

ANALYSE DU CUIVRE
DANS LES SEDIMENTS DES ESTUAIRES BRETONS

RELATION AVEC QUELQUES PARAMETRES
PHYSICOCHEMISTIQUES

INFLUENCE DE L'ELEVAGE PORCIN

J.F. Maguer



IFREMER
 Centre de BREST
 S.D.P.
 B.P. 70
 29280 PLOUZANE
 Tél. : 98.22.40.40
 Téléx 940 627

DIRECTION ENVIRONNEMENT
 ET RECHERCHES OCEANIQUES

DEPARTEMENT ENVIRONNEMENT LITTORAL

<u>AUTEUR(S)</u> :		CODE :
Jean-François MAGUER		N° DERO - 90.06 - EL
<u>TITRE</u>		Date : Janv. - Fév. 90
ANALYSE DU CUIVRE DANS LES SEDIMENTS DES ESTUAIRES BRETONS. RELATION AVEC QUELQUES PARAMETRES PHYSICO- CHIMIQUES. INFLUENCE DE L'ELEVAGE PORCIN.		Tirage nb : 5
		Nb pages : 29 Nb figures : 9 Nb photos :
<u>CONTRAT</u> (intitulé)	STAGE DE MAITRISE	DIFFUSION
N°		Libre <input type="checkbox"/> Restreinte <input type="checkbox"/> Confidentielle <input type="checkbox"/>

RESUME

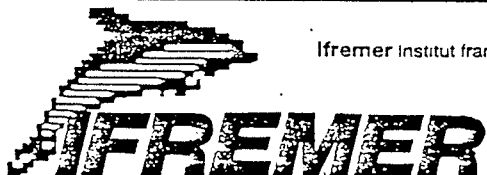
Des mesures de cuivre total dans les sédiments de quelques estuaires bretons ont été réalisées. Il a été trouvé une relation directe entre le cuivre et la granulométrie, les concentrations les plus élevées correspondant aux granulométries les plus fines. La relation entre le cuivre et la matière organique n'est pas évidente. Il semble que les concentrations en cuivre sont en relation avec le rapport : porcs (sauf petits en lactation) / surface cultivée, dans les cantons où ont été faits les prélèvements.

ABSTRACT

Total copper in sediments from different estuaries has been measured along Brittany coast. There is a direct relationship between grain size and copper concentration, with higher concentrations in the fine grain fraction. Relation between copper and organic matter is not so well defined. It seems that copper concentrations are in relation with the ratio : pigs number (except lactic piglets) / ploughed land surfaces, in the area of interest.

Mots-clés : Sédiments estuariens. Cuivre. Granulométrie. Carbone organique. Porcs.

Key words : Coastal sediments. Copper. Grain size. Organic carbon. Pigs.



Ifremer Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer

J'exprime à IFREMER tous mes remerciements pour m'avoir permis d'effectuer un stage dans son département de l'environnement du littoral.

Je tiens tout particulièrement à remercier Mme ARZUL pour l'aide, les conseils et les directives qu'elle m'a donné pour l'étude qui m'a été confiée.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe pour sa gentillesse et son dévouement tout au long de stage.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été réalisé à IFREMER dans le cadre d'un stage de maîtrise de chimie proposé par l'UBO. Il a été effectué dans le département des études de la recherche océanique et de l'environnement du littoral

PRESENTATION DU DEPARTEMENT DERO/EL.

Le département environnement du littoral est rattaché à la direction de l'environnement et des recherches océaniques (DERO) et implanté sur le centre d'IFREMER de Brest. Il compte environ 60 personnes, de formation pluridisciplinaire, réparties en 5 groupes de recherche: Ecohydrodynamique, Ecologie benthique, Ecologie Pélagique, Chimie des Cycles Naturels, Chimie des Polluants Organiques.

Ces compétences concernent l'environnement côtier au sens large et correspondent à l'ensemble des disciplines de l'océanographie: physique, sédimentologie, biologie, chimie.

Son cadre d'activité est axé sur l'ensemble du littoral français, mais des études ou des expertises sont également réalisées à l'étranger.

Le département poursuit les objectifs de l'IFREMER concernant les études d'environnement côtier.

L'un des buts est de répondre aux problèmes posés en matière d'aménagement du littoral en apportant les informations scientifiques nécessaires à une bonne gestion de l'environnement. Cette prise en compte des préoccupations d'environnement se traduit par des études d'impact préalables dans lesquelles sont analysés l'état initial du site et les effets prévisibles du projet. Dans certains cas, ces investigations peuvent être prolongées par des études de surveillance (sites de central nucléaire en bord de mer par exemple).

Le département Environnement du littoral est amené à intervenir plus particulièrement dans les domaines suivants: centrales nucléaires, rejets, émissaires, prospection et exploitation pétrolière, pollution par hydrocarbures...

Le département assure également la programmation et la coordination du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu marin au niveau national, pour le compte du ministère de l'environnement. Son action repose sur des zones d'apport telluriques secondaires et 13 zones principales sont régulièrement étudiées: grands estuaires, zones industrielles et portuaires... Selon les zones, des prélèvements et analyses sont effectués en plusieurs stations et profondeurs à des fréquences mensuelles ou bimensuelles (eaux), trimestrielles ou semestrielles (organismes vivants), annuelles ou pluri-annuelles (sédiments)

Un autre but du département est de faire progresser la connaissance et la technologie dans les sciences de l'environnement du littoral. En effet de nombreux travaux appliqués demandent à être complétés par une part de recherche fondamentale.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

INTRODUCTION

I. MATERIEL ET METHODE

1. I. ECHANTILLONNAGE

1.1. I. Prélèvement

2.1. I. Traitement des échantillons au laboratoire

2. I. METHODE D'ANALYSE

1.2. I. L'absorption atomique avec flamme

2.2. I. C.H.N. analyseur

II. RESULTATS

1. II. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE MESURE

2. II. PARAMETRES PHYSIQUES

3. II. PARAMETRES CHIMIQUES

III. DISCUSSION

1. III. COMPARAISON DES TENEURS EN CUIVRE OBTENUES AVEC
DES DONNEES BIBLIORAPHIQUES

2. III. CORRELATION ENTRE LA TENEUR EN CUIVRE ET LA
FRACTION FINE DU SEDIMENT

3. III. LE CUIVRE ET LA MATIERE ORGANIQUE

1.3. III. Corrélation entre le cuivre et la matière
organique du sédiment

2.3. III. Fixation du cuivre et du carbone organique

4. III. TENTATIVE DE CORRELATION DU CUIVRE AVEC L'ELE-
VAGE PORCIN

CONCLUSION

ANNEXE

TABLEAU 1,2,3,5.

**ANALYSE DU CUIVRE DANS LES SEDIMENTS DES ESTUAIRES
BRETONS
RELATION AVEC QUELQUES PARAMETRES
PHYSICOCHEMISTIQUES
INFLUENCE DE L'ELEVAGE PORCIN**

INTRODUCTION

Les particules en suspension entraînent lors de leur sédimentation sur le fond les traces métalliques présentes dans le milieu aquatique. L'analyse des sédiments ainsi déposés permet de connaître l'état de pollution d'un site et constitue un élément important pour les programmes de surveillance de l'environnement

Le cuivre est un élément qui à l'état naturel présente la toxicité la plus élevée après le mercure et l'or (T.M. FLORENCE 1977). Cette toxicité dépend à la fois de la teneur dans le milieu mais également de la forme physicochimique sous laquelle il se trouve

Aussi, l'objectif de ce stage est de déterminer la teneur en cuivre total dans quelques sédiments estuariens et particulièrement d'affiner la technique d'analyse en apportant une grande précision au niveau de l'extraction acide. On réalise les analyses avant et après lessivage afin de connaître la quantité de cuivre relargable. Une mesure de la teneur en carbone et azote organique permet d'évaluer la quantité de cuivre qui peut être complexée par la matière organique.

Dans la phase sédimentaire, les éléments métalliques peuvent faire partie intégrante des minéraux ou être absorbés à la surface des particules. Par étude granulométrique, on détermine le pourcentage de la fraction fine dans laquelle A. DE FOREST, S.P. MURPHY et R.W. PETTIS (1978) ont montré que les traces métalliques se retrouvaient le plus souvent.

A partir des résultats expérimentaux une étude comparative des concentrations et la recherche de corrélations entre la teneur en cuivre et l'importance de l'élevage porcin sont envisagées.

En effet, le cuivre intervient comme oligoélément dans l'alimentation des porcs en élevage. (125 mg/kg d'aliment) Il se trouve dans les épandages, puis éventuellement dans les eaux de lessivage des terres cultivées.

I. MATERIEL ET METHODE

1. I. Echantillonnage

1.1. I. Prélèvement

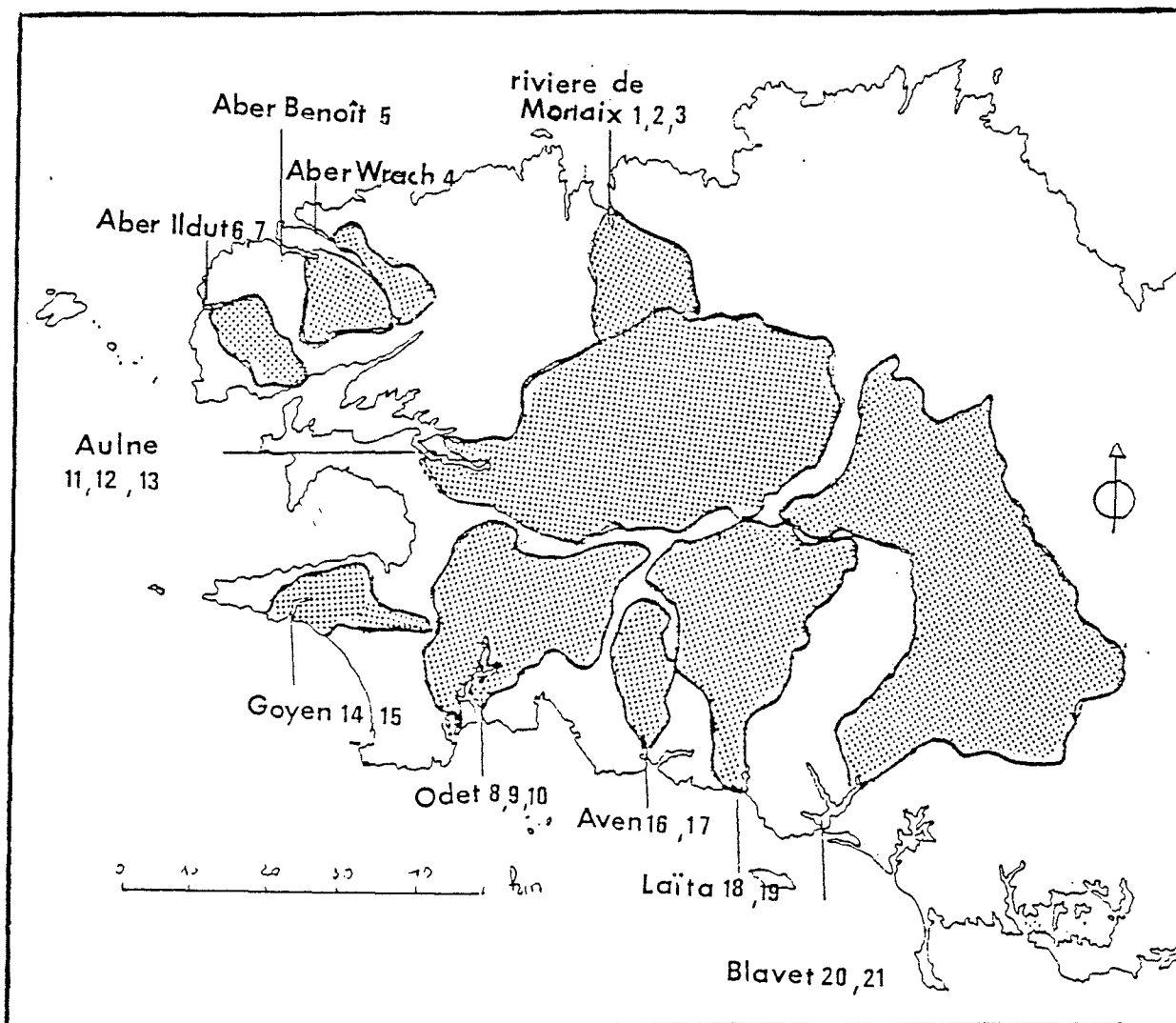
Avec le drainage des déchets industriels et domestiques ,de nombreux métaux lourds sont transportés par la rivière jusqu' à la mer.C'est pourquoi les prélèvements ont été fait au niveau des estuaires ,lieu de sédimentation des particules fines et de dépôt des particules en sus pension.

Dans le cadre de ce stage,les prélèvements ont été effectués au cours de la seconde quinzaine de décembre 1989 par écrémage de la couche oxydée dans les estrans vaseux des rivières suivantes:

- La rivière de Morlaix (station 1, 2, 3)
- L'Aber Wrach (station 4)
- L'Aber Benoît (station 5)
- L'Aber Ildut (station 6, 7)
- L'Odet(station 8, 9, 10)
- L'Aulne (station 11, 12, 13)
- Le Goyen (station 14, 15)
- L'Aven (station 16, 17)
- La Laita (station 18, 19)
- Le Blavet (station 20, 21)

Les différents prélèvements,leur situation géographique et les limites des bassins versants sont répertoriés sur la figure 1

FIGURE 1



Les échantillons prélevés sont stockés à - 20 °C dans des flacons en vue:

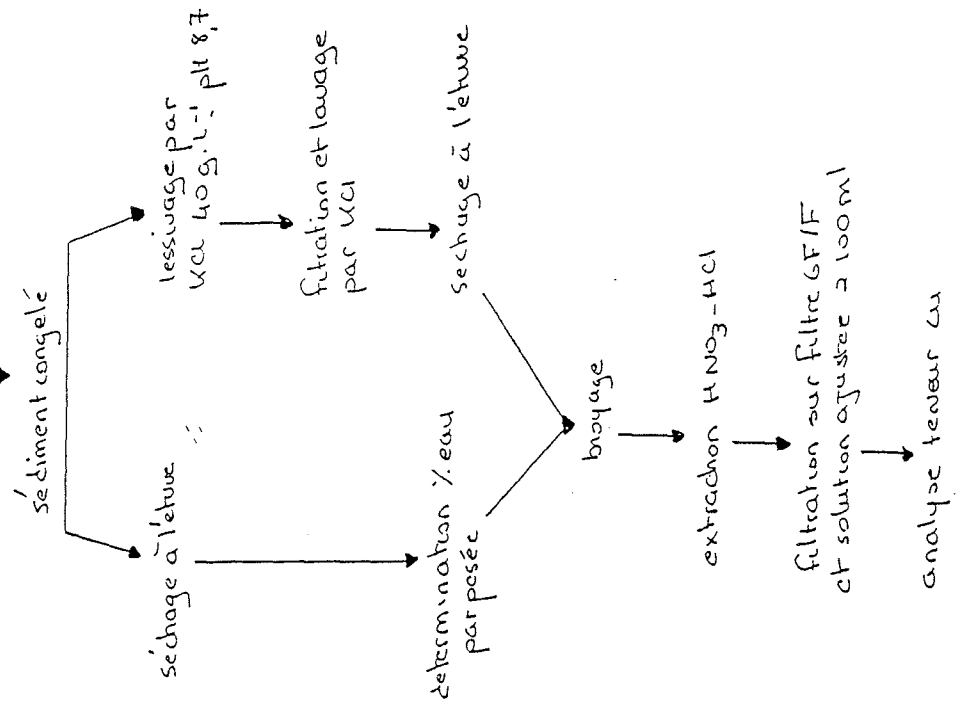
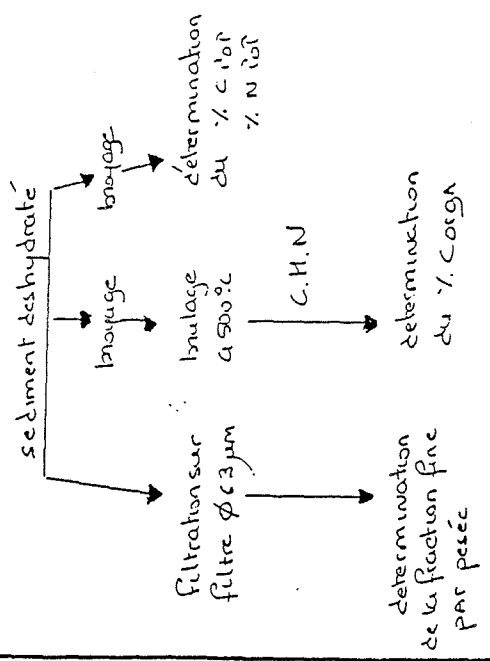
- d'une étude granulométrique
- de la détermination en carbone et en azote organiques
- de la détermination de la teneur en cuivre

2.1.I.Traitement des échantillons au laboratoire

* Granulométrie

L'étude d'un sédiment en océanographie se fait selon deux approches dont l'une est purement physique et consiste à étudier la granulométrie de l'échantillon. Rappelons qu'il existe une corrélation entre la teneur en cuivre dans le sédiment et le pourcentage de la fraction fine qui est habituellement riche en matières organiques. (COOPERATIVE RESEARCH REPORT 1989)

Sédiment congelé
à -20°C



Ces matières présentent souvent une haute affinité pour les contaminants organiques et inorganiques tel que le cuivre et sont responsables de leur enrichissement dans la fraction fine .Le protocole expérimental consiste à extraire l'eau du sédiment par lyophilisation puis à faire passer le sédiment deshydraté à travers un filtre de 63 µm de diamètre.La fraction fine peut alors être évaluée par pesée

*Détermination de la teneur en C et N organique

Les échantillons sont deshydratés par lyophilisation afin de ne pas modifier la structure moléculaire et surtout d'éviter une perte en éléments azotés.Le sédiment lyophilisé est ensuite broyé dans un vibreur en agathe,puis analysé au C.H.N.suivant la méthode décrite ci après

*Détermination de la teneur en cuivre

L'un des échantillons est préalablement décongelé à l'étuve en vue de la détermination de la reproductibilité des lessivages,des extractions,et des mesures.

Dans le but de déterminer les conditions optimum de lessivage ,nous prélevons respectivement trois fois les poids suivants:

5; 2; 1; 0,5 g de sédiment dans des erlenmeyers.

Nous ajoutons dans chacun 50 ml de KCL 40 g/l à PH 8,7 afin de reconstituer les conditions naturelles de force ionique et de PH de l'eau de mer

Après agitation magnétique de 2 heures une filtration et un lavage avec 50 ml de KCL de chaque mélange + solution sont effectués sur filtre GF/F.Le sédiment lessivé est séché à l'étuve pendant 48 heures,puis broyé en fines particules à l'aide d'un vibreur.

De la poudre obtenue,on prélève un gramme pesé précisément que l'on traite selon la technique de CHARLOU et JOANNY (1983) par un mélange HCL-HNO₃ à chaud durant 10 heures afin d'oxyder le cuivre en ion CU²⁺.la réaction est terminée lorsque les vapeurs rousses de NO₂ ont disparu.

Les solutions sont chauffées à sec,puis diluées dans HCL 1 M et enfin filtrées sur papier WATMAN.le filtrat est recueilli et ajusté à 100 ml.Il est important que cette étape d'extraction soit réalisée avec soin afin que tout le cuivre soit décomplexé.

L'analyse de la teneur en cuivre se fait par absorption atomique avec flamme ,dont le principe est développé ci-après.

Afin de connaître la reproductibilité des extractions,nous prélevons du même échantillon brut 10 fractions de 5 g de sédiment que l'on sèche à l'étuve durant 48 heures pour la détermination de la teneur en eau.Chaque fraction est broyée.Après extraction acide de 1 g de sédiment prélevé sur chaque fraction,des mesures de la teneur en cuivre sont effectuées par absorption atomique.

Les autres échantillons sont à leur tour décongelés et traités comme précédemment pour connaître la teneur en eau

La quantité de sédiment retenue lors de l'étude de relargage est prélevée sur chaque échantillon brut décongelé et lessivée par KCL, filtrée, placée à l'étuve. Après broyage, les échantillons sont traités et analysés selon la méthode de CHARLOU et JOANNY (1983)

2.1. METHODE D'ANALYSE

1.2.1. L'absorption atomique avec flamme

***Principe**

La spectrophotométrie d'absorption atomique mise au point par WALSH (1955) est une méthode de dosage des éléments métalliques. Elle est relativement souvent employée en chimie de l'environnement.

Comme les molécules, les atomes isolés peuvent absorber des radiations dont l'énergie correspond à leurs transitions électroniques, c'est à dire les radiations de longueurs d'ondes identiques à celles qu'ils peuvent émettre par excitation thermique dans la flamme. Il suffit donc de placer la substance à analyser dans la flamme pour qu'elle y soit volatilisée et dissociée en atomes libres et de faire traverser cette flamme par la radiation monochromatique d'intensité I_0 convenable. On mesure l'intensité d'absorption due aux atomes vaporisés.

On démontre que si, I est l'intensité lumineuse du faisceau émergent, l'absorbance:

$$A = -\log (I_0/I)$$

est proportionnelle à la concentration C de l'élément sous toutes ses formes dans l'échantillon et la relation $A=f(C)$ est en première approximation linéaire.

***Appareillage**

Il comprend:

a -Une source lumineuse

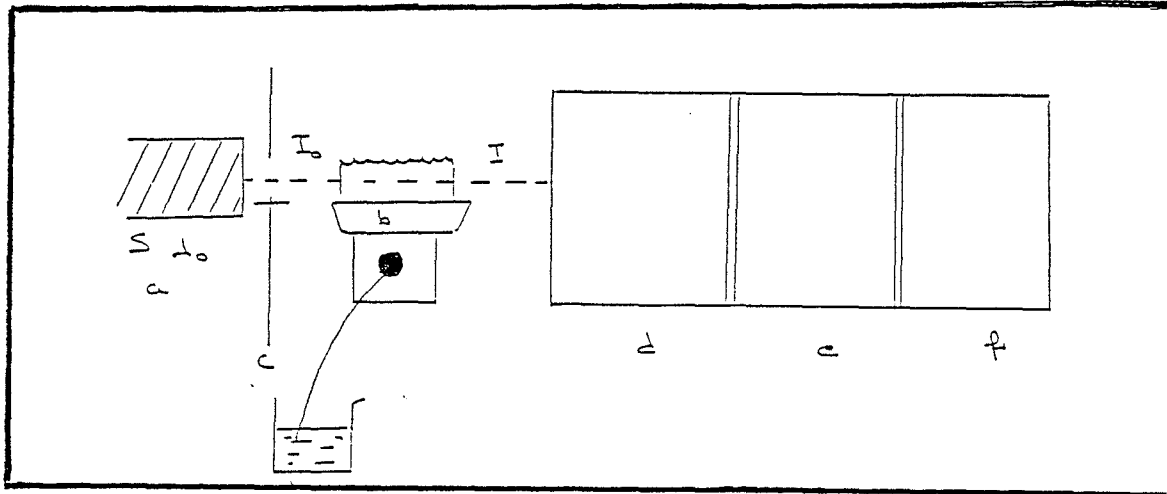
b -Une source d'atomes neutres: un nébuliseur envoie une substance à analyser dans un brûleur sous forme de brouillard très fin

c -Un modulateur permettant d'éliminer en partie l'absorption non spécifique due à la flamme

d -Un monochromateur nécessaire pour isoler la raie sur laquelle doit porter la mesure

e -Un système électronique de mesure

f -Une unité d'alimentation en gaz afin d'obtenir une flamme aussi stable que possible.



*Remarque:

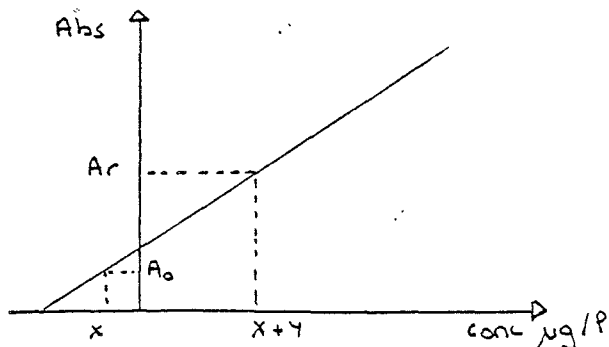
Les conditions optimum d'absorption du cuivre en spectrophotométrie d'absorption atomique sont:

- débit d'acétylène : 1,5 bar
- débit d'air : 3 BAR
- longueur d'onde maximale : 324,8 nm

*Méthode de détermination de la concentration en cuivre

Lors de l'analyse en spectrophotométrie d'absorption atomique il est indispensable d'effectuer un étalonnage. Cet étalonnage peut être classique, mais on peut également utiliser la technique des standards internes. Cette seconde méthode est plus longue mais présente l'avantage de travailler avec des concentrations en cuivre plus importantes et par là même, d'améliorer la sensibilité du dosage. Elle permet également d'éliminer une partie des interférences dues à la matrice.

Le protocole propose deux ajouts. Des deux résultats obtenus, on en retient la moyenne sous réserve qu'ils soient cohérents.



Les formules appliquées sont les suivantes :

$$A_o = K_a \cdot x \text{ et } A_r = K_a \cdot (x+y)$$

$$\text{d'où } K_a = \frac{A_r - A_o}{y}$$

La conc. en cuivre est: $x = A_o / K_a$ en $\mu\text{g/l}$

Lors du stage nous effectuons les 2 types d'étalonnage pour déterminer la méthode à adopter

Compte tenu des risques de pollution engendrés lors des manipulations et la précision des appareils utilisés, les résultats sont donnés avec une marge d'erreur de 20 %.

2.2.I. C.H.N. analyseur

*Principe

Les sédiments sont les sites les plus importants de matière organique en décomposition. Il paraît donc intéressant d'en connaître les constituants. L'utilisation d'un analyseur C.H.N durant la dernière décennie a considérablement facilité la détermination en azote et carbone dans les solides.

Les échantillons à analyser sont placés dans des petites nacelles en étain et introduits à des intervalles de temps réguliers dans un tube de quartz vertical maintenu à 1030°C. Dans ce tube passe un flux constant d'hélium. Quand les échantillons sont introduits, le flux d'hélium est enrichi temporairement avec de l'O₂ pur. Une étincelle de combustion apparaît du fait de l'oxydation de la nacelle. La combustion est parachevée par la transformation de l'échantillon en CO₂, H₂O, N₂, NxOy.

Le mélange de gaz passe alors sur du cuivre réduit à 650°C pour enlever l'excès de O₂ et l'oxyde d'azote en azote.

Les composants individuels sont alors séparés suivant leur temps de rétention sur une colonne DORAPAK QS chauffée à 100°C. Ils sont mesurés par un détecteur à conductivité thermique dont le signal alimente un intégrateur. (figure 3)

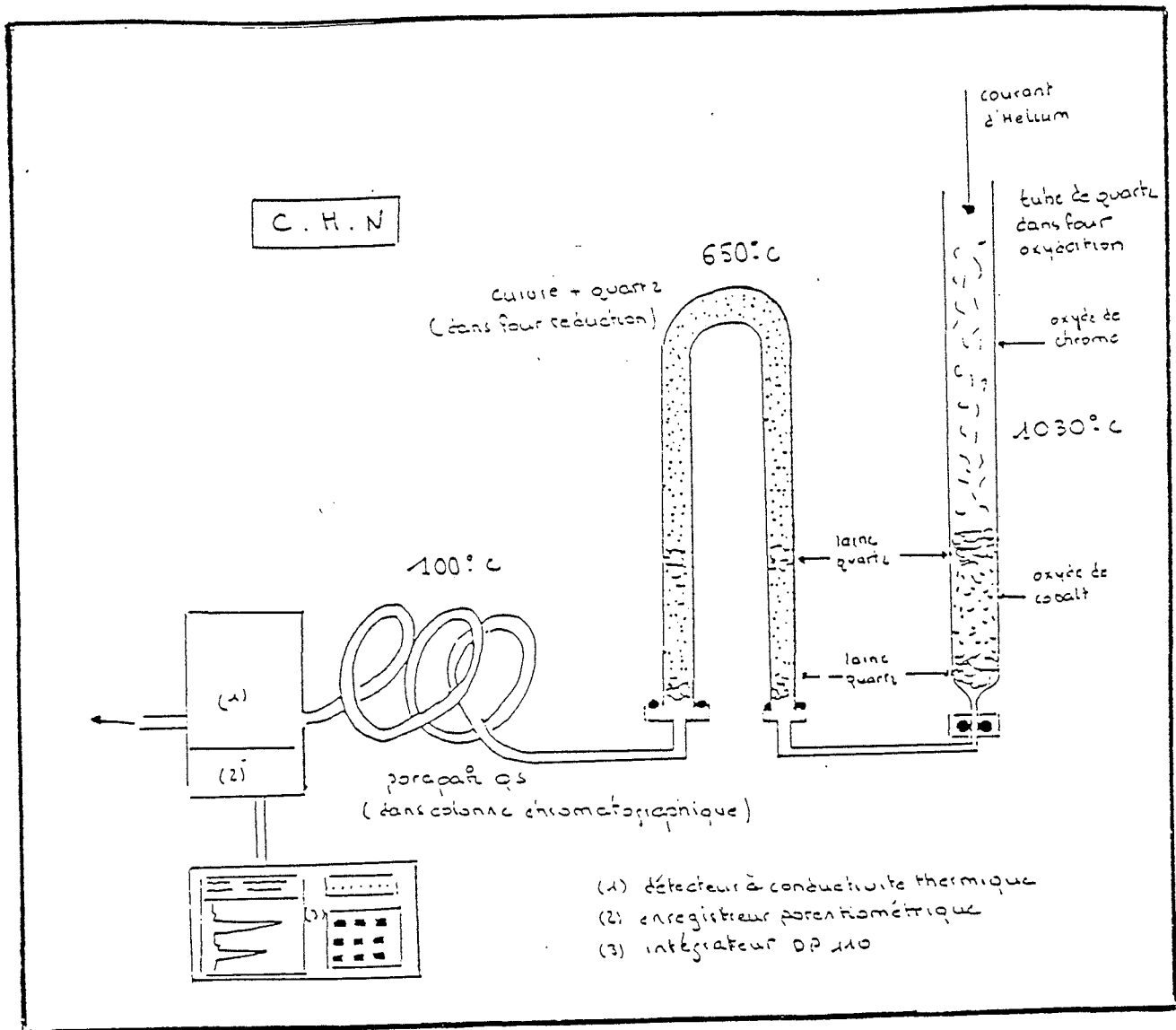
L'avantage de la méthode est d'utiliser une quantité d'échantillon très faible (<100 mg), d'avoir une haute précision due également à la précision de la balance utilisée (METTLER UM 3), une analyse rapide (inférieure à 10 minutes par échantillon)

Cette technique permet de mesurer le C et N totaux contenus dans les échantillons.

Nous avons utilisé la méthode de KRISTENSEN (1987) pour différencier le C minéral du C organique. Elle consiste à brûler pendant 2 heures l'échantillon à 450°C, température à laquelle tout le carbone organique est détruit. Par différence avec un échantillon non brûlé, on peut obtenir le pourcentage en carbone organique

$$\text{Corga} = \text{Ctot} - \text{Cminé}$$

FIGURE 3

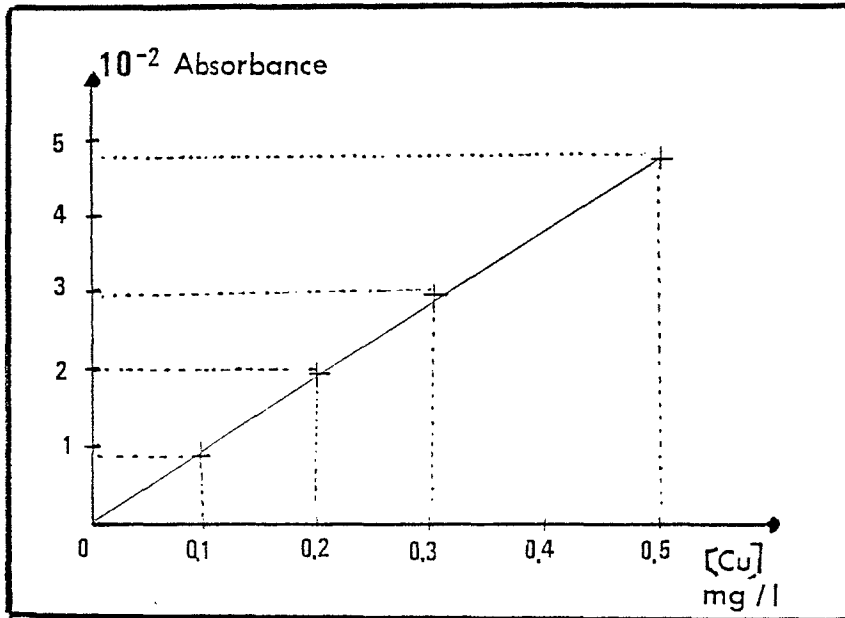


II. RESULTATS

1. II. Détermination des conditions optimales de mesure

Les résultats de la teneur en cuivre obtenus par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme sont donnés en ppm (μ g/g). Ils sont déterminés par un étalonnage utilisant la méthode des ajouts afin d'éliminer l'effet de matrice non négligeable. Certaines valeurs obtenues par l'étalonnage classique, plus élevées que celles issues de la technique des standards internes, peuvent s'expliquer par la présence de raies parasites d'autres métaux en solution, qui interfèrent avec la bande d'absorption du cuivre.

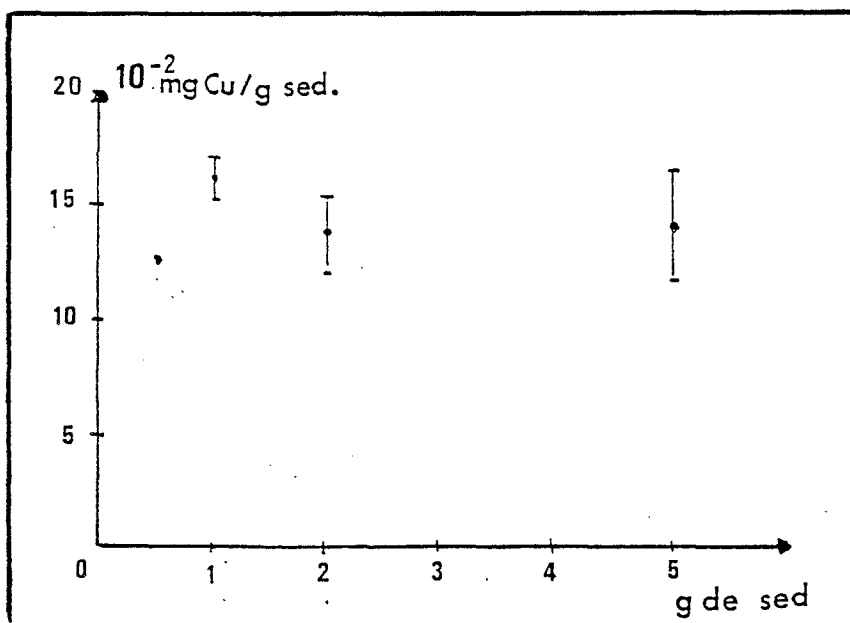
FIGURE 4 :Etalonnage classique



Les résultats des tests de reproductibilité sur les extractions et les mesures ont été réalisés sur l'échantillon de l'AVEN (station 17), et l'absorbance mesurée de $0,0106 \pm 0,0026$ U.A. La variabilité des résultats étant de $\pm 5\%$.

Les résultats des analyses de cuivre dans les sédiments ayant été lessivés dans les différentes conditions sont portés sur la figure 5.

FIGURE 5 :Quantité de cuivre restant par g de sédiment utilisé



Ils montrent que quelle que soit la masse de sédiment utilisée dans le lessivage, la quantité de cuivre restante est sensiblement identique.

Nous utiliserons pour des raisons de facilité de filtration 1,5 à 2 g de sédiment brut pour les autres analyses.

2.II.Paramètres physiques:

Les paramètres physiques étudiés sont la teneur en eau, la granulométrie, et la quantité de cuivre relargable (cf tableaux 1, 2, 3)

Afin de déterminer la quantité de cuivre relargable, des mesures ont été faites parallèlement sur des échantillons bruts et lessivés de sédiments. La quantité en cuivre varie pour des fractions brutes entre 7,7 et 49,6 ppm pour une valeur moyenne de 23,5 ppm. La valeur maximale correspond à la station 5 (Aber Benoît).

Dans le cas des fractions lessivées, la teneur moyenne en cuivre est de 18,2 ppm. La valeur maximale est observée pour la station 1 (Rivière de Morlaix): 29,2 ppm. (tab. 1 2)

Par différence entre la teneur en cuivre dans le sédiment brut et la teneur en cuivre dans le sédiment lessivé, nous pouvons déterminer la quantité de cuivre relargable pour chaque échantillon. Pour l'ensemble des stations, le pourcentage de cuivre relargable est 29,1% (valeurs extrêmes 0-54%). La valeur maximale est obtenue dans la station 5 (Aber Benoît) et la valeur minimale dans la station 17 (Aven).

Le second paramètre physique étudié est la granulométrie. Sur l'ensemble des stations la fraction inférieure à 63 μ m représente 55% de la masse totale du sédiment étudié (valeurs extrêmes: 26-89,1%), la valeur maximale étant observée dans la station 11 (Aulne).

3.III.Paramètres chimiques: TABLEAU 3

"Teneur en C et N organique "

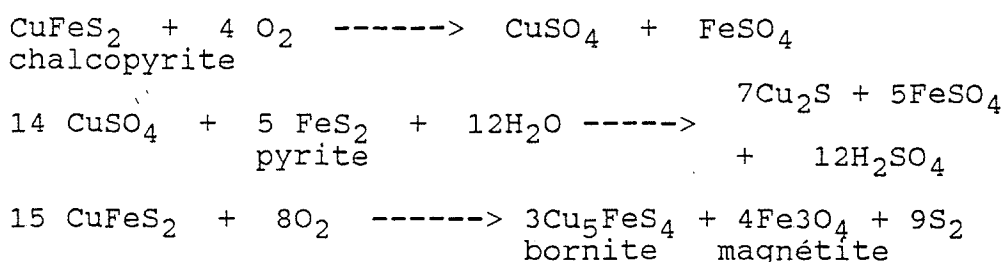
En première observation, on note l'homogénéité des échantillons. Nous constatons en effet que le taux en carbone total est quasiment identique à celui du taux de carbone organique et ceci pour l'ensemble des stations.

Ce taux de C organique dans les sédiments varie de 1,58 à 8,66 % (valeur moyenne : 3,78%). Les pourcentages les plus élevés sont obtenus dans les stations 6 7 et 11 (Aulne Aber Ildut).

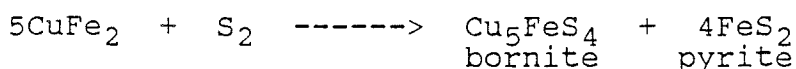
III. DISCUSSION.

A l'état naturel le cuivre existe sous forme de sulfite, sulfate, carbonates, de métal libre ou sous forme d'autres composés parmi lesquels la chalcopryrite (le plus abondant) dont la stabilité dépend de l'activité de l'oxygène et du soufre dans le milieu.

Selon l'activité de l'oxygène on a :



Selon l'activité du soufre :



Dans les sédiments l'abondance du cuivre est donc contrôlée par la nature des minéraux apportés à l'endroit du dépôt et l'effet des solutions interstitielles sur le sédiment. La teneur en cuivre d'origine terrigène vient s'ajouter la quantité de cuivre de nature anthropogénique.

1.III.Comparaison des teneurs en cuivre avec les données bibliographiques:

Les résultats obtenus lors des analyses du cuivre (moyenne 23,5 ppm, valeurs extrêmes : 7,7 - 49,6 ppm) peuvent être comparés avec ceux de J.A CAMPBELL AND D.H LORING qui ont trouvé des teneurs en cuivre de 20 ppm dans les régions côtières du Canada. Des teneurs identiques sont obtenus par LORING dans PIKERING (1982) dans le golf du St Laurent et PARKER (1982) dans la baie de Belfast. La valeur extrême relevée dans la station de l'Aber Benoît (49,6 ppm) est similaire à celle qu'ont donné M.S HAMOUDA ET J G WILSON (1989) dans un port de la côte lybienne. L'activité portuaire étant souvent source de pollution, on peut penser qu'il existe pour l'Aber Benoît une source de contamination en cuivre d'origine agricole, cette zone étant épargnée par les bateaux et les activités industrielles.

TABLEAU 4: Teneurs en cuivre obtenus par d'autres auteurs

LIEU DES PRELEVEMENTS	CONC. CU ppm
river severn (thorne 1978)	50 sites ind. 4
baie de belfasth (parker 1982)	20
bay de fundy (loring 1980)	19
wollongong (a.de forest 1978)	15
golf spencer (ward - young 1981)	10
baie de bourgneuf (amiard 1982)	5

Dans le tableau 4, on peut noter la faible valeur obtenue dans le cas de la baie de Bourgneuf (5 ppm). Cette zone est considérée comme une baie non polluée et peut être assimilée à la concentration obtenue pour la station de l'Aber Wrach où la concentration observée ne dépasse pas 8 ppm.

2.III. Corrélation entre le cuivre et la fraction fine du sédiment.

En 1967, DE GROOT a montré qu'il existe une forte corrélation entre le cuivre dans le sédiment et le pourcentage de matériel inférieur à $20 \mu\text{m}$, pour l'estuaire de River Ems. Plus tard, THORNE (1978) a publié les chiffres suivants et a montré qu'il existait une corrélation entre la teneur en cuivre et la fraction fine.

43 à $103 \mu\text{m}$	----->	27 ppm
20 à $42 \mu\text{m}$	----->	21 ppm
3,4 à $19 \mu\text{m}$	----->	45 ppm
< à $3,4 \mu\text{m}$	----->	61 ppm

Cette corrélation est confirmée par A DE FOREST et S.P MURPHY (1978) qui trouve entre le pourcentage de granulométrie fine ($<68 \mu\text{m}$) et les teneurs en cuivre, une relation linéaire $[\text{Cu}] = f(<68 \mu\text{m})$ avec un coefficient de corrélation de 0,5431

Dans le cas étudié, sur 19 échantillons considérés, le coefficient de corrélation obtenu est de 0,79 (fig.6)

Cette information suggère que le cuivre est associé directement avec les particules fines (vase, argile, détritiques organiques, petites particules colloïdales).

Cette association peut s'effectuer par précipitation, c'est à dire:

- par réduction du métal par la matière organique ou le mélange d'eau réductrice.

Cette association peut s'effectuer par précipitation, c'est à dire:

- par réduction du métal par la matière organique ou le mélange d'eau réductrice.

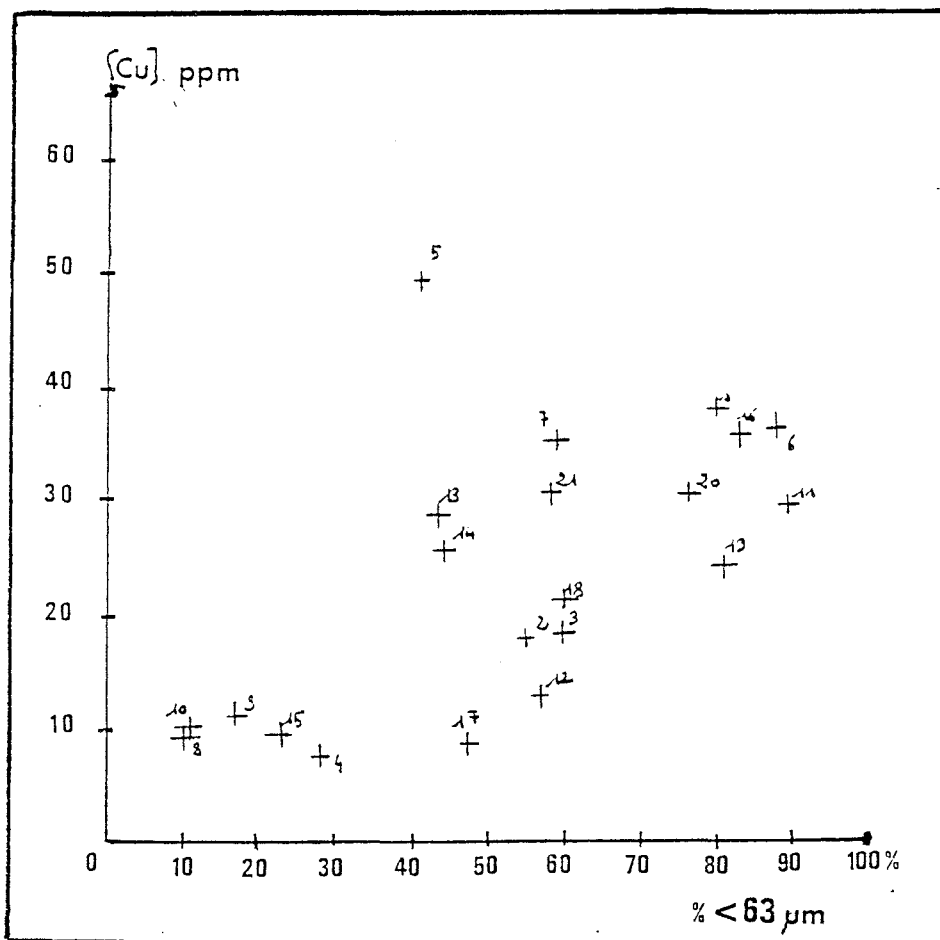
- par réduction de type sulfite: le CuS est alors produit par réduction des sulfates dans l'eau grâce à des bactéries sulfatoréductrices.

- par formation d'hydroxydes quand le PH augmente sous l'influence des carbonates ou des roches silicates

- par adsorption

(W.SALOMONS, V FORSTNER 1984)

FIGURE 6: Corrélation cuivre - granulométrie



3.III.Le cuivre et la matière organique:

Dans les sédiments, la matière organique est constituée de complexes, de polymères acides jaunes ou marrons connus sous le nom de substances humiques.

Ce matériel organique également soluble dans les eaux interstitielles peut être assimilé à un précurseur de la sédimentation et jouer un rôle important dans la géochimie des océans. (W.F PIKERING 1982)

1.3.III.Relation du cuivre et du carbone organique:

Des concentrations en cuivre total et en C organique, nous pouvons tracer $[Cu] = f(\%Corga)$ (figure 7) et le rapport $[Cu]/\%Corga$ (figure 8)

FIGURE 7:Corrélation cuivre - matière organique

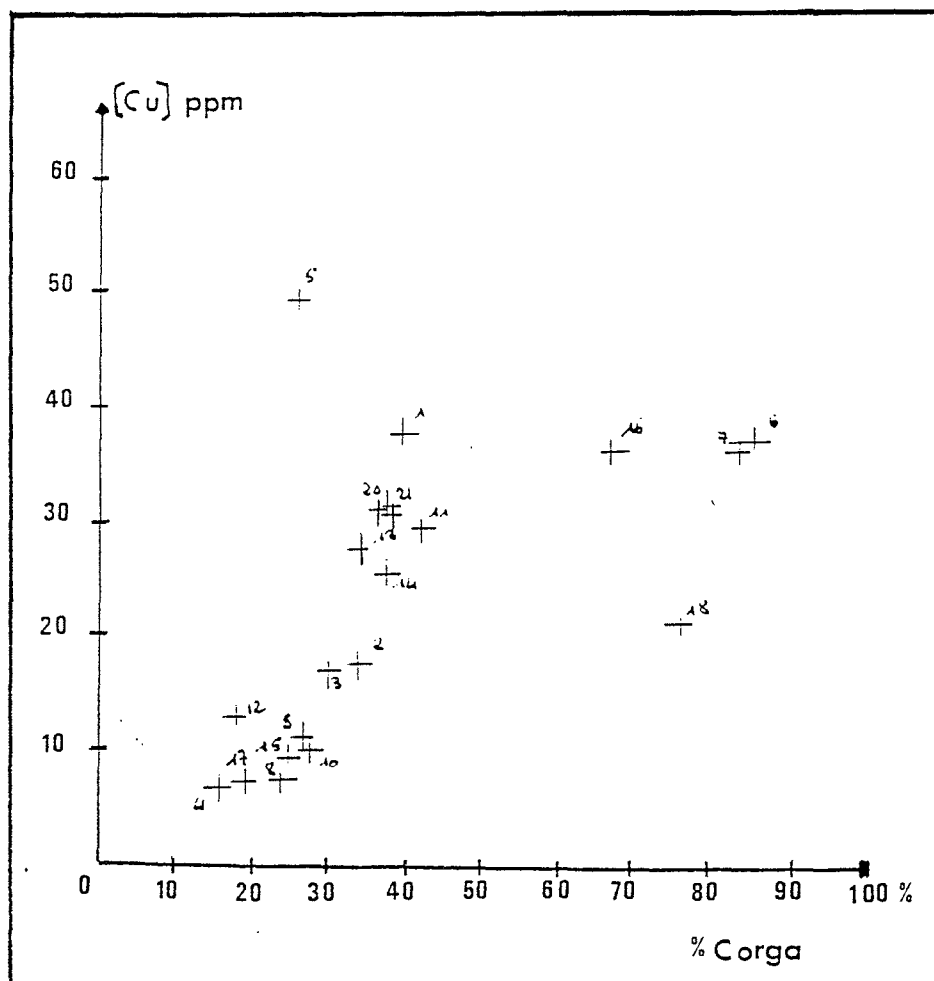
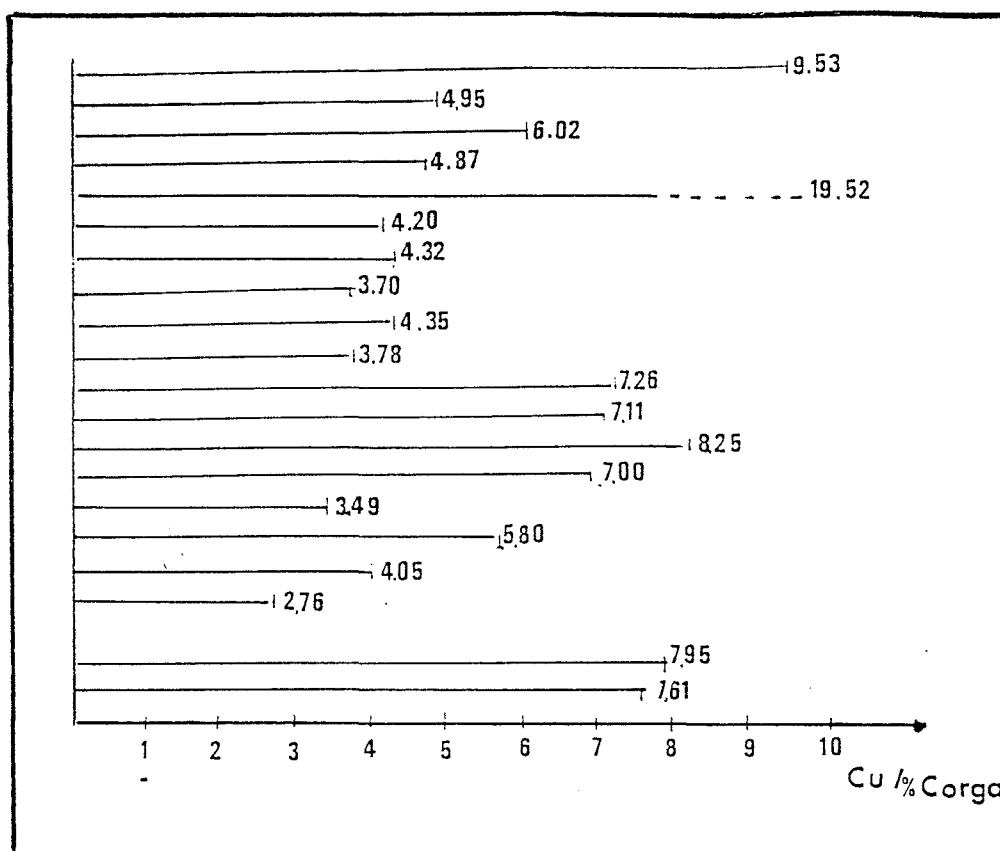


FIGURE 8 : Etude du rapport [Cu]/%Corga



Au vu des résultats et des variations importantes observées sur la figure 8, on peut ressortir deux groupes de valeurs dont on fixe arbitrairement la limite du rapport [Cu]/%Corga à 5. Les valeurs moyennes sont respectivement $4,0 \pm 0,6$ et $7,4 \pm 1,1$.

Les résultats relatifs à nos prélèvements se situent pour le premier groupe à proximité de ceux de WARD et YOUNG (1981) qui ont été obtenus dans une région non contaminée par des apports exogènes et dans des conditions similaires aux nôtres. En effet, à partir de leur résultat, on obtient un rapport [Cu]/%Corga de $3,2 \pm 0,3$, ce qui signifie que dans l'ensemble de ces stations, le cuivre n'est pas considéré comme contaminant.

A partir de la valeur obtenue pour le second groupe, de chacun des rapports [Cu]/%Corga calculés et des variations importantes entre ces valeurs, il est probable qu'il y ait contamination par le cuivre dans certains sites observés. En effet, selon PARKER (1982), plus la quantité de cuivre est élevée, plus la phase organique est importante, et tous deux peuvent être le reflet des activités économiques. Nous tenterons dans le paragraphe 4.III d'en déterminer les conséquences.

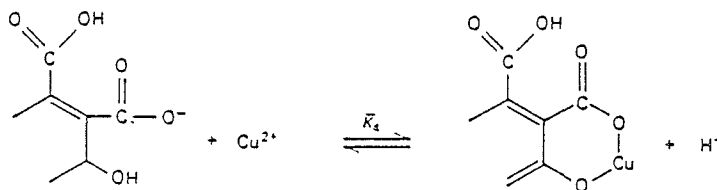
D'autres auteurs ont exprimés leurs résultats sous la forme "cuivre associé - Corganique". Dans notre étude ce pourcentage d'association est de 63% (valeurs extrêmes $0,37g\ Cu/g\ C - 1,95g\ Cu/g\ C$) et correspond à des valeurs

plus élevées que celles de BATLEY ET FLORENCE en 1976 (0 à 40%) mais moins importantes que celles de R ROSENTAL, G.A EAGLE et M.J ORREN en 1986 (80%)

De plus les teneurs en Corga dans les sédiments étudiés présentent une relative homogénéité si on se réfère aux résultats de PARKER (1982) lors d'une étude effectuée dans la baie de Belfast (moyenne: 1,7 - val. extrêmes: 0,13-11,96. Nos résultats peuvent s'expliquer par le choix de la période des prélèvements. En effet l'hiver est la saison de minéralisation maximum du matériel organique et les valeurs enregistrées ne représente que le "bruit de fond".

2.3.III. Fixation du cuivre par les substances humiques

On explique le passage du cuivre en solution par sa complexation avec les carbonates, les cyanures, les acides aminés, les polypeptides et les substances humiques (ou flavics dont la composition est similaire, mais le poids moléculaire différent). Ces derniers sont constitués d'acides polymériques faibles et ont généralement 3 types de groupements fonctionnels:



- un groupement phénol
- deux groupements carboxyliques: l'un est en ortho du groupement phénol et est ionisé à 80% et l'autre en méta ionisé à 40%. (W SALOMONS, V FORSTNER 1984)

Les structures contiennent également des soufres et de l'azote et sont souvent des chaînes aliphatiques ou des hétérocycles

La complexité des associations du cuivre est probablement responsable de l'hétérogénéité des résultats obtenus, et il n'a pas été possible d'établir une relation entre le pourcentage de cuivre relargué et les paramètres physicochimiques mesurés.

4.III. Tentative de corrélation du cuivre avec une activité agricole

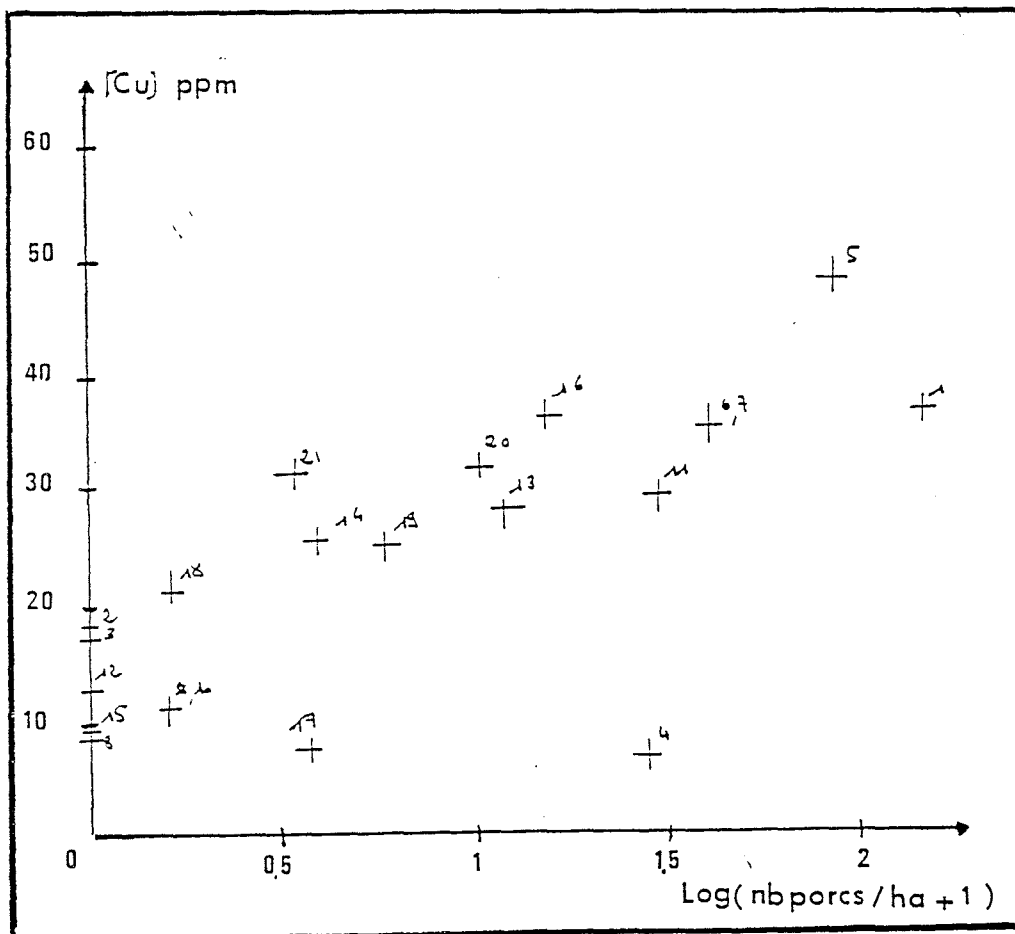
Le développement de l'industrie, de l'agriculture et de l'élevage le long des côtes et des rivières a entraîné des rejets qui s'étendent souvent loin en mer. Ce sont les eaux de ruissellement qui favorisent la dispersion des produits et leur aboutissement au réceptacle général qu'est le milieu marin

Dans la perspective de dégager une corrélation éventuelle entre la teneur en cuivre et l'élevage porcin rappelons que les prélèvements effectués ont été choisis de telle sorte que le métal à analyser ne provienne pas d'une activité industrielle ou portuaire, mais soit uniquement d'origine agricole.

Afin de voir s'il existe une corrélation entre le cuivre et le nombre de porcs (sauf petits en lactation) par ha cultivé on trace la courbe

$$[Cu] = f \text{ Log (nb porcs/ha + 1)}$$

FIGURE 9



*Remarque

Il n'a pas été observé de véritable corrélation entre la quantité de cuivre à l'aval des cours d'eau et le nombre de porcs répertoriés sur la totalité du bassin versant. En effet le cuivre est complexé par les substances humiques du sol jusqu'à ce qu'il y ait saturation. Lors de fortes pluies, il y a lessivage des sols et le métal ne passe que progressivement dans les cours d'eau (et les nappes phréatiques) où il est piégé par les sédiments.

Les données de recensement agricoles en 1988 sont issues du "ministère Agriculture Forêt, 1989-Recensement agricole 1988". Pour le Morbihan, seuls les principaux résultats communaux sont présentés. AGRESTE, 1989 TABLEAU 5

Les valeurs pour lesquelles la teneur en cuivre est faible par rapport au nombre de porcs par ha s'expliquent par un pourcentage de fraction fine peu élevée ce qui est néfaste à une bonne complexation du métal (station 4,15,17). Les valeurs anormalement élevées pour les stations 2 et 3 peuvent résulter de la situation géographique en aval de Morlaix (activités industrielles et portuaires)

En ne tenant pas compte de la station 4 (Aber Wrach) qui semble présenter un cas particulier on obtient un coefficient de corrélation de 0,802 pour 18 couples de valeurs. D'après la disposition des points, un autre type de corrélation peut être envisagé. Les résultats obtenus semblent présenter une corrélation semi-logarithmique du type

$$[\text{Cu}] = f(\text{Log}(\text{porcs/ha} + 1))$$

avec un coefficient de corrélation de 0,874 pour 17 valeurs

CONCLUSION

Cette étude a permis par un dosage dans le sédiment estuarien de confirmer la corrélation qui existe entre la teneur en cuivre et le pourcentage de la fraction fine ($r=0,79$), ainsi que celle pouvant exister entre la teneur en cuivre et le pourcentage de Corganique. (BATLEY et FLORENCE); (A. DE FOREST, S.P MURPHY ET R.W PETTIS). De plus elle laisse entrevoir une possible relation entre l'élevage porcin et la concentration en métal et souligne par conséquent les risques de contamination agricoles par le cuivre. Ce travail montre en effet que pour une teneur en cuivre de 49,6 ppm (maximum observé) le nombre de porcs par ha s'élève à 7,21 alors que dans une région où l'on a un rapport de 0,29 la teneur en cuivre est de 10,7 ppm. Il faut rappeler que l'action biologique du cuivre dans l'environnement est déterminée par sa forme physicochimique. Ainsi CuCO_3 n'est pas toxique (ANDREW ET AL 1977) alors que $\text{Cu}(\text{OH})^+$, représente 60 à 70 % de la toxicité du cuivre. Quant à l'ion Cu^{2+} , très mobile, il diminue la charge négative à la surface des organismes et altère les systèmes de transport à travers les membranes (SUNDA ET GILLESPPSIE 1979)

De ce fait, les formes chimiques, la mobilité et la disponibilité du cuivre dans la chaîne alimentaire jouent un rôle essentiel dans la compréhension des problèmes affectant les cultures, la faune et la flore marine ainsi que la santé de l'homme. Ce cuivre peut être d'origine agricole avec les déjections animales et les fongicides mais peut être également issu d'apports industriels et domestiques. Actuellement, le sol s'enrichit de 0,6 kg/ha/an pour un épandage de 80 m³ de lisier /ha/an (CLUSEAU)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMIARD J.C;AMIARD-TRIQUET C ET METAYER C 1982.
"Distribution de quelques métaux chez les organismes vivants de l'estuaire de la Loire et des zones côtières adjacentes".Bull.Soc.Ouest France nouvelle série Tome 4 (4)

BATLEY GE;S.P MURPHY ET R.W PETTIS 1978
"Determination of the chemical forms of dissolved cadmium lead copper in seawater".Aust.March.Freshwater Res.29,777-85

CAMPBELL J.A ET LORING D.H 1980
"Baseline levels of heavy metals in the waters and sediments of Baffin Bay".Marine Pollution Bulletin vol 11,257-61

CHARLOU J.C;JOANNY M 1983
"Dosage du mercure et d'autres métaux dans les sédiments marins par absorption atomique ".Manuel des analyses chimiques en milieu marin Aminot et Chaussepied - CNEOX ed. 285-95

COOPERATIVE RESEARCH REPORT 1989
"Report of the ices advisory committee on marine pollution"International council for the exploration of the sea n 167

COX D.P 1979
"The distribution of copper in common rocks and ore deposits"19-42 In the copper environment,Part 1 = Ecological cycling NRIAGU J.O ed

DE GROOT A.J 1966
"Mobility of trace elements in delta" International Society of soil Science,267-79 In the copper Environment,Part 1= ecological cycling NRIAGU J.O ed

DEGENS ET MOPPER 1976
"Factors controlling the distribution and early diagenesis of organic material in marine sediment".Chem ocean vol6

DE FOREST A;SP MURPHY AND PETTIS R.W 1978
"Heavy metals in sediments from the central New South Wales coastal region".Aust.March.Freshwater Res.29,777-785

FLORENCE T.M AND BATLEY G.E 1977
"Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters with special reference to copper lead cadmium and zinc".Talanta vol 24 151-58 Pergamon press

GNASSIA-BARELLI;ROMEO M;LAUMOND F 1978
"Experimental studies on the relationship between natural copper complexes and their toxicity to phytoplankton".Marine Biology 47,15-19

HAMOUDA M.S;WILSON J.G 1989
"Levels of heavy metals along the Lybian coastline".Mar.Pollution Bull vol20 NO 12 621-24

KRISTENSEN E;FREDE;ANDERSON 1987
"Determination of organic carbon in marine sediment-A comparaison of two C.H.N Analyseur" methods".Exp Mar;Bio.Ecol vol109,15-23

MINISTRE AGRICULTURE FORET 1989
"Recencement agricole 1988".Résultats communeaux du Finitère,du Morbihan AGRESTE 1989

NIELSEN S;LAURSEN H.B 1976
"Effet of CuSO4 on the photosynthetic rate of phytoplankton in four Danish lakes" 239-242

PARKER J.G 1982
"Structure and chemistry of sediments in Belfast Bough;A semi enclosed marine bay".Estuarine coastal and shelfscience vol 15 373-84

PIKERING W.F 1982
"Copper retention by soil sediment component".217-53
(In copper in the environment Part 1 = ecological cycling NRIAGU ed

RISO R 1984
"Etude du comportement du cuivre du plomb du cadmium et du nickel dans 2 écosystèmes cotiers".these 3 cycle UBO no8

ROSENTAL;EAGLE GA ;ORREN M.J 1986
"Trace metal distribution in different chemical fraactions of Nearshore Marine Sediments".Estuarine coastal and shelfscience vol 22,303-324

SALOMONS W;FORSTNER V 1984
"Metals in the hydrocycle".SALOMONS AND FORSTNER ed 349 p

SUNDA W.G.ET GILLESPIE P.A 1979
"The reponse of a marine bacterium to cupric ion and its use to estimate cupric ion activity in sea water".J.Mar.Res.(4)761-77

THORNE (1978)
"Metal speciation in Severn estuary sediment"-Ph d thesis university of bristol in copper in the environment NRIAGU J.O ed

WALSH A 1955
"spectrochimie acta , 7 ,108 dans these RISO R

WARD AND YOUNG 1981

"Trace metal contamination of Shallow Marine
Sediments near a lead smelter, Spencer" Gulf South
Australia. Aust. J. Mar. Freshwater Res. vol 32 45-56

SEDIMENT BRUT
tableau 1

station	masse du sediment	abs.sans ajout	conc.Cu mg/l	conc.Cu p.p.m	abs. ajout 10 μ g	Ka	conc.Cu p.p.m	abs. ajout 5 μ g	Kb	conc.Cu p.p.m	[Cu]moy p.p.m
1	1.0248	0.0260	0.2850	27.7	0.0530	0.0663	38.8	0.0410	0.0725	35.6	37.2
2	1.0202	0.0195	0.2150	21.1	0.0620	0.1062	17.9	0.0410	0.1070	17.8	17.8
3	1.0017	0.0165	0.1800	17.9	0.0460	0.0738	22.3	0.0405	0.1200	13.7	18.0
4	1.0184	0.0115	0.1200	11.8	0.0720	0.1512	7.5	0.0395	0.1400	8.0	7.7
5	0.9908	0.0255	0.2800	48.2	0.0460	0.0512	50.2	0.0360	0.0525	49.0	49.6
6	0.4180	0.0270	0.3000	32.6	0.0600	0.0820	35.9	0.0430	0.0800	36.8	36.4
7	1.0840	0.0285	0.3150	31.3	0.0620	0.0838	33.9	0.0440	0.0710	36.8	35.4
8	1.0055	0.0405	0.1150	10.4	0.0550	0.1113	9.3	0.0330	0.1125	8.8	9.0
9	1.0769	0.0125	0.1350	12.5	0.0550	0.1063	10.9	0.0330	0.1025	11.3	11.1
10	1.0216	0.0135	0.1500	14.7	0.0645	0.1275	10.4	0.0395	0.1300	10.2	10.3
11	1.0112	0.0305	0.3350	33.1	0.0695	0.0475	30.9	0.0515	0.1050	28.7	29.8
12	1.0107	0.0150	0.1650	16.3	0.0610	0.1150	12.4	0.0385	0.1170	12.7	12.8
13	0.4980	0.0305	0.3350	33.6	0.0740	0.1087	27.1	0.0515	0.1050	25.0	28.0
14	0.7474	0.0195	0.2150	28.8	0.0580	0.0963	27.1	0.0400	0.1025	25.4	26.2
15	1.6390	0.0110	0.1200	11.5	0.0570	0.1150	9.2	0.0330	0.1100	9.6	9.4
16	0.7860	0.0230	0.2550	32.4	0.0540	0.0775	37.7	0.0395	0.0825	35.8	36.6
17	0.4009	0.0110	0.1150	12.7	0.0690	0.1450	8.4	0.0405	0.1475	8.3	8.4
18	0.8241	0.0235	0.2600	31.5	0.0780	0.1362	20.4	0.0500	0.1325	21.5	20.9
19	0.8457	0.0240	0.2650	31.2	0.0720	0.1200	23.5	0.0400	0.1100	25.7	24.6
20	1.0083	0.0225	0.2500	24.8	0.0580	0.0880	35.1	0.0400	0.0875	25.5	30.3
21	0.5961	0.0185	0.2050	34.4	0.1700	0.1288	24.1	0.0345	0.0850	36.6	30.3

SEDIMENT LESSIVE
tableau 2

station	masse du sediment	solub. g/sed	abs.sans ajout	conc.Cu mg/l	conc.Cu p.p.m	abs. ajout 10 µg	Ka	conc.Cu p.p.m	abs. ajout 5 µg	Kb	conc.Cu p.p.m	[Cu]moy p.p.m
1	1.3991	0.0904	0.0120	0.135	28.2	0.040	0.0700	35.8	0.034	0.1100	22.7	29.2
2	1.5815	0.0640	0.0100	0.110	17.4	0.046	0.0900	16.6	0.034	0.1175	13.5	15.5
3	1.7562	0.0436	0.0105	0.135	19.4	0.053	0.1063	14.2	0.037	0.1325	11.4	12.8
4	1.7543	0.0525	0.0085	0.095	12.6	0.050	0.1088	10.4	0.033	0.1200	9.4	9.9
5	1.5811	0.1413	0.0150	0.165	37.4	0.059	0.1100	22.7	0.037	0.1100	22.7	22.7
6	1.5973	0.0000	0.0075	0.075	24.0	0.038	0.0762	31.5	0.023	0.0775	31.0	31.2
7	1.6254	0.0000	0.0100	0.095	28.5	0.051	0.1025	25.2	0.033	0.1175	22.0	23.6
8	1.5102	0.0801	0.0065	0.070	10.5	0.053	0.1237	8.4	0.031	0.1225	7.9	8.1
9	1.7506	0.0535	0.0065	0.070	10.5	0.054	0.1562	9.0	0.030	0.1175	9.1	9.0
10	1.5218	0.0102	0.0055	0.060	11.5	0.052	0.1750	9.2	0.030	0.1225	8.8	9.0
11	2.0892	0.0801	0.0145	0.160	35.1	0.064	0.1237	25.7	0.039	0.1225	25.9	25.8
12	1.5084	0.0535	0.0105	0.115	15.1	0.073	0.1562	10.1	0.036	0.1300	12.1	11.1
13	1.7707	0.0102	0.0060	0.065	30.6	0.076	0.1750	21.3	0.038	0.1575	23.7	22.5
14	1.6480	0.0346	0.0150	0.120	20.1	0.057	0.1150	16.0	0.035	0.1225	15.0	15.5
15	1.8227	0.1158	0.0085	0.095	12.4	0.058	0.1238	9.0	0.033	0.1225	9.0	9.0
16	2.4578	0.2833	0.0095	0.105	26.9	0.069	0.1487	16.0	0.038	0.1450	18.5	18.2
17	1.3483	0.2824	0.0110	0.120	8.9	***	***	***	***	***	***	***
18	1.8367	0.1954	0.0065	0.070	27.5	0.055	0.1213	21.0	0.031	0.1250	20.4	20.7
19	1.5224	0.0314	0.0095	0.105	29.8	0.052	0.1062	25.4	0.032	0.1150	24.4	24.4
20	1.8301	0.2057	0.0135	0.150	26.1	0.064	0.1263	18.6	0.039	0.1275	18.5	18.5
21	1.8227	0.0610	0.0165	0.180	37.2	0.066	0.1238	27.5	0.040	0.1200	28.0	28.0

RECAPITULATIF DES VALEURS
tableau 3

brut lessive

station	[Cu]moy p.p.m	[Cu]moy p.p.m	% relargue	% <63 μ m	% eau	% Ctot	% Corga	% Ntot	[Cu]ppm %Corga
1	37.2	19.7	19.7	84.0	58.8	3.96	3.90	0.37	9.53
2	17.8	12.9	12.9	55.0	55.8	3.22	3.13	0.29	4.95
3	18.0	28.0	28.0	60.0	55.3	3.08	2.99	0.22	6.02
4	7.7	9.9	!	29.0	47.6	1.62	1.58	0.13	4.87
5	49.6	22.7	54.0	40.0	51.6	3.66	2.54	0.25	19.52
6	36.4	31.2	14.2	87.0	80.4	8.73	8.66	0.82	4.20
7	35.4	23.6	33.6	60.0	74.2	7.26	8.18	0.76	4.32
8	9.0	8.1	10.0	38.8	39.5	4.26	2.43	0.25	3.70
9	11.1	9.0	18.9	26.6	54.3	5.67	2.55	0.23	4.35
10	10.3	9.0	12.6	47.0	64.8	3.11	2.72	0.20	3.78
11	29.8	25.8	13.4	89.1	74.8	4.16	4.10	0.42	7.26
12	12.8	11.1	13.3	57.4	51.2	1.87	1.80	0.14	7.11
13	28.0	22.5	19.6	42.8	65.4	3.48	3.39	0.34	8.25
14	26.2	15.5	40.8	43.0	57.0	5.94	3.74	0.36	7.00
15	9.4	9.0	4.0	26.0	47.8	5.02	2.69	0.32	3.49
16	36.6	18.2	50.2	82.0	81.0	6.99	6.80	0.67	5.80
17	8.4	***	***	49.0	68.6	2.12	2.07	0.19	4.05
18	20.9	20.7	15.8	59.0	79.8	7.87	7.57	0.73	2.76
19	24.6	24.4	0.0	80.6	80.8	***	***	***	***
20	30.3	20.7	38.9	76.0	59.4	4.04	3.81	0.30	7.95
21	30.3	28.0	7.5	58.0	64.4	4.04	3.98	0.35	7.61

RELATION CIUVRE -PORCS
tableau 5

brut X

station	nb.porcs sur le bassin versant	surface en ha	nb porcs sursurface canton	en ha	[Cu] p.p.m	nb.porcs par ha	LOG X
1			17860	2391	37.2	7.50	2.14
2	37142	173600	0	1107	17.8	0.00	0.00
3			0	1107	18.0	0.00	0.00
4	69213	6200	8102	2539	7.7	3.20	1.44
5	133675	27400	12493	2171	49.6	5.70	1.90
6-7	60947	8900	4307	1073	35.9	4.00	1.60
8	110865	49100	0	443	9.0	0.00	0.00
9-10			183	738	10.7	0.20	0.18
11			5545	1671	29.8	3.30	1.46
12	350000	136200	0	392	12.8	0.00	0.00
13			4546	2389	28.0	1.90	1.06
14	38712	8900	690	728	26.2	0.90	0.60
15			0	77	9.4	0.00	0.00
16	30147	18400	739	928	36.6	2.30	1.19
17			7490	3231	8.4	0.80	0.59
18	87217	22400	1169	2503	20.9	0.50	0.41
19			1869	1767	24.6	1.10	0.74
20	500000	195100	3563	1961	30.3	1.80	1.03
21			0	395	30.3	0.70	0.53