

LES CAHIERS METALLIQUES

de Gérard Blanc

Cahier n°3 : Questionnement, pollution métallique.

Quinze questions sur la pollution métallique en Gironde, depuis l'observation trentenaire aux remèdes à tester.

Equipe « Transferts Géochimiques des Métaux à l'interface continent-océan (TGM) »
Gérard Blanc, Cécile Bossy, **Alexandra Coynel**, Laureline Labadie, Nicolas Layglon, Jörg Schäfer
Laboratoire EPOC UMR CNRS 5805, OASU, Université de Bordeaux.

Questionnement :

- Q1 : Pourquoi s'intéresser aux cycles biogéochimiques des métaux ?
- Q2 : Quelles sont les impacts majeurs d'une dispersion des métaux dans l'environnement ?
- Q3 : Quels sont les taux de recyclage industriel des métaux ?
- Q4 : Pourquoi s'intéresser à la pollution métallique en Gironde ?
- Q5 : Quelle est la frontière géochimique entre le continent et l'océan ?
- Q6 : Quel est le lien entre la pollution des huîtres sauvages et le confinement des déchets métallurgiques aveyronnais ?
- Q7 : Quelles sont les composantes d'un flux ?
- Q8 : Quel est le rôle des gradients de salinité sur la solubilisation des métaux ?
- Q9 : Quelles sont les valeurs des flux bruts et nets annuels de cadmium particulaire ?
- Q10 : Quelles sont les valeurs des flux bruts et nets annuels de cadmium dissous ?
- Q11 : Quelles sont les valeurs du bilan de masse total du cadmium ?
- Q12 : Quelle est la distribution spatiale des métaux dans les sédiments estuariens de surface ?
- Q13 : Quelles sont les valeurs des flux bruts et nets des matières en suspension (MES) ?
- Q14 : Quelles sont les causes et les conséquences du bilan sédimentaire de la Gironde ?
- Q15 : Quels sont les propositions de remèdes à tester scientifiquement avant, pendant et après leurs mises en œuvre ?

« Quinze questions sur la pollution métallique en Gironde, depuis l'observation trentenaire aux remèdes à tester ? » *par Gérard Blanc*

Équipe TGM : Transferts Géochimiques des Métaux à l'interface continent océan (EPOC)

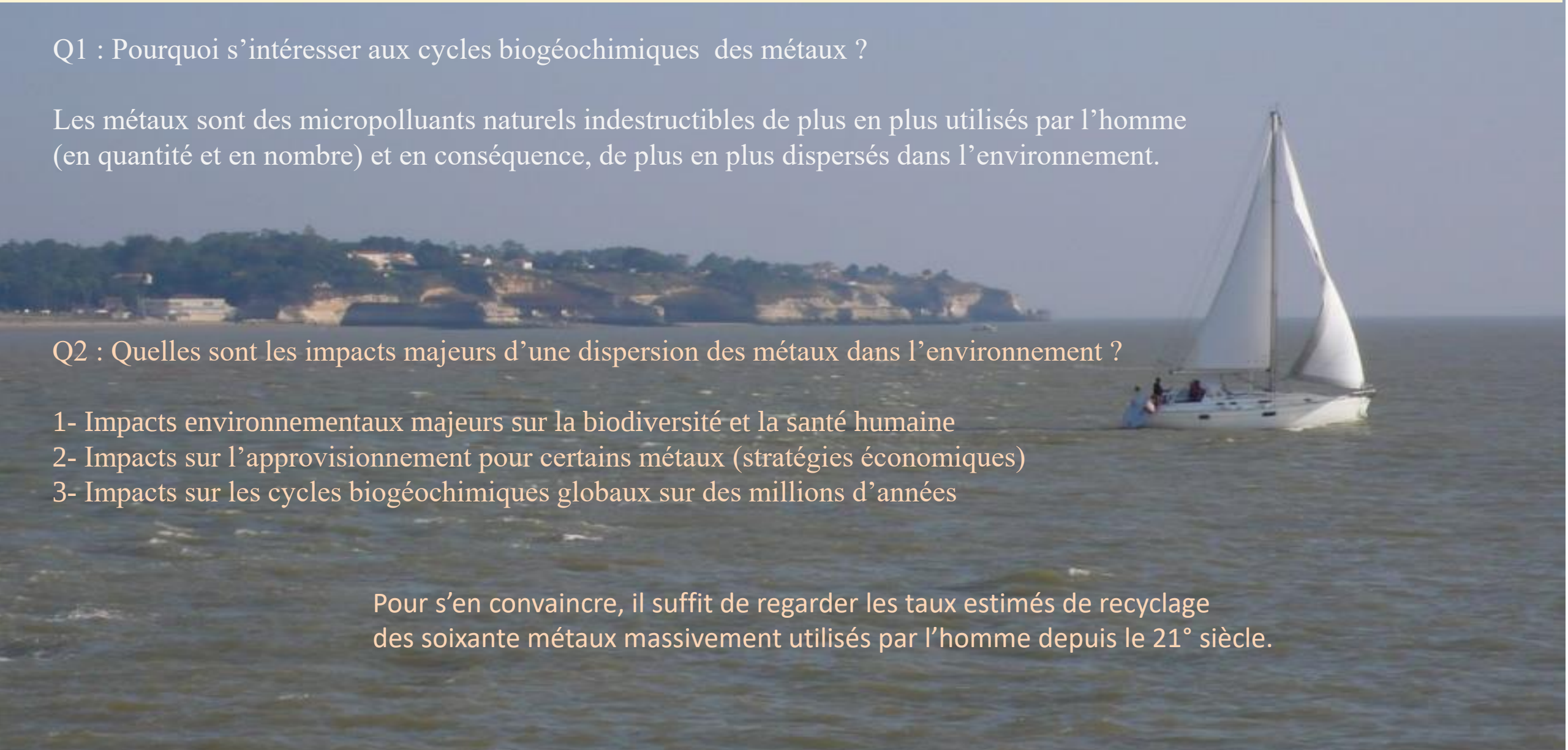
Q1 : Pourquoi s'intéresser aux cycles biogéochimiques des métaux ?

Les métaux sont des micropolluants naturels indestructibles de plus en plus utilisés par l'homme (en quantité et en nombre) et en conséquence, de plus en plus dispersés dans l'environnement.

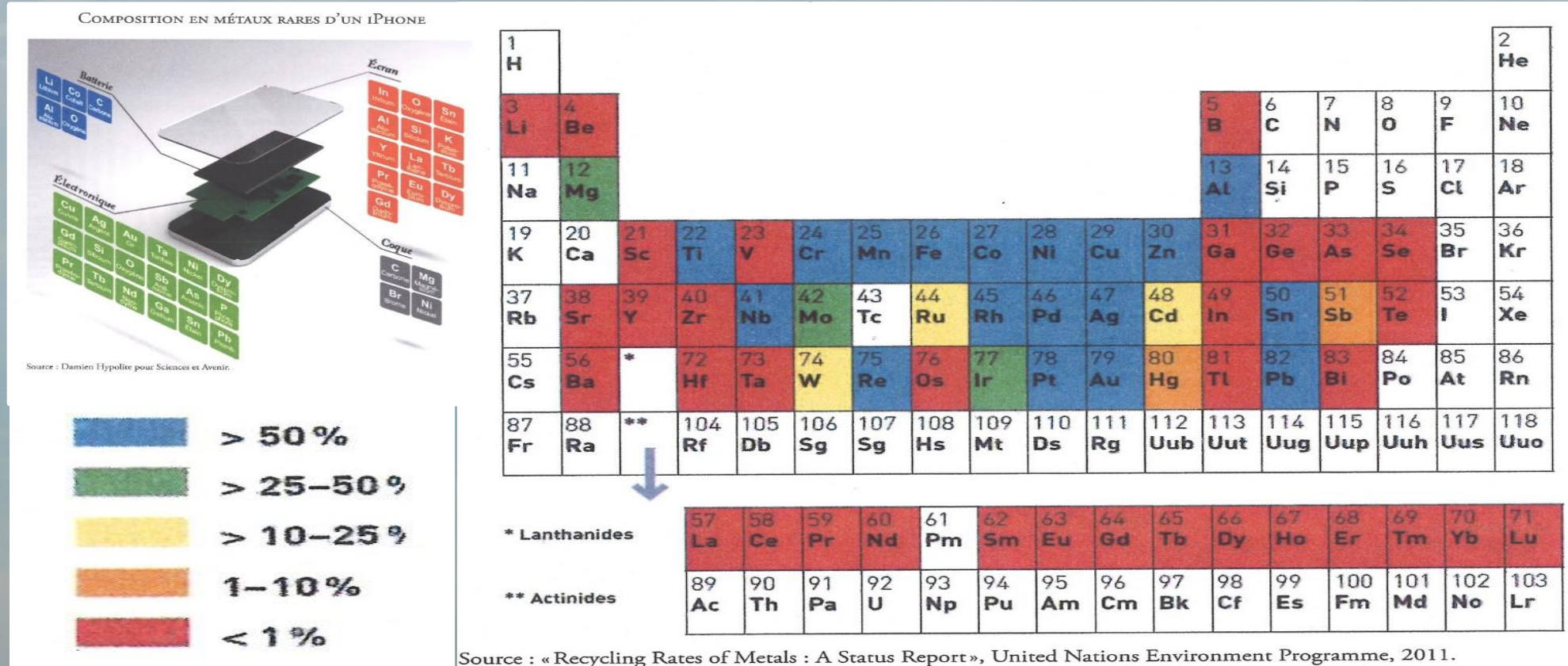
Q2 : Quelles sont les impacts majeurs d'une dispersion des métaux dans l'environnement ?

- 1- Impacts environnementaux majeurs sur la biodiversité et la santé humaine
- 2- Impacts sur l'approvisionnement pour certains métaux (stratégies économiques)
- 3- Impacts sur les cycles biogéochimiques globaux sur des millions d'années

Pour s'en convaincre, il suffit de regarder les taux estimés de recyclage des soixante métaux massivement utilisés par l'homme depuis le 21^e siècle.



Q3 : Quels sont les taux de recyclage industriel des métaux ?



Ce tableau suggère qu'environ 50 à 99% des métaux utilisés ne sont pas recyclés et sont dispersés dans les environnements naturels. La nature a mis des millions d'années à concentrer les métaux dans des sites spécifiques appelés les gîtes métallifères exploités en mines. La transition énergétique et numérique que je nomme la TEN, en tant que révolution industrielle, accentue fortement la dispersion des métaux. Cette situation est comparable à celle du cycle du carbone depuis le 20^e siècle.

Q4 : Pourquoi s'intéresser à la pollution métallique en Gironde?

L'étude du bassin versant de la Gironde incluant la Garonne, la Dordogne et l'Isle a été motivée par la pollution historique en cadmium majoritairement originaire de la métallurgie du zinc aveyronnaise.

Depuis 1995, cette pollution a induit le déclassement de la Gironde en zone D

*Règlement (CE) N°466/2001 de la commission des communautés européennes

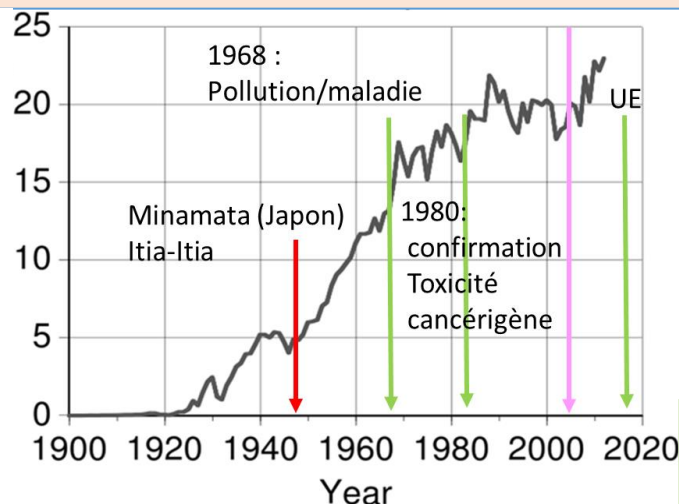
**Déclassement zone D (arrêté préfectoral du 21/07/1995)
Interdiction ostréiculture et pêche girondine depuis 1996**



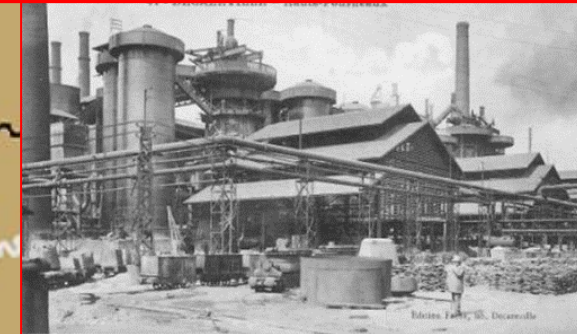
Métallurgie du zinc =>
1.10⁶ t de déchets thermiques et hydro-
métallurgiques (10 000 t de cadmium)

et
1.10⁶ t de sols pollués (10 à 2000 mg/kg)
1 à 3 ordres de grandeurs > sols non contaminés

Production mondiale de cadmium
en milliers de tonnes par an



Suite à la création en 2017, de la Banque de données économiques mondiales des Minerais et Métaux (BE3M), la liste des matières premières critiques de la CE a été révisée. En décembre 2018, le parlement de l'UE a voté pour réduire l'usage de Cd en Europe. Toutefois, Cd est un métal toxique indispensable, comme l'atteste la forte reprise de sa production depuis 2005 (marché chinois).



Riou-Mort

Viviez

Les minerais de sulfure de zinc (ZnS)
délivrent 3kg de Cd/tonne de zinc produit

Pour comprendre les transferts de pollution au niveau de la frontière entre le continent et l'océan, les géochimistes s'emploient à quantifier des bilans de masse élémentaires à l'échelle des bassins versants des fleuves.

Q5 : Quelle est la frontière géochimique entre le continent et l'océan ?

Cette pollution a aussi justifié la mise en place d'un réseau d'observation fluvial depuis la source à l'exutoire du bassin de Decazeville, à Joanis jusqu'à l'entrée dans l'estuaire de la Gironde, à la Réole sur la Garonne.

Ce site « La Réole » correspond à la frontière géochimique réelle entre le continent et l'océan. En aval de ce site, la marée inverse le courant deux fois par jour, en période d'étiage.

Au niveau de ce site, les eaux de la Garonne coulent toujours d'amont vers l'aval, tout au long de l'année. Cette situation permet la quantification des flux bruts de métaux dissous dans l'eau, mais aussi les flux bruts de matières en suspension (MES) et de métaux particuliers transportés par la rivière.

Flux nets

Le flux nets sortants définitivement à l'océan ont également été estimés pendant cette période d'observation.

Flux bruts

Garonne

Lot

Le Temple

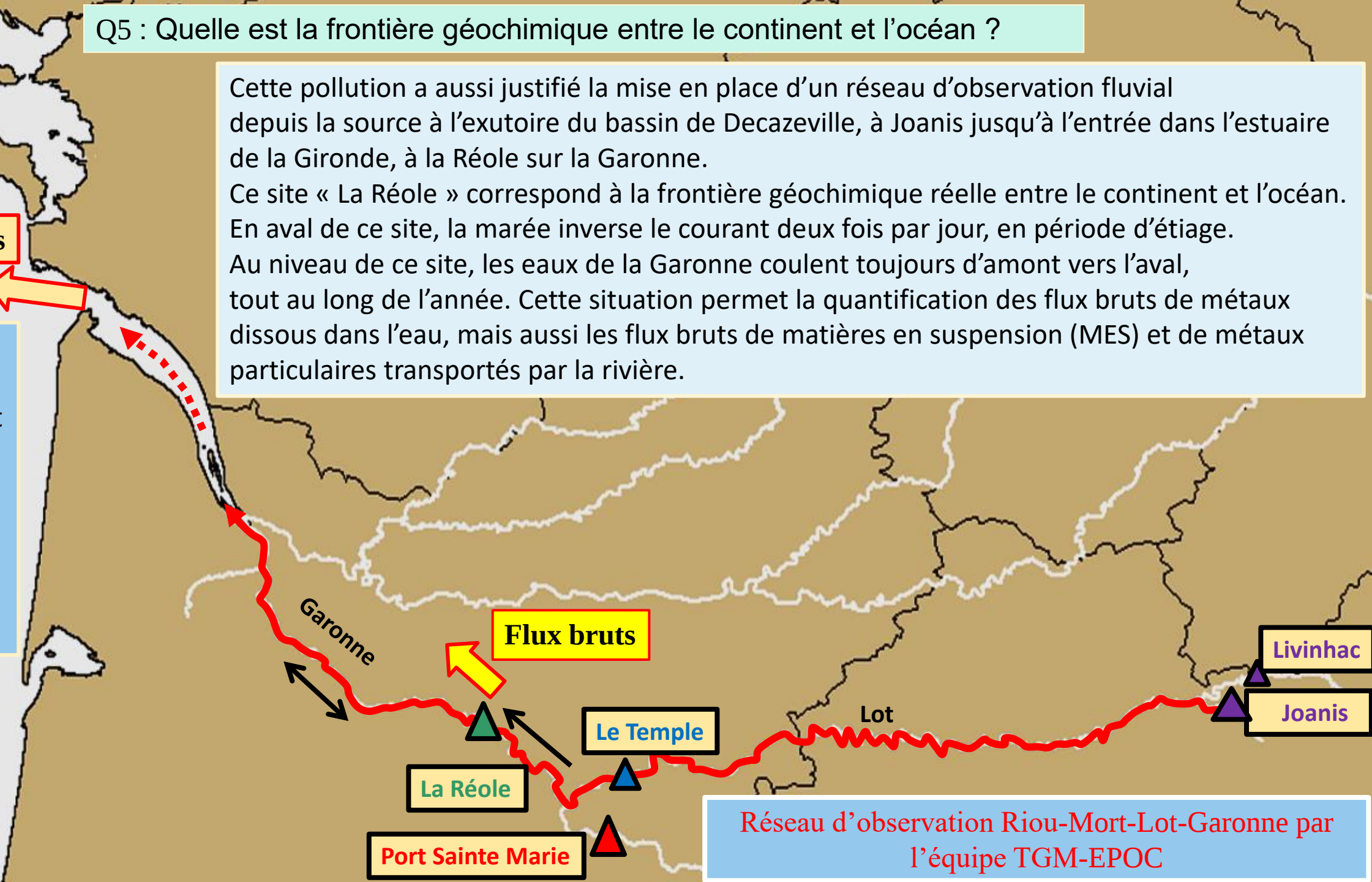
La Réole

Port Sainte Marie

Livinhac

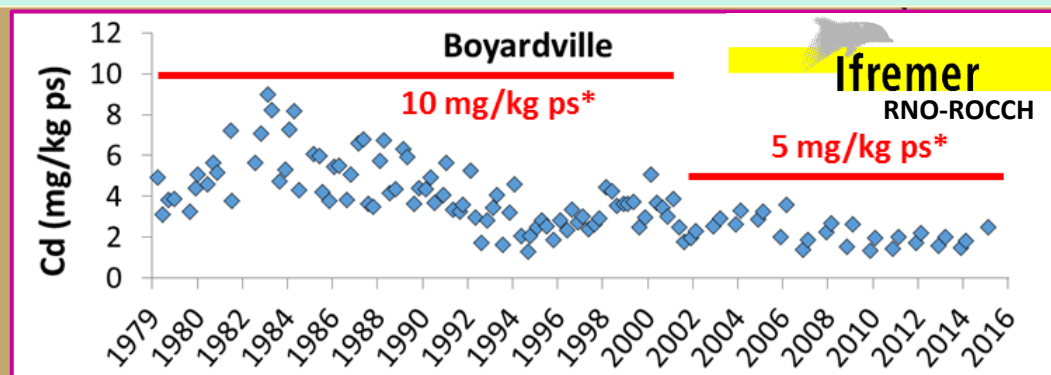
Joanis

Réseau d'observation Riou-Mort-Lot-Garonne par l'équipe TGM-EPOC



Q6 : Quel est le lien entre la pollution des huîtres sauvages et le confinement des déchets métallurgiques aveyronnais ?

Baie de
Marennes-Oléron



*Première étape de confinement des déchets métallurgiques à partir de 1988; Deuxième étape de confinement de 2009 à 2016.

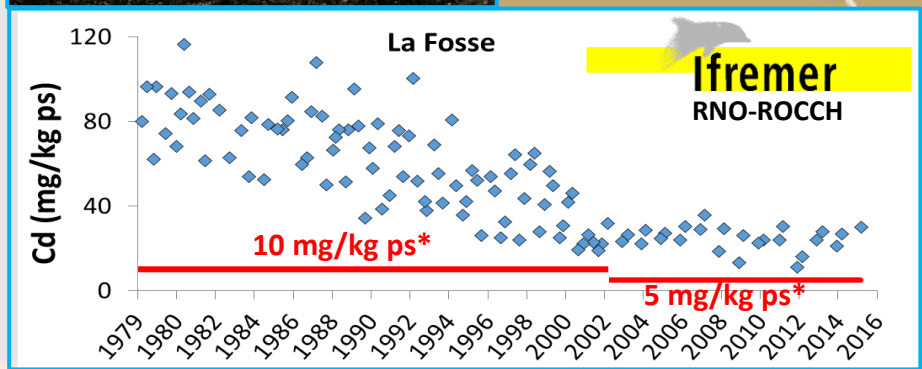
Flux nets

Diminution de la contamination en Cd
→ Efficacité des travaux de remédiation

Cette pollution impacte en autres, les huîtres sauvages de la Gironde et de la baie de Marennes-Oléron.
Suite aux importants travaux de remédiation* sur le site métallurgique, cette pollution a nettement diminué depuis les années 1980 (d'un facteur 5).



Banc d'huîtres sauvages La Fosse



Flux bruts

La Réole

Les valeurs des concentrations en Cd mesurées dans le corps mou des huîtres sauvages sont comparées à la norme de consommation *.

Q7 : Quelles sont les composantes d'un flux ?

Les flux métalliques bruts et nets girondins sont la somme des transports de métaux dissous et particulaires apportés en amont de la marée dynamique par la Garonne, la Dordogne et l'Isle

Gradient de turbidité :
« *Bouchon vaseux* »
Concentrations en MES > 1g/l
Gradient d'oxygénation

Flux nets

1 mg/l

HAUTES EAUX D'HIVER

Charente

Gironde

1000 mg/l

Bordeaux

ETIAGE D'ETE

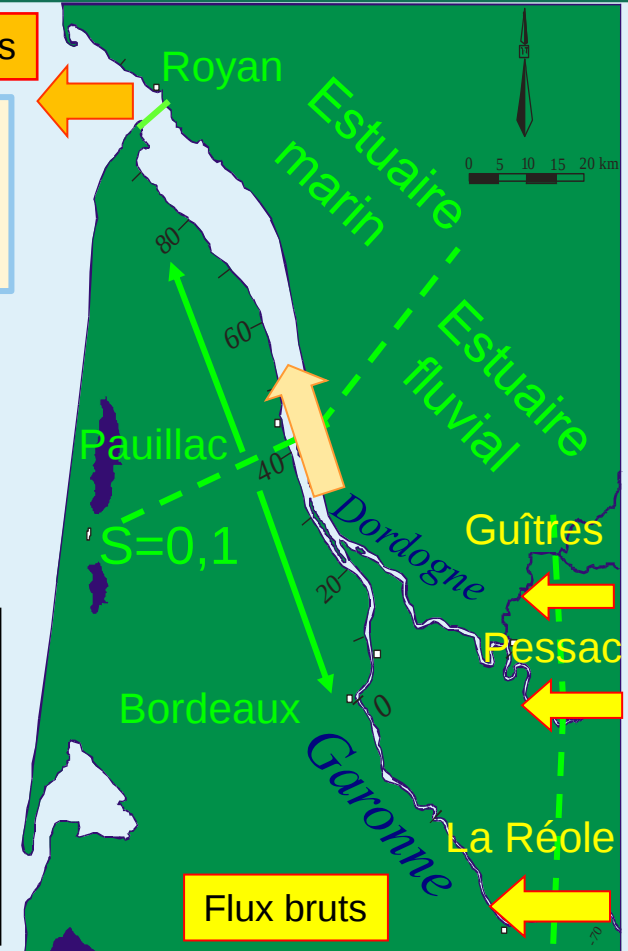
Garonne

Flux bruts

Flux

- dissous
filtration
- particulaire
centrifugation

Flux nets



Flux bruts

Les déplacements saisonniers sur environ 150 km, du « bouchon vaseux » formé au point tidal de marée déterminent des gradients horizontaux et verticaux transitoires dans la colonne d'eau estuarienne

Q8 : Quel est le rôle des gradients de salinité sur la solubilisation des métaux ?

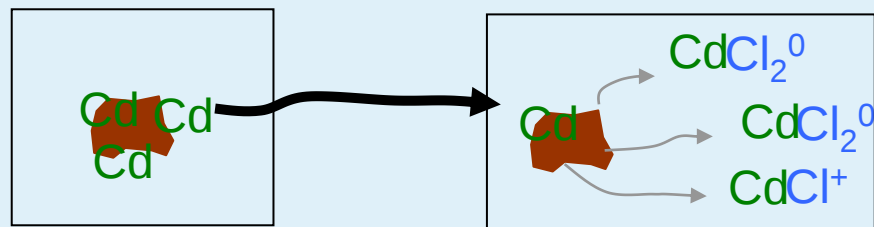
Les flux bruts sont aussi modifiés par les gradients de salinité faisant l'accordéon entre l'étiage d'été et les hautes eaux d'hiver.

Dans la rivière, les métaux sont majoritairement transportés par les MES. Les métaux sont fixés aux particules. Ils sont dits hydrophobes.

Dans le gradient de salinité, ces métaux deviennent partiellement hydrophiles. Dissous dans l'eau, ils sont alors beaucoup plus polluants.

Influence des gradients de salinité sur le comportement des métaux :

- Exemple du cadmium (Cd)

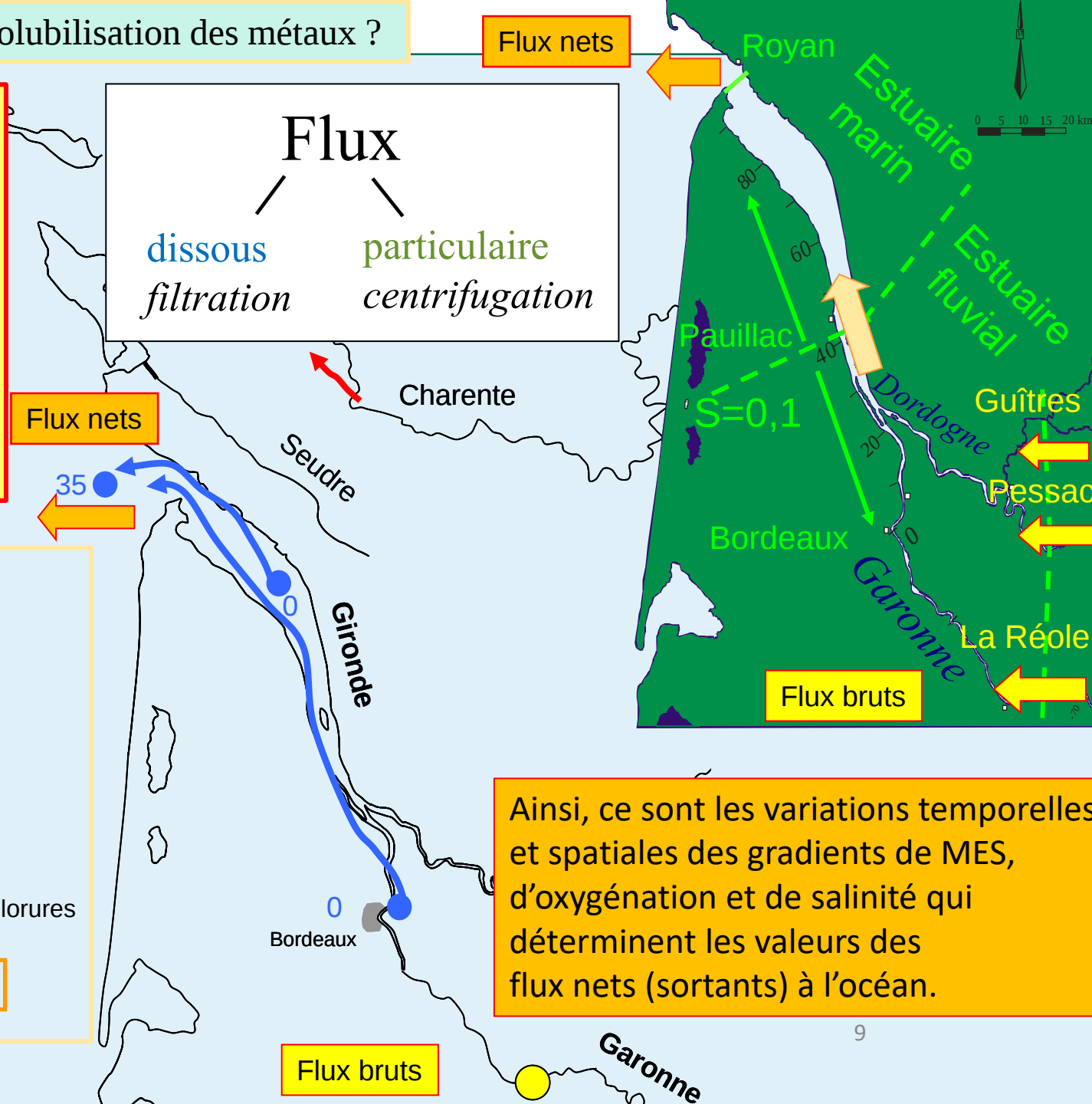


Rivière

Estuaire

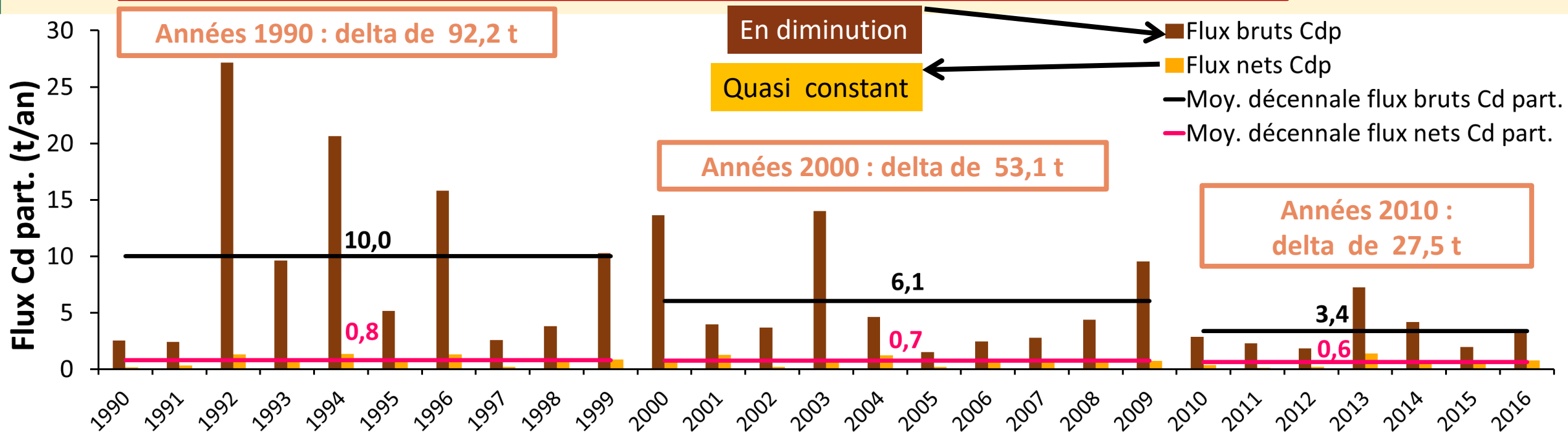
Complexation du Cd avec les ions chlorures
(Comans et Van Dijk, 1988)

Cd stabilisé sous forme dissoute, biodisponible



Ainsi, ce sont les variations temporelles et spatiales des gradients de MES, d'oxygénation et de salinité qui déterminent les valeurs des flux nets (sortants) à l'océan.

Q9 : Quelles sont les valeurs des flux bruts et nets annuels de cadmium particulaire ?



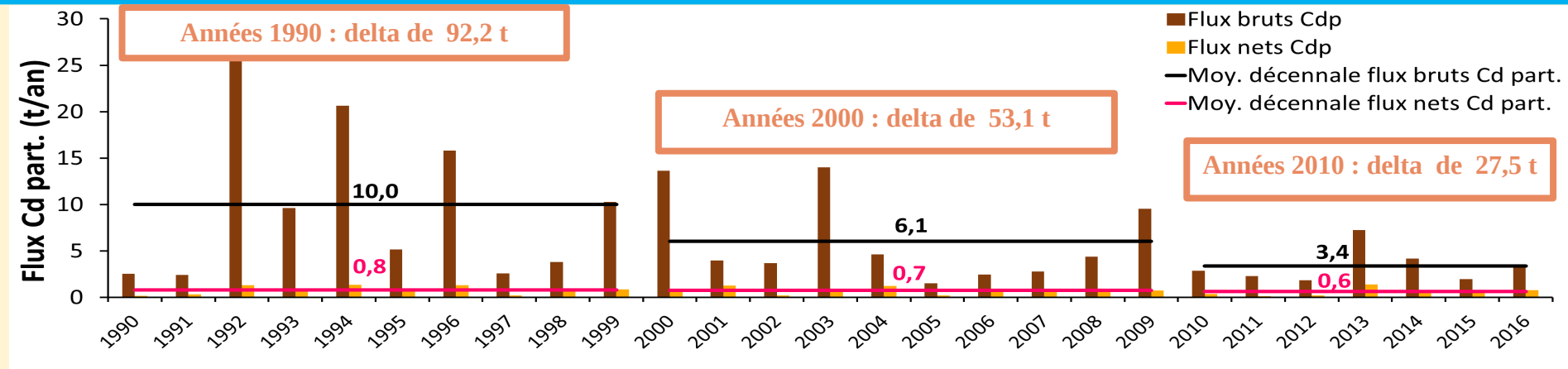
Dans ce diagramme, sont rapportées les valeurs en tonnes par an (t/an), des flux de Cd particulaire bruts (en marron) et nets (en orange) entre 1990 et 2016 *.

Les fortes variations inter-annuelles des flux entrant en Gironde (en marron, entre 2 et 25 tonnes) dépendent majoritairement du nombre et de l'intensité des crues, et du niveau de pollution des sols et des eaux de nappes alluviales des bassins versants. Les faibles variabilités des flux nets (en orange) résultent des échanges entre phases dissoutes et particulaires qui déterminent la réactivité biogéochimique estuarienne.

A l'échelle décennale, on constate une nette diminution des apports (entre 92 et 27 tonnes) provenant du continent, attribuable aux forts investissements dans le confinement des déchets métallurgiques du site métallurgique aveyronnais.

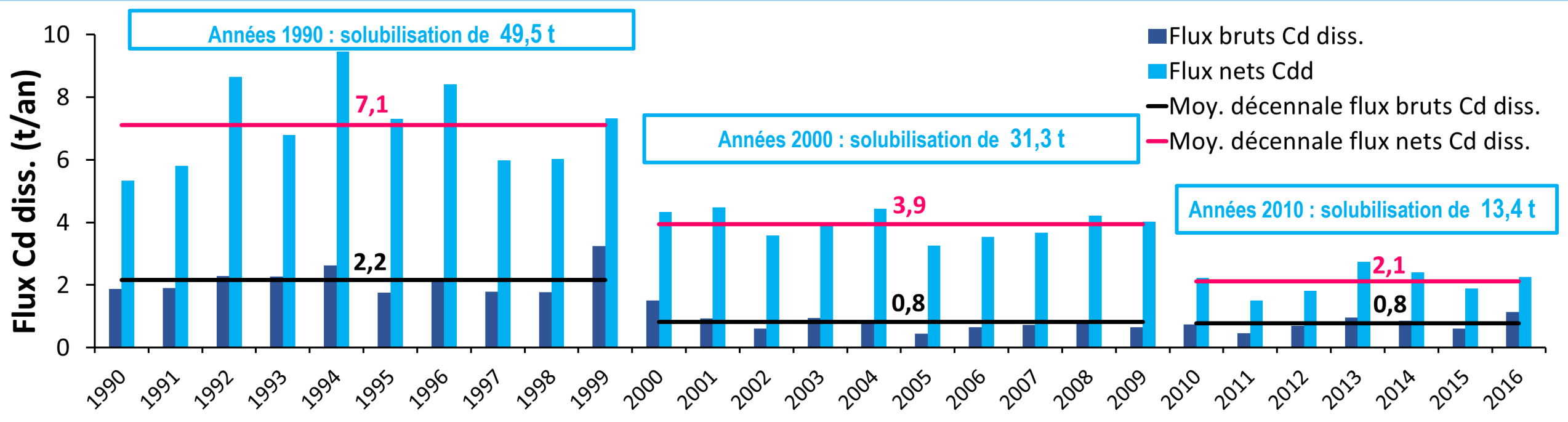
***Pour en savoir plus :** Thèse de Frédérique POUGNET (2018), Université de Bordeaux, spécialité : Géochimie et Ecotoxicologie
Etat de la qualité des eaux de l'estuaire de la Gironde: Cas du cadmium et des butylétains.

Les fortes différences entre les moyennes décennales des flux bruts et nets de Cd particuliers s'expliquent en partie par la solubilisation de cadmium biodisponible dans les eaux estuariennes.



Q10 : Quelles sont les valeurs des flux bruts et nets annuels de cadmium dissous ?

En effet, dans la figure ci-dessous, la quantité solubilisée de Cd a fortement diminué à l'échelle décennale (grossièrement de 50 à 10 tonnes). Ce résultat est en accord avec la diminution des concentrations en Cd dans le corps mou des huîtres sauvages. Toutefois, les proportions anthropiques par rapport au cadmium total sortant sont estimées à 80%, 70% et 50% respectivement dans les années 1990, 2000 et 2010.



Q11 : Quelles sont les valeurs du bilan de masse total du cadmium ? (Différences annuelles entre flux bruts et nets de la $\Sigma(\text{Cd}_{\text{dissous}} + \text{Cd}_{\text{particulaire}})$)

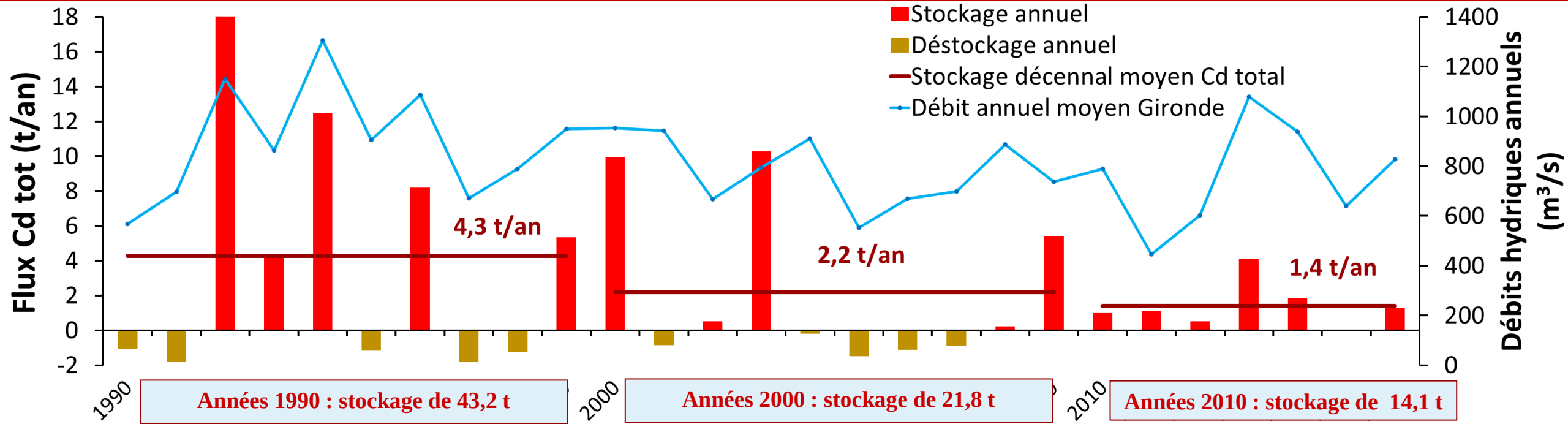
En considérant les données précédentes, un premier bilan de masse de cadmium total est proposé ci-dessous*.

Ce bilan montre que malgré les gros efforts de remédiation de la source métallurgique, les sédiments de l'estuaire continu de stocker du cadmium (ici en rouge), mais aussi des nombreux autres métaux et polluants organiques hydrophobes en rivière.

Certaines années, les sédiments estuariens compensent le déficit des apports continentaux (ici en verdâtre).

Toutefois, le problème majeur est que toute remise en suspension naturelle (bouchon vaseux de 4 à 6 Mt) et anthropique (dragage env. 8 Mt/an) de sédiments estuariens est un facteur de dispersion de polluants sur l'ensemble de l'estuaire et favorise la solubilisation de cadmium (et autres polluants) par rééquilibres thermodynamiques lors de la dilution des particules dans les eaux oxygénées de la colonne d'eau estuarienne.

Ces processus de brassage sédimentaire, de dispersion et de solubilisation induisent la formation de cocktails de polluants.

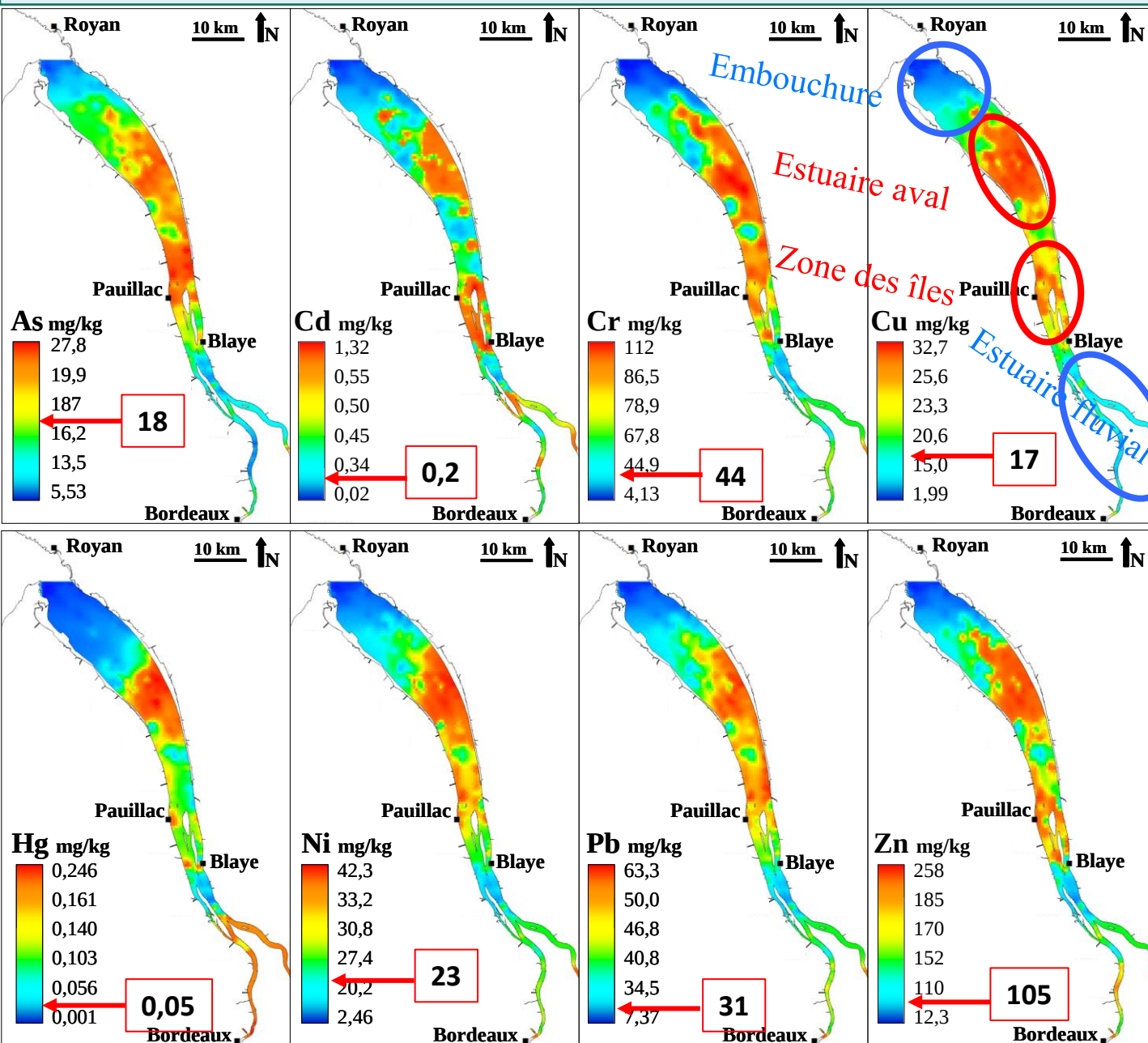


Ainsi, à l'échelle décennale, grossièrement 50% des apports de Cd sont stockés dans les sédiments et 50% sont solubilisés dans l'eau.

La première moitié pollue les sédiments, et la seconde pollue les eaux et participe majoritairement aux flux nets de Cd dissous.

*Pouget F., Blanc G. et al., 2021, Hydroécologie Appliquée 21, 47-69. Blanc G., Anschutz P. et Tapie N., 2020, Presse Universitaire de Bordeaux (PUB Ed), pp95-111 chap.1 Pouget F., Gil-Diaz T., Blanc G. et al., 2022, Marine Environmental Research 176, 105594. Schäfer J., Coynel A., Blanc G., 2022, Sciences of the Total Environment 805, 150195.

Q12 : Quelle est la distribution spatiale des métaux dans les sédiments estuariens de surface ?



Ces cartographies* indiquent que :

- 1- les métaux s'accumulent dans les zones de vase des îles et en aval de l'estuaire (**en accord avec les modèles d'hydrodynamique sédimentaire et les images satellitaires).
- 2- Les concentrations mesurées dépassent majoritairement les valeurs du bruit de fond géochimique (la référence naturelle du bassin versant est encadrée en rouge). Ainsi, ces sédiments présentent un fort potentiel de solubilisation, dans le cas de leurs remises en suspension naturelles et anthropiques.
- 3- Le classement des métaux par leur facteur d'enrichissement ($EF = ((C_{ETM}/Th)_{échan.}) / (C_{ETM}/Th)_{ref.}$) montrent que les enrichissements les plus forts concernent les quatre métaux les plus toxiques du tableau périodique.

Classement des EFs par ordre décroissant des huit métaux de l'échelle Métox : **Hg>Cd>As>Pb>Zn>Cr>Ni>Cu**

D'autres métaux dits émergeant ***, comme l'argent Ag, le platine Pt, l'antimoine Sb, le tellure Te, les terres rares, participent à la contamination métallique de l'estuaire.

****En 2015, les concentrations en TBT dans la masse d'eau centrale de l'estuaire dépassent la NQE MA(>0,2 ng/l). Ce déclassement DCE provient de la remise en suspension des sédiments historiquement pollués en butylétains (molécules organo-métalliques toxiques)

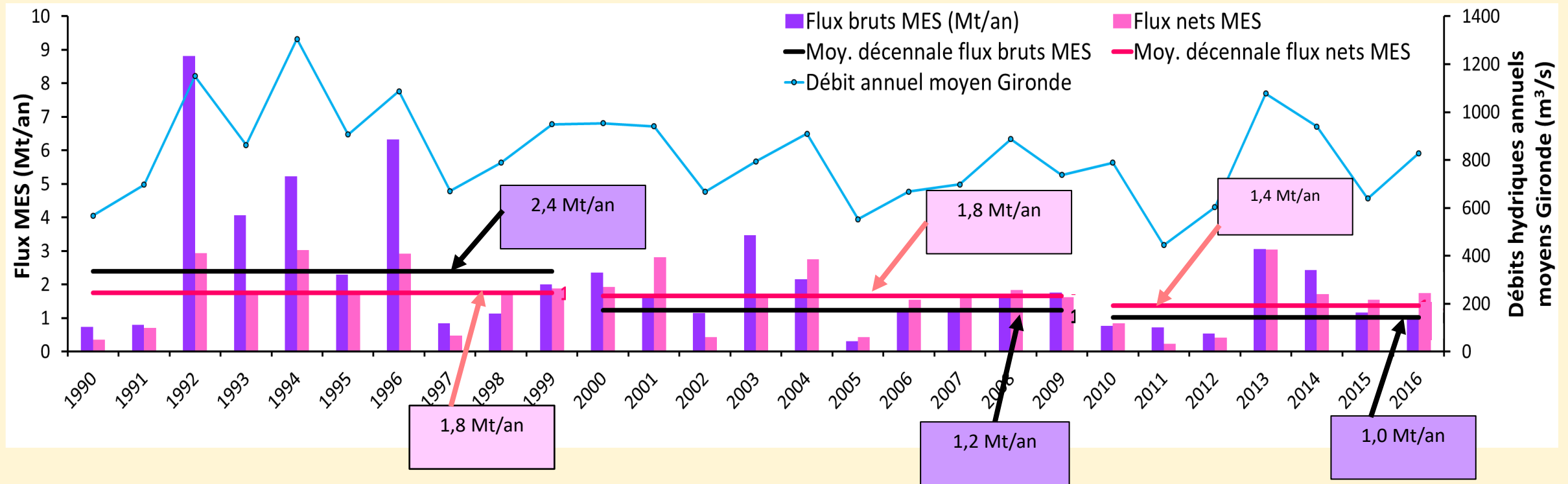
* Larrose A., Coynel A. et al., 2010, Applied Geochemistry, 25, 1912-1923. **Benaouda, thèse Univ. Bordeaux, 2008 ; Doxaran D. et al., 2009; Caost.Shelf Sci., 81, 321-332 .

***Lanceleur I., Schäfer J. et al., 2011, Chemosphere, 85, 1299-1305; Abdou M., Schäfer et al., 2016, Marine Chemistry, 185, 65-73; Gil-Díaz T., Schäfer J. et al., 2016, 2019, Marine chemistry, 185, 65-73; Environ. Chem., doi, 10/1071/EN18226; Lerat-Hardy A., Coynel. A. 2019, Sci. Total Environ., 656 409-420.

****Pougnet F., 2018, thèse Univ. Bx.

Q13 : Quelles sont les valeurs des flux bruts et nets des matières en suspension (MES) ?

De plus, le bilan sédimentaire reporté ci-dessous en millions de tonnes par an (Mt/an) de MES suggère qu'à l'échelle décennale, l'estuaire est globalement en **EQUILIBRE SEDIMENTAIRE** voire en **EROSION** depuis les années 2000.



Ce résultat est surprenant car les estuaires sont naturellement des zones à forte sédimentation.

Ceci suggère que les dépôts des sédiments dans l'estuaire ne suivent pas les lois naturelles de la sédimentation estuarienne.

Ils sont majoritairement influencés par les activités humaines de dragage pour maintenir et approfondir le chenal de navigation.

Cette activité permanente de dragages est indispensable pour maintenir le passage de navires ayant un tirant d'eau supérieur à sept mètres.

Le port maritime de Bordeaux a été construit à une centaine de kilomètres de l'océan lorsque les navires avaient un tirant d'eau de trois mètres.

Q14 : Quelles sont les causes et les conséquences du bilan sédimentaire de la Gironde?

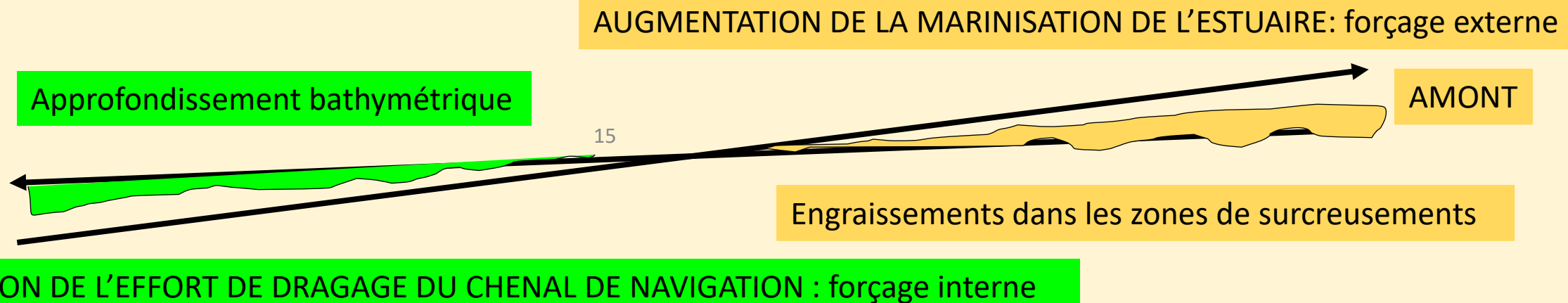
Bien que ce résultat soit surprenant, il est toutefois, en accord avec des travaux indépendants d'hydrodynamique sédimentaire* qui montrent un approfondissement bathymétrique de l'estuaire aval

et un engraissement dans les zones de surcreusement de l'estuaire fluvial, en amont de Bordeaux.

Les causes de cette situation anormale sont attribuables à des forçages externes comme l'augmentation de la marinisation de l'estuaire, résultant des baisses des débits fluviaux en lien avec des causes climatiques et d'agricultures irriguées, et à des forçages internes comme l'augmentation de l'effort de dragage du chenal de navigation. De plus, l'envasement des fonds de Garonne, de Dordogne et de l'Isle pourrait causer une surélévation des ondes de crue au niveau des zones d'habitat concentré.

Cette configuration assure le transfert et le stockage de nombreux polluants métalliques et organiques vers l'amont en l'occurrence vers Bordeaux/ Libourne.

En conséquence, cette situation est idéale pour affecter toute forme de vie aquatique dans l'estuaire.



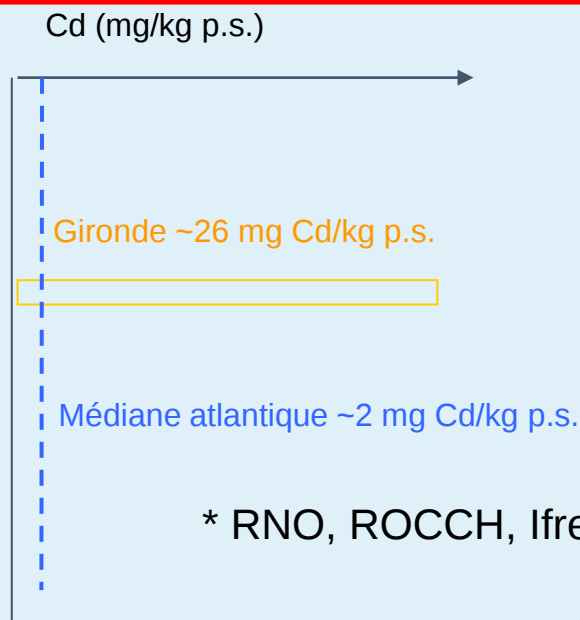
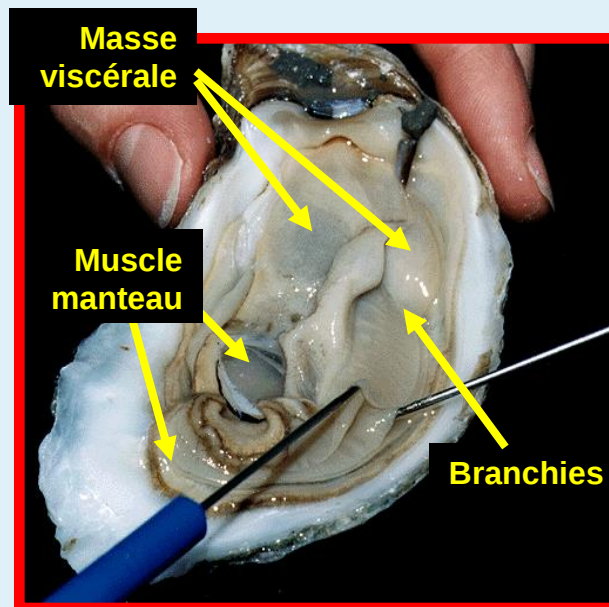
*Sottolichio A., Hanquier V. et al., 2013, J. Coast Res., 1224-1229
Van Maanen et Sottolichio, 2018, Continent. Shelf Res., 165, 37-50

Ainsi, l'augmentation de la chenalisation de l'estuaire affecte ses fonctions naturelles de sédimentation.

Ces fonctions favorisent la création de zones humides épuratrices propices aux développements biologiques.

Pour sortir de cette situation et pour garder l'espoir d'une restauration partielle des écosystèmes estuariens, il me semble raisonnable de proposer des solutions anthropiques notamment dans le cadre du plan de gestion des sédiments.

Il est temps maintenant de considérer la remise en suspension permanente des sédiments estuariens comme la source chronique d'un cocktail de polluants. Cette prise de conscience difficile dans le contexte patrimonial bordelais devrait diminuer la vulnérabilité biologique de l'estuaire, et aussi contribuer à ce que les huîtres de la Gironde ne fassent plus exception par rapport à celles de tout l'arc atlantique *.



* RNO, ROCCH, Ifremer

Concentrations moyennes de Cd dans le corps mou des huîtres de l'ensemble des sites atlantiques

- 1- **Transfert progressif de l'activité portuaire en eaux profondes (Verdon – La palisse ; tirant d'eau supérieur à 7m).**
Retour progressif à un fonctionnement plus naturel à l'échelle de quelques décennies.
- 2- **Ouverture de zones d'expansion de crue-submersion en aval et en amont de Bordeaux/ Libourne avec remplissage à forts coefficient de marée en étiage, mise en place de systèmes naturels de traitement in situ : décantation, oxygénation (cascades) , traitements biologiques, etc ...**
puis avant l'étiage en mortes eaux, retour vers l'estuaire d'eaux moins turbides et partiellement dépolluées.
Diminution des effets néfastes de la stagnation du « bouchon vaseux » devant Bordeaux pendant les mois d'étiage, meilleures gestions des inondations, création de zones récréatives et pédagogiques.
- 3- **Exportation en été et automne, sur la vasière sud Gironde d'une faible fraction des 8 MT/an de sédiments qui sont aujourd'hui dragués puis clapés sur 15 sites estuariens (PGS du GPMB 2019-2029).**
A l'échelle d'une ou deux décennies, diminution de l'effort de dragage, moins d'envasement des estrans et de l'estuaire fluvial, retour progressif à un bon état écologique de l'estuaire.
- 4- **Trouver une voie de valorisation des sédiments vaseux de l'estuaire ??**
Diminution de la turbidité, de l'envasement et de l'effort de dragage.

Les partenaires des études scientifiques :

