

Titre : Origine et dynamique de la contamination par les métaux et les métalloïdes dans les systèmes hydrologiques Méditerranéens

Porteur du projet : Françoise Elbaz-Poulichet, UMR Hydrosiences

Equipes participantes

- LGEM, Ecole des Mines d'Alès
- UMR HYDROSCIENCES, CNRS, Universités Montpellier I&II, IR
- UMR LISAH, AgroM-INRA-IRD

I. Objectifs

Les métaux et les métalloïdes sont présents à l'état de trace dans la croûte terrestre. Leur présence dans les eaux naturelles résulte de processus naturels (érosion et altération, émissions volcaniques, diffusion d'aérosols à partir des sols et de l'eau de mer) et de l'activité humaine. Cette dernière est aujourd'hui considérée comme la principale source de contamination des eaux par les métaux et les métalloïdes. L'importance relative des sources de contamination anthropique (industrielle, domestique, ou agricole) est variable selon l'élément considéré et l'occupation des sols sur le bassin versant.

L'objectif du projet était

- 1) D'évaluer l'importance relative des sources de métaux et métalloïdes que représentent la viticulture (application de Cu, As et autres pesticides à base de métaux), l'exploitation minière et les usages domestiques.
- 2) De comprendre les processus couplés biologiques, géochimiques et hydrologiques qui régulent les concentrations dans les eaux

Quatre sites ont été retenus.

- Le bassin versant du Reigous et celui de la Vis (affluent de l'Hérault) soumis à des pollutions minières.
- L'ensemble du bassin de l'Hérault avec des sources de pollutions multiples (domestiques, agricole, minières).
- Le bassin versant de Roujan soumis à des pollutions agricoles (viticulture)

II. Les flux de métaux et métalloïdes générés par l'ancien site minier de Carnoulès

II.1. Introduction

Les affluents Cévenols du Rhône contribuent de façon majoritaire aux flux d'arsenic, d'antimoine et de nombreux métaux lourds incluant le thallium, apportés par le Rhône à la Méditerranée lors des crues Méditerranéennes (Ollivier, 2005¹). Cette contamination est un héritage de l'exploitation des gisements métalliques sur leur bassin.

Le Gardon d'Anduze reçoit les eaux de drainages des anciennes installations minières de Carnoulès où l'extraction du Pb et du Zn qui a perduré jusqu'à 1963 a laissé une ancienne carrière et un stock de déchets riches en pyrite (FeS₂), arsenic et métaux lourds (Pb, Zn, Cd,...). Sous l'action de l'eau de pluie, les métaux et les métalloïdes contenus dans ces déchets sont remis en solution polluant le ruisseau « le Reigous », puis la rivière Amous qui se jette dans le Gardon à quelques kilomètres en aval.

L'un des objectifs de cette étude était d'évaluer les flux de métaux et métalloïdes qui s'échappent du site vers le Gardon, le Rhône et in fine la Méditerranée.

¹ Ollivier, P., 2005. Interface continent-océan. Géochimie du Rhône (flux et bilan d'érosion) et transfert d'eaux souterraines en Camargue (apport des isotopes du radium). Ph-D Université Aix-Marseille III, 244pp.

Les populations bactériennes ont un rôle déterminant dans la génération des eaux contaminées ou au contraire dans l'atténuation naturelle de la pollution aqueuse. Leur analyse est conduite en parallèle afin d'établir un lien éventuel avec les variations temporelles de la chimie des eaux. Les résultats de cette étude ne seront pas connus avant juin (stage de MASTER 2, soutenance Juin-Juillet 2006).

Principaux résultats

Variations des concentrations

Des suivis du pH, des concentrations en sulfates, métaux et métalloïdes (Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Fe) en phase aqueuse ont été réalisés sur le Reigous et sur la rivière Amous (Fig. 2). Ce suivi s'étend sur une période de 15 mois avec une fréquence d'échantillonnage mensuelle.

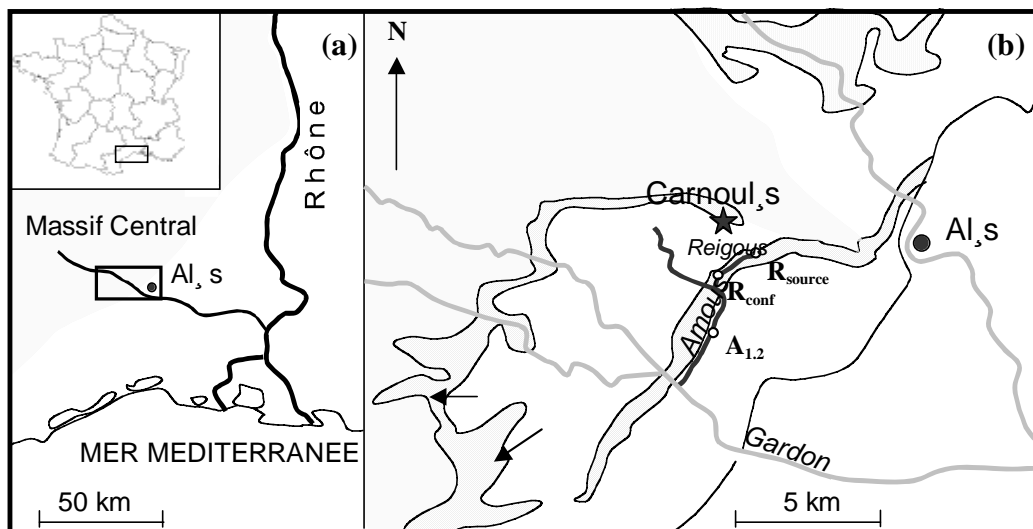


Figure 2: Localisation du site d'étude (a) et des stations d'échantillonnage (b) sur le Reigous et l'Amous.

Le Reigous constitue l'exutoire des eaux de ruissellement de tout le vallon minier de Carnoulès. Son débit a été mesuré en continu juste en amont de la confluence avec l'Amous. Avant la confluence avec l'Amous, le Reigous présente un débit moyen de 5 l/s pendant les mois pluvieux (de novembre à mars) et entre 1 et 2 l/s durant l'été. Deux pics de débit ont été enregistrés en septembre et novembre 2005, atteignant 40 et 30 l/s respectivement.

Le premier résultat de notre étude est l'absence de relation entre le débit et les paramètres physicochimiques mesurés qu'il s'agisse du pH ou des concentrations en métaux et métalloïdes. Cependant de nombreux éléments à l'exception de Cd et Zn donnent lieu à des corrélations avec le pH et 3 groupes d'éléments se distinguent en fonction des relations entre concentration et pH. Al, Cu, As, Pb voient leurs concentrations diminuer lorsque le pH augmente (Fig.3).

Les concentrations de Mn, Co, Ni, Sr et SO_4^{2-} présentent des variations plus erratiques en fonction du pH. Les corrélations entre concentrations et pH suggèrent qu'un mélange entre au moins deux eaux d'origine différente s'opère à l'aval du Reigous. L'eau, qui percole à travers le stock de déchet et qui est caractérisée par des bas pH (<3) et de fortes concentrations en As ($[\text{As}] = 300 \text{ mg/l}$) constitue l'une d'entre elles. L'autre source, probablement issue du ruissellement de surface, présente des pH relativement proches de la neutralité et des concentrations comparativement plus faibles en As.

Dans la rivière Amous, les suivis effectués à 1,2 km en aval de la confluence avec le Reigous montrent également des variations des concentrations en contaminants dans la phase aqueuse. Ces variations ne montrent pas de corrélation simple avec la pluviométrie.

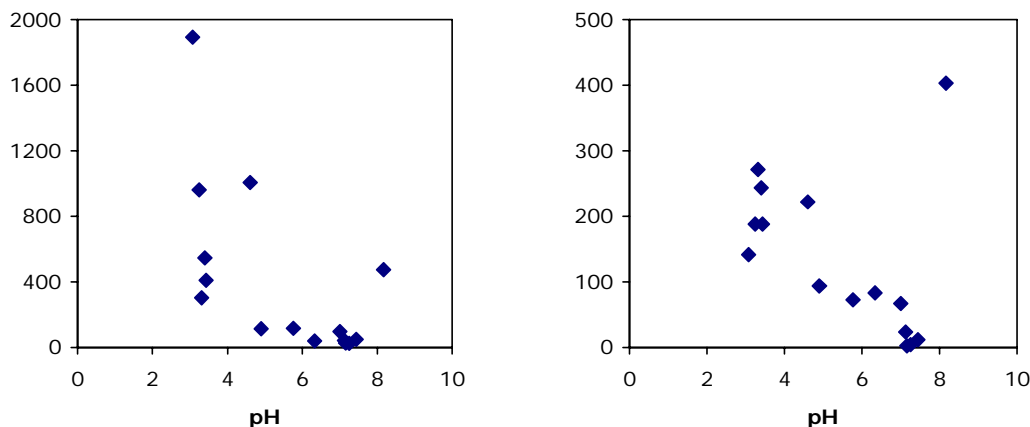


Figure 3 : Concentrations vs pH à l'aval du Reigous. Al et Pb présentent des distributions similaires

Les flux mesurés à l'aval du Reigous sont présentés dans le Tableau 1.

Elément	Flux du Reigous (kg/an)	Flux du Rhône (t/an)	Reigous/Rhône (%)
SO ₄ ²⁻	80761		
Fe	2807		
Zn	785	103-179	0,4-0,8
Mn	630		
Al	440		
As	207	71-107	0,2-0,3
Sr	50	16970-21520	-
Pb	42	1,75-5,05	0,8-2,4
Ni	20	37-55	0,04-0,05
Co	16		
Cu	9,8	93,1-118,4	0,008-0,01
Cd	4,5		
Ba	2,0		
Tl	1,2		
Sb	0,16	9,8-16	10 ⁻⁵ -0,002

Tableau 1 – Flux annuels des différents polluants issus du Reigous.

Si on les compare aux flux véhiculés par le Rhône en 2002 et 2003 (Ollivier, 2005), les flux du Reigous sont significatifs compte tenu du faible débit de ce ruisseau qui ne représente que $1,5 \cdot 10^{-4}$ % du débit du Rhône à Arles.

III. Concentrations et origine des métaux dans le fleuve Hérault et affluents

III.1. Contamination du bassin par les métaux issus de l'activité minière

Echantillonnage

Sept sites ont été échantillonnés sur l'Hérault et quatre sur ses principaux affluents (Vis, Lergue, Peyne et Thongue) lors de quatre campagnes réalisées dans des conditions hydrologiques contrastées entre avril 2005 et février 2006 : avril 2005 étiage, juillet 2005 : étiage d'été, novembre 2005 et février 2006 : hautes eaux d'automne et d'hiver. Pour chaque point de prélèvement (Fig.5) l'eau, les matières en suspension et les sédiments (lorsque cela était possible) ont été prélevés. Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés sur le terrain. Les concentrations des éléments majeurs et traces ont été déterminées au laboratoire.

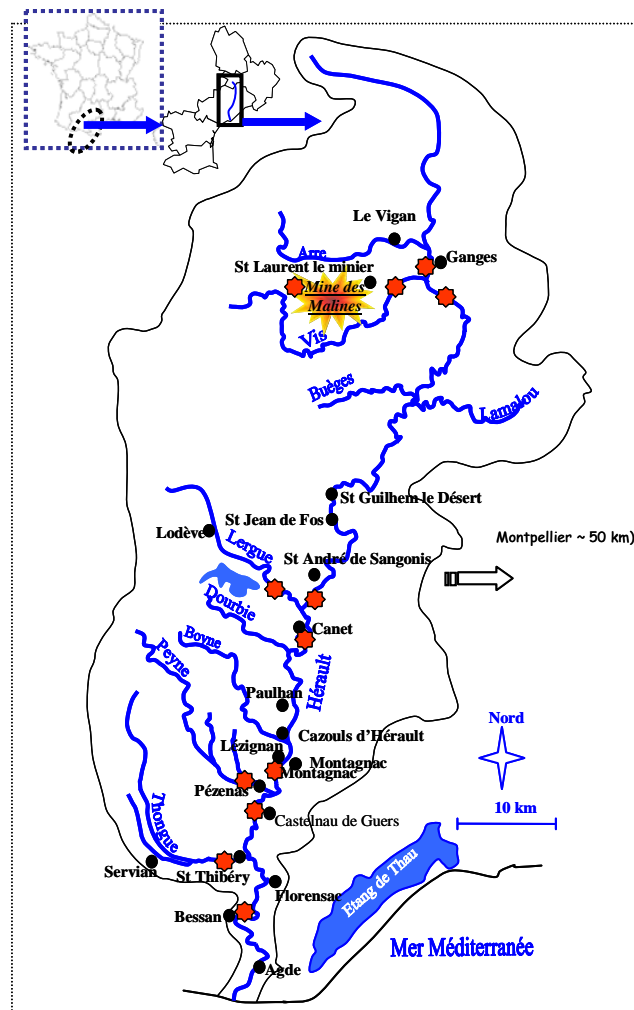


Figure 5: Carte du bassin versant de l'Hérault avec ses principaux affluents. Localisation des sites d'échantillonnage

Les analyses de certains échantillons de la campagne de février sont en cours.

En mars 2005, des analyses effectuées par l'INERIS ont mis à jour une contamination importante des sols du hameau de la Papèterie en bordure de la Vis, sur la Commune de Saint Laurent le Minier. Parallèlement un dépistage épidémiologique a révélé plusieurs cas de saturnisme chez les enfants du village. Suite à des contacts avec le maire de Saint Laurent le Minier, les habitants de la commune, la DRIRE et l'INERIS nous avons obtenu les autorisations d'accès aux anciennes installations du site minier des Malines et aux points d'eau des particuliers. Plusieurs campagnes d'échantillonnage ont alors été réalisées. Des échantillons d'eau, de matières en suspension, de sédiments et de sols ont été prélevés sur 9 sites, avec pour objectif de faire un premier bilan de la contamination générée par cette ancienne mine de Pb-Zn. .

En janvier 2006, la terre polluée des sols bordant la Vis a été enlevée, transportée par camion sur le dépôt de stérile minier de l'ancienne mine en amont du village et remplacée par de la terre saine. Nous avons entrepris un suivi afin d'évaluer l'impact éventuel du remaniement de ces sols sur la contamination de la rivière Vis. Les analyses sont en cours.

Résultats

Les eaux sont neutres à légèrement alcalines (Fig.6). Seules celles de l'Hérault en amont et en aval de la Vis présentent des pH supérieurs à 9. Les variations de la conductivité (Fig.6) ne présentent pas de tendance saisonnière marquée. L'Hérault en amont de la Vis présente les conductivités les plus faibles (~250 µS/cm). Les conductivités mesurées jusqu'à la Lergue sont de l'ordre de ~ 300 µS/cm. Les valeurs augmentent en aval et atteignent ~400-450 µS/cm dans le sud du bassin. Les trois affluents principaux présentent des conductivités supérieures : la Lergue (~600 µS/cm), la Peyne (~850 µS/cm) et la Thongue (~1100 µS/cm).

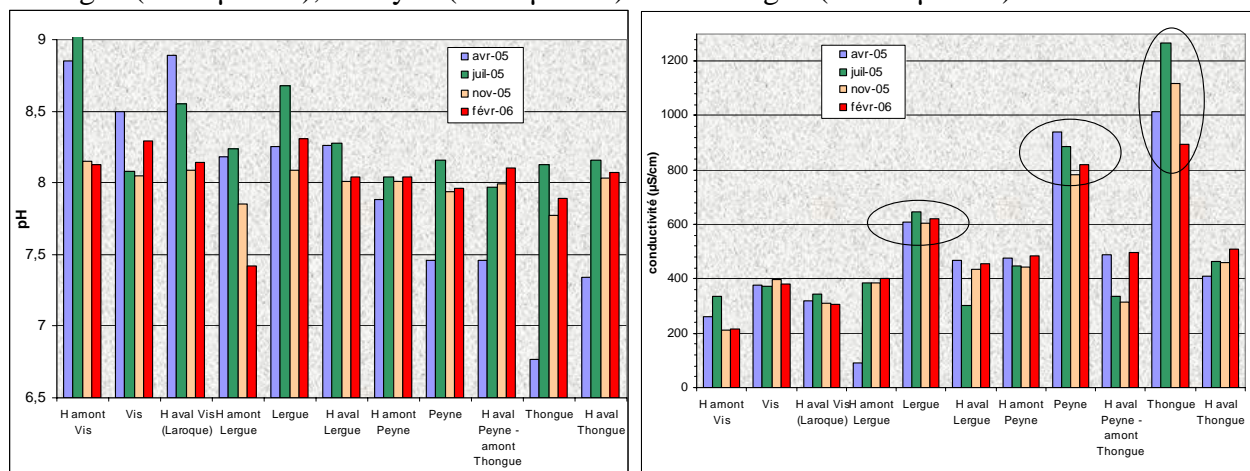


Figure 6 : Variations saisonnières du pH et de la conductivité dans les eaux de surface.

Les mêmes tendances sont obtenues pour le Pb, le Zn, le Cu et le Cd. Les profils longitudinaux des concentrations en plomb et zinc et en cuivre et cadmium sont présentés Fig7.

Les concentrations en plomb dans l'Hérault sont comprises entre 0.1 et 0.2 ppb dans la phase dissoute. Des pics de concentration sont systématiquement observés au voisinage des confluences avec la Vis et de la Lergue avec respectivement 0.76 ppb et 0.48 ppb en avril. Les teneurs en zinc sur l'ensemble de l'Hérault sont comprises entre 10 et 15 ppb. Des teneurs plus fortes sont également observées au voisinage de la Vis et de la Lergue.

Ces tendances indiquent une influence des districts miniers des Malines (Pb-Zn) et de Lodève (U) en liaison avec l'exploitation du minerai ou un bruit de fond régional élevé dû à la présence de minéralisations. L'augmentation des concentrations dans l'Hérault est parfois observée en aval de la confluence de l'Hérault et des rivières drainant les districts miniers ce qui suggère des apports diffus (ruisseaux intermittents, apports souterrains).

Les teneurs en plomb et zinc dans les MES et sédiments de l'Hérault augmentent en aval de la confluence avec la Vis. A l'inverse, elles diminuent entre l'amont et l'aval de la confluence avec la Lergue (Fig. 7). Ce comportement reflète très probablement un comportement non conservatif du Pb et du Zn lors du mélange des eaux.

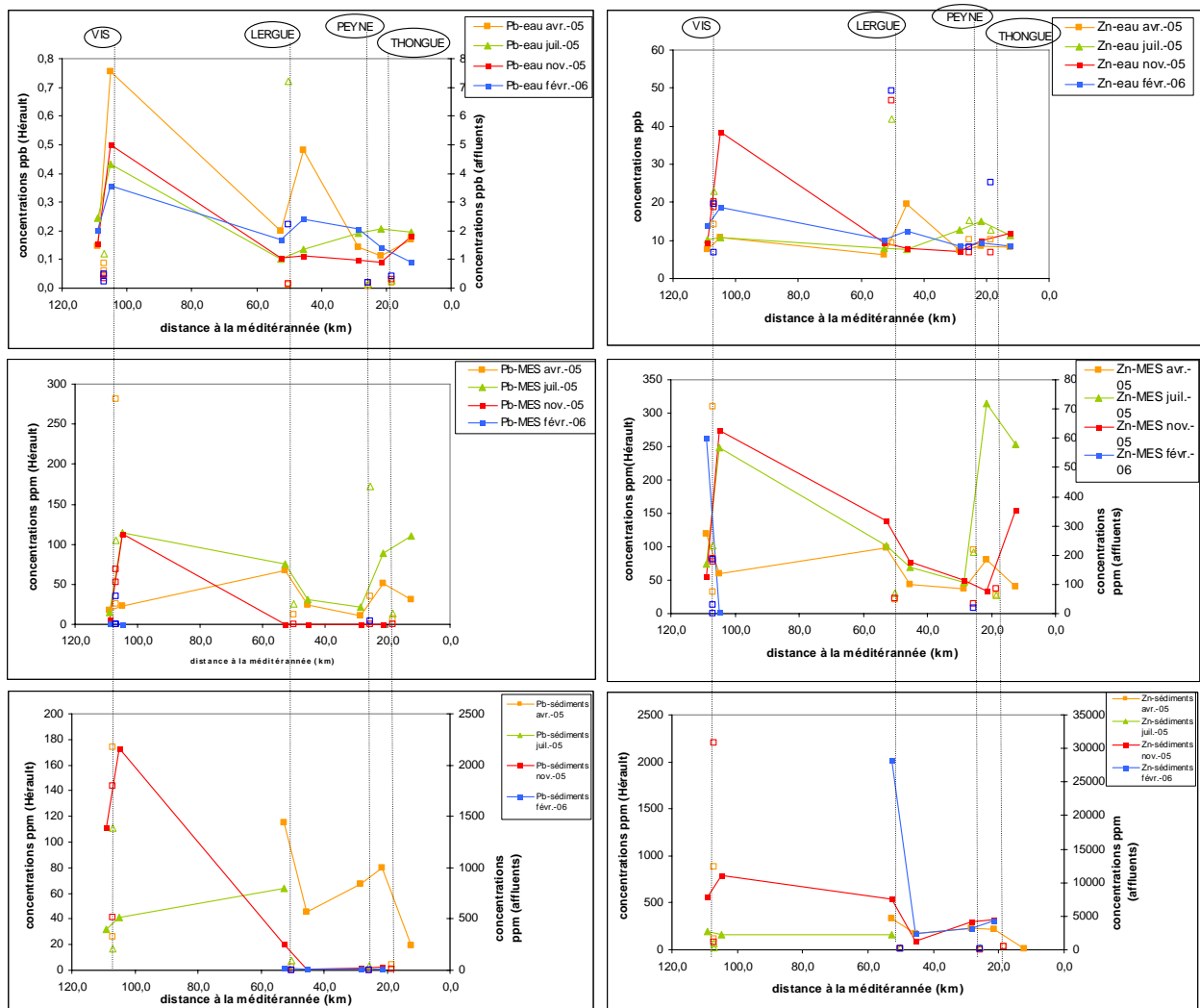


Figure 8: Profils de concentration en plomb et zinc le long du bassin versant de l'Hérault (eau, MES et sédiments)

III.2. La contamination des eaux du bassin de l'Hérault par les eaux usées

Le risque associé au recyclage non planifié de la ressource en eau est mal pris en compte dans les stratégies de gestion de la ressource. Pourtant la contamination de l'eau par les polluants « émergents » et en particulier les substances pharmaceutiques présente un risque potentiel pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine.

L'objectif des suivis effectués sur le bassin versant de l'Hérault par Marion Rabiet dans le cadre de sa thèse (Rabiet 2006) étaient:

- d'identifier des traceurs des eaux usées
- d'évaluer la contamination de la ressource en eau par les eaux usées

En utilisant une approche multi-traceurs associant des concentrations élémentaires et des rapports interéléments (anomalie de Gd, B, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, Rb, B/Cl, B/Sr, B=f(SO₄/Cl⁻)), nous avons montré la présence d'eau usée dans deux affluents de l'Hérault : la Peyne et la Thongue et dans cinq captages d'eau potable (Rabiet et al., 2005). Dans ces captages, nous avons détecté par ailleurs, la présence de paracétamol, caféine and diclofenac (Rabiet et al., 2006).

III.3. La contamination des eaux en As et Cu par la viticulture (LISAH, HSM)

Objectif

Le bassin versant de Roujan est le siège d'une viticulture intensive. Depuis plusieurs décennies, les traitements de la vigne par les pesticides et désherbants ont eu pour conséquence une pollution des eaux. Du fait des mesures réglementaires visant à la préservation de la qualité des eaux, les pratiques culturales évoluent rapidement. Ces modifications concernent l'arrêt du désherbage chimique total des sols et de l'utilisation de certaines molécules ou éléments toxiques comme les triazines, le diuron, l'arsenic.

L'objectif des suivis effectués dans le cadre de l'ORE-OMERE et qui ont reçu un financement à travers ce projet était :

- d'estimer le temps de résilience des eaux vis à vis de la pollution en métaux et métalloïdes parmi lesquels As et Cu.
- d'évaluer l'impact de cette pollution sur la toxicité des eaux vis à vis des organismes aquatiques

Méthodologie

Les concentrations totales en Cu et As ont été mesurées dans les eaux de la nappe avec un pas de temps mensuel, dans les eaux de pluie lors de quatre épisodes pluvieux (Août, Septembre, Octobre et Novembre 2005) et dans les eaux de ruissellement de surface. As, Cu, B, V, Cr, Mn, Zn, Sr, Cd en solution et particulaire, les cations et anions majeurs de l'eau et les principaux paramètres physico-chimiques (température, pH et conductivité électrique) ont été déterminés. La phase particulaire est en cours d'analyse.

Afin d'évaluer la toxicité des eaux de ruissellement, des biotests sur un organisme aquatique cible: *Pseudokirchneriella subcapitata* ont été effectués. En parallèle, la spéciation chimique du Cu a été déterminée par voltamétrie à redissolution anodique en tension différentielle surimposée (DPASV). Cette technique permet d'accéder aux formes labiles donc potentiellement biodisponibles des métaux.

Résultats

Contamination des eaux

Les eaux de ruissellement présentent généralement les concentrations les plus importantes en As et Cu (Fig.1). Toutefois, les concentrations les plus élevées en As (7,2µg/L en août 2005), restent en dessous de la norme de potabilité : 10 µg/L. C'est aussi le cas pour Cu dont les concentrations sont toujours inférieures à la valeur maximale admissible fixée à 2mg/L. Dans la nappe, les concentrations sont comparativement plus faibles que dans les eaux de ruissellement. Les pluies s'individualisent des autres eaux par des concentrations en As relativement faibles en regard de leur concentration en Cu.

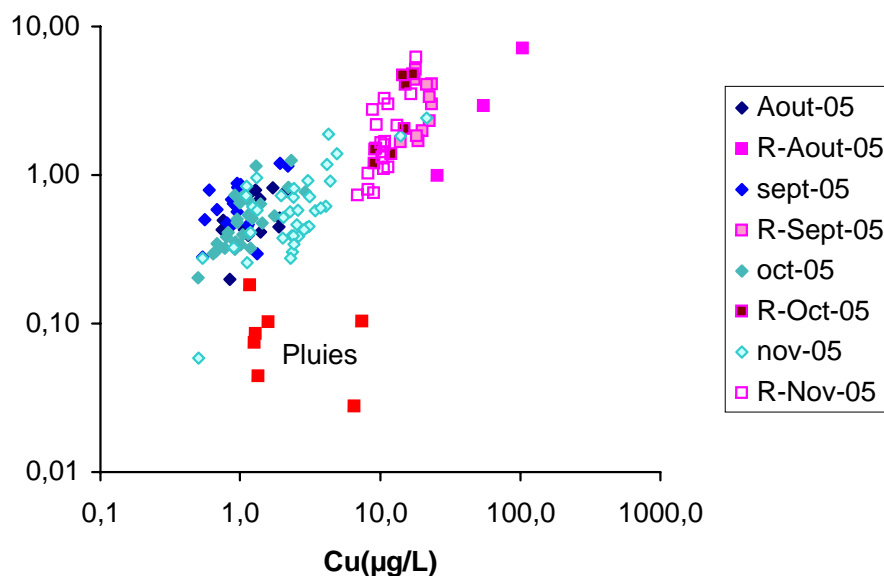


Figure 1. As ($\mu\text{g/L}$) en fonction de Cu ($\mu\text{g/L}$) dans la phase dissoute des eaux de ruissellement (magenta), de la nappe (bleu) et de pluie (rouge)

L'évolution des concentrations en As en fonction de celles de Cu indique une contamination de l'eau de la nappe lors de la recharge. Cette contamination s'intensifie au cours de la saison pluvieuse et culmine en Novembre 2005.

Toxicité des eaux

Nous avons montré (Devez et al., 2005) qu'il y a bien un lien entre la toxicité observée et la spéciation du cuivre. Néanmoins, il est difficile d'attribuer les résultats de toxicité directe uniquement au Cu dans des eaux de composition aussi complexe. L'influence des ligands organiques et inorganiques et la présence de pesticides organiques (diuron, simazine) et d'arsenic (de concentration variant de 0.4 à 2 μM) ne peuvent être négligées.

IV. Conclusion

Ce projet nous a permis d'ouvrir ou de maintenir des chantiers régionaux sur le bassin de l'Hérault et le bassin du Gardon.

Les suivis qui y ont été réalisés ont permis de développer des traceurs pour identifier les pollutions liées à des apports d'eaux usées. Il en est de même pour les contaminations agricoles pour lesquelles nous avons également déterminé des signatures.

Ce projet n'a été mis en place qu'il n'y a qu'un an ce qui ne nous a pas permis de calculer des flux ou parfois d'identifier les processus qui les contrôlent notamment sur le site de Carnoulès. Les analyses se poursuivent avec pour objectif d'obtenir une meilleure caractérisation de la contamination de la ressource en eau du bassin de l'Hérault par les métaux issus de l'ancienne mine des Malines et par les eaux usées. L'étude de la contamination des eaux par l'activité agricole devrait aboutir à la rédaction d'une publication sur les processus de transfert de As et Cu

Sur le bassin de l'Hérault, nous avons obtenu les données spatiales, nécessaires à l'identification des sources. La mesure des flux nécessiterait d'avoir des suivis temporels en station fixe sur plusieurs sous bassins ainsi qu'à l'exutoire, site de Florensac par exemple.

Publications

HSM-LISAH

DEVEZ, A., GOMEZ, E., GILBIN, R., ELBAZ-POULICHET, F., PERSIN, F., ANDRIEUX, P., CASELLAS, C., 2005. Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay. *Science of the Total Environment*. 348, 82-92.

HSM

RABIET, M., BRISSAUD, F., ELBAZ-POULICHET, F., SEIDEL, J.L., PISTRE, S., 2005. Deciphering the presence of wastewater in a medium size Mediterranean catchment using a multitracer approach, *Applied geochemistry*, 20, 1587-1596.

RABIET, M., TOGOLA, A., BRISSAUD, F., SEIDEL, J.L., BUDZINSKI H., ELBAZ-POULICHET, F., Consequence of wastewater disposal on the contamination of the water resource by pharmaceuticals in a Mediterranean basin. *Soumis a Env. Sci Technol*.