

QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES SEDIMENTS MARINS : SUIVI REGLEMENTAIRE TRIENNAL, CAMPAGNE 2015



Photos de couverture AEL : Benne Van-Veen utilisée pour le prélèvement des sédiments de surface.

CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL - LEA

Contrat AEL/Vale-NC n° T1368

QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES SEDIMENTS MARINS : SUIVI REGLEMENTAIRE TRIENNAL, CAMPAGNE 2015

Achard Romain

Haddad Laurent

Laurent Audrey

Pluchino Stéphanie

Fernandez Jean Michel

	N/Ref	V/Ref	
Identification	121205-VI-18	T1368	
Titre complet	QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES SEDIMENTS MARINS : SUIVI REGLEMENTAIRE TRIENNAL, CAMPAGNE 2015		
Auteurs	Achard R, Haddad L, Laurent A, Pluchino S, Fernandez J-M.		
Résumé	<p>Le travail ici présenté a été défini à la demande de Vale-NC selon l'arrêté ICPE 2008 qui exige la réalisation d'un suivi géochimique et sédimentologique des dépôts naturels dans l'aire du lagon sud de Nouvelle Calédonie. Cette étude fait suite à la définition de « l'Etat de référence » physico-chimique des sédiments déterminée en 2006 (Convention IRD/Goro-Ni n° 9135 AO), à la première campagne triennale de suivi de 2009 (Contrat IRD/Vale-Inco n°45538) et à la deuxième campagne de suivi de 2012 (Convention AEL/ Vale-NC n° 120312-VI-16).</p> <p>Les résultats de la troisième étude du suivi géochimique et sédimentologique ont montré que:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Le pourcentage de fraction pélitique a légèrement varié dans le temps pour l'ensemble des stations mais selon certaines conditions hydrodynamiques, il peut varier fortement ; • Dans les zones où l'hydrodynamisme est fort, les sédiments sont de texture grossière tandis que les sédiments les plus fins ont été retrouvés dans les zones plus abritées ; • Les minéraux d'origine marine (calcite et l'aragonite) dominent l'ensemble des sédiments étudiés sauf en St15 où la composante terrigène est majoritaire (marquée par la goethite) ; • Les concentrations totales en Co, Cr, Fe, Mn et Ni (métaux latéritiques) sont bien plus importantes que pour As, Cd, Cu, Pb et Zn (retrouvés à l'état de traces). Les concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni dans les sédiments se répartissent selon un gradient « côte-large » qui peut être relié aux conditions hydrodynamiques ainsi qu'à la teneur en fraction pélitique des sédiments ; • La fraction acido-soluble constitue la phase majoritaire des sédiments prélevés en terme de masse, à l'exception de ceux des stations St15 et St16 (en accord avec la minéralogie) ; • Co est majoritairement lié à la fraction résiduelle et en moindre proportion à la fraction réductible, cet élément semble donc peu disponible pour les organismes vivants ; • Cr, Fe et Ni sont quasi-exclusivement liés à la fraction résiduelle, donc très peu disponibles pour le biota ; • Mn est principalement lié à la fraction résiduelle, puis à la fraction acido-soluble en moindre proportion. Une partie du Mn est donc disponible pour les organismes vivants ; • La distribution des éléments dans les différentes fractions géochimiques peut évoluer dans le temps, notamment aux niveaux des fractions oxydables et acido-solubles ce qui renseigne sur la disponibilité des éléments pour les organismes vivants. 		
APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Achard Romain		04/01/2016
Vérificateur 1	Jean-Michel Fernandez		12/01/2016
Vérificateur 2	Céline Pousse		14/01/2016
Approbateur(s)	Jean-Michel Fernandez		15/01/2016
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE	
V1.1	Rapport initial corrigé	19/01/2016	
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
Céline Casalis	VALE-NC		

Ce rapport est cité comme suit :

Achard R, Haddad L, Laurent A, Pluchino S, Fernandez J-M, 2015. QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES SEDIMENTS MARINS : SUIVI REGLEMENTAIRE TRIENNAL, CAMPAGNE 2015. Contrat Vale-NC/AEL n° T1368, Rapport AEL, p 52.

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION	8
2	OBJECTIFS	9
3	METHODOLOGIE	10
3.1	SITE D'ETUDE ET CONDITIONS DE MOUILLAGES	10
3.2	ECHANTILLONNAGE.....	11
3.3	PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES	11
4	RESULTATS.....	12
4.1	GRANULOMETRIE DES POPULATIONS	12
4.1.1	Fraction pélitique des sédiments.....	12
4.1.2	Granulométrie des sédiments	13
4.2	ANALYSE MINERALOGIQUE.....	15
4.2.1	Canal de la Havannah	15
4.2.2	Ile Ouen/Canal Woodin	15
4.2.3	Baie du Prony	15
4.3	CONCENTRATIONS EN METAUX TOTAUX	16
4.4	ELEMENTS ASSOCIES AUX DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS	18
4.4.1	Masses des phases géochimiques extraites	18
4.4.2	Eléments liés aux différentes fractions géochimiques	19
4.5	COMPARAISON INTERANNUELLE 2006, 2009, 2012 ET 2015	23
4.5.1	Comparaison des concentrations totales contenues dans la fraction pélitique des sédiments	23
4.5.2	Comparaison interannuelle de la distribution des concentrations dans les différentes fractions géochimiques de la fraction pélitique des sédiments	25
5	CONCLUSION	32
	REFERENCES	34
	LISTE DES FIGURES	35
	LISTE DES TABLEAUX	36
	LISTE DES ANNEXES	37

1 INTRODUCTION

Le travail ici présenté a été défini à la demande de Vale-NC et est conforme aux accords transcrits dans l'arrêté ICPE 2008. Cet arrêté exige la réalisation d'un suivi géochimique des sédiments dans l'aire du lagon sud de Nouvelle Calédonie qui peut potentiellement être impactée par les activités industrielles de Vale-NC.

Cette étude fait suite à la définition de « l'Etat de référence » physico-chimique des sédiments déterminée, en 2006, sur 18 stations réparties dans la Baie de Prony, le Canal de la Havannah et autour de l'île Ouen (Convention IRD/Goro-Ni n° 9135 AO), à la première et à la deuxième campagne triennale de suivi réalisées sur 14 stations, en 2009 (Contrat IRD/Vale-Inco n°45538) et 2012 (Convention AEL/ Vale-NC n° 120312-VI-16).

Ce document regroupe les résultats de la **troisième étude du suivi géochimique** du milieu marin. Les résultats présentés concernent principalement les niveaux de concentration des métaux dans les sédiments de 14 stations : 13 stations figurant dans l'arrêté ICPE 2008 et 1 station supplémentaire à la demande de Vale-NC.

Si les effets mécaniques de l'hyper-sédimentation sont mesurables immédiatement, les modifications de leur composition géochimique, notamment en éléments métalliques peuvent avoir des conséquences en termes de contamination des écosystèmes benthiques. Au-delà des déséquilibres écologiques que ces apports peuvent induire, la contamination d'organismes marins dont certains sont consommés par l'homme est à considérer : le suivi physico-chimique des sédiments est donc, à ce titre, un outil de surveillance précoce des contaminations potentielles.

2 OBJECTIFS

Les objectifs de cette étude sont de caractériser les sédiments en déterminant leur composition minéralogique, leur granulométrie ainsi que les concentrations en métaux (As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) dans différentes phases géochimiques, afin d'estimer leur degré de disponibilité pour les organismes marins benthiques.

Cette étude vise également à disposer de nouveaux résultats afin de réaliser une inter-comparaison spatio-temporelle de l'ensemble des indicateurs de suivi des sédiments (2006, 2009, 2012 et 2015). Ces résultats de physico-chimie des sédiments marins viennent alimenter la base de référence (établie en 2006) destinée à la surveillance de l'impact industriel dans l'environnement.

Le rapport présente les résultats obtenus pour la **troisième campagne (2015) du suivi des sédiments localisés dans le Canal de la Havannah, la Baie du Prony et autour de l'île Ouen/Canal Woodin.**

3 METHODOLOGIE

3.1 SITE D'ETUDE ET CONDITIONS DE MOUILLAGES

La mission de prélèvement pour cette troisième campagne de suivi physico-chimique des sédiments a été conduite du 16 au 17 juillet 2015. Elle a été réalisée à bord de l'embarcation « Slavko » sur les 13 stations définies dans le cahier des charges proposé par la Province Sud de Nouvelle-Calédonie; une station (St21) supplémentaire a été ajoutée à la demande Vale-NC depuis 2009 (Figure 1).

Le positionnement des stations a été assuré par GPS (Global Positioning System) et rapporté au référentiel universel WGS 84 (Tableau 1).

De manière plus détaillée, les prélèvements concernent 14 stations distribuées comme suit (Tableau 1 et Figure 1) :

- 4 dans la Baie du Prony ;
- 8 dans le système du Canal de la Havannah ;
- 1 dans le Canal Woodin ;
- 1 au nord-est de l'Île Ouen.

Tableau 1 : Nomenclature et coordonnées des 14 stations de suivi physico-chimique des sédiments.

	Stations	N°	Longitude*	Latitude*	Profondeur (m)
Baie de Prony	Creek Baie Nord	St15	166° 52,590	22° 20,037	25
	Prony Warf	St16	166° 53,365	22° 21,210	44
	Ilot Casy	St18	166° 51,061	22° 21,668	26
	Rade de l'Est	St19	166° 53,340	22° 23,170	38
Île Ouen / Canal Woodin	Baie Iré	St20	166° 48,150	22° 24,180	25
	Pointe Nord du récif Ma	St13	166° 51,354	22° 24,914	35
Canal de la Havannah	Basse Chambeyron	St02	167° 00,506	22° 23,599	33
	Baie de Port Boisé	St03	166° 58,010	22° 21,190	29
	Ilot Kié	St05	167° 03,100	22° 22,050	34
	Récif de la baie Kwé	St06	166° 59,112	22° 20,830	20
	Récif Ioro	St07	166° 57,910	22° 22,820	41
	Canal de la Havannah	St09	166° 59,754	22° 22,540	47
	Port de Goro	St14	167° 01,160	22° 19,350	37
	Ugo	St21	166°55,501	22°26,728	36

*Coordonnées (WGS-84)

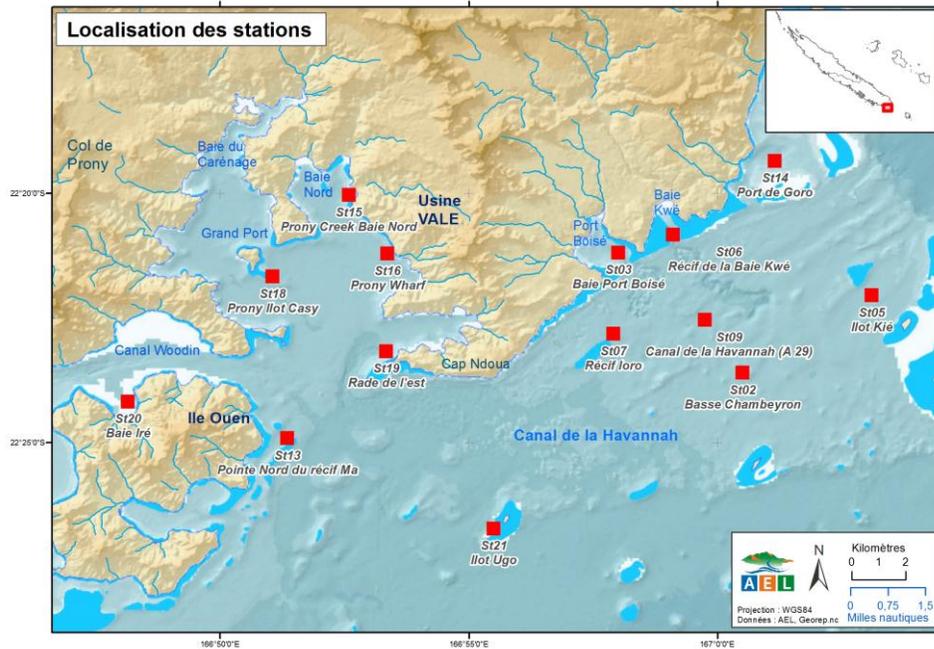


Figure 1 : Localisation géographique des stations de suivi de la qualité des sédiments.

3.2 ECHANTILLONNAGE

Pour chacune des 14 stations du suivi sédimentaire, les prélèvements ont été réalisés avec une benne de type Van-Veen en acier inoxydable (nuance 316 L) ; seule la couche centimétrique de surface a été échantillonnée. Il faut noter que pour la station St05-îlot Kié, des cailloux et des algues rouges ont seulement pu être récupérés, cette station n'a donc pas pu être analysée.

Chaque échantillon a été conditionné dans des sachets en vinyle à usage unique (Whirl-Pack) référencés. Les sédiments ainsi prélevés ont été conservés à 4°C avant leur traitement et leur analyse.

3.3 PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES

Les méthodes de traitement et d'analyse sont décrites en Annexe 1.

4 RESULTATS

4.1 GRANULOMETRIE DES POPULATIONS

Des sédiments meubles ont pu être collectés à 13 stations sur les 14 programmées, seule la station St05 (îlot Kié) n'a pas pu être échantillonnée car cette station semble être localisée sur des fonds durs.

Selon la station considérée, peu de matière sédimentaire a pu être collectée (par exemple, seulement 5,4 g pour la station St14 à Port Goro), la priorité a donc été donnée au tamisage afin de pouvoir récupérer assez de fraction péltique ($\varnothing < 41\mu\text{m}$) pour effectuer les extractions séquentielles sélectives. Ensuite, pour les stations où des masses conséquentes de fraction péltique ont été prélevées, les analyses de granulométrie laser ont été réalisées sur les échantillons bruts restants.

4.1.1 Fraction péltique des sédiments

Les teneurs de fraction péltique contenue dans les sédiments de surface sont regroupées dans le Tableau 2.

Rappel : *L'étude des populations de particules composant la fraction fine (silts et argiles inférieurs à $41\mu\text{m}$) est nécessaire car elles déterminent à elles seules 90% des capacités géochimiques d'échange des sédiments. Ces capacités sont à relier au potentiel toxique comme l'ont montré de nombreux auteurs depuis quelques années (ex. : Mayer et Fink, 1979 ; Ackerman, 1980 ; Deely et Fergusson, 1994 ; He et Walling, 1996).*

BAIE DU PRONY

Les stations St15 et St16 sont majoritairement composées de pélites avec respectivement 82,3% et 80,2% de la masse totale des sédiments (Tableau 2). Ces résultats sont très proches de ceux enregistrés en 2012. De plus, à l'ouest du Cap N'Doua, les sédiments de la station St19 sont également composés d'une forte proportion de pélites de 76,1 % (résultats proches de 2009 qui enregistrent 79,3% de pélites). Ces pourcentages élevés s'expliquent par la localisation des stations qui sont implantées dans des zones hydrodynamiquement calmes (Derex et al, 2008 ; Douillet et Fernandez, 2009) où l'alimentation en particules fines s'effectue par les différents creeks. A contrario, la station St18 (îlot Casy) est exposée aux régimes des alizées et ne contient que 0,3 % de fraction péltique (observation proche de 2012).

CANAL DE LA HAVANNAH

Pour les stations localisées dans le Canal de la Havannah, la répartition des pélites, en 2015 est très variable puisque les pourcentages sont compris entre 0,1 et 59,7 %. Les stations sédimentaires peuvent être regroupées en trois groupes selon le pourcentage de fraction péltique tamisée:

1. Les stations dont le pourcentage de pélites est très faible (inférieur à 1%), à savoir St02-Basse Chambeyron et St09-Canal de la Havannah qui sont situées en plein Canal, soumises aux courants marins forts ;
2. Les stations dont le pourcentage de pélites a été compris entre 19,7 et 26,8 % (St07-Récif Ioro, St 21-îlot Ugo et St14-Port de Goro), situées dans des zones de courants modérés qui sont plus proches des côtes ;

3. Les stations incluses dans les baies dont le pourcentage de fraction pélitique dépasse les 50% (St03-Port Boisé et St06-Récif de la Baie Kwé) où les courants marins sont généralement faibles.

Note : Les sédiments de la station St05 (îlot Kié) n'ont pas pu être collectés en raison de leur positionnement dans une zone de trop fort hydrodynamisme (empêchant toute sédimentation des particules fines), la mission de prélèvement a montré que cette station est composée de cailloux et d'algues rouges.

ILE OUEN/CANAL WOODIN

Les stations St13 et St20 ont présenté des pourcentages de pélites conséquents, proches des valeurs respectives enregistrées en 2006 et 209.

Concernant la variabilité interannuelle :

Il a été observé que les pourcentages de fraction pélitique peuvent fluctuer au cours du temps pour une station donnée. Par exemple en St06, la quantité de fraction fine semblait diminuer entre 2006 et 2012, cependant pour cette campagne 2015, c'est le plus fort pourcentage enregistré. Ces observations montrent la diversité des conditions hydrodynamiques régnantes qui permettent, seulement localement, la formation de lentilles de dépôts pélitiques quelques fois d'ordre temporaire (Tableau 2).

Il faut souligner que pour les stations St03 et St14, l'augmentation de la quantité de pélites constatée par rapport à 2006, s'explique par leur repositionnement en 2008 (ICPE) vers des aires plus abritées, choisies pour leur propension potentielle à piéger les particules fines.

Tableau 2 : Teneur en fraction pélitique des sédiments échantillonnés dans le domaine d'étude, obtenue par tamisage en voie humide à 41 µm en 2015.

	Stations	localisation	Fraction pélitique (%)			
			2006	2009	2012	2015
Baie de Prony	St15	Creek Baie Nord	72,3	98	83,4	82,3
	St16	Prony Warf	56,2	97,8	78,5	80,2
	St18	Ilot Casy	9	ND	2,6	0,3
	St19	Rade de l'Est	NA	79,3	50,1	76,1
Ile Ouen / Canal Woodin	St20	Baie Iré	NA	41,3	30,5	43,0
	St13	Pointe Nord du récif Ma	47,9	58,1	36,3	41,7
Canal de la Havannah	St02	Basse Chambeyron	1,2	9,8	0,2	0,7
	St03	Baie de Port Boisé	0,6	70,6	34,6	59,7
	St05	Ilot Kié	5,7	ND	ND	ND
	St06	Récif de la baie Kwé	48,6	39	16,9	52,5
	St07	Récif Ioro	26,5	65,3	38	26,8
	St09	Canal de la Havannah	2,7	13,6	ND	0,1
	St14	Port de Goro	0,6	27	23	24,5
	St21	Ilot Ugo	NA	NA	5,9	19,7

ND : Non déterminé en raison d'une absence de sédiments meubles

NA : Non applicable car la station n'a pas été prélevé

4.1.2 Granulométrie des sédiments

Les résultats des distributions granulométriques sont regroupés dans le Tableau 3 et Annexe 2.

Il a été observé que les sédiments de la zone d'étude présentent des différences de distribution granulométrique qui

sont reliées à la localisation des stations, c'est-à-dire aux différentes influences environnementales qu'elles subissent, notamment au niveau de l'hydrodynamisme.

D'après les observations effectuées lors de la mission, réalisées sous microscope au laboratoire et les résultats regroupés dans le Tableau 3, les sédiments de texture grossière ont été prélevés dans des zones d'hydrodynamisme élevé, à savoir aux stations :

- St02, St09, St07, St14 et St21, localisées dans des secteurs de fort hydrodynamisme, respectivement au centre du Canal de la Havannah pour les trois premières stations, au niveau de Port Goro (pour la quatrième station) et au sud du cap N'Doua pour la dernière (Ilot Ugo).
- St18, située au sud de l'Ilot Casy dans la baie du Prony, exposée aux régimes des alizés.

La distribution granulométrique montre que les particules de diamètre supérieur à 200 µm sont largement majoritaires, notamment pour les stations St18 et St21 tandis que pour la station St07, ce sont les particules comprises entre 63 et 200 µm, qui sont majoritaires (Tableau 3). D'après les observations microscopiques, les sédiments des stations St02, St07, St09, St14, St18 et St19 sont composés de particules de nature bioclastique, à savoir des fragments coralliens ou des débris coquillés (Annexe 4).

Les sédiments les plus fins (composés principalement d'argiles et de silts), comme ceux des stations St03, St06, St13, St15, St16, St19 et St20, ont été prélevés dans des zones abritées où l'hydrodynamisme est généralement faible, exception faite à la station St13 qui est implantée dans une aire à hydrodynamisme fort, mais la station est protégée par un banc sablonneux.

Tableau 3 : Caractéristiques granulométriques des sédiments correspondant aux stations de suivi sédimentologique de la campagne de 2015. Pourcentage volumique des classes granulométriques obtenues par granulométrie laser.

	Stations	localisation	Pourcentage volumique des classes granulométriques					
			0,02 à 2 µm	2 à 20 µm	20 à 40 µm	40 à 63 µm	63 à 200 µm	200 à 2000 µm
Baie de Prony	St15	Creek Baie Nord	28,8	49,2	12,9	5,0	3,3	0,8
	St16	Prony Warf	26,9	54,6	13,5	4,0	0,9	0,1
	St18	Ilot Casy	3,6	3,7	1,0	0,0	23,5	68,1
	St19	Rade de l'Est	33,6	39,9	13,2	7,4	6,0	0,0
Ile Ouen / Canal Woodin	St20	Baie Iré	25,5	27,3	9,6	10,3	22,7	4,5
	St13	Pointe Nord du récif Ma	15,9	43,0	30,8	9,2	1,1	0,0
Canal de la Havannah	St02	Basse Chambeyron	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	St03	Baie de Port Boisé	20,0	35,5	15,1	12,0	16,9	0,5
	St05	Ilot Kié	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	St06	Récif de la baie Kwé	21,0	50,4	19,5	6,2	2,6	0,3
	St07	Récif Ioro	16,3	24,6	9,8	9,6	31,0	8,8
	St09	Canal de la Havannah	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	St14	Port de Goro	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	St21	Ilot Ugo	4,4	6,0	4,8	7,8	46,8	30,3

NA : Non applicable car la totalité de l'échantillon a été utilisée pour la récupération de la fraction pélitique

ND : Non déterminé en raison de l'absence de sédiments meubles lors de la campagne d'échantillonnage

CE QU'IL FAUT RETENIR

Le pourcentage de fraction pélitique des sédiments a légèrement varié dans le temps pour l'ensemble des stations. Ces variations sont imputables à la variabilité naturelle et, quelque fois, à l'imprécision du prélèvement (dérive de l'embarcation pendant les prélèvements). Pour les stations St03 et St06, il a été constaté que les pourcentages de fraction pélitique pouvaient varier plus fortement dans le temps, en fonction des conditions hydrodynamiques régnaient qui conditionnent le dépôt des particules.

4.2 ANALYSE MINÉRALOGIQUE

Les diffractogrammes issus des analyses de DRX semi-quantitatives sont regroupés en Annexe 3. Il faut noter que le peu de fraction pélitique collectée pour les sédiments des stations St02, St09, St14 et St18 n'a pas permis la réalisation de l'analyse minéralogique.

Les minéraux identifiés pour l'ensemble des stations ont été l'aragonite, la calcite et la goethite (Tableau 4). Pour la Station St15, de la gibbsite, de la sillimanite et de la Nchwangingite ont en plus été détectés. Pour la station St16, de la sillimanite, de la kaolinite et de la brucite ont aussi été identifiés.

4.2.1 Canal de la Havannah

Dans le Canal de la Havannah, les analyses minéralogiques semi-quantitatives ont montré que la fraction pélitique des sédiments est très majoritairement composée de minéraux d'origine marine puisque l'aragonite et la calcite représentent entre 87 et 93 % des minéraux totaux. Des traces de goethite (minéral d'origine latéritique) ont aussi été décelées dans des stations de la zone du Canal, notamment en baie Kwé qui a présenté un maximum de 13%. Ces observations tendent à souligner la dominance des apports marins dans les sédiments, corroborant ainsi les observations visuelles effectuées lors de la mission de prélèvement et celles réalisées au laboratoire sous microscope qui ont montré la présence de nombreux débris coralliens et coquillés dans l'ensemble des stations du Canal (Annexes 4).

4.2.2 Ile Ouen/Canal Woodin

Pour les deux stations localisées à proximité de l'Ile Ouen, des traces de goethite ont été décelées cependant les minéraux majoritaires restent la calcite et l'aragonite qui représentent à minima 90% des minéraux. Ces observations indiquent la dominance des apports marins dans les sédiments.

4.2.3 Baie du Prony

Dans cette baie, les compositions minéralogiques sont contrastées :

- Pour les stations St18 et St19, les minéraux majoritaires sont la calcite et l'aragonite. Ces observations sont corroborées par les observations microscopiques qui ont montré la forte présence de débris coralliens et coquillés, ce qui tend à souligner la dominance des apports marins dans ces sédiments. De la goethite a aussi été décelée mais en proportion beaucoup plus faible.
- Pour la station St16, la fraction pélitique est majoritairement composée de minéraux d'origine marine (calcite et aragonite) à hauteur de 60%. De plus, des traces de sillimanite¹, de kaolinite², de goethite et de Brucite³ ont aussi été identifiées.

¹ Ce minéral est un néosilicate d'alumine, normalement présent dans les roches métamorphiques de type mycaschiste et gneiss.

² Ce minéral est d'ordinaire un traceur de l'altération de roches magmatiques acides, ce qui semble contradictoire avec les formations péridotiques qui constituent le sud de la Nouvelle-Calédonie.

- La station St15 présente une influence terrigène marquée par la goethite qui est le principal minéral analysé. D'autres minéraux ont été identifiés comme la gibbsite⁴, la calcite et pour la première fois la Nchwangingite⁵ et la sillimanite.

Tableau 4 : Résultats des analyses semi-quantitatives réalisées en DRX sur la fraction pélitique des sédiments de surface de la campagne de 2015

	Station	localisation	Mineral							
			% Calcite	% Aragonite	% Goethite	% Gibbsite	% Sillimanite	% Nchwangingite	% Kaolinite	% Brucite
Baie de Prony	St15	Creek Baie Nord	14	-	28	19	19	20	-	-
	St16	Prony Warf	19	41	8	-	12	-	15	5
	St18	Ilot Casy	46	38	15	-	-	-	-	-
	St19	Rade de l'Est	65	29	7	-	-	-	-	-
Ile Ouen / Canal Woodin	St20	Baie Iré	52	38	10	-	-	-	-	-
	St13	Pointe Nord du récif Ma	48	46	6	-	-	-	-	-
Canal de la Havannah	St03	Baie de Port Boisé	49	44	8	-	-	-	-	-
	St06	Récif de la baie Kwé	58	29	13	-	-	-	-	-
	St07	Récif Ioro	72	19	9	-	-	-	-	-
	St21	Ilot Ugo	44	44	12	-	-	-	-	-

CE QU'IL FAUT RETENIR

Les minéraux d'origine marine, à savoir la calcite et l'aragonite, prédominent dans l'ensemble des sédiments étudiés à l'exception des sédiments de la station St15 qui présentent une composante terrigène majoritaire qui est soulignée par la présence goethite, la gibbsite et Nchwangingite.

La goethite, minéral issu de l'altération des latérites, est décelable sur l'ensemble des sédiments en faibles proportions.

4.3 CONCENTRATIONS EN METAUX TOTAUX

Les résultats relatifs aux concentrations totales en métaux composant la fraction pélitique des sédiments de surface sont regroupés dans le Tableau 5. Les concentrations totales ont été calculées à partir de la somme des concentrations obtenues lors des quatre extractions séquentielles. Les discussions portent essentiellement sur Co, Cr, Fe, Mn et Ni (métaux représentatifs du cortège latéritique) puisqu'il a généralement été observé qu'ils sont présents en bien plus fortes concentrations par rapport à As, Cd, Cu, Pb ou encore Zn. Aucun résultat n'est disponible pour la station St09 (Canal de la Havannah) puisque la masse de fraction pélitique récupérée était trop faible.

Il a été observé que les sédiments de la zone d'étude présentent des différences de concentrations qui peuvent être reliées à leur localisation donc à l'expression des différents termes sources en liaison avec l'hydrodynamisme.

³ Ce minéral est un hydroxyde de magnésium qui se retrouve généralement dans des serpentines, des schistes chloriteux et des marbres dolomitiques.

⁴ Ce minéral est abondant dans les latérites, présentes dans les bauxites et l'émeri.

⁵ Ce minéral fait partie du groupe des silicates et du sous-groupe des inosilicates de formule $Mn^{2+}2SiO_3(OH)_2 \cdot H_2O$, pouvant présenter des traces d'aluminium, fer, magnésium et calcium. Ce minéral se retrouve normalement dans les mines de manganèse du Kalari.

Les plus fortes concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni ont généralement été analysées dans les zones soumises aux apports terrigènes directement véhiculés par les creeks et caractérisés par un hydrodynamisme faible. C'est le cas des stations localisées dans les baies et les rades à savoir St03 (Port Boisé), St06 (Récif de la baie Kwé), St15 (Creek Baie Nord), St16 (Prony Warf), St19 (Rade Est) et St20 (Baie Iré) ; de fortes concentrations ont été analysées dans la fraction pélitique des sédiments de la station St18 (Ilot Casy). De plus, les stations St03, St06, St15, St16, St19 et St20 recèlent les plus fortes teneurs en fraction pélitique, comprises entre 43,0 (St20) et 82,3 % (St15) de la masse totale des sédiments alors que St18 a montré une teneur en fraction pélitique faible de 0,3 % (Tableau 2). Ainsi, il faut considérer que les concentrations métalliques dans le sédiment brut en place à la station St18 (Ilot Casy) sont certainement beaucoup plus faibles que celles analysées dans sa fraction pélitique.

En ce qui concerne, les plus faibles concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni, elles ont été observées au niveau des stations qui sont plus soumises à l'hydrodynamisme, à savoir St02 (Basse Chambeyron), St07 (Récif Ioro), St13 (Ile Ouen-pointe nord récif Ma), St14 (Port Goro) et St21 (Ilot Ugo), ces stations se caractérisant aussi par des sédiments de texture grossière, à l'exception de la station St13 (qui a tout de même présenté 41, 7 % de fraction pélitique, Tableau 2).

Enfin, pour les stations, St06, St15, St16, St18 et St20, il a été constaté que les concentrations totales en Ca dans leurs fractions pélitiques respectives sont les plus faibles de la zone d'étude, soulignant l'influence terrigène ; la station St15 ayant présenté la plus faible, à savoir 36001 mg/kg. Etant donné que Ca est un marqueur de l'influence marine et que Fe est un marqueur d'origine latéritique, le calcul des ratios Ca/Fe renseigne sur l'importance des deux influences respectives. Ainsi selon les ratios Ca/Fe, trois groupes de fractions pélitiques ont pu être identifiés :

1. Les fractions pélitiques majoritairement d'origine terrigène, cas des stations St15 et St18 qui ont montré des ratios Ca/Fe respectifs de 0,1 et 0,9 ;
2. Les fractions pélitiques d'origine marine prédominante avec une influence terrigène restant relativement marquée, cas des stations St03, St06, St16, St19 et St20 dont les ratios Ca/Fe ont été compris entre 1,4 et 4,9 ;
3. Les fractions pélitiques quasi-exclusivement d'origine marine, cas des stations St02, St07, St13, St14 et St21 qui ont présenté des ratios Ca/Fe compris entre 8,9 et 21,2.

La matrice de corrélation inter-éléments établie à partir des concentrations totales analysées dans la fraction pélitique des sédiments a montré que les métaux (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) présentent d'importantes similarités de comportement entre eux (avec des coefficients de Pearson R compris entre 0,906 et 0,985 ; Tableau 6), mais ils ont un comportement opposé au Ca (avec des coefficients de Pearson compris entre -0,798 et -0,886). Ces observations permettent de conforter l'hypothèse de l'origine latéritique de ces éléments (Co, Cr, Fe, Mn et Ni).

Tableau 5 : Concentrations totales en éléments analysés dans la fraction pélitique ($\phi < 41 \mu\text{m}$) des sédiments de surface collectés en 2015 et ratio Ca/Fe

Station	Concentration totale (mg/kg)											Ca/Fe
	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
St02	27,7	269418	0,4	3,4	387	8,6	12695	102	208	14,9	17,8	21,2
St03	8,7	283969	<0,25	65,8	2250	3,1	57557	434	1013	1,6	<5	4,9
St06	5,5	225916	<0,25	115	5510	2,7	137848	818	2370	1,4	<5	1,6
St07	10,8	352319	<0,25	27,2	1018	2,8	30193	228	511	3,4	<5	11,7
St13	10,9	280792	<0,25	30,0	1372	2,7	31625	232	574	2,2	<5	8,9
St14	12,1	295172	<0,25	21,3	1099	12,8	24383	168	425	21,6	23,9	12,1
St15	3,5	36001	<0,25	321	14543	5,6	319170	2616	4157	2,3	22,6	0,1
St16	6,9	139265	<0,25	93,2	3496	3,1	101011	958	1459	1,5	6,5	1,4
St18	21,8	205385	<0,25	154	6162	6,7	222127	2120	3776	4,8	15,0	0,9
St19	10,1	264627	<0,25	75,6	2944	3,1	73119	549	1282	2,0	<5	3,6
St20	5,5	211016	0,6	141	4553	2,3	114640	830	2129	1,8	9,2	1,8
St21	10,0	303004	<0,25	2,3	625	2,3	16095	116	277	3,3	<5	18,8

Tableau 6 : Matrice de corrélation inter-éléments établie à partir des concentrations totales analysées dans la fraction pélagique des sédiments de surface collectés en 2015 (n=12).

Variables	As	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb
As	1								
Ca	0,331	1							
Co	-0,362	-0,800	1						
Cr	-0,393	-0,886	0,974	1					
Cu	0,510	0,002	-0,037	-0,026	1				
Fe	-0,267	-0,862	0,951	0,968	-0,011	1			
Mn	-0,171	-0,850	0,906	0,928	0,034	0,985	1		
Ni	-0,227	-0,798	0,922	0,913	-0,043	0,981	0,968	1	
Pb	0,540	0,276	-0,332	-0,329	0,933	-0,341	-0,308	-0,368	1

4.4 ELEMENTS ASSOCIES AUX DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS

Les valeurs des concentrations en métaux extraits dans les 4 phases géochimiques sont regroupées en Annexe 5.

4.4.1 Masses des phases géochimiques extraites

A l'issue de chaque étape de l'extraction séquentielle des métaux, la masse de chacune des fractions géochimiques attaquée (oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle) a été pesée (Figure 2).

La fraction acido-soluble (associée aux carbonates) constitue la phase majoritaire de la plupart des sédiments prélevés, elle est comprise entre 50,4 et 75,3 % de la masse totale. A l'inverse, aux stations St15 et St16, cette fraction ne représente plus que 7,4 et 31,1 % respectivement. Il faut noter que les analyses minéralogiques semi-quantitatives corroborent ces observations puisque la calcite et l'aragonite (minéraux carbonatés donc acido-soluble) composent majoritairement la plupart des stations étudiées à l'exception de St15 dont le principal minéral est la goethite.

Pour les stations St15 et St16, la fraction résiduelle (assimilée aux silicates et alumino-silicates) est prédominante et représente à elle seule, respectivement, 78,2 et 50,2 % de la masse totale. La quantité de phase résiduelle est variable d'un sédiment à l'autre ; les plus faibles quantités étant observées aux stations St02, St03, St07, St13, St14, St18 et St21 (3,8 à 13,1%). Ailleurs, les valeurs sont intermédiaires : 29,6 % pour St06 (Baie Kwé), 21,4 % pour St19 (Rade est) et 32,9 pour St20 (Baie Iré).

En ce qui concerne, la fraction oxydable (associée à la matière organique et aux sulfures), elle représente entre 5,7 (St06-Warf de Prony) et 26,4 % (St18-Ilot Casy) de la masse totale. Les plus fortes masses associées à cette fraction oxydable ont été obtenues aux stations St02 (Basse Chambeyron) et St18 (Ilot Casy), respectivement localisées dans le Canal de la Havannah et la Baie du Prony.

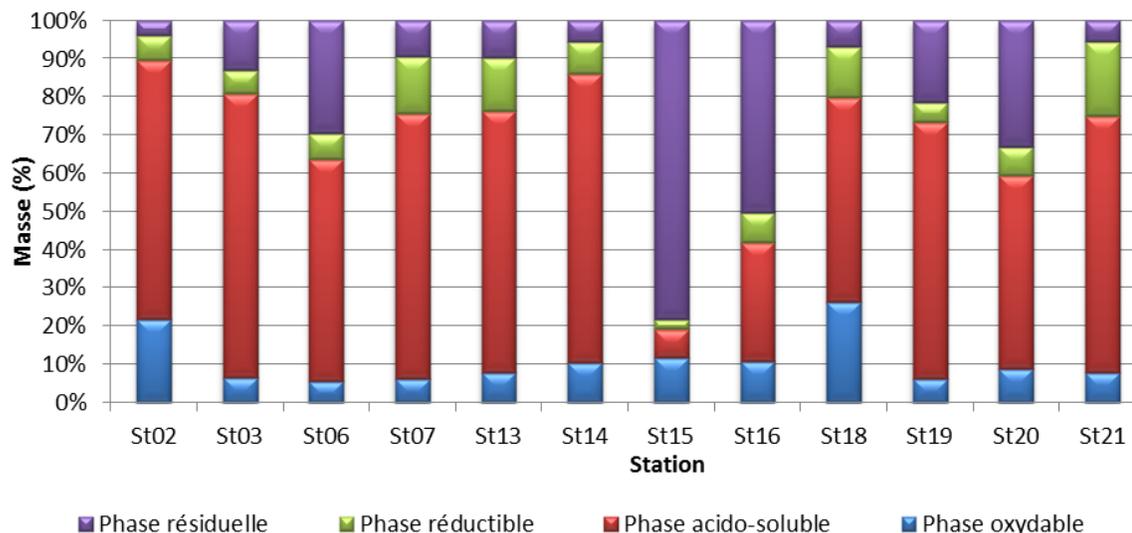


Figure 2 : Répartition des masses des 4 fractions géochimiques attaquées pour chacune des 12 stations échantillonnées de la campagne 2015. Aucun échantillon de sédiment aux stations St05 et St09 n'a pu être traité en raison d'une quasi absence de particules fines.

4.4.2 Eléments liés aux différentes fractions géochimiques

Sur les 14 stations programmées, seuls 12 sédiments ont pu être analysés puisque la station St05 n'a pas pu être échantillonnée et que pour la station St09 l'échantillon contenait trop peu de fraction pélitique. Les résultats d'analyse pour As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn sont regroupés dans la Figure 3 et l'Annexe 5.

Concernant As :

Pour l'ensemble des stations, As est majoritairement contenu (voire exclusivement pour St15), dans la fraction réductible donc lié aux oxy-hydroxydes, ce qui est souvent observé en environnement (Rancourt, 1993 ; Hartley et al., 2004). Il faut toutefois noter que cet élément est aussi associé, dans une moindre proportion, à la fraction acido-soluble (assimilée aux carbonates) et qu'il peut donc être faiblement rendu biodisponible. Toutefois, étant donné les faibles concentrations totales analysées pour toute la zone d'étude (la concentration maximale analysée est de seulement 27,7 mg/kg à la station St02-basse Chambeyron qui est majoritairement sous influence marine, Tableau 5), il apparaît que ces concentrations pourraient être reliées au bruit de fond géochimique.

Concernant Ca :

Pour l'ensemble des stations, Ca est majoritairement associé à la fraction acido-soluble ce qui est cohérent car cet élément entre dans la composition de la calcite et de l'aragonite (minéraux d'origine marine) qui sont analysés dans toutes les stations, à l'exception de l'aragonite dans la station St15.

Concernant Co :

Pour la majorité des stations, le Co est majoritairement contenu dans la fraction résiduelle et, dans une bien moindre proportion, à la fraction réductible (assimilée aux oxy-hydroxydes). En effet, le cobalt est surtout trouvé dans les roches magmatiques ultrabasiques comme les péridotites (Foucault et Raoult, 1995). Etant donné la distribution du Co, contenu

essentiellement dans les fractions résiduelles et réductibles, il semble qu'il soit peu disponible pour les organismes benthiques.

Pour les stations St02 (Basse Chambeyron) et St21 (Ilot Ugo), Co est plus largement distribué sur la fraction réductible, puis faiblement sur les fractions oxydables et acido-solubles. Pour ces stations St02 et St21, étant donné les faibles concentrations totales en Co (respectivement 3,4 et 2,3 mg/kg) et leur éloignement par rapport à la côte, les teneurs pourraient être considérées comme le bruit de fond géochimique.

Concernant Cu :

Pour les stations St03, St06, St07, St13, St16, St18 et St19, Cu est principalement associé à la fraction réductible (voire quasi-exclusivement pour St15) puis dans une moindre mesure dans les fractions oxydable et acido-soluble. Pour les stations St02, St14 et St21, Cu est plus largement distribué entre la fraction oxydable et réductible ainsi qu'en plus faible proportion à la fraction acido-soluble. Cet élément est donc peu disponible pour les organismes vivants et les faibles concentrations analysées dans les sédiments seraient représentatives du bruit de fond géochimique.

Concernant Cr, Fe et Ni :

La distribution de ces éléments est proche pour l'ensemble des stations étudiées, ils sont quasi-intégralement contenus dans la fraction résiduelle donc très peu disponibles pour les organismes vivants.

Concernant Mn :

Pour l'ensemble des stations, Mn est plus largement distribué entre les différentes fractions géochimiques. Il est principalement associé à la fraction résiduelle puis en moindre proportion à la fraction acido-soluble (carbonates) et encore plus faiblement à la fraction réductible (oxy-hydroxydes). Par contre pour la station St18, Mn est majoritairement associé à la fraction réductible, il est ensuite associé à la fraction résiduelle et très faiblement contenu dans la fraction acido-soluble, malgré l'importance de celle-ci. Pour la station St15, Mn est principalement associé à la fraction résiduelle, puis légèrement moins associé à la fraction réductible et très peu à la fraction acido-soluble qui est en très faibles proportions.

Note : Le manganèse qui, dans les roches, se trouve soit dans de nombreux silicates (en substitution au fer), soit dans des oxydes. Passant facilement en solution, le manganèse précipite ensuite et peut se concentrer dans diverses roches sédimentaires (Foucault et Raoult, 1995), notamment sous forme de carbonates.

Concernant Pb (données non présentées) :

Pour l'ensemble des stations, Pb est majoritairement, voire exclusivement, associé à la fraction réductible (assimilé aux oxy-hydroxydes) ainsi qu'à la fraction acido-soluble pour les stations St02, St07, St14, St18, et St21. Cet élément est donc peu disponible pour les organismes vivants et les faibles concentrations observées pourraient être assimilées aux bruits de fond géochimique.

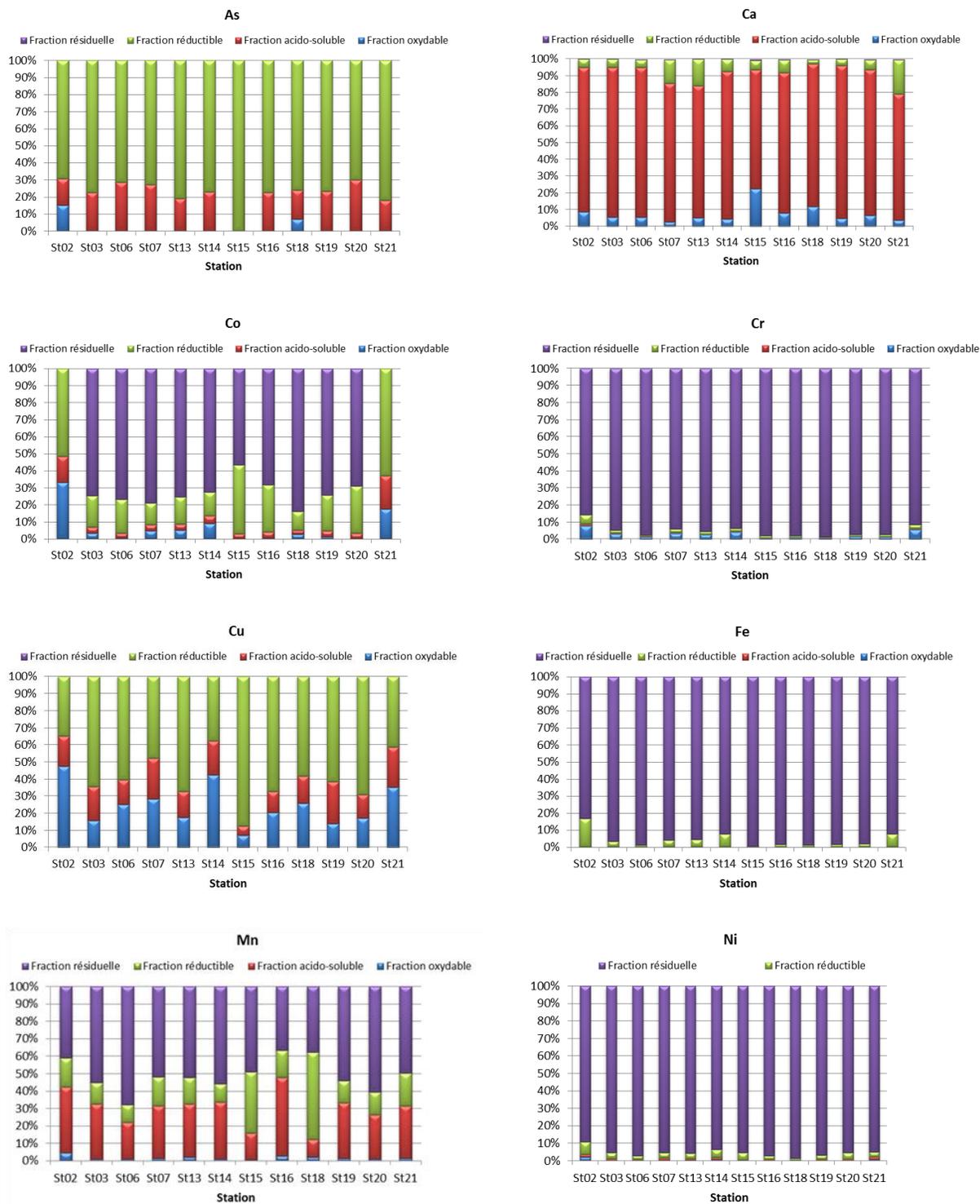


Figure 3 : Distribution des métaux au sein des quatre fractions géochimiques dans l'ensemble des sédiments prélevés en 2015.

CE QU'IL FAUT RETENIRConcernant les concentrations totales :

Les concentrations totales en Co, Cr, Fe, Mn et Ni (représentatifs du cortège latéritique) sont bien plus importantes que celles analysées pour As, Cd, Cu, Pb ou encore Zn (qui comparativement se retrouvent à l'état de traces).

Il a été observé que les sédiments bruts de la zone d'étude présentent des différences de concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni qui peuvent être reliées à leur localisation donc à l'hydrodynamisme ainsi qu'à leur teneur en fraction pélitique :

- De fortes concentrations ont généralement été analysées dans les zones de calme hydrodynamique relatif : cas des stations St03, St06, St15, St16, St19 et St20 (ces stations ont présenté les plus hautes teneurs en fraction pélitique).
- Les plus faibles concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni ont été observées au niveau des stations plus éloignées des côtes où l'hydrodynamisme est plus conséquent, cas des stations St02, St07, St13, St14 et St21 (dont les sédiments sont grossiers à l'exception de St13 qui a présenté une fraction fine conséquente de 41,7%).

Le calcul des ratios Ca/Fe a permis d'établir trois groupes de fractions pélitiques :

1. Les fractions pélitiques majoritairement d'origine terrigène, cas des stations St15 et St18 qui ont montré des ratios Ca/Fe respectifs de 0,1 et 0,9 ;
2. Les fractions pélitiques d'origine marine avec une influence terrigène restant relativement marquée, cas des stations St03, St06, St16, St19 et St20 dont les ratios Ca/Fe ont été compris entre 1,4 et 4,9 ;
3. Les fractions pélitiques exclusivement d'origine marine, cas des stations St02, St07, St13, St14 et St21 qui ont présenté des ratios Ca/Fe compris entre 8,9 et 21,2.

La matrice de corrélation inter-éléments a mis en évidence la similarité de comportement en Co, Cr, Fe, Mn et Ni, soulignant leur origine latéritique.

Concernant les extractions séquentielles :

En terme de masse, la fraction acido-soluble (associée aux carbonates) constitue la phase majoritaire de la plupart des sédiments prélevés, à l'exception de ceux des stations St15 et St16 (ce qui est en accord avec les résultats minéralogiques) ; pour ces stations, la fraction résiduelle (assimilée aux silicates et alumino-silicates) est prédominante.

Concernant la distribution des éléments sur les différentes fractions géochimiques, il apparaît que :

- Ca est principalement contenu dans la fraction acido-soluble, ce qui est cohérent au vu de la composition de la calcite et de l'aragonite (analysées dans toutes les stations, sauf l'aragonite en St15) ;
- Co est majoritairement lié à la fraction résiduelle et en moindre proportion à la fraction réductible, cet élément est donc peu disponible pour les organismes vivants ;
- Cr, Fe et Ni sont quasi-exclusivement liés à la fraction résiduelle, donc très peu disponibles pour le biota ;
- Mn est principalement lié à la fraction résiduelle, puis à la fraction acido-soluble en moindre proportion et très légèrement contenu dans la fraction résiduelle. Une partie du Mn est donc biodisponible pour les organismes vivants.

4.5 COMPARAISON INTERANNUELLE 2006, 2009, 2012 ET 2015

Note Importante : Concernant St03, en 2006, cette station était située en bordure de platier en sortie de baie. En 2008, l'arrêté ICPE a redéfini la position de cette station st03, elle se situe désormais à l'intérieur de la baie de Port Boisé dans une zone de moindre énergie hydrodynamique qui permet la sédimentation des particules fines. Ce changement de position induit donc un biais lors des comparaisons entre 2006 et les autres campagnes.

4.5.1 Comparaison des concentrations totales contenues dans la fraction péltique des sédiments

Les résultats d'analyse relatifs aux concentrations totales en Co, Cr, Fe, Mn et Ni pour les quatre campagnes triennales (2006, 2009, 2012 et 2015), au niveau des stations St03, St06, St15, St16 et St18, sont regroupés dans le Tableau 7.

Concernant la station St03 :

Les concentrations totales de Co, Cr, Mn et Ni, ont eu tendance à augmenter entre 2006 et 2012, cependant les concentrations analysées pour cette campagne 2015 ont diminué par rapport à 2012. Pour Fe, aucune tendance claire n'apparaît depuis 2006, cependant il faut souligner que la concentration la plus forte a été analysée en 2012.

Concernant la station St06 :

Cette campagne 2015 a présenté le plus fort enrichissement observé depuis l'état de référence de 2006 pour l'ensemble des éléments Co, Cr, Fe, Mn et Ni (métaux représentatifs du cortège latéritique). Depuis 2006, une tendance à l'augmentation des concentrations totales est observable pour Co, Mn et Ni. A l'inverse, pour Cr et Fe, c'est la première fois que leurs concentrations dépassent celles enregistrées en 2006. Il faut noter que, par rapport à 2006, il a été enregistré une augmentation de 72,5 ; 65,7 ; 22,5 ; 24,4 et 12,4 % des concentrations totales respectives en Co, Cr, Fe, Mn et Ni.

En comparant les résultats de la station St03 et St06, il est constaté que les concentrations métalliques, en 2006 et 2009, ont été plus fortes à la station St06 (à l'exception des concentrations en Co qui ont été quasi-similaires en 2009). En 2012, pour les deux stations, les concentrations métalliques (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) ont été très proches. Par contre en 2015, les concentrations métalliques ont été plus fortes en St06 par rapport à St03, d'un facteur 1,8 ; 2,4 ; 2,4, 1,9 et 2,3 pour Co, Cr, Fe, Mn et Ni, respectivement.

Concernant la station St15 :

Cette campagne 2015 est caractérisée par le plus fort enrichissement observé en Co et Ni depuis 2006 (la concentration de Ni établie pour 2015 reste tout de même très proche de celle de 2006). Pour Cr, Fe et Mn, les concentrations totales en 2015, correspondent aux secondes plus fortes concentrations analysées depuis 2006. Il faut noter qu'en 2006, il y a eu une rupture des digues de rétention des eaux pluviales et de drainage édifiées sur le site de la construction de l'usine de traitement du minerai. Cet accident a provoqué un déversement important de sédiments dans la baie, ce qui pourrait expliquer les plus fortes concentrations observées en 2006, notamment pour Fe et Cr.

Toutefois, pour cette station, aucune tendance claire ne peut être observée. Il a été constaté, en 2015 par rapport à 2006, une augmentation des concentrations de 16,8 ; 5,3 et 1,2 % respectivement pour Co, Mn et Ni ainsi qu'une diminution de 12,3 et 16,3 % pour Cr et Fe, respectivement. Ces deux dernières observations laissent supposer que les

différentes concentrations obtenues en St15 seraient représentatives de l'hétérogénéité et/ou de l'évolution spatiale de la composition des sédiments au droit d'une embouchure.

Concernant la station St16 :

Pour cette campagne 2015, il a été observé le plus fort enrichissement en Mn et Ni, les seconds plus forts enrichissements en Cr et Fe depuis 2006. Par contre, la concentration en Co est proche de la concentration maximale de 2012. Seuls Mn et Ni ont montré une tendance à une augmentation progressive depuis 2006 (respectivement 30,5 et 15,6 %). Par rapport à 2006, Cr et Fe ont enregistré une diminution respective de 13,5 et 10,0 %.

Il faut tout de même noter que depuis la campagne triennale 2009, les concentrations en Cr et Fe ont présenté une augmentation progressive, cette tendance pourra être confirmée ou infirmée lors de la prochaine campagne triennale.

Concernant la station St18 :

Aucune donnée n'est disponible en 2009, cependant il semblerait que les concentrations métalliques contenues dans la fraction pélitique présentent une tendance à l'augmentation si bien que la campagne 2015 montre les plus fortes concentrations depuis 2006. Par contre, il faut souligner qu'en 2015, la fraction pélitique ne représente que 0,3% de la masse totale, elle est donc 30,0 et 8,7 fois moins abondante par rapport à 2006 et 2012, respectivement.

Tableau 7 : Concentrations totales en Co, Cr, Fe, Mn et Ni pour les sédiments de surface de trois stations sentinelles

élément	Station	Concentration totale en mg/kg			
		2006	2009	2012	2015
Co	St03	38	79	89	66
	St06	67	79	87	115
	St15	275	257	274	321
	St16	85	89	95	93
	St18	33	ND	48,1	155
Cr	St03	1 173	1 212	3 012	2 250
	St06	3 326	1 892	2 928	5 510
	St15	16 575	9 060	13 227	14 543
	St16	4 040	1 593	3 180	3 496
	St18	1 663	ND	1 584	6 162
Fe	St03	46 300	30 320	87 739	57 557
	St06	112 500	60 064	85 755	137 848
	St15	381 539	229 638	252 686	319 170
	St16	112 208	52 237	86 582	101 011
	St18	43 609	ND	44 309	222 127
Mn	St03	279	491	695	435
	St06	657	667	677	818
	St15	2 486	2 645	2 083	2 616
	St16	734	809	840	958
	St18	326	ND	451	2 121
Ni	St03	520	705	1654	1 013
	St06	1 116	1 043	1 603	2 370
	St15	4 107	3 010	3 740	4 157
	St16	1 262	845	1 381	1 459
	St18	570	ND	735	3 776

4.5.2 Comparaison interannuelle de la distribution des concentrations dans les différentes fractions géochimiques de la fraction péritique des sédiments

La concentration totale de chaque métal (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) peut se distribuer inégalement dans les 4 différentes fractions géochimiques attaquées (Figure 4, Figure 5, Figure 6 et Figure 7) ; la quantité de métal pour chaque fraction dépend du comportement géochimique du métal considéré, c'est-à-dire en fonction de ses capacités à se solubiliser et à se recombinaison avec d'autres composés.

L'étude des concentrations des principaux traceurs terrigènes (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) permet de suivre les évolutions temporelles des pressions au niveau des stations sentinelles localisées à proximité des termes sources de matériel particulaire : le Creek de la Rade Nord (St15) et le creek Kwé (St06).

Il faut souligner qu'aucune donnée relative aux extractions séquentielles n'est disponible pour la station St03 en 2006 (car trop peu de fraction péritique avait pu être collectée pour la réalisation des extractions séquentielles) et la station St18 en 2009 (le rapport IRD indique que la station St18 n'a pu être collectée en raison des fonds sédimentaires durs).

4.5.2.1 Cobalt

Concernant la station St03, la concentration de Co, dans la fraction oxydable (assimilée à la matière organique et aux sulfures) en 2012 et 2015, est plus basse que celle analysée en 2009 d'un facteur 10. De même, en St06, les concentrations en Co ont aussi diminué d'un facteur 10 entre 2006/2009 et 2012/2015. Une baisse tout aussi remarquable a été observée pour St15 ([Co] < LQ pour l'année 2012) et St16. Pour la station St15, en particulier, la différence peut en partie être imputée au positionnement du site de prélèvement, celui-ci étant localisé au pied du talus deltaïque du Creek de la Rade Nord où la variabilité des sédiments est importante du fait des effets de crues et des différents accidents survenus en 2006, 2009 et 2014. Concernant St18, aucune tendance n'apparaît pour la concentration de Co dans la fraction oxydable, puisqu'en 2006 et 2015, les concentrations sont du même ordre et aucune donnée n'est disponible en 2009.

Les concentrations de Co de la fraction acido-soluble (assimilées aux carbonates) en St03, St06, St15 et St16 ont présenté une tendance à la décroissance depuis 2009. Pour St18, les observations sont limitées puisque les données de 2006 sont inférieures à la limite de quantification et aucune donnée n'est disponible pour 2009.

Pour la fraction réductible, en St03, les concentrations de Co n'ont pas montré de tendance particulière tandis qu'elles ont progressé pour la station St06. Les formes réductibles en St15 et St16 ont montré une légère tendance à l'augmentation entre 2006 et 2015, il semble qu'il en soit de même en St18 (bien que les données de 2009 ne soient disponibles).

Pour les concentrations liées à la fraction résiduelle, en St03 aucune tendance particulière n'apparaît depuis 2009 par contre en St06, une tendance à l'augmentation est observable depuis 2009. Au niveau de la station St15 et St16, la concentration de Co dans la fraction résiduelle semble rester constante dans le temps. Au niveau de la station St18, les observations sont limitées (car aucune donnée n'est disponible pour la campagne de 2009), cependant, il semblerait que le Co contenu dans la fraction résiduelle soit en progression entre 2006 et 2015.

Il faut noter que les différentes baisses de concentration en Co observées en St03, St06, St15 et St16 dans les fractions oxydables et acido-solubles tendent à souligner le fait que cet élément soit moins disponible pour les organismes vivants.

4.5.2.2 Chrome

Les concentrations de chrome dans la fraction oxydable pour les stations St03 et St06 ont présenté une légère tendance à l'augmentation depuis 2009 et 2006, respectivement. Les concentrations de Cr dans la fraction oxydable en St15 et

St16 ont présenté des variations interannuelles faibles entre 2009 et 2015, cependant les concentrations sont plus fortes qu'en 2006 (ce qui suggère une disponibilité accrue pour les organismes vivants de cet élément par rapport à 2006). En St18, le Cr dans la fraction oxydable semble en augmentation (malgré le fait qu'aucune donnée ne soit disponible en 2009).

Pour la fraction acido-soluble, en St03 et St06, les concentrations de Cr ont diminué entre 2009 et 2015, si bien que les concentrations pour cette campagne 2015, en St06, sont retombées au niveau de celles établies pour 2006 (des observations similaires apparaissent en St15 et St16. Ces baisses suggèrent, quantitativement, une plus faible disponibilité pour les organismes vivants. En St18, les observations sont limitées mais pour cette campagne 2015, la concentration de Cr est légèrement inférieure à celle de 2006.

Pour les formes de chrome liées à la fraction réductible, une tendance à l'augmentation semble se dessiner pour les stations St03 et St06 depuis 2009 et 2006, respectivement. En St15, la tendance à l'augmentation du Cr dans la fraction réductible est aussi observable, par contre pour les stations St16 et St18, il est seulement constaté une augmentation de la concentration de Cr dans la fraction réductible pour cette campagne 2015 par rapport à 2012.

En ce qui concerne la concentration de chrome contenue dans la fraction résiduelle, en St03, aucune tendance ne se dessine tandis qu'en St06, une tendance à l'augmentation est constatée entre 2009 et 2015. De même, en St15 et St16, une augmentation de la concentration est observée entre 2009 et 2015, toutefois les concentrations restent inférieures à celles enregistrées en 2006. En St18, la concentration de Chrome dans la fraction résiduelle est supérieure à celles observées en 2006 et 2012.

Note : Le chrome se retrouve généralement dans les produits d'altération sous la forme de chromite, minéral de forte densité qui sédimente rapidement.

4.5.2.3 Fer

Dans la fraction oxydable, pour les cinq stations (St03, St06, St15, St16 et St18), les concentrations en 2015 sont plus faibles que celles observées en 2006 ou 2009 (pour la station St03), si bien que pour les stations St03, St16 et St18, les concentrations de fer sont sous la limite de quantification.

De plus, il apparaît que les concentrations de fer dans la fraction acido-soluble ont tendance à diminuer entre 2009 et 2015 pour les stations St03, St06, St15 et St16, de plus, elles sont inférieures aux valeurs enregistrées en 2006 et 2009 (selon la station considérée). Concernant la station St18, il a été constaté que la concentration de fer dans la fraction acido-soluble, en 2015, est plus faible que celle enregistrée en 2006 et 2012. Le fer serait donc quantitativement moins disponible pour les organismes vivants.

Pour les formes réductibles, il a été observé en St06 une tendance à l'augmentation des concentrations depuis 2006, par contre pour la station St03, il peut juste être constaté que la concentration en 2015 est plus forte que celles des campagnes de 2009 et 2012. A la station St15, la concentration de fer lié à la fraction réductible a eu tendance à augmenter depuis 2006, alors que pour la station St16, les concentrations ont eu tendance à décroître entre 2006 et 2012 par contre en campagne 2015, les concentrations sont du même ordre qu'en 2006. Pour St18, il a seulement été observé que la concentration de fer lié à la fraction réductible a été plus forte qu'en 2006 et 2012.

Pour les formes résiduelles, les concentrations sont relativement constantes dans le temps pour les stations St06, St15 et St16, par contre pour les stations St03 et St18, les concentrations sont soumises à une plus forte variabilité interannuelle.

4.5.2.4 Manganèse

Dans la fraction oxydable, pour les stations St03, St06, St15 et St16, il semble que les concentrations tendent à diminuer depuis 2006 et 2009 selon la station considérée (bien que les concentrations les plus faibles aient été analysées en 2012). Pour la station St18, les concentrations en 2012 et 2015 sont plus faibles que celle enregistrée en 2006.

Pour les formes acido-solubles, en St03 et St06, les concentrations semblent rester constantes malgré la variabilité interannuelle. Pour St15, les formes acido-solubles tendent à diminuer tandis qu'elles progressent en St16.

Les formes réductibles, pour la station St06 ont eu tendance à progresser entre 2006 et 2015 tandis que pour la station St03, les concentrations semblent constantes bien que soumises à la variabilité interannuelle. En St15 et St16, les concentrations dans la fraction réductible ont montré une tendance à l'augmentation. En St18, la concentration en 2015 a présenté une valeur supérieure à celles de 2006 et 2012.

Les formes résiduelles ne présentent pas de tendance particulière en St03, par contre en St06 et St16, elles ont progressivement augmenté depuis 2006. En St15, elles sont restées constantes malgré la variabilité interannuelle. Pour St18, il a été constaté que les formes résiduelles, en 2015, sont en forte progression comparées à 2006 et 2012.

4.5.2.5 Nickel

Les concentrations en nickel dans la fraction oxydable ont eu tendance à diminuer depuis 2006 ou 2009 selon la station considérée.

Les concentrations contenues dans les fractions acido-solubles pour St03, St06, St15 et St16 semblent constantes malgré la variabilité interannuelle observée. En St18, les concentrations analysées dans les fractions acido-solubles en 2012 et 2015 sont proches et supérieures à celle enregistrée en 2006.

Pour les stations St03 et St06, les concentrations liées à la fraction réductible ont présenté une augmentation significative en 2015. En St15, les concentrations liées à la fraction réductible présente une tendance à l'augmentation depuis 2006 tandis que pour la station St16 les concentrations restent constantes dans le temps malgré la variabilité interannuelle observée. Pour St18, en 2015, la concentration contenue dans la fraction réductible est plus forte que celles de 2006 et 2012.

Les concentrations contenues dans les fractions résiduelles sont relativement constantes dans le temps pour les stations St03, St15, St16. Pour les stations St06 et St18, les concentrations dans les fractions résiduelles ont présenté une tendance à l'augmentation depuis 2006.

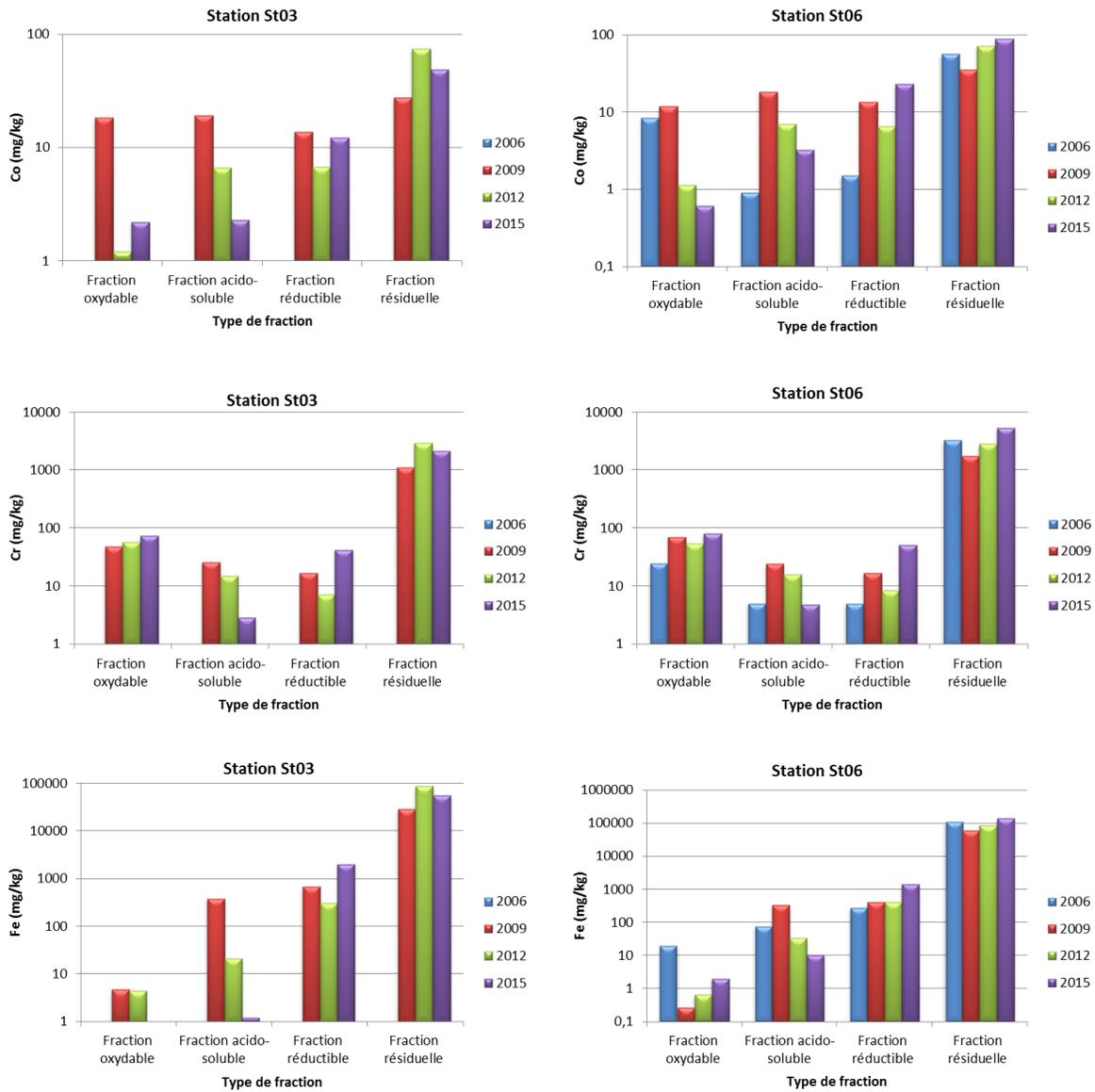


Figure 4 : Comparaison des concentrations en Co, Cr et Fe contenues dans les différentes fractions géochimiques des sédiments collectés en 2015 aux stations St03 et St06.

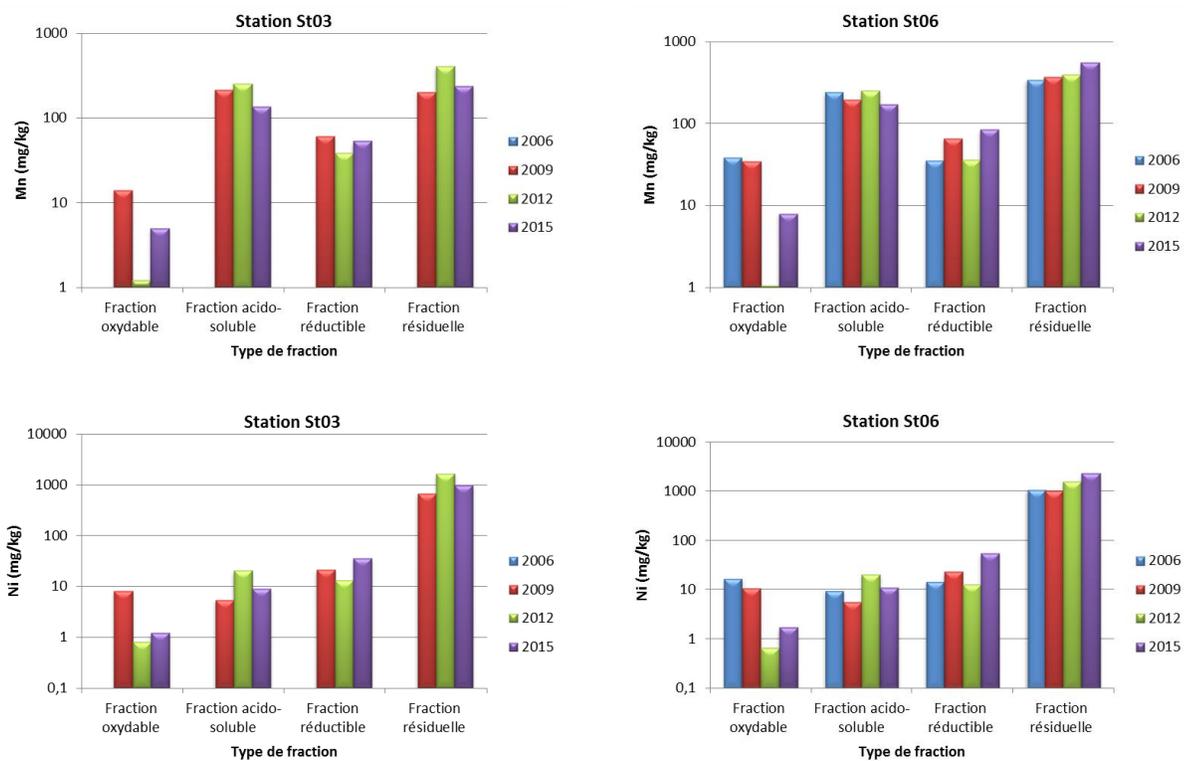


Figure 5 : Comparaison des concentrations en Mn et Ni, contenues dans les différentes fractions géochimiques des sédiments collectés en 2015 aux stations St03 et St06.

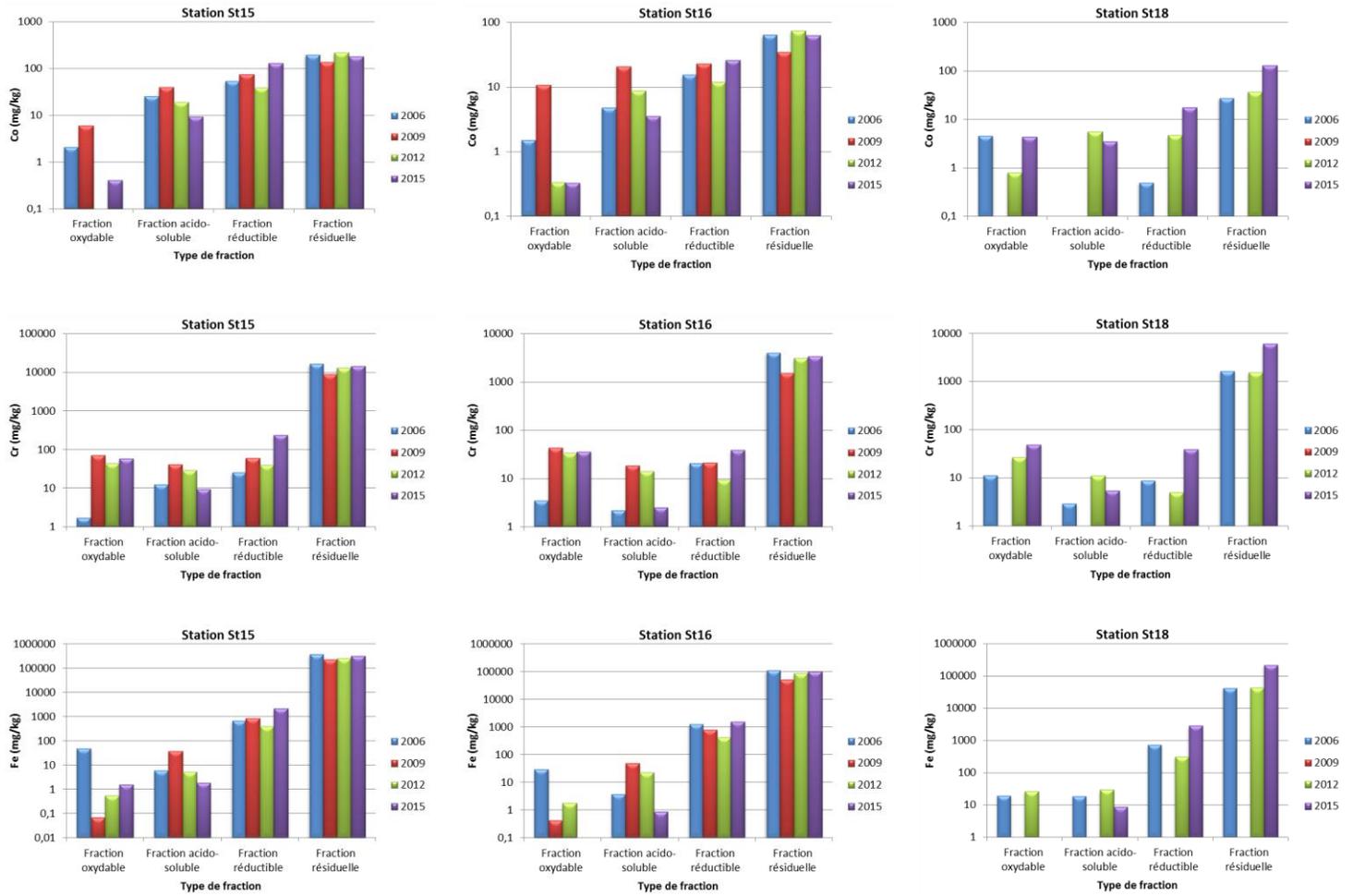


Figure 6 : Comparaison des concentrations en Co, Cr et Fe contenues dans les différentes fractions géochimiques des sédiments collectés en 2015 aux station St15, St16 et St18.

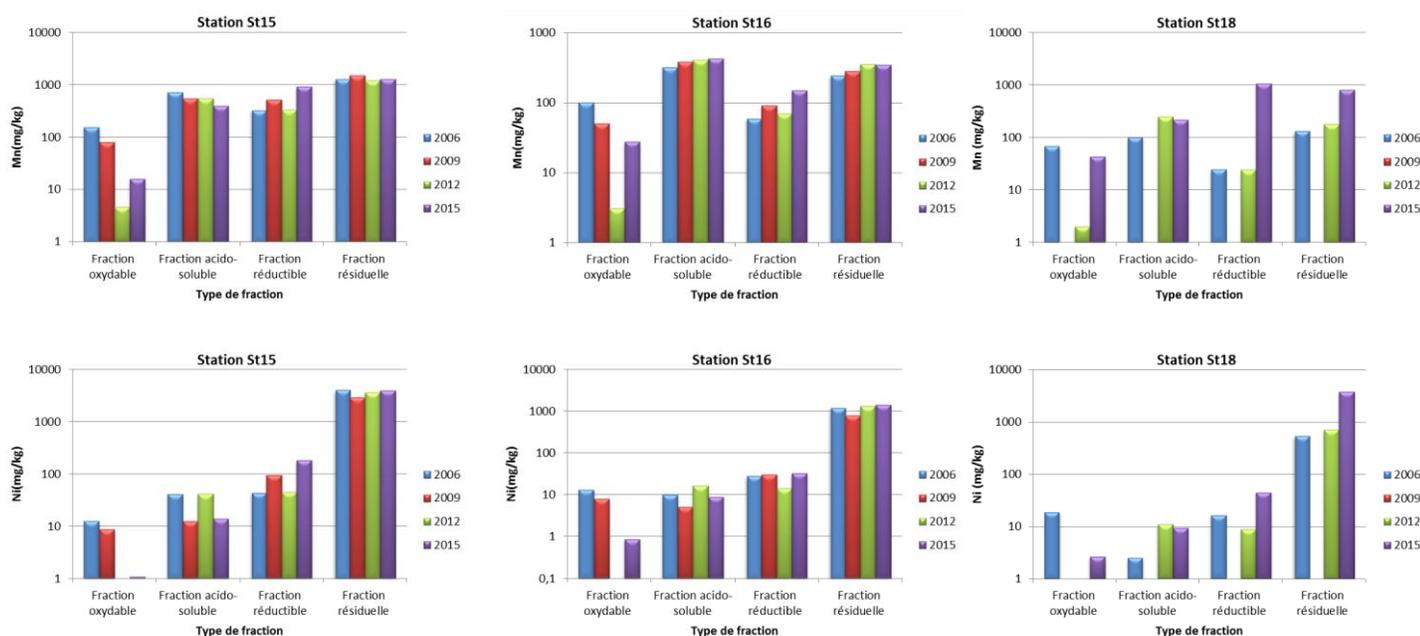


Figure 7 : Comparaison des concentrations en Mn et Ni, contenues dans les différentes fractions géochimiques des sédiments collectés en 2015 aux stations St15, St16 et St18.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Concernant les concentrations totales :

En St06, la campagne 2015 a présenté le plus fort enrichissement observé depuis l'état de référence de 2006 pour Co, Cr, Fe, Mn et Ni qui ont ainsi présenté des augmentations respectives de 72,5 ; 65,7 ; 22,5 ; 24,3 et 11,4 % des concentrations totales.

En St15, cette campagne 2015 est caractérisée par le plus fort enrichissement observé en Co et Ni depuis 2006 (la concentration de Ni reste toute même très proche de 2006). Pour Cr, Fe et Mn, les concentrations analysées en 2015 correspondent aux secondes plus fortes concentrations depuis 2006.

En St16, les concentrations en Mn et Ni ont tendance à progresser depuis 2006, si bien que pour cette campagne 2015, il a été observé le plus fort enrichissement pour ces deux éléments. De plus, les concentrations en Cr et Fe ont tendance à augmenter depuis 2009, cette tendance pourra être confirmée ou infirmée lors de la prochaine campagne triennale.

Concernant la comparaison interannuelle des concentrations contenues dans les différentes fractions géochimiques :

La comparaison de la distribution des éléments dans les différentes fractions géochimiques au cours du temps, a permis de constater que les concentrations peuvent évoluer dans le temps, notamment aux niveaux des fractions oxydables et acido-solubles ce qui peut renseigner sur la disponibilité des éléments pour les organismes vivants.

Préconisation : Afin d'évaluer le plus justement possible l'évolution de la distribution des éléments sur les différentes fractions géochimiques des sédiments, il apparaît nécessaire d'effectuer des triplicats pour ne pas confondre la variabilité naturelle de composition des sédiments avec certaines tendances observées.

5 CONCLUSION

La troisième campagne de suivi réglementaire de la « Qualité des sédiments » a mis en évidence que :

- Le pourcentage de fraction pélitique a légèrement varié dans le temps pour l'ensemble des stations et pour certaines conditions hydrodynamiques, il peut varier fortement, comme observé en St03 et St06. Ces variations sont imputables à la variabilité naturelle et à l'imprécision du prélèvement réalisé depuis la surface ;
- Les minéraux d'origine marine (calcite et aragonite), prédominant dans l'ensemble des sédiments étudiés sauf en St15 où la composante terrigène est majoritaire (caractérisée par la goethite, la gibbsite et Nchwaningite) ;
- Les concentrations totales en Co, Cr, Fe, Mn et Ni (métaux représentatifs du cortège latéritique) sont bien plus importantes que celles de As, Cd, Cu, Pb et Zn (qui comparativement se retrouvent à l'état de traces) ;
- Il a été observé que les concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni dans la fraction pélitique des sédiments se répartissent selon un gradient « côte-large » qui peut être relié aux conditions hydrodynamiques: les plus fortes concentrations ont été observées dans les zones de faible hydrodynamisme où de fortes teneurs en fraction pélitique ont été observées (en St03, St06, St15, St16, St19 et St2). A l'inverse, les faibles concentrations ont été constatées dans les stations (éloignées des côtes) soumises à un plus fort hydrodynamisme où les sédiments sont généralement grossiers (sauf St13 qui montre une fraction pélitique conséquente) ;

Les extractions séquentielles ont montré que :

- La fraction acido-soluble (associée aux carbonates) constitue la phase majoritaire des sédiments prélevés, en terme de masse, à l'exception de ceux des stations St15 et St16 (résultats en accord avec l'analyse minéralogique).
- Ca est principalement contenu dans la fraction acido-soluble, ce qui est cohérent compte tenu de la composition de la calcite et de l'aragonite;
- Co est majoritairement lié à la fraction résiduelle et en moindre proportion à la fraction réductible, cet élément semble donc peu disponible pour les organismes vivants ;
- Cr, Fe et Ni sont quasi-exclusivement liés à la fraction résiduelle, donc également très peu disponibles pour le biota ;
- Mn est principalement lié à la fraction résiduelle, puis en plus faible proportion à la fraction acido-soluble et très légèrement contenu dans la fraction oxydable. Une partie non négligeable du Mn reste donc potentiellement biodisponible pour les organismes vivants.

La comparaison interannuelle des concentrations totales analysées dans la fraction pélitique des sédiments, a mis en évidence que :

- La campagne 2015, en St06, a présenté le plus fort enrichissement en Co, Cr, Fe, Mn et Ni depuis l'état de référence de 2006.
- La campagne 2015, en St15, est caractérisée par le plus fort enrichissement en Co et Ni depuis 2006 (la concentration de Ni restant proche de 2006).
- La campagne 2015, en St16, a montré le plus fort enrichissement en Mn et Ni depuis 2006. Ainsi, Mn et Ni ont montré une tendance à une augmentation progressive depuis 2006. Par contre, les concentrations en Cr et Fe ont tendance à augmenter depuis 2009.

La comparaison interannuelle des concentrations contenues dans les différentes fractions géochimiques a montré que la distribution des éléments peut évoluer dans le temps, notamment aux niveaux des fractions oxydables et acido-solubles ce qui renseigne sur la disponibilité des éléments pour les organismes vivants.

REFERENCES

- Ackermann F, 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environment Technology Letters* 1, pp 518–527.
- Deely, JM, Fergusson, JE, 1994. Heavy metal and organic matter concentrations and distribution in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. *Science of the Total Environment*, 153, pp 97–111.
- Dereux P, Douillet P, Le Gendre R, 2008. Modélisation et simulation du transport des formes dissoutes et particulaires. Modèle de transport. Simulation annuelle du rejet. Convention IRD/Goro-Nickel n°1124, 196p.
- Douillet P. et Fernandez JM, 2009. Modélisation et simulation du transport des formes dissoutes et particulaires. Simulation annuelle de la sédimentation des particules naturelles en contact avec l'effluent. Convention IRD/Goro-Nickel n°1124, 55p.
- Foucault A, Raoult J-F, 1995. Dictionnaire de géologie, 4^e édition, Masson.
- Hartley W, Edwards R, Lepp N, 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution*, 131, issue 3, pp 495-504.
- He Q, Walling, DE, 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), pp 117-137.
- Mayer LM, Fink LK, 1979. Granulometric control of chromium accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 11, pp 491–503.
- Rancourt, Lise (1993). Adsorption de l'ion arséniate sur des oxyhydroxydes de fer. Mémoire de thèse. Québec, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 110 p.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M, 1979. Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, pp. 844-851.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DES STATIONS DE SUIVI DE LA QUALITE DES SEDIMENTS.	11
FIGURE 2 : REPARTITION DES MASSES DES 4 FRACTIONS GEOCHIMIQUES ATTAQUEES POUR CHACUNE DES 12 STATIONS ECHANTILLONNEES DE LA CAMPAGNE 2015. AUCUN ECHANTILLON DE SEDIMENT AUX STATIONS St05 ET St09 N'A PU ETRE TRAITE EN RAISON D'UNE QUASI ABSENCE DE PARTICULES FINES.....	19
FIGURE 3 : DISTRIBUTION DES METAUX AU SEIN DES QUATRE FRACTIONS GEOCHIMIQUES DANS L'ENSEMBLE DES SEDIMENTS PRELEVES EN 2015.	21
FIGURE 4 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr ET Fe CONTENUES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS COLLECTES EN 2015 AUX STATIONS St03 ET St06.	28
FIGURE 5 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN Mn ET Ni, CONTENUES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS COLLECTES EN 2015 AUX STATIONS St03 ET St06.	29
FIGURE 6 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr ET Fe CONTENUES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS COLLECTES EN 2015 AUX STATIONS St15, St16 ET St18.	30
FIGURE 7 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN Mn ET Ni, CONTENUES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS GEOCHIMIQUES DES SEDIMENTS COLLECTES EN 2015 AUX STATIONS St15, St16 ET St18.	31

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : NOMENCLATURE ET COORDONNEES DES 14 STATIONS DE SUIVI PHYSICO-CHEMIE DES SEDIMENTS.....	10
TABLEAU 2 : TENEUR EN FRACTION PELITIQUE DES SEDIMENTS ECHANTILLONNES DANS LE DOMAINE D'ETUDE, OBTENUE PAR TAMISAGE EN VOIE HUMIDE A 41 µM EN 2015.....	13
TABLEAU 3 : CARACTERISTIQUES GRANULOMETRIQUES DES SEDIMENTS CORRESPONDANT AUX STATIONS DE SUIVI SEDIMENTOLOGIQUE DE LA CAMPAGNE DE 2015. POURCENTAGE VOLUMIQUE DES CLASSES GRANULOMETRIQUES OBTENUES PAR GRANULOMETRIE LASER.....	14
TABLEAU 4 : RESULTATS DES ANALYSES SEMI-QUANTITATIVES REALISEES EN DRX SUR LA FRACTION PELITIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE DE LA CAMPAGNE DE 2015.....	16
TABLEAU 5 : CONCENTRATIONS TOTALES EN ELEMENTS ANALYSES DANS LA FRACTION PELITIQUE ($\varnothing < 41 \mu\text{m}$) DES SEDIMENTS DE SURFACE COLLECTES EN 2015 ET RATIO Ca/Fe.....	17
TABLEAU 6 : MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS ETABLIE A PARTIR DES CONCENTRATIONS TOTALES ANALYSEES DANS LA FRACTION PELITIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE COLLECTES EN 2015 (N=12).....	18
TABLEAU 7 : CONCENTRATIONS TOTALES EN Co, Cr, Fe, Mn ET Ni POUR LES SEDIMENTS DE SURFACE DE TROIS STATIONS SENTINELLES.....	24

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : DESCRIPTION DES METHODES DE TRAITEMENT ET D'ANALYSE DES ECHANTILLONS.

ANNEXE 2: GRANULOMETRIE DES POPULATIONS DE PARTICULES DES SEDIMENTS PRELEVES.

ANNEXE 3: DIFFRACTOGRAMME DES SEDIMENTS PRELEVES.

ANNEXE 4:

A- OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DES SEDIMENTS : FRACTION > 41 μM

B- OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES DES SEDIMENTS : FRACTION < 41 μM

ANNEXE 5:

A- CONCENTRATIONS DES ELEMENTS (MG/KG) ASSOCIEES A LA FRACTION OXYDABLE (MATIERE ORGANIQUE ET SULFURES)

B- CONCENTRATIONS DES ELEMENTS (MG/KG) ASSOCIEES A LA FRACTION ACIDO-SOLUBLE (CARBONATES)

C- CONCENTRATIONS DES ELEMENTS (MG/KG) ASSOCIEES A LA FRACTION REDUCTIBLE (OXY-HYDROXYDES)

D- CONCENTRATIONS DES ELEMENTS (MG/KG) ASSOCIEES A LA FRACTION RESIDUELLE (OXY-HYDROXYDES)

Annexe 1

Description des méthodes de traitement et d'analyse des échantillons

Conditionnement

Chaque échantillon de sédiment a été conditionné dans des sachets en vinyle à usage unique (Whirl-Pack) référencés. Les sédiments ainsi prélevés ont été conservés à 4°C dans une glacière, puis de retour au laboratoire, ils ont aussitôt été conditionnés pour :

- La détermination des concentrations en métaux (As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) dans 4 phases géochimiques constitutives des dépôts.
- La détermination des compositions granulométrique et minéralogique.

Pour tous les échantillons destinés à l'analyse des métaux, une séparation granulométrique des sédiments a été effectuée par voie humide (Eau Ultra-pure) afin de récupérer la fraction sédimentaire chimiquement la plus réactive⁶ : il s'agit des pélites (particules < 41 µm). Les échantillons tamisés ont été séchés à l'étuve (40°C) puis conditionnés pour leur conservation.

Analyse des compositions granulométriques

La caractérisation des sédiments a été conduite par analyse granulométrique aux seuils de coupures standards pour séparer, le cas échéant, les sables moyens et grossiers ($\varnothing > 500 \mu\text{m}$), les sables fins ($500 < \varnothing < 250 \mu\text{m}$), les silts grossiers ($250 < \varnothing < 125 \mu\text{m}$), les silts moyens ($125 < \varnothing < 63 \mu\text{m}$) et les silts fins, plus les argiles ($\varnothing < 63 \mu\text{m}$).

L'étude de la distribution des populations de particules composant la fraction fine (silts plus argiles inférieurs à 41µm) est nécessaire car elles déterminent à elles seules 90% des capacités géochimiques d'échange du sédiment qui sont à relier au potentiel toxique de celui-ci. La distribution de ces populations de particules fines a été réalisée par granulométrie laser après remise en suspension des sédiments, ajout d'agent dispersant (Pyrophosphates de Na/K) et agitation aux ultrasons.

Analyse des compositions minéralogiques

Les espèces minérales ont été déterminées par diffraction de rayons X (DRX) sur la fraction pélitique séparée à 41 µm (pélites) et modérément broyée. L'appareil utilisé est un Philips (PW1050/25) équipé d'une anticathode Cu. La recherche des minéraux a été réalisée avec le code UPDSM.

Cette analyse a été confiée à l'Université d'Auckland (School of Environment), Nouvelle-Zélande.

⁶ Mayer LM, Fink LK, 1979. Granulometric control of chromium accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 11, pp 491-503.

Ackermann F, 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environment Technology Letters* 1, pp 518-527.

Deely, JM, Fergusson, JE, 1994. Heavy metal and organic matter concentrations and distribution in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. *Science of the Total Environment*, 153, pp 97-111.

He Q, Walling, DE, 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), pp 117-137.

Dosage des métaux liés aux différentes fractions géochimiques

Pour le suivi triennal, des extractions séquentielles sur les sédiments ont été conduites de manière à séparer 4 fractions géochimiques⁷. Cette méthodologie permet de mieux appréhender les effets de l'impact d'une contamination métallique dans le milieu.

Pour chaque échantillon, les métaux As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn ainsi que Ca ont été extraits des 4 fractions géochimiques suivantes:

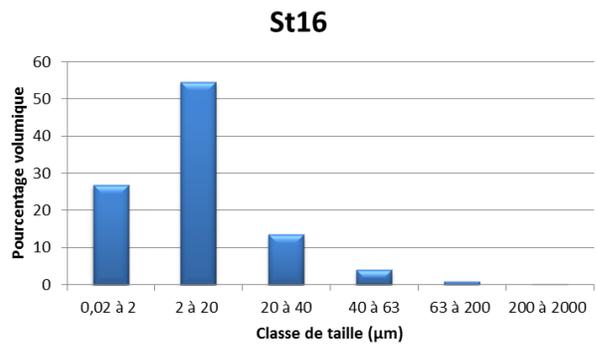
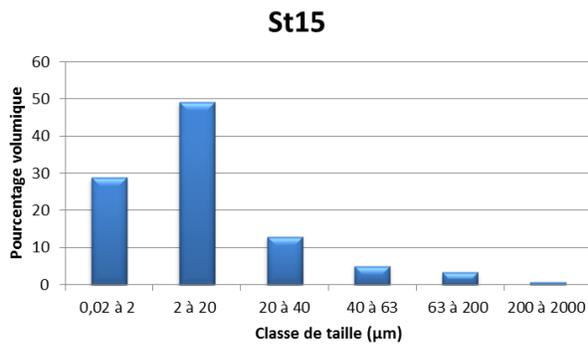
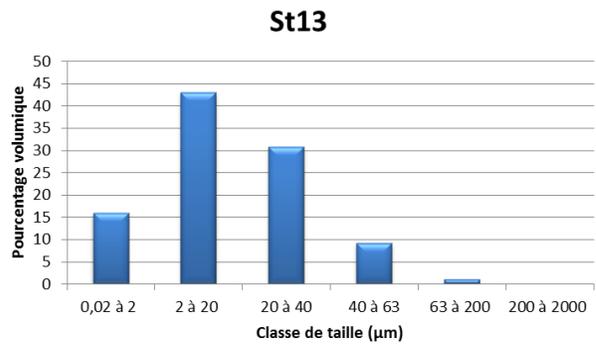
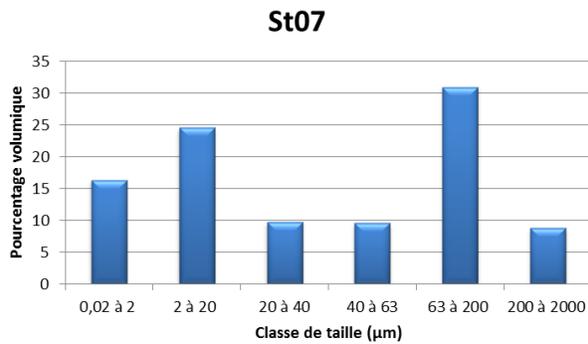
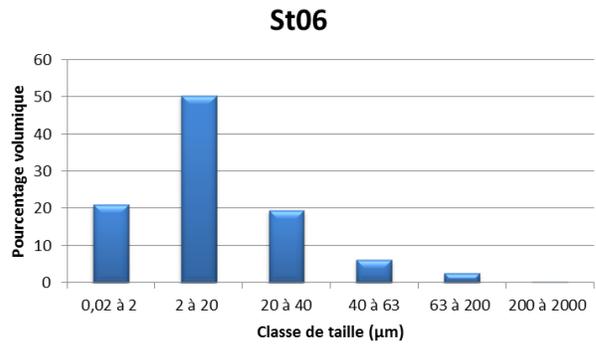
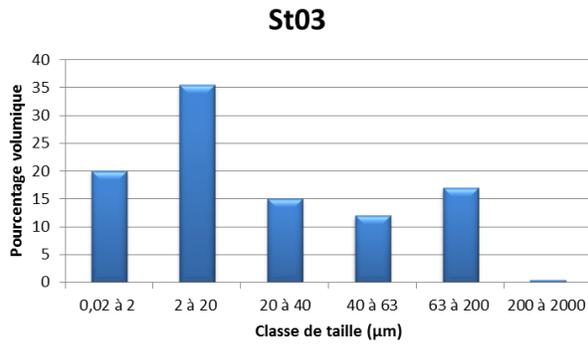
- **Fraction oxydable** : Cette fraction représente les métaux liés à la matière organique du sédiment et/ou aux sulfures. Leur extraction est conduite par un oxydant fort (H₂O₂) en milieu acide ;
- **Fraction acido-soluble** : C'est une fraction facilement solubilisable par l'utilisation d'un acide faible tamponné en solution (acide acétique) qui attaque en particulier la matrice carbonatée du sédiment. Elle peut aussi contenir des éléments très faiblement liés aux autres phases géochimiques ;
- **Fraction réductible** : Elle est associée aux oxy-hydroxydes de fer et manganèse principalement. Son extraction s'opère avec un agent réducteur puissant en milieu faiblement acide ;
- **Fraction résiduelle** : Elle représente les éléments métalliques fortement liés ou constituant la matière minérale tels que les silicates et aluminosilicates. L'analyse des métaux a été conduite après attaque de la matrice géochimique par fusion alcaline à haute température puis solubilisation de l'amalgame avec un acide dilué.

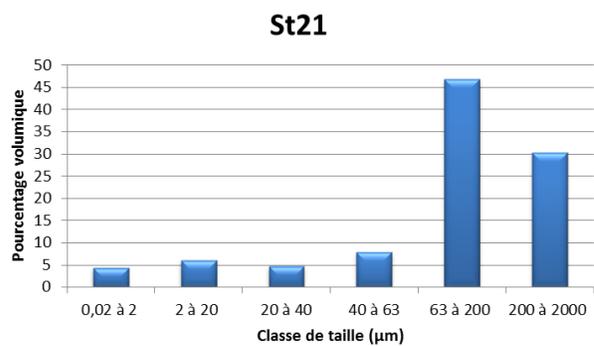
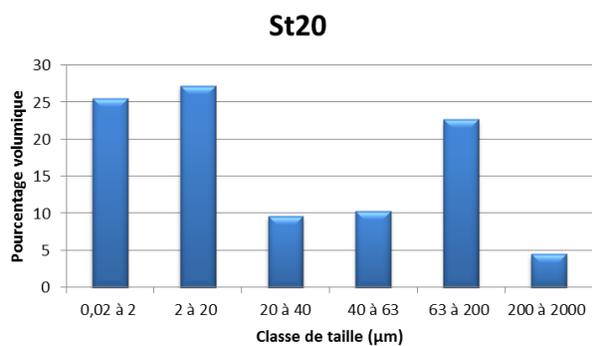
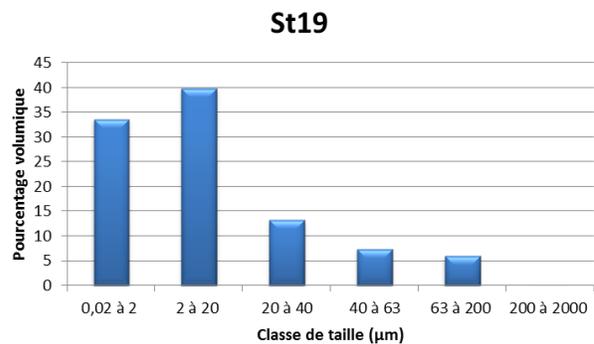
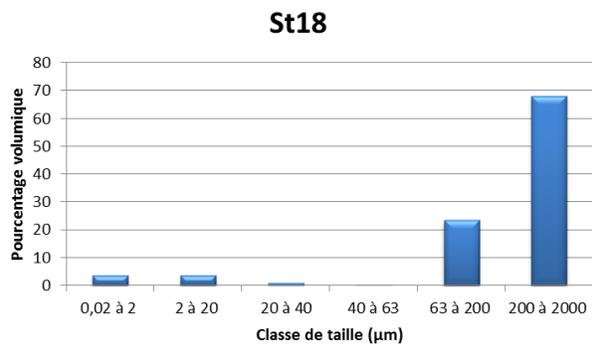
Après mise en solution, les métaux et le calcium ont été dosés par spectrométrie d'émission optique couplée à une torche plasma (ICP-OES Varian, modèle Vista).

⁷ Tessier A, Campbell PGC, Bisson M, 1979. Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, pp. 844-851.

Annexe 2

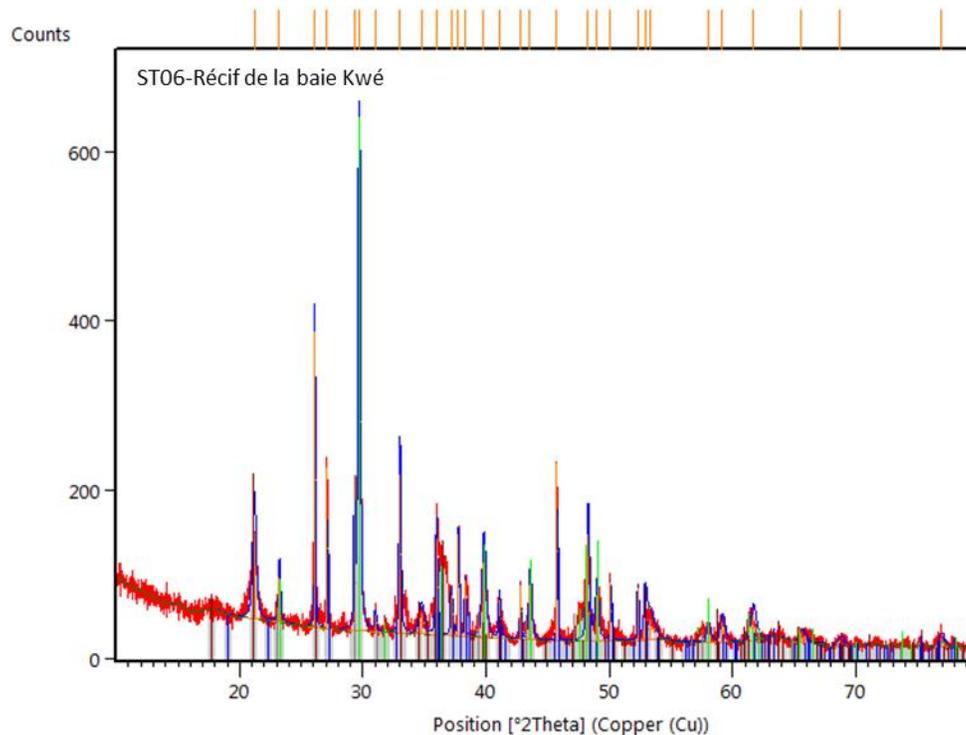
Granulométrie des populations de particules des sédiments prélevés

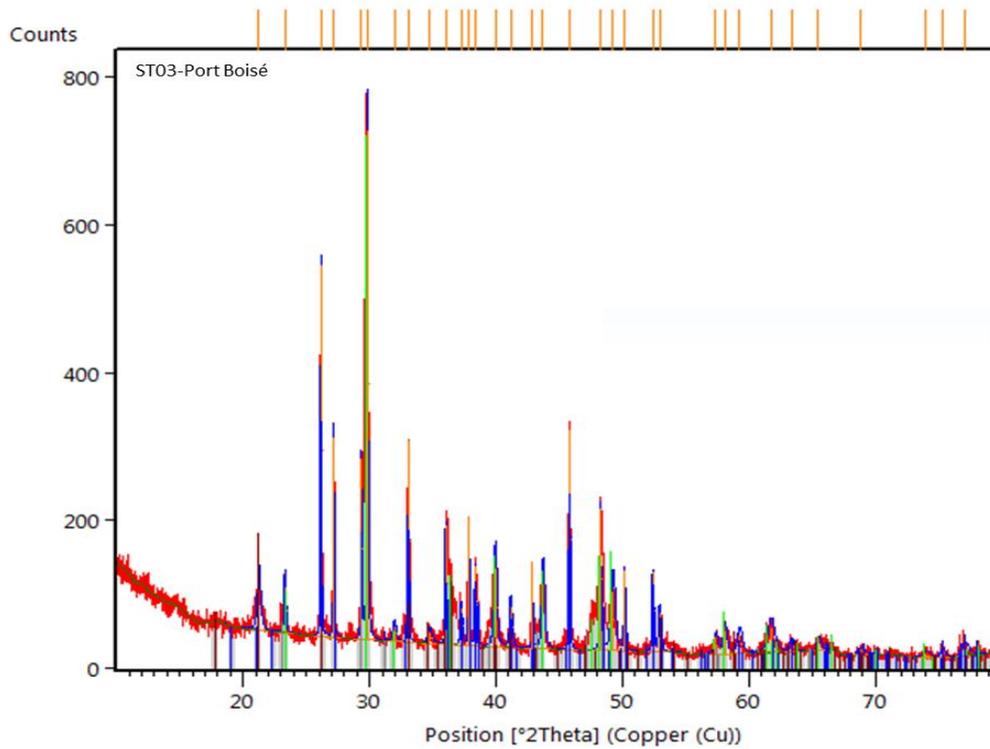
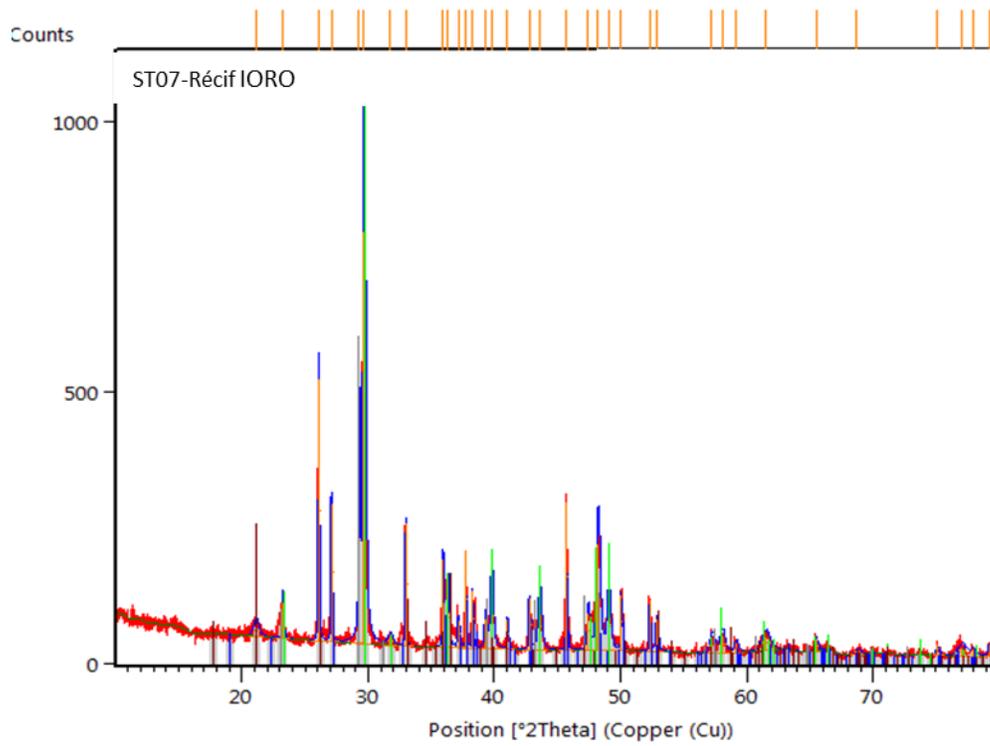


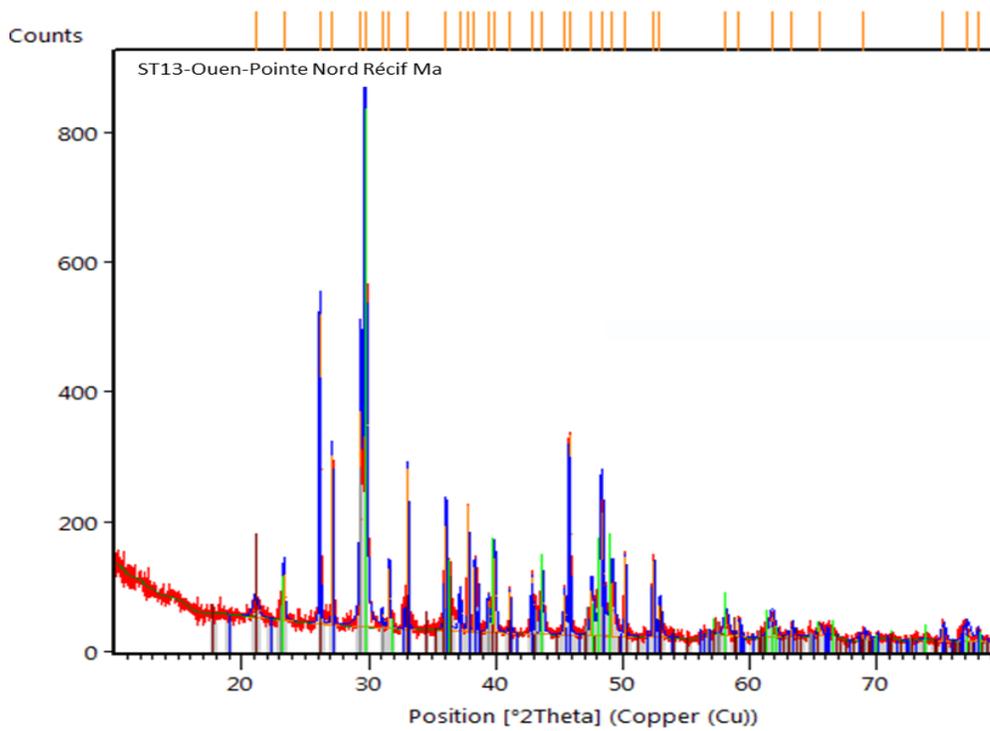
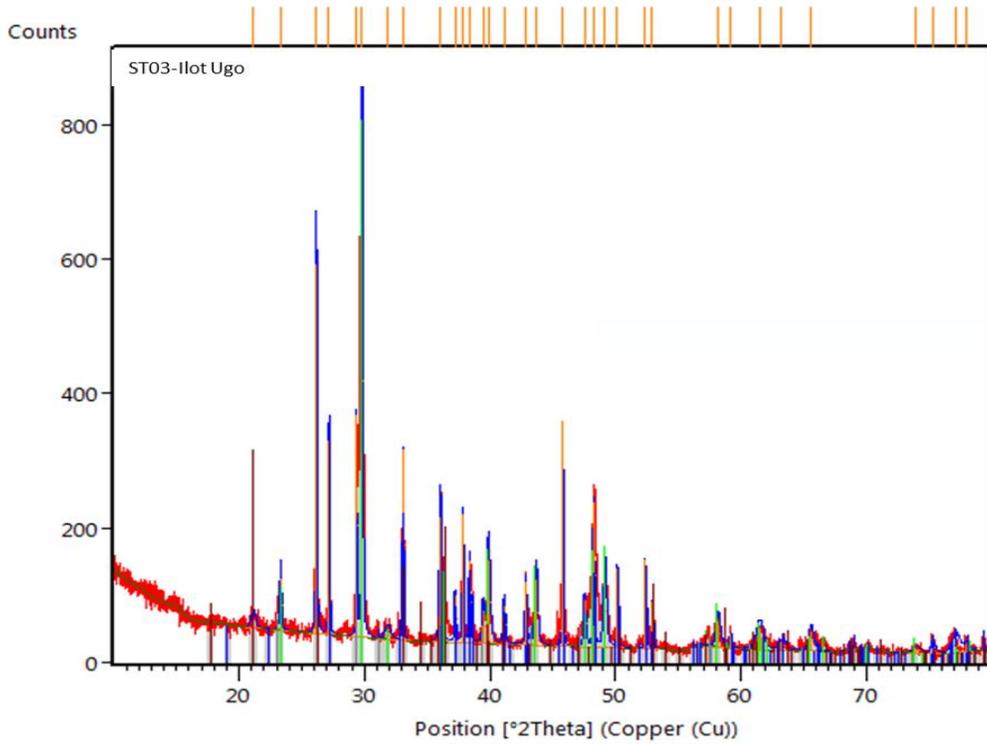


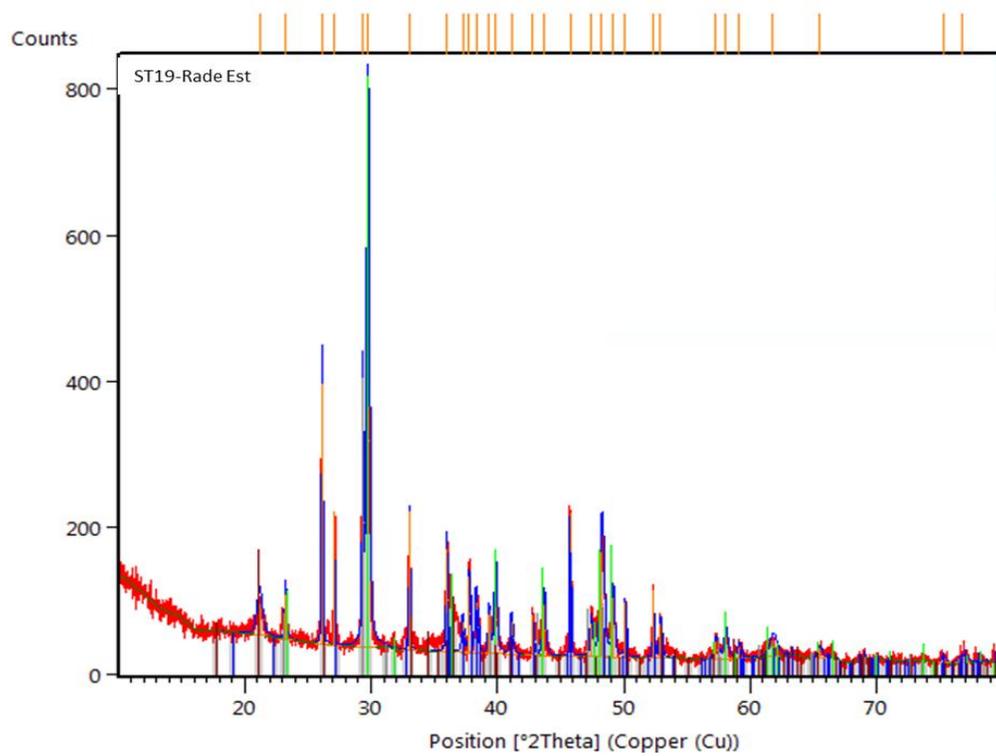
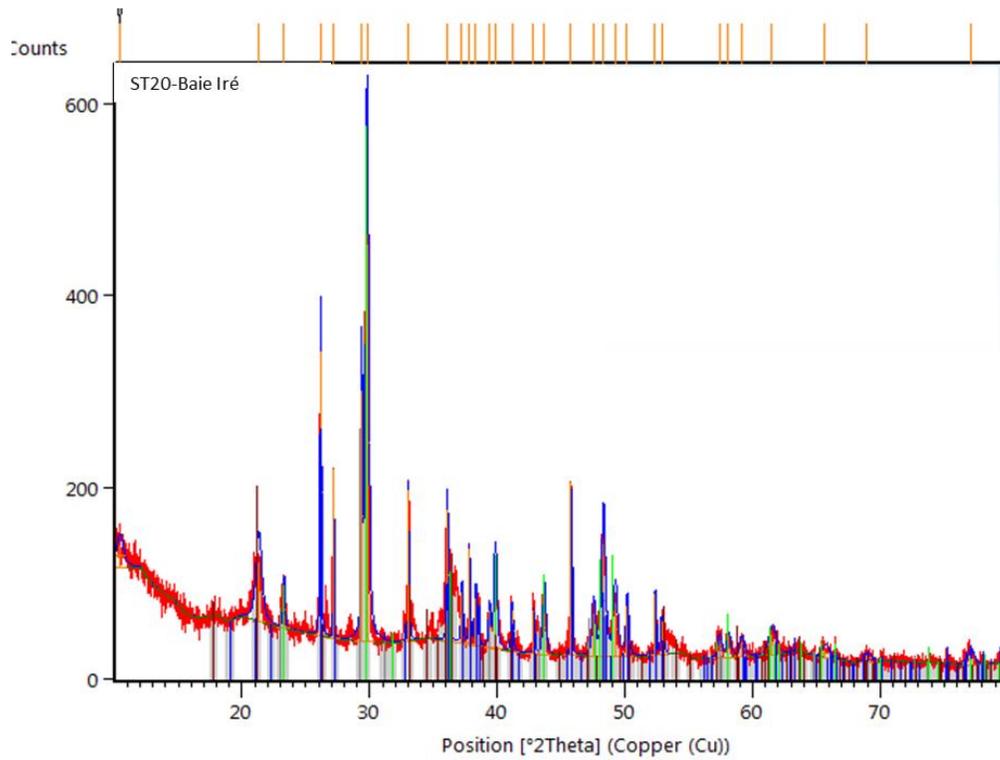
Annexe 3

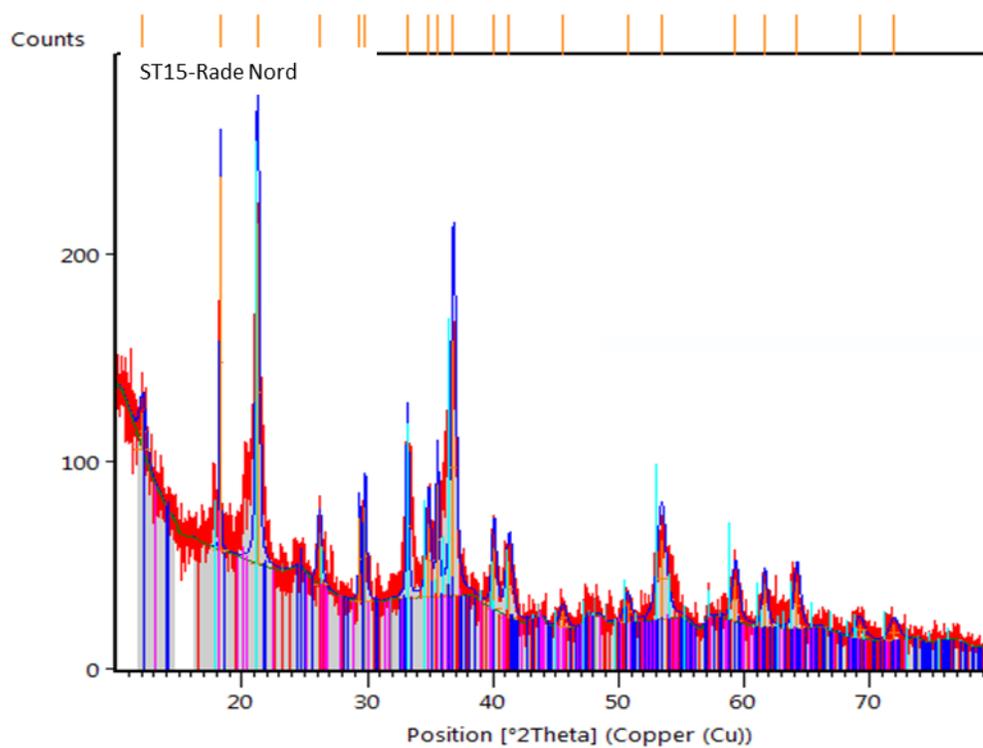
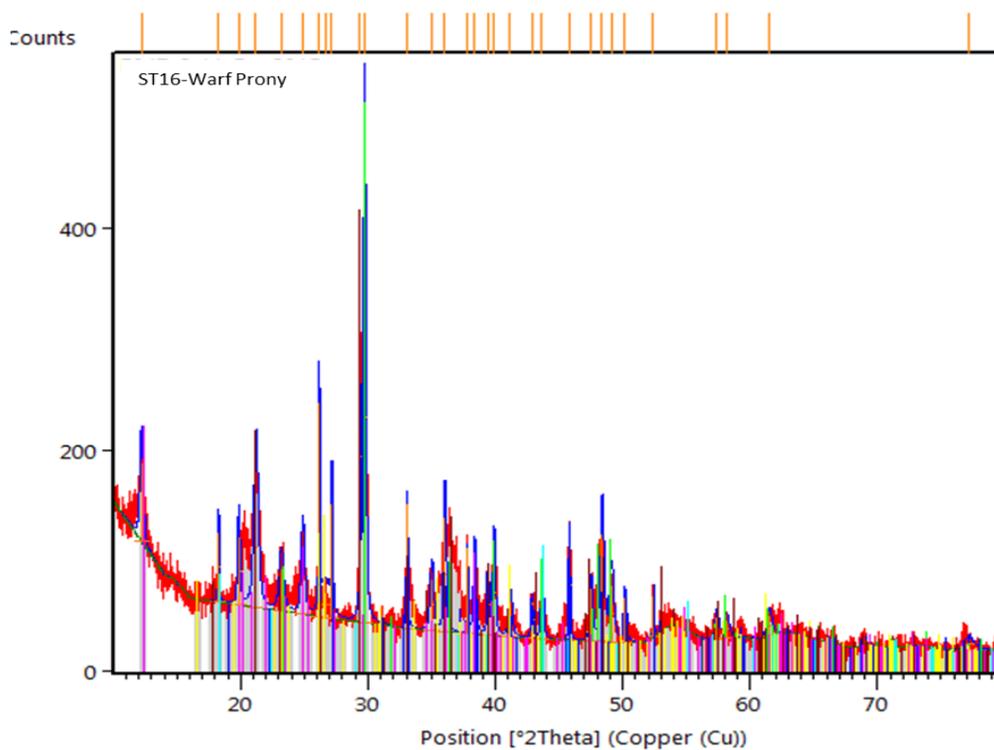
Diffractogrammes des analyses minéralogiques











Annexe 4

A – Observations microscopiques des sédiments : fraction > 41 μm (grossissement x1)



ST02



ST03



ST06



ST07



ST09



ST13



ST14



ST15



ST16



ST18



ST19



ST20



ST21

B-Observations microscopiques des sédiments : fraction < 41 μm (grossissement x 3,5)

ST03



ST06



ST07



ST09



ST13



ST15



ST16



ST19



ST20



ST21

Annexe 5

A- Concentrations associées à la fraction oxydable (matière organique et sulfures)

Concentration en mg/kg dans la phase oxydable												
Nom de la Station	Station	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Basse Camberrant	St02	4,3	23 201	<0,25	1,1	30,9	4,1	<0,75	4,9	4,3	<1	<5
Port-Boisé	St03	<1,25	15 517	<0,25	2,2	73,3	0,5	<0,75	4,9	1,2	<1	<5
Récif de la baie Kwé	St06	<1,25	12 090	<0,25	0,6	81,0	0,7	2,0	7,9	1,7	<1	<5
Ioro	St07	<1,25	9 872	<0,25	1,3	34,8	0,8	<0,75	2,7	1,5	<1	<5
Ile Ouen-pointe nord récif Ma	St13	<1,25	14 428	<0,25	1,5	38,1	0,5	<0,75	5,2	1,3	<1	<5
Port Goro	St14	<1,25	12 610	<0,25	2,0	47,8	5,4	<0,75	1,9	2,4	<1	<5
Rade Nord	St15	<1,25	8 100	<0,25	0,4	58,3	0,4	1,5	15,8	1,1	<1	<5
Warf Prony	St16	<1,25	11 305	<0,25	0,3	36,0	0,6	<0,75	27,6	0,9	<1	<5
ilot Casy	St18	1,5	24 570	<0,25	4,3	49,2	1,7	<0,75	42,5	2,6	<1	<5
Rade Est	St19	<1,25	13 095	<0,25	1,0	50,4	0,4	1,3	8,0	0,8	<1	<5
Baie Iré	St20	<1,25	14 128	0,6	0,3	65,4	0,4	<0,75	9,2	1,1	<1	<5
ilot Hugo	St21	<1,25	11 535	<0,25	0,4	34,8	0,8	<0,75	1,7	1,5	<1	<5

B- Concentrations associées à la fraction acido-soluble (carbonates)

Concentration en mg/kg dans la phase acido-soluble												
Nom de la Station	Station	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Basse Camberrant	St02	4,3	232 130	0,4	0,5	3,1	1,5	12,4	38,0	3,0	5,5	8,7
Port-Boisé	St03	2,0	253 878	<0,25	2,3	2,9	0,6	1,2	136	8,9	<1	<5
Récif de la baie Kwé	St06	1,6	202 107	<0,25	3,2	4,8	0,4	10,1	171	10,8	<1	<5
Ioro	St07	2,9	291 006	<0,25	1,0	3,4	0,7	9,7	69,3	6,3	1,4	<5
Ile Ouen-pointe nord récif Ma	St13	2,1	221 709	<0,25	1,1	1,6	0,4	1,0	70,0	5,1	<1	<5
Port Goro	St14	2,8	260 624	<0,25	0,9	3,6	2,5	29,9	54,9	5,2	10,5	10,8
Rade Nord	St15	<1,25	25 605	<0,25	9,4	9,5	0,3	1,9	397	13,9	<1	<5
Warf Prony	St16	1,6	116 648	<0,25	3,5	2,5	0,4	0,9	430	8,9	<1	<5
ilot Casy	St18	3,7	174 789	<0,25	3,5	5,4	1,1	8,7	218	9,3	1,1	<5
Rade Est	St19	2,4	240 745	<0,25	2,6	2,0	0,8	11,3	174	6,9	<1	<5
Baie Iré	St20	1,7	183 486	<0,25	4,4	3,9	0,3	1,6	209	15,3	<1	<5
ilot Hugo	St21	1,8	227 600	<0,25	0,5	2,4	0,5	14,7	35,0	4,1	1,1	<5

C- Concentrations associées à la fraction réductible (oxy-hydroxyde)

Concentration en mg/kg dans la phase réductible												
Nom de la Station	Station	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Basse Camberrant	St02	19,2	14 005	<0,25	1,8	21,7	3,0	2 115	17,3	15,6	9,4	9,1
Port-Boisé	St03	6,8	14 387	<0,25	12,2	42,4	2,0	1 993	53,3	36,2	1,6	<5
Récif de la baie Kwé	St06	4,0	10 837	<0,25	23,0	51,6	1,6	1 432	84,1	54,3	1,4	<5
Ioro	St07	7,9	50 207	<0,25	3,4	23,5	1,3	1 289	37,7	15,3	2,0	<5
Ile Ouen-pointe nord récif Ma	St13	8,9	44 226	<0,25	4,8	23,8	1,8	1 405	35,5	19,3	2,2	<5
Port Goro	St14	9,3	21 647	<0,25	3,0	19,3	4,8	1 839	17,8	19,4	11,1	13,1
Rade Nord	St15	3,5	1 971	<0,25	129	237	4,9	2 159	928	182,9	2,3	22,6
Warf Prony	St16	5,3	10 490	<0,25	25,9	38,4	2,1	1 581	151	33,3	1,5	6,5
ilot Casy	St18	16,6	5 327	<0,25	17,4	38,7	3,9	2 861	1064	44,3	3,7	15,0
Rade Est	St19	7,7	10 417	<0,25	16,0	30,8	1,9	1 200	70,4	33,3	2,0	<5
Baie Iré	St20	3,9	12 479	<0,25	39,0	64,3	1,6	2 345	110	81,5	1,8	9,2
ilot Hugo	St21	8,2	62 508	<0,25	1,5	16,7	0,9	1 209	21,7	8,4	2,2	<5

D- Concentrations associées à la fraction résiduelle (Silicates)

Concentration en mg/kg dans la phase résiduelle												
Nom de la Station	Station	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Basse Camberrant	St02	<50	82	<10	<10	331	<10	10 567	42	186	<50	<200
Port-Boisé	St03	<50	187	<10	49,0	2 131	<10	55 563	240	967	<50	<200
Récif de la baie Kwé	St06	<50	883	<10	88,5	5 373	<10	136 403	554	2 304	<50	<200
Ioro	St07	<50	1 234	<10	21,5	956	<10	28 894	118	488	<50	<200
Ile Ouen-pointe nord récif Ma	St13	<50	429	<10	22,6	1 308	<10	30 219	121	549	<50	<200
Port Goro	St14	<50	291	<10	15,4	1 028	<10	22 514	94	398	<50	<200
Rade Nord	St15	<50	325	<10	182	14 238	<10	317 008	1 276	3 960	<50	<200
Warf Prony	St16	<50	822	<10	63,4	3 419	<10	99 429	350	1 416	<50	<200
ilot Casy	St18	<50	699	<10	129	6 069	<10	21 9257	796	3 720	<50	<200
Rade Est	St19	<50	370	<10	56,0	2 861	<10	71 906	296	1 241	<50	<200
Baie Iré	St20	<50	923	<10	97,7	4 419	<10	112 294	502	2 032	<50	<200
ilot Hugo	St21	<50	1 361	<10	<10	571	<10	14 871	57,8	263	<50	<200