

CONTRAT DE CONSULTANCE IRD/GORO-NI

Avenant de la convention n° 2284

IMPACT DE LA FUITE DE H_2SO_4 : ETUDE A L'EMBOUCHURE DU CREEK DE RADE DU NORD ET DANS SA ZONE D'EXPANSION (BAIE DU PRONY)



Rapport final
IRD-Nouméa, 31/08/09

Fernandez JM
Breau L, Dolbecq M, Gautier S, Le Gendre R, Moreton B
UR-103 CAMELIA, IRD-Nouméa
Nouvelle-Calédonie

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	5
OBJECTIF.....	5
METHODOLOGIE	6
LOCALISATION	6
METEOROLOGIQUES ET HYDRODYNAMIQUES.....	8
ECHANTILLONNAGE	9
PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA COLONNE D'EAU	10
<i>Profils verticaux et mesure du pH</i>	10
<i>Analyse des ions majeurs</i>	10
<i>Sels nutritifs dissous</i>	10
ANALYSE DES METAUX DISSOUS DANS L'EAU DE MER	11
<i>Conditionnement et analyse</i>	11
<i>Validation des résultats</i>	12
ANALYSE DES METAUX DANS LES SEDIMENTS MARINS	12
<i>Conditionnement des sédiments</i>	12
<i>Extraction séquentielle des métaux</i>	13
<i>Eaux interstitielles</i>	13
ANALYSE DES METAUX DANS LES ORGANISMES MARINS.....	14
SIMULATIONS HYDRODYNAMIQUE	14
RESULTATS.....	15
STRUCTURE DE LA COLONNE D'EAU	15
<i>Paramètres physico-chimiques</i>	15
<i>Evolution des pH</i>	16
ANALYSE DE L'EAU DE MER	16
<i>Sulfates et calcium</i>	16
<i>Sels nutritifs dissous</i>	17
<i>Métaux dissous</i>	19
SIMULATION SOMMAIRE DE LA DILUTION DU PANACHE (MARS-3D).....	25
<i>Hydrodynamique</i>	25
<i>Transport dissous</i>	25
ANALYSE DES SEDIMENTS MARINS.....	28
<i>Eaux interstitielles</i>	28
<i>Sédiments</i>	29
SIMULATION SOMMAIRE DU TRANSPORT PARTICULAIRE (MARS-3D)	32
ANALYSE DES ORGANISMES MARINS	33
<i>Macro-algues brune Lobophora variegata</i>	33
<i>Bivalves Isognomon isognomon</i>	36
CONCLUSIONS	39
BIBLIOGRAPHIE.....	41
LISTE DES FIGURES	42
LISTE DES TABLEAUX.....	43
LISTE DES ANNEXES	44
ANNEXE 1.....	45
ANNEXE 2.....	53
ANNEXE 3.....	55
ANNEXE 4.....	57
ANNEXE 5.....	60
ANNEXE 6.....	62

INTRODUCTION

Ce document regroupe les résultats d'un programme de travail défini en réponse au cahier des charges présenté 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 le creek de la Rade Nord (Baie du Prony, NC, figure 1) ainsi que sa zone d'expansion.

Une description détaillée des conséquences environnementales de cet incident sur le milieu récepteur à court, moyen et long terme est demandée en matière de concentrations en métaux dans la colonne d'eau, les sédiments et certains organismes marins.

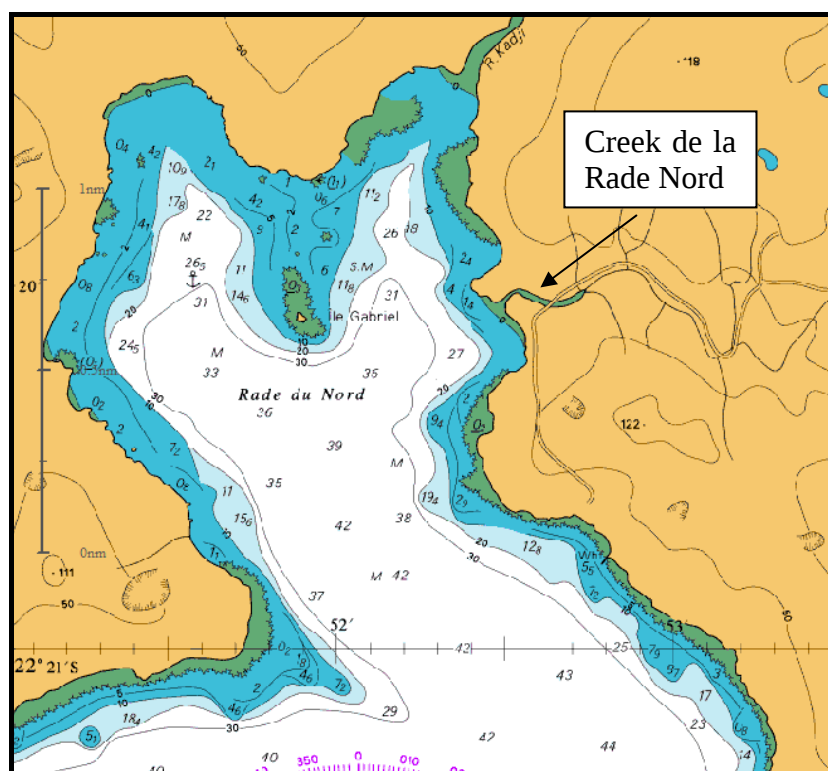


Figure 1 : Localisation du Creek de la Rade Nord de la Baie du Prony

OBJECTIF

L'objectif de ces études est d'effectuer un suivi de l'état physico-chimique de l'environnement impacté directement ou indirectement par le front acide. Ce suivi comprend l'analyse des compartiments suivants :

- Les sédiments de la rivière (Creek de la Rade Nord). Ce volet fait l'objet d'un rapport séparé ;
- Les sédiments marins de la zone d'expansion de la rivière et les eaux interstitielles ;
- La colonne d'eau de mer ;
- Les organismes marins, bivalves et macro-algues en particulier.

A partir des données collectées, cette étude permettra de :

1. Evaluer l'extension des zones impactées par les apports acides ;
2. Estimer les phénomènes de dilution du front d'acidité via le suivi de plusieurs traceurs dans un secteur géographique qui est peu sujet aux courants ;
3. Donner des valeurs de contamination en métaux dans la colonne d'eau et dans certains organismes marins

Le suivi consiste à déterminer principalement les concentrations en éléments majeurs (Ca, K, Mg, Na) et en métaux (Co, Cr, Mn, Ni et Zn) ainsi qu'en sulfates issus de la décomposition de l'acide sulfurique et en sels nutritifs indicateurs des perturbations potentielles du compartiment planctonique (nitrates et ammonium) et en calcium utilisable comme traceur chimique.

Par ailleurs, les concentrations en cinq métaux (Co, Cr, Mn, Ni et Zn) ont été déterminées dans les frondes de la macroalgue brune (Phaeophycée) *Lobophora variegata* et chairs du bivalve *Isognomon isognomon*. Ces espèces de macroalgue et de bivalve ont été sélectionnées sur la base des précédents travaux qui ont démontré leur forte capacité de bioconcentration de nombreux métaux et leur pertinence en tant que bioindicateur des apports en métaux dans le milieu marin côtier (Breau, 2003 ; Hédouin, 2006 ; Hédouin *et al.*, 2008 ; Métian *et al.*, 2008).

METHODOLOGIE

Localisation

L'étendue des aires impactées et les phénomènes de dilution ont été estimés à l'issue des trois campagnes successives du 04, 10 et 15 avril 2009.

Au cours de chacune des 3 campagnes, 5 stations (St15, St151, St152, St153 et St154) ont été retenues pour l'échantillonnage des eaux de mer, les mesures physico-chimiques. Les prélèvements de la couche superficielle des sédiments à fait l'objet de seulement 2 campagnes (Figure 1 et tableau 1).

Le prélèvement d'organismes marins a été réalisé de part et d'autre de l'embouchure. Les prélèvements ont été assurés par Aquaterra/Biocénose (G. LASNE) entre le 07 et le 09 avril 2009, (soit sept et huit jours après l'accident) sur un ensemble de cinq stations localisées dans la Rade du Nord (stations St43, St45, St48, St51 et St54). Une récolte a également été réalisée sur 2 stations supplémentaires situées hors de la zone d'impact potentiel de l'accident (une station dans la rade du Nord-Est, St59, et une station dans la Baie du Carénage, St60) ; les coordonnées exactes de ces stations et le détail des échantillonnages sont regroupées dans le tableau 2.

A titre d'information complémentaire les eaux de rivière ont aussi été échantillonnées le 04 avril 2009 en 3 points localisés à l'embouchure, les ruines et la cascade.

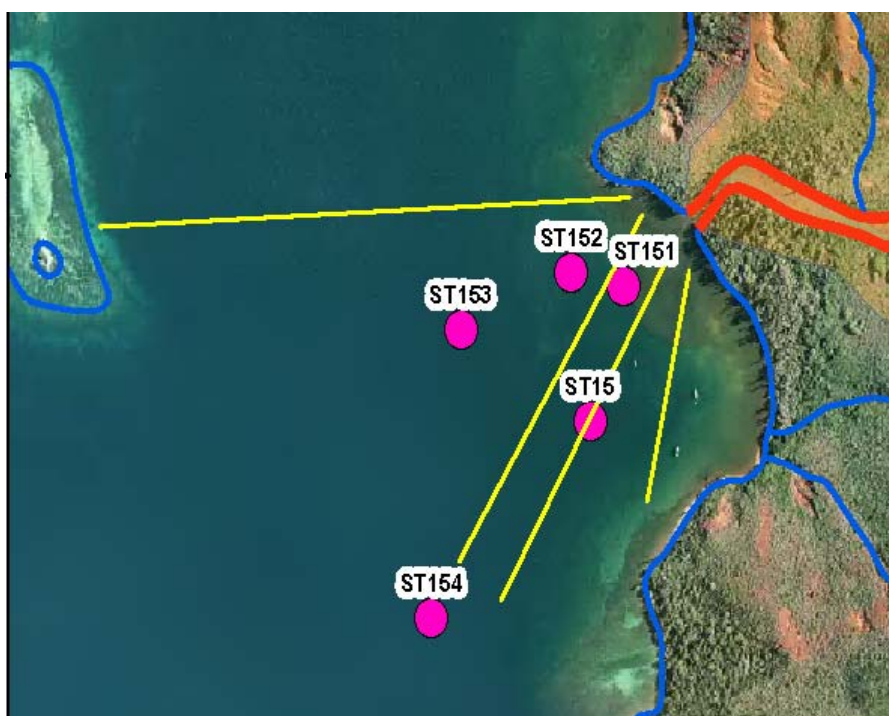


Figure 2 : Localisation géographique des stations de mesures CTD et de prélèvements dans la colonne d'eau et/ou les sédiments (Missions du 04, 10 et 15 avril 2009).

Tableau 1 : Missions du 04, 10 et 15 avril 2009. Liste, localisation et profondeur des stations de prélèvements (système WGS84).

Station	Longitude	Latitude	Profondeur (m)
St15	166° 52,590	-22° 20,037	27
St151	166° 52,618	-22° 19,941	14
St152	166° 52,582	-22° 19,934	18
St153	166° 52,464	-22° 19,965	35
St154	166° 52,431	-22° 20,158	34

Tableau 2 : Liste des sites échantillonnés pour l'analyse des métaux contenus dans les chairs d'organismes marins.

Station	Positions (WGS 84)		Prof. (m)	Description	Echantillons
43	22°19,882	166°52,588	4	zone 2 - Nord embouchure Creek Baie Nord (zone corallienne)	<i>Lobophora</i>
45	22°19,6736	166°52,5666	4	Zone 4 - Proche d'un cap et creek au nord (zone corallienne)	<i>Lobophora</i> <i>Isognomon</i>
51	22°19,9590	166°52,1557	4	Zone 5- Tombant ilot Gabriel (zone corallienne)	<i>Lobophora</i>
54	22°20,0694	166°52,6860	3	Zone 6- Sud embouchure creek baie Nord (zone corallienne)	<i>Lobophora</i>
57	22°19,8709	166°52,5110	12	zone 2 - Nord embouchure Creek Baie Nord - (zone corallienne)	<i>Isognomon</i>
59	22°21,4616	166°53,7765	5	Zone 7 - embouchure creek vers le port (zone corallienne)	<i>Lobophora</i> <i>Isognomon</i>
60	22°18,8180	166°50,4884	4	Zone 8 - embouchure du carénage (zone corallienne)	(<i>Lobophora</i>)
62	22°20,3270	166°52,6138	3	Zone 6- (zone corallienne) proche transect2	<i>Lobophora</i>

Météorologiques et hydrodynamiques

Un régime rapide s'est généralisé sur tout le secteur pendant la première quinzaine et s'est dissipé à partir du 15 avril. Les conditions de prélèvements ont été les suivantes :

- 04/04/09 : Vent E-SE, 20-25 nœuds, mer agitée, nuageux, visibilité bonne ;
- 10/04/09 : Vent E-SE, 20 nœuds, mollissant 15 nœuds. Mer peu agitée, Précipitations intenses, visibilité mauvaise.
- 15/04/09 : Vent calme, Mer calme. visibilité bonne.

Les figures 3, 4 et 5 représentent les marégramme (SHOM) sur lesquels seront reportés les heures de prélèvements.

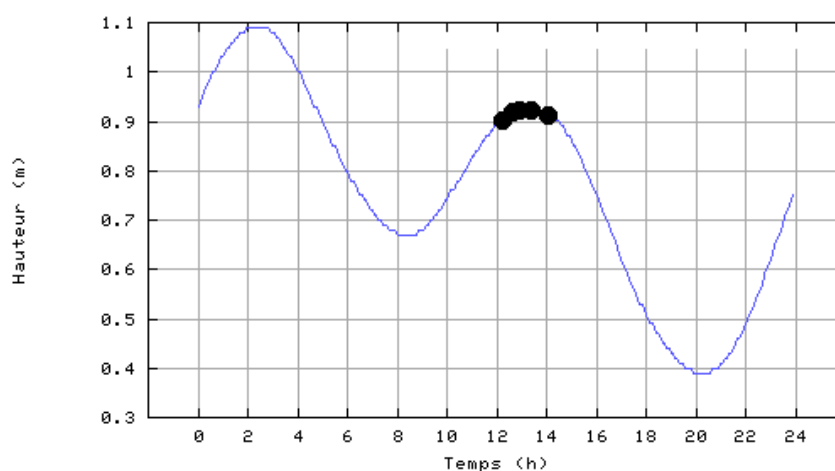


Figure 3 : Marégramme (SHOM) du 04 avril 2009 et heures d'arrivée et de fin de station.

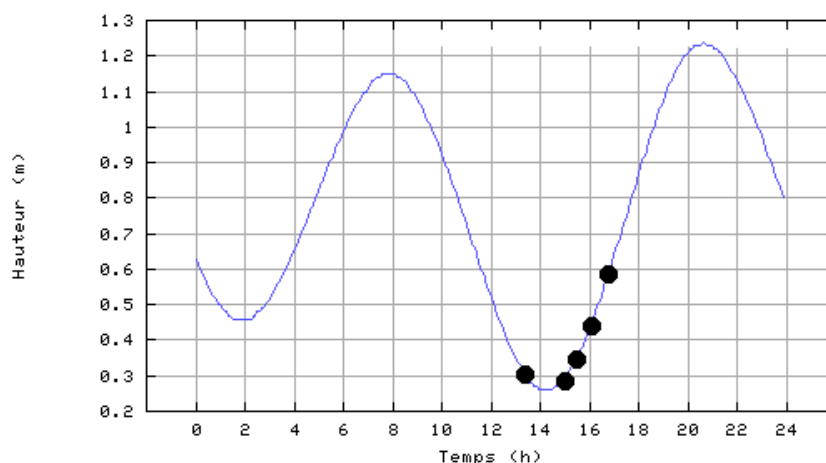


Figure 4 : Marégramme (SHOM) du 10 avril 2009 et heures d'arrivée et fin de station.

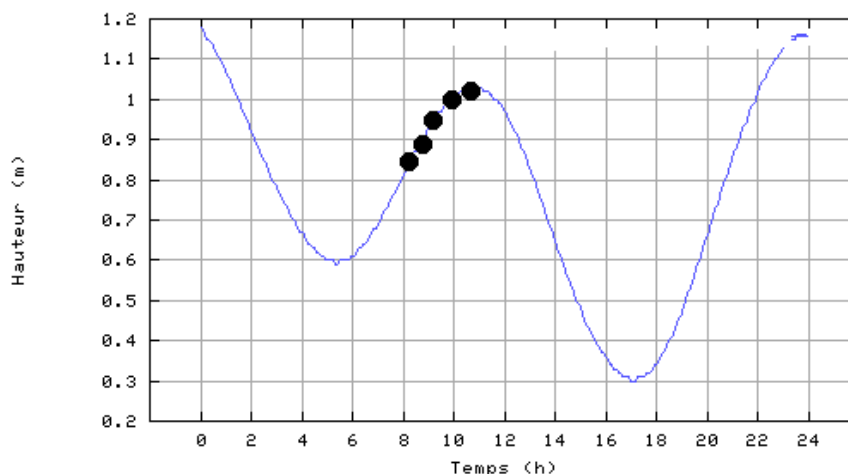


Figure 5 : Marégramme (SHOM) du 15 avril 2009 et heures d'arrivée et de fin de station.

Echantillonnage

Les deux premières missions d'échantillonnage de la colonne d'eau ont été réalisées à l'aide d'une embarcation légère « l'AIGUILLE » de la société Goro-Ni. La troisième a été réalisée avec « l'ALDRIC » appartenant à l'IRD. Les opérations ou acquisitions suivantes ont été conduites :

- Profils multiparamétriques avec la sonde CTD (Seabird, modèle SBE 19) et mesures des pH (Missions du 04, 10 et 15 avril 2009);
- Prélèvements d'eau pour l'analyse des métaux dissous (Missions du 04, 10 et 15 avril 2009) ;
- Prélèvement de sédiments pour l'analyse des métaux totaux et labiles (Attaques séquentielles) et l'extraction des eaux interstitielles (Mission du 10 et 15 avril 2009) ;
- Prélèvements d'eau pour l'analyse des nitrates, de l'ammonium, des sulfates et du calcium (Mission du 4, 10 et 15 avril 2009) ;
- Prélèvements d'organismes marins (bivalves et macro-algues) pour l'évaluation de la bioaccumulation des métaux (Mission 06-09 avril 2009).

Les prélèvements d'eau destinés à la détermination des paramètres trophiques (nitrates et ammonium) et les ions majeurs (sulfates, Ca) ont été effectués avec une bouteille General Oceanics, modèle Niskin. Pour l'analyse des métaux dissous dans l'eau de mer, les prélèvements ont été réalisés avec une bouteille General Oceanics, Metal-Free (GoFlo, modèle 1080).

Pour chacune des 5 stations « colonne d'eau », les profondeurs échantillonnées ont été les suivantes : Sub-surface (-1 m), mi-profondeur (cote déterminée après lecture des profils CTD) et fond (2 m au-dessus des dépôts). Au total par campagnes, 60 échantillons ont été isolés.

Les sédiments ont été collectés avec une benne de type Van-Veen en acier de nuance 316L. Seule la couche centimétrique de surface a été échantillonnée sur chacune des 5 stations pour l'analyse des eaux interstitielles et des fractions géochimiques.

Les algues et les bivalves ont été récoltés en plongée sous-marine à des profondeurs variant de 3 à 6 m, puis conservés dans de l'eau de mer du site jusqu'au retour au laboratoire.

Chaque fronde algale a ensuite été rincée manuellement dans des bains successifs d'eau de mer propre afin d'éliminer l'épibiose et les particules sédimentaires adhérentes. Pour chaque station, les frondes collectées ont été regroupées (dans un sachet unique afin de constituer un pool), puis congelées. Après lyophilisation, 3 réplicats par station ont été constitués.

Les bivalves ont été placés en stabulation pendant 24 heures dans l'eau de mer du site filtrée pour éliminer les matières ingérées, puis brossés, pesés vivants, mesurés et disséqués. Chaque spécimen a ensuite été congelé puis lyophilisé.

Paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau

Profils verticaux et mesure du pH

La structuration verticale des masses d'eau de chacune des stations échantillonnées a été décrite à l'aide d'une sonde CTD SBE19 équipée de capteurs additionnels. Les profils verticaux ont été obtenus à une fréquence d'acquisition de 0,5 secondes et une vitesse de descente d'environ 0,5 m/s permettant ainsi une série d'acquisitions générée tous les 25 cm environ.

Les paramètres mesurés par la sonde CTD sont les suivants :

- La pression hydrostatique qui permet de calculer la profondeur ;
- La salinité déduite de la mesure de la conductivité ;
- La température ($^{\circ}C$) ;
- La turbidité par mesure de la néphélométrie exprimée en FTU (Formazin Turbidity Units) : $1 \text{ FTU} \simeq 1 \text{ mg L}^{-1}$ de matière particulaire sèche (capteur Sea Point) ;
- La fluorescence *in-vivo* exprimée en unités arbitraires et permettant après calibration par croisement avec les analyses effectuées sur les échantillons collectés, de calculer les concentrations en pigments chlorophylliens (capteur Wet labs) ;
- O_2 dissous (mg/L), modèle SBE 43.

Analyse des ions majeurs

Pour chacune des 5 stations, les 3 profondeurs (surface, mi-profondeur et fond) ont été prélevées (soit 15 niveaux). Un sous-échantillonnage à partir des prélèvements en bouteilles Niskin a été effectué à bord pour le dosage :

- Du calcium dont les concentrations ont été déterminées par analyse directe de solutions diluées à l'ICP-OES (Perkin-Elmer, modèle Optima 3200 DV).
- Des sulfates dont les concentrations ont été déterminées par chromatographie ionique capillaire (Waters, CIA).

Le flaconnage utilisé pour le stockage des prélèvements d'eau est en PEHD et après prélèvement, les échantillons ont été conservés au froid ($4^{\circ}C$) jusqu'à leur analyse de retour au laboratoire.

Analyse des sels nutritifs dissous

Pour chacune des 5 stations, les 3 profondeurs (surface, mi-profondeur et fond) ont été

prélevées (soit 15 niveaux). Les échantillons d'eau nécessaires aux deux différentes déterminations ont été directement conditionnés à bord dans du flaconnage spécifique en vue de leur traitement ultérieur à l'IRD:

- PEHD pour être stockés à $-20^{\circ}C$; chacun des niveaux échantillonnés a fait l'objet d'un triplicat pour l'analyse des nitrates+nitrites (NO_3+NO_2) ;
- Verre borosilicaté et addition de réactif pour le dosage quotidien (dans les 24 heures qui suivent le prélèvement) de l'ammonium (NH_4). Compte tenu des faibles valeurs attendues, chacun des niveaux échantillonnés a fait l'objet d'un triplicat.

Nitrates + Nitrites

L'ion nitrate est la forme oxydée stable de l'azote en solution aqueuse. Compte tenu des faibles concentrations océaniques et des interférences possibles, la méthode retenue pour leur dosage est celle fondée sur le dosage des ions nitrites obtenu par réduction des ions nitrates. Cette méthode conduit à une mesure de la somme des concentrations nitrites+nitrates par photométrie (Oudot et al, 1988), les concentrations en nitrites dans les eaux de surfaces étant quasiment nulles. Cette méthode permet de couvrir une gamme d'analyse comprise entre 0,2 et $1 \mu mol.L^{-1}$ avec des limites de détection d'environ $0,002 \mu mol.L^{-1}$. Les mesures ont été effectuées avec un analyseur en flux continu Bran & Luegbe, modèle Autoanalyseur III.

Ammonium

En solution, l'azote ammoniacal est présent sous forme d'ammoniac NH_3 et d'ion ammonium NH_4^+ ce dernier étant prépondérant dans le milieu marin. Dans les régions tropicales, les teneurs sont généralement très faibles de l'ordre de quelques dizaines de nanomoles et la méthode décrite par Holmes et al. (1999) est la plus adaptée. Il s'agit d'une méthode manuelle basée sur le principe d'une mesure fluorométrique qui permet de doser des quantités sub micromolaires d'ammonium. Les proportions de réactifs ont été déterminées pour des concentrations maximales d'ammonium de $3 \mu mol.L^{-1}$, la limite de détection de la méthode est de $1,5 nmol.L^{-1}$.

Analyse des métaux dissous dans l'eau de mer

Conditionnement et analyse

Pour chacune des 5 stations, les 3 profondeurs (surface, mi-profondeur et fond) ont été prélevées en double :

- Les échantillons du premier lot de 15 flacons ont été destinés à l'analyse des éléments Cr/CrVI. Ces analyses seront effectuées uniquement pour les échantillons de la mission du 10 et 15 avril 2009. Elles sont effectuées par voltamétrie au laboratoire « *Marine Biogeochemistry Lab., National Oceanography Centre Southampton, United Kingdom* ».

Remarque : Des échantillons d'eau de rivière ont été prélevés durant la mission du 04 avril 2009 et analysés à l'IRD.

- Les 15 échantillons du deuxième lot ont été directement filtrés à $0,45 \mu m$ en ligne (filtres Millipore, qualité HA, pré-lavés) puis passés sur les résines cationiques OnGuard II M enfin de concentrer les métaux dissous dans les heures qui suivent le prélèvement (Moreton et al, 2009). Les percolations terminées

chaque colonne de résine a été fermée à chaque extrémité avec des bouchons (Luer) puis stockée dans un portoir fermé hermétiquement.

De retour au laboratoire, les métaux ont été élués de la résine par lavage des colonnes à l'acide nitrique (2M) et analysés à l'IRD-Nouméa par ICP-OES (Marque Perkin Elmer, modèle Optima 3200 DV). Les dosages ont été réalisés aux longueurs d'ondes suivantes : $\lambda_{Co} = 230,786$; $\lambda_{Mn} = 257,610$; $\lambda_{Ni} = 231,604$; $\lambda_{Zn} = 206,200$.

Deux échantillons certifiés pour le dosage des éléments traces (TM-26.3 et TMDA-61) délivrées par la société *Environment Canada* (Tableau 3) ont été intercalés dans chaque série d'analyses pour valider les calibrations.

Tableau 3 : Résultats d'analyse des échantillons certifiés TM-26.3 et TMDA-61.

Elément	TM-26.3 ($\mu g\ l^{-1}$)		TMDA-61 ($\mu g\ l^{-1}$)	
	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	$67,3 \pm 1,4$	$71,3 \pm 8,7$

Validation des résultats

La validation des protocoles d'analyse a été vérifiée par le dosage de deux échantillons certifiés : CASS-4 Nearshore Seawater et NASS-5 Open Ocean Seawater du National Research Council, du Canada (Tableau 4).

Tableau 4 : Résultats d'analyses des échantillons de référence NASS-5 et CASS-4.

Elément	NASS-5 ($\mu g\ l^{-1}$)		CASS-4 ($\mu g\ l^{-1}$)	
	Valeur déterminée	Valeur certifiée	Valeur déterminée	Valeur certifiée
Co	ND	ND	$0,023 \pm 0,007$	$0,026 \pm 0,003$
Fe	0,281	$0,207 \pm 0,035$	0,635	$0,713 \pm 0,058$
Mn	1,010	$0,919 \pm 0,057$	$2,75 \pm 0,06$	$2,78 \pm 0,19$
Ni	0,273	$0,253 \pm 0,028$	$0,295 \pm 0,025$	$0,314 \pm 0,030$

Analyse des métaux dans les sédiments marins

Conditionnement des sédiments

Les prélèvements de sédiments (5 stations) ont été effectués sur la couche centimétrique de surface. Cent à cent cinquante grammes de sédiments ont été placés dans des sachets en vinyle à usage unique (Whirl-Pack®), congelés puis, lyophilisés une fois arrivée au laboratoire.

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 μm) (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°C) puis conditionnées pour leur conservation jusqu'à l'analyse des métaux.

Dans les sédiments, les métaux suivant ont été analysés : Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn.

Extraction séquentielle 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 ;
- **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 béchers et ustensiles sont soit en PEHD ou en Tefon®.

Eaux interstitielles

L'analyse des eaux interstitielles des 5 stations a été effectuée sur les prélèvements réalisés les 10 et 15 avril 2009. Afin de percevoir un éventuel impact sur les fonds sédimentaires de la baie, seuls les dépôts centimétriques de surface (1 à 2 cm), selon l'éloignement à l'embouchure, ont été prélevés.

L'extraction de l'eau interstitielle a été conduite à partir de sédiments bruts par centrifugation (3500 t/min pendant 25 min) suivie d'une filtration sous vide à 0,45 μm (filtres Millipore en acétate de cellulose).

En raison, d'une part, des faibles concentrations en métaux dans l'eau interstitielle (< 1 ppm) et de la présence d'une forte matrice sodique gênante pour l'analyse, il a été nécessaire de

procéder à une étape de préconcentration des métaux sur lit de résine échangeuse d'ions. Les métaux ont ensuite été élués avec une solution acide (HCl, 0,5M) et dosés par ICP-EOS selon même protocole appliqué aux eaux de mer (cf « *Analyse des métaux dissous* »).

Les concentrations en chrome ne sont pas déterminées pour cette étude car les résine utilisées ne sont pas adaptées à la fixation de ce métal. Par conséquent, on ne s'est intéressé qu'aux principaux traceurs que sont Co, Ni, Mn, et Zn.

Analyse des métaux dans les organismes marins

Chaque échantillon biologique a été broyé manuellement puis minéralisé avec une solution d'acide nitrique et de peroxyde d'hydrogène concentrés en condition hyperbares (four micro-ondes Anton Paar, modèle Microwave 3000). La solution obtenue après attaque a ensuite été analysée après dilution avec une ICP-OES (Modèle Optima 3300 DV, Perkin Elmer) afin de déterminer les concentrations en Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn accumulés dans les tissus biologiques, exprimées en µg/g de poids sec.

La précision de la méthode a été déterminée en étudiant la variabilité des concentrations de chaque métal mesurées dans les répliqués du CRM DOLT-1 (Tableau 5).

Tableau 5 : Contrôle qualité de la méthode de minéralisation et des analyses chimiques des métaux accumulés dans les tissus biologiques. (LD = limite de détection)

DOLT-1 (n=10)	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Zn
Valeurs mesurées *	0,15 ± 0,01	0,42 ± 0,14	741 ± 50	9,23 ± 0,32	0,30 ± 0,09	99,4 ± 2,8
Valeurs certifiées **	0,16 ± 0,04	0,40 ± 0,03	712 ± 48	8,72 ± 0,53	0,27 ± 0,06	92,5 ± 2,3
Erreur relative (%)	4,9	5,3	4,1	5,9	11,4	7,5
Coeff. Variation (%)	9,1	33	6,8	3,5	31,6	2,8
LD (µg/L) ***	0,27	0,23	3,03	0,25	0,84	41,3
LD moyen (µg/g ps)	0,03	0,03	0,34	0,03	0,09	4,64

Une analyse comparative des concentrations mesurées dans les algues et les bivalves a été réalisée entre les diverses stations de récolte et avec les données précédemment acquise chez ces espèces.

Simulations hydrodynamique

Les simulations de dispersion du panache résultant de l'accident du 01 avril 2009 ont été conduites à partir du modèle MARS-3D implémenté dans le secteur sud du lagon de Nouvelle-Calédonie (Canal de la Havannah) et validé pour le programme prédictif « Comportement, dispersion et effets biologiques des effluents industriels de Goro-Ni » (Douillet, 1998, Douillet et al, 2001). Cette étude intègre la Baie du Prony.

Le modèle est basé sur une grille de calcul de 540m, raffinée à 180m dans tout le secteur du canal de la Havannah et de la baie du Prony. Cette dernière grille, bien qu'elle ne soit pas totalement adaptée pour les calculs appliqués à un secteur restreint aux dimensions de la Rade du Nord (Baie du Prony) permet néanmoins de modéliser les courants et de simuler approximativement la dilution du panache issu du CRN.

La carte de la figure 6 donne l'état des courants au moment de l'arrivée présumée du panache acide à l'estuaire du CRN (18h25, début de marée montante). Le marégramme du 01 avril 2009 situe par rapport à la marée les différentes phases de l'accident..

Le seul paramètre forçant entré dans les simulations a été la marée, l'action du vent en surface n'ayant pas été prise en compte en raison d'une part, du manque de séries temporelles fiables dans la Baie du Prony et d'autre part, d'imprécisions du modèle météorologique WRF dans ce même secteur. Le modèle MARS-3D n'a donc pas été couplé au modèle météorologique prédictif WRF.

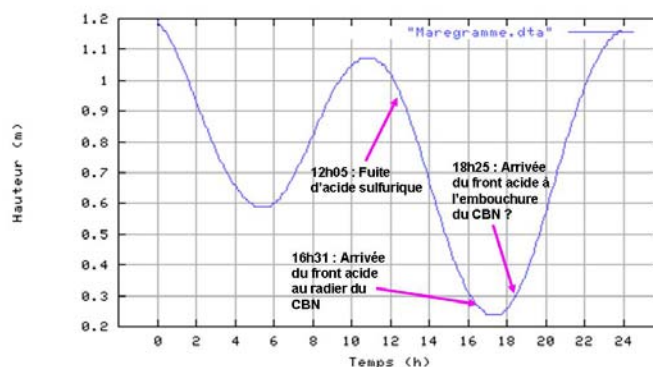
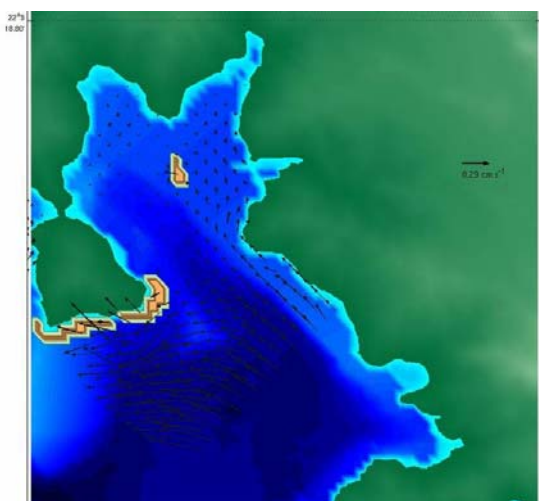


Figure 6 : Carte des courants simulés en Rade du Nord à 18h30 (gauche) et marégramme (SHOM) en baie du Prony le 01/04/09 (droite).

RESULTATS

Structure de la colonne d'eau

Paramètres physico-chimiques

L'annexe 1 regroupe les profils CTD effectués lors des 3 campagnes de prélèvements (04, 10 et 15 avril 2009) ainsi que les tableaux synthétiques des valeurs minimales, maximales, moyennes et écart-types observées pour les paramètres : Température, salinité, turbidité, fluorescence et oxygène dissous.

Les 5 stations étudiées montrent une évolution importante de la température consécutivement aux pluies tombées à partir du 04 jusqu'au 10 avril 2009. Dans toute la zone étudiée, ces précipitations qui ont été abondantes, ont eu pour effet de réduire progressivement la température de 1°C dans les eaux profondes et jusqu'à 1,5°C dans les eaux de surfaces. Cette baisse des températures s'est accompagnée d'une importante dessalure de 4 à 5 ‰.

La turbidité est relativement élevée au droit du CRN (St151) pendant toute la période d'études (04 au 15 avril 2009). A toutes les autres stations, se développent des couches turbides en surface et au fond de la colonne d'eau.

Pour tout le domaine, la fluorescence est maximale à mi-profondeur dans une veine d'eau bien identifiable, exception faite de St151 dont la colonne d'eau est brassée et homogénéisée en permanence.

Evolution des pH

Les pH ont été mesurés aux 5 stations pour les eaux de surface, à une profondeur intermédiaire déterminée selon la présence ou non de couche turbide, et au fond (Annexe 2).

Les pH mesurés le 04/04/09 sont en dessous des valeurs normales de l'eau de mer qui est de l'ordre de 8,2 au large. Cependant, des valeurs un peu plus basses peuvent normalement être mesurées dans les fonds de baie abritées dont les influences terrigènes sont manifestes.

Par ailleurs, les pluies enregistrées durant cette période peuvent également contribuer à expliquer la baisse de pH bien que celle-ci soit rapidement constatée dans l'ensemble de la colonne d'eau.

Les valeurs de pH reviennent progressivement à la normale à partir du 10/04/09 et sont à l'équilibre le 15/04/09 sur l'ensemble de la colonne d'eau, pour les 5 stations surveillées (Tableau 5). Le pH à la station St15 au cours des campagnes antérieures de suivi (4-8 août 2008 et 16-20 mars 2009) étaient respectivement de 8,23 et 8,06 en moyenne sur les profondeurs échantillonnées de la colonne d'eau (Conventions IRD/Goro-Ni 2172 (2008) et 2284 (en cours) « *Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous* »).

Tableau 6 : Evolution des pH dans les eaux de surface, à mi-profondeur et au fond pour la station St15 pendant les campagnes d'avril, de mars 2009 et d'août 2008; (-) = Valeur non disponible

Station	Niveau	04-08/08/08	16-20/03/09	04/04/2009	10/04/2009	15/04/2009
St15	Surface	8,23	8,06	7,93	8,01	8,23
	Mi-profondeur	8,24	8,07	7,91	8,04	8,20
	Fond	8,23	8,02	-	8,00	8,20

Analyse de l'eau de mer

Sulfates et calcium

Les résultats d'analyse des sulfates et du calcium sont présentés dans la figure 7 et l'Annexe 3.

Les résultats montrent qu'une partie non négligeable des déterminations de SO₄ sont supérieures aux valeurs mesurées d'ordinaire à la station de référence St15 (Figure 7). Cette augmentation concerne la moitié des prélèvements du 10/04/09 et la quasi-totalité de ceux effectués le 15/04/09. Le détail de cette tendance montre que pour ces deux dates les niveaux enrichis correspondent aux eaux des couches de mi-profondeur et de fond. Les valeurs les plus faibles se situent dans les eaux de surface que les fortes pluies ont probablement diluées (cf « *Structure de la colonne d'eau* »).

Les concentrations en ions sulfates ont été suivies dans l'objectif d'apporter des informations complémentaires sur les phénomènes de dispersion en mer des éléments chimiques libérés ou issus du panache acide. En effet, outre son origine marine, des ions sulfates générés par la décomposition de l'acide sulfurique ont été libérés dans les eaux de la rivière puis transportés en mer. Si les quantités d'ions dissous arrivant en mer ne semblent pas avoir été importantes

(au vu des pH proches de la neutralité mesurés par Goro-Ni à l'embouchure du CRN le 01/04/09), un apport en phase particulaire n'est pas à exclure avec la formation de micro-précipités de gypse résultant de la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique par le carbonate de calcium. Ces particules ont pu alors être transportées en suspension (et sédimer) dans la proche embouchure libérant progressivement des ions sulfates dans les eaux en mer (à des profondeurs intermédiaires). La dissolution de micro particules de gypse en milieu non-saturé peut être complète au terme d'une dizaine d'heures.

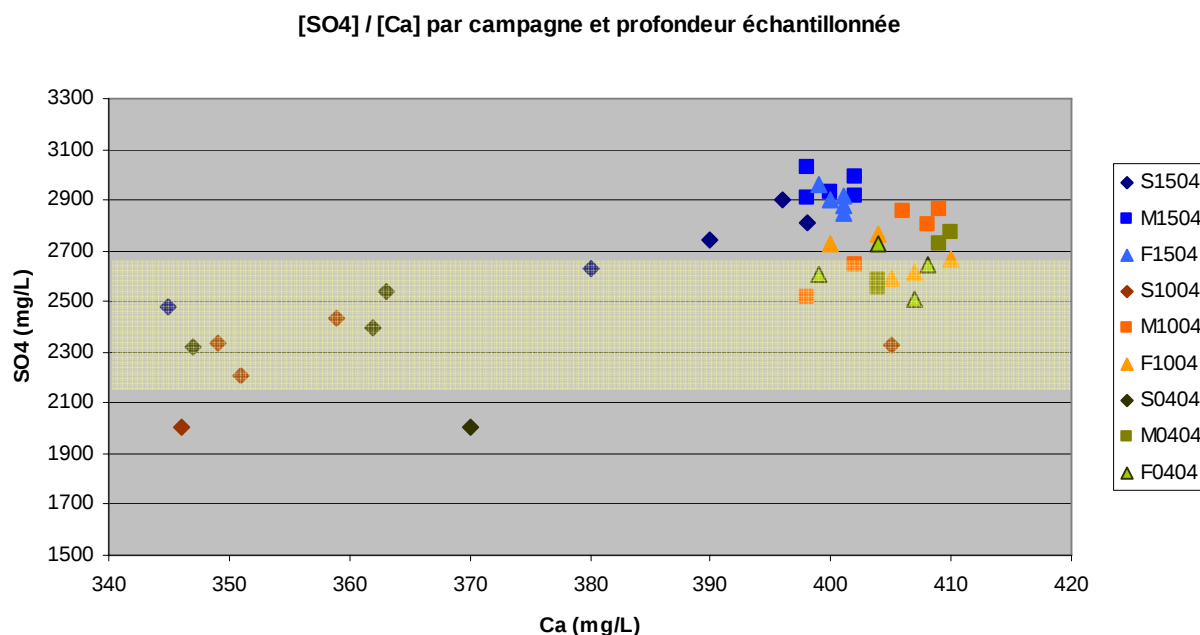


Figure 7 : Répartition des sulfates et du calcium dans la colonne d'eau des 5 stations échantillonnées. Evolution temporelle des concentrations dans les niveaux de surface, mi-profondeur et fond pour les campagnes du 04, 10 et 15 avril 2009. Comparaison avec la gamme de valeurs mesurées à la station de référence St15 (jaune).

Les ions calcium qui ont également été analysés dans l'eau pour vérifier cette hypothèse, ne permettent pas de conclure définitivement. Seuls des phénomènes de dilution par les eaux de pluies sont identifiables dans les eaux de surface.

Sels nutritifs dissous

Les résultats d'analyses des nitrates+nitrites et de l'ammonium sont présentés dans les figures 8 et 9 et l'Annexe 3.

Nitrates + nitrites

Rappel : L'ion nitrate est la forme oxydée stable de l'azote en solution aqueuse. Il entre dans le cycle de l'azote comme support principal de la croissance du phytoplancton qui une fois dégradé rend au système l'azote sous forme minérale. La vitesse de régénération peut-être

parfois différente de la vitesse d'utilisation, il en résulte des concentrations en nitrates variables qui peuvent être un facteur influençant la croissance des algues.

Le 10 avril, certaines stations proches de l'embouchure montrent des valeurs anormalement fortes en NO_2+NO_3 dans les eaux de surface, particulièrement en St151 (embouchure). Paradoxalement en St154, station la plus éloignée, la valeur maximale est mesurée avec plus de 8 $\mu\text{mol/L}$ (Figure 8 et annexe 3).

Pour les eaux de mi-profondeur, les concentrations diminuent fortement à toutes les stations alors que dans les eaux profondes les niveaux remontent de manière très importante. Il faut cependant rappeler que le 10 avril, de fortes pluies ont perduré toute la journée, drainant abondamment les bassins versants ce qui a pour conséquence normale un rapport en matière organique.

Le 15 avril, les concentrations dans les eaux de surface retrouvent des valeurs proches de la normale alors que les couches de mi-profondeur et particulièrement celles de fond montrent encore des quantités de NO_2+NO_3 relativement élevées (Figure 8).

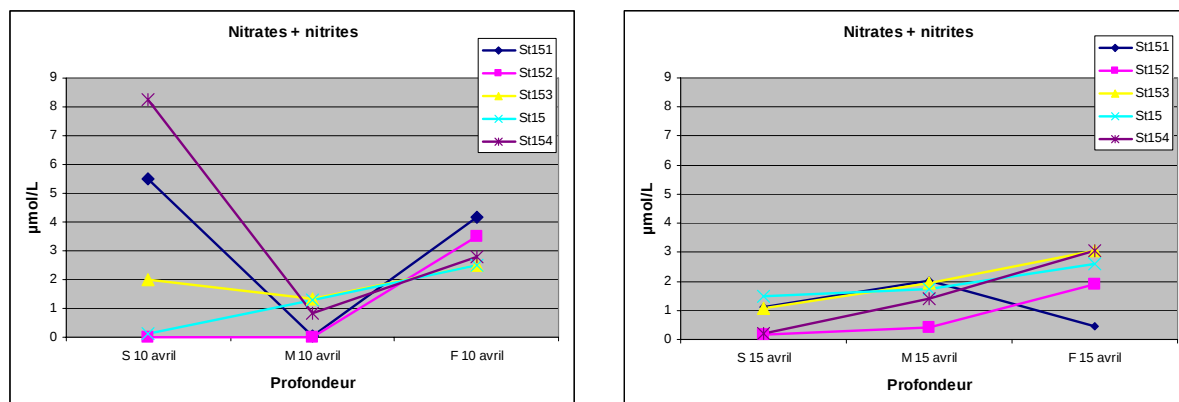


Figure 8 : Distribution spatiale de NO_2+NO_3 dans la colonne d'eau. Prélèvement effectués les 10 et 15 avril 2009.

Ammonium

Rappel : Dans le milieu marin, la forme prépondérante de l'azote ammoniacal est l'ammonium. Naturellement, il provient des excréctions animales et de la dégradation bactérienne des composés organiques azotés. Dans les régions tropicales, les teneurs sont généralement très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de nanomoles.

L'analyse du 10 avril 2009 (Figure 9, Annexe 3) montrent en particulier que les eaux de surface des stations St15 (Référence) et St154 contiennent les concentrations en ions ammonium les plus élevées, la valeur maximale étant relevée pour les eaux de surface de la station St15. Pour les prélèvements du 15 avril 2009 (Figure 9), bien que plus faibles, les valeurs maximales sont toujours enregistrées pour les stations St15 et St154 mais cette fois-ci à mi-profondeur et une valeur élevée est aussi mesurée pour les eaux du fond à la station St152.

L'ensemble des résultats suggèrent que les surconcentrations en ammonium peuvent être liées avec un excès de matière organique inhabituel en voie de dégradation (Fichez et al, 2005) qui sédimentent progressivement. Cette abondance anormale peut-être la conséquence directe

d'une mortalité planctonique provoquée par le front d'acidification accidentel qui a marqué les eaux de surface en se déplaçant vers le sud-ouest. La localisation (St15 et St154, le 10/04/09) de ces eaux riches en matière organique peut s'expliquer par l'heure du prélèvement qui a été effectué en tout début de marée montante pour ces deux stations.

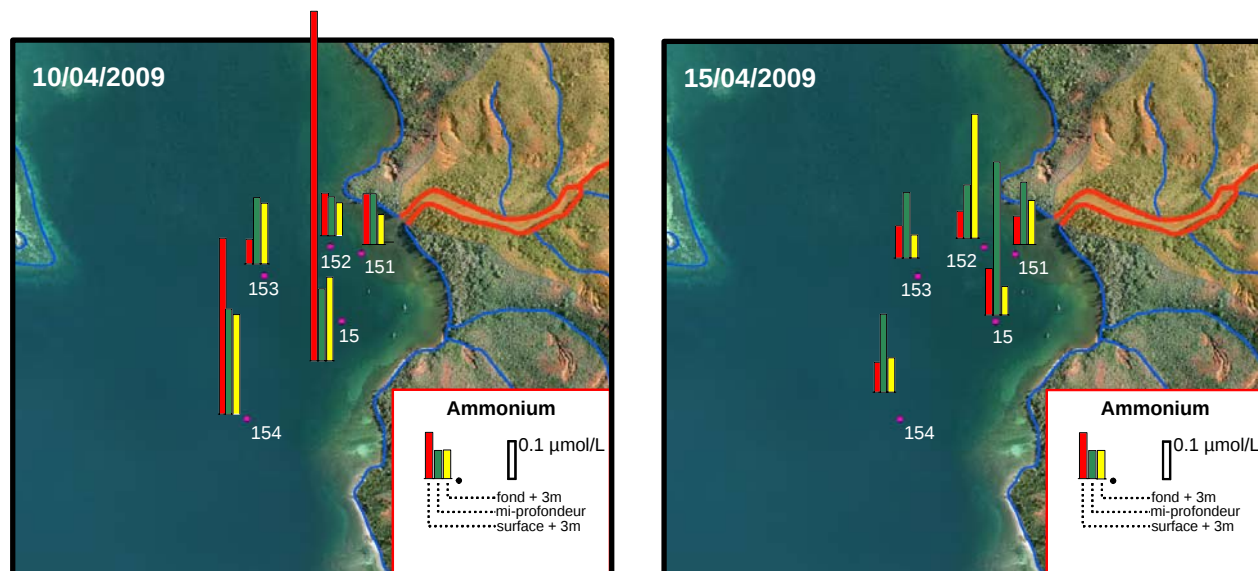


Figure 9 : Distribution spatiale de NH_4 dans les eaux. Prélèvements initialisés en début de marée montante (carte de gauche) et en milieu de marée descendante (carte de droite).

Métaux dissous

Les résultats d'analyse des métaux utilisés comme des traceurs (Co, Cr/Cr(VI), Mn, Ni et Zn) pour l'étude de la dilution du panache issus de l'accident accidentel d'acide, sont regroupées dans les tableaux de l'annexe 4. Les figures 10, 11 et 12 illustrent leurs distributions spatiales.

Le déversement de la solution fortement acide sur les sols latéritiques du bassin versant du CRN a provoqué une lixiviation des métaux labiles. Dans une certaine mesure, cette lixiviation a aussi probablement concerné les métaux faiblement liés aux sédiments de la rivière. Ces métaux ont ensuite été entraînés sous forme dissoute le long du cours de la rivière vers le domaine marin où ils se sont dispersés au gré des phénomènes de marées.

Les 5 métaux analysés ont été sélectionnés pour leur affinité et/ou réactivité avec, la matière organique (Zn), les phases minérales colloïdales (Mn) et les formes libres (Co, Cr et Ni) (Moreton et al, 2009). Ces traceurs informent donc sur l'évolution des différentes phases géochimiques présentes dans l'eau de mer et résultant des apports du CRN.

Les représentations graphiques (Figures 10, 11 et 12) montrent l'évolution spatio-temporelle des concentrations en dates du 04 et du 15 avril 2009.

Les résultats montrent que :

- La première campagne de prélèvement (04/04/09) permet de constater que la station St151 est marquée sur toute la hauteur de la colonne d'eau par des concentrations anormalement élevées qui concernent les 5 métaux suivis.

Pour les stations St15, St152, St153 et St154, sont nettement observées des surconcentrations de Co, Cr/Cr(VI), Ni et Zn seulement dans la couche de surface. Les

concentrations dans les eaux de surface diminuent avec la distance à l'embouchure. A 1 km environ du terme source (St154), l'effet de surconcentration en surface est encore visible pour les métaux Co, Cr/Cr(VI) et Ni (voire Zn) mais est indétectable pour Mn.

Le manganèse ayant tendance à précipiter rapidement en milieu marin, l'unique valeur élevée (5,65 µg/L) est observée dans la couche profonde de St151, aux autres stations les concentrations sont normales en profondeur.

Le comportement du zinc s'apparente à celui du manganèse, toutefois, les fortes concentrations affectent toute la colonne d'eau de la proche embouche (St151). Ce niveau de concentration est cependant en accord avec les valeurs habituellement enregistrées à proximité (St15) (Conventions IRD/Goro-Ni 2172 (2008) et 2284 (en cours) « *Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous* »). Ailleurs, les autres stations n'enregistrent pas de modifications majeures des niveaux de concentration.

- La deuxième campagne de prélèvement (10/04/09) a révélé que les concentrations de Mn et Zn) ont progressivement diminué dans l'ensemble de la zone étudiée et notamment au droit du CRN (St151). Les concentrations en Ni et Co, bien qu'elles suivent cette même tendance à la diminution, demeurent cependant sensiblement encore du même de grandeur que quelques jours auparavant (04/04/09) ; à l'inverse, le Cr/Cr(VI) voit sa concentration augmenter légèrement.

Sur les stations un peu plus éloignées (St15, St152) les concentrations restent parmi les plus élevées notamment pour les eaux de surface. Cet accroissement est encore plus évident pour la station St154 en ce qui concerne Co, Cr/Cr(VI) et Ni et traduit le transport du front métallique vers le large au gré des courants de surface.

Le manganèse est toujours présent en fortes concentrations dans les eaux de fond de la station St151 et dans une moindre mesure en St152. Ailleurs, aucun changement n'est observable ce qui montre que le manganèse n'a pas été transporté vers le large, il reste concentré dans les eaux profondes proches du CRN.

Le zinc suit une évolution particulière, les concentrations maximales étant cette mesurées au niveau des eaux intermédiaires et profondes de la station St154. Cette répartition rappelle celle de l'ammonium et suggère un piégeage de celui-ci sur la matière organique dissoute.

- La troisième série de mesures (15/04/09) montre une diminution nette des concentrations pour Co, Cr/Cr(VI), Ni et Mn dans toute la zone d'études. Les concentrations du couple Cr/Cr(VI) sont toutefois encore fortes dans les eaux de surface. Dans les stations les plus éloignées (St15 et St154), seul Zn est encore mesuré en concentrations notables, phénomène qui peut être lié à son affinité pour la matière organique dissoute encore présente entre deux eaux en quantité sensible comme l'attestent les résultats d'analyses de l'ammonium.

Les concentrations obtenues à la station de référence St15 sont, à partir du 15 avril, comparables à celles mesurées pendant les campagnes de suivi environnemental (Convention IRD/Goro-Ni 2172 (2008) et 2284 (en cours) « *Qualité physico-chimiques des eaux et concentrations en métaux dissous* », Annexe 4).

L'ensemble de ces résultats suggère la mise en place d'un lent processus de dilution/dispersion du panache constitué par les apports métalliques lixiviés et injectés dans le milieu marin par le CRN. La décroissance des concentrations en métaux s'effectue d'une part

en partie par des voies physiques dus aux mouvements de marées même si ceux-ci semblent être peu intenses en fond de baie du Prony. Par ailleurs, ils favorisent les phénomènes de diffusion moléculaire. D'autre part, une fraction des métaux est prise en charge par les processus physico-chimiques d'adsorption et/ou complexation avec des composés organo-métalliques dissous, colloïdaux voire particuliers dont une fraction sédimente.

L'influence des vents sur la dispersion est également à prendre en compte, notamment dans les couches de surface.

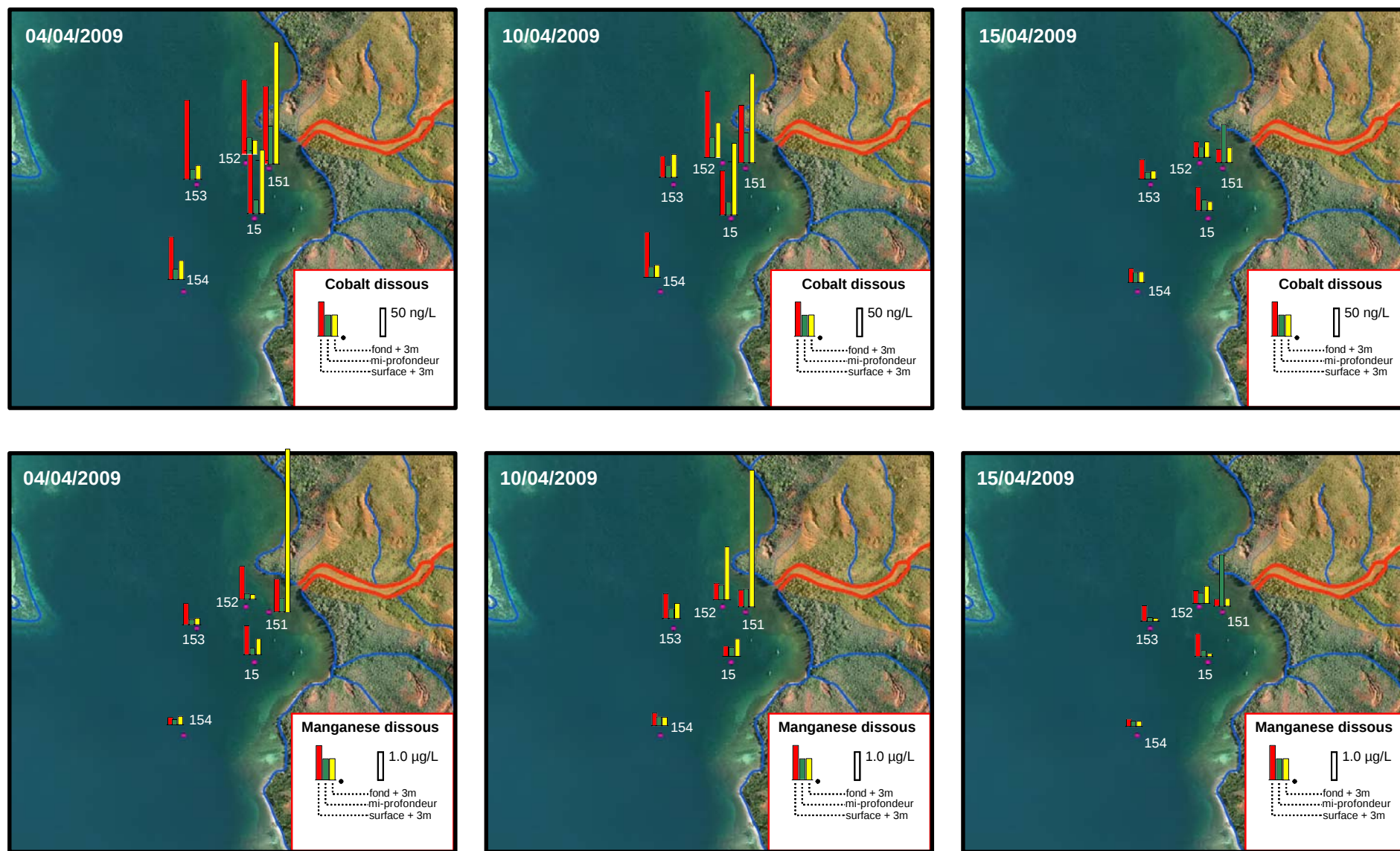


Figure 10 : Evolution spatio-temporelle des concentrations en Co et Mn dans la colonne d'eau aux stations St15, St151, St152, St153 et St154.

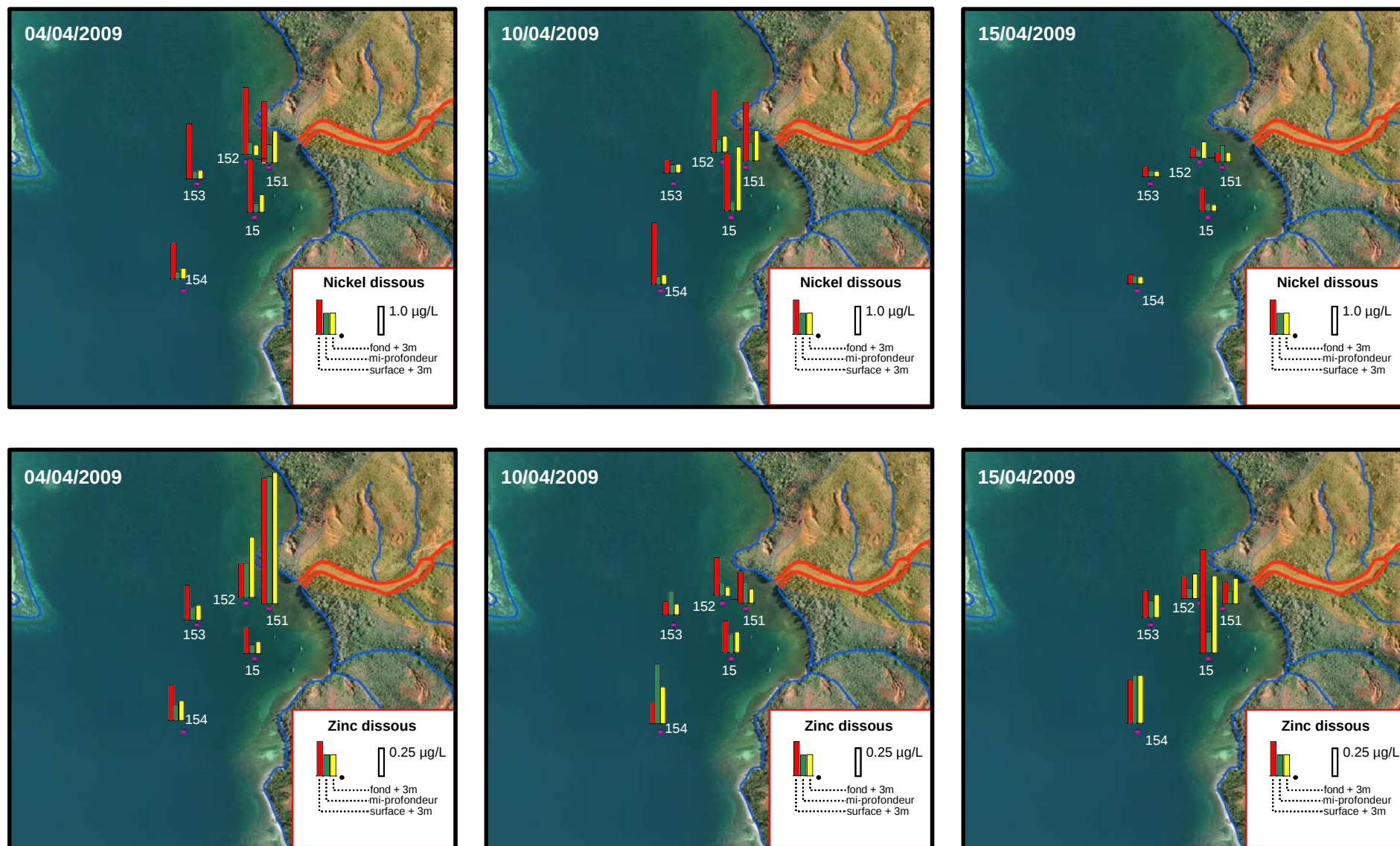


Figure 11 : Evolution spatio-temporelle des concentrations en Ni et Zn dans la colonne d'eau aux stations St15, St151, St152, St153 et St154.

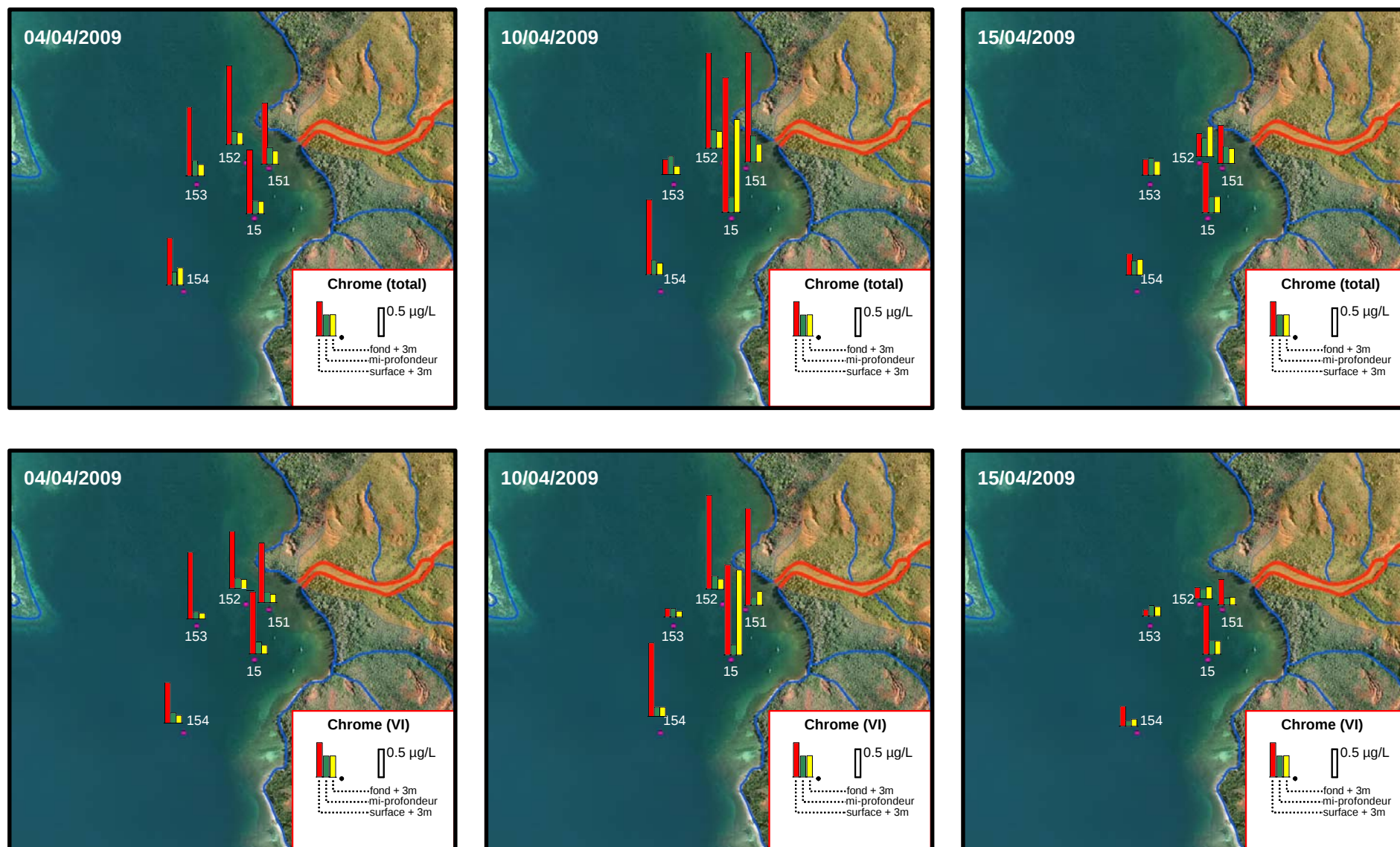


Figure 12 : Evolution spatio-temporelle des concentrations en Cr/Cr(VI) dans la colonne d'eau aux stations St15, St151, St152, St153 et St154.

Simulation sommaire de la dilution du panache (MARS-3D)

Hydrodynamique

En ce qui concerne la modélisation, celle-ci a été conduite sans intégrer la composante liée aux effets mécaniques du vent, ni dans l'approche hydrodynamique de l'étude ni pour la simulation des phénomènes de dispersion du panache.

Le paramètre « vent » est cependant probablement très influent en particulier pour les couches de surfaces dans un secteur (Rade Nord) où les courants de marées sont faibles ($\ll 1$ cm/s).

En effet, la figure 13 montre les vitesses moyennes de courants aux maxima des marées montantes et descendantes pour la période d'études. Les calculs mettent en évidence la faiblesse des vitesses qui demeurent toujours inférieures au cm/s quelque soit la force de la marée (vives ou mortes eaux).

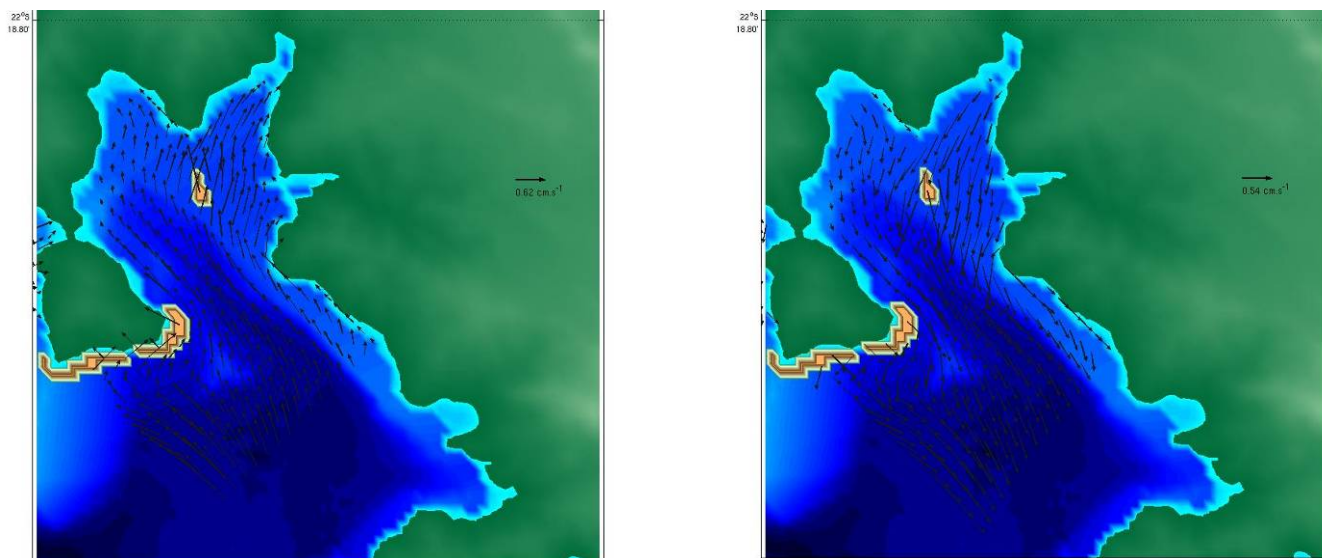


Figure 13 : Carte des courants au maximum de marée montante (gauche). Carte des courants au maximum de marée descendante (droite).

Transport dissous

Des simulations du transport des fractions dissoutes ont été effectuées pour calculer les facteurs de dilution et estimer leur évolution dans le temps et l'espace en prenant en compte un terme source arbitraire égal à 1 en sortie de CRN, pour un traceur conservatif théorique. Ces facteurs ont notamment été calculés pour les dates du 04, 10 et 15 avril 2009 dans tout le domaine d'études (Rade du Nord) et en particulier aux coordonnées des 5 différentes stations de prélèvements.

Pour valider les simulations de dispersion du panache, les concentrations en Ni mesurées dans les eaux de surface ont été prises en considération pour tracer les mouvements des masses d'eau dans la rade.

Les concentrations mesurées à ces stations, en particulier en St15 (Référence) et les facteurs de dilution calculés par simulation à ces mêmes dates ont permis d'estimer une valeur du terme source.

Ce facteur a été estimé, pour le 04/04/09 en St15, à environ 100. Après correction du bruit de fond naturel moyen du nickel mesuré à la station St15 ($[Ni]_{St15} = 0,5 \mu g/L$), le terme source a

donc été estimé et une charge instantanée en nickel de l'ordre de 100 $\mu\text{g/L}$ en sortie du Creek de la Baie Nord a pu être prise en compte pour les calculs de dispersion.

Les paramètres nécessaires à une simulation simplifiée ont donc été les suivants:

- Débit moyen du CRN égal à 0,85 m^3/s ;
- Charge en nickel équivalente à 100 $\mu\text{g/L}$;
- Fond géochimique du nickel égal à 0,5 $\mu\text{g/L}$;
- Injection du « front métallique » dans le système le 01/04/09 à 18h30 ;
- Durée de l'injection égale à 12 heures (Valeur déduite du suivi du pH effectué par les équipes de Goro-Ni au niveau du radier du CRN).

La figure 14 permet de constater que les résultats de calculs pour les 04/04/09 et 15/04/09 sont en très bonne concordance et les valeurs mesurées à ces mêmes dates. Toutefois, bien que les différences ne soit pas très importantes, les concentrations estimées pour le 10/04/09 sont un peu plus faibles que celles mesurées. Les phénomènes de dispersion semblent être légèrement surestimés par le calcul, mais la raison principale est probablement liée aux fortes précipitations enregistrées le 10/04/09 qui ont lessivé les sols entrainant ainsi une fraction des métaux libérés par l'acide sulfurique dans les eaux du CRN.

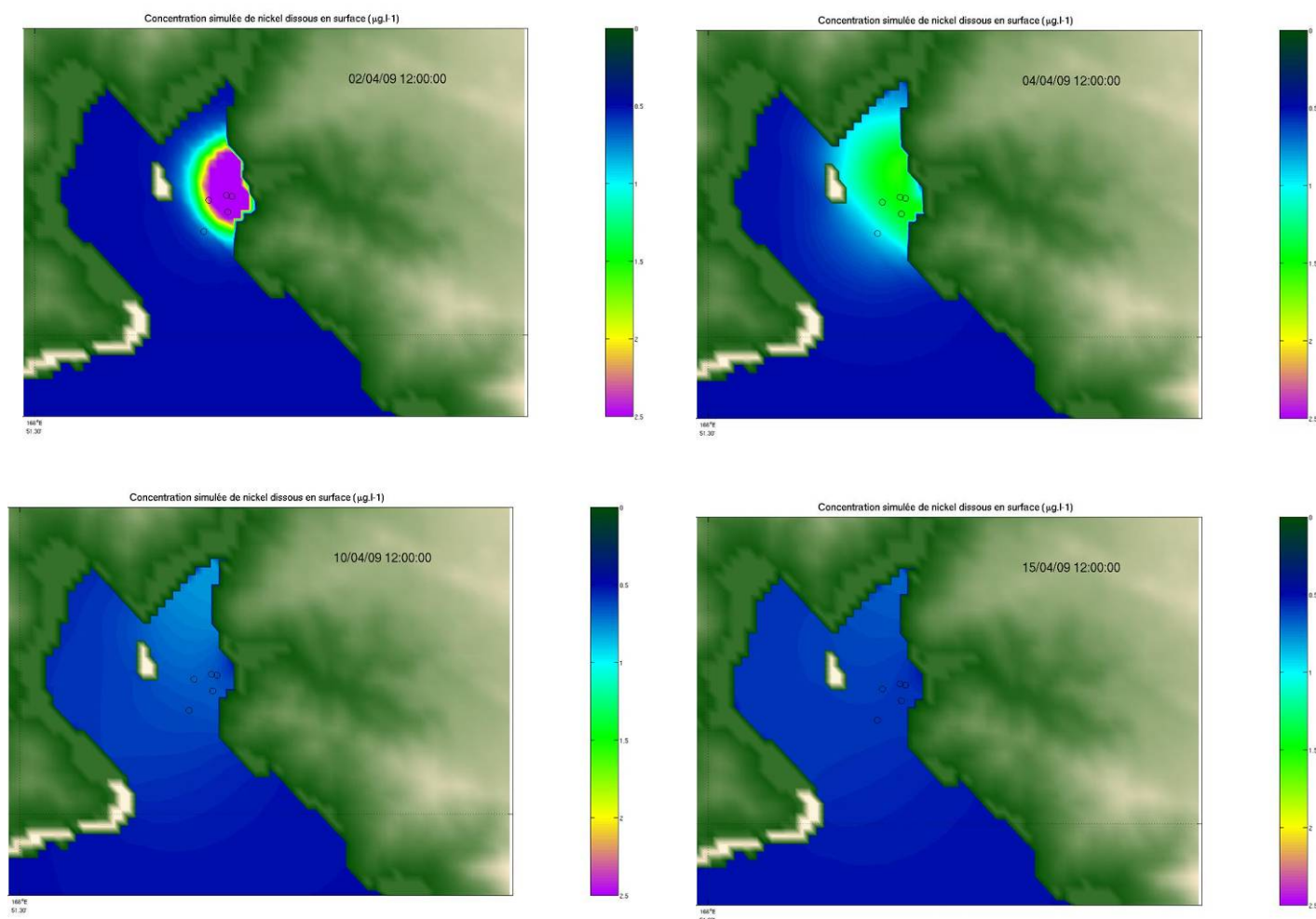


Figure 14 : Simulation de dispersion du front du Ni dissous libéré par l'acidité. Représentation des concentrations dans la couche de surface. (o) = Localisation géographique des stations de prélèvement des eaux.

Le modèle suggère que le panache métallique se dilue tout en se déplaçant vers le nord (Fond de la Rade du Nord), c'est-à-dire en direction de l'embouchure de la rivière Kadji. Cette rivière est elle aussi une source de métaux, dont le nickel, cependant celle-ci n'est pas prise en compte dans la modélisation simplifiée. Cette simulation n'a pour autre objectif que de rendre compte des phénomènes de dilution du panache constitué par les éléments métalliques lixiviés issus du CRN.

Avec les résultats des simulations de la dispersion, le modèle MARS-3D permet d'examiner l'évolution du panache selon une coupe verticale prenant en compte toute la masse d'eau. Cette coupe qui a pour origine la station St151, est orientée NE-SW sur environ 0,3 mile et permet de suivre la pénétration du front métallique dissous dans la colonne d'eau dans le temps (Figure 15).

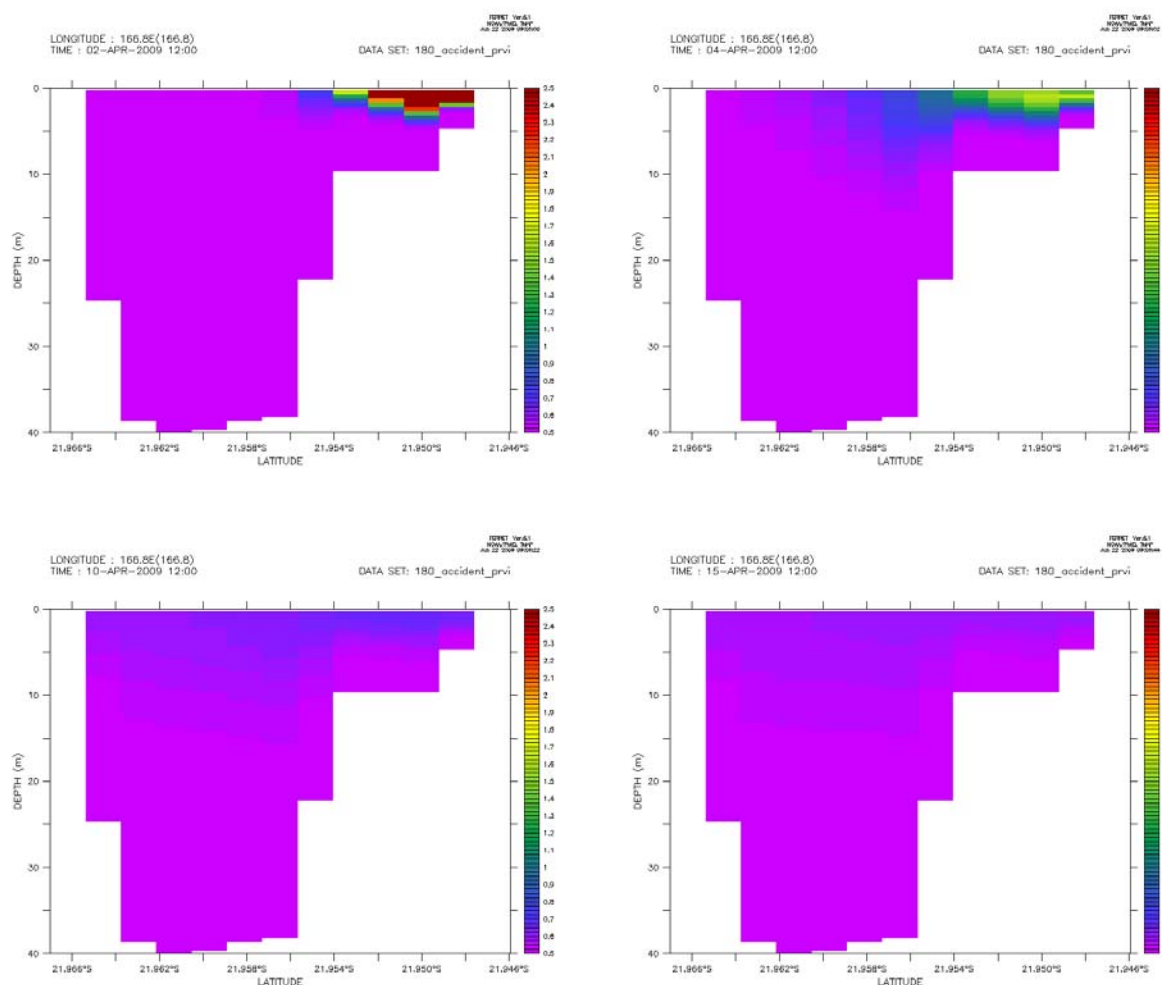


Figure 15 : Coupes transversales NE-SW figurant l'évolution des profils de concentrations en Ni dissous en fonction du temps. Simulations effectuées pour le 02/04/09, 04/04/09, 10/04/09 et 15/04/09. L'échelle des profondeurs est corrigée de la bathymétrie et représente les 23 niveaux sigma du modèle hydrodynamique MARS-3D.

Les résultats de calculs issus des simulations et les valeurs mesurées dans la colonne d'eau sont ici aussi en bonne concordance. En effet, les concentrations en Ni dans les 3 niveaux prélevés correspondent aux estimations calculées qui décrivent la pénétration progressive des apports en Ni vers les couches profondes en fonction du temps.

En concordance avec les mesures effectuées, à partir du 15/04/09, les calculs montrent que les eaux de surface sont plus chargées au large du CRN (St15, St152, St153 et St154) qu'au niveau de son embouchure (St152).

Analyse des sédiments marins

Eaux interstitielles

Les eaux interstitielles des sédiments prélevés aux stations St15, St151, St152, St153 et St154 ont été extraites et leurs contenus en métaux (Co, Ni, Mn et Zn) ont été analysés. Les résultats sont présentés dans la figure 16 et l'annexe 5. Pour de raisons techniques les échantillons des 2 campagnes de prélèvement ont été regroupés.

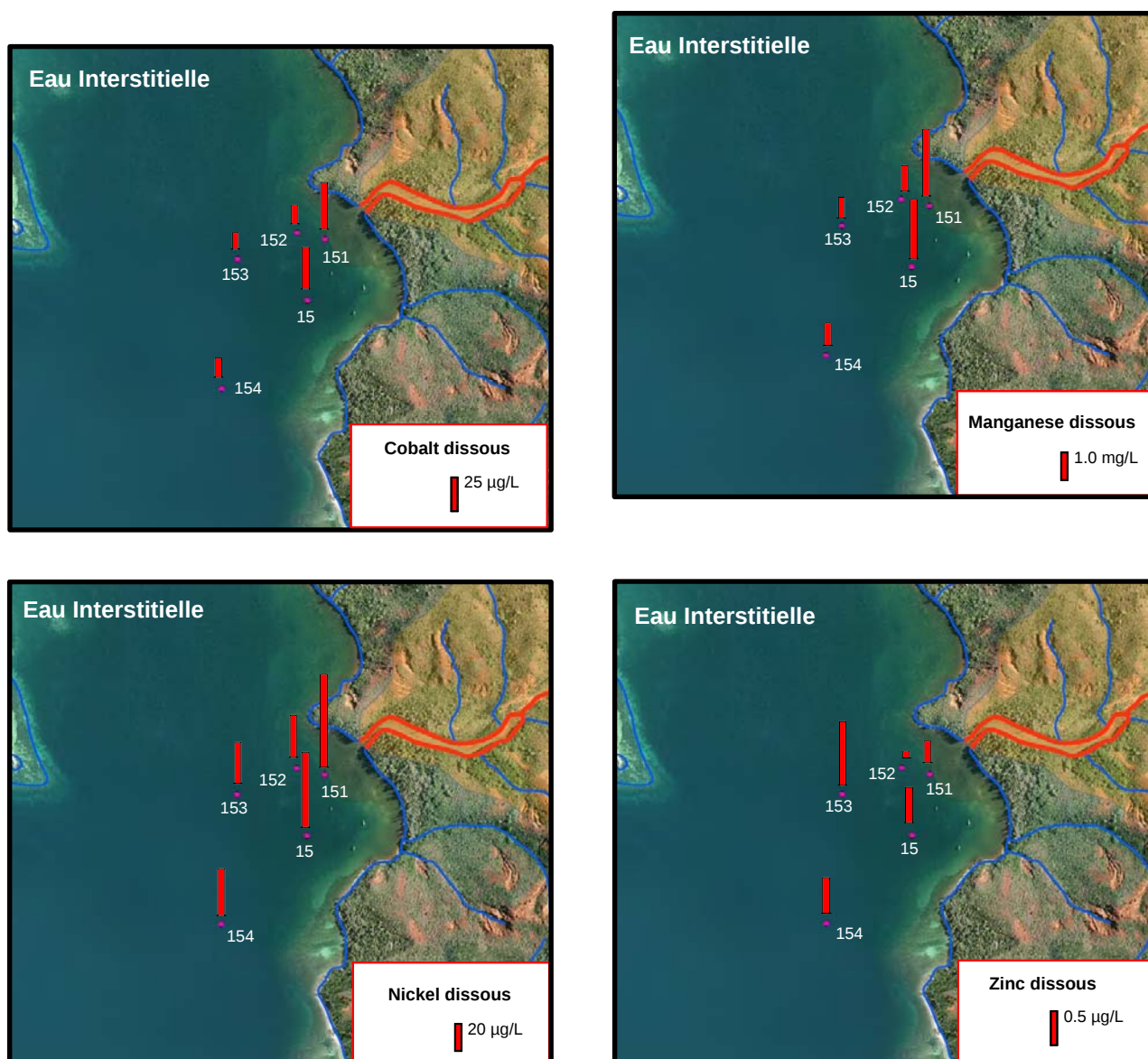


Figure 16 : Evolution spatiale des concentrations en Co, Mn, Ni et Zn dans les eaux interstitielles des sédiments des stations St15, St151, St152, St153 et St154.

Les résultats montrent un gradient inverse de concentrations côte-large pour Co, Ni et Mn. Le comportement de Zn se singularise par des concentrations plus élevées dans les prélèvements profonds où les sédiments sont plus riches en matières organiques dégradées d'origine marine.

En termes de niveaux de concentration, les valeurs atteintes sont globalement très proches de celles obtenues sur des stations équivalentes échantillonnées pour la description de l'état de référence sédimentaire de la baie du Prony (Convention IRD/Goro-Ni 1230, 2007 : « *Distribution superficielle des sédiments, flux sédimentaires et taux d'accumulation dans la baie du Prony (Rades Nord et Nord-Es) et dans la Baie Kwé* »). En effet, pour 3 stations (St152, St153 et St154) sur 4 (la station St151 n'ayant pas d'équivalent géographique), les concentrations (Annexe 5) sont, soit sensiblement plus élevées (Ni), soit plus faibles (Co). Ces différences sont attribuables à la localisation du prélèvement dont la proximité avec l'embouchure détermine très rapidement le niveau de concentration des eaux interstitielles liées à la composition des particules qui ont sédimenté.

Seules les eaux de la station St15 qui semblent au cœur d'une zone de sédimentation préférentielle, montrent des concentrations nettement supérieures pour le nickel (voire le cobalt) à celles enregistrées en 2007.

Sédiments marins

Les sédiments des 5 stations ont été attaqués chimiquement selon le protocole d'extractions séquentielles mis au point par Tessier (1979) et adapté au milieu tropical (Fernandez et al, 2006). Les résultats sont présentés dans la figure 17 et l'annexe 5.

Métaux liés aux résidus

Les teneurs dans les fractions résiduelles représentent de 50 % (Mn) à plus de 99% (Cr et Fe) des quantités de métaux mesurées dans les sédiments. Seule les proportions de Mn diminuent en direction du large d'environ 60% à 40%, pour les autres métaux les fractions résiduelles sont remarquablement stables (Tableau 7).

Tableau 7 : Pourcentage de métal dans la fraction résiduelle par rapport à la concentration totale dans les sédiments.

St15, St151, St152, St153, St154	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
% minimum	68,0	99,1	99,7	42,7	93,7
% maximum	76,5	99,8	99,8	64,7	97,6

St15 (28/02/06)	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
%	70,6	99,8	99,8	51,6	97,6

Pour tous les métaux analysés, les concentrations décroissent selon un gradient inverse « côte-large » qui exprime la diminution progressive de l'influence terrigène sur celle du milieu marin carbonaté. Il est cependant intéressant de remarquer qu'à la station St15 (relativement éloignée de l'embouchure) les sédiments contiennent des teneurs en métaux parmi les plus fortes enregistrées. L'explication réside probablement dans la composition granulométrique plus fine du substrat qui résulte de la sédimentation de particules pélitique ($\varnothing < 40\mu\text{m}$) à la faveur de conditions hydrodynamiques favorables.

En termes de teneurs à la station de référence St15, celles-ci sont en parfait accord avec les valeurs enregistrées en 2005 pour l'état de référence sédimentologique (Convention IRD/Goro-Ni 1142, 2006 : « *Etat de référence : Qualité physico-chimique des eaux et des niveaux de concentration des métaux dans les sédiments* »).

Métaux liés aux oxy-hydroxydes

A proximité de l'embouchure (St151 et St152) les formes oxy-hydroxydées sont les formes dominantes parmi tous les métaux labiles analysés (Tableau 8, Annexe 5). Dans les oxy-hydroxydes des sédiments du large (St15, St153 et St154), les proportions de Cr, Mn et Ni, diminuent considérablement.

Entre les prélèvements d'avril 2005 (Convention IRD/Goro-Ni 1142, 2006 : « *Etat de référence : Qualité physico-chimique des eaux et des niveaux de concentration des métaux dans les sédiments* ») et d'avril 2009, seule la proportion de manganèse est plus faible dans sédiments dernièrement échantillonnés.

En termes de concentrations, tous les métaux suivent un gradient inverse plus ou moins accentué en direction du large. Les teneurs les plus élevées sont toutes enregistrées pour les oxy-hydroxydes des sédiments des stations St15, St151 et St152, les stations St153 et St154 se singularisant par des concentrations brutalement plus basses pour tous les métaux exception faite de Fe ; les concentrations en Fe diminuent d'environ 20% alors que pour Ni, cette diminution est d'au moins 400% (Annexe 5).

A la station de référence St15, tous les métaux montrent des concentrations plus élevées dans les oxy-hydroxydes des prélèvements effectués en 2009 (10 et 15 avril) qu'en 2005. Cette augmentation affecte en particulier Cr, Mn et Ni (Annexe 5).

Tableau 8: Pourcentage de métal dans la fraction hydroxydée par rapport aux concentrations en métaux labiles (Matière organique + carbonates + oxy-hydroxydes).

St15, St151, St152, St153, St154	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
% minimum	60,53	39,24	80,21	21,74	35,88
% maximum	67,78	69,39	87,82	51,69	54,17
St15 (28/02/06)	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
%	66,3	64,2	92,5	27,2	44,9

Métaux liés aux carbonates

Dans tous les prélèvements d'avril 2009, les proportions en Co, et dans une moindre mesure en Cr, sont relativement constantes (respectivement environ 35 et 20%). Pour Fe, la fraction est moins importante dans les carbonates des sédiments du large (St153 et St154). Pour Mn et Ni, leurs parts de augmente avec l'éloignement au terme source (CRN) et passent respectivement d'environ 45 à plus de 70 % et de 45 à 60% (Tableau 9).

Le pourcentage de Fe lié aux carbonates des sédiments est plus élevé dans les échantillons d'avril 2009 par rapport à ceux d'avril 2005. Pour les autres métaux les valeurs sont comparables.

En termes de concentration, Co, Fe et Ni montrent des gradients inverse en fonction de l'éloignement à l'embouchure, les carbonates des stations St153 et St154 renfermant deux fois moins de métaux (Annexe 5).

A la station de référence (St15), exception faite de Mn, tous les autres métaux montrent des concentrations plus élevées dans les carbonates des échantillons d'avril 2009 par rapport à ceux d'avril 2005. Cette augmentation peut atteindre un facteur 2 pour Ni, 3 pour Cr et 9 pour Fe.

Tableau 9: Pourcentage de métal dans la fraction carbonatée par rapport aux concentrations en métaux labiles (Matière organique + carbonates + oxy-hydroxydes).

St15, St151, St152, St153, St154	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
% minimum	31,44	18,95	4,17	41,88	44,17
% maximum	38,55	26,13	6,46	73,02	61,87

St15 (28/02/06)	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
%	31,2	31,5	0,8	59,9	42,2

Métaux liés à la matière organique

Les pourcentages de métaux liés aux matières organiques sont relativement constants pour Co (1%), Fe (12%), et Ni (2%) quelque soit le prélèvement. Au contraire, les proportions de Cr augmentent considérablement (de 8 à plus de 40%) avec l'éloignement au terme source (CRN). A la station la plus proche de l'embouchure (St151), la proportion de Mn lié aux matières organiques est plus de 2 fois supérieure à celles des autres prélèvements (Tableau 10, annexe 5) mais reste du même qu'en avril 2005.

A la station de référence (St15), hormis Cr dont les proportions sont plus fortes dans les prélèvements d'avril 2009 (15%) par rapport à ceux d'avril 2005 (4 %), pour les autres métaux les valeurs sont soit du même ordre (6-7% pour Fe), soit nettement inférieures (Mn : 1% avril 2009 et 12% en avril 2005).

Tableau 10: Pourcentage de métal dans la fraction organique par rapport aux concentrations en métaux labiles (Matière organique + carbonates + oxy-hydroxydes).

St15, St151, St152, St153, St154	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
% minimum	0,48	8,34	7,51	4,55	1,05
% maximum	1,78	41,29	13,60	13,17	2,73

St15 (28/02/06)	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
%	2,58	4,31	6,64	12,96	12,85

En ce qui concerne les concentrations, les valeurs les plus élevées pour Co, Mn et Ni sont mesurées à la station St151 située au droit de l'embouchure (Annexe 5). Toutefois, ces valeurs n'atteignent pas les concentrations mesurées en avril 2005, exception faite de Cr (et

dans une moindre mesure Fe) dont les concentrations, à l'inverse, peuvent dépasser un facteur 10 dans les sédiments récents.

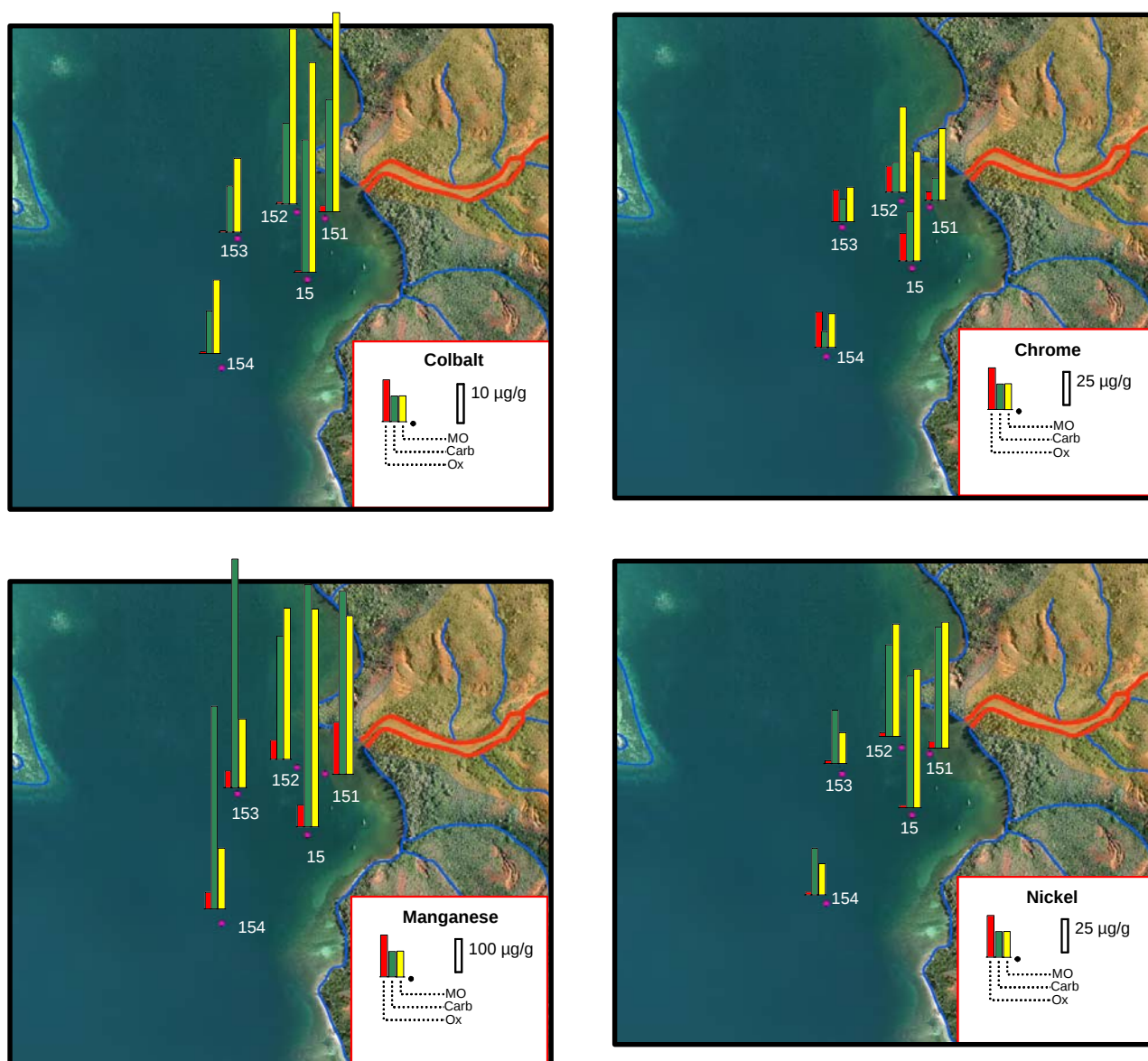


Figure 17 : Evolution spatiale des concentrations en Co, Cr, Mn et Ni dans les phases géochimiques constitutives des sédiments des stations St15, St151, St152, St153 et St154 (MO = phase organique ; Carb = phase carbonatée ; Ox = phase hydroxydée).

Simulation sommaire du transport particulaire (MARS-3D)

Bien que souffrant d'un manque de finesse dû au maillage du modèle hydrodynamique (180 m), des levés bathymétriques et d'imprécisions sur les caractéristiques du terme source (charge, granulométrie et densité des particules injectées en Rade du Nord), un test de simulation qualitative de transport particulaire a été conduit (Figure 18).

Pour conduire ce test, les valeurs des paramètres physiques des particules transportées correspondent à celles adoptées pour l'étude de la dispersion des particules de l'effluent de Goro-Ni réalisée dans le cadre du programme prédictif (« Comportement, dispersion et effet biologiques de l'effluent de Goro-Ni »), à savoir : Densité sèche = 2,73 ; diamètre moyen des

particules = 7 μm . Dans notre cas, la charge du terme source étant arbitraire, la simulation donnera les aires de répartition du dépôt.

Les résultats du calcul soulignent que la sédimentation des particules se produit rapidement dès la sortie du CRN et le cône de déposition semble légèrement décalé vers le sud de la baie.

Cette constatation est en accord avec les observations de terrain effectuées :

- Sur les traceurs traduisant les phénomènes de sédimentation minérale, comme le manganèse et les sulfates, voire organique comme l'ammonium, utilisés dans le cadre de cette étude ;
- Pour la définition de l'état de référence sédimentologique (Convention IRD/Goro-Ni 1230, 2007 : « *Distribution superficielle des sédiments, flux sédimentaires et taux d'accumulation dans la Baie du Prony (Rades Nord et Nord-Est) et dans la Baie Kwé* »).

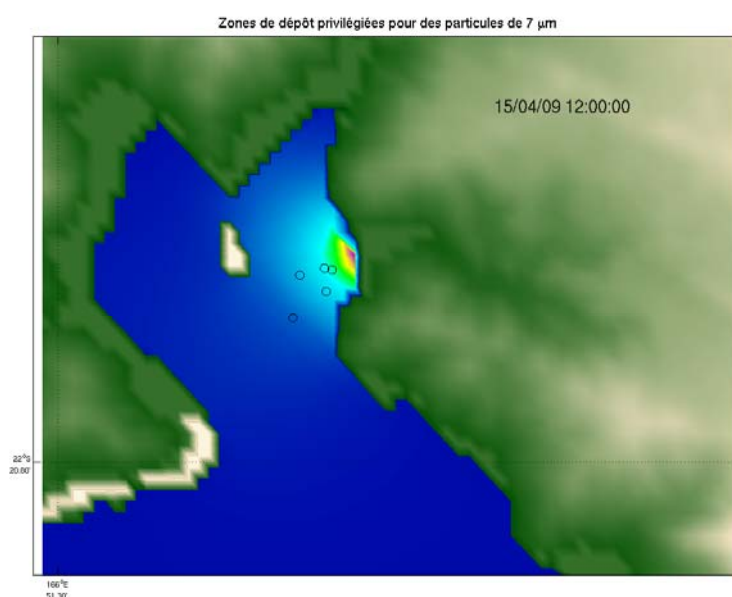


Figure 18 : Simulation qualitative du transport particulaire et des aires de sédimentations

Analyse des organismes marins

Macro-algues brune *Lobophora variegata*

Niveaux de concentration

Les concentrations en Co, Cr, Mn, Ni et Zn dans les échantillons composites de macroalgues sont présentées à la figure 19. Toutes stations confondues, ces valeurs s'échelonnent selon les fourchettes listées dans le tableau 11.

Les classements des métaux selon leurs concentrations sont quasiment identiques entre les 5 stations de la Rade du Nord, soit **Cr > Ni > Mn > Zn > Co**. Seules deux inversions de classement sont observées, l'une entre Mn et Ni en St43 et l'autre Ni et Cr entre St59 et St60. Ces classements diffèrent de ceux habituellement observés chez cette espèce dans des sites côtiers estuariens (baies de Dumbéa et de Boulari), où les concentrations en Mn et Ni étaient

supérieures à celles de Cr. Cette différence est le reflet vraisemblablement des signatures géochimiques propres aux sols des divers bassins versants.

Tableau 11 : Gammes des concentrations en Co, Cr, Mn, Ni et Zn dans les tissus des *Lobophora variegata*.

Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
7-17,5	46,6-231	14,2-149	33,6-210	7,8-28,2

Les concentrations des 5 métaux mesurées dans cette étude sont comprises dans les gammes de valeurs précédemment observées chez cette espèce en Nouvelle-Calédonie (Breau, 2003 ; Hédouin, 2006) et sont généralement caractéristiques (St43, St59, voire St45) de milieux influencés par les apports terrigènes à forte composante latéritique (Estuaire de la Coulée, Baie de Boulari). Seules les concentrations en chrome dans les algues de la station St43 sont toutefois deux fois supérieures aux plus fortes valeurs habituellement mesurées.

Variabilité spatiale des concentrations

Les concentrations des cinq métaux étudiés montrent une variabilité géographique marquée. Si l'on exclut les deux stations (St59 et St60) prises comme témoins extérieures à la zone d'impact potentiel du rejet acide, le classement des stations selon l'importance des concentrations en métaux dans les algues est identique quelque soit le métal, est : St43 > St45 > St48 ≥ St51 > St54.

Pour chacun des cinq métaux, les plus forts écarts de concentration inter-stations sont systématiquement observés entre St43 (située au nord de l'embouchure du CRN) et St51 (Platier de l'îlot Gabriel), voire St54 (Plage sud). En effet, les concentrations en St43 sont généralement 2 à 4 fois supérieures à celles mesurées aux 4 autres stations de la zone, exception faite de Mn dont l'écart maximal atteint un facteur 10,5 entre St43 et St54. Par ailleurs, les concentrations en Cr, Mn, Ni et Zn en St45 sont également 2,3 à 3,5 fois supérieures à celles en St54.

Avec l'éloignement à l'embouchure du CRN, les apports diminuent très significativement, notamment vers le sud-est (St54) et vers l'ouest (St51, platier de l'îlot Gabriel). Cette diminution est en revanche sensiblement moins marquée en St45 qu'en St54, stations pourtant situées à égales distances du CRN ; les concentrations sont en moyenne trois fois supérieures en St45 en raison probablement de l'influence de la rivière Kadji.

En ce qui concerne les stations extérieures prises comme témoins, les concentrations en métaux dans les algues des stations sont :

- Sensiblement inférieures en St59 (Rade du Nord-Est), à l'exception du nickel, à celles de St43, mais sont généralement supérieures à celles des 4 autres stations (sauf pour Zn).
- 2 à 5 fois inférieures en St60 (Baie du Carénage) à celles de St43, à l'exception du cobalt, et demeurent généralement du même ordre de grandeur que celles mesurées aux 4 autres stations de la Rade du Nord.

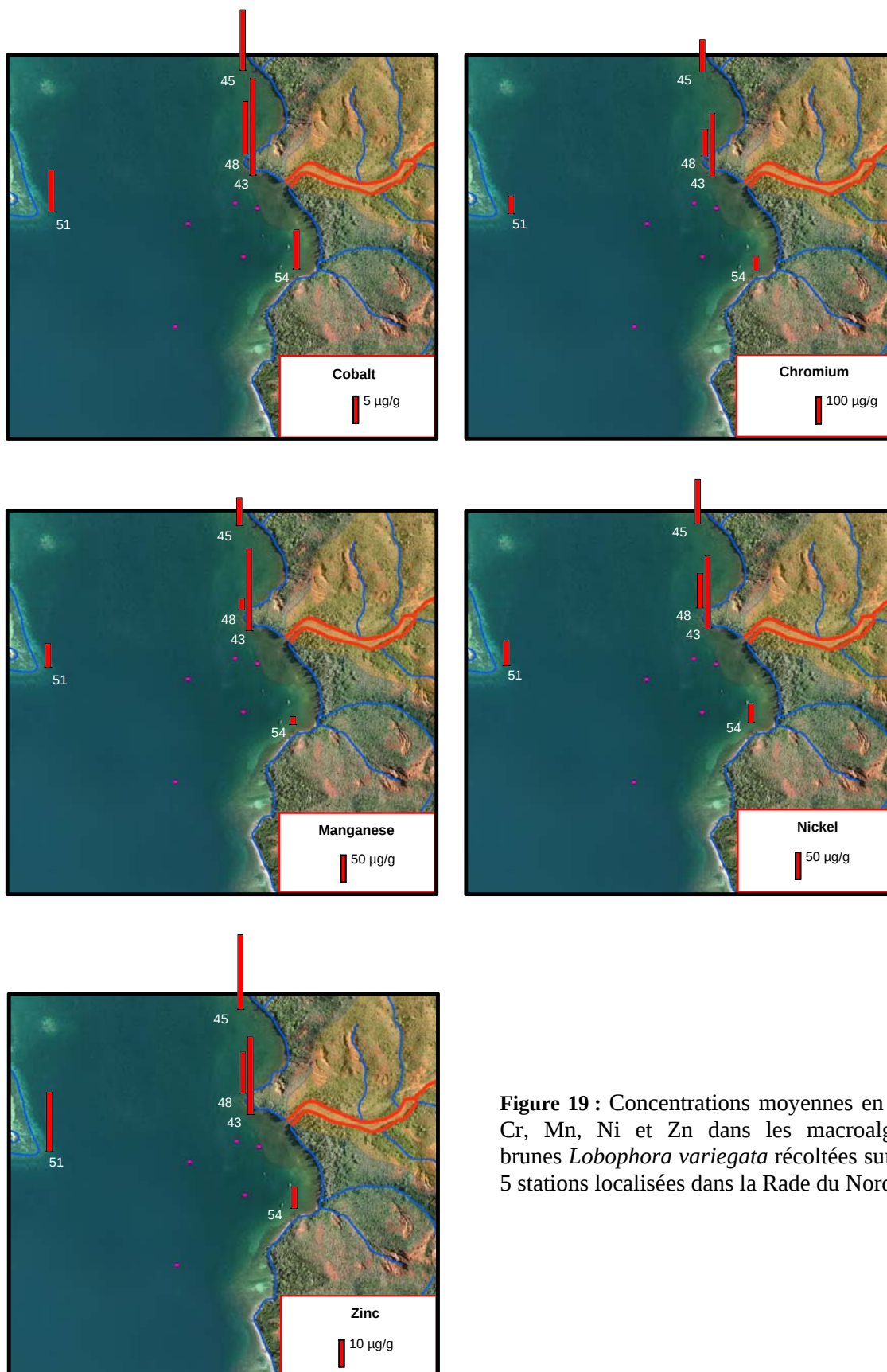


Figure 19 : Concentrations moyennes en Co, Cr, Mn, Ni et Zn dans les macroalgues brunes *Lobophora variegata* récoltées sur les 5 stations localisées dans la Rade du Nord.

Aucune étude de référence relative aux niveaux de concentrations et à leur variabilité géographique n'ayant été réalisée dans cette zone avant l'accident, il est extrêmement difficile de pouvoir conclure avec certitude sur l'impact réel du rejet d'acide sulfurique sur la bioaccumulation des métaux. Cependant, une récente étude de transplantation de cette espèce en baie de Boulari a permis de montrer que l'augmentation des concentrations en métaux chez les algues transplantées était linéaire et atteignait les mêmes niveaux de concentrations que chez la population résidente après, au minimum, un mois d'exposition. L'augmentation journalière des concentrations dans les algues était alors de 0,5 µg/g pour Co, de 2,3 µg/g pour Cr, de 7,2 µg/g pour Mn et de 3,4 µg/g pour Ni (Hédouin *et al.*, 2008).

Bien qu'une transposition directe de ces résultats à notre cas soit à considérer avec précaution, la comparaison entre ces constantes d'accumulation biologique et les niveaux de concentration obtenus à la station St43 (la plus proche du creek impacté) sept à huit jours après l'accident suggère très fortement que l'importance des concentrations mesurées dans les algues de cette station résulte très majoritairement d'apports terrigènes chroniques plutôt que de la brève exposition (7 jours) des algues à une soudaine augmentation des concentrations en métaux dans l'eau consécutive au déversement de l'acide dans le creek.

Bivalves *Isognomon isognomon*

L'échantillonnage a été pauvre en individus pour plus de la moitié des stations de prélèvement.

Dans l'étude, il n'a été pris en considération que les stations pour lesquelles au moins 4 individus ont été prélevés et conservés dans de bonnes conditions. Il s'agit des deux stations St45 et St57. La station St60 est une station localisée en dehors de la zone d'impact potentiel de l'injection acide accidentelle.

Niveaux de concentration

Les concentrations en cobalt, chrome, manganèse, nickel et zinc dans les échantillons composites de bivalves sont représentées à la figure 20. Toutes stations confondues, ces valeurs s'échelonnent dans des fourchettes relativement larges (Tableau 12).

Tableau 12 : Gammes des concentrations en Co, Cr, Mn, Ni et Zn dans les chairs des *Isognomon isognomon*.

Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
0,6-6,0	2,2 – 139	2,3 – 61,5	2,0 – 70,4	386 – 1639

Les classements des métaux selon leurs concentrations sont identiques entre les stations St45 et la station de référence St60 (Baie du Carénage) : **Zn > Fe > Mn > Cr > Ni > Co**. Ce classement est conforme à ce qui a été observé précédemment chez cette espèce, sauf pour Ni, dont les concentrations sont habituellement supérieures à celles du Cr.

Pour la station St57 (proche de l'embouchure du CRN), le classement est le suivant : **Fe >> Zn > Cr > Mn = Ni > Co**. On notera que les concentrations en Fe sont très supérieures à celles du Zn, contrairement à ce qu'on observe habituellement.

En termes de concentrations rapportées aux valeurs habituellement mesurées, on remarque que la station St57 est caractérisée par des concentrations élevée voire très élevées.

Pour chaque métal, les résultats montrent les tendances suivantes :

- Co : Aux stations St45 et St60, les concentrations sont conformes à celles précédemment mesurées dans zones estuariennes recevant des apports terrigènes (Baies de Dumbéa et Boulari). A la station St57, les valeurs sont légèrement supérieures à cette moyenne ;
- Cr : Les concentrations en St45 sont similaires à celles trouvées en zones estuariennes sous influence terrigène (Baies de Dumbéa et Boulari); en revanche, à la station St57 et dans une moindre mesure à la station dite de référence St60, les concentrations sont nettement supérieures à toutes celles précédemment mesurées, y compris dans ce type de milieu ;
- Fe : Les concentrations en St45 et St60 sont dans la gamme des valeurs communément obtenues dans les environnements sous apports terrigènes; A la station St57, les concentrations sont exceptionnellement fortes et les valeurs dépassent le background y compris en milieu estuarien influencés par de forts apports terrigènes ;
- Mn : Aux stations St45 et St60, les concentrations sont similaires à celles déjà mesurées dans les environnements non soumis à des apports terrigènes ; A l'inverse, les concentrations en St57 sont typiques d'organismes vivant en milieux influencés par de forts apports terrigènes ;
- Ni : Aux stations St45 et St60, les concentrations sont inférieures à celles généralement observées en milieu estuarien sous influence terrigène ; en revanche, les concentrations en St57 sont supérieures à celles précédemment mesurées dans ce type de milieu.
- Zn : Pour cet élément, les concentrations aux 3 stations sont faibles par rapport à celles généralement rencontrées chez cette espèce, quel que soit le type de milieu.

Variabilité spatiale des concentrations

Malgré de nombre réduit de stations exploitables, il est possible de constater une forte variabilité géographique des concentrations moyennes. Les concentrations sont nettement plus importantes en St57, station située au droit de l'embouchure du CRN. Toutefois, pour tous les métaux étudiés sauf Zn, les concentrations obtenues en St60 (Référence) sont également élevées et les niveaux sont nettement supérieurs à ceux de St45 (Nord du CRN).

En ce qui concerne les niveaux de concentrations, en St57 ceux-ci sont de 3 à 13 fois supérieures à ceux mesurés pour les bivalves de St45, sauf pour Zn, pour lequel les concentrations sont similaires.

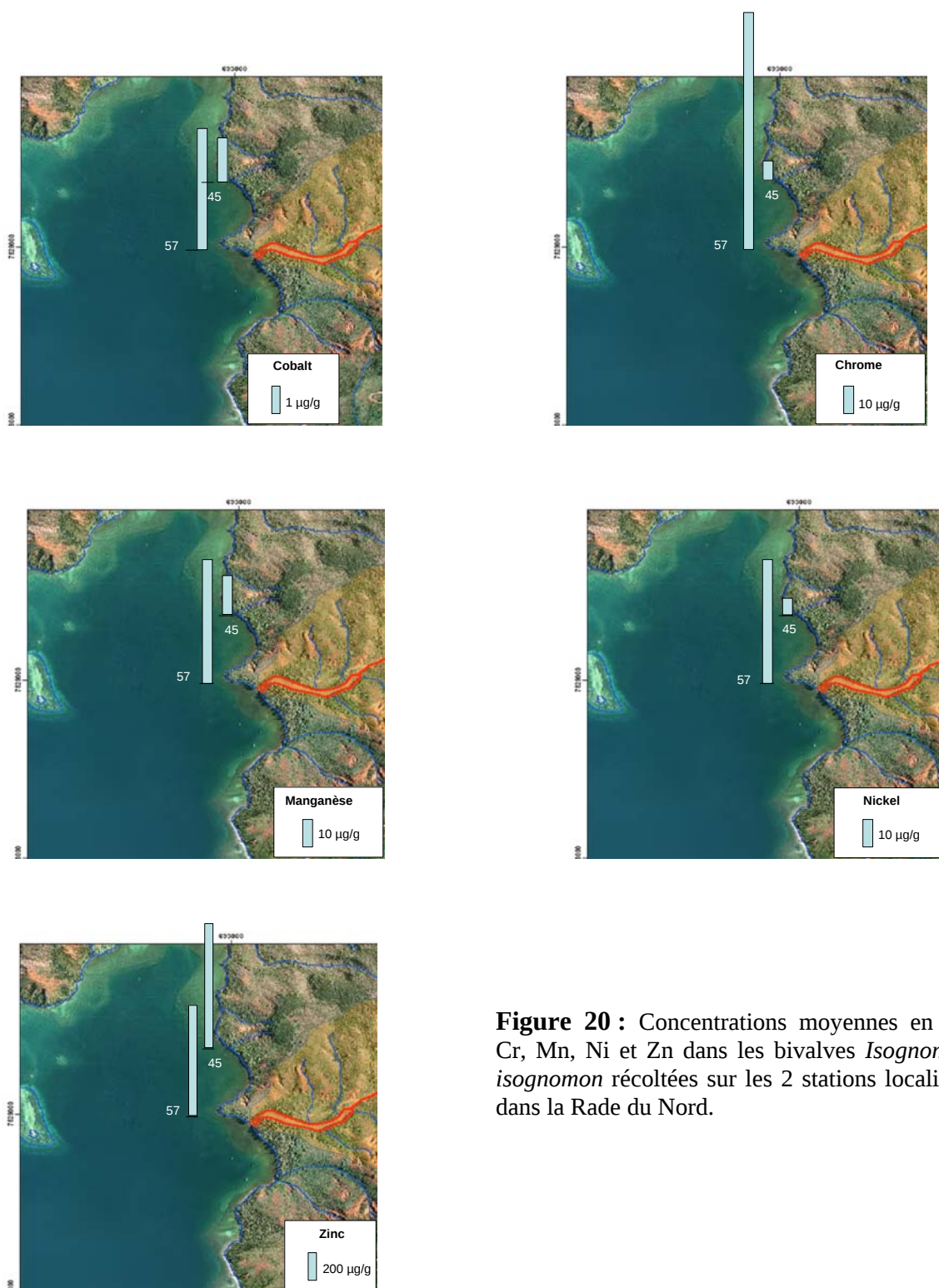


Figure 20 : Concentrations moyennes en Co, Cr, Mn, Ni et Zn dans les bivalves *Isognomon*, *isognomon* récoltées sur les 2 stations localisées dans la Rade du Nord.

CONCLUSIONS

Les résultats permettent de souligner les points suivants :

- Le passage du front acide a clairement été détecté à la hauteur du radier du CRN par les équipes de Goro-Ni (pH=4,23 à 16h31). En dehors de cette station, aucune autre série de mesures ne permet de décrire la progression du panache dans la rivière le jour de l'accident (01/04/09), notamment à l'embouchure. Cette lacune ne permet pas de l'heure et la durée du passage du front acide. Ces informations sur le terme source sont indispensables pour la bonne compréhension et la modélisation des phénomènes, les lacunes en la matière entache donc quelque peu les conclusions de ce rapport.
- Le front acide a solubilisé une quantité non négligeable de métaux et formé des colloïdes et/ou des précipités et le panache résultant a probablement été vers la côte nord de la baie, transporté par la marée montante. Le pH de l'eau de mer a donc pu par endroits, demeurer pendant quelques heures (?) en dessous de la valeur normale habituellement mesurée, cependant aucune mesure directe ne permet de certifier cette hypothèse.
- Dans les eaux de surface de la proche embouchure, le front faiblement acide (pH < 8,2 ?) a pu induire une mortalité d'organismes planctoniques qui ont ensuite progressivement sédimenté au vu des fortes valeurs en Zn et en ammonium et en nitrates déterminées dans les couches d'eau intermédiaires.
- Le panache chargé d'éléments métalliques dissous s'est dispersé progressivement en se déplaçant vers le nord de la Rade du Nord, au sein d'une couche d'eau de surface de densité moindre que l'eau de mer notamment en raison des fortes pluies enregistrées. Ces dernières, enregistrées notamment le 10/04/09, ont probablement contribué à l'augmentation du terme source en métaux dissous dans les eaux, apports supplémentaires non pris en charge dans le modèle de transport hydrodynamique.
- Environ une douzaine de jours à compter de l'accident semble avoir été nécessaires pour retrouver les niveaux habituellement mesurés dans le secteur en métaux dissous.
- Les métaux associés aux oxy-hydroxydes et/ou particules ont sédimenté relativement rapidement, soit au droit immédiat de l'embouchure comme l'attestent les analyses de manganèse en St151, soit au niveau de la station de référence St15 localisée dans une zone de calme hydrodynamique.
- Les teneurs en métaux dans les fractions résiduelles des sédiments permettent de constater que la nature des apports terrigènes n'a pas évolué dans le temps. Toutefois les enrichissements en métaux labiles liés aux oxy-hydroxydes, aux carbonates et à la matière organique démontrent que par rapport aux valeurs obtenues en 2005, un changement qualitatif s'est produit récemment. Ce changement, ne semble pas devoir être attribué au récent rejet accidentel d'acide compte tenu de la surface impliquée, mais plutôt être la conséquence de l'accident sédimentaire de mars 2006 (Convention IRD/Goro-Ni 1229, 2006 : « *Etude des apports sédimentaires à l'embouchure du CRN (Baie du Prony)* »).
- Les concentrations en Co, Cr, Mn, Ni et Zn mesurées dans la macro-algue brune *Lobophora variegata* récoltée sur différentes stations dans la Baie de Prony et la Rade du Nord révèlent l'existence d'apports en métaux dissous biodisponibles d'origine

terrigène sans rapport immédiat avec l'accident. Les concentrations observées dans les macro-algues sont caractéristiques des milieux sous influence terrigène et ne sont donc pas exceptionnellement élevées pour ce type de milieu.

- Les constantes d'accumulation connues chez cette espèce, les niveaux de concentrations mesurés dans notre étude, ainsi que la brève durée d'exposition des algues aux rejets acides (maximum 7 jours), suggèrent que les fortes concentrations en métaux observées dans les algues, notamment à la station 43, reflètent majoritairement l'impact des apports terrigènes chroniques plutôt qu'une contamination résultant du rejet accidentel d'acide dans le milieu.
- Les résultats d'analyse des métaux sur les chairs des bivalves *Isognomon isognomon* ne permettent pas plus de conclure sur les effets d'un panache constitué d'éléments métalliques solubilisés par le front acide ; les fortes concentrations mesurées proviennent plus probablement des apports chroniques naturels.

BIBLIOGRAPHIE

- Breau L, 2003. Etude de la bioaccumulation des métaux dans quelques espèces marines tropicales : Recherche de bioindicateurs de contamination et application à la surveillance de l'environnement côtier dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie. *Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, spécialité Océanographie Biologique et Environnement marin*, 317 p. + annexes.
- Douillet P., 1998. Tidal dynamics of the south-west lagoon of New Caledonia: observations and 2D numerical modelling. *Oceanologica Acta*, 21 (1), 69-79.
- Douillet P., Ouillon S., Cordier E., 2001. A numerical model for fine suspended sediment transport in the south-west lagoon of new Caledonia. *Coral Reefs*, 20, 361-372.
- Hédouin L, 2006. Caractérisation d'espèces bioindicatrices pour la surveillance des activités minières et la gestion de l'environnement en milieu récifal et lagunaire : application au lagon de Nouvelle-Calédonie. *Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, spécialité Océanographie Biologique et Environnement marin*, 322 p.
- Hédouin L, Bustamante P, Fichez R, Warnau M, 2008. The tropical brown alga *Lobophora variegata* as a bioindicator of mining contamination in the New Caledonia lagoon: a field transplantation study. *Marine Environmental Research*, 66:438-444.
- Métian M, Giron E, Borne V, Hédouin L, Teyssié JL, Warnau M, 2008. The brown alga *Lobophora variegata*, a bioindicator species for surveying metal contamination in tropical marine environments. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 362: 49-54.
- Moreton B.M., Fernandez J.M., Dolbecq M.B.D, 2009 - Development of a field preconcentration/elution unit for routine determination of dissolved metal concentrations by ICP-OES in marine waters: Application for monitoring of the New Caledonia lagoon. *Geostandards and Geoanalytical Research*
- Ackermann F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of Estuarine and coastal sediments. *Environment technology letters*, vol. 1, pp 518-527.
- Deely J.M. & Fergusson J.E., 1994. Heavy metal and organic matter concentrations and distribution in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. *Sci. Total Environ.*, 153, 97-111.
- Fernandez JM, Chevillon C, Dolbecq M, Belhandouz A, Lamoureux JP, 2007. *Etat de référence : Distribution superficielle des sédiments, flux sédimentaires et taux d'accumulation dans la Baie du Prony (Rades Nord et Nord-Est) et dans la Baie Kwe*. Contrat 1230 IRD/Goro-Ni, 48p.
- Fernandez JM, Chevillon C, Belhandouz A, Di Matéo A., 2006. *Etude des apports sédimentaires à l'embouchure du Creek de la Rade Nord (Baie du Prony)*. Contrat 1229 IRD/Goro-Ni, 19p.
- Fernandez JM, Moreton B, Gérard P, Dolbecq M, Belhandouz A, 2008. Suivi environnemental : Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous (4-8 AOÛT 2008). Convention n° 2172 Goro-Ni, 65p.
- Fernandez JM, Moreton B, Gérard P, Dolbecq M, Belhandouz A, En cours. Suivi environnemental : Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous (16-20 MARS 2009). Convention n° 2284 Goro-Ni.
- Fichez R, Adjeroud M, Bozec YM, Breau L, Chancerelle Y, Chevillon C, Douillet P, Fernandez JM, Frouin P, Kulbicki M, Moreton B, Ouillon S, Payri C, Perez T, Sasal P, Thébault J, 2005 - A review of selected indicators of particle, nutrient and metals inputs in coral reef lagoon systems. *Aquatic Living Resources*, 18: 125-147
- He, Q., Walling, D.E., 1996. Interpreting particle size effects in the adsorption of Cs-137 and unsupported Pb-210 by mineral soils and sediments. *J. Environ. Radioac.*, 30 (2): 117-137.
- Holms-Hansen O., Lorenzen C.J., Holmes R.W., Strickland J.D.H., 1965. Fluorimetric determination of chlorophyll. *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, 30 : 3-15.
- Mayer L.M. & Fink L.K., 1979. Granulometry dependance of Cr accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and coastal marine science*, II, pp. 491-503.
- Oudot C., Montel Y., 1988. A high sensitivity method for the determination of nanomolar concentrations of nitrate and nitrite in seawater with a Technicon Autoanalyzer II. *Mar. Chem.*, 24 : 239-252.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Vol. 51, pp. 844-851.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation du Creek de la Rade Nord de la Baie du Prony.....	5
Figure 2 : Localisation géographique des stations de mesures CTD et de prélèvements dans la colonne d'eau et/ou les sédiments (Missions du 04, 10 et 15 avril 2009).....	7
Figure 3 : Marégramme (SHOM) du 04 avril 2009 et heures d'arrivée et de fin de station.....	8
Figure 4 : Marégramme (SHOM) du 10 avril 2009 et heures d'arrivée et fin de station.	8
Figure 5 : Marégramme (SHOM) du 15 avril 2009 et heures d'arrivée et de fin de station.....	9
Figure 6 : Carte des courants simulés en Rade du Nord à 18h30 (gauche) et marégramme (SHOM) en baie du Prony le 01/04/09 (droite).	15
Figure 7 : Répartition des sulfates et du calcium dans la colonne d'eau des 5 stations échantillonnées. Evolution temporelle des concentrations dans les niveaux de surface, mi-profondeur et fond pour les campagnes du 04, 10 et 15 avril 2009. Comparaison avec la gamme de valeurs mesurées à la station de référence St15 (jaune).....	17
Figure 8 : Distribution spatiale de NO_2+NO_3 dans la colonne d'eau. Prélèvement effectués les 10 et 15 avril 2009.	18
Figure 9 : Distribution spatiale de NH_4 dans les eaux. Prélèvements initialisés en début de marée montante (carte de gauche) et en milieu de marée descendante (carte de droite).....	19
Figure 10 : Evolution spatio-temporelles des concentrations en Co et Mn dans la colonne d'eau aux stations St15, St151, St152, St153 et St154.	22
Figure 11 : Evolution spatio-temporelles des concentrations en Ni et Zn dans la colonne d'eau aux stations St15, St151, St152, St153 et St154.	23
Figure 12 : Evolution spatio-temporelles des concentrations en Cr/Cr(VI) dans la colonne d'eau aux stations St15, St151, St152, St153 et St154.	24
Figure 13 : Carte des courants au maximum de marée montante (gauche). Carte des courants au maximum de marée descendante (droite).	25
Figure 14 : Simulation de dispersion du front du Ni dissous libéré par l'acidité. Représentation des concentrations dans la couche de surface. (o) = Localisation géographique des stations de prélèvement des eaux.....	26
Figure 15 : Coupes transversales NE-SW figurant l'évolution des profils de concentrations en Ni dissous en fonction du temps. Simulations effectuées pour le 02/04/09, 04/04/09, 10/04/09 et 15/04/09. L'échelle des profondeurs est corrigée de la bathymétrie et représente les 23 niveaux sigma du modèle hydrodynamique MARS-3D.....	27
Figure 16 : Evolution spatiale des concentrations en Co, Mn, Ni et Zn dans les eaux interstitielles des sédiments des stations St15, St151, St152, St153 et St154.....	28
Figure 17 : Evolution spatiale des concentrations en Co, Cr, Mn et Ni dans les phases géochimiques constitutives des sédiments des stations St15, St151, St152, St153 et St154 (MO = phase organique ; Carb = phase carbonatée ; Ox = phase hydroxydée).....	32
Figure 18 : Simulation qualitative du transport particulaire et des aires de sédimentations	33
Figure 19 : Concentrations moyennes en Co, Cr, Mn, Ni et Zn dans les macroalgues brunes <i>Lobophora variegata</i> récoltées sur les 5 stations localisées dans la Rade du Nord.	35
Figure 20 : Concentrations moyennes en Co, Cr, Mn, Ni et Zn dans les bivalves <i>Isognomon</i> , <i>isognomon</i> récoltées sur les 2 stations localisées dans la Rade du Nord.	38

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Missions du 04, 10 et 15 avril 2009. Liste, localisation et profondeur des stations de prélèvements (système WGS84).	7
Tableau 2 : Liste des sites échantillonnés pour l'analyse des métaux contenus dans les chairs d'organismes marins.....	7
Tableau 3 : Résultats d'analyse des échantillons certifiés TM-26.3 et TMDA-61.	12
Tableau 4 : Résultats d'analyses des échantillons de référence NASS-5 et CASS-4.....	12
Tableau 5 : Contrôle qualité de la méthode de minéralisation et des analyses chimiques des métaux accumulés dans les tissus biologiques. (LD = limite de détection)	14
Tableau 6 : Evolution des pH dans les eaux de surface, à mi-profondeur et au fond pour la station St15 pendant les campagnes d'avril, de mars 2009 et d'août 2008; (-) = Valeur non disponible.....	16
Tableau 7 : Pourcentage de métal dans la fraction résiduelle par rapport à la concentration totale dans les sédiments.....	29
Tableau 8: Pourcentage de métal dans la fraction hydroxydée par rapport aux concentrations en métaux labiles (Matière organique + carbonates + oxy-hydroxydes).....	30
Tableau 9: Pourcentage de métal dans la fraction carbonatée par rapport aux concentrations en métaux labiles (Matière organique + carbonates + oxy-hydroxydes).	31
Tableau 10: Pourcentage de métal dans la fraction organique par rapport aux concentrations en métaux labiles (Matière organique + carbonates + oxy-hydroxydes).	31
Tableau 11 : Gammes des concentrations en Co, Cr, Mn, Ni et Zn dans les tissus des <i>Lobophora variegata</i>	34
Tableau 12 : Gammes des concentrations en Co, Cr, Mn, Ni et Zn dans les chairs des <i>Isognomon isognomon</i>	36

LISTE DES ANNEXES

- Annexe 1 : Graphiques de l'évolution des paramètres physico-chimiques (Température, salinité, turbidité, fluorescence, oxygène dissous) aux stations St15 (référence), St151, St152, St153 et St154pH. Tableaux synthétiques des valeurs minimales, maximales, moyennes et écart-types enregistrée au cours des 3 campagnes à chacune des stations. Profils effectués les 04, 10 et 15 avril 2009.
- Annexe 2 : Evolution des pH dans les eaux de surface, à mi-profondeur et au fond pour les stations St15, St151, St152, St153, St154. Mesures effectuée les 04, 10 et 15 avril 2009 comparées aux valeurs de la station de référence St15 obtenues pour les campagnes de suivi environnemental « Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous du 4-8 août 2008 et 16-20 mars 2009.
- Annexe 3 : Valeurs en NH_4 ($\mu\text{mol/L}$) du 10/04/09 et du 15/04/09. Comparaison avec les valeurs de référence (St15) des campagnes du 4-8 août 2008 et du 16-20 mars 2009. Valeurs en NO_3+NO_2 ($\mu\text{mol/L}$) des 04, 10 et 15/04/09. Comparaison avec les valeurs de référence (St15) des campagnes du 4-8 août 2008 et du 16-20 mars 2009. (-) = valeur non disponible. Valeurs en Ca (mg/L) des 04, 10 et 15/04/09. Comparaison avec les valeurs de référence (St15) des campagnes du 4-8 août 2008 et du 16-20 mars 2009. Valeurs en SO_4 (mg/L) des 04, 10 et 15/04/09. Comparaison avec les valeurs de référence (St15) des campagnes du 4-8 août 2008 et du 16-20 mars 2009.
- Annexe 4 : Evolution des concentrations en métaux dissous (Co, Mn, Ni, et Zn) dans les eaux de surface, à mi-profondeur et au fond pour les stations St15, St151, St152, St153, St154. Mesures effectuée les 04, 10 et 15 avril 2009 comparées aux valeurs de la station de référence St15 obtenues pour les campagnes de suivi environnemental « Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous du 4-8 août 2008 et 16-20 mars 2009. Prélèvement d'eau de surface dans le Creek de Baie Nord, le 04 avril 2009 pour analyse des métaux dissous (Co, Cr(VI), Mn, Ni, et Zn)
- Annexe 5 : Evolution des concentrations en métaux dissous (Co, Mn, Ni, et Zn) dans les eaux interstitielles des sédiments de surface pour les stations St15, St151, St152, St153, St154. Prélèvement effectués les 10 et 15 avril 2009. Comparatif des valeurs de concentrations en Ni et Co obtenues pour les stations St15, St151, St152, St153, St154 et les stations G51, G64, G66, G67 et G68 échantillonnées dans le cadre de l'Etat de Référence sédimentaire 2007. Evolution des concentrations en métaux (Co, Mn, Ni, et Zn) dans les 4 phases géochimiques des sédiments obtenues par extractions séquentielles pour les sédiments de surface des stations St15, St151, St152, St153, St154. Prélèvement effectués les 10 et 15 avril 2009.
- Annexe 6 : Concentrations en métaux Co, Cr, Mn, Ni, et Zn) dans les frondes des macro-algues brunes *Lobophora variegata* pour les stations 43, 45, 48, 51, 54, 59 et 60 échantillonnées durant la campagne effectuée par Aquaterra/Biocénose (G LASNE) du 07 au 09 avril 2009. Concentrations en métaux Co, Cr, Mn, Ni, et Zn) dans les chairs des bivalves *Isognomon isognomon* pour les stations 45 et 57 échantillonnées durant la campagne effectuée par Aquaterra/Biocénose (G LASNE) du 07 au 09 avril 2009.

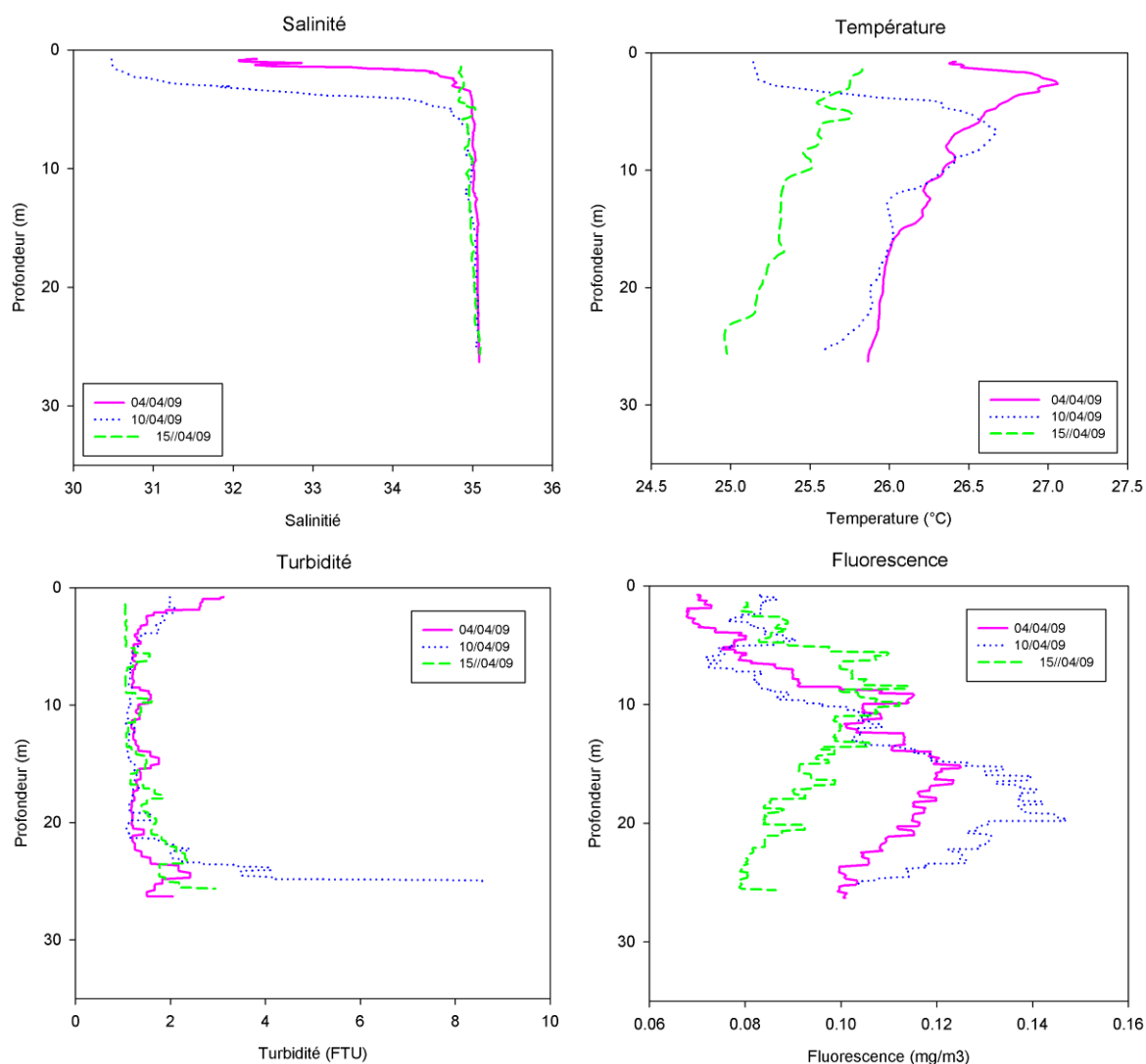
ANNEXE 1

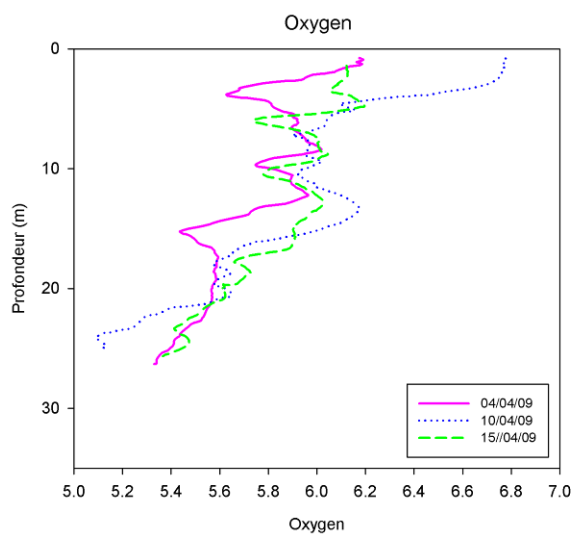
Graphiques de l'évolution des paramètres physico-chimiques (Température, salinité, turbidité, fluorescence, oxygène dissous) aux stations St15 (référence), St151, St152, St153 et St154pH.

Tableaux synthétiques des valeurs minimales, maximales, moyennes et écart-types enregistrée au cours des 3 campagnes à chacune des stations.

Profils effectués les 04, 10 et 15 avril 2009.

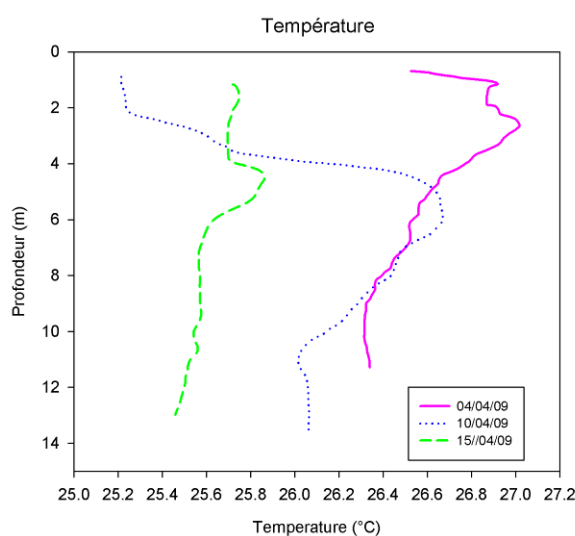
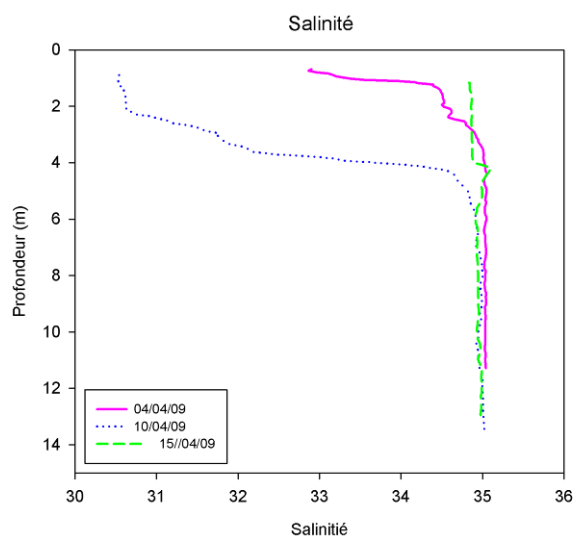
St15

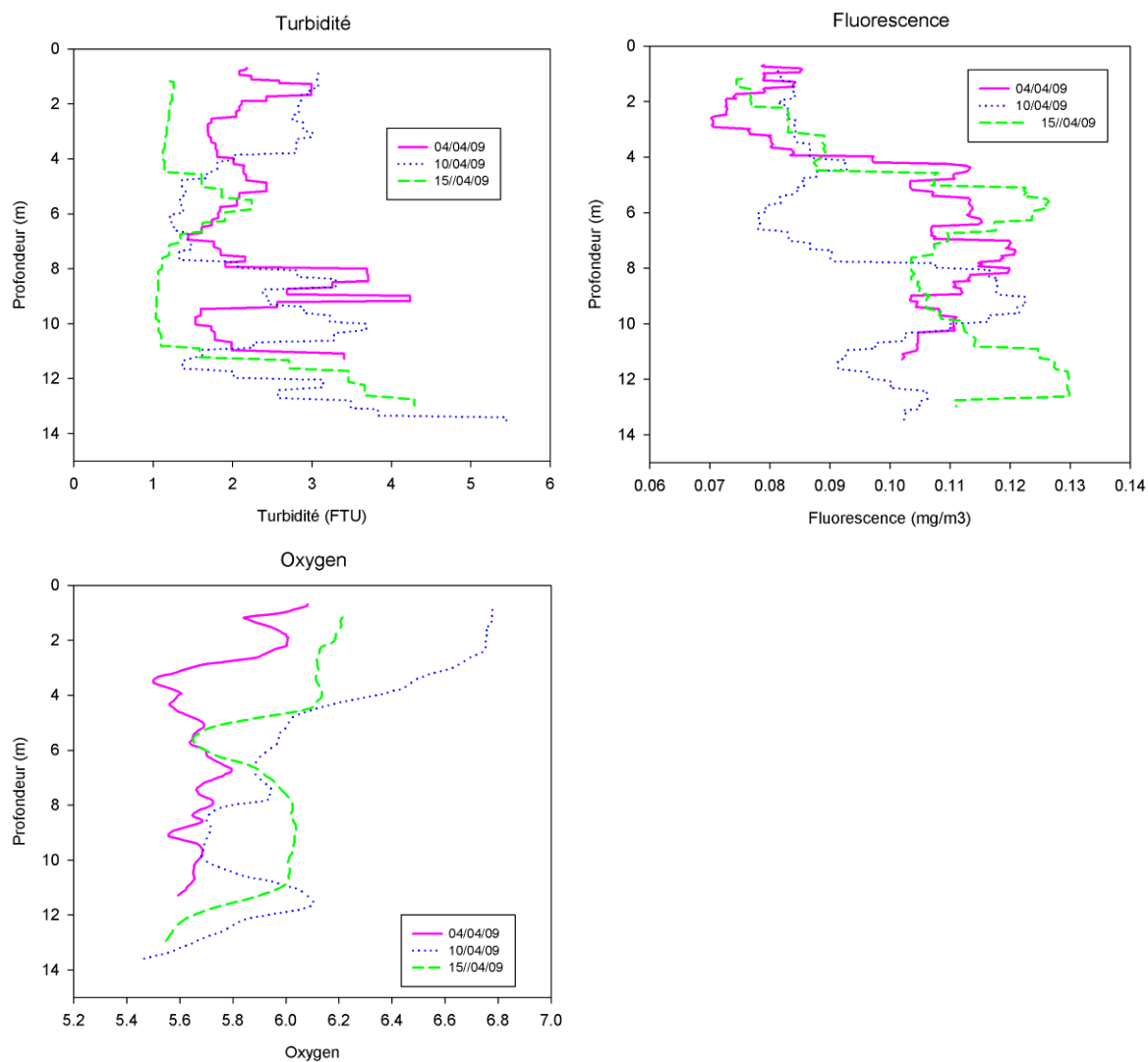




	Date	Température (°C)	Oxygène (mg/L)	Fluorescence	Turbidité (FTU)	Salinité (‰)
St15	04/04/2009	Minimum	25.9	5.33	0.07	1.18
		Maximum	27.1	6.19	0.13	3.12
		Moyenne	26.3	5.75	0.10	1.51
		Ecart-type	0.3	0.23	0.02	0.46
	10/04/2009	Minimum	25.1	5.09	0.07	1.07
		Maximum	26.7	6.78	0.15	8.57
		Moyenne	26.0	5.93	0.11	1.62
		Ecart-type	0.4	0.46	0.02	1.02
	15/04/2009	Minimum	25.0	5.37	0.08	1.05
		Maximum	25.8	6.20	0.11	2.94
		Moyenne	25.4	5.84	0.09	1.41
		Ecart-type	0.2	0.22	0.01	0.36

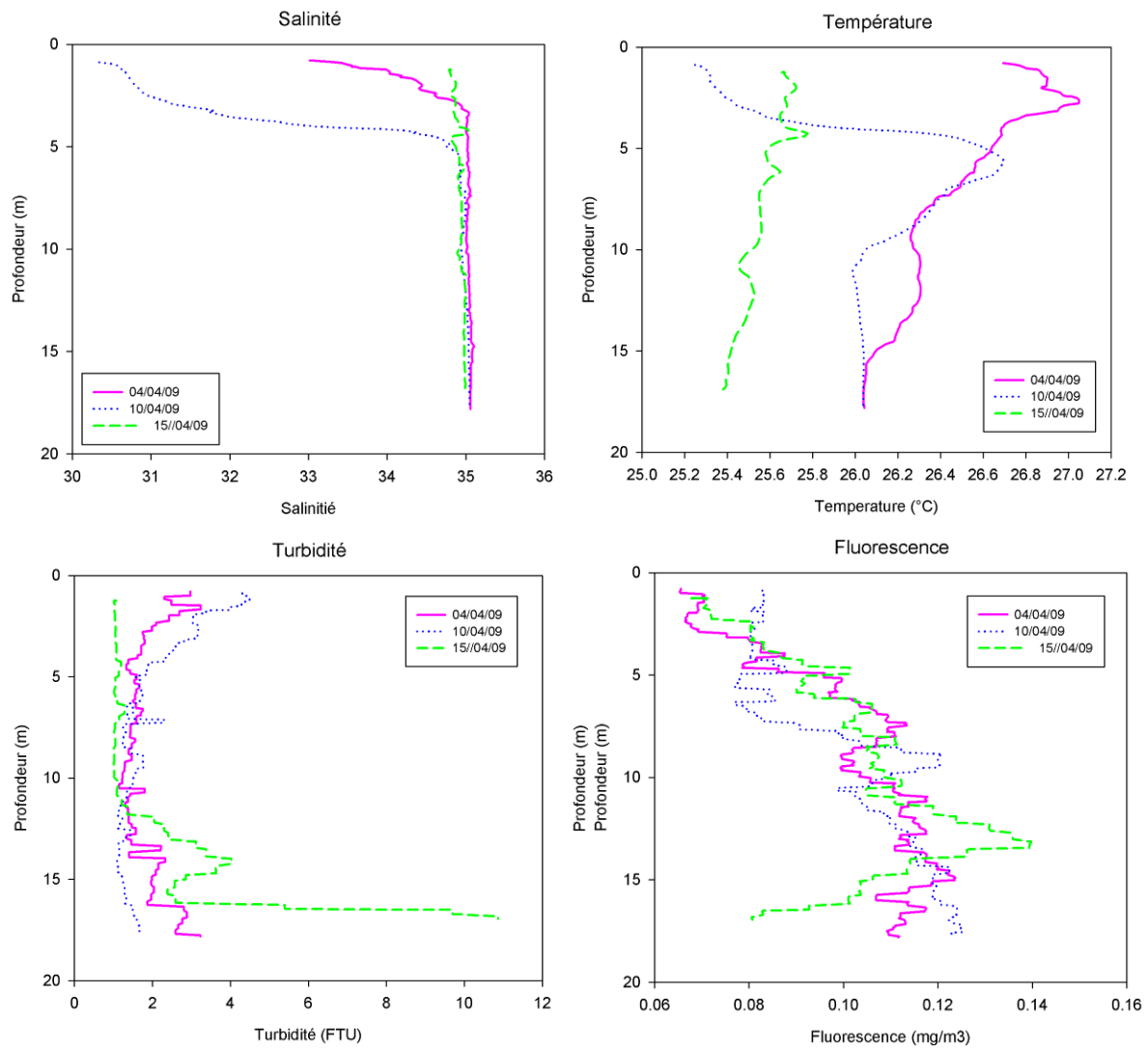
St151

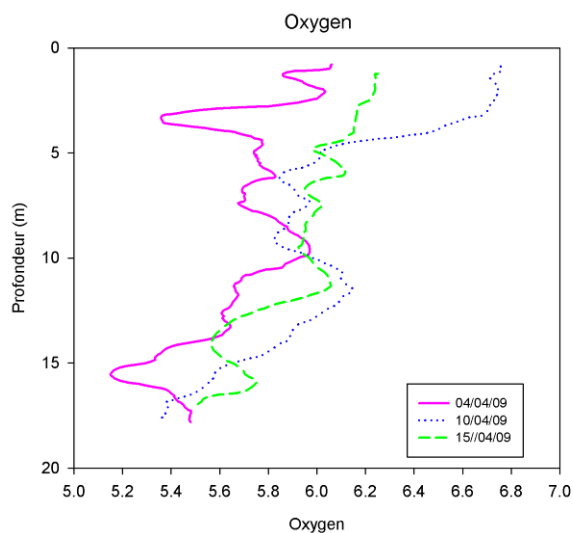




Date		Température (°C)	Oxygène (mg/L)	Fluorescence	Turbidité (FTU)	Salinité (‰)
04/04/2009	Minimum	26.3	5.50	0.07	1.44	32.9
	Maximum	27.0	6.08	0.12	4.24	35.1
	Moyenne	26.6	5.73	0.10	2.21	34.8
	Ecart-type	0.2	0.15	0.02	0.63	0.5
10/04/2009	Minimum	25.2	5.46	0.08	1.21	30.5
	Maximum	26.7	6.78	0.12	5.45	35.0
	Moyenne	26.1	6.10	0.09	2.47	33.8
	Ecart-type	0.5	0.40	0.01	0.89	1.7
15/04/2009	Minimum	25.5	5.54	0.07	1.04	34.8
	Maximum	25.9	6.21	0.13	4.29	35.1
	Moyenne	25.6	5.96	0.10	1.61	34.9
	Ecart-type	0.1	0.19	0.02	0.82	0.1

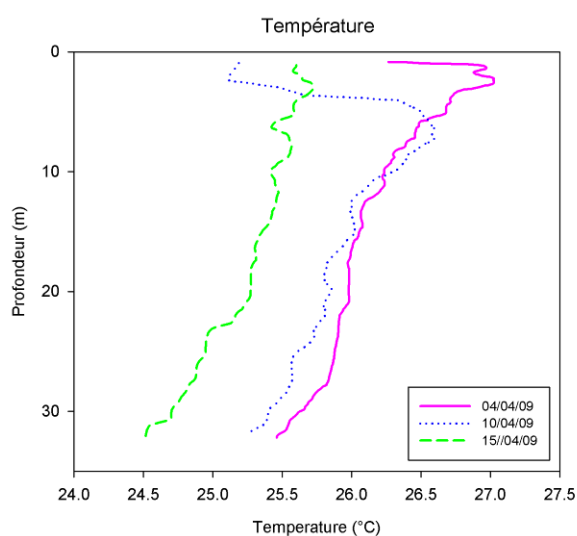
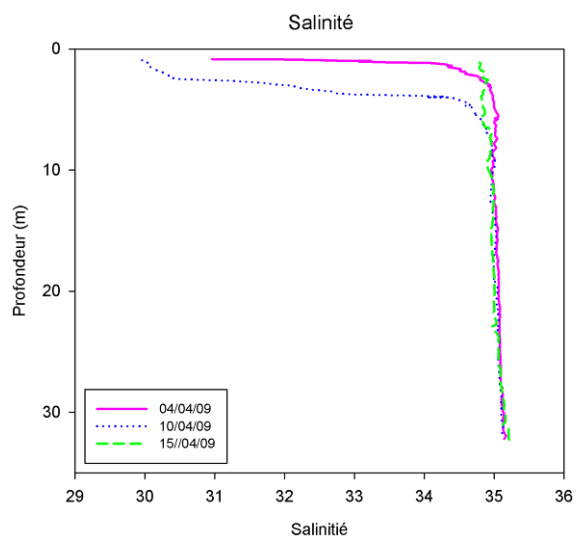
St152

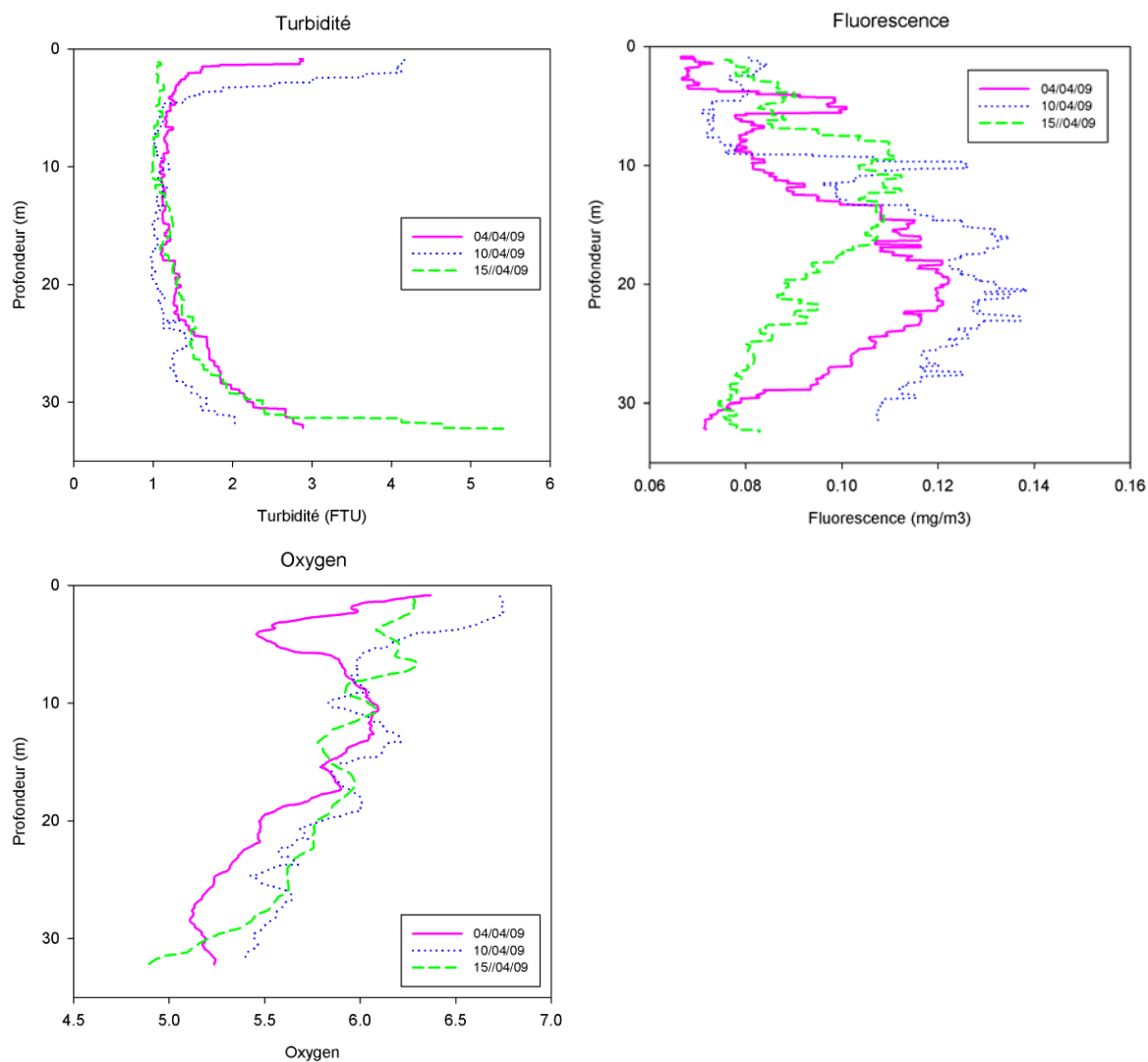




Date		Température (°C)	Oxygène (mg/L)	Fluorescence	Turbidité (FTU)	Salinité (‰)
04/04/2009	Minimum	26.0	5.15	0.07	1.15	33.0
	Maximum	27.1	6.06	0.12	3.24	35.1
	Moyenne	26.4	5.68	0.10	1.81	34.9
	Ecart-type	0.3	0.22	0.02	0.51	0.3
10/04/2009	Minimum	25.2	5.36	0.08	1.10	30.3
	Maximum	26.7	6.76	0.13	4.49	35.0
	Moyenne	26.0	6.04	0.10	1.85	34.2
	Ecart-type	0.4	0.39	0.02	0.88	1.6
15/04/2009	Minimum	25.4	5.51	0.07	1.01	34.8
	Maximum	25.8	6.25	0.14	10.87	35.0
	Moyenne	25.6	5.95	0.10	1.94	34.9
	Ecart-type	0.1	0.22	0.02	1.84	0.1

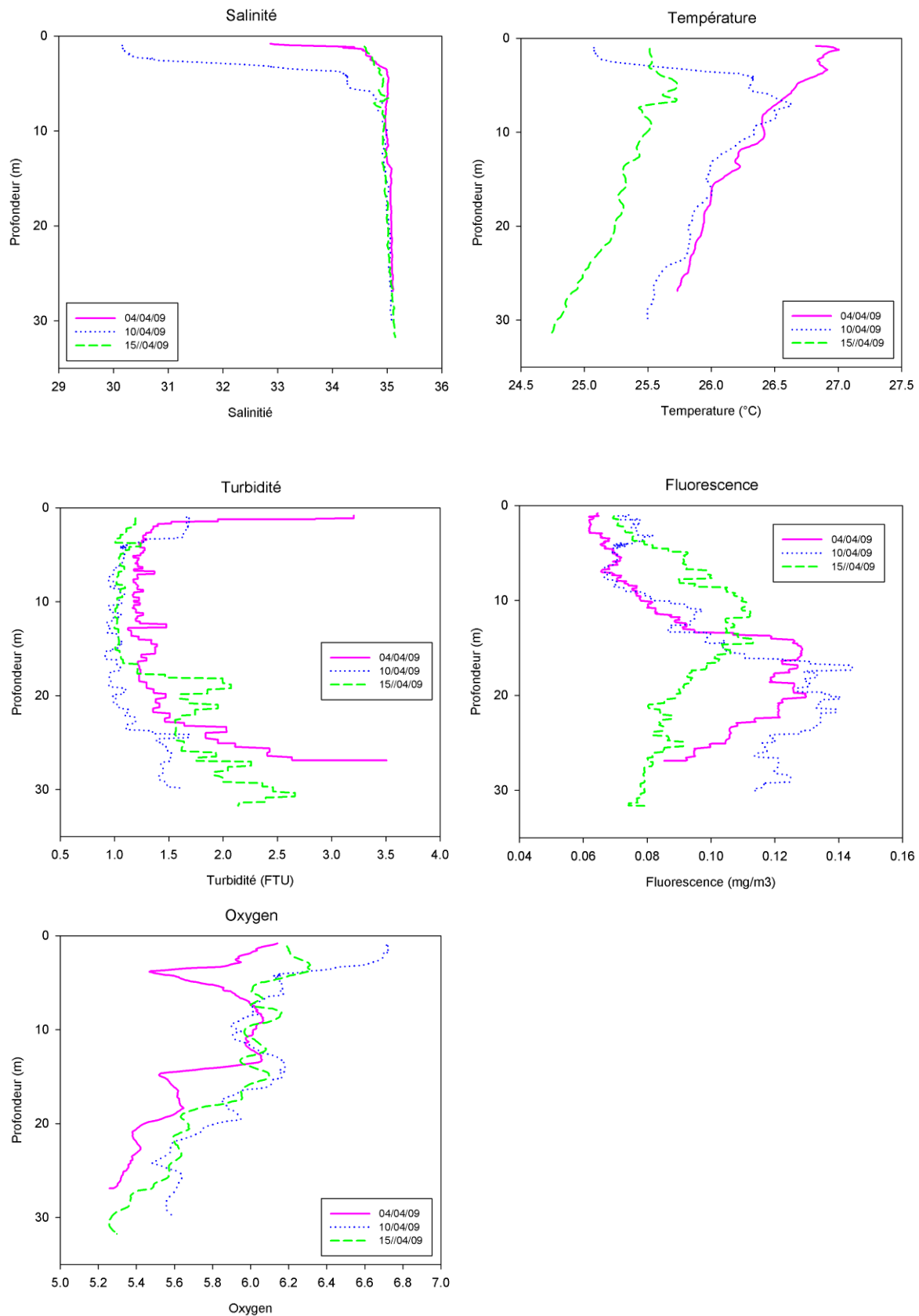
St153





Date		Température (°C)	Oxygène (mg/L)	Fluorescence	Turbidité (FTU)	Salinité (‰)
04/04/2009	Minimum	25.5	5.11	0.07	1.09	31.0
	Maximum	27.0	6.37	0.12	2.89	35.2
	Moyenne	26.2	5.68	0.09	1.43	35.0
	Ecart-type	0.4	0.33	0.02	0.45	0.4
10/04/2009	Minimum	25.1	5.39	0.07	0.97	30.0
	Maximum	26.6	6.75	0.14	4.17	35.1
	Moyenne	25.9	5.94	0.11	1.37	34.6
	Ecart-type	0.4	0.33	0.02	0.71	1.2
15/04/2009	Minimum	24.5	4.86	0.07	0.98	34.8
	Maximum	25.7	6.30	0.11	5.42	35.2
	Moyenne	25.2	5.81	0.09	1.45	35.0
	Ecart-type	0.3	0.34	0.01	0.74	0.1

St154



Date		Température (°C)	Oxygène (mg/L)	Fluorescence	Turbidité (FTU)	Salinité (‰)
04/04/2009	Minimum	25.7	5.26	0.06	1.12	32.9
	Maximum	27.0	6.14	0.13	3.51	35.1
	Moyenne	26.3	5.77	0.09	1.43	35.0
	Ecart-type	0.4	0.26	0.02	0.43	0.2
10/04/2009	Minimum	25.1	5.48	0.07	0.91	30.2
	Maximum	26.6	6.73	0.14	1.69	35.1
	Moyenne	26.0	6.04	0.10	1.18	34.3
	Ecart-type	0.4	0.33	0.03	0.25	1.4
15/04/2009	Minimum	24.7	5.25	0.07	1.00	34.6
	Maximum	25.7	6.32	0.11	2.66	35.1
	Moyenne	25.3	5.84	0.09	1.43	35.0
	Ecart-type	0.3	0.32	0.01	0.46	0.1

ANNEXE 2

Evolution des pH dans les eaux de surface, à mi-profondeur et au fond pour les stations St15, St151, St152, St153, St154.

Mesures effectuée les 04, 10 et 15 avril 2009 comparées aux valeurs de la station de référence St15 obtenues pour les campagnes de suivi environnemental « Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous du 4-8 août 2008 et 16-20 mars 2009.

(-) = valeur non disponible.

Station	Niveau	Paramètre	04-08/08/08	16-20/03/09	04/04/2009	10/04/2009	15/04/2009
St15	Surface	pH	8,23	8,06	7,93	8,01	8,23
		Eh	-	-	-	-80,0	-87,9
		O ₂ diss	-	-	-	6,4	6,5
	20m	pH	8,24	8,07	7,91	8,04	8,20
		Eh	-	-	-	-81,7	-86,6
		O ₂ diss	-	-	-	7,0	6,8
	Fond	pH	8,23	8,02	-	8,00	8,20
		Eh	-	-	-	-79,7	-86,4
		O ₂ diss	-	-	-	6,5	6,5
St151	Surface	pH	-	-	8,04	8,07	8,22
		Eh	-	-	-	-84,3	-88,1
		O ₂ diss	-	-	-	6,4	6,3
	5m	pH	-	-	8,03	8,06	8,21
		Eh	-	-	-	-82,7	-87,2
		O ₂ diss	-	-	-	6,5	6,1
	Fond	pH	-	-	8,05	8,06	8,24
		Eh	-	-	-	-81,0	-89,1
		O ₂ diss	-	-	-	6,4	6,1
St152	Surface	pH	-	-	8,07	8,03	8,22
		Eh	-	-	-	-81,4	-88
		O ₂ diss	-	-	-	6,6	7,2
	12m	pH	-	-	8,06	8,04	8,22
		Eh	-	-	-	-81,2	-87,8
		O ₂ diss	-	-	-	6,5	7,3
	Fond	pH	-	-	8,08	8,03	8,22
		Eh	-	-	-	-81,6	-87,9
		O ₂ diss	-	-	-	6,4	7,2

Station	Niveau	Paramètre	04-08/08/08	16-20/03/09	04/04/2009	10/04/2009	15/04/2009
St153	Surface	pH	-	-	8,07	8,02	8,24
		Eh	-	-	-	-80,6	-88,7
		O ₂ diss	-	-	-	6,4	7,2
	20m	pH	-	-	8,08	8,04	8,22
		Eh	-	-	-	-82,0	-87,5
		O ₂ diss	-	-	-	6,5	6,9
	Fond	pH	-	-	8,08	8,04	8,21
		Eh	-	-	-	-81,9	-87
		O ₂ diss	-	-	-	6,5	6,5
St154	Surface	pH	-	-	8,07	7,64	8,23
		Eh	-	-	-	-59,5	-88,2
		O ₂ diss	-	-	-	6,7	7,2
	20m	pH	-	-	8,07	7,14	8,21
		Eh	-	-	-	-30,0	-87,1
		O ₂ diss	-	-	-	6,4	6,6
	Fond	pH	-	-	8,08	-	8,20
		Eh	-	-	-	-	-86,3
		O ₂ diss	-	-	-	6,3	6,7

ANNEXE 3

Valeurs en NH_4 ($\mu mol/L$) du 10/04/09 et du 15/04/09. Comparaison avec les valeurs de référence (St15) des campagnes du 4-8 août 2008 et du 16-20 mars 2009.

10/04/09	S	M	F
St151	0,065	0,065	0,039
St152	0,054	0,050	0,042
St153	0,031	0,085	0,078
St154	0,226	0,135	0,128
St15	0,451	0,093	0,108
St15 août 2008	0,007	0,008	0,015
St15 mars 2009	0,060	0,040	0,057

15/04/09	S	M	F
St151	0,036	0,080	0,057
St152	0,035	0,069	0,160
St153	0,041	0,084	0,030
St154	0,038	0,100	0,044
St15	0,060	0,198	0,037

Valeurs en NO_3+NO_2 ($\mu mol/L$) des 04, 10 et 15/04/09. Comparaison avec les valeurs de référence (St15) des campagnes du 4-8 août 2008 et du 16-20 mars 2009. (-) = valeur non disponible.

10/04/09	S	M	F
St151	5,511	0,060	4,149
St152	-	0,010	3,500
St153	1,986	1,314	2,497
St154	8,239	0,821	2,778
St15	0,121	1,279	2,481
St15 août 2008	0,064	0,055	0,055
St15 mars 2009	-	-	-

15/04/2009	S	M	F
151	1,114	2,006	0,436
152	0,149	0,414	1,893
153	1,055	1,940	3,046
154	0,195	1,398	3,041
15	1,468	1,723	2,589

Valeurs en Ca (mg/L) des 04, 10 et 15/04/09. Comparaison avec les valeurs de référence (St15) des campagnes du 4-8 août 2008 et du 16-20 mars 2009. (-) = valeur non disponible.

04/04/2009	S	M	F
151	362	410	433
152	347	409	408
153	370	404	407
154	-	-	404
15	363	404	399

15/04/2009	S	M	F
151	398	402	401
152	396	398	400
153	390	402	401
154	345	400	401
15	380	398	399

10/04/2009	S	M	F
151	346	398	400
152	359	409	410
153	349	408	407
154	405	402	405
15	351	406	404

St15 août 2008	421	422	427
St15 mars 2009	390	391	391

Valeurs en SO₄ (mg/L) des 04, 10 et 15/04/09. Comparaison avec les valeurs de référence (St15) des campagnes du 4-8 août 2008 et du 16-20 mars 2009. (-) = valeur non disponible.

04/04/2009	S	M	F
151	2267	2391	-
152	2217	2090	2234
153	2527	2782	2433
154	2396	2061	2378
15	2477	2583	2609

15/04/2009	S	M	F
151	2810	2914	2879
152	2905	2912	2899
153	2746	2988	2845
154	2479	2931	2915
15	2633	3027	2960

10/04/2009	S	M	F
151	2003	2518	2730
152	2434	2862	2667
153	2339	2805	2612
154	2329	2646	2589
15	2208	2853	2769

St15 août 2008	2507	2660	2131
St15 mars 2009	2664	2571	2716

ANNEXE 4

Evolution des concentrations en métaux dissous (Co, Cr/Cr(VI), Mn, Ni, et Zn) dans les eaux de surface, à mi-profondeur et au fond pour les stations St15, St151, St152, St153, St154.

Mesures effectuée les 04, 10 et 15 avril 2009 comparées aux valeurs de la station de référence St15 obtenues pour les campagnes de suivi environnemental « Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous du 4-8 août 2008 et 16-20 mars 2009.

Prélèvement d'eau de surface dans le Creek de Baie Nord, le 04 avril 2009 pour analyse des métaux dissous (Co, Cr(VI), Mn, Ni, et Zn)

(-) = valeur non disponible.

Co			
04/04/2009	S	M	F
St151	0,269	0,130	0,423
St152	0,258	0,058	0,048
St153	0,274	0,034	0,048
St154	0,147	0,035	0,064
St15	0,239	0,048	0,220
10/04/2009	S	M	F
St151	0,199	0,104	0,308
St152	0,229	0,069	0,120
St153	0,072	0,038	0,080
St154	0,155	0,035	0,042
St15	0,154	0,045	0,250
15/04/2009	S	M	F
St151	0,046	0,131	0,052
St152	0,052	0,034	0,053
St153	0,068	0,024	0,027
St154	0,047	0,032	0,036
St15	0,083	0,037	0,032

Mn			
04/04/2009	S	M	F
St151	1,13	0,47	5,65
St152	1,13	0,19	0,17
St153	0,73	0,16	0,22
St154	0,25	0,16	0,28
St15	1,01	0,23	0,56
10/04/2009	S	M	F
St151	0,58	0,61	4,74
St152	0,57	0,51	1,83
St153	0,85	0,31	0,52
St154	0,42	0,29	0,28
St15	0,37	0,33	0,61
15/04/2009	S	M	F
St151	0,24	1,78	0,26
St152	0,43	0,36	0,59
St153	0,52	0,12	0,11
St154	0,25	0,17	0,12
St15	0,80	0,21	0,11

4-8 août 2008	S	M	F
St15	0,073	0,050	0,057
16-20 mars 2009	S	M	F
St15	0,100	0,064	0,072

4-8 août 2008	S	M	F
St15	0,45	0,26	0,24
16-20 mars 2009	S	M	F
St15	0,57	0,38	0,54

Ni				
04/04/2009	S	M	F	
St151	2,12	0,62	1,11	
St152	2,32	0,40	0,33	
St153	1,89	0,25	0,30	
St154	1,23	0,25	0,36	
St15	1,85	0,32	0,62	
10/04/2009	S	M	F	
St151	2,03	0,63	1,03	
St152	2,14	0,42	0,55	
St153	0,44	0,27	0,29	
St154	2,10	0,26	0,32	
St15	1,98	0,31	2,22	
15/04/2009	S	M	F	
St151	0,32	0,56	0,31	
St152	0,34	0,24	0,52	
St153	0,34	0,20	0,18	
St154	0,33	0,24	0,25	
St15	0,82	0,26	0,23	

4-8 août 2008	S	M	F	
St15	0,50	0,35	0,42	
16-20 mars 2009	S	M	F	
St15	0,58	0,41	0,42	

Zn				
04/04/2009	S	M	F	
St151	1,09	1,10	1,14	
St152	0,29	0,29	0,52	
St153	0,30	0,11	0,13	
St154	0,31	0,13	0,17	
St15	0,23	0,08	0,11	
10/04/2009	S	M	F	
St151	0,27	0,18	0,12	
St152	0,33	0,10	0,07	
St153	0,11	0,20	0,09	
St154	0,18	0,51	0,32	
St15	0,27	0,16	0,18	
15/04/2009	S	M	F	
St151	0,183	0,11	0,22	
St152	0,190	0,09	0,21	
St153	0,234	0,14	0,20	
St154	0,376	0,41	0,41	
St15	0,901	0,18	0,67	

4-8 août 2008	S	M	F	
St15	0,89	1,03	1,06	
16-20 mars 2009	S	M	F	
St15	0,26	0,27	0,27	

Cr			
04/04/2009	S	M	F
St151	1,059	0,283	0,234
St152	1,367	0,229	0,204
St153	1,187	0,255	0,188
St154	0,811	0,223	0,298
St15	1,108	0,222	0,216
10/04/2009	S	M	F
St151	1,900	0,449	0,304
St152	1,650	0,308	0,287
St153	0,254	0,311	0,145
St154	1,291	0,242	0,197
St15	2,333	0,267	1,614
15/04/2009	S	M	F
St151	0,657	0,292	0,257
St152	0,406	0,318	0,517
St153	0,270	0,287	0,231
St154	0,372	0,250	0,262
St15	0,878	0,275	0,288

Cr(VI)			
04/04/2009	S	M	F
St151	1,028	0,182	0,142
St152	0,983	0,182	0,152
St153	1,156	0,125	0,105
St154	0,704	0,176	0,143
St15	1,085	0,213	0,161
10/04/2009	S	M	F
St151	1,674	0,133	0,237
St152	1,632	0,225	0,176
St153	0,148	0,148	0,099
St154	1,278	0,167	0,163
St15	1,563	0,179	1,482
15/04/2009	S	M	F
St151	0,446	0,115	0,132
St152	0,194	0,159	0,208
St153	0,115	0,185	0,165
St154	0,349	0,095	0,127
St15	0,853	0,243	0,233

4-8 août 2008	S	M	F
St15	0,190	0,150	0,19
16-20 mars 2009	S	M	F
St15	-	-	-

4-8 août 2008	S	M	F
St15	0,180	0,130	0,120
16-20 mars 2009	S	M	F
St15	-	-	-

Rivière CRN 04/04/09			
	Embouchure	Ruines	Cascade
Co (µg/L)	0,39	0,51	0,23
Cr(VI) (µg/L)	6,7	5,2	6,9
Ni (µg/L)	9,7	9,7	9,6
Mn (µg/L)	13,9	21,1	8,6
Zn (µg/L)	0,3	1,3	0,2

ANNEXE 5

Evolution des concentrations en métaux dissous (Co, Mn, Ni, et Zn) dans les eaux interstitielles des sédiments de surface pour les stations St15, St151, St152, St153, St154. Prélèvements effectués les 10 et 15 avril 2009.

(µg/L)	Co	Mn	Ni	Zn
St151	33,2	2359	66,2	0,32
St152	13,1	910	29,9	0,13
St153	11,4	750	29,1	0,90
St154	13,6	779	33,2	0,52
St15	29,6	2124	53,8	0,49

Comparatif des valeurs de concentrations en Ni et Co obtenues pour les stations St15, St151, St152, St153, St154 et les stations G51, G64, G66, G67 et G68 échantillonnées dans le cadre de l'Etat de Référence sédimentaire 2007. (-) = valeur non disponible.

Ni (µg/L)				Co (µg/L)			
Station du suivi		Station équivalente		Station du suivi		Station équivalente	
St151	66,2	-	-	St151	33,2	-	-
St152	29,9	G64	26,8	St152	13,1	G64	21,2
St153	29,1	G51	23,6	St153	11,4	G51	20,0
		G66	19,6			G66	12,8
St154	33,2	G68	20,7	St154	13,6	G68	14,2
St15	53,8	G67	19,7	St15	29,6	G67	17,8

Evolution des concentrations en métaux (Co, Mn, Ni, et Zn) dans les 4 phases géochimiques des sédiments obtenues par extractions séquentielles pour les sédiments de surface des stations St15, St151, St152, St153, St154. Prélèvements effectués les 10 et 15 avril 2009.

Phase oxydable (Matière organique)

Station	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
ST15	0,5	19,8	64	63	2,0
ST151	1,6	6,2	89	148	4,9
ST152	0,6	18,4	88	54	2,5
ST153	0,3	22,7	59	46	1,4
ST154	0,4	24,9	44	47	1,4
St15 28/02/06	2,1	1,7	47,5	155,9	12,6

Phase acido-soluble (Carbonates)

Station	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
ST15	38	35	55	691	94
ST151	32	16	42	523	86
ST152	23	21	40	351	65
ST153	13	16	23	652	38
ST154	12	11	23	577	33
St15 28/02/06	25,2	12,5	6,1	720,5	41,5

Phase réductible (Oxy-hydroxydes)

Station	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
ST15	60	78	738	623	99
ST151	57	51	548	453	90
ST152	50	61	517	433	80
ST153	21	25	448	195	22
ST154	21	24	479	173	22
St15 28/02/06	53,5	25,4	661,9	326,6	44,2

Phase réfractaire (Matrice minéral)

Station	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
ST15	210	15688	340714	1528	3777
ST151	194	16616	329675	1692	2688
ST152	211	17851	338649	1538	3943
ST153	112	7643	178316	680	2096
ST154	98	6950	157246	594	1918
St15 28/02/06	194	16535	380823	1282	4009

ANNEXE 6

Concentrations en métaux Co, Cr, Mn, Ni, et Zn) dans les frondes des macro-algues brunes *Lobophora variegata* pour les stations St43, St45, St48, St51, St54, St59 et St60 échantillonnées durant la campagne effectuée par Aquaterra/Biocénose (G LASNE) du 07 au 09 avril 2009 ($n=10$).

Station	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)
43	17,5 ± 0,7	231,4 ± 16,9	5,1 ± 0,0
48	9,5 ± 0,2	98,7 ± 9,0	0,2 ± 0,1
45	10,9 ± 0,5	117,6 ± 16,1	4,4 ± 0,3
51	7,6 ± 0,6	65,1 ± 20,9	4,6 ± 0,4
54	7,0 ± 0,2	50,9 ± 8,5	7,1 ± 2,2
59 Référence	21,7 ± 13,0	201,1 ± 76,4	6,5 ± 0,3
60 Référence	17,3 ± 0,9	46,6 ± 9,7	4,1 ± 1,8

Station	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
43	149,4 ± 8,6	132,6 ± 9,5	28,2 ± 1,0
48	20,8 ± 1,4	62,8 ± 4,9	15,1 ± 0,6
45	49,2 ± 4,8	80,6 ± 11,1	27,1 ± 1,7
51	43,6 ± 7,7	44,7 ± 13,9	21,4 ± 2,6
54	14,2 ± 1,9	33,6 ± 5,8	7,8 ± 0,4
59 Référence	71,4 ± 31,5	210,0 ± 66,0	20,7 ± 3,9
60 Référence	32,6 ± 1,8	60,7 ± 8,5	9,8 ± 0,5

Concentrations en métaux Co, Cr, Mn, Ni, et Zn) dans les chairs des bivalves *Isognomon isognomon* pour les stations St45, St57 et St60 échantillonnées durant la campagne effectuée par Aquaterra/Biocénose (G LASNE) du 07 au 09 avril 2009 (St 45 : $n=4$; st 57 : $n=10$; st 60 : $n=8$).

Station	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Fe (µg/g)
45	1,7 ± 0,6	8,0 ± 2,6	394 ± 115
59	4,4 ± 0,5	85,9 ± 12,3	3 643 ± 496
60 Référence	1,9 ± 0,1	14,0 ± 1,4	701 ± 74

Station	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Zn (µg/g)
45	394 ± 115	16,9 ± 5,2	6,8 ± 1,8
59	45,2 ± 3,6	44,6 ± 6,1	795 ± 56
60 Référence	19,2 ± 2,2	12,8 ± 1,0	1 190 ± 78