



**Interreg**



UNIONE EUROPEA

MARITTIMO-IT FR-MARITIME



## Composante T3

### Rapport T3.1.1

**Rapport sur l'échantillonnage et la caractérisation des sédiments de dragage**

La coopération au cœur de la Méditerranée

Ce projet est cofinancé par le Fonds Européen de Développement Régional

## 1 INDEX

2	Introduction.....	3
3	Composante T3 - Élaboration de stratégies de gestion et traitement des sédiments de dragage contaminés .....	3
4	Échantillonnage et caractérisation des sédiments - Matériaux et méthodes .....	4
5	Échantillons dans le port de Piombino .....	7
6	Échantillons dans le port de Livourne .....	10
7	Résultats .....	11
7.1	Taille des particules des échantillons provenant du port de Piombino.....	11
7.2	Concentrations de polluants dans le port de Piombino - analyses préliminaires.....	14
7.3	Concentrations de polluants dans le port de Piombino - analyse détaillée .....	18
7.4	Analyse biologique des données de séquençage de la prochaine génération sur les sédiments Piombino .....	21
7.5	Granulométrie des échantillons provenant du port de Livourne.....	25
7.6	Concentrations de polluants dans le port de Livourne.....	26
8	Conclusion.....	27
9	Biobibliographie.....	28

## 2 Introduction

Dans le cadre du projet GRRinPORT visant à renforcer la protection des eaux et sédiments marins dans les ports, des échantillons de sédiments ont été prélevés dans la zone portuaire de Piombino (LI) et Livorno.

L'activité visait à identifier les sédiments à soumettre à des traitements ultérieurs de séparation et de lavage des sédiments, d'électrokinésie et d'enfouissement (activité T.3).

## 3 Composante T3 - Élaboration de stratégies de gestion et traitement des sédiments de dragage contaminés

L'analyse de l'état de l'art a permis de définir une séquence de traitements des sédiments de dragage contaminés (SDC) consistant en lavage et séparation granulométrique (LSG), suivi d'un traitement électrocinétique (EK) et d'un enfouissement amélioré (EL). Cette séquence sera mise en œuvre à l'échelle pilote. Dans le cadre du présent rapport, l'UNIFI et la nouvelle Autorité portuaire de Tyrrhénie du Nord (ASPTS) ont identifié et prélevé sur les fonds marins et/ou les réservoirs de remplissage gérés par l'Autorité 4 échantillons de la DDC à différents endroits et selon des caractéristiques physico-chimiques.

Sur ces échantillons de sédiments, l'UNIFI, l'ISPRA et l'UNICA effectueront des tests de laboratoire approfondis pour optimiser les conditions de fonctionnement des traitements pilotes soumis à la phase suivante.

Les traitements seront divisés en :

- 1) Traitement LSG avec séparation en fractions fines (pélitiques), moyennes (sableuses) et grossières ;
- 2) Traitement EK de la fraction capillaire pour éliminer les métaux lourds et dégrader les polluants organiques ;
- 3) Traitement EL des fractions sableuses et grossières pour dégrader la matière organique.
- 4) Traitement EK-EL combiné des fractions pélitiques afin d'éliminer d'abord les métaux (EK) et ensuite les hydrocarbures (EL).

Ces techniques ont déjà été testées et validées en laboratoire (mais seulement partiellement en grandeur réelle) par UNIFI, UNICA et ISPRA, qui ont acquis une expérience considérable et commune dans de nombreux projets.

L'efficacité du traitement LSG a été démontrée dans le Life+ Coast-Best, conclu en 2013, avec ISPRA responsable de la mise en œuvre d'une usine pilote, et dans plusieurs autres expériences dans différents ports. Dans ce projet, l'ISPRA utilisera la même usine, qui est située dans le port de Livourne. Les activités seront menées par l'UNIFI et l'ISPRA en collaboration.

Le projet Life+ SEKRET coordonné par l'UNIPi démontre à grande échelle la décontamination EK de la DDC. Puisqu'il a été économiquement avantageux lorsqu'il a été appliqué à la fraction fine seulement, la sélection LSG antérieure limitera le traitement à cette fraction, qui concentre la plupart des contaminants, les espèces inorganiques (métaux lourds). Le traitement EK à l'échelle pilote sera mis en œuvre par l'UNIPi avec l'ISPRA.

Les fractions restantes, contenant des polluants organiques et de petites quantités d'inorganiques, seront traitées à l'échelle pilote par EL avec bio-augmentation par l'ajout de bactéries indigènes et/ou exotiques assistées par des amendements, toujours au port de Livourne par UNIPi et ISPRA. Les traitements biologiques de la DDC polluée par les hydrocarbures ont été testés en mode bouillie dans le cadre du Projet IEVP CBC MED MAPMED, coordonné par UNICA, qui a également vérifié en laboratoire l'efficacité des souches bactériennes sélectionnées sur les sites portuaires, à utiliser en traitement EL. Le biotraitement de la DDC après la sélection des LSG a été démontré par le projet BIORESNOVA coordonné par l'UNIPi.

Le plan d'action pour la gestion durable des sédiments de dragage contaminés sera élaboré par l'UNIPi, l'ISPRA et l'UNICA, sur la base de l'analyse des options actuelles de gestion des TDI.

#### 4 Échantillonnage et caractérisation des sédiments - Matériaux et méthodes

Dans cette section, seront définis :

- les méthodes d'échantillonnage des sédiments ;
- les méthodes d'analyse des échantillons prélevés dans les ports de Piombino et Livourne.

A propos de l'analyse sur les échantillons ont été effectuées :

- l'analyse granulométrique ;
- les analyses chimiques.

Temporairement, une double série de tests a été effectuée :

- Caractérisation préliminaire :
  - Taille des particules
    - Première phase préliminaire
- Contaminants
  - Première phase préliminaire
- Caractérisation détaillée :
  - Taille des particules

- Deuxième phase de détail
- Contaminants
- Deuxième phase de détail

En ce qui concerne les analyses chimiques effectuées sur les échantillons de sédiments dragués, voici la liste de tous les polluants étudiés et les méthodes d'analyse de chaque élément réalisées par le laboratoire externe "Geochim di Rosi e C. s.a.s. - Gualdo Tadino (PG), dont l'UNIFI a affiné la fiabilité.

En ce qui concerne l'analyse granulométrique, la figure 1 illustre la méthode.

Pour la détermination des caractéristiques granulométriques des sédiments marins, chaque échantillon (environ 70 g) est traité avec une solution de peroxyde d'hydrogène et d'eau distillée (1:8) pendant 48 heures à température ambiante, pour faciliter la séparation des granules.

Ensuite, les 63 sédiments du maillage  $\mu\text{m}$  sont séparés par voie humide avec de l'eau distillée ; les deux fractions ainsi obtenues sont séchées dans un four à 60 °C puis pesées.

La fraction  $> 63 \mu\text{m}$  (sable et gravier) est tamisée avec des piles de tamis des séries 2000, 1000, 500, 250, 125 et 63  $\mu\text{m}$  ASTM ; le sédiment correspondant à chaque intervalle est pesé et à la fin des opérations le pourcentage des différentes fractions présentes dans l'échantillon est calculé.



# Analisi delle caratteristiche granulometriche

## – PROCEDIMENTO

Per la determinazione delle caratteristiche granulometriche dei sedimenti marini si consiglia la seguente metodica.

Trattare ogni campione con una soluzione di perossido di idrogeno ed acqua distillata (2:3) per 48 ore a temperatura ambiente per facilitare la separazione dei granuli.

In seguito, separare il sedimento su maglia da 63 µm in umido con acqua distillata: le due frazioni ottenute vanno essiccate in stufa a 60°C e successivamente pesate.

Vagliare la frazione > 63 µm (sabbia e ghiaia) con pile di setacci da -1 a 4 phi con un intervallo di 0,5 phi (phi =  $-\log_2$  del valore in mm) della serie ASTM; pesare il sedimento corrispondente a ciascun intervallo ed al termine delle operazioni calcolare il peso dell'intera frazione.

Le unità in possesso di strumentazione idonea alla determinazione della frazione fine o pelitica (< 63 µm) devono operare così che la frazione:

- sia quartata per ottenere la massima distribuzione casuale dei granuli;
- sia mantenuta in sospensione per 24 ore in una soluzione di acqua distillata ed esametafosfato di sodio (0,05%) in ragione di 2,5 g di campione per 100 ml di soluzione;
- infine, sia trattata con ultrasuoni ed analizzata mediante sedigrafo a raggi X o granulometro laser.

## – RAPPRESENTAZIONE DEI RISULTATI ANALITICI

I risultati analitici, espressi in percentuale (come rapporto tra il peso della frazione granulometrica ed il peso del campione totale), vanno rappresentati sotto forma tabellare, suddividendo il campione nelle classi granulometriche ghiaia, sabbia, silt e argilla, secondo le classi dimensionali riportate in tabella.

Il sedimento può essere, eventualmente, classificato secondo il diagramma triangolare proposto da Shepard (1954).

Ghiaia	> 2 mm
Sabbia	2 mm > x > 0,063 mm
Silt	0,063 mm > x > 0,004 mm
Pel. Argilla	< 0,004 mm

## BIBLIOGRAFIA

Shepard F.P. (1954) *Nomenclature based on sand, silt, clay ratios*, Journal Sedimentary Petrology, 24, 151-158.

Figure 1 Méthode ICRAM utilisée pour définir la taille des particules

## 5 Échantillons dans le port de Piombino

L'activité d'échantillonnage des sédiments s'est déroulée sur trois jours : le 17/05/2018, des échantillons de sédiments ont été prélevés dans la zone portuaire de Piombino afin d'identifier les caractéristiques physiques et chimiques adaptées aux activités expérimentales ultérieures, tandis que le 15/06/2018, d'autres échantillons de sédiments ont été prélevés pour confirmer la composition en particules trouvée dans la campagne précédente en juin et étendre l'étude exploratoire aux autres mailles de la zone portuaire non examinées lors des précédents échantillons. Lors de la deuxième campagne de juin 2018, 25 kg de sédiments ont également été prélevés dans la zone P25 pour initier un prétraitement expérimental préliminaire dans les laboratoires ISPRA de Livourne. Le 3 mars 2019, de grandes quantités d'échantillons ont été prélevées sur les mailles P84, P87 et P91 du réservoir du navire de pêche, qui ont été utiles pour les essais pilotes et la caractérisation détaillée.

Les techniciens d'ISPRA - Ing. Andrea La Camera, Ing. Enrichetta Barbieri et Ing. Fabiano Pilato - et de l'Université de Pise - Ing. Renato Iannelli et Ing. Isabella Pecorini - avec le soutien de l'Autorité portuaire, ont assisté et collaboré aux opérations de collecte de sédiments, qui ont eu lieu par des moyens nautiques et des opérateurs sous-marins, dans les points du système grill utilisé lors des précédentes caractérisations.

Les échantillons de sédiments ont été prélevés par des opérateurs techniques sous-marins, en insérant des liners dans les fonds marins concernés et en géoréférençant les positions d'échantillonnage. Les quantités récupérées étaient égales à environ 5 kg chacune.

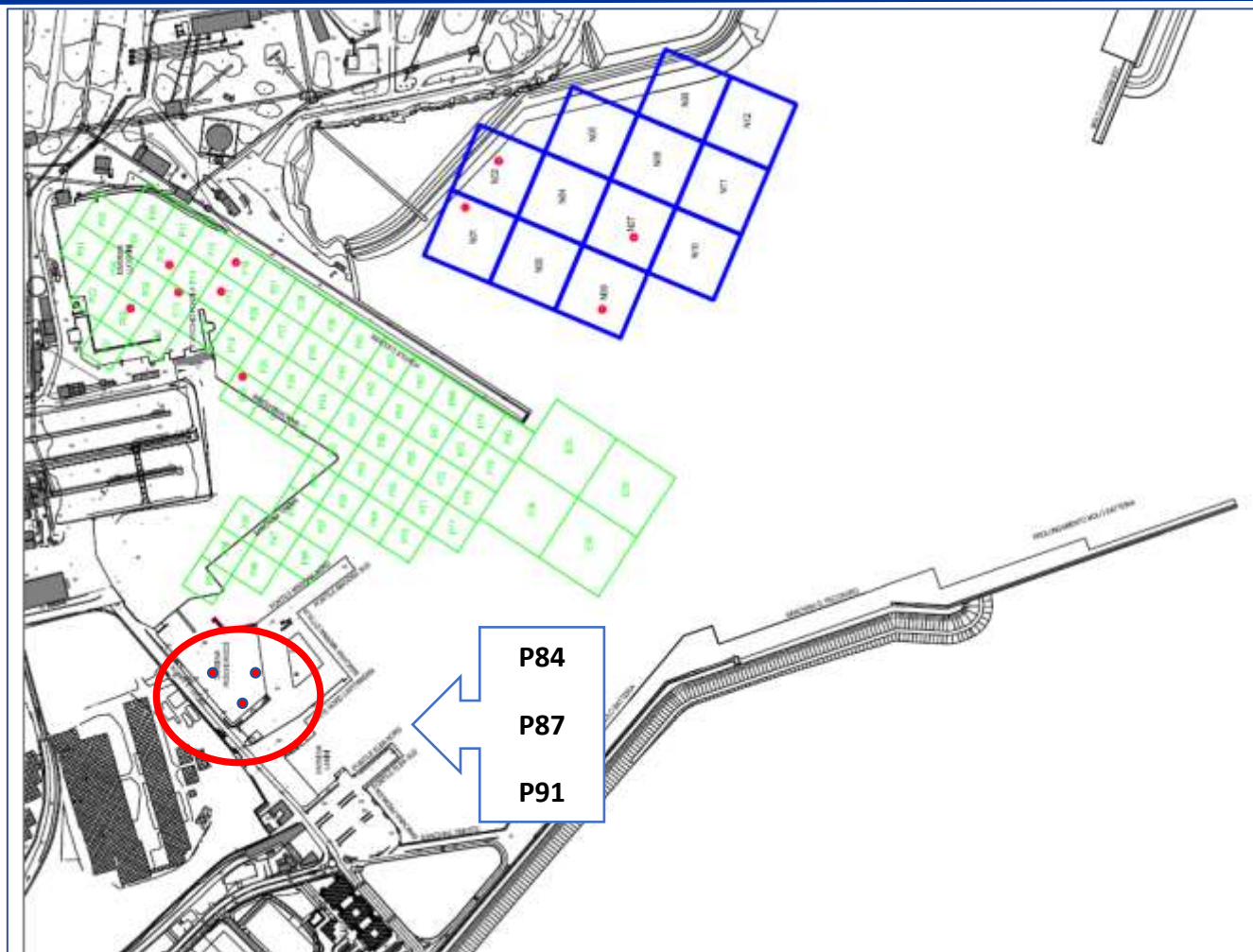


Figure 2 Échantillons prélevés dans le bassin Navires de pêche - Port de Piombino - Mars 2019

La troisième campagne d'échantillonnage a été réalisée le 22 mars 2019 dans le port de Piombino, à l'intérieur du chantier naval des navires de pêche (échantillons P84, P87, P91) dans le but de recueillir la quantité de sédiments nécessaire pour remplir le réacteur de décontamination électrocinétique tant pour l'expérience en laboratoire que pour la future installation pilote. Comme lors de la première campagne, on a utilisé des échantillonneurs de carottes et le matériel recueilli par des plongeurs de la compagnie portuaire STMP de Piombino et représentatif des premiers 20-30 cm de sédiments dans ce cas, puis on a divisé le matériel en boîtes hermétiquement scellées et on l'a conservé au réfrigérateur à une température de 4-5°. Vous trouverez ci-dessous des documents photographiques relatifs aux échantillons prélevés en mars 2019.



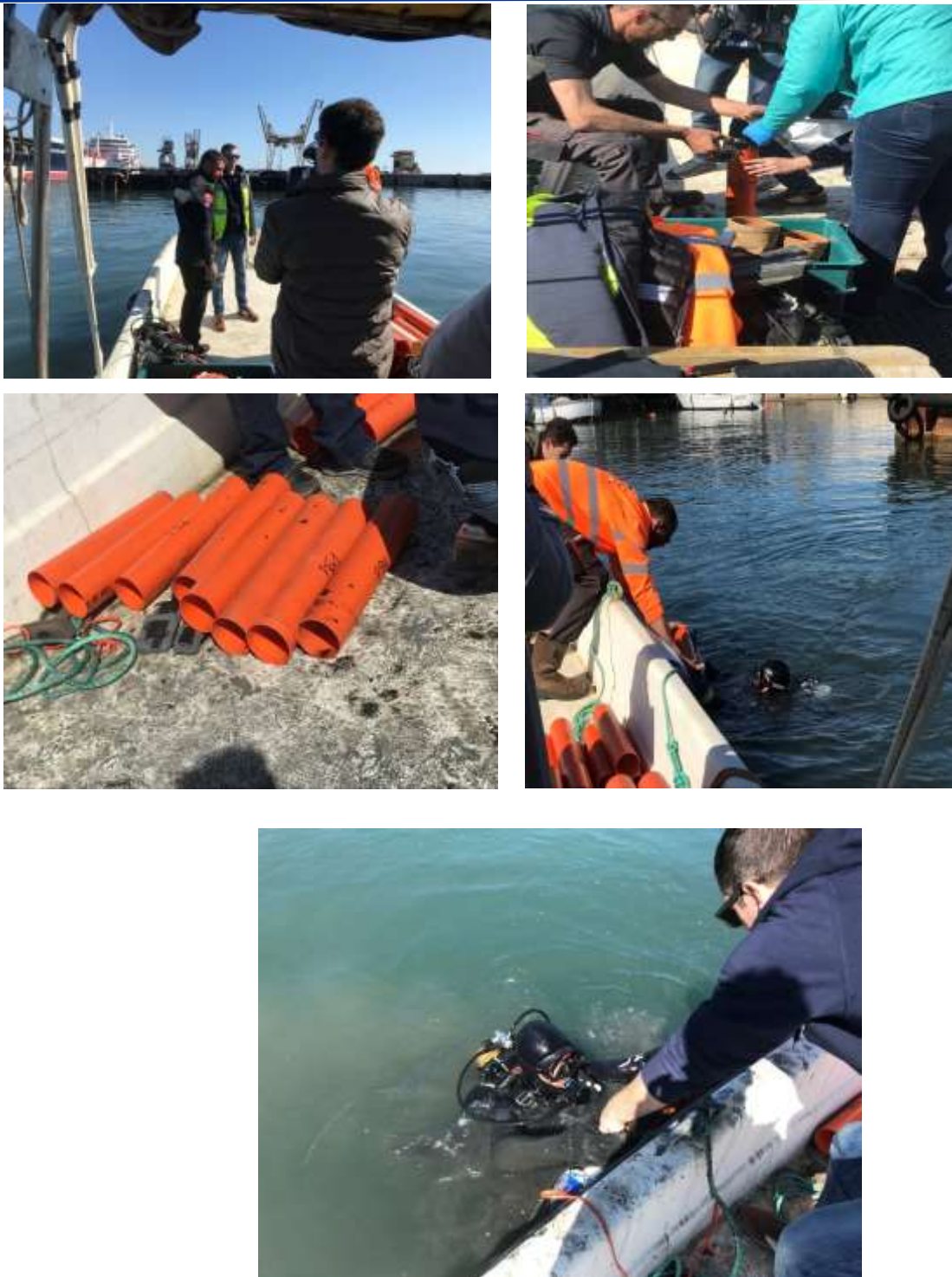


Figure 3 Retraits avec plongeur de mars 2019

## 6 Échantillons dans le port de Livourne

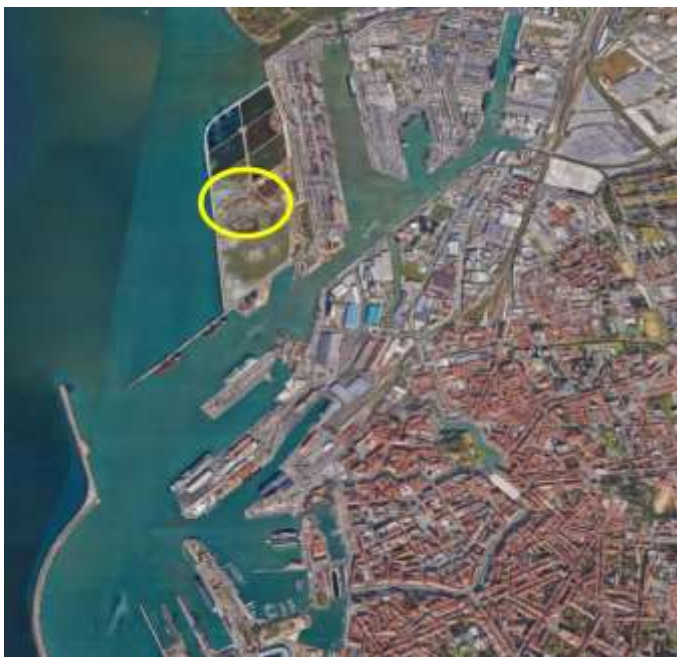
Les échantillons de Livorno ont été prélevés dans le réservoir de remplissage, collectés manuellement au cours de la période de juin 2018.

Trois points de prélèvement différents ont été identifiés, à partir desquels des aliquotes de matériel convenablement homogénéisé ont été prélevés et envoyés aux laboratoires.

Les quantités ont été choisies en fonction des activités analytiques envisagées :

- dans les laboratoires de Livourne, les concentrations de métaux lourds (Hg, Cd, Pb, As, Cr tot, Cu, Ni, Zn, Al, V, Mn, Fe) et de matières organiques ont été déterminées ; des analyses granulométriques ont été effectuées
- de HAP, de BPC et d'hydrocarbures ont été déterminées dans les laboratoires d'Ancône.

Par souci d'uniformité, il convient de noter que les résultats suivants se rapportent au laboratoire Geochim.



Parti di prelievo campioni dalla Vasca di colmata di Livorno

Figure 4 Points de ramassage port de Livourne

---

## 7 Résultats

Voici les résultats de la caractérisation des sédiments des lieux de Piombino et Livourne. D'abord la caractérisation granulométrique est représentée et ensuite la caractérisation chimique.

En général, on observe que les échantillons de Piombino ont une fraction fine prédominante tandis que les échantillons de Livourne semblent être plus sableux.

### 7.1 Taille des particules des échantillons provenant du port de Piombino

Les échantillons prélevés le 15/06/2019 dans le port de Piombino (P111, P91, P87) étaient généralement pélitiques, tandis que les échantillons prélevés sur la plage de San Vincenzo et dans la zone devant le bassin de Piombino (V1, V2, V3) étaient essentiellement sableux.

Tableau 1 Caractérisation granulométrique des sédiments recueillis à Piombino le 15/06/2018

Caractérisation préliminaire : Port de Piombino 15/06/2018							
Valeurs exprimées en % (p.s.)							
Sample	GHIAIE	SABLE					CACHETTE
	2000 µm	1000µm	500µm	250µm	125µm	63µm	<63µm
S Vincenzo Porto	7,47	4,98	4,56	8,71	20,75	2,90	50,62
S Vincenzo Spiaggia Nord	2,27	13,27	42,56	33,17	8,58	0,16	0,00
P111	0,00	2,52	2,10	1,26	1,68	2,52	89,92
P91	2,01	2,68	2,35	2,01	6,38	5,37	79,19
P87	0,64	1,27	0,96	1,27	11,46	9,87	74,52
N44	4,82	2,01	4,42	6,02	41,57	30,52	10,64
V1	13,81	3,54	4,07	4,96	48,32	8,85	16,46
V2	5,44	4,17	4,90	2,36	50,09	9,98	23,05
V3	2,75	2,20	1,10	4,40	60,62	9,89	19,05

SYNTHÈSE (%)			
Campione	GHIAIE	SABLE	CACHETTE
S Vincenzo Porto	7,47	41,91	50,62
S Vincenzo Spiaggia Nord	2,27	97,73	0,00
P111	0,00	10,08	89,92
P91	2,01	18,79	79,19
P87	0,64	24,84	74,52
N44	4,82	84,54	10,64
V1	13,81	69,73	16,46
V2	5,44	71,51	23,05
V3	2,75	78,21	19,05

Les échantillons prélevés dans le port de Piombino le 17 mai 2018 se sont révélés pélitiques, ce qui confirme les résultats préliminaires avant l'exception du P25, dont la fraction sableuse prédomine.

Tableau 2 Caractérisation de la taille des particules des sédiments recueillis à Piombino le 17/06/2018

Caractérisation préliminaire : Port de Piombino 17/05/2018							
Valeurs exprimées en % (p.s.)							
Sample	GHIAIE	SABLE					CACHETTE
	2000 µm	1000µm	500µm	250µm	125µm	63µm	<63µm
P25	2,54	12,11	13,80	15,49	21,69	8,45	25,92
P18	0,56	1,11	2,23	3,06	14,21	5,57	73,26
P17	0,62	1,54	1,23	2,16	7,72	10,49	76,23
P8	2,24	1,68	1,68	2,24	6,16	7,84	78,15
P10	1,45	1,73	2,31	3,76	8,67	9,83	72,25
N1	0,51	1,53	2,81	3,32	15,05	13,52	63,27
N6	0,57	1,42	1,42	2,55	6,23	7,08	80,74
N2	0,50	1,00	1,25	1,25	2,74	3,24	90,02
N7	0,26	0,26	0,53	2,63	7,89	13,42	75,00
P13	2,85	1,90	1,58	2,53	6,96	7,59	76,58

SYNTHÈSE (%)			
	GHIAIE	SABLE	CACHETTE
P25	2,54	71,55	25,92
P18	0,56	26,18	73,26
P17	0,62	23,15	76,23
P8	2,24	19,61	78,15
P10	1,45	26,30	72,25
N1	0,51	36,22	63,27
N6	0,57	18,70	80,74
N2	0,50	9,48	90,02
N7	0,26	24,74	75,00
P13	2,85	20,57	76,58

## 7.2 Concentrations de polluants dans le port de Piombino - analyses préliminaires

Après l'analyse granulométrique, les échantillons de sédiments prélevés ont été analysés chimiquement.

Un seul échantillon a été reconstitué pour chaque bassin ou bassin et a été analysé en tenant compte des paramètres mentionnés dans le tableau 1 (avec A et B) des concentrations seuils de contaminants du décret législatif 152/2006 et suivants.

Tableau 3 Concentration des principaux polluants (\*)

<b><u>PARAMÈTRE</u></b>	<b>DARSENA LUCCHINI</b>		CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. A	CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. B
	Mesure[mg/kg s.s.]	Incertitude	Mesure[mg/kg s.s.]	Mesure[mg/kg s.s.]
Antimoine	6,8	± 0,7	10	30
Arsenic	17,8	± 1,8	20	50
Béryllius	0,587	± 0,059	2	10
Cadmium	2,2	± 0,3	2	15
Cobalt	N.R	N.R	20	250
Chrome total	32,5	± 3,7	150	800
Mercure	0,286	± 0,051	1	5
Nickel	12,7	± 1,5	120	500
Plomb	379,2	± 50	100	1000
Cuivre	12,8	± 1,8	120	600
Sélénium	N.R	N.R	3	15
Étang	59,8	± 6,0	1	350
Thallium	N.R	N.R	1	10
Vanadium	21,1	± 2,8	90	250
Zinc	330	± 40	150	1500
Benzo (a) anthracène	2,6	± 0,4	0,5	10
Benzo (a) pyrène	2,2	± 0,4	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène-ben	0,961	± 0,154	0,5	10
Benzo(k)fluoranthène-fluor	1,8	± 0,3	0,5	10
Benzo (g-h-i) pérylène-péryl	1,5	± 0,2	0,1	10
Chrysène	1,1	± 0,2	5	50
Dibenzo (a-e) pyrène	0,384	± 0,061	0,1	10
Dibenzo (a-l) pyrène	0,429	± 0,069	0,1	10
Dibenzo (a-i) pyrène	2,6	± 0,4	0,1	10
Dibenzo (a-h) pyrène	0,456	± 0,073	0,1	10
Dibenzo (a-h) anthracène	0,513	± 0,082	0,1	10
Indeno (1,2,3) pyrène	0,102	± 0,016	0,1	5
Le Pirée	7,3	± 1,2	5	50
Total BPC	0,65	± 0,13	0,06	5
Hydrocarbures C<12	0,48	± 0,07	10	250
Hydrocarbures C>=12	52,2	± 5,0	50	750
Matière organique totale[%]	5	± 0,9		
<b><u>PARAMÈTRE</u></b>	<b>DARSENA LUCCHINI</b>			
	Misura [% m/m]	Incertezza		
Azote disponible (*)	<0,0005	-		
Phosphore disponible	<0,0005	-		
Carbone organique	1,8	± 0,3		
Acides humiques	<0,05	-		
Acides fulviques	0,05	± 0,02		

(\*)=Somme de l'azote nitrique, nitreux et ammoniacal

(\*) Décret législatif 152/2006 : la concentration seuil de contamination dans le sol et le sous-sol faisait référence à l'usage spécifique prévu des sites à réhabiliter. Surligné en jaune si la concentration de contaminants mesurée est > au seuil limite prévu par le décret.



Tableau 4 Concentration des principaux polluants

<b><u>PARAMÈTRE</u></b>	<b>DARSENA PESCHERECCI</b>		CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. A	CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/206) Col. B
	<i>Mesure[mg/kg s.s.]</i>	<i>Incertitude</i>	<i>Mesure[mg/kg s.s.]</i>	<i>Mesure[mg/kg s.s.]</i>
Antimoine	17,5	± 1,8	10	30
Arsenic	83,3	± 8,3	20	50
Béryllius	1,8	± 0,2	2	10
Cadmium	4,4	± 0,7	2	15
Cobalt	N.R	N.R	20	250
Chrome total	194,1	± 22,6	150	800
Mercure	N.R	N.R	1	5
Nickel	62,8	± 7,5	120	500
Plomb	785	± 103	100	1000
Cuivre	74,7	± 10,4	120	600
Sélénium	N.R	N.R	3	15
Étang	185	± 18	1	350
Thallium	N.R	N.R	1	10
Vanadium	70,8	± 9,3	90	250
Zinc	1458	± 177	150	1500
Benzo (a) anthracène	0,512	± 0,082	0,5	10
Benzo (a) pyrène	0,357	± 0,057	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène-fl	0,162	± 0,026	0,5	10
Benzo(k)fluoranthène-fl	0,301	± 0,048	0,5	10
Benzo (g-h-i) pérylène-p	0,31	± 0,05	0,1	10
Chrysène	0,571	± 0,091	5	50
Dibenzo (a-e) pyrène	0,081	± 0,013	0,1	10
Dibenzo (a-l) pyrène	0,063	± 0,010	0,1	10
Dibenzo (a-i) pyrène	0,075	± 0,012	0,1	10
Dibenzo (a-h) pyrène	0,067	± 0,011	0,1	10
Dibenzo (a-h) anthracène	0,096	± 0,015	0,1	10
Indeno (1,2,3) pyrène	0,012	± 0,002	0,1	5
Le Pirée	0,99	± 0,158	5	50
Total BPC	0,23	± 0,046	0,06	5
Hydrocarbures C<12	<0,5		10	250
Hydrocarbures C>=12	26,3	± 5	50	750
Matière organique total	4,3	± 0,8		
<b><u>PARAMÈTRE</u></b>	<b>DARSENA PESCHERECCI</b>			
	<i>Mesure[mg/kg s.s.]</i>	<i>Incertitude</i>		
Azote disponible (*)	0,0006	0,0001		
Phosphore disponible	0,0014	0,0002		
Carbone organique	1,6	± 0,3		
Acides humiques	<0,05	-		
Acides fulviques	<0,05	-		
(*)=Somme de l'azote nitrique, nitreux et ammoniac				



Tableau 5 Concentration des principaux polluants

<b><u>PARAMÈTRE</u></b>	<b>VASCA PICCOLA</b>		CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. A	CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. B
	<i>Mesure[mg/kg s.s.]</i>	<i>Incertitude</i>	<i>Mesure[mg/kg s.s.]</i>	<i>Mesure[mg/kg s.s.]</i>
Antimoine	15,3	± 1,5	10	30
Arsenic	39,5	± 4,0	20	50
Béryllius	0,943	± 0,094	2	10
Cadmium	N.R	N.R	2	15
Cobalt	N.R	N.R	20	250
Chrome total	26,1	± 3,3	150	800
Mercuré	0,132	± 0,024	1	5
Nickel	21,9	± 2,6	120	500
Plomb	62,9	± 0,1	100	1000
Cuivre	12	± 1,7	120	600
Sélénium	4,2	± 0,4	3	15
Étang	7,2	± 0,7	1	350
Thallium	N.R	N.R	1	10
Vanadium	27,4	± 3,6	90	250
Zinc	159	± 19	150	1500
Benzo (a) anthracène	0,142	± 0,023	0,5	10
Benzo (a) pyrène	0,086	± 0,014	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène-benzè	0,034	± 0,006	0,5	10
Benzo(k)fluoranthène-fluorant	0,063	± 0,010	0,5	10
Benzo (g-h-i) pérylène-pérylène	0,065	± 0,010	0,1	10
Chrysène	0,319	± 0,051	5	50
Dibenzo (a-e) pyrène	0,021	± 0,003	0,1	10
Dibenzo (a-l) pyrène	0,018	± 0,003	0,1	10
Dibenzo (a-i) pyrène	0,019	± 0,003	0,1	10
Dibenzo (a-h) pyrène	0,017	± 0,003	0,1	10
Dibenzo (a-h) anthracène	0,017	± 0,003	0,1	10
Indeno (1,2,3) pyrène	0,102	± 0,016	0,1	5
Le Pirée	0,308	± 0,049	5	50
Total BPC	0,11	± 0,02	0,06	5
Hydrocarbures C<12	0,72	± 0,10	10	250
Hydrocarbures C>=12	10,3	± 5	50	750
Matière organique totale[%m	2,4	± 0,4		
<b><u>PARAMÈTRE</u></b>	<b>VASCA PICCOLA</b>			
	<i>Mesure[mg/kg s.s.]</i>	<i>Incertitude</i>		
Azote disponible (*)	0,0006	0,0001		
Phosphore disponible	0,0009	0,0001		
Carbone organique	1,2	± 0,2		
Acides humiques	<0,05	-		
Acides fulviques	<0,05	-		
(*)=Somme de l'azote nitrique, nitreux et ammoniac				

Le jaune indique les dépassements des seuils de concentration par rapport aux valeurs du décret législatif 152/2006.

Le quai le plus contaminé semble être le " Darsena Pescherecci". Pour cette raison, l'étude dans ce réservoir a été approfondie.

En général, la pollution par les métaux lourds et, dans certains cas, par les PCB et les hydrocarbures lourds, est généralisée.

### 7.3 Concentrations de polluants dans le port de Piombino - analyse détaillée

Dans les trois échantillons prélevés dans le "chantier de pêche", les colonnes A et B du décret législatif 152/2006, en général, sur les métaux lourds, les hydrocarbures et les PCB, ont été dépassées.

Tableau 6 Concentration des principaux polluants

<b>PARAMÈTRE</b>	<b>DARSENA PESCHERECCI P91</b>		CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. A	CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. B
	Mesure[mg/kg s.s.]	Incertitude	Mesure[mg/kg s.s.]	Mesure[mg/kg s.s.]
Antimoine	37,7	± 3,8	10	30
Arsenic	77,8	± 7,8	20	50
Béryllius	0,87	± 0,1	2	10
Cadmium	4	± 0,6	2	15
Cobalt	N.R	N.R	20	250
Chrome total	97	± 25,5	150	800
Mercuré	N.R	N.R	1	5
Nickel	40,4	± 4,8	120	500
Plomb	462	± 58	100	1000
Cuivre	121	± 16	120	600
Sélénium	N.R	N.R	3	15
Étang	116	± 12	1	350
Thallium	N.R	N.R	1	10
Vanadium	50,2	± 6,1	90	250
Zinc	1749	± 213	150	1500
Benzo (a) anthracène	6,6	± 1,1	0,5	10
Benzo (a) pyrène	6,4	± 1	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène	7,9	± 1,3	0,5	10
Benzo(k)fluoranthène-fl	3,6	± 0,6	0,5	10
Benzo (g-h-i) pérylène-p	4	± 0,6	0,1	10
Chrysène	8,8	± 1,4	5	50
Dibenzo (a-e) pyrène	0,021	± 0,003	0,1	10
Dibenzo (a-l) pyrène	<0,01	-	0,1	10
Dibenzo (a-i) pyrène	<0,01	-	0,1	10
Dibenzo (a-h) pyrène	<0,01	-	0,1	10
Dibenzo (a-h) anthracène	1	± 0,2	0,1	10
Indeno (1,2,3) pyrène	1,8	± 0,3	0,1	5
Le Pirée	9,6	± 1,5	5	50
Total BPC	1,04	± 0,17	0,06	5
Hydrocarbures C<12	<0,5	-	10	250
Hydrocarbures C>=12	2884	± 461	50	750
Matière organique totale	7,7	± 1,2		

Tableau 7 Concentration des principaux polluants

<b>PARAMÈTRE</b>	<b>DARSENA PESCHERECCI P84</b>		CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. A	CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. B
	Mesure[mg/kg s.s.]	Incertitude	Mesure[mg/kg s.s.]	Mesure[mg/kg s.s.]
Antimoine	7,5	± 0,7	10	30
Arsenic	68,6	± 6,9	20	50
Béryllius	0,74	± 0,09	2	10
Cadmium	4,4	± 0,7	2	15
Cobalt	N.R	N.R	20	250
Chrome total	169	± 36	150	800
Mercure	N.R	N.R	1	5
Nickel	91,7	± 10,8	120	500
Plomb	478	± 60	100	1000
Cuivre	180	± 23	120	600
Sélénium	N.R	N.R	3	15
Étang	230	± 23	1	350
Thallium	N.R	N.R	1	10
Vanadium	50,7	± 6,2	90	250
Zinc	2006	± 244	150	1500
Benzo (a) anthracène	7,1	± 1,1	0,5	10
Benzo (a) pyrène	6	± 1	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène-benzè	9,1	± 1,5	0,5	10
Benzo(k)fluoranthène-fluoran	2,7	± 0,4	0,5	10
Benzo (g-h-i) pérylène-pérylèr	3,4	± 0,5	0,1	10
Chrysène	0,05	± 0,01	5	50
Dibenzo (a-e) pyrène	0,02	± 0,00	0,1	10
Dibenzo (a-l) pyrène	<0,01	-	0,1	10
Dibenzo (a-i) pyrène	0,04	±0,01	0,1	10
Dibenzo (a-h) pyrène	<0,01	-	0,1	10
Dibenzo (a-h) anthracène	0,9	± 0,1	0,1	10
Indeno (1,2,3) pyrène	1,4	± 0,2	0,1	5
Le Pirée	11,8	± 1,9	5	50
Total BPC	0,84	± 0,15	0,06	5
Hydrocarbures C<12	<0,5	-	10	250
Hydrocarbures C>=12	3882	± 621	50	750
Matière organique totale[%m	8,6	± 1,4		

Tableau 8 Concentration des principaux polluants

<b>PARAMÈTRE</b>	<b>DARSENA PESCHERECCI P87</b>		CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/2006) Col. A	CONC. DE CONTAMINATION (D.Lgs.152/206) Col. B
	Mesure[mg/kg s.s.]	Incertitude	Mesure[mg/kg s.s.]	Mesure[mg/kg s.s.]
Antimoine	7,9	± 0,8	10	30
Arsenic	142,6	± 14,3	20	50
Béryllius	1,1	± 0,1	2	10
Cadmium	5,9	± 0,9	2	15
Cobalt	N.R	N.R	20	250
Chrome total	128	± 17,1	150	800
Mercuré	N.R	N.R	1	5
Nickel	63,7	± 7,5	120	500
Plomb	668	± 84	100	1000
Cuivre	140	± 18	120	600
Sélénium	N.R	N.R	3	15
Étang	147	± 15	1	350
Thallium	N.R	N.R	1	10
Vanadium	60,1	± 7,3	90	250
Zinc	2948	± 359	150	1500
Benzo (a) anthracène	4,9	± 0,8	0,5	10
Benzo (a) pyrène	4,8	± 0,8	0,1	10
Benzo (b) fluoranthène-be	11,1	± 1,8	0,5	10
Benzo(k)fluoranthène-fluc	2,7	± 0,4	0,5	10
Benzo (g-h-i) pérylène-pér	2,8	± 0,4	0,1	10
Chrysène	7,3	± 1,2	5	50
Dibenzo (a-e) pyrène	0,11	± 0,02	0,1	10
Dibenzo (a-l) pyrène	0,05	± 0,01	0,1	10
Dibenzo (a-i) pyrène	0,03	± 0,01	0,1	10
Dibenzo (a-h) pyrène	0,09	± 0,01	0,1	10
Dibenzo (a-h) anthracène	0,56	± 0,09	0,1	10
Indeno (1,2,3) pyrène	4,5	± 0,7	0,1	5
Le Pirée	8,8	± 1,4	5	50
Total BPC	0,79	± 0,13	0,06	5
Hydrocarbures C<12	<0,5	-	10	250
Hydrocarbures C>=12	2422	± 388	50	750
Matière organique totale	8	± 1,3		

#### 7.4 Analyse biologique des données de séquençage de la prochaine génération sur les sédiments Piombino

Les sédiments provenant de l'activité de dragage du port de Piombino ont été caractérisés par l'UNIFI à travers des technologies de séquençage de nouvelle génération (Next Generation Sequencing, NGS) afin d'obtenir un profil microbiologique complet pour les activités expérimentales prévues dans le présent projet.

Le sédiment, caractérisé respectivement par un pourcentage pélique de 74,72 % et un pourcentage sableux de 24,84 %, a été modifié avec une matrice lignocellulosique afin d'améliorer sa granulométrie. La caractérisation chimique initiale a montré un déséquilibre dans le rapport entre les macronutriments en faveur du carbone en raison de la contamination de la matrice à l'étude. Une correction de l'équilibre entre les macronutriments C, N et P avec un rapport de 100:10:1 était donc nécessaire afin de garantir le besoin correct pour l'ensemble de la communauté microbienne du sédiment.

L'ADN total a été extrait de 0,5 g de sédiment correctement homogénéisé avec le kit FastDNA Spin pour sol (MP Biomedicals) selon les instructions du fabricant. Le spectrofluorimètre Qubit 3.0 (Thermo-Scientific, USA) a été utilisé pour mesurer la quantité d'ADN extraite, en suivant les instructions du test de haute sensibilité. Les mêmes échantillons ont été utilisés pour l'évaluation de la qualité totale de l'ADN en mesurant le rapport des absorbances des échantillons à 260/280 nm et 260/230 nm à l'aide du spectrophotomètre Spectrostar Nano UV-Vis (BMG Labtech).

Deux cents (200) ng d'ADN total par réplication (6 réplications totales) ont été utilisés pour le séquençage. La plateforme de séquençage NGS utilisée était Illumina, avec un criblage sur les régions hypervariables V4-V5 du gène 16S de l'ARNr (amorce 515F et 907R) de la communauté bactérienne dans le sédiment amélioré par la matrice lignocellulosique.

Les lectures Paired-end résultantes ont été assemblées à l'aide du logiciel FLASH (V1.2.7, <http://ccb.jhu.edu/software/FLASH/>). La qualité des étiquettes brutes a été réalisée afin d'obtenir des étiquettes propres de haute qualité, en utilisant l'outil Qiime (V1.7.0, [http://qiime.org/scripts/split\\_libraries\\_fastq.html](http://qiime.org/scripts/split_libraries_fastq.html)). Les balises propres ont été comparées avec la base de données de référence (Gold database, [http://drive5.com/uchime/uchime\\_download.html](http://drive5.com/uchime/uchime_download.html)) en utilisant l'algorithme UCHIME (UCHIME Algorithm, [http://www.drive5.com/usearch/manual/uchime\\_algo.html](http://www.drive5.com/usearch/manual/uchime_algo.html)) pour détecter et supprimer toute séquence chimérique (<https://drive5.com/usearch/manual/chimeras.html>).

L'analyse des séquences a été réalisée avec le logiciel Uparse (Uparse v7.0.1001 <http://drive5.com/uparse/>). Des séquences avec une homologie  $\geq 97\%$  ont été assignées à la même OTU (Operational Taxonomic Unit). La base de données SILVA (<http://www.arb-silva.de/>) pour l'ARN SSUrRNA de l'ADNr 16S a été consultée via le logiciel Mothur, afin d'enregistrer les espèces bactériennes (royaume, phylum, classe, ordre, famille, genre, espèce). Des analyses statistiques sur l'UTO obtenue ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur la biodiversité de l'échantillon examiné.

L'échantillon à l'étude était associé à une moyenne de 3 312 DVAO. Le graphique arborescent de l'annotation des espèces présentes dans le sédiment souillé par la matrice lignocellulosique a été réalisé avec GraPhlAn. Le graphique Graphlan (fig. 6) montre que l'échantillon examiné est caractérisé par une forte présence de bactéries appartenant à l'embranchement des

Protéobactéries, suivie immédiatement par trois autres phyla dominants tels que Firmicutes, Actinobactéries et Bacteroidetes.

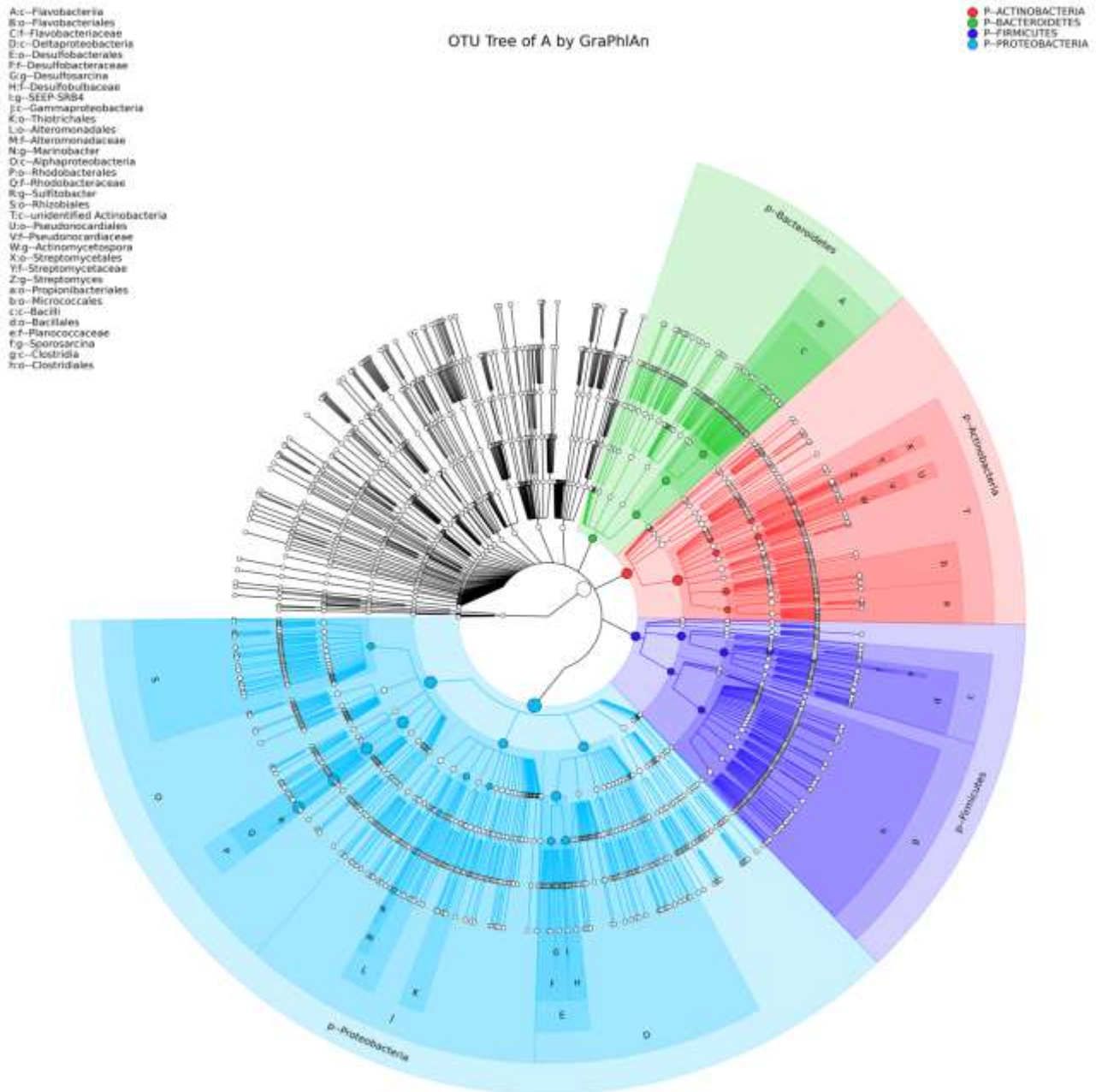


Figure 5 Arbre d'annotation OTU construit avec GraPhlAn. La taille des cercles représente l'abondance des espèces. Des couleurs différentes indiquent des phyla différents. Les cercles pleins représentent les 40 premières espèces les plus abondantes.

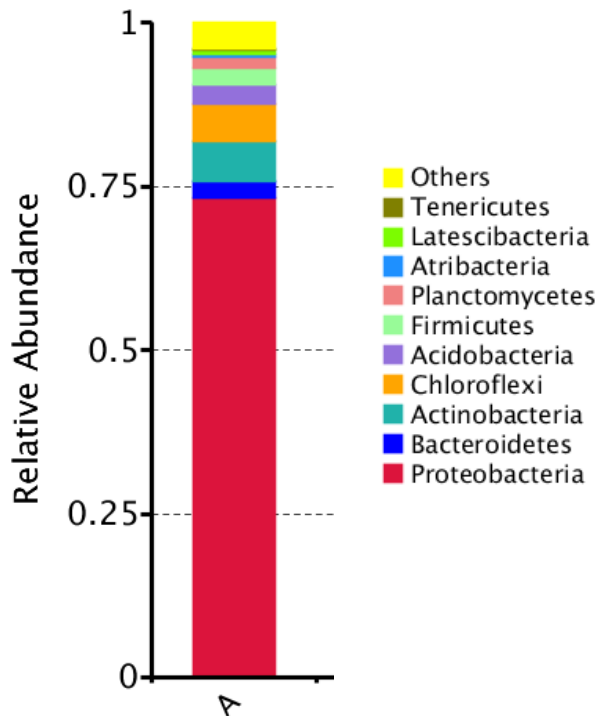


Figure 6 Abondance relative des 10 premiers embranchements bactériens les plus abondants

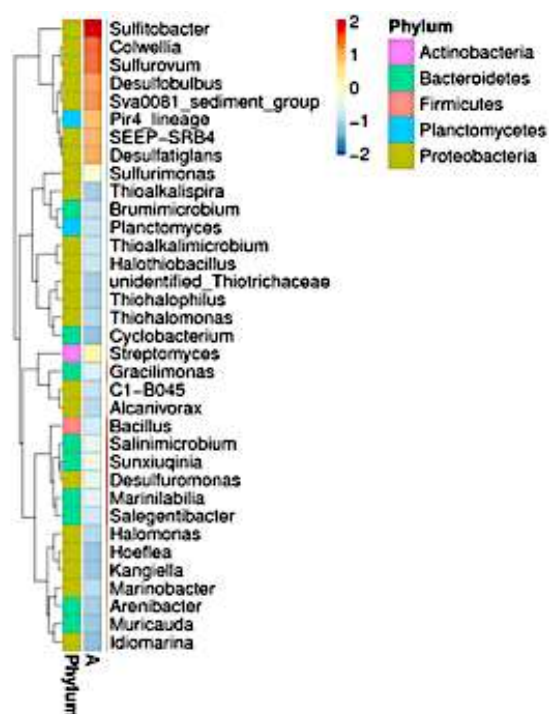


Figure 7 Carte thermique de l'abondance taxonomique. Le nom de l'échantillon est sur l'axe X et l'axe Y représente le genre. La valeur absolue de  $z'$  représente la distance entre le score brut et la moyenne de l'écart-type.  $z'$  est négatif lorsque le score brut est inférieur à la moyenne et vice versa.

L'"Analyse de la composition des espèces" a fourni des informations sur les 10 taxons les plus abondants dans les sédiments. Les abondances relatives des OTU attribuées aux différents phyla sont représentées dans l'histogramme ci-dessous (fig. 7).

A partir de la "carte thermique de l'abondance taxonomique", il est possible de caractériser la communauté bactérienne sédimentaire également en fonction du sexe. Les résultats de l'analyse sont présentés à la figure 8.

La composition de la communauté bactérienne native du sédiment souillé par la matrice lignocellulosique est conforme à ce qui a été mentionné dans des études antérieures sur des matrices telles que les sols et sédiments contaminés par des polluants organiques d'origines diverses tels que TPH, HAP et PCB (Becarelli et al., 2019 ; Siracusa et al., 2018 ; Siracusa, 2018 ; Di Gregorio et al., 2016a,b). La présence de phyla comme les Attinobactéries et les Firmicutes, par exemple, peut également être associée à la matrice lignocellulosique souillée. Les bactéries appartenant à ces phyla semblent en effet être impliquées, par exemple, dans les processus de compostage.

La communauté bactérienne ainsi constituée est donc capable de résister au niveau élevé de contamination et de toxicité de la matrice mais n'est pas capable d'engager un processus de dégradation qui permette d'atteindre les objectifs dans les délais fixés par le projet. Il est donc nécessaire d'effectuer une intervention de biorestauration ad hoc visant à éliminer la contamination et à restaurer une matrice non toxique, par exemple par une intervention de myco-augmentation qui réduirait la contamination, en créant une matrice résiliente également grâce à une communauté bactérienne autochtone qui est métaboliquement intéressante pour le processus.

La caractérisation de la communauté fongique autochtone des sédiments est en cours.



## 7.5 Granulométrie des échantillons provenant du port de Livourne

Sur le site portuaire de LIVORNO, les échantillons prélevés ont montré une composition granulométrique différente dans les trois échantillons : les échantillons prélevés aux POINTS 1 et 3 du réservoir de remplissage avaient une composition granulométrique composée d'une moitié de sable (50-53%) et de l'autre moitié de pélites (38%) et de gravier (8-10%) ; l'échantillon prélevé au POINT 2 avait également une prévalence de la fraction sableuse (40%), mais une fraction gravelée plus marquée (51%) au détriment du pelite (6%).

Tableau 9 Composition granulométrique des sédiments prélevés à Livourne

Caractérisation préliminaire : Port de Livourne							
Valeurs exprimées en % (p.s.)							
Sample	GHIAIE	SABLE					CACHETTE
	2000 $\mu\text{m}$	1000 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$	250 $\mu\text{m}$	125 $\mu\text{m}$	63 $\mu\text{m}$	<63 $\mu\text{m}$
POINT 1	10,62	8,92	9,54	6,77	18,46	7,23	38,46
POINT 2	51,67	13,94	13,48	9,55	3,03	1,67	6,67
POINT 3	8,13	7,66	6,70	9,09	21,05	8,61	38,76

SYNTHÈSE (%)			
Sample	GHIAIE	SABLE	CACHETTE
POINT 1	10,62	<b>50,92</b>	<b>38,46</b>
POINT 2	51,67	<b>41,67</b>	<b>6,67</b>
POINT 3	8,13	<b>53,11</b>	<b>38,76</b>

## 7.6 Concentrations de polluants dans le port de Livourne

Sur le site de LIVORNO, les 3 échantillons ont montré, en moyenne, une contamination principalement représentée par la concentration des éléments suivants :

- Ni
- Au fur et à mesure que
- Pb
- Mn

**Tableau 10 Concentration des principaux métaux (analyse ISPRA) des échantillons prélevés dans le port de Livourne**

	metalli														S.O.
CAMPIONE	Al	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg*	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn	[%]
<b>LIVORNO PUNTO 1</b>	10987,2	11,3	52,5	0,2	43,6	17,6	14014,2	40,4	613,2	1,1	34,8	25,2	29,4	57,3	1,46
<b>LIVORNO PUNTO 2</b>	6136,2	17,6	27,6	0,1	24,8	16,8	13025,7	30,7	294,0	4,3	24,2	22,5	17,7	60,3	2,03
<b>LIVORNO PUNTO 3</b>	8330,5	10,0	41,9	0,2	13,0	15,6	7893,8	242,6	107,7	2,8	10,9	59,1	18,8	83,1	2,10

Pour réaliser les essais sur l'installation pilote de lavage des sédiments, l'échantillon n° 3 a été choisi.

---

## 8 Conclusion

En conclusion, l'étude sur la caractérisation granulométrique et l'analyse chimique des sédiments des ports de Livourne et Piombino montre ce qui suit :

- afin d'appliquer la technique de l'électrokinésie et de l'landfarming, les sédiments du port de Piombino sont plus importants en raison des niveaux élevés de métaux et d'hydrocarbures détectés ainsi que de leur nature pelitique ;
- afin d'appliquer la technique de lavage des sédiments, les sédiments recueillis dans le réservoir de remplissage du port de Livourne sont plus appropriés étant donné la fraction sableuse qu'ils contiennent.

## 9 Bibliographie

Iannelli, R., M. Masi, A. Ceccarini, M. Ostuni, R. Lageman, A. Muntoni, D. Spiga, A. Poletti, A. Marini, and R. Pomi (2015). "Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design". In: *Electrochimica Acta* 181, pp. 146–159. DOI: 10.1016 /j.electacta.2015.04.093.

Iannelli, R., M. Masi, and A. Ceccarini (2016). "Gestione e trattamento degli elettroliti nella bonifica elettrocinetica di matrici contaminate da metalli pesanti". In: *Ingegneria dell'Ambiente* 3.2, pp. 140–152. DOI: 10.14672 /ida.v3i2.466.

ICRAM (2006). Progetto preliminare di bonifica dell'area marina inclusa nella perimetrazione del sito di bonifica di interesse nazionale di Livorno. Tech. rep., p. 134.

Lageman, R and WPool (2009). "Experiences with field applications of electrokinetic remediation". In: *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, C. Cameselle and K. R. Reddy. John Wiley & Sons, Inc., pp. 697–717. DOI: 10.1002/9780470523650.ch7.

Lageman, R, W Pool, and G. A. Seffinga (1989). "In-Situ Bodensanierung durch elektrokinetischen Schadstofftransport". In: *Sanierung kontaminierter Standorte*. Ed. by E. S. Verlag. Vol. 33. *Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis*. Berlin, Germany, pp. 255–282.

Masi, M. and R. Iannelli (2015). "Trattamento elettrocinetico di sedimenti di dragaggio portuale contaminati da metalli pesanti: il progetto life+ "SEKRET"". In: *Ingegneria dell'Ambiente* 2.2, pp. 45–58. DOI: 10.14672 /ida.v2i2.334.