

Projet d'identification de l'origine du cuivre dans les sédiments portuaires et marins



Marc DUMONTIER - Chargé de mission « Qualité de l'Eau »



HydroSciences
Montpellier

Françoise ELBAZ-POULICHET – CNRS DR
Rémi FREYDIER – CNRS IR

DATE: 11 10 2017



MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE
ET SOLIDAIRE

**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**

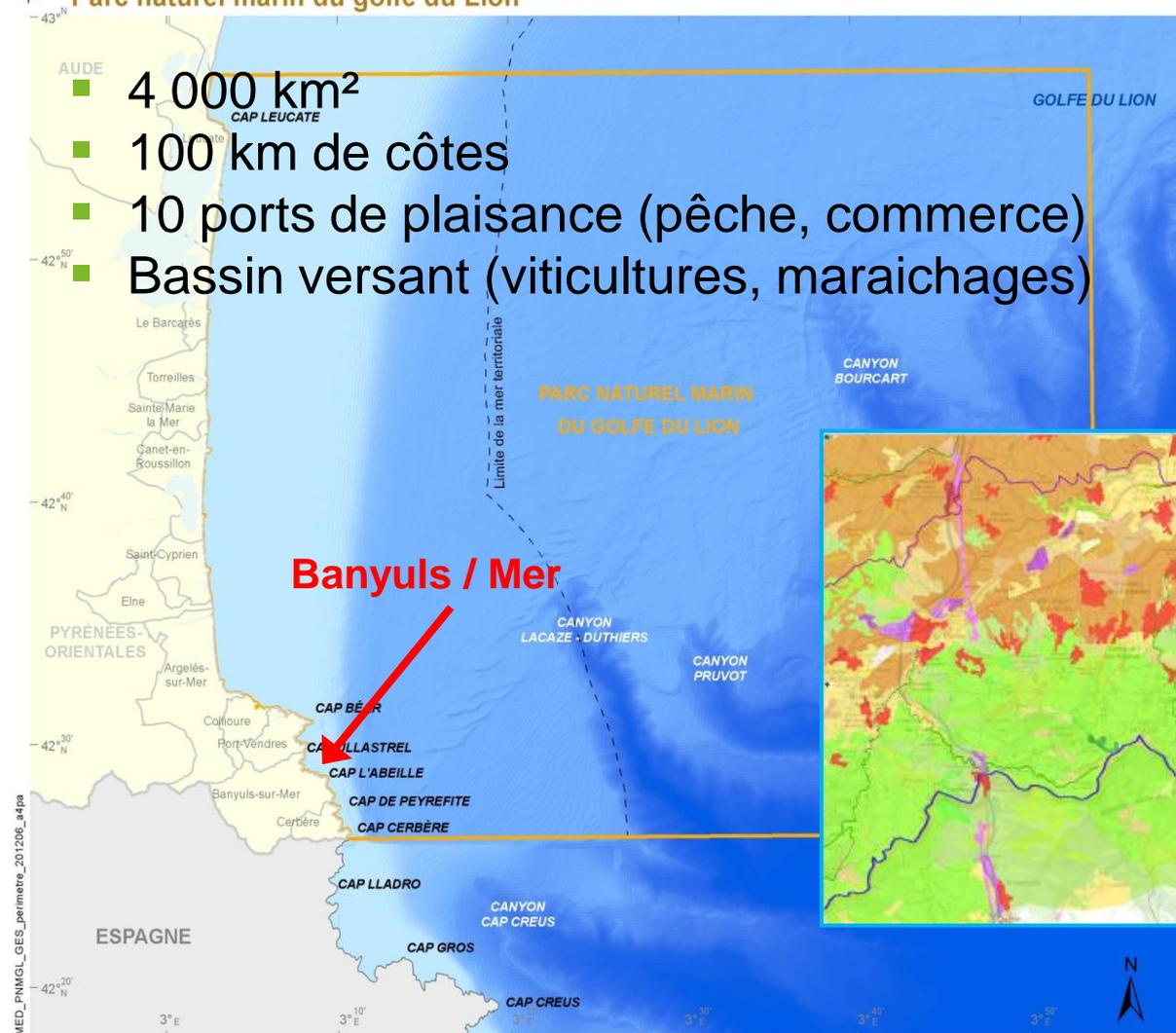
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT

Le Parc naturel marin du golfe du Lion

MER MÉDITERRANÉE
Parc naturel marin du golfe du Lion

EDITEE LE :

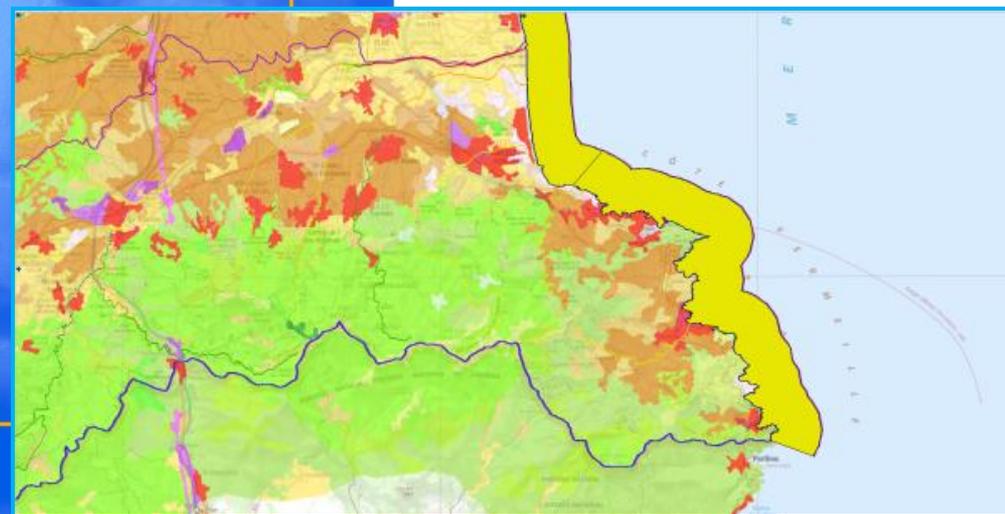
06/2012



Délimitations maritimes françaises *

--- Limite de la mer territoriale

Les tracés figurant sur cette carte ne peuvent en aucune manière être utilisés, explicitement ou implicitement, pour interpréter les limites ou la nature de l'exercice par la France de sa souveraineté sur les espaces marins.

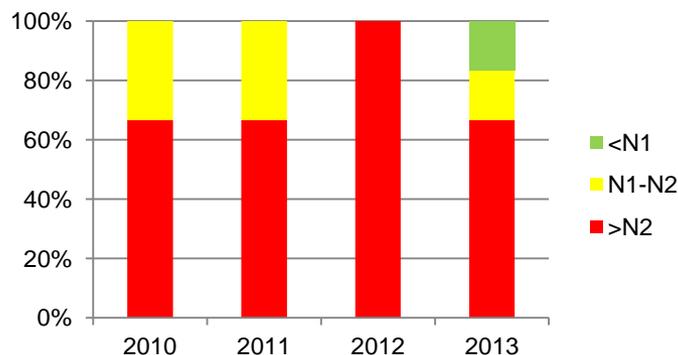


Contexte

Concertation lors de l'élaboration du plan de gestion (2013-2014)

- Contamination généralisée des sédiments portuaires par le cuivre => contrainte pour les opérations de dragage
- Gestionnaires de ports : sources de pollution hors de l'enceinte portuaire

Cuivre



Répartition des concentrations en cuivre vis-à-vis des seuils de référence pour les opérations de dragage/clapage (REPOM)

- C<N1 : concentration « normale » - bruit de fond
- N1<C<N2 : investigations complémentaires peut s'avérer nécessaires selon taille de l'opération
- >N2 : investigations complémentaires nécessaires

Contexte

Cuivre dans les sédiments : deux sources principales



Peintures anti-salissures



Traitement de la vigne (« bouillie bordelaise »)



Contexte



**Capable d'identifier la source
du cuivre contenus dans les
sédiments ?**

Le projet

Laboratoire d'Hydrosciences de Montpellier (Françoise ELBAZ-POULICHET, Rémi FREYDIER)



HydroSciences
Montpellier

- Utilisation des isotopes du plomb comme traceurs des sources de pollution de l'environnement
- **Isotopes du cuivre peuvent-ils servir à l'identification de la source de contamination ?**

Méthodologie

Test – faisabilité de la méthode

- Choix d'un port avec les deux sources marquées => Banyuls / Mer

Eau :

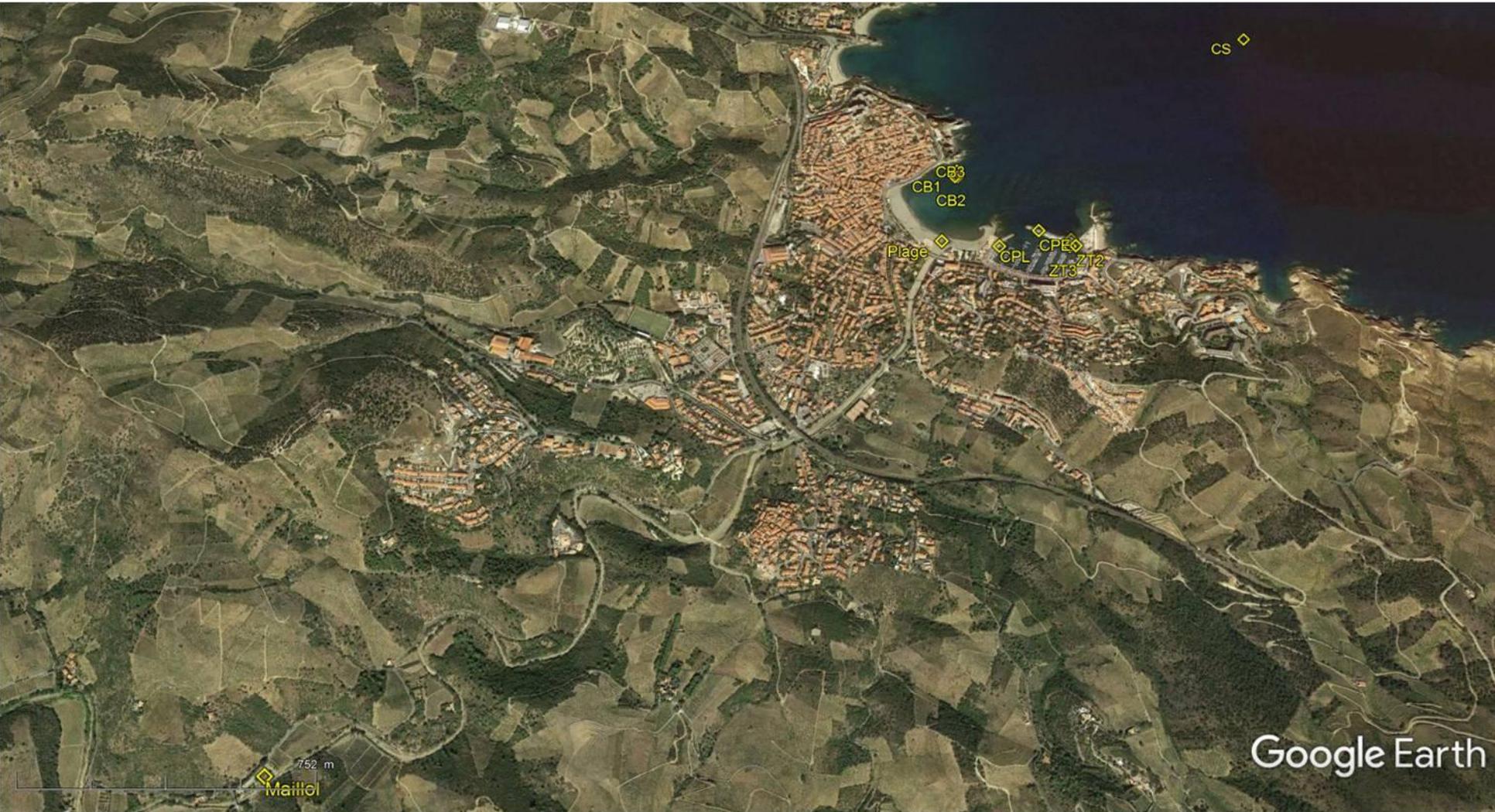
- Analyse des concentrations en cuivre et autres ETM* dans l'eau (prélèvement ponctuel - décembre 2015, mai 2016, août 2016)

Sédiments :

- Carottage de sédiments (10-30cm) – (décembre 2015)
- Analyses des concentrations en cuivre et autres ETM* tous les 2 cm
- **Analyses du rapport isotopique du cuivre**

*ETM : Eléments-traces métalliques

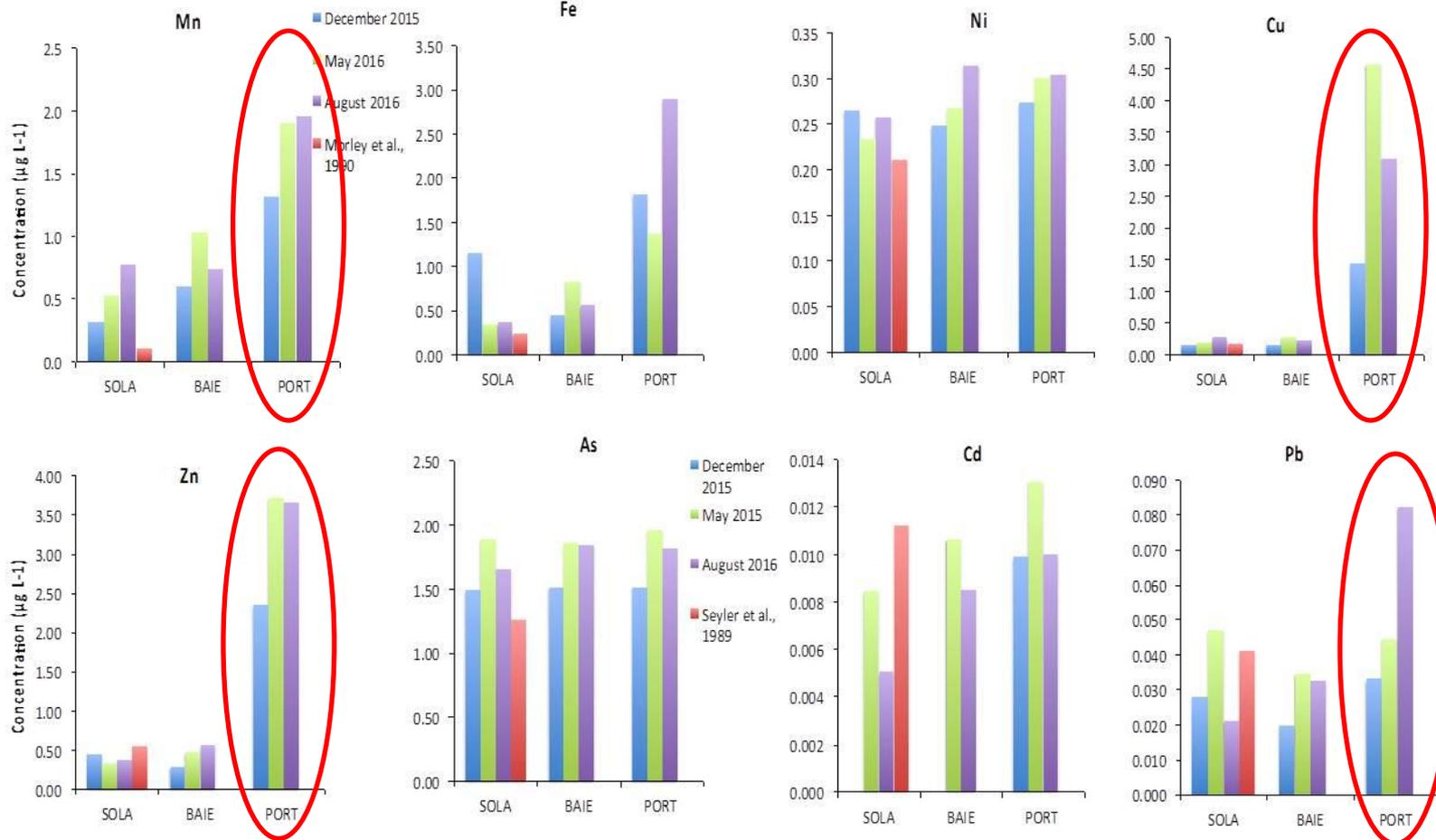
Les stations de prélèvements



Les stations de prélèvements



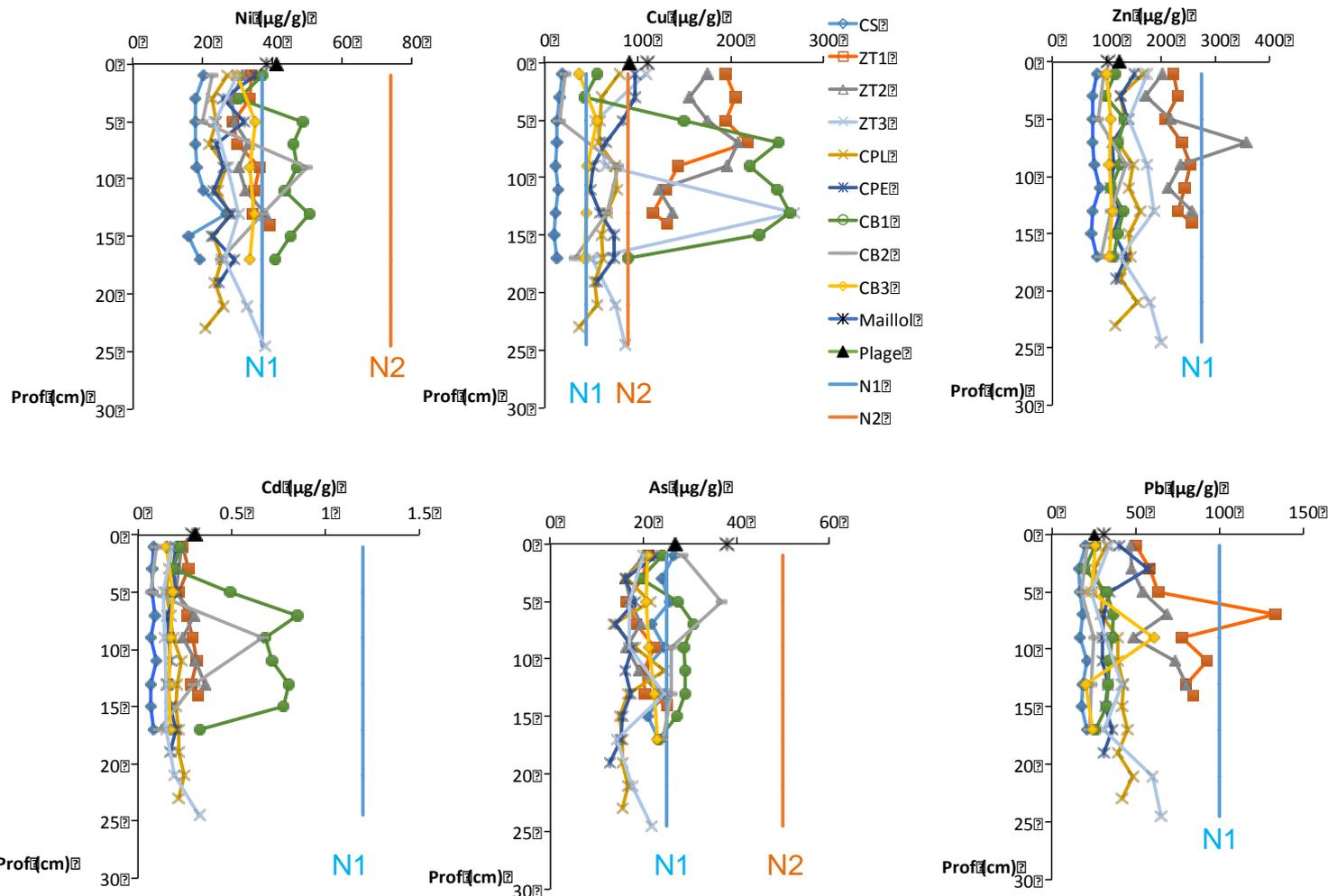
Concentrations dans l'eau



- Concentrations plus importantes dans le port (Cu, Zn, Pb)
- Augmentation en mai et août / décembre

Concentrations dans les sédiments

Evolution dans les carottes de sédiments

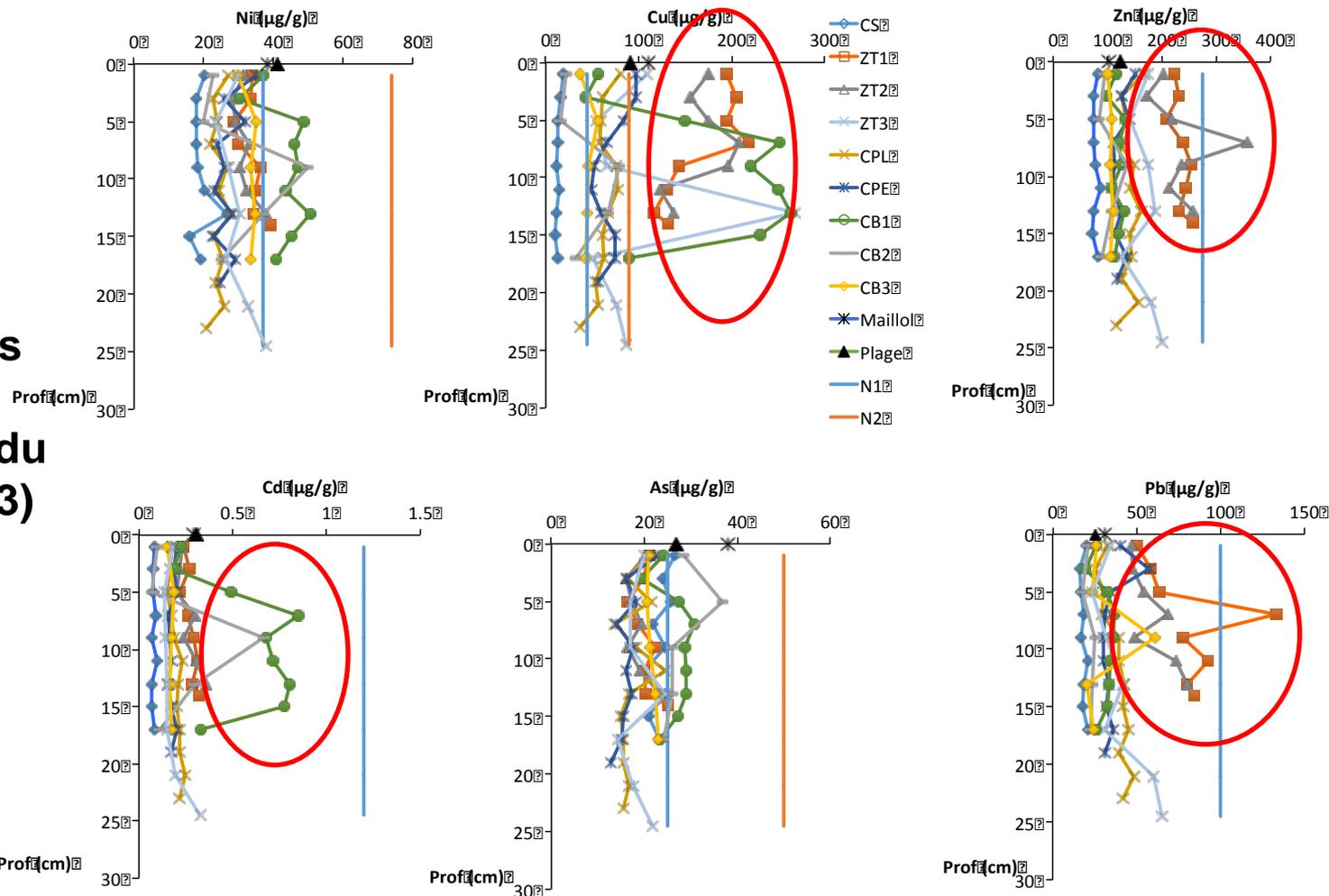


Concentrations dans les sédiments

Evolution dans les carottes de sédiments

Sédiments les plus contaminés :

- Zone technique du port (ZT1, ZT2, ZT3)
- Baie (CB1 mais pas CB2 et CB3)

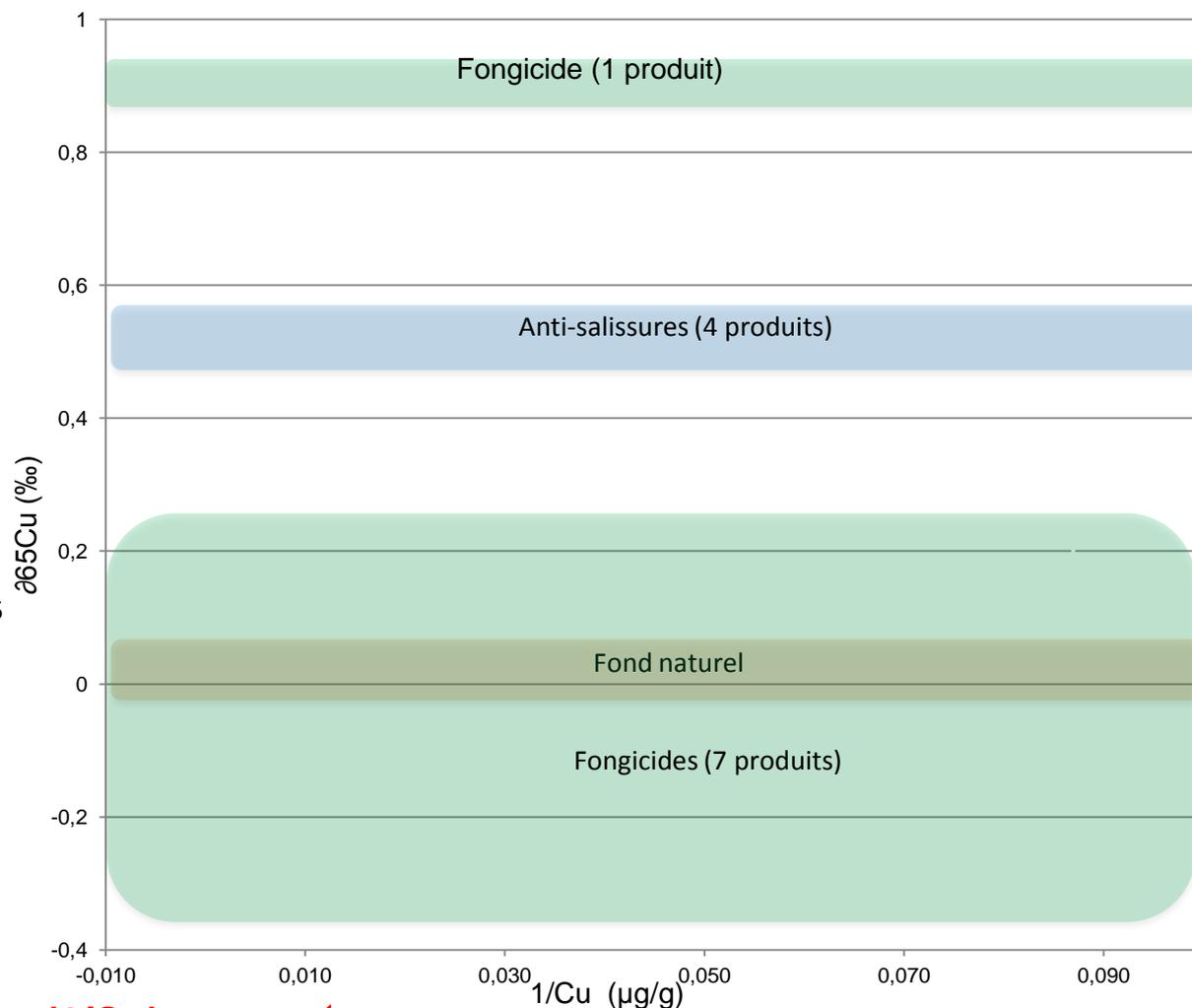


Concentrations dans les sédiments

Rapport des isotopes du cuivre ($\delta^{65}\text{Cu}$)

$$\delta^{65}\text{Cu} = \left(\left(\frac{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{Echantillon}}}{\left(\frac{^{65}\text{Cu}}{^{63}\text{Cu}} \right)_{\text{NIST976}}} \right) - 1 \right) \times 1000$$

- Analyses des données bibliographiques : très peu de publications scientifiques
- Domaine de variation du rapport isotopique

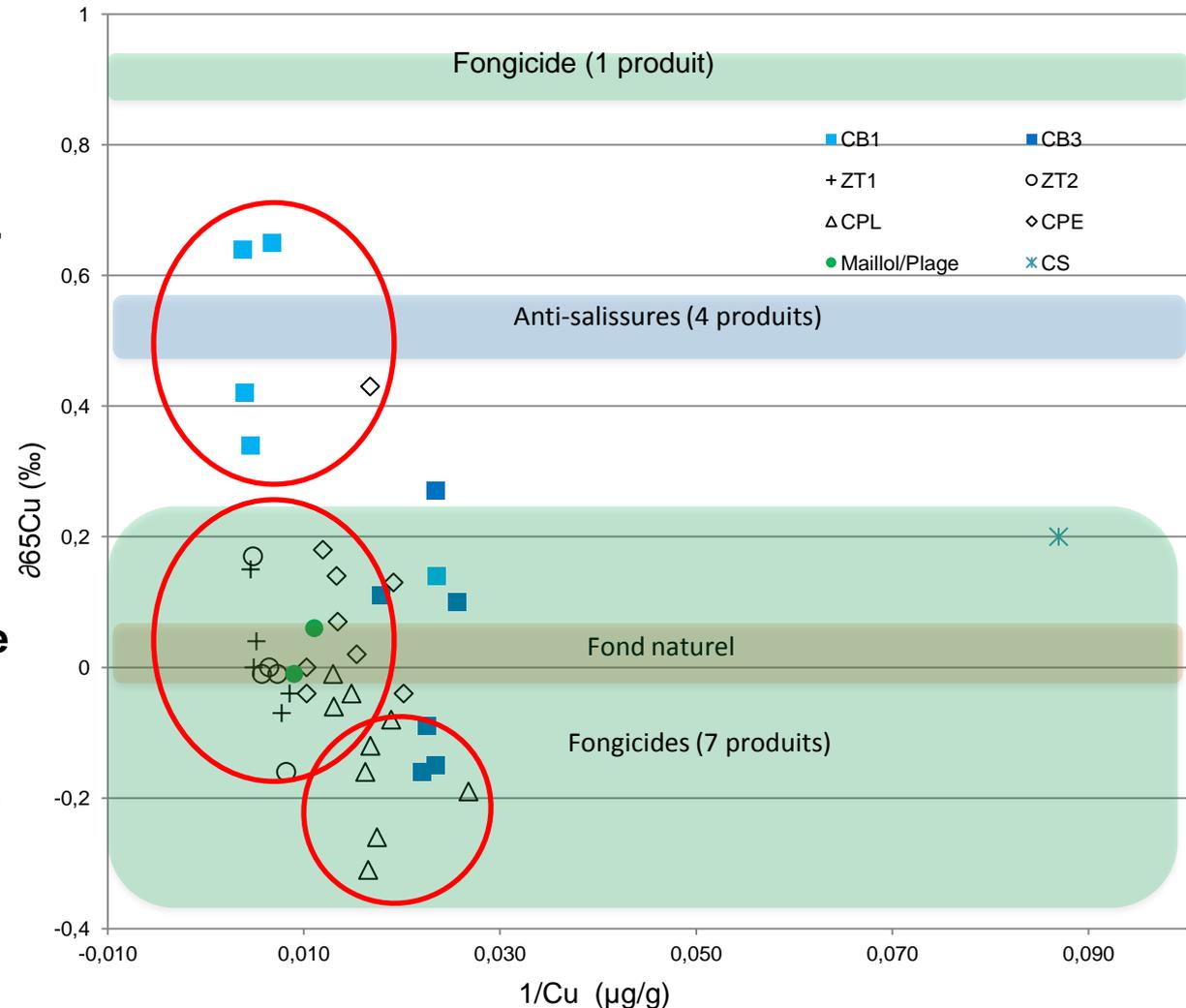


Concentration en cuivre ($1/\text{Cu}$)

Concentrations dans les sédiments

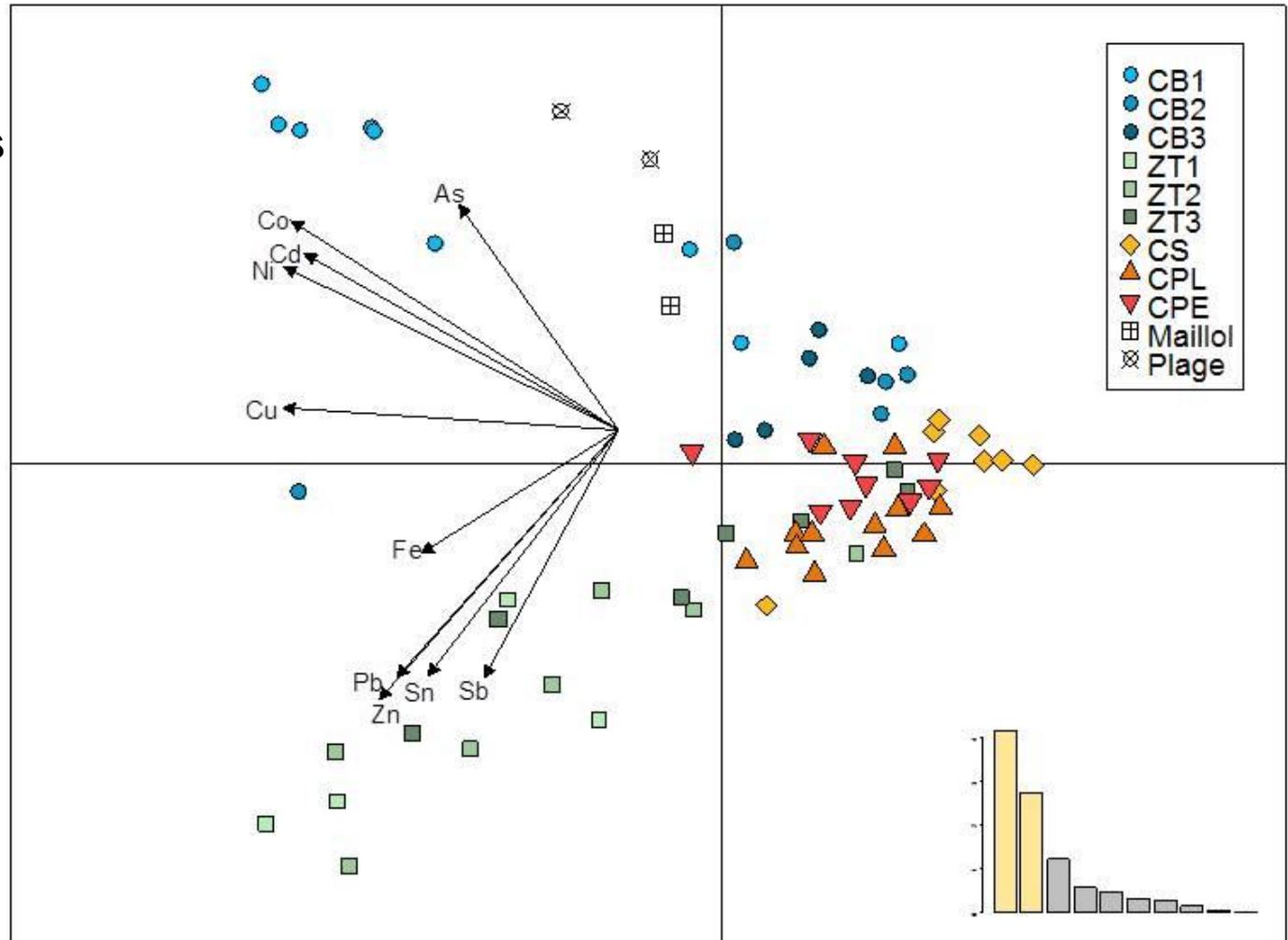
Rapport des isotopes du cuivre ($\delta^{65}\text{Cu}$)

- $\delta^{65}\text{Cu}$ Baie (CB1) et port (CPE) proche peinture anti-salissures
- CPL (port) => proche valeurs sols viticoles (bordelais)
- CB1 => Cu origine viticole ? Autre ? (pluvial ?)
- $\delta^{65}\text{Cu}$: signature processus biogéochimique ?



Concentrations dans les sédiments

Discrimination de l'origine du cuivre à l'aide de corrélations multi-éléments (A.C.P.*)



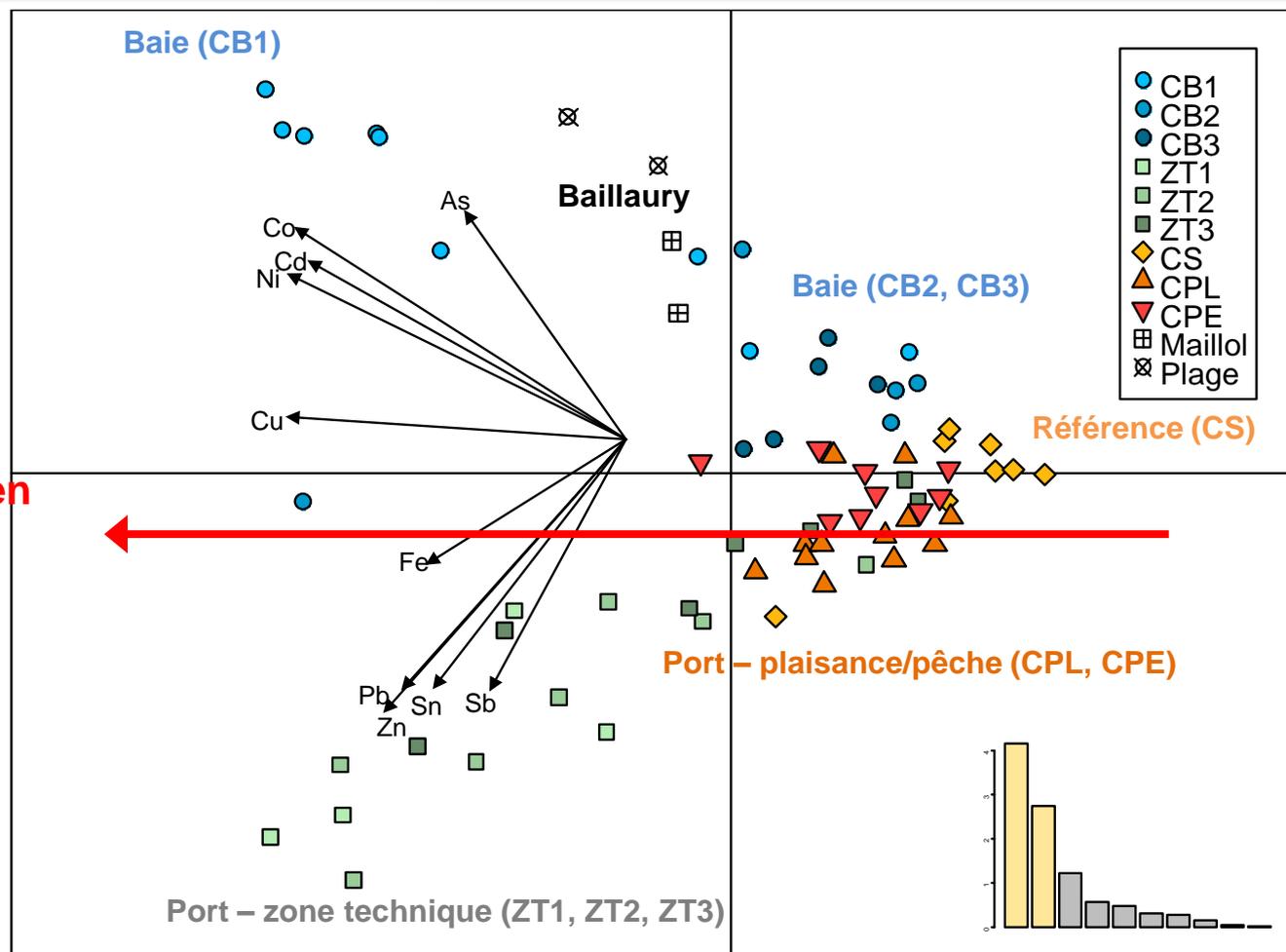
Nuages de points dans un espace multi-dimensions projeté sur un plan (deux axes)

*A.C.P. : Analyse en composantes principales

Concentrations dans les sédiments

Discrimination de l'origine du Cu à l'aide de corrélations multi-éléments (A.C.P.)

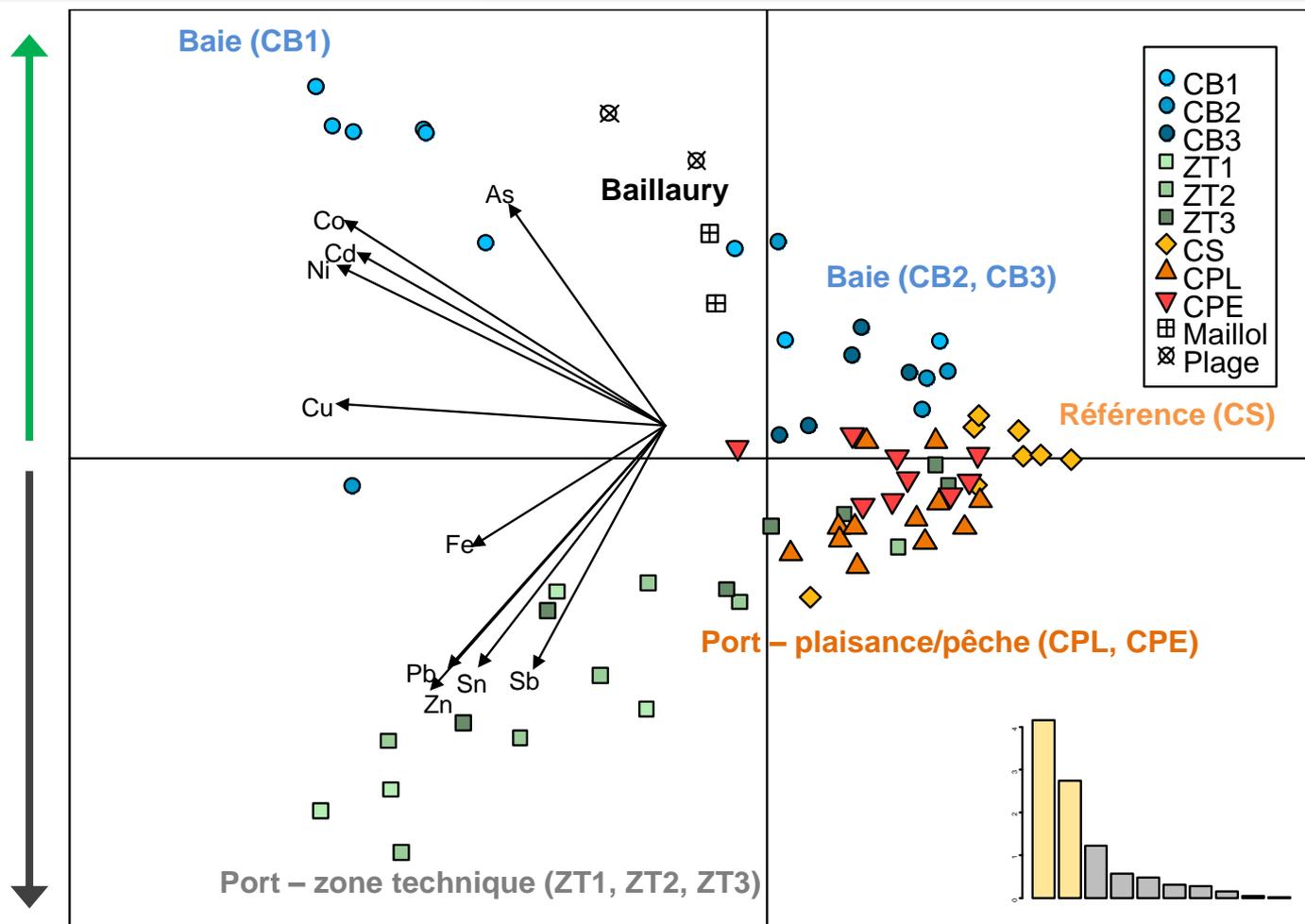
Axe 1 : Enrichissement en cuivre



Concentrations dans les sédiments

Axe 2 :
Enrichissement en
AS (traitement
vignes – 2001), Co,
Cd (engrais
phosphatés)

Axe 2 :
Enrichissement en
Zn
(peintures/anodes),
Pb (essence 2000,
antirouille 1993)



Conclusions et perspectives

Concentration dans l'eau

- Concentrations plus importantes dans le port et variation saisonnière en lien avec l'activité de plaisance

Concentration dans les sédiments

- Référence (au large) : concentration les plus faibles
- Concentrations les plus élevées : dans le port (ZT) et dans la baie (CB1 uniquement)

Analyse multi-variée (ACP)

- Port : Cu associé à Zn et Pb => signature plaisance
- Baie : Cu associé à AS et Cd => signature viticole

Conclusions et perspectives

Isotopie du cuivre

Résultats surprenants :

- Baie (CB1) : valeurs $\delta^{65}\text{Cu}$ proches des peintures anti-salissures – mais 1 carotte sur les 3
- Port (CPL) : valeurs $\delta^{65}\text{Cu}$ proches des sols viticoles
- Sources de variabilité : valeur $\delta^{65}\text{Cu}$ trouvé dans la littérature : produits identiques à ceux utilisés à Banyuls ? Intervention des processus biogéochimique du Cu modifiant le $\delta^{65}\text{Cu}$? Autres sources d'apport en Cu (pluvial ?)

Perspectives (en cours)

- Nouvelles carottes dans la baie pour confirmer résultats CB1
- Quantification du CO dans les sédiments : paramètre influençant la concentration en Cu
- Confirmation des valeurs $\delta^{65}\text{Cu}$ trouvées dans la littérature : analyses du $\delta^{65}\text{Cu}$ sur produits phytosanitaires utilisés sur le bassin versant et peintures anti-salissures sur bateaux de Banyuls

Merci de votre attention