

**CONTRAT DE CONSULTANCE IRD/GORO-NI**

**IMPACT DE LA FUITE DE  $H_2SO_4$  :  
ETUDE DES SEDIMENTS DU CREEK DE LA RADE DU NORD  
(BAIE DU PRONY)**



**Rapport provisoire  
IRD-Nouméa, 20/07/09**

**Fernandez JM  
Breau L, Dolbecq M, Moreton B  
UR-103 CAMELIA, IRD-Nouméa  
Nouvelle-Calédonie**



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>5</b>
<b>OBJECTIFS .....</b>	<b>5</b>
<b>METHODOLOGIE .....</b>	<b>6</b>
<i>Echantillonnage et prélèvements.....</i>	<i>6</i>
<i>Analyses des métaux dans les chairs d'huître de roche.....</i>	<i>7</i>
<i>Techniques d'analyses.....</i>	<i>7</i>
<b>RESULTATS.....</b>	<b>8</b>
<b>LISTE DES FIGURE.....</b>	<b>12</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>12</b>



## INTRODUCTION

La proposition de programme de travail ici présentée a été définie en réponse au cahier des charges proposé par Goro-Ni et la Province Sud au titre de l'évaluation de l'impact de la fuite d'acide sulfurique survenue le 01 avril 2009 au niveau de l'unité de production de  $H_2SO_4$ .

Cette fuite a impacté en particulier le creek de la Rade Nord (Baie du Prony, NC, figure 1).

Une description des conséquences environnementales de cet incident sur le milieu récepteur à est demandée en matière de concentrations en métaux dans les sédiments du lit de la rivière appelé Creek de la Rade du Nord.

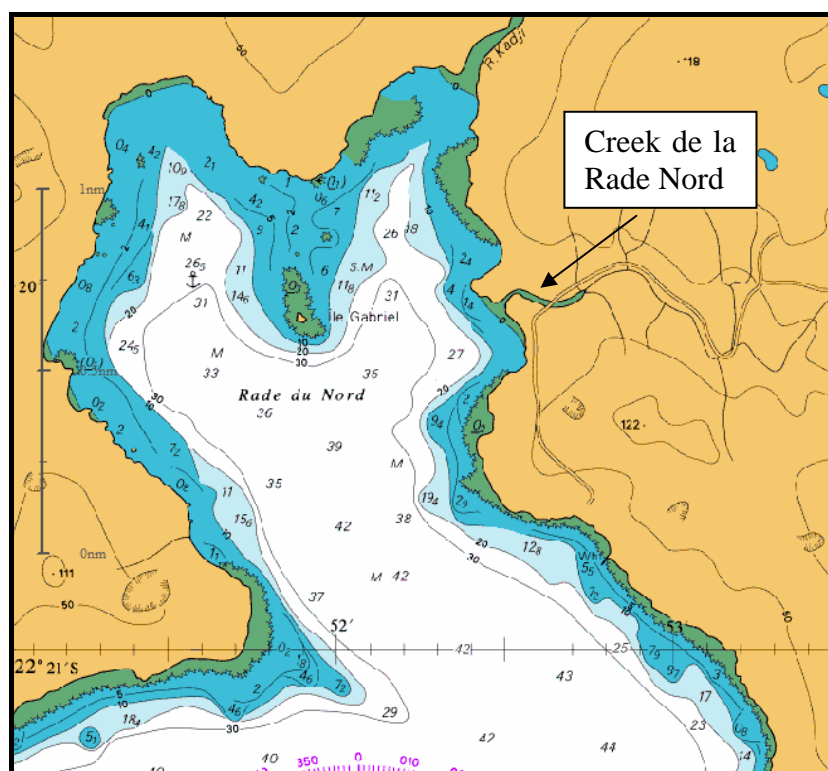


Figure 1 : Localisation du Creek de la Rade Nord de la Baie du Prony

## OBJECTIF

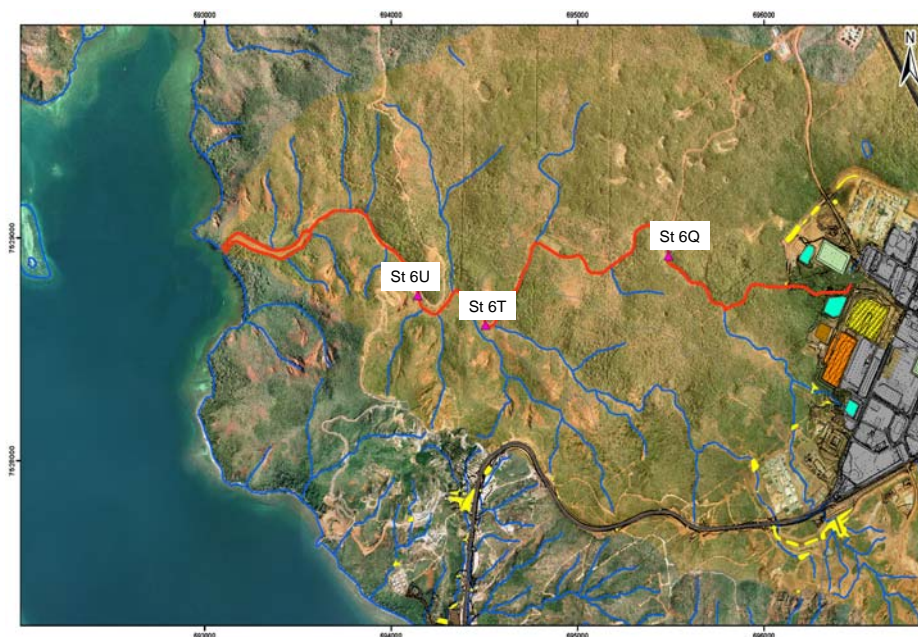
L'objectif de cette étude est d'effectuer un état des lieux de l'état physico-chimique de l'environnement impacté directement par le front acide. Ce suivi comprend essentiellement l'analyse des sédiments de la rivière (Creek de la Rade Nord).

Le suivi consiste à déterminer principalement les concentrations en éléments majeurs (Ca, K, Mg, Na) et en métaux (Co, Cr, Mn, Ni et Zn) en 3 stations 6Q, 6T et 6U.

## METHODOLOGIE

### Localisation

Le lit de la rivière impacté a été échantillonné au cours de 3 campagnes aux stations 6Q, 6T et 6U (Figure 1).



**Figure 2 :** Localisation des stations de prélèvement des sédiments dans le Creek de la Rade du Nord.

A titre d'information complémentaire les eaux de rivière ont aussi été échantillonnées le 04 avril 2009 mais en 3 points différents localisés comme suit : à l'embouchure, au niveau des ruines et au pied de la cascade.

### Echantillonnage et prélèvements

Les missions d'échantillonnage des sédiments ont été réalisées le long des berges. Les opérations suivantes ont été conduites :

- Prélèvement de sédiments pour l'analyse des métaux totaux et labiles (Attaques séquentielles) (Mission du 04 avril 2009 et XXXXX >>> prélèvement par équipe de Goro) ;
- Prélèvements d'eau pour l'analyse des métaux dissous à titre de complément d'information (Missions du 04 avril 2009) ;

Les sédiments ont été collectés avec une spatule en plastique, dans la mesure du possible seule la couche centimétrique de surface a été échantillonnée sur chacune des 3 stations pour des fractions géochimiques.

## Analyses géochimiques

Pour chacune des 3 stations les déterminations en éléments majeurs totaux (Ca, K, Mg et Na) ont été réalisées, respectivement par fusion alcaline. Les concentrations en métaux (Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn) ont été examinées dans différentes phases géochimiques constitutives du sédiment.

Tous les dosages ont été réalisés par ICP-OES (Perkin-Elmer, modèle Optima 3200 DV).

## Techniques d'analyses

Les prélèvements de sédiments ont été congelés puis lyophilisés.

Une séparation granulométrique des sédiments a été effectuée par voie humide (Eau Milli-Q  $18.6 \mu S.cm^{-1}$ ) afin de récupérer la fraction sédimentaire la plus réactive chimiquement (pélites = particules  $< 40 \mu m$ ) (e.g., Mayer and Fink, 1979; Ackerman, 1980; Deely and Fergusson, 1994; He and Walling, 1996). Les tamisages ont été conduits sur les aliquotes sédimentaires comprises entre 10 et 100 g selon nécessité et les fractions récoltées ont été séchées à l'étuve ( $40^\circ C$ ) puis conditionnées pour leur conservation jusqu'à l'analyse des métaux.

Les étapes d'extraction séquentielles ont été conduites conformément au protocole de type Tessier et al. (1979) modifié, comprenant 4 phases géochimiques. Cette méthodologie permet de mieux appréhender les effets de l'impact d'une contamination métallique dans le milieu. Les deux premières étapes du protocole permettent de mettre en évidence les conditions sédimentaires et les influences anthropiques, les deux dernières reflètent l'évolution géochimique naturelle de la matrice minérale (latérites).

Pour chaque échantillon, 2 g de pelites ont été nécessaires pour attaquer les 4 phases géochimiques afin de séparer les formes suivantes des métaux :

- **Formes oxydables** : Cette fraction représente les métaux liés à la matière organique du sédiment. Leur extraction est conduite par un oxydant fort ( $H_2O_2$ , 110 vol) en milieu acide ;
- **Formes acido-solubles** : C'est une fraction facilement solubilisable par l'utilisation d'un acide faible tamponné en solution ( $CH_3COOH/CH_3COONH_4$ ) qui attaque en particulier la matrice carbonatée du sédiment. Elle contient également une fraction insignifiante des éléments très faiblement liés aux autres phases géochimiques. Dans cette étape peu de métaux devrait être extraits, les carbonates naturels n'étant pas présent en milieu latéritique ;
- **Formes réductibles** : Elles sont associées aux oxy-hydroxydes de fer et manganèse principalement. Leur extraction s'opère avec un agent réducteur puissant ( $NH_2OH, HCl$ ) en milieu faiblement acide ;
- **Formes réfractaires** : Elles représentent les éléments métalliques fortement liés ou constituant la matière minérale tels que les silicates et aluminosilicates. L'extraction est réalisée par une solution acide ( $HNO_3/HCl/HF$ ) à haute température et pression. Cette étape est conduite dans des bombes en Teflon® dans un four micro-ondes Anton Paar / Perkin Elmer.

Tous les réactifs utilisés sont de marque Merck, qualité ProAnalysis. Les béciers et ustensiles sont soit en PEHD ou en Tefon®.

Les dosages ont été réalisées aux longueurs d'ondes suivantes :  $\lambda_{Co} = 230,786$  ;  $\lambda_{Cr} = 267,716$  ;  $\lambda_{Fe} = 238,204$  ;  $\lambda_{Mn} = 257,610$  ;  $\lambda_{Ni} = 231,604$  ;  $\lambda_{Zn} = 206,200$ .



Deux échantillons certifiés pour le dosage des éléments traces (TM-26.3 et TMDA-61) délivrés par la société *Environment Canada* (Tableau 1) ont été intercalés dans chaque série d'analyses pour valider les calibrations.

**Tableau 1** : Résultats d'analyse des échantillons certifiés TM-26.3 et TMDA-61.

Elément	TM-26.3 ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )		TMDA-61 ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	
	Valeur déterminée	Valeur certifiée	Valeur déterminée	Valeur certifiée
Co	$9,0 \pm 0,5$	$8,1 \pm 1$	$66,5 \pm 1,0$	$62,9 \pm 5,8$
Fe	$23,2 \pm 0,7$	$21 \pm 3,6$	$84,9 \pm 1,2$	$81,1 \pm 10,1$
Mn	$18,2 \pm 0,3$	$17 \pm 1,4$	$82,4 \pm 0,8$	$74,8 \pm 7,3$
Ni	$8,7 \pm 0,4$	$10,2 \pm 1,3$	$62,1 \pm 0,8$	$58,7 \pm 6,4$
Zn	$39,6 \pm 1,4$	39,0	$67,3 \pm 1,4$	$71,3 \pm 8,7$

## RESULTATS

Les résultats d'analyses sont regroupés dans les tableaux 2, 3, 4, 5 et 6 ci-dessous.

*Remarque : La présence de métaux extraits de la phase oxydable peut être liée aux carbonates utilisés pour la neutralisation de l'acide issus de la fuite. La présence naturelle de carbonates en milieu latéritique n'est pas envisageable.*

Les résultats des analyses en cations majeurs sont cours de traitement.

**Tableau 2** : Résultats d'analyses des métaux attaqués par extraction séquentielle sur les sédiments collectés par l'IRD le 04 avril 2009.

		Co ( $\mu\text{g/g}$ )	Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	Fe ( $\mu\text{g/g}$ )	Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	Zn ( $\mu\text{g/g}$ )
Matière organique	6T	27,8	18,3	60	797	53,5	< ld
	6U	2,9	24,9	52	161	11,1	< ld
	6Q	3,8	41,0	38	122	17,5	< ld
Carbonate s	6T	64	28	18	802	136	< ld
	6U	24	36	16	462	94	< ld
	6Q	38	45	48	425	172	< ld
Oxydes	6T	82	67	1846	447	136	< ld
	6U	167	129	1089	945	199	< ld
	6Q	67	77	1809	252	216	< ld
Résidu	6T	211	15203	286814	1390	2963	< ld
	6U	219	12687	387401	1638	4100	< ld
	6Q	201	15399	329031	1410	3330	< ld



**Tableau 3 :** Résultats d'analyses des métaux contenus dans les phases oxydables (matières organiques) des sédiments de rivière. Echantillonnage effectué par les équipes de Vale-Inco.

Station	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
H026533	3,1	19,6	80,6	200,4	7,9	< ld
H026535	3,3	17,5	88,6	181,4	10,7	< ld
H026537	1,8	36,2	107,6	107,7	6,0	< ld
H026543	2,1	27,8	55,2	113,5	6,3	< ld
H026583	0,2	22,9	78,3	18,1	1,6	< ld
H026585	4,4	31,6	93,5	164,0	15,3	< ld
H026587	3,9	15,8	69,1	232,8	8,5	< ld
H027540	14,8	14,5	58,5	523,7	30,2	< ld
H027546	6,8	23,6	88,1	268,5	15,6	< ld
H027548	2,7	16,0	77,5	156,6	6,6	< ld
H027550	1,9	47,7	86,5	94,6	5,5	< ld
H027552	3,5	28,9	66,3	140,8	13,0	< ld
H027555	1,7	28,3	65,7	92,0	5,3	< ld

**Tableau 4 :** Résultats d'analyses des métaux contenus dans les phases acido-solubles (carbonates ?) des sédiments de rivière. Echantillonnage effectué par les équipes de Vale-Inco.

Station	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
H026533	91,4	67,3	55,2	1533,0	194,8	< ld
H026535	21,0	52,5	9,8	476,1	77,8	< ld
H026537	43,3	76,5	32,5	890,5	133,5	< ld
H026543	66,5	57,4	52,3	1143,1	169,2	< ld
H026583	55,9	64,0	31,5	893,6	140,2	< ld
H026585	42,9	69,5	14,2	958,1	91,2	< ld
H026587	66,5	107,2	26,0	1287,2	176,2	< ld
H027540	42,9	91,0	33,2	814,9	139,8	< ld
H027546	52,7	43,4	49,3	919,6	124,7	< ld
H027548	32,4	42,1	19,5	583,1	96,3	< ld
H027550	11,5	9,7	8,4	671,5	30,9	< ld
H027552	33,0	44,0	22,2	574,2	88,0	< ld
H027555	8,3	3,4	1,6	175,3	15,3	< ld

**Tableau 5 :** Résultats d'analyses des métaux contenus dans les phases réductibles (oxy-hydroxydes) des sédiments de rivière. Echantillonnage effectué par les équipes de Vale-Inco. (-) = Valeur non disponible.

Station	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
H026533	111	72	1937	529	168	< Id
H026535	131	74	347	709	104	< Id
H026537	76	75	1161	417	148	< Id
H026543	60	50	792	368	100	< Id
H026583	131	79	710	708	149	< Id
H026585	181	119	761	994	169	< Id
H026587	75	52	430	441	110	< Id
H027540	113	94	1079	619	175	< Id
H027546	74	50	666	419	99	< Id
H027548	97	69	647	525	132	< Id
H027550	26	30	1126	125	32	< Id
H027552	122	126	750	792	145	< Id
H027555	-	-	-	-	-	-

**Tableau 6 :** Résultats d'analyses des métaux contenus dans les phases acido-solubles (carbonates ?) des sédiments de rivière. Echantillonnage effectué par les équipes de Vale-Inco. (-) = Valeur non disponible.

Station	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
H026533	249	15227	446098	1817	4936	< Id
H026535	233	14628	396299	1660	4283	< Id
H026537	206	15307	293683	1374	3009	< Id
H026543	226	21565	418878	1792	3867	< Id
H026583	179	12266	375973	1548	3904	< Id
H026585	190	16907	328382	1407	3304	< Id
H026587	241	15490	473462	1799	5100	< Id
H027540	212	13171	416534	1779	4256	< Id
H027546	188	15345	308708	1274	3068	< Id
H027548	166	13953	282071	1176	2938	< Id
H027550	237	20893	396347	1812	3964	< Id
H027552	207	16774	395311	1555	3868	< Id
H027555	-	-	-	-	-	-



## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation du Creek de la Rade Nord de la Baie du Prony .....	5
Figure 2 : Localisation des stations de prélèvement des sédiments dans le Creek de la Rade du Nord.....	6

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Résultats d'analyse des échantillons certifiés TM-26.3 et TMDA-61.....	8
Tableau 2 : Résultats d'analyses des métaux attaqués par extraction séquentielle sur les sédiments collectés par l'IRD le 04 avril 2009.....	8
Tableau 3 : Résultats d'analyses des métaux contenus dans les phases oxydables (matières organiques) des sédiments de rivière. Echantillonnage effectué par les équipes de Vale-Inco. ....	9
Tableau 4 : Résultats d'analyses des métaux contenus dans les phases acido-solubles (carbonates ?) des sédiments de rivière. Echantillonnage effectué par les équipes de Vale-Inco. ....	9
Tableau 5 : Résultats d'analyses des métaux contenus dans les phases réductibles (oxy-hydroxydes) des sédiments de rivière. Echantillonnage effectué par les équipes de Vale-Inco. (-) = Valeur non disponible.....	10
Tableau 6 : Résultats d'analyses des métaux contenus dans les phases acido-solubles (carbonates ?) des sédiments de rivière. Echantillonnage effectué par les équipes de Vale-Inco. (-) = Valeur non disponible.....	10