	10	10	10	10	10
Tertiaire_SED	В	9	1	10	10	10	10	10	10
Zone Axiale_SED	В	12	1	10	10	10	10	10	10
Domaine des Nappes_SED	Ва	10	0	47	87	79	118	142	167
Tertiaire_SED	Ва	9	0	18	61	64	98	126	155
Zone Axiale_SED	Ва	12	0	51	65	63	71	85	103
Domaine des Nappes_SED	Ве	10	0	0.41	0.75	0.79	0.94	0.95	0.96
Tertiaire_SED	Ве	9	0	0.20	0.47	0.50	0.66	0.75	0.85
Zone Axiale_SED	Ве	12	0	0.55	0.77	0.79	0.93	1.00	1.08
Domaine des Nappes_SED	Bi	10	0	0.30	0.43	0.41	0.55	0.59	0.63
Tertiaire_SED	Bi	9	0	0.09	0.32	0.22	0.55	0.70	0.85
Zone Axiale_SED	Bi	12	0	0.29	0.53	0.43	0.64	1.09	1.63
Domaine des Nappes_SED	Са	10	0	2000	34400	14500	5830 0	124900	191500
Tertiaire_SED	Са	9	0	95300	158589	142000	2600 00	260000	260000
Zone Axiale_SED	Са	12	0	900	1767	1300	3230	4345	5500
Domaine des Nappes_SED	Cd	10	0	0.14	0.31	0.28	0.48	0.57	0.67
Tertiaire_SED	Cd	9	0	0.08	0.37	0.33	0.60	0.63	0.66
Zone Axiale_SED	Cd	12	0	0.13	0.30	0.21	0.44	0.71	1.04
Domaine des Nappes_SED	Ce	10	0	22	57	56	76	77	77
Tertiaire_SED	Ce	9	0	8	16	17	22	24	26
Zone Axiale_SED	Ce	12	0	27	43	46	51	51	52
Domaine des Nappes_SED	Со	10	0	8	14	13	19	20	22
Tertiaire_SED	Со	9	0	1	4	4	6	7	7
Zone Axiale_SED	Со	12	0	11	16	16	19	20	22
Domaine des Nappes_SED	Cr	10	0	9	19	18	27	30	34
Tertiaire_SED	Cr	9	0	9	16	18	19	21	23
Zone Axiale_SED	Cr	12	0	20	31	32	40	41	42

Domaine géologique cohérent	Élément	Nbre éch.	PCENS	Minimum	Moyenne	Médiane	CQ90	CQ95	Maximum
Domaine des Nappes_SED	Cs	10	0	0.25	0.58	0.56	0.76	0.82	0.88
Tertiaire_SED	Cs	9	0	0.24	1.04	0.88	2.10	2.15	2.21
Zone Axiale_SED	Cs	12	0	0.75	2.05	2.05	3.14	3.33	3.55
Domaine des Nappes_SED	Cu	10	0	23	31	28	43	46	49
Tertiaire_SED	Cu	9	0	5	29	34	49	52	55
Zone Axiale_SED	Cu	12	0	26	40	34	56	69	86
Domaine des Nappes_SED	Fe	10	0	30600	36760	35500	42760	44380	46000
Tertiaire_SED	Fe	9	0	4400	11733	11600	16580	16740	16900
Zone Axiale_SED	Fe	12	0	33500	39250	38350	44770	45930	46700
Domaine des Nappes_SED	Ga	10	0	1.6	4.4	4.2	6.3	6.9	7.6
Tertiaire_SED	Ga	9	0	0.6	2.2	2.6	3.2	3.7	4.2
Zone Axiale_SED	Ga	12	0	3.9	6.3	6.4	8.0	8.1	8.3
Domaine des Nappes_SED	Ge	10	0	0.052	0.089	0.088	0.107	0.108	0.108
Tertiaire_SED	Ge	9	0	0.026	0.034	0.032	0.044	0.045	0.046
Zone Axiale_SED	Ge	12	0	0.098	0.119	0.122	0.129	0.129	0.130
Domaine des Nappes_SED	Hf	10	0	0.029	0.077	0.071	0.105	0.124	0.143
Tertiaire_SED	Hf	9	0	0.019	0.041	0.043	0.062	0.067	0.072
Zone Axiale_SED	Hf	12	0	0.016	0.045	0.041	0.068	0.075	0.084
Domaine des Nappes_SED	Hg	10	0	0.008	0.020	0.016	0.042	0.046	0.050
Tertiaire_SED	Hg	9	0	0.009	0.028	0.024	0.046	0.067	0.089
Zone Axiale_SED	Hg	12	0	0.008	0.019	0.018	0.027	0.033	0.040
Domaine des Nappes_SED	In	10	0	0.02	0.03	0.02	0.03	0.05	0.06
Tertiaire_SED	In	9	0	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03
Zone Axiale_SED	In	12	0	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05
Domaine des Nappes_SED	К	10	0	1200	2010	1800	2530	3115	3700
Tertiaire_SED	К	9	0	400	1356	1400	2040	2320	2600
Zone Axiale_SED	к	12	0	1600	2233	2100	2580	3005	3500
Domaine des Nappes_SED	La	10	0	12	28	27	36	36	37
Tertiaire_SED	La	9	0	4	8	8	10	11	13
Zone Axiale_SED	La	12	0	15	22	23	24	25	26
Domaine des Nappes_SED	Li	10	0	7	17	15	24	28	31
Tertiaire_SED	Li	9	0	1	9	8	15	15	15
Zone Axiale_SED	Li	12	0	21	31	31	40	40	41
Domaine des Nappes_SED	Mg	10	0	3800	11200	8050	13720	27760	41800
Tertiaire_SED	Mg	9	0	1700	7722	4400	13040	24720	36400
Zone Axiale_SED	Mg	12	0	5600	9008	9050	11750	12295	12900
Domaine des Nappes_SED	Mn	10	0	429	694	671	947	967	987
Tertiaire_SED	Mn	9	0	104	209	237	285	299	313
Zone Axiale_SED	Mn	12	0	321	453	418	609	667	735

Domaine géologique cohérent	Elément	Nbre éch.	PCENS	Minimum	Moyenne	Médiane	CQ90	CQ95	Maximum
Domaine des Nappes_SED	Мо	10	0	0.26	0.60	0.40	1.17	1.18	1.18
Tertiaire_SED	Мо	9	0	0.19	0.79	0.64	1.23	1.28	1.33
Zone Axiale_SED	Мо	12	0	0.55	1.37	1.38	2.09	2.49	2.91
Domaine des Nappes_SED	Na	10	0	140	188	190	230	230	230
Tertiaire_SED	Na	9	0	120	199	200	242	266	290
Zone Axiale_SED	Na	12	0	140	193	185	236	281	330
Domaine des Nappes_SED	Nb	10	0	0.07	0.13	0.11	0.20	0.24	0.28
Tertiaire_SED	Nb	9	0	0.11	0.31	0.29	0.47	0.62	0.77
Zone Axiale_SED	Nb	12	0	0.11	0.60	0.42	1.24	1.30	1.35
Domaine des Nappes_SED	Ni	10	0	18	27	25	36	37	38
Tertiaire_SED	Ni	9	0	4	10	10	15	15	15
Zone Axiale_SED	Ni	12	0	25	46	39	65	74	84
Domaine des Nappes_SED	Р	10	0	0.03	0.05	0.05	0.07	0.07	0.07
Tertiaire_SED	Р	9	0	0.01	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
Zone Axiale_SED	Р	12	0	0.04	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08
Domaine des Nappes_SED	Pb	10	0	31	65	46	97	151	204
Tertiaire_SED	Pb	9	0	7	11	12	15	16	18
Zone Axiale_SED	Pb	12	0	9	17	16	23	28	33
Domaine des Nappes_SED	Pd	10	1	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Tertiaire_SED	Pd	9	0.89	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002
Zone Axiale_SED	Pd	12	0.83	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002
Domaine des Nappes_SED	Pt	10	1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Tertiaire_SED	Pt	9	0.67	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003
Zone Axiale_SED	Pt	12	0.92	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Domaine des Nappes_SED	Rb	10	0	6.1	9.8	10.3	13.2	14.3	15.5
Tertiaire_SED	Rb	9	0	3.8	11.8	12.1	15.8	20.3	24.7
Zone Axiale_SED	Rb	12	0	10.8	18.9	16.1	27.3	29.9	32.8
Domaine des Nappes_SED	Re	10	0	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
Tertiaire_SED	Re	9	0	0.000	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003
Zone Axiale_SED	Re	12	0	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002
Domaine des Nappes_SED	S	10	0.2	100	110	100	110	155	200
Tertiaire_SED	S	9	0	100	567	400	920	1360	1800
Zone Axiale_SED	S	12	0.08	100	242	200	480	590	700
Domaine des Nappes_SED	Sb	10	0	0.72	1.74	1.62	2.69	3.11	3.52
Tertiaire_SED	Sb	9	0	0.25	0.42	0.34	0.59	0.60	0.60
Zone Axiale_SED	Sb	12	0	0.18	0.70	0.30	2.00	2.61	3.18
Domaine des Nappes_SED	Sc	10	0	1.70	1.89	1.90	2.12	2.14	2.15
Tertiaire_SED	Sc	9	0	0.94	1.96	1.88	2.69	2.86	3.03
Zone Axiale_SED	Sc	12	0	1.84	2.81	2.59	3.91	4.25	4.61

Domaine géologique cohérent	Elément	Nbre éch.	PCENS	Minimum	Moyenne	Médiane	CQ90	CQ95	Maximum
Domaine des Nappes_SED	Se	10	0	0.13	0.26	0.29	0.32	0.35	0.38
Tertiaire_SED	Se	9	0	0.25	0.67	0.62	1.05	1.13	1.22
Zone Axiale_SED	Se	12	0	0.25	0.54	0.48	0.88	1.00	1.13
Domaine des Nappes_SED	Sn	10	0	0.24	0.48	0.31	0.54	1.33	2.12
Tertiaire_SED	Sn	9	0	0.30	0.82	0.70	1.46	1.47	1.47
Zone Axiale_SED	Sn	12	0	0.19	0.46	0.42	0.66	0.71	0.76
Domaine des Nappes_SED	Sr	10	0	9.8	35.4	21.2	66.5	99.2	132.0
Tertiaire_SED	Sr	9	0	116.5	229.3	197.5	395.0	421.0	447.0
Zone Axiale_SED	Sr	12	0	9.1	14.2	12.5	22.7	25.2	27.6
Domaine des Nappes_SED	Та	10	1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Tertiaire_SED	Та	9	1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Zone Axiale_SED	Та	12	1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Domaine des Nappes_SED	Те	10	0	0.018	0.025	0.024	0.037	0.040	0.044
Tertiaire_SED	Те	9	0	0.007	0.011	0.009	0.014	0.015	0.015
Zone Axiale_SED	Те	12	0	0.016	0.031	0.030	0.048	0.049	0.050
Domaine des Nappes_SED	Th	10	0	2.8	7.6	7.9	9.4	9.6	9.8
Tertiaire_SED	Th	9	0	0.7	2.0	1.9	2.8	2.9	3.0
Zone Axiale_SED	Th	12	0	3.7	5.2	5.1	6.0	6.1	6.3
Domaine des Nappes_SED	Ti	10	0	20	47	40	63	77	90
Tertiaire_SED	Ti	9	0	20	56	50	90	110	130
Zone Axiale_SED	Ti	12	0	40	229	140	518	602	690
Domaine des Nappes_SED	TI	10	0	0.05	0.08	0.08	0.10	0.12	0.13
Tertiaire_SED	TI	9	0	0.05	0.09	0.08	0.13	0.15	0.16
Zone Axiale_SED	TI	12	0	0.10	0.15	0.14	0.20	0.21	0.21
Domaine des Nappes_SED	U	10	0	0.5	0.8	0.9	1.0	1.1	1.1
Tertiaire_SED	U	9	0	0.7	0.9	0.8	1.3	1.3	1.3
Zone Axiale_SED	U	12	0	0.7	1.0	0.9	1.2	1.3	1.5
Domaine des Nappes_SED	V	10	0	11	19	19	25	27	29
Tertiaire_SED	V	9	0	14	22	24	29	30	31
Zone Axiale_SED	V	12	0	18	37	36	50	51	52
Domaine des Nappes_SED	W	10	0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
Tertiaire_SED	W	9	0	0.1	0.2	0.1	0.4	0.9	1.3
Zone Axiale_SED	W	12	0	0.1	8.3	1.3	24.4	40.5	57.5
Domaine des Nappes_SED	Zn	10	0	93	137	110	217	232	247
Tertiaire_SED	Zn	9	0	9	29	33	47	50	54
Zone Axiale_SED	Zn	12	0	69	108	103	130	156	186
Domaine des Nappes_SED	Zr	10	0	2	4	4	6	7	9
Tertiaire_SED	Zr	9	0	1	1	1	2	2	2
Zone Axiale_SED	Zr	12	0	1	2	2	3	4	4

Tableau 2 : Paramètres statistiques calculés par ensemble géologique cohérent pour les sédiments non impactés. Données en mg/kg. PCENS : Pourcentage de valeur censurée (sous la limite de détection).



Figure 10 : Représentation cartographique des concentrations en arsenic obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles.



Figure 11 : Représentation cartographique des teneurs en bismuth obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles.



Figure 12 : Représentation cartographique des teneurs en cadmium obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles.



Figure 13 : Représentation cartographique des teneurs en cuivre obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles.



Figure 14 : Représentation cartographique des teneurs en plomb obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles.







Figure 16 : Représentation cartographique des teneurs en zinc obtenues par digestion à l'eau régale sur les sédiments. Les classes ont été déterminées à partir des quantiles.

## 5. Discussion – Conclusions

L'évaluation des impacts anthropiques liés à l'ancienne activité minière dans le district de Salsigne (Aude) en aval sur le cours de l'Orbiel nécessite de disposer de valeurs de référence dans les différents milieux étudiés. Une estimation des gammes de concentrations naturellement rencontrées dans les sédiments est donc nécessaire pour disposer de telles valeurs sur ce milieu.

Un échantillonnage de sédiments en tête de bassins versants supposés non influencés par des activités anthropiques a été mis en œuvre afin d'évaluer les gammes de concentrations naturelles rencontrées dans la zone d'étude sur chacun des trois ensembles géologiques définis précédemment.

Les gammes de valeurs sont globalement cohérentes avec celles extraites à partir des données issues de l'IMN pour les éléments analysés à l'époque (Melleton *et al.*, 2019), hormis pour le chrome (trois fois plus importantes pour les données de l'Inventaire minier), mais dont les valeurs anciennes ont pu être influencées par les procédures de préparation des échantillons.

Il est important de noter que le faible nombre de prélèvements par domaine géologique cohérent ne garantit pas la représentativité des gammes de concentrations naturelles rencontrées dans les sédiments de la zone d'étude.

Pour l'arsenic, les concentrations sont comprises entre 8 et 333 mg/kg.

Les sédiments sont plus riches dans la partie amont du secteur, c'est-à-dire les bassins versants drainant exclusivement les schistes de la zone axiale, avec des concentrations supérieures à 93 mg/kg. Cela est tout à fait cohérent avec l'existence d'un fond géochimique élevé en arsenic dans ces formations (Billa et al., 2016 ; Michard, 1990 ; Melleton & Girardeau, 2019 ; Melleton *et al.*, 2021) et dans les sols développés sur alluvions (Melleton *et al.*, 2023).

Les résultats présentés par Delplace *et al.* (2022) sont cependant significativement différents, avec des concentrations en arsenic sur l'amont de l'Orbiel à Miraval-Cabardès et Mas-Cabardès étant seulement respectivement de 8 et 40 mg/kg. Une telle différence, mise en évidence à partir de seulement deux échantillons, peut provenir de fractions granulométriques analysées différentes, ou de l'hétérogénéité géochimique fréquente de ce médium.

Au sud, au niveau des plaines du Tertiaire, les sédiments montrent des concentrations inférieures à 20 mg/kg dans les cours d'eau drainant exclusivement les formations de ce domaine. Ces concentrations sont en accord avec la répartition observée dans les sols du secteur (Melleton *et al.*, 2021 ; 2023).

## 6. Bibliographie

**ADEME** (2018) - Méthodologie de détermination des valeurs de fonds dans les sols : Echelle territoriale. Groupe de travail sur les valeurs de fonds. 112 p.

**Amalric L., Aubert N., Ghestem J.-P., Leprond H.** (2015). Analyse des sols dans le domaine des sites et sols pollués - Synthèse des réunions du Groupe de Travail sur les Laboratoires. Rapport final. BRGM/RP-64749-FR, 48 p., 1 ann.

**Belbeze S. avec la collaboration de Djemil M., Béranger S. et Stochetti A. (SCM),** (2019) - Détermination de FPGA - Fonds Pédo-Géochimiques Anthropisés urbains. Agglomération pilote : TOULOUSE METROPOLE. Rapport final. BRGM/RP-69502-FR, 347 p., 73 fig.,37 tabl., 4 ann.

Berger G.M., Boyer F., Debat P., Demange M., Freytet P., Marchal J.P., Mazéas H., Vautrelle C. (1993). Notice explicative de la feuille Carcassonne à 1/50 000. BRGM, 78 P. + annexes.

**Billa M. Gloaguen E., Melleton J., Tourlière B.** (2016). Consolidation des anomalies géochimiques et géophysiques du territoire métropolitain. BRGM/RP-66416-FR, 419 p.

**Cassard D., Feybesse J.L., Lescuyer J.L.** (1993). Variscan crustal thickening, extension and late overstacking during the Namurian-Westphalian in the Western Montagne Noire (France). Tectonophysics, 222, 33-53.

**Delplace, G., Viers, J., Schreck, E., Oliva, P., Behra, P.** (2022). Pedo-geochemical background and sediment contamination of metal(loid)s in the old mining-district of Salsigne (Orbiel valley, France). Chemosphere 287, 132111. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132111</u>

**Demange M.** (1975). Style pennique de la zone axiale de la Montagne Noire entre Saint-Pons et Murat-sur-vèbre (Massif central). Bulletin BRGM, 2, 91-139.

**Demange M.** (1985). Etude géologique du massif de l'Agout, Montagne Noire, France. Thèse univ. Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2 vol., 408 et 647 p.

Filzmoser P., Reimann C., Garrett R.G. (2005). Multivariate outlier detection in exploration geochemistry. Computers and Geosciences, 31, pp. 579-587.

**LABO** (2003). Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe - Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenshutz v3, 42 p.

Lupker, M., France-Lanord, C., Lavé, J., Bouchez, J., Galy, V., Métivier, F., Gaillardet, J., Lartiges, B., Mugnier, J.-L. (2011). A Rouse-based method to integrate the chemical composition of river sediments: Application to the Ganga basin. Journal of Geophysical Research: Earth Surface 116. https://doi.org/10.1029/2010JF001947

**Melleton J., Girardeau I.** (2019). Fond géochimique dans le secteur des anciennes mines d'or de Salsigne (Aude) : apports des données de l'Inventaire minier. Rapport final. BRGM/RP-68771-FR, 83 p., 42 fig., 29 tabl.

**Melleton J., Belbeze S., Vic G., Auger P., Chevillard M.** (2021). Etablissement du fond pédogéochimique dans la région de l'ancien secteur minier de Salsigne (Aude). Rapport final. BRGM/RP-70767-FR, 95 p.

Melleton, J., Belbèze, S., Négrel, P., Brunet, J.-F., Vic, G., Auger, P., Chevillard, M., Laperche, V., (2022). Comment on "Pedo-geochemical background and sediment contamination of metal(loid)s in the old mining-district of Salsigne (Orbiel valley, France)" by Gauthier Delplace,

Jérôme Viers, Eva Schreck, Priscia Oliva, Philippe Behra published in Chemosphere 287 (2022) 132111. Chemosphere 307, 135768. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135768</u>

**Melleton J., Belbèze S., Chevillard M., Vic G.** (2023). Valeurs de référence de fond pédogéochimique pour les sols développés sur alluvions de la vallée de l'Orbiel (Aude). A paraître.

Michard A.G. (1990). Synthèse Montagne Noire. BRGM R30358, 235 p.

**MTES** (2017). Méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués. Ministère de l'Environnement, de l'énergie et de la Mer. 128p.

**Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J.** (2009). Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. Science of The Total Environment 407, 853–868. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053

Villanneau E., Perry-Giraud C., Saby N., Jolivet C., Marot F., Maton D., Floch-Barneaud A., Antoni V., Arrouays D. (2008). Détection de valeurs anomaliques d'éléments traces métalliques dans les sols à l'aide du Réseau de Mesure de la Qualité des Sols. Etude et Gestion des Sols, Volume 15,3, 183-200.





Liberté Égalité Fraternité Centre scientifique et technique 3, avenue Claude-Guillemin BP 36009 45060 – Orléans Cedex 2 – France Tél. : 02 38 64 34 34 Unité Territoriale Après Mine Sud 255 Avenue de la Galerie à la Mer Pôle d'Activité Yvon Morandat 13120 – Gardanne - France Tél. : 04.42.65.46.20 www.brgm.fr / https://dpsm.brgm.fr