

Titre du projet :

Tracisomer :

Traçage isotopique des sources anthropiques et naturelles du **mercure** dans un système anthropisé de haute altitude (Milluni - Katari – lac Titicaca, Bolivie)

Volet : Recherche

*Porteur du projet : **Stéphane Guédron***

Laboratoires OSUG impliqués : ISTerre/IRD, LTHE/IRD (IGE), EDYTEM, IPREM

Laboratoires du Sud impliqués : IIQ, LCA (UMSA – La Paz, Bolivie)

Bilan du projet Tracisomer pour la période 2015-2016

Au cours des années 2015 et 2016, un échantillonnage des rivières, eaux de nappes et des retombées atmosphériques a été effectué le continuum Milluni - Katari – Cohana. Ce continuum présente la particularité de combiner un ensemble d'activités anthropiques (minières, urbaines et agricoles) ponctuelles, bien localisées et intenses sur une surface relativement restreinte. En parallèle, des carottes de sédiments ont été prélevées dans la baie de Cohana afin de reconstituer les flux de contaminants vers ce compartiment réceptacle et d'en prélever les eaux interstitielles. Des analyses isotopiques du mercure (Hg) sont en cours afin de déterminer la signature de ces compartiments.

Le suivi des retombées atmosphériques et des crues (via les réseaux installés par C. Duwig et G. Uzu au sein des projets Katari et Aérobol) a permis d'obtenir des séries temporelles de retombées atmosphériques en 7 points de ce continuum ainsi que des suivis de crues pour les saisons des pluies 2015 et 2016 permettant d'évaluer les flux de mercure (Hg) et monométhylmercure (MMHg) issus des différents sites du continuum. Les résultats montrent une forte contribution du recyclage atmosphérique du Hg provenant de la partie urbaine (El Alto) du continuum et notamment de la cimenterie de Viacha (THg_{UNF} : $13.1 \pm 10.7 \text{ ng L}^{-1}$, $N = 14$) où les concentrations en Hg total dans les dépôts atmosphériques sont au moins deux fois supérieures à celles du site control situé en aval sur les berges du lac Titicaca (i.e., Huatajata ; THg_{UNF} : $6.0 \pm 2.9 \text{ ng L}^{-1}$, $N = 16$). La contribution atmosphérique des dépôts de MMHg s'avère importante tant sur le site control localisé à proximité du lac Titicaca (i.e., Huatajata ; MMHg_{F} : $0.061 \pm 0.051 \text{ ng L}^{-1}$, $N = 16$) que sur les sites urbains (i.e., 6 site sur El Alto ; MMHg_{F} : $0.057 \pm 0.104 \text{ ng L}^{-1}$, $N = 84$). Ces concentrations sont généralement supérieures à celles mesurées dans le lac ouvert (MMHg_{F} : $0.035 \pm 0.044 \text{ ng L}^{-1}$, $N = 26$) suggérant une contribution significative du compartiment atmosphérique vers le lac en saison des pluies. L'origine de ce MMHg est associé à 3 processus potentiels ; (i) la photo-alkylation du Hg dans les eaux atmosphériques issues du bassin amazonien, (ii) sa formation dans les nuages et brumes de lac et/ou (iii) issu de la dégradation du diméthylHg dégazé du lac.

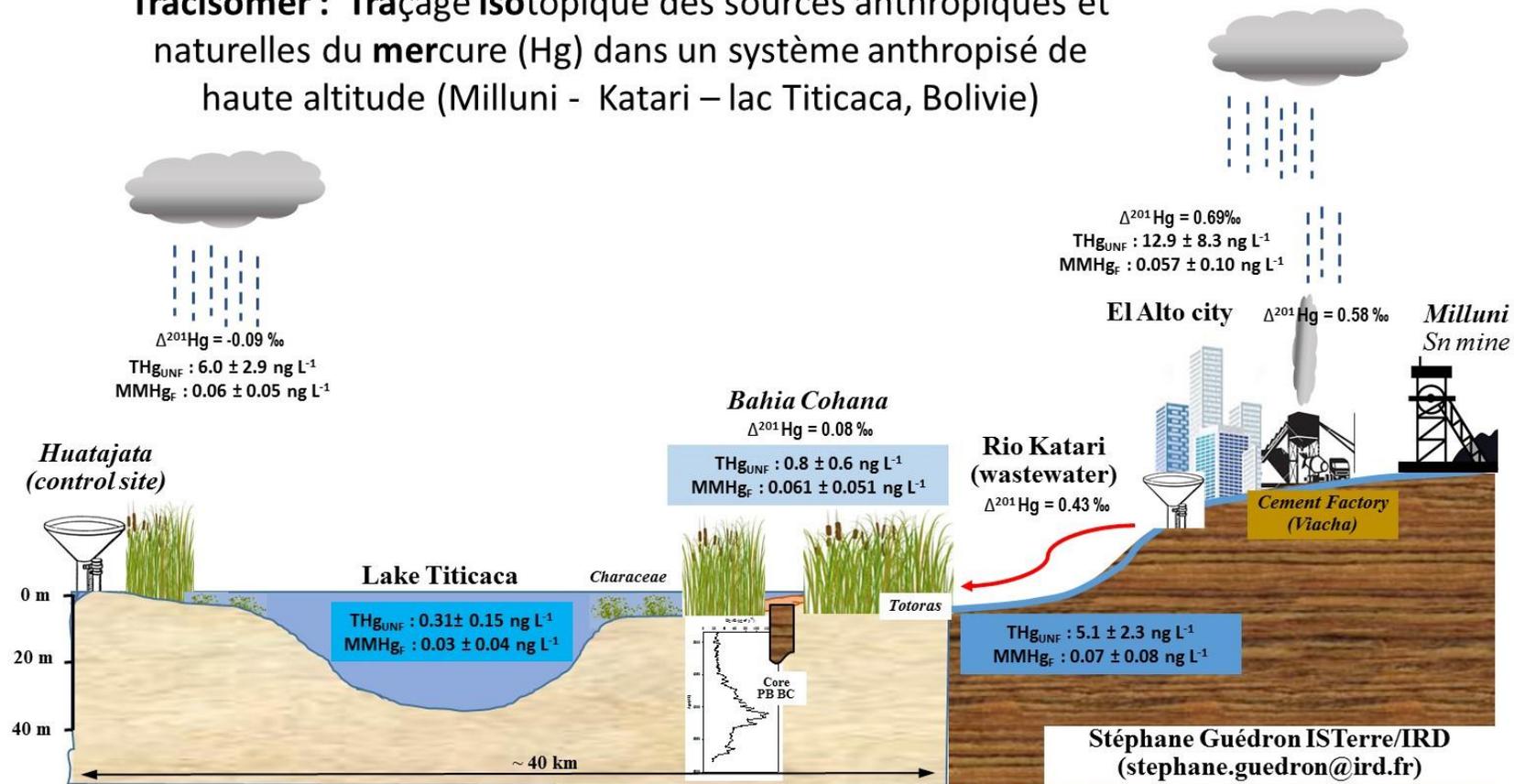
Les suivis de crues du Rio Katari (saison des pluies) et le monitoring spatialisé du réseau hydrographique (saison sèche et humide) confirment les observations du suivi des retombées atmosphériques et mettent en évidence une forte contribution des émissions urbaines d'El Alto vers le Rio Katari (THg_{UNF} : $4.1 \pm 2.7 \text{ ng L}^{-1}$ et MMHg_{F} : $0.07 \pm 0.08 \text{ ng L}^{-1}$, $N = 38$) avec notamment des hotspots localisés en aval de la station d'épuration de Puchokollo (e.g., THg_{UNF} : 41.5 ng L^{-1}) illustrant son inefficacité. En comparaison, la zone minière amont dont l'eau est tamponnée en aval du site par ajout de chaux (Milluni ; THg_{F} : $0.7 \pm 0.8 \text{ ng L}^{-1}$ et MMHg_{F} : $0.03 \pm 0.02 \text{ ng L}^{-1}$) et les eaux diluées du Katari aval (THg_{F} : $0.66 \pm 0.25 \text{ ng L}^{-1}$ et MMHg_{F} : $0.05 \pm 0.02 \text{ ng L}^{-1}$) présentent des niveaux de contamination relativement bas.

En aval, dans la baie de Cohana (lac Titicaca) qui reçoit les eaux usées du Katari les concentrations en MMHg augmentent significativement (MMHg_{F} : $0.26 \pm 0.19 \text{ ng L}^{-1}$) en raison de conditions plus réductrices, de stagnation des eaux et de la présence de ligands soufrés (thiols et polysulfures) plus abondants dans les eaux alcalines du lac. La distribution en haute résolution (0.5 à 1cm) du Hg dans une carotte de sédiment de la Baie de Cohana datée (^{210}Pb et ^{137}Cs) a permis la reconstitution des flux de Hg sur les 150 dernières années mettant en évidence des flux de Hg moins importants sur la période industrielle récente (1950 – 2015 : $\text{Hg AR} = 25 \pm 4 \mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) que sur la période de la révolution industrielle (fin de l'époque coloniale) où les flux dépassent $120 \mu\text{g m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ en 1890.

Une sélection de ces échantillons (eaux et sédiments) est actuellement en cours d'analyse en CVG--DGA-MC-ICPMS chez nos partenaires de l'IPREM/LCABIE (Univ de Pau/CNRS) pour caractériser la signature isotopique du Hg des différents contributeurs du continuum afin d'en tracer les sources et contributions respectives (MIF, $\Delta^{201}\text{Hg}$) mais également le fractionnement isotopique lié au changement de conditions géochimiques le long du continuum (MDF, $\delta^{202}\text{Hg}$). Les premiers résultats (Cf Figure de synthèse) montrent une signature contrastée du $\Delta^{201}\text{Hg}$ entre les différents compartiments avec des signatures du MIF moins négatives pour les pluies (attestant de processus de photo-réduction) collectées dans les parties urbaines (e.g., El Alto & cimenterie de Viacha) et le rio Katari que pour la zone lacustre (i.e., Huatajata). Les valeurs de $\Delta^{201}\text{Hg}$ intermédiaires rencontrées dans la Baie de Cohana attestent du mélange et de la dilution des sources amont à l'entrée du lac.

Illustration

Tracisomer : Traçage isotopique des sources anthropiques et naturelles du mercure (Hg) dans un système anthropisé de haute altitude (Milluni - Katari – lac Titicaca, Bolivie)



Production scientifique

Articles scientifiques

- Archundia D., Duwig C., Spadini L., Uzu G., Guédron S., Morel M.C., Cortez R., Ramos O., Chincheros J., and Martins J.M.F., 2016. How uncontrolled urban expansion increases the contamination of the Titicaca lake basin (El Alto - La Paz, Bolivia). *Water, Air, & Soil Pollution*, in press: DOI: 10.1007/s11270-016-3217-0.
- Bérail, S., Cavalheiro, J., Tessier, E., Barre, J. P. G., Zayas, Z. P., Donard, O. F. X., and Amouroux, D. (2016). Determination of total Hg isotopic composition at ultra-trace level by on line Cold Vapor Generation and Dual Gold-Amalgamation coupled to MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.

Article soumis

- S. Guédron, D. Point, D. Acha, S. Bouchet, A. Baya, Molina C., E. Tessier, M. Monperrus, M. Flores, P. Fernandez Saavedra, M.E. Espinoza, C. Heredia, F. Rocha, A. Groleau, E. Amice, J. Yupanqui, L. Alanoca, C. Duwig, G. Uzu, X. Lazzaro, Bertrand A., Bertrand S. , Barbaud C., Gibon F.M. , Ibanez C., Zepita C., L. Chauvaud and D. Amouroux. Mercury contamination level and speciation inventory in the hydrosystem of Lake Titicaca: current status and future trends. *Environmental Pollution* – submitted

Article en préparation

- S. Guédron, D. Amouroux, E. Tessier, J. Barre, S. Bérail, J. Yupanqui, G. Uzu, and C. Duwig. Origin of mercury and methylmercury in Lake Titicaca (Bolivia): respective contributions of rain, surface and ground waters using Hg speciation and isotopical tracing. In preparation.

Actes de congrès:

- L. Alanoca, **S. Guédron** , M. Monperrus, D. Amouroux, E. Tessier, P. Seyler, M. Goni, R. Guyoneaud, D. Acha , S. Audry, M. E. Garcia, J. Quintanilla and D. Point. Biogeoquímica del mercurio en el lago tropical de altura Uru Uru (Altiplano boliviano). International colloquium on current and ancient contamination in Andes aquatic ecosystems, La Paz – May 3– 5, 2016, pp: 11.
- D. Amouroux, D. Point, **S. Guédron**, D. Acha, X Lazzaro, L. Chauvaud, S. Bouchet, A. Baya, M. Monperrus, E. Tessier, R. Guyoneaud, M. Goni, J. Thebault, A. Groleau, A. Lorrain, E. Amice, T. Lebec, S. Rocha, C. Heredia, M-E. Espinoza, M. Flores & R. Katari. Processes controlling Methyl-Hg formation and degradation in Lake Titicaca hydrosystem (Bolivian Altiplano). International colloquium on current and ancient contamination in Andes aquatic ecosystems, La Paz – May 3– 5, 2016, pp: 12.
- **S. Guédron**, S. Audry, D. Acha & D. Amouroux. Methylmercury production and exchanges in sediments of Lake Titicaca. International colloquium on current and ancient contamination in Andes aquatic ecosystems, La Paz – May 3– 5, 2016, pp: 13.



Ce projet est soutenu par le Laboratoire d'Excellence OSUG@2020 (ANR10 LABX56) financé par le programme d'Investissements d'Avenir lancé par l'Etat et mis en oeuvre par l'ANR.



- D. Achá Cordero, C. Heredia, P. Fernandez, M-E. Espinosa, D. Point, **S. Guédron**, A. Groleau, D. Amouroux, J. Nuñez, G. Lora and X. Lazzaro. New lights on Lake Titicaca eutrophication process and perspectives about monitoring and remediation. International colloquium on current and ancient contamination in Andes aquatic ecosystems, La Paz – May 3– 5, 2016, pp: 16.
- X. Lazzaro, H. Rybarczyk, T. Meziane, C. Hubas, D. Lamy, D. Point, J.M. Martine, **S. Guédron**, C. Duwig, A. Groleau, S. Rocha Lupa, M.P. Alcoreza Ortiz, W.G. Lanza Aguiar, A.J. Flores, E.Z. Loyza Torrico, C. Ibañez Luna, J. Nuñez Villalba, C. Gamarra Peralta, C. Villanueva Quispe, L. La Cruz, V. Villafañe, W. Helbling, A. Lebourges-Dhaussy, J. Guillard, I. Domaizon, C. Kruk, N. Mazzeo, M. Meerhoff, M. Pereira Sandoval, J. Delegido, A. Ruiz, J. Moreno, C. Molina Arzabe & D. Achá Cordero. Accelerated eutrophication in Lake Titicaca: Historical evolution, mechanisms, monitoring, and observatory approach. International colloquium on current and ancient contamination in Andes aquatic ecosystems, La Paz – May 3– 5, 2016, pp: 22-23.
- J. Tolu, **S. Guédron**, E. Brisset, R. Bindler, P.A. Baker and S.C. Fritz. Multi-proxy reconstruction of changes in water level and organic matter sources related to climate change over the Holocene (Lake Titicaca, Bolivia). International colloquium on current and ancient contamination in Andes aquatic ecosystems, La Paz – May 3– 5, 2016, pp: 33.
- Amouroux, D., Point D., **Guédron, S.**, Acha D., Lazzaro X., Chauvaud L., Bouchet S., Baya L., Monperrus M., Tessier E., Guyoneaud R., Goni M., Thebault J., Groleau A., Lorrain A., Amice E., Lebec T., Rocha S., Heredia C., Espinoza M-E., Flores M., and Katari R. In situ exploration of processes controlling Hg biogeochemistry in Lake Titicaca hydrosystem (Bolivian Altiplano), oral presentation. International Conference on Mercury as a Global Pollutant- Jeju, Corea (06.2015).
- Baya, P. A., Point, D., **Guédron S.**, Lazzaro, X., Espinoza. M. E., Amouroux D. , Chauvaud, L., Amice, E., Thebault J., LeBec T., Acha. D., 2014. Distribution and sources of methylmercury (MeHg) in high altitude lakes ecosystems: The Lake Titicaca case study. 24e Réunion des Sciences de la Terre – Pau, France (10.2014).

Bilan financier succinct (avec suivant les cas : co-financements éventuels, équipements achetés, missions, recrutements divers, fonctionnements divers...)

Budget demandé : 21 000 euros

Budget Obtenu : 10 000 euros

Détail poste par poste :

Fonctionnement / terrain et analyses chimiques:	6750 €
- 4 Missions (Rio Katari et Cohana)* ¹	1000€
- Missions France Bolivie (G Sarret)* ²	4000€
- Logistique (véhicules, bateau, essence) * ¹ :	500€
- Datation ²¹⁰ Pb/ ¹³⁷ Cs:	2000 €
- Analyses mercure total (THg: 150 échantillons *3€):	450 €
- Hg isotopy (MC/GC-ICP-MS: 50€ * 50 échantillons)	2500 €
- Trace metals (ICP-MS: 150 échantillons *12€)	1800 €
Fonctionnement du laboratoire:	3500 €
- Consommable de laboratoire (pour minéralisations et analyses)	
Gaz CVAFS, filtrations et purges (B50 Argon : 3 *500€)	1500 €
Réactifs chimiques (acides suprapurs et tétraethylborate)	1000 €
Petit matériel (tubes, gants, sacs de prélèvement...)	1000 €
	<hr/>
	15750 euros
Total	10250 euros

Cofinancements acquis:

Cofinancement (uniquement ceux obtenus) et pourcentage de contribution au projet:

* ¹ Programme Katari (LabEx OSUG@2020 «Transport, réactivité et biodisponibilité de composés organiques, métaux et métalloïdes dans le bassin versant du Rio Katari vers le lac Titicaca (Bolivie) -Financé) :	1500 €
* ² Programme EC2CO PhytoBol (en cours d'évaluation)	4000 €

Total cofinancé (35 %)	5500 €
-------------------------------	---------------