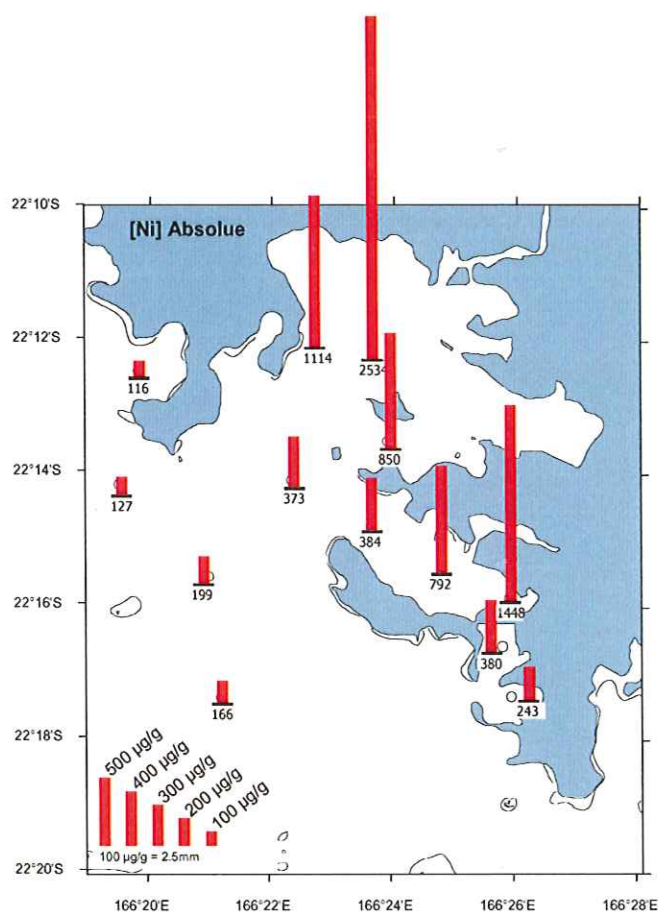


Rapport de contrat de Consultance IRD -SLN

L'environnement marin aux environs du site de Doniambo



IV Devenir des métaux

Décembre 2003

Rappel de l'objectif général

Dans le milieu côtier les apports en métaux sont transportés soit en solution dans l'eau soit sous la forme de particules en suspension dans l'eau qui vont ensuite se déposer sur le fond et s'intégrer aux sédiments. Les flux de polluants entre les divers compartiments (eaux, sédiments, organismes) varient en fonction des caractéristiques chimiques des métaux. Une étude spécifiquement dédiée à l'analyse de la distribution et du devenir des métaux a donc été conduite avec pour objectif :

- De définir la distribution dans l'espace des concentrations en métaux dans l'eau et de proposer une première évaluation de la variabilité saisonnière.
- De définir la distribution dans l'espace des concentrations en métaux dans les sédiments.
- De quantifier la fraction de ces métaux potentiellement assimilable par les organismes marins.
- De comparer les concentrations en métaux dans certains organismes présents sur le site et sur un site de référence.
- D'identifier les protocoles analytiques les plus adaptés à la conduite d'un suivi temporel.

Métaux dissous et particuliers

Méthodologie

La détermination des concentrations en métaux dissous et particuliers présents et véhiculés dans les eaux du lagon est principalement basée sur les résultats issus d'une campagne conduite en juin 2003. Les déterminations portent sur les compartiments particuliers et dissous des informations méthodologiques détaillées étant fournies en annexe 1 :

- Détermination des concentrations en métaux (Ni, Co, Fe, Mn, Cu) particuliers (détermination du Zn et Pb en cours). Les particules sont retenues sur un filtre disposé directement en ligne à la sortie de la bouteille de prélèvement, l'eau de l'échantillon est poussée à travers le filtre sous l'effet d'une mise en pression de la bouteille de prélèvement par un gaz (N₂) ultrapur. Les analyses ont été effectuées par ICP-OES.
- Détermination des concentrations en métaux (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, Zn, Pb) dissous. La technique utilisée est basée sur une préconcentration sur résine. La résine (8-hydroxyquinoline) est placée en sortie de filtre, l'eau de mer filtré traverse la résine qui retient les métaux tout en laissant passer les sels. Cette technique permet donc de concentrer les métaux tout en se débarrassant des sels (ions majeurs) présents dans l'eau de mer et qui génèrent de fortes perturbations lors de la détection que ce soit en spectrométrie optique ou de masse. Une présentation détaillée de la méthode incluant le descriptif des modes de prélèvement est fournie en annexe. Les analyses portant sur des concentrations faibles elles ont été effectuées sur un spectromètre d'absorption atomique équipé d'un four graphite ou par ICP-MS.

Remarque : les analyses portant sur le chrome dissous et particulaire nécessitant l'acquisition d'une lampe spécifique pour l'AAS-GF les déterminations sont en cours et seront jointes à posteriori.

Compte tenu des concentrations très faibles en métaux dans l'eau de mer chaque étape de prélèvement (Figure 1), de traitement et d'analyse de l'échantillon est critique et les contaminations doivent impérativement être minimisées. Les méthodes utilisées ont été adaptées à ce contexte et dans le cadre d'un éventuel suivi de ce type de paramètre il faudra absolument veiller à ce qu'une grande rigueur méthodologique soit respectée. L'application du protocole d'analyse directe qui consiste à procéder à un prélèvement d'eau pour détermination des concentrations en métaux par passage direct ou après dilution sur un analyseur de type spectromètre d'absorption atomique ou ICP-OES doit être absolument proscrit. Si ce protocole peut être appliqué à certaines eaux douces, les résultats obtenus sur l'eau de mer, du fait de l'influence combinée des faibles concentrations et de la présence d'une matrice salée, n'ont aucun sens.

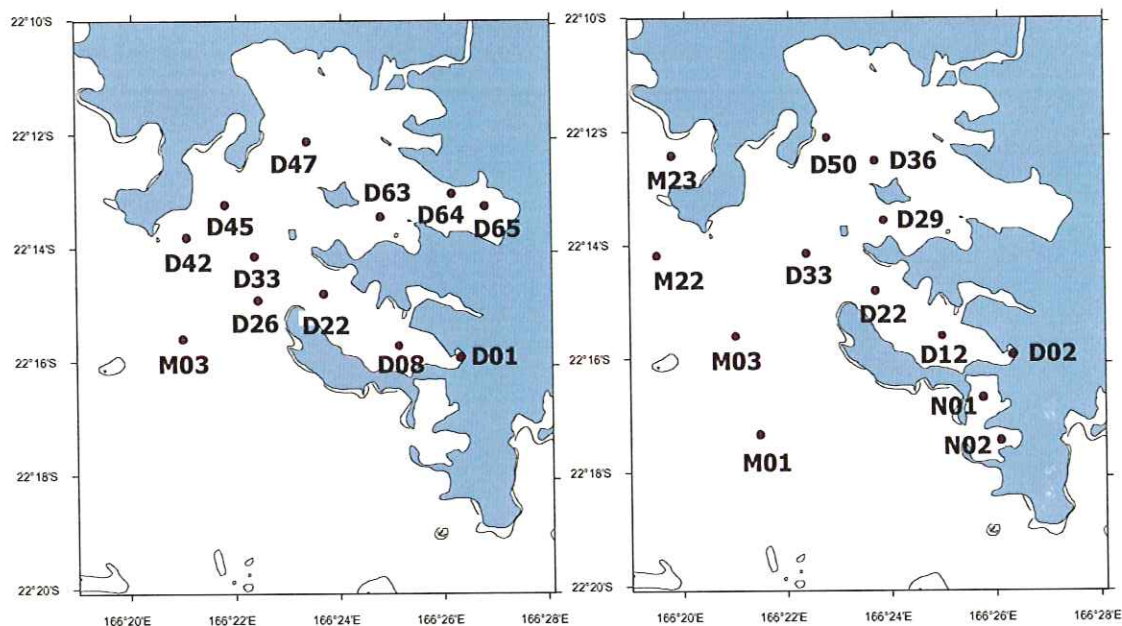


Figure 1 : Localisation des principales stations de mesure prises en compte dans cette étude : matériel dissous et particulaire à gauche, sédiments à droite.

Résultats

Nickel

Les résultats obtenus dans le cadre de la campagne de juin 2003 montrent que les concentrations en nickel dissous (Figure 2) sont nettement plus élevées à la côte qu'au milieu du lagon. La distribution des concentrations en nickel dissous et particulaire révèle un gradient d'augmentation du lagon vers la côte, l'embouchure de la rivière Dumbéa agissant logiquement comme une source de nickel dissous et particulaire. Toutefois les concentrations maximales, supérieures à $3 \mu\text{gL}^{-1}$ pour le Ni dissous et $5 \mu\text{gL}^{-1}$ pour le Ni particulaire sont atteintes dans le fond de la Grande Rade alors que des concentrations élevées, de l'ordre de $1 \mu\text{gL}^{-1}$ en Ni dissous et en Ni particulaire, sont également mesurées en baie de Koutio.

Lors de la campagne de mars 2001 des valeurs de l'ordre de $0,8 \mu\text{gL}^{-1}$ avaient été mesurées dans la Grande Rade et dans la baie de Koutio. Bien que ces résultats soient beaucoup trop partiels pour estimer la variabilité temporelle des concentrations il est tout à fait possible que

cette variabilité soit plus forte dans la Grande rade que dans la Baie de Koutio, les déchargements de minerai pouvant induire des augmentations ponctuelles des concentrations en Ni dissous et particulaire. Une étude complémentaire conduite dans le cadre d'une surveillance de l'environnement devrait permettre de définir les limites de cette variabilité.

Si l'usine de Doniambo apparaît de façon assez évidente comme la source essentielle de Ni dissous dans la Grande rade, il semble que la zone industrielle de Ducos et/ou le site d'enfouissement technique soient également responsables d'une contamination modérée mais significative de la Baie de Koutio.

Cobalt

Les concentrations en cobalt dissous et particulaire (Figure 2) sont nettement moins élevées que pour le nickel. La distribution du cobalt dissous est moins contrastée que celle du nickel dissous. Entre la zone lagonaire et le fond de la baie de Dumbéa les concentrations se situent entre 0,005 et 0,006 μgL^{-1} alors que la concentration maximale de 0,02 μgL^{-1} est atteinte au fond de la Grande Rade. En ce qui concerne le cobalt sous forme particulaire les concentrations sont également faibles en zone lagonaire (0,003 à 0,024 μgL^{-1}) mais peuvent atteindre 0,2 μgL^{-1} au fond de la Grande Rade. Le rapport Ni/Co est grossièrement d'un ordre 100 pour le dissous et d'un ordre 20 pour le particulaire.

Fer

La distribution du fer dissous et particulaire (Figure 3) est relativement atypique dans la mesure où aucun gradient de concentration en fer dissous n'est mis en évidence. Cet élément qui dans certaines zones océaniques peut limiter la production primaire semble distribué de façon homogène dans la frange côtière avec des concentrations oscillant entre 0,008 et 0,61 μgL^{-1} les concentrations maximales étant enregistrées dans le fond de la Baie de Dumbéa mais aussi en milieu de lagon. Les gradients de fer particulaire sont un peu plus marqués avec des concentrations non détectables dans le lagon, de l'ordre de 5 à 40 μgL^{-1} dans la Baie de Dumbéa et des valeurs maximales de 182 μgL^{-1} au fond de la baie de Koutio et de 368 μgL^{-1} au fond de la Grande Rade. Ce comportement est vraisemblablement attribuable à une affinité reconnue du fer pour les formes particulières en milieu marin (Millward & Turner, 1995). En effet, dans les zones saumâtres, le fer dissous tend à s'adsorber sur les particules et il apparaît donc logique que, hors période de crue, le fer s'accumule sous forme particulaire dans l'estuaire de la Dumbéa et que l'ensemble du système lagonaire soit à l'équilibre. Au fond de la Grande Rade par contre le minerai directement injecté dans l'eau de mer sans passage préalable dans un système estuarien entraîne une élévation marquée de la quantité de fer particulaire mais pas de fer dissous.

Manganèse

La distribution du manganèse dissous et particulaire (Figure 3) est conforme à celle de la plupart des autres métaux précédemment examinés et qui peuvent être globalement considérés comme ayant une origine largement terrigène. Pour ce qui est du manganèse dissous, on observe peu de différence entre le lagon (0,02 μgL^{-1}) et la baie de Dumbéa (0,03 μgL^{-1}) alors que les concentrations atteignent 0,06 μgL^{-1} dans la Grande Rade et plus de 0,1 μgL^{-1} dans la Baie de Koutio. Les gradients sont également bien marqués en ce qui concerne le manganèse particulaire avec des concentrations de l'ordre de 0,1 à 0,6 μgL^{-1} dans le lagon et la Baie de Dumbéa et des valeurs maximales de l'ordre de 3 μgL^{-1} atteintes au fond de la baie de Koutio et de la Grande Rade. L'interprétation de ces données est sensiblement identique à celle faite pour le fer ces deux métaux étant préférentiellement présents sous forme d'oxydes.

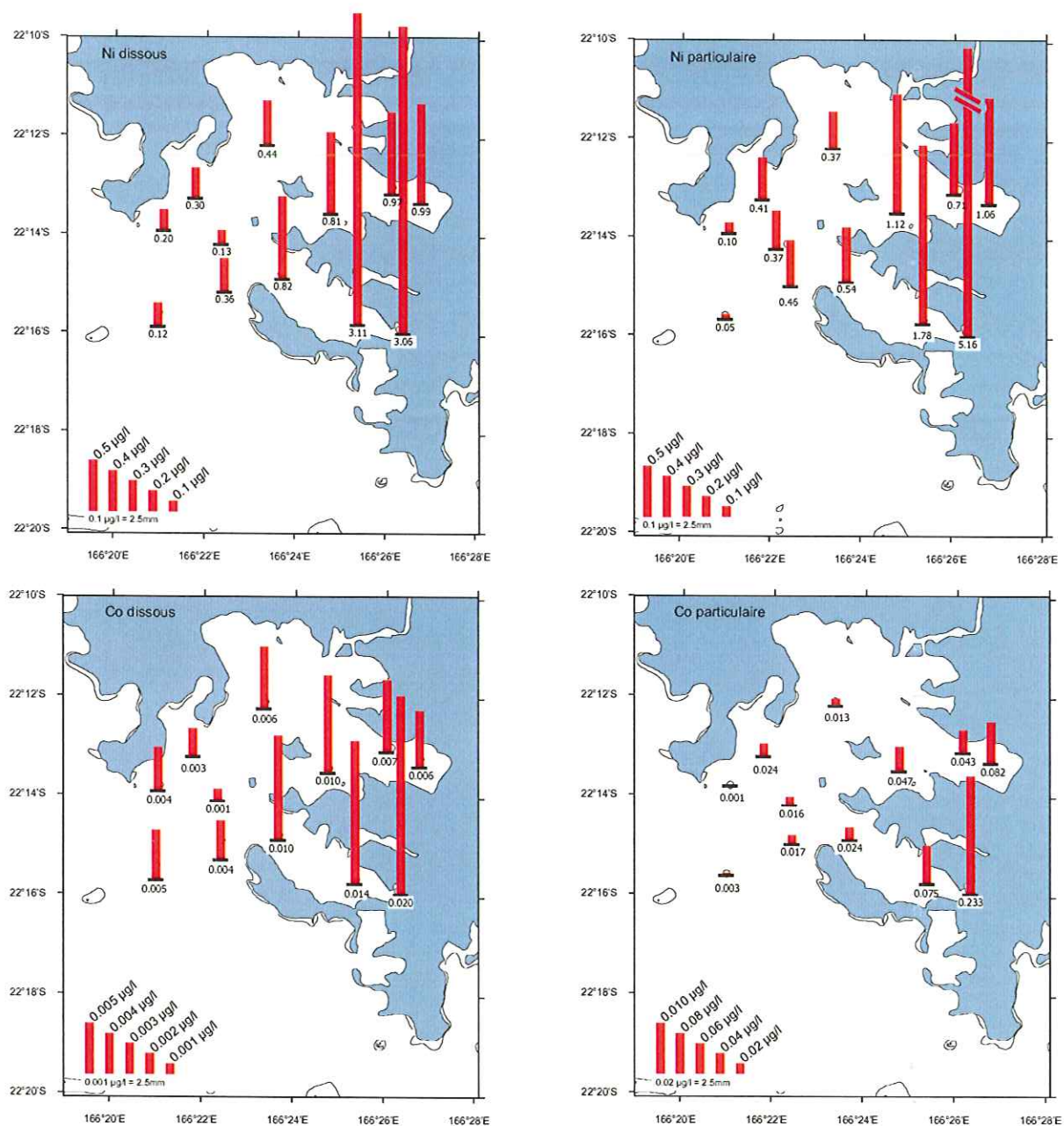


Figure 2: Distribution des concentrations (µg/l) en Ni (haut) et Co (bas) sous forme dissoute par la méthode de préconcentration sur résine (gauche) et particulaire (droite) dans le lagon au voisinage de Nouméa.

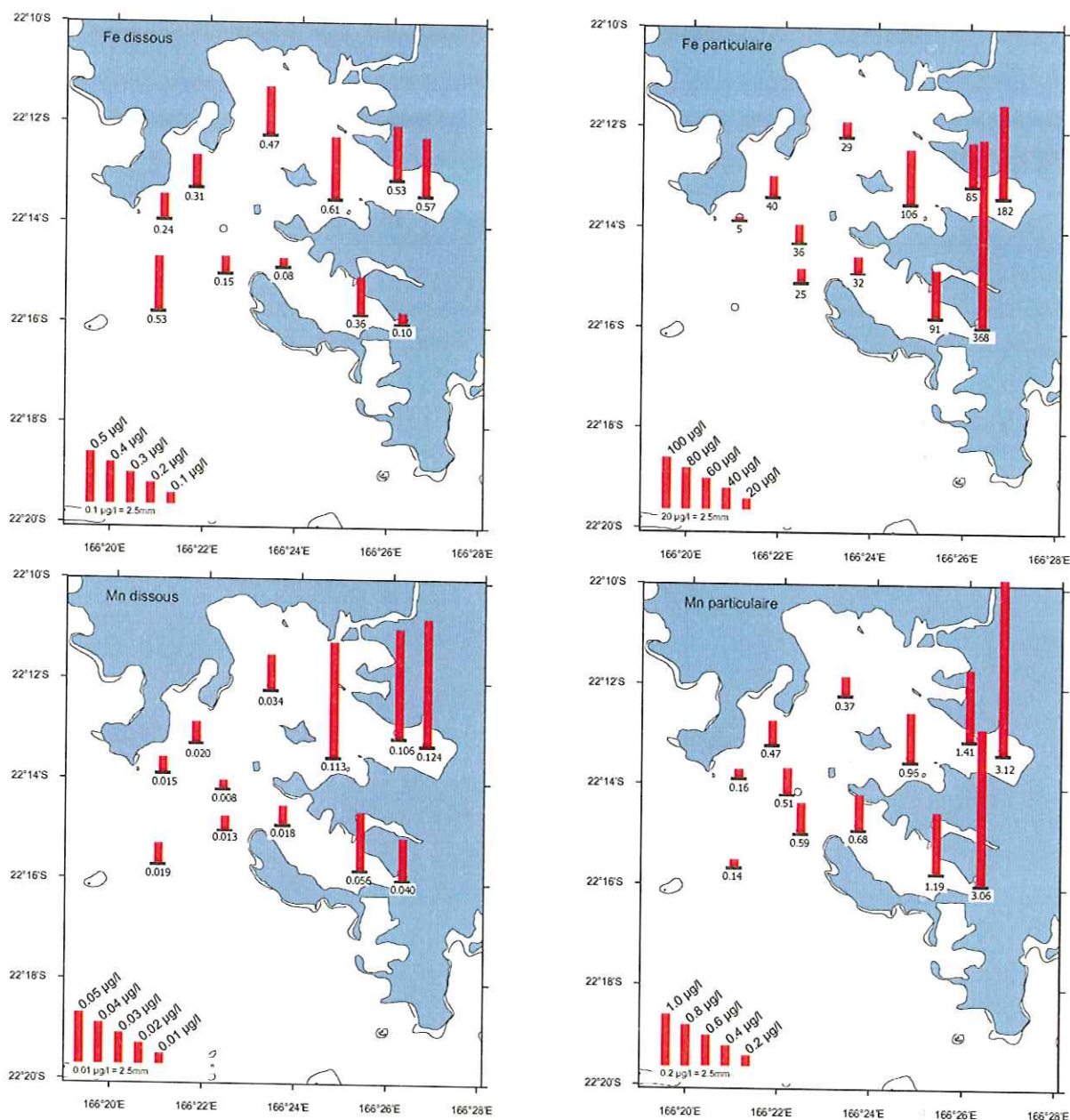


Figure 3 : Distribution des concentrations ($\mu\text{g/l}$) en Fe (haut) et Mn (bas) sous formes dissoute par la méthode de préconcentration sur résine (gauche) et particulaire (droite) dans le lagon au voisinage de Nouméa.

Cuivre

Les résultats obtenus de le cadre de la campagne de juin 2003 montrent que les concentrations en cuivre dissous (Figure 4) sont distribuées de façon assez homogène entre 0,10 et 0,27 $\mu\text{g.l}^{-1}$ sur l'ensemble du lagon sans qu'un quelconque gradient ne puisse être mis en évidence. Les concentrations en cuivre sous forme particulaire augmentent en revanche très nettement entre le lagon et la baie de Dumbéa où elles oscillent entre 0 et 0,02 $\mu\text{g.l}^{-1}$ et le fond de la baie de Koutio (0,042 $\mu\text{g.l}^{-1}$) et le fond de la Grande Rade (0,133 $\mu\text{g.l}^{-1}$) où les concentrations maximales ont été mesurées. Il serait abusif de lier la présence de cuivre particulaire à l'exploitation du minerai de nickel d'autant que de nombreuses autres activités humaines présentes sur ce site (urbanisation, petites industries ou activités navales) constituent des

sources potentielles de cuivre dans l'environnement marin. L'enrichissement observé reste de toute façon d'une importance très limitée tant sur le plan quantitatif que sur le plan de son extension géographique.

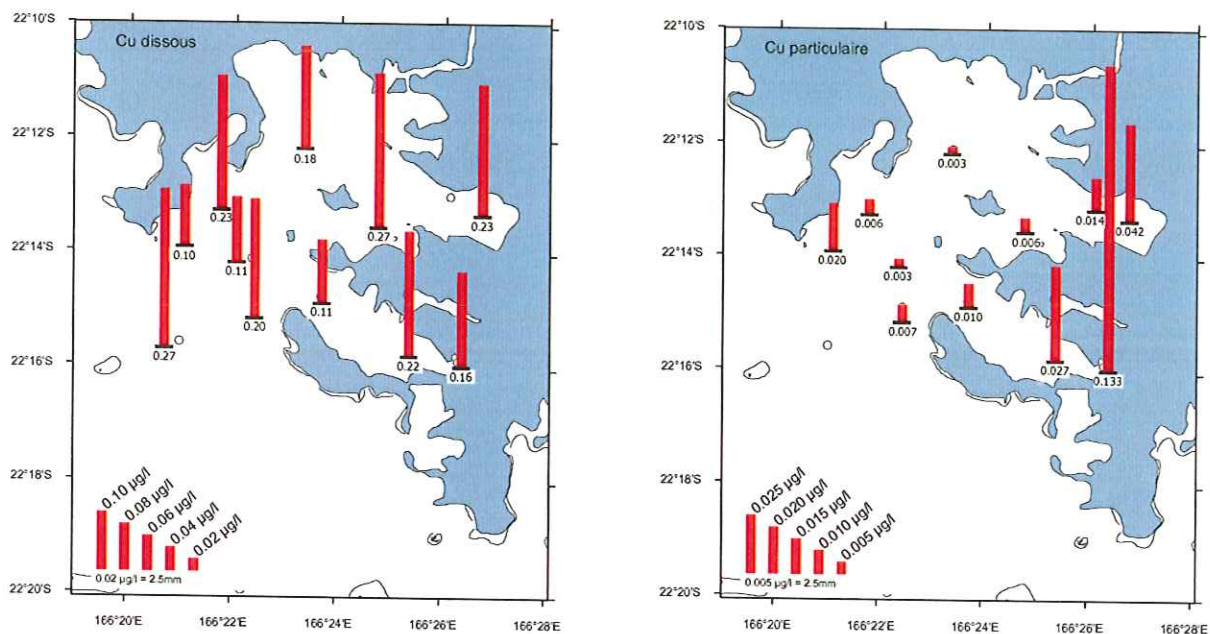


Figure 4: Distribution des concentrations ($\mu\text{g/l}$) en Cu dissous par la méthode de préconcentration sur résine (gauche) et en Cu particulaire (droite) dans le lagon au voisinage de Nouméa.

Zinc

La distribution du zinc dissous seule disponible actuellement (les analyses de la phase particulaire sont en cours) pour la campagne de juin 2003 (Figure 5) montre que les concentrations sont de l'ordre de $0,4$ à $0,8 \mu\text{g.l}^{-1}$ dans le lagon et dans la première moitié de la baie de Dumbéa. Ces concentrations augmentent dans le fond de la baie de Dumbéa et dans la baie de Koutio où elles dépassent $1 \mu\text{g.l}^{-1}$. Les valeurs maximales sont atteintes au fond de la Grande Rade avec des concentrations supérieures à $2 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Plomb

Les concentrations en plomb dissous (Figure 5), seules disponibles actuellement (les analyses de la phase particulaire sont en cours) sont globalement faibles avec des valeurs s'échelonnant entre $0,004$ et $0,034 \mu\text{g.l}^{-1}$ sur l'ensemble des stations à l'exception de celles situées au voisinage de l'estuaire de la Dumbéa (stations D26 et D63) où une légère augmentation conduit à des concentrations de $0,46$ et $0,56 \mu\text{g.l}^{-1}$. Cette distribution du plomb dissous ne met donc pas en évidence de gradient de concentration pouvant identifier des sources significatives d'origine terrigène ou anthropique.

Ce constat d'une faible hiérarchisation du zinc et du plomb ne vaut bien sur que pour le compartiment dissous, le compartiment particulaire en cours d'étude pouvant révéler une toute autre distribution d'autant que ces deux métaux sont connus pour avoir une affinité certaine avec les particules fines.

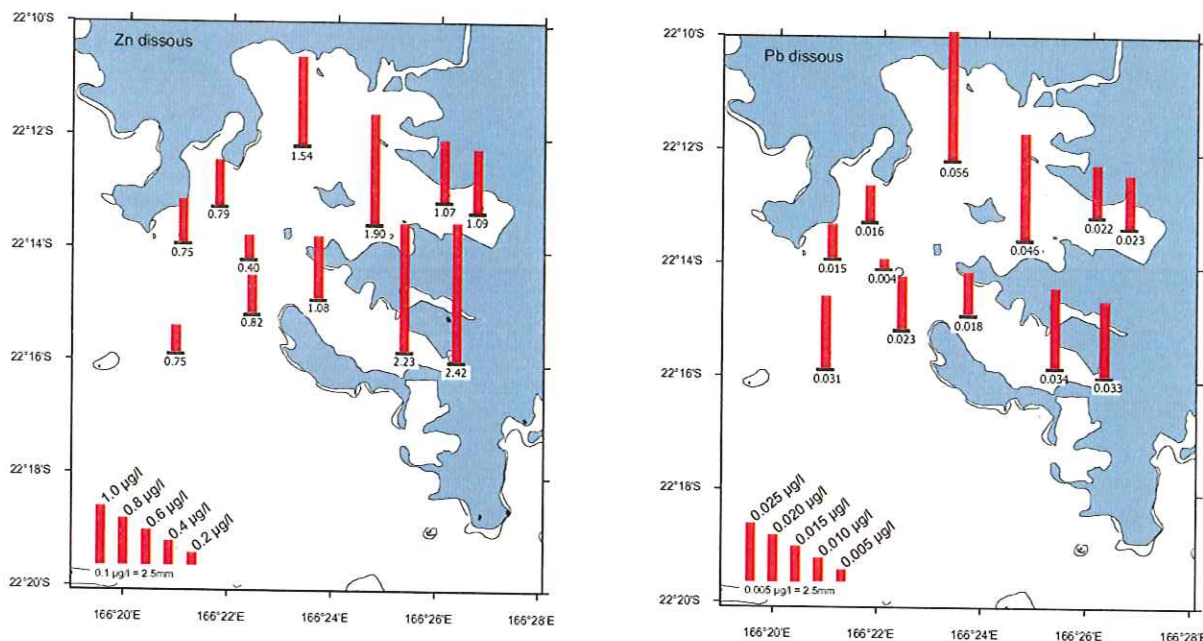


Figure 5: Distribution des concentrations (µg/l) en Zn (gauche) et Pb (droite) dissous (Zn et Pb particuliers encours d'analyse) par la méthode de préconcentration sur résine dans le lagon au voisinage de Nouméa.

Géochimie des métaux dans les sédiments

Méthodologie

Les métaux ont assez généralement une affinité forte pour les particules et ont donc tendance à quitter la masse d'eau pour se déposer dans les sédiments marins. Bien qu'il soient généralement moins mobilisable par les organismes lorsqu'ils sont associés aux sédiments que lorsqu'ils sont sous forme dissoute ou même sous forme de particules en suspension, l'étude de la distribution des métaux dans les sédiments fournit tout de même des informations précieuses sur les principales sources de métaux et sur leur distribution dans le système. En effet les sédiments intègrent les informations sur une période de temps qui peut être très longue alors que les métaux dissous sont soumis à une variabilité temporelle identique à celle de tous les paramètres physico-chimiques de la masse d'eau (voir chapitre II *Caractéristiques physico-chimiques*). L'étude conduite ici permet donc de dresser un état des lieux en identifiant l'origine et la dispersion des métaux à partir des principaux points sources.

Les résultats présentés ici sont issus d'une banque de sédiment constituée en 1997 dans le cadre du programme Ecotrope de l'IRD. Les sédiments ont été échantillonnés à la benne et les 5 premiers centimètres ont été prélevés avec une spatule en corne. Les métaux dans les sédiments sont étudiés selon un protocole d'extraction qui permet de différencier 4 fractions géochimiques (carbonatée, organique, oxydes de fer et de manganèse, résiduelle) qui correspondent à des phases de moins en moins mobilisables. Pour cela, les sédiments prélevés sur 12 stations (plus de 60 stations sur l'ensemble du lagon sud-ouest) ont été soumis à une extraction séquentielle selon le protocole de Tessier et al. (1979) adapté aux sédiments lagonaires dont le protocole opératoire est présenté en annexe 2. Les métaux étant essentiellement présents dans la fraction fine des sédiments une séparation préalable a été opérée avec tamisage humide sur un tamis de maille 40 μm . Les analyses des métaux contenus dans chacune des phases ont été effectuées par ICP-OES.

De plus, l'utilisation du protocole d'extraction séquentielle permet d'évaluer, sous la forme d'une approche géochimique, la biodisponibilité potentielle des métaux fixés sur les particules sédimentaires. En associant les teneurs en métaux des 2 premières phases (organique et échangeable) extraites on obtient une évaluation de la fraction des métaux présents dans les sédiments qui peuvent potentiellement être assimilés par les organismes. Cette approche présente l'avantage d'une relative simplicité et permet l'obtention de résultats plus représentatifs de la fraction la plus assimilable par les organismes.

Les résultats obtenus permettent donc de proposer une cartographie de la distribution des métaux présents dans les 4 phases géochimiques sur la zone considérée et d'identifier, pour chacune de ces phases, l'importance de la dispersion à partir des principales sources d'apports en métaux de la zone (usine SLN, zone industrielle et centre d'enfouissement technique en baie de Koutio, estuaire de la Dumbéa).

Il est même possible, en jouant sur l'expression des concentrations, d'aller un peu plus loin dans l'analyse des signatures qui doivent permettre d'identifier les principales sources d'apports en métaux. C'est ainsi que les concentrations en métaux ont été exprimées sous forme de **concentrations absolues**, c'est à dire rapportées au poids total de l'échantillon de sédiment, et de **concentrations relatives**, ces dernières étant rapportées au seul poids de la phase. Si les concentrations absolues sont classiquement utilisées pour exprimer la teneur en métaux du sédiment les concentrations relatives permettent de mettre en évidence certaines différences entre sites et en particulier des enrichissements de la phase considérée qui permettent des interprétations plus poussées.

Résultats

Métaux dans la phase résiduelle et dans la phase oxyde

Si ces deux phases sont étudiées simultanément c'est quelles sont généralement considérées comme intimement liés à la matrice minérale et donc à l'origine terrigène des sédiments déposés en zone côtière.

Nickel

La distribution des concentrations en nickel dans la phase oxydes et surtout dans la phase résiduelle (Figure 6) constitue un élément majeur d'appréciation de l'origine des apports de matériel terrigène et de leur distribution à partir des points sources.

Les concentrations absolues (rapportées au poids total de l'échantillon de sédiment) en nickel dans la phase oxydes sont comprises entre 9,7 et 16 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans les zones lagonaires, elles augmentent légèrement au voisinage de la côte pour atteindre des valeurs maximales de

163 $\mu\text{g.g}^{-1}$ devant l'estuaire de la Dumbéa et 222 $\mu\text{g.g}^{-1}$ au fond de la Grande rade. Pour ce qui est des concentrations relatives (rapportées au seul poids de la phase considérée), qui apportent des informations plus qualitatives sur la richesse en métal de cette seule phase, on observe que les concentrations sont inférieures à 200 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans le lagon alors qu'elles augmentent jusqu'à plus de 3000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans les baies urbanisées et atteignent des valeurs maximales de 5737 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans la zone du cône détritique de l'estuaire de la Dumbéa. Il semble donc que le matériel déposé dans la Grande Rade contienne quantitativement plus d'oxydes dont le contenu en nickel est plus faible que celui du matériel déposé devant la Dumbéa.

Le nickel dans la phase résiduelle (Figure 6) constitue un excellent traceur d'apports terrigènes (naturels ou anthropiques) dans la mesure où l'on combine un métal typiquement représentatif du massif géologique et une phase géochimique liée à la matrice minérale. La distribution des concentrations absolues en nickel dans la phase résiduelle montre des concentrations inférieures à 200 $\mu\text{g.g}^{-1}$ en zone lagonaire qui augmentent graduellement en entrant dans la grande Rade pour atteindre 1448 $\mu\text{g.g}^{-1}$ au fond. Dans la partie la plus interne de la baie de Dumbéa les concentrations sont proches de 1000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ avec un maximum de 2534 $\mu\text{g.g}^{-1}$ atteint devant l'estuaire. Dans les zones lagonaires proches de la côte tout comme dans les baies anthropisées dénuées d'apports terrigènes majeurs, les concentrations relatives en nickel dans la phase résiduelle s'échelonnent entre 1077 à 2800 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (moyenne = 2300 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Deux sources majeures d'enrichissement peuvent être identifiées, la première au niveau de l'estuaire de la Dumbéa avec une concentration de 8782 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et la seconde au fond de la Grande Rade avec une concentration de 9695 $\mu\text{g.g}^{-1}$. A ces deux points sources, en plus de l'enrichissement quantitatif global, on observe donc un enrichissement qualitatif significatif avec une phase résiduelle pouvant contenir jusqu'à 4 fois plus de nickel que dans les autres stations côtières. La source terrigène en Baie de Dumbéa vient naturellement de la rivière Dumbéa qui draine des alluvions naturellement enrichies en nickel. Dans la Grande Rade et en l'absence d'apport significatif par les rivières, c'est le site de Doniambo qui est bien évidemment directement responsable de l'enrichissement en nickel, les conditions d'enrichissement étant alors comparables à celles régnant dans une zone estuarienne. Compte tenu de la localisation du maximum de concentration au fond de la baie et du fait que la phase résiduelle est encore plus riche en nickel qu'à l'estuaire de la Dumbéa il semble légitime de penser que l'apport additionnel provient essentiellement du déchargement des minéraliers les particules de minerai tombant à la mer étant déposées dans le fond de la baie où l'hydrodynamisme est plus faible et où la sédimentologie confirme l'accumulation de particules fines terrigènes (Voir Chapitre III *Caractérisation des fonds*)

Manganèse

Sans tenir compte de la valeur absolue des concentrations, la distribution du manganèse dans les phases oxydes et résiduelles (Figure 7) se rapproche globalement de celle du nickel avec toutefois de légères différences.

Les concentrations absolues en Mn dans la phase oxydes sont d'environ 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans le lagon ; elles augmentent graduellement dans la grande Rade jusqu'à atteindre 74,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ au fond mais les concentrations maximales sont cette fois-ci nettement localisées devant l'estuaire de la Dumbéa. Il y a très peu de manganèse dans les oxydes des sédiments lagonaires mais les concentrations relatives augmentent dans les zones côtières pour atteindre 2500 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans la baie de la Moselle. Les valeurs maximales sont atteintes dans les sédiments déposés devant l'estuaire de la Dumbéa avec des valeurs de 754 et 1406 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Dans la phase résiduelle, les concentrations absolues en manganèse sont voisines de 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans le lagon. Elles augmentent modérément au voisinage de la côte et dans la Grande Rade

pour atteindre $122 \mu\text{g.g}^{-1}$ au fond de la Grande Rade mais la valeur maximale de $406 \mu\text{g.g}^{-1}$ est à nouveau située devant l'estuaire de la Dumbéa. Les concentrations relatives sont de l'ordre de $400 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les stations lagunaires, l'entrée de la baie de Dumbéa ou les Baies de la Moselle et de l'Orphelinat. Elles augmentent progressivement pour atteindre $815 \mu\text{g.g}^{-1}$ au fond de la Grande rade et surtout $1406 \mu\text{g.g}^{-1}$ au niveau de l'estuaire de la Dumbéa. Il semble donc que les alluvions délivrées par la Dumbéa soit plus riches en manganèse que le minerai s'échappant lors des déchargements.

Chrome

Sans tenir compte de la valeur absolue des concentrations, la distribution du chrome dans la phase oxydes et dans la phase résiduelle (Figure 8) s'apparente en partie à celle du manganèse.

Les concentrations absolues dans la phase oxydes sont proches de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans le lagon et elles augmentent peu à la côte sauf au devant l'estuaire de la Dumbéa avec $32,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ et au fond de la Grande Rade où l'on enregistre une concentration de $34,2 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les concentrations relatives dans la phase oxyde sont faibles dans le lagon et augmentent au voisinage de la côte les valeurs maximales étant atteintes en baie de la Moselle avec $1642 \mu\text{g.g}^{-1}$ et surtout près de l'estuaire de la Dumbéa avec 1142 et $2149 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Les concentrations absolues en Cr dans la phase résiduelle sont proches de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans le lagon et n'augmentent que peu à la côte avec une concentration au fond de la Grande Rade qui culmine à seulement $249 \mu\text{g.g}^{-1}$. C'est à nouveau au voisinage de l'estuaire de la Dumbéa que l'on observe les valeurs maximales surtout à la station D46 où les concentrations atteignent $843 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les concentrations relatives en Cr dans la phase résiduelle sont de l'ordre de 1000 à $2000 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la plupart des stations, le fond de la grande rade y compris l'enrichissement significatif de la phase n'étant constaté qu'au voisinage de l'estuaire de la Dumbéa, les concentrations atteintes étant proches de $3000 \mu\text{g.g}^{-1}$ soit un enrichissement beaucoup plus modeste que pour le nickel. Comme pour le manganèse les sédiments artificiellement importés dans la Grande rade sont donc moins enrichis en chrome que les sédiments naturellement délivrés par la rivière Dumbéa.

Cobalt

La distribution des concentrations en cobalt dans la phases oxydes est assez comparable à celle du chrome (Figure 9). Les concentrations absolues en cobalt dans la phase oxydes sont proches de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans le lagon, augmentent peu à la côte sauf au fond de la Grande Rade ($16,6 \mu\text{g.g}^{-1}$) et devant l'estuaire de la Dumbéa ($37,5 \mu\text{g.g}^{-1}$). Les concentrations relatives varient peu en dehors de la zone située devant l'estuaire de la Dumbéa où une valeur de $1298 \mu\text{g.g}^{-1}$ a été mesurée.

La distribution du cobalt dans la phases résiduelle est également comparable à celle du chrome mais les concentrations étant divisée d'un facteur 10. Les concentrations relatives en Co dans la phase résiduelle montrent peu de différences réellement significatives ce qui tend à démontrer que la phase résiduelle a une composition relativement homogène en cobalt à l'échelle considérée. Le cobalt n'est donc sans doute pas le paramètre à privilégier pour tracer l'origine et le devenir d'éventuelles sources d'apports exogènes qu'ils soient naturels ou artificiels.

Fer

Le fer présente des caractéristiques de distribution assez différentes de celles des autres métaux (figure 10). Il s'agit d'un métal naturellement commun dans l'environnement et les concentrations absolues en Fe dans la phase oxydes dépassent toujours $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ avec un maximum de 3309 dans le fond de la Grande Rade. Les concentrations relatives présentent une distribution plus hétérogène avec un net gradient d'enrichissement de la phase entre les stations typiquement lagunaires et les stations proches de la côte. On notera que le maximum observé en Fe au fond de la Grande Rade dans la phase oxyde est parfaitement compatible avec le schéma de fonctionnement géochimique proposé page 3 à partir des distributions de fer dissous et particulaire.

Les concentrations absolues en Fe dans la phase résiduelle sont nettement hiérarchisées. Les concentrations dans le lagon et dans beaucoup de stations côtières sont inférieures à ou proches de $10000 \mu\text{g.g}^{-1}$. Elles augmentent modestement dans la Grande Rade pour atteindre $24171 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la Grande Rade et c'est devant l'estuaire de la Dumbéa qu'une valeur maximale de $80955 \mu\text{g.g}^{-1}$ est mesurée. En comparaison les concentrations relatives en Fe dans la phase résiduelle sont relativement homogène et c'est donc essentiellement l'importance de la phase résiduelle par rapport à l'ensemble du sédiment qui conditionne la distribution des concentrations absolues.

Zinc

La distribution du zinc dans les phases oxydes et résiduelle (Figure 11) présente certaines spécificités par rapport aux autres métaux.

Pour la phase oxyde, les concentrations absolues en zinc sont faibles dans tout le lagon ainsi que dans la baie de Dumbéa avec des valeurs comprises entre 2,4 et $8 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les concentrations augmentent assez nettement au voisinage de l'agglomération de Nouméa avec des valeurs supérieures à $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ en baie de la Moselle, baie de l'Orphelinat et milieu de la Grande Rade pour arriver à une valeur maximale de $49,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ au fond de la Grande Rade. Les concentrations relatives montre un enrichissement net de la phase dans ces même stations péri-urbaines avec un maximum de $3070 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour la baie de la Moselle. On peut au passage signaler que des valeurs également fortes de concentrations relatives et absolues en zinc dans la phase oxydes ont été mesurées au fond de la baie de Sainte Marie (données IRD non publiées). Il apparaît donc logique d'attribuer cet enrichissement à une influence urbaine. Bien que la phase oxyde ne soit pas la phase privilégiée d'expression d'une influence anthropique de ce type (voir plus loin les phases organique et carbonatée) il semble qu'elle soit tout de même suffisamment réactive pour enregistrer un enrichissement historiquement récent.

La distribution du zinc dans la phase résiduelle est beaucoup plus typique d'une origine purement terrigène avec des concentrations absolues ainsi que relatives atteignant leurs valeurs maximales au voisinage des points sources que sont l'estuaire de la Dumbéa et le site de Doniambo.

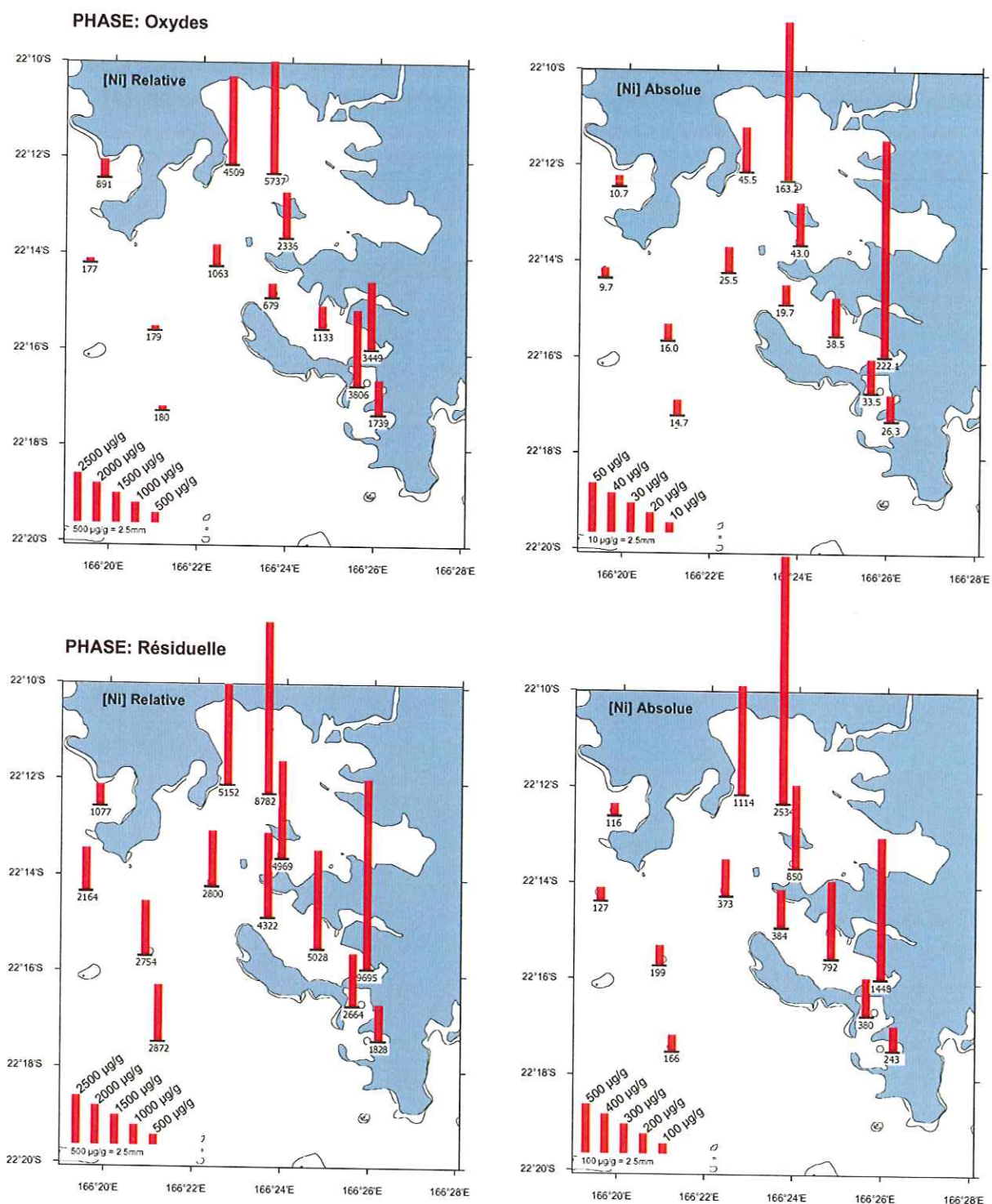


Figure 6: Comparaison des concentrations en nickel dans les phases oxydes (haut) et résiduelle (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

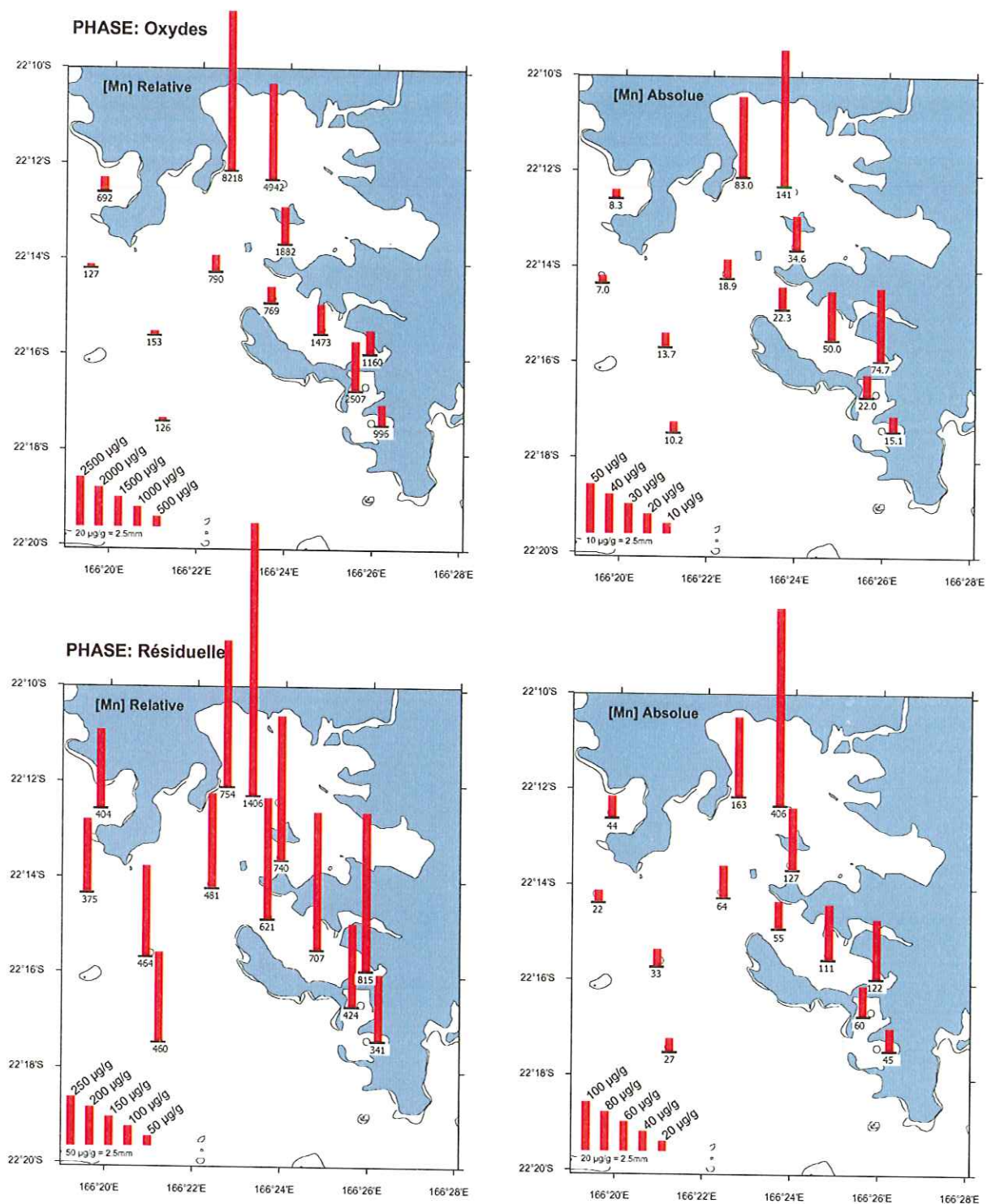


Figure 7: Comparaison des concentrations en manganèse dans les phases oxydes (haut) et résiduelle (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine (< 40 µm) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

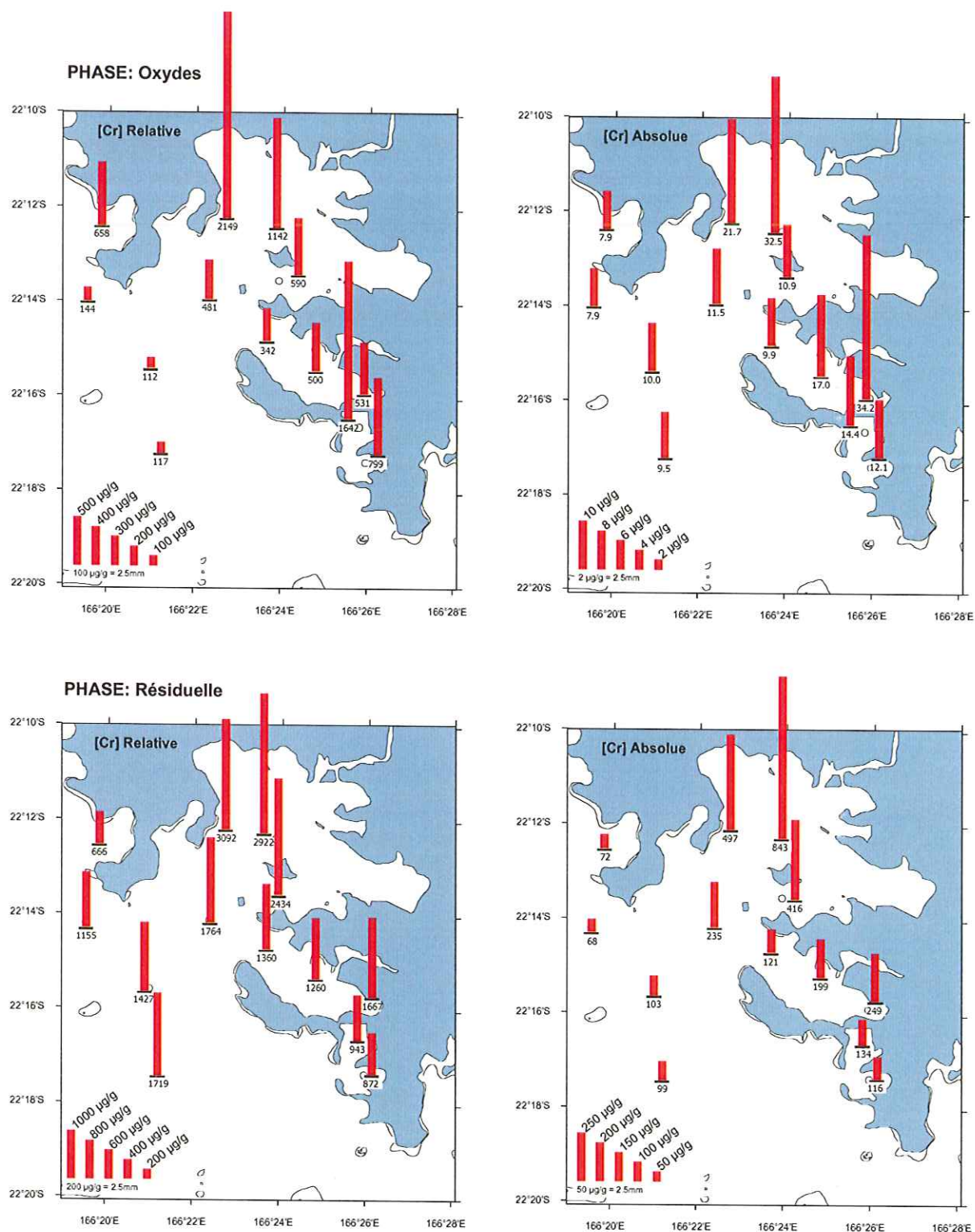


Figure 8: Comparaison des concentrations en chrome dans les phases oxydes (haut) et résiduelle (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

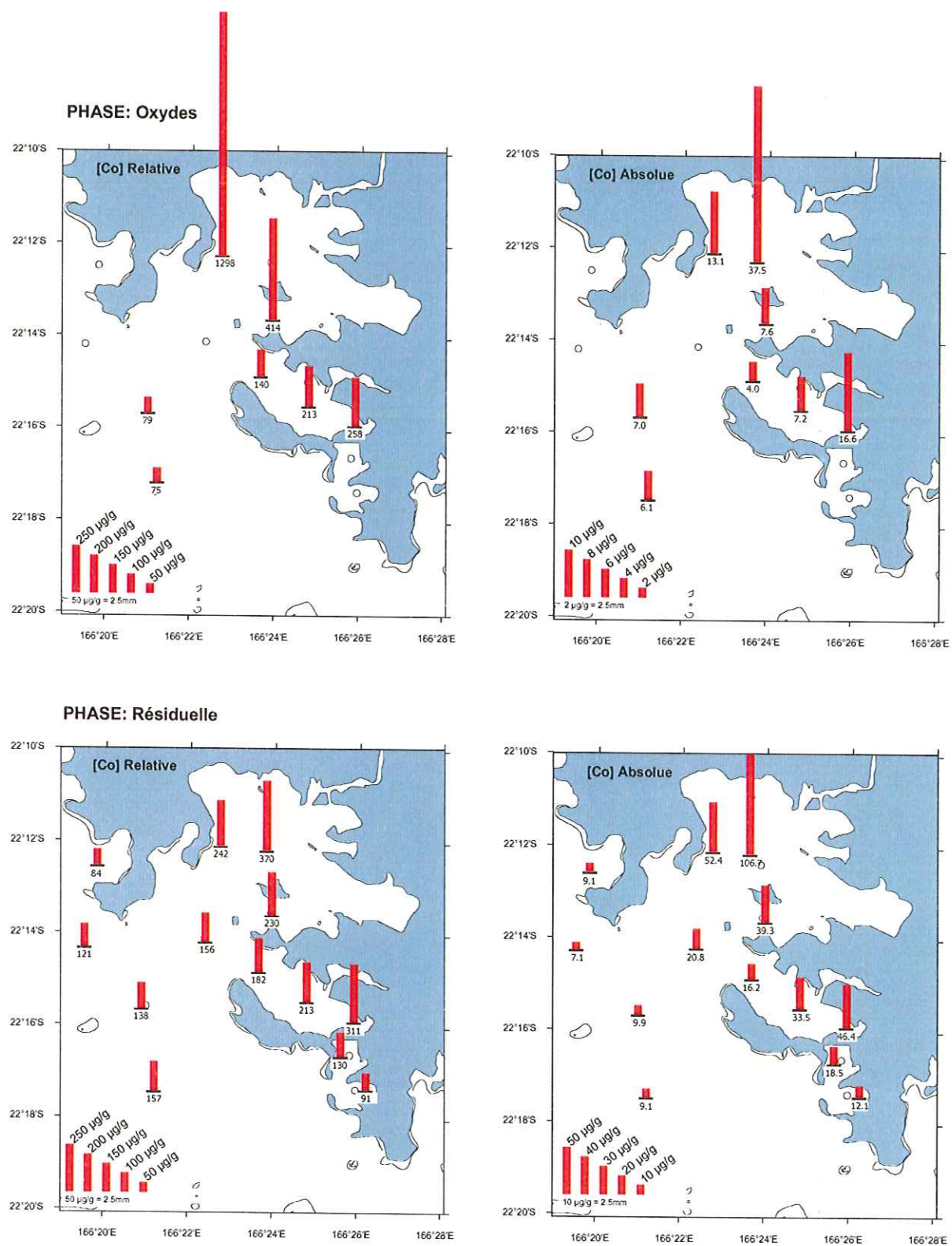


Figure 9: Comparaison des concentrations en cobalt dans les phases oxydes (haut) et résiduelle (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine (< 40 µm) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

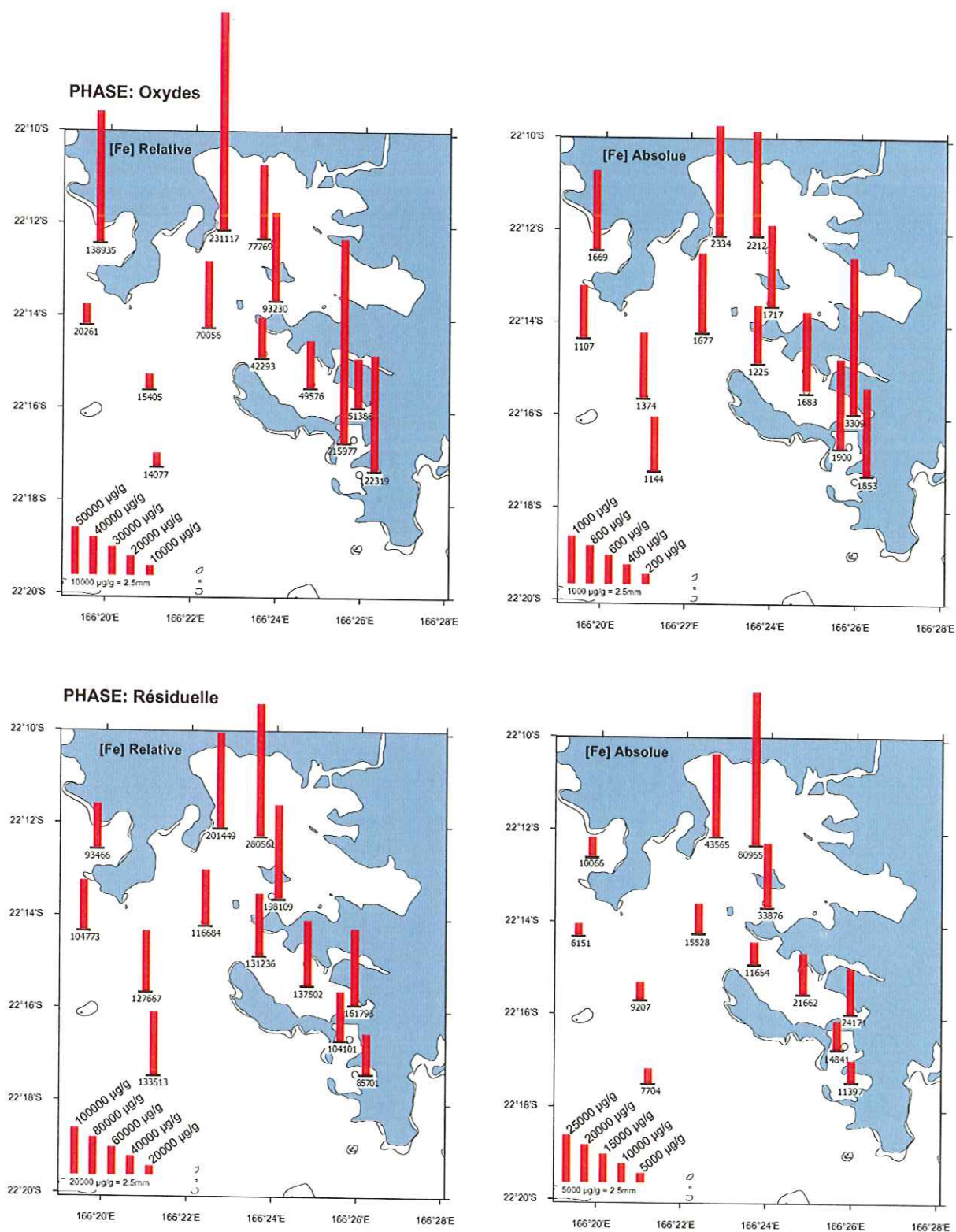


Figure 10: Comparaison des concentrations en fer dans les phases oxydes (haut) et résiduelle (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

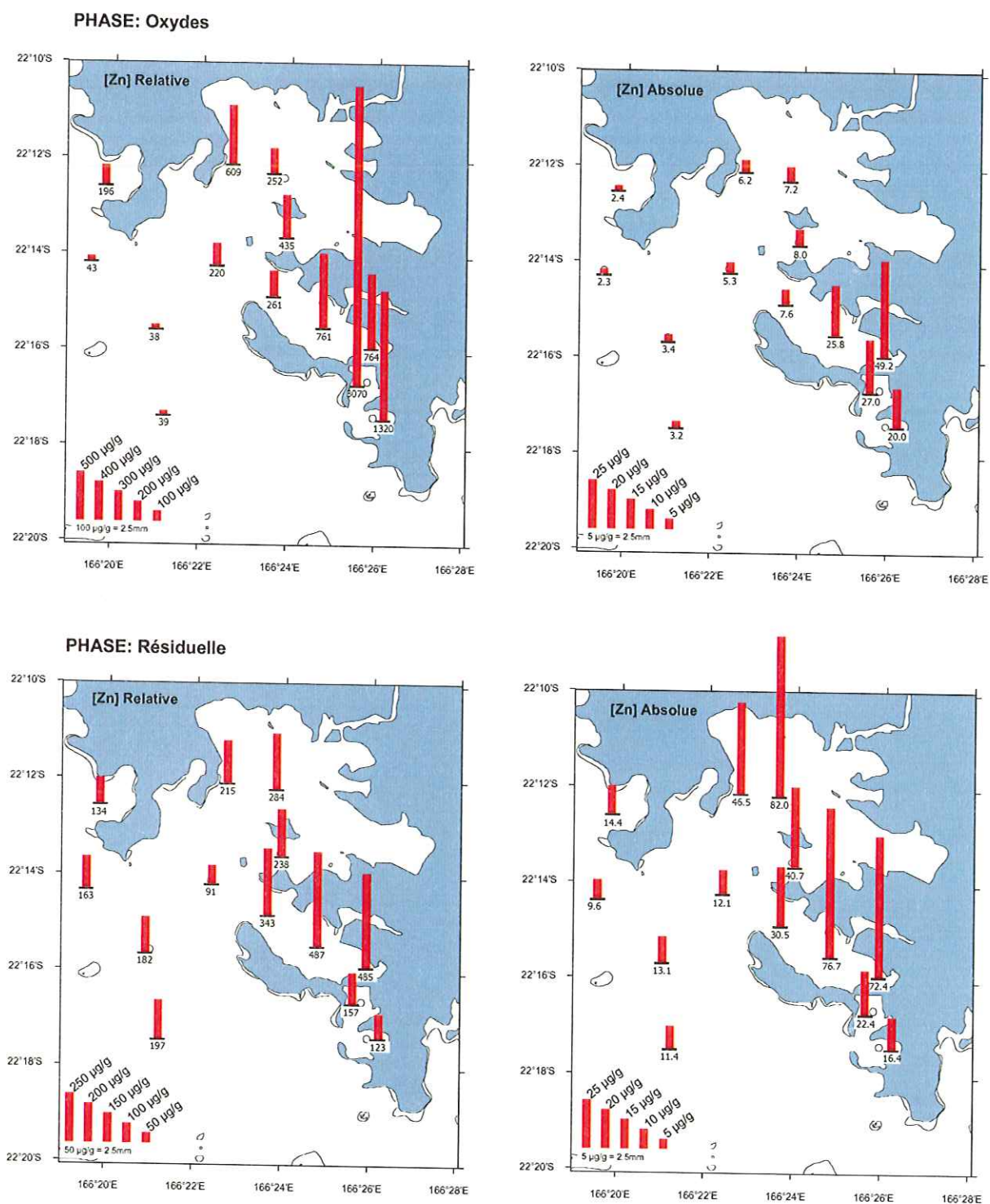


Figure 11: Comparaison des concentrations en zinc dans les phases oxydes (haut) et résiduelle (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

Phases organiques et carbonatées et évaluation de la Biodisponibilité potentielle des métaux dans les sédiments

Comme nous l'avons indiqué en introduction, au delà de l'intérêt spécifique de chaque phase, la combinaison des métaux présents dans les phases organiques et carbonatées constitue un moyen d'évaluer la quantité maximum de métaux qui pourrait être assimilée par les organismes.

Nickel

L'analyse de la distribution du nickel dans les phases organiques et carbonatées (Figure 12) montre que les concentrations absolues cumulées sur les deux phases sont plus élevées à la côte au voisinage de l'estuaire de la Dumbéa ($43,9 \mu\text{g.g}^{-1}$) ainsi que dans la Grande Rade ($49,6 \mu\text{g.g}^{-1}$) que dans le lagon (environ $17 \mu\text{g.g}^{-1}$). L'existence d'apports en nickel par la rivière Dumbéa et par le site industriel de Doniambo (voir chapitre précédent) se traduit donc par une élévation quantitative (concentrations absolues) et à un moindre niveau qualitative (concentrations relatives) de la charge en nickel dans les deux phases potentiellement assimilable par les organismes. Les concentrations absolues ou relatives mesurées au fond de la Grande Rade sont équivalente à celles mesurées à l'embouchure de la Dumbéa. Pour ce métal directement liés au matériel d'origine terrigène, on peut donc considérer que pour ce qui est de la fraction biodisponible présente dans les sédiments, l'impact artificiel de l'activité industrielle est bien visible mais reste mesuré.

Manganèse

L'analyse de la distribution du manganèse dans les phases organiques et carbonatées (Figure 13) montre que les concentrations absolues cumulées sur les deux phases sont faibles dans le lagon (moyenne sur 3 points = $25 \mu\text{g.g}^{-1}$) et sont beaucoup plus élevées au voisinage de l'estuaire de la Dumbéa ($249 \mu\text{g.g}^{-1}$) que dans la Grande Rade ($111 \mu\text{g.g}^{-1}$). Cette augmentation quantitative est essentiellement la conséquence de l'enrichissement qualitatif (concentrations relatives) des phases puisque leur importance respective a plutôt tendance à diminuer du lagon vers la côte, surtout en ce qui concerne la phase carbonates.

Chrome

L'analyse de la distribution du chrome dans les fractions organiques et carbonatées (Figure 14) est peu informative. Le chrome dans la fraction organique est indétectable dans la plupart des stations lagunaires et les seules concentrations mesurables sont enregistrées dans la Grande Rade ($8,6$ à $21,9 \mu\text{g.g}^{-1}$) et la partie la plus interne de la baie de Dumbéa ($15,3$ et $16,4 \mu\text{g.g}^{-1}$).

La distribution des concentrations absolues et relatives en chrome dans la phase carbonatée ne met pas en évidence de hiérarchisation spatiale claire. Les concentrations absolues sont de l'ordre de $6 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la plupart des stations où la phase carbonatée est significativement représentée et indétectable dans les sédiments de la Grande Rade et du fond de la baie de Dumbéa où la phase carbonatée est peu importante.

Cobalt

L'analyse de la distribution du cobalt dans les fractions organiques et carbonatées (Figure 15) est assez comparable à celle du chrome. Seuls les sédiments de la Grande Rade ont une quantité de cobalt détectable dans la phase organique avec une concentration absolue de $6,8 \mu\text{g.g}^{-1}$. Pour ce qui est de la phase carbonatée le chrome est indétectable dans les

sédiments de la Grande rade et de la station D50 en fond de baie de Dumbéa et proches de $8 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la plupart des autres stations.

Zinc

La distribution du zinc dans les fractions organiques et carbonatées (Figure 16) est très différente des précédentes. En effet les concentrations cumulées sur les deux phases se situent autour de 15 à $22 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour les concentrations relatives et 3 à $5 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour les concentrations absolues dans le lagon et dans la Baie de Dumbéa sans qu'aucun gradient n'apparaisse. Les concentrations relatives et absolues dans les deux phases cumulées sont en revanche maximales (8 à $17 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour les concentrations absolues) dans les baies directement situées autour de la zone urbaine de Nouméa : Grande Rade, baie de la Moselle, baie de l'Orphelinat. On notera que la concentration relative en Zn de la phase organique, qui exprime donc la richesse de cette seule phase, est maximale ($38,6 \mu\text{g g}^{-1}$) à la sortie de l'anse Undu et non pas au fond de la Grande rade ce qui semble indiquer que le canal par lequel sont évacuées les eaux de refroidissement de l'usine de Doniambo constitue une source de zinc bio-assimilable. Il serait intéressant de chercher à identifier avec plus de précision la ou les sources de zinc bio-assimilable, les résultats en terme de zinc dissous (Figure 5) ne mettant pas en évidence de différence entre le fond et le milieu de la Grande Rade.

Compte tenu des concentrations en zinc élevées mesurées dans la Grande Rade, la Petite Rade, La baie de la Moselle, la baie de l'Orphelinat mais aussi et surtout la baie de Sainte-Marie (Fichez, données non publiées) il apparaît évident que l'origine de ce métal peut-être attribuée à l'influence urbaine plutôt qu'à une influence industrielle. Le zinc est en effet connu pour entrer dans la composition de peintures, de produits de traitement du bois et bien évidemment des toits en tôle et peut donc être amené au milieu marin côtier par les eaux usées et les eaux de ruissellement urbain

En terme d'indicateur on voit que le zinc constitue donc un traceur d'apports urbains et industriels, sa mesure pouvant être recommandée en parallèle d'un traceur d'influence purement industrielle tel que le nickel ou le manganèse.

Fer

Le Fer, qui n'a été mesuré que dans la phase carbonatée (Figure 17), présente des caractéristiques de distribution différentes des autres métaux. On note en particulier que les concentrations maximales sont enregistrées dans la Baie Maa avec $1993 \mu\text{g g}^{-1}$ pour les concentrations relatives et $620 \mu\text{g g}^{-1}$ pour les concentrations absolues. Des concentrations élevées sont aussi mesurées dans les zones comme la baie de l'Orphelinat ou la baie de la Moselle ainsi que dans la première partie de la Baie de Dumbéa. En revanche les concentrations sont faibles dans le lagon ainsi que dans la Grande Rade. Cette distribution semble donc lié à la combinaison de l'importance de la phase et de la richesse en fer de la phase. Les concentrations absolues maximales étant atteinte dans les zones où la phase carbonatée est significative tout en étant située au voisinage de sources terrigènes de fer. Quoi qu'il en soit les concentrations en fer mesurées dans ces deux phases n'ont rien d'anormales puisque rappelons-le cet élément est souvent abondant en zone côtière.

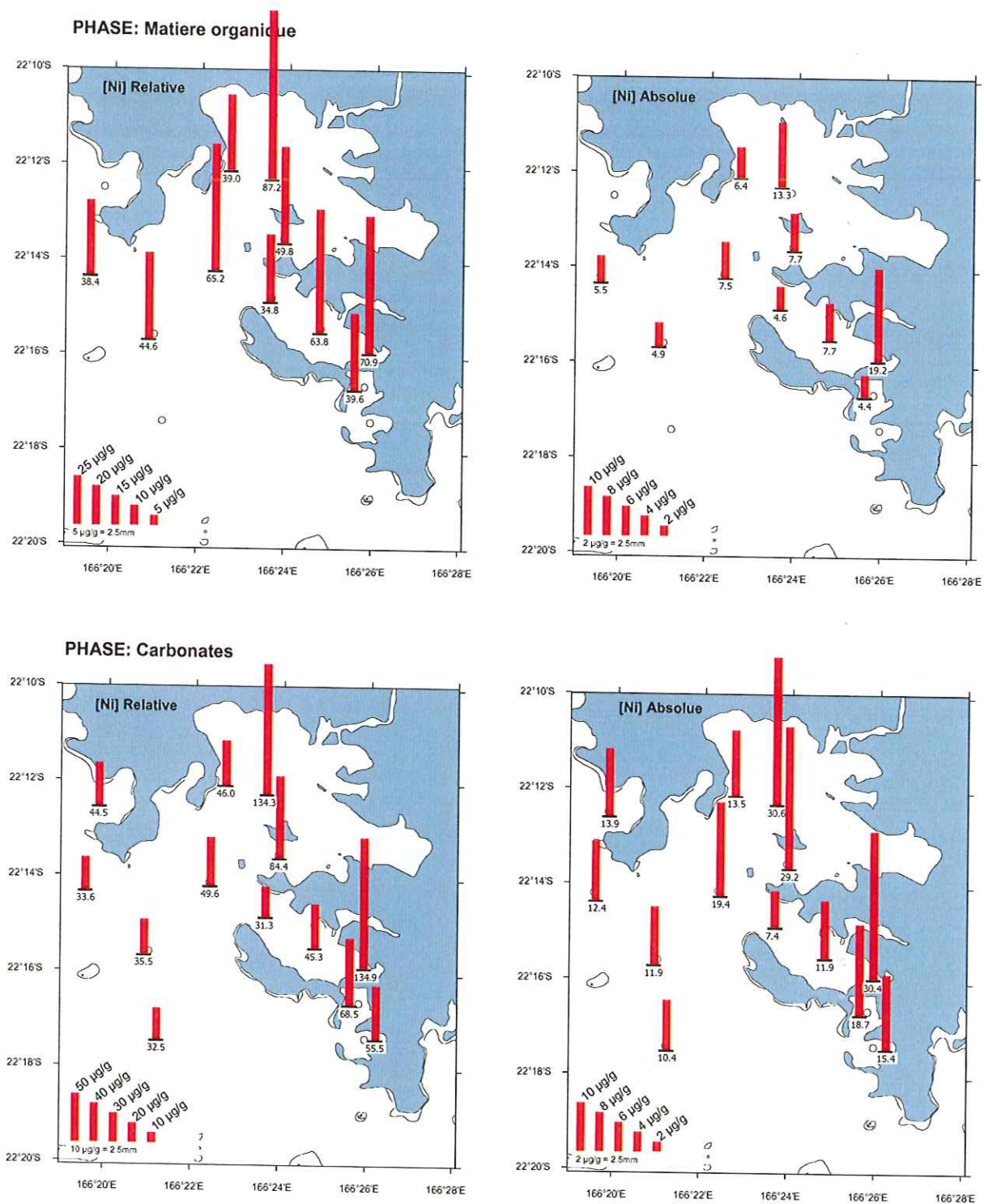


Figure 12: Comparaison des concentrations en nickel dans les phases organique (haut) et carbonatée (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

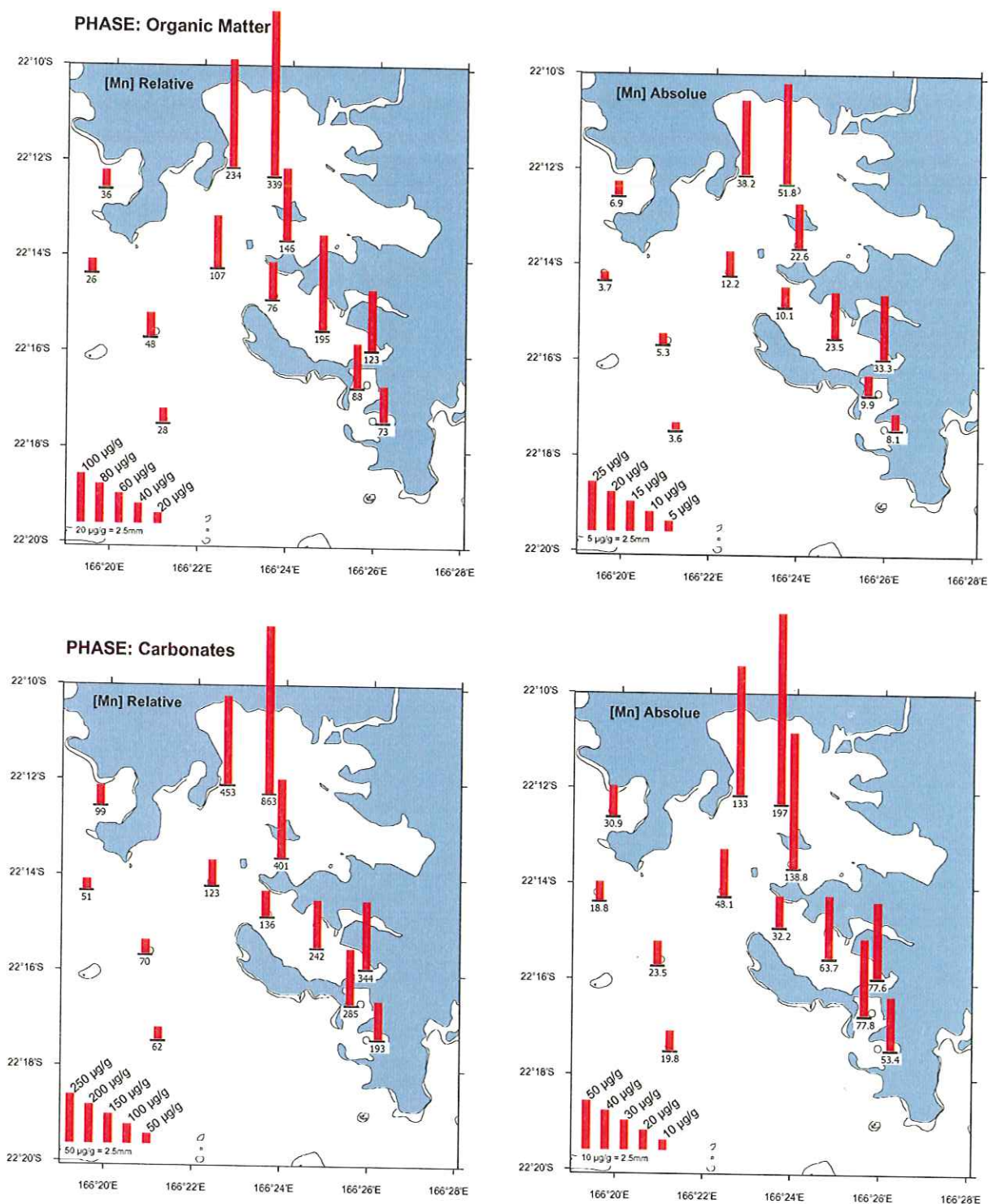
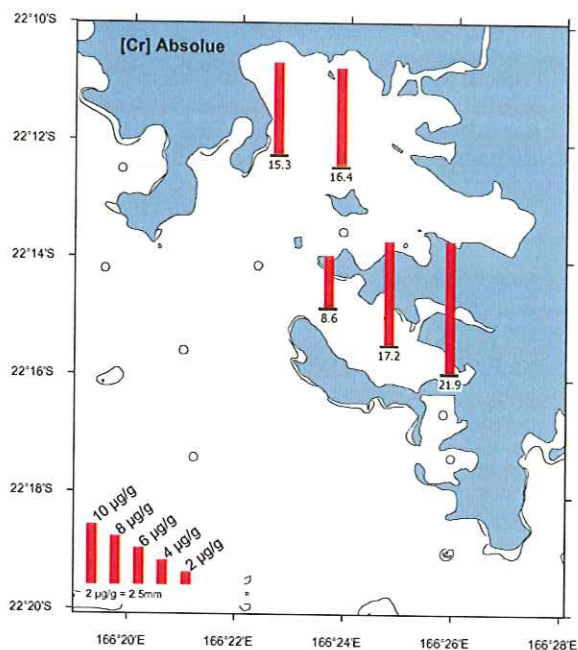
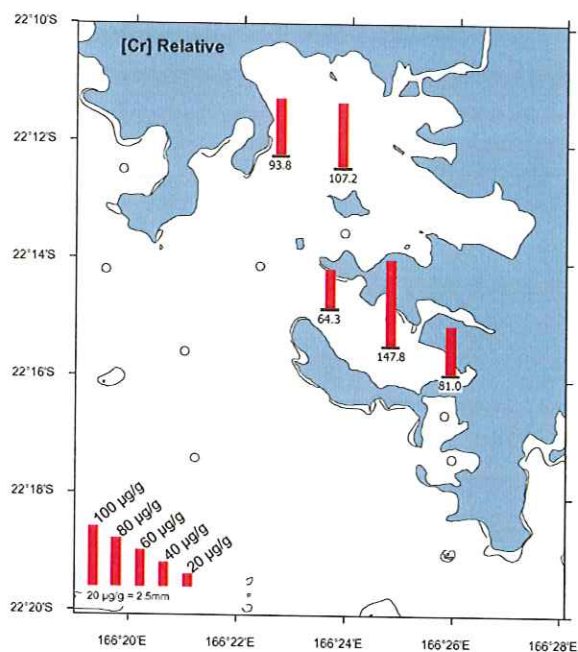


Figure 13: Comparaison des concentrations en manganèse dans les phases organique (haut) et carbonatée (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

PHASE: Matière organique



PHASE: Carbonates

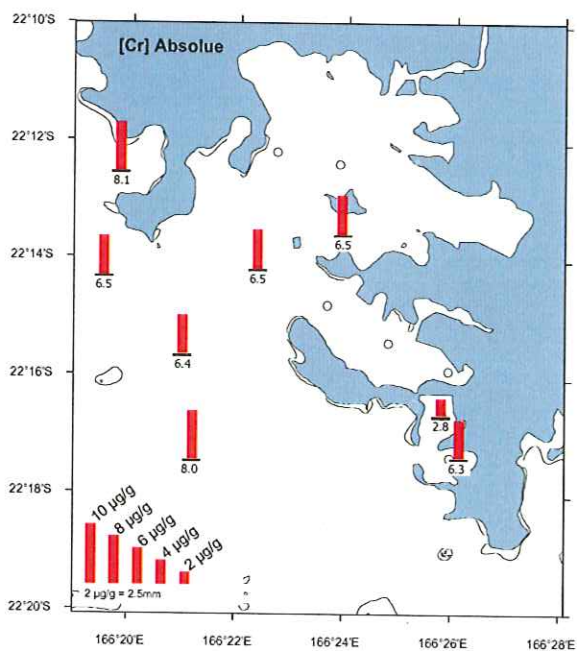
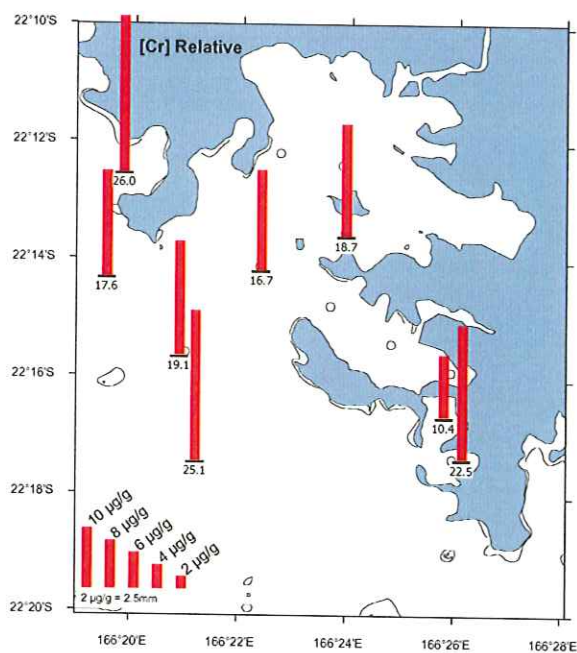


Figure 14: Comparaison des concentrations en chrome dans les phases organique (haut) et carbonatée (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine (< 40 µm) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

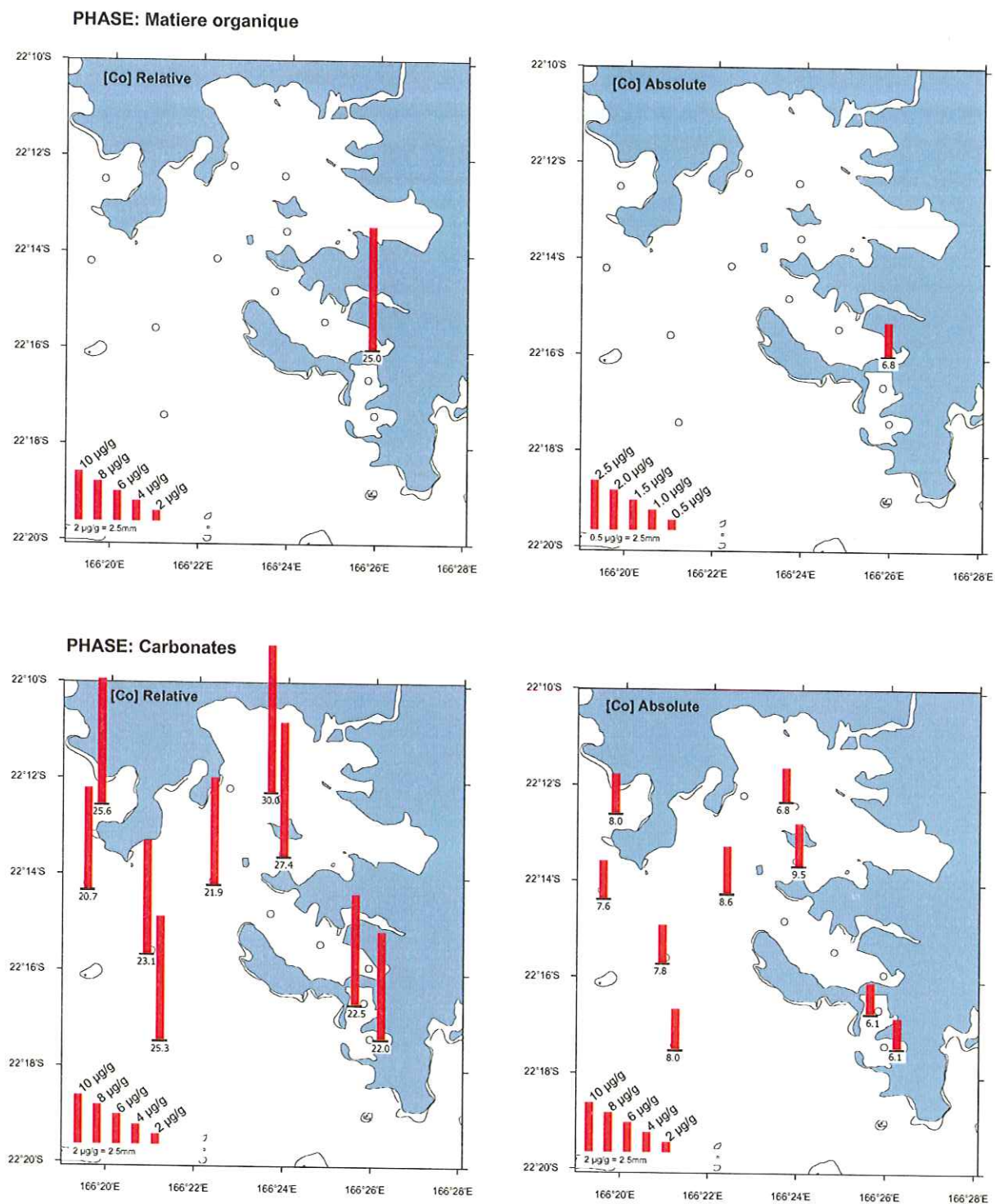
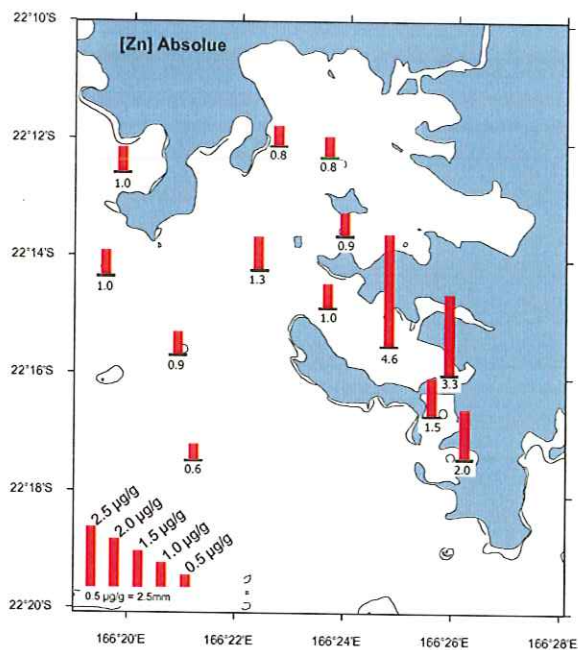
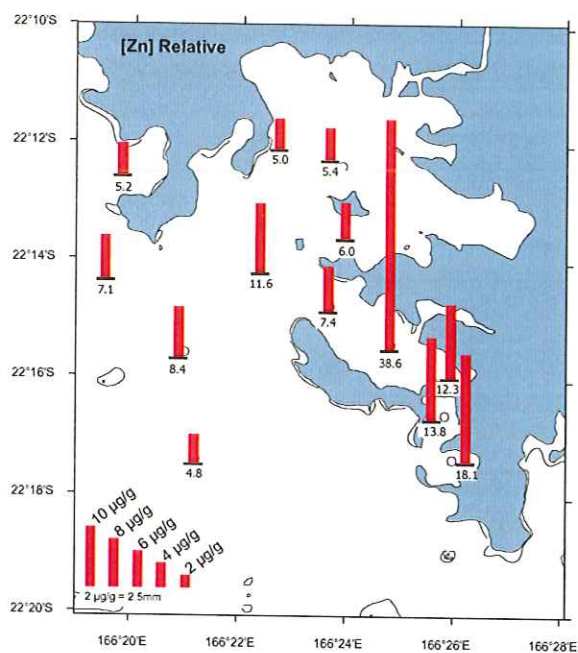


Figure 15: Comparaison des concentrations en cobalt dans les phases organique (haut) et carbonatée (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

PHASE: Matière organique



PHASE: Carbonates

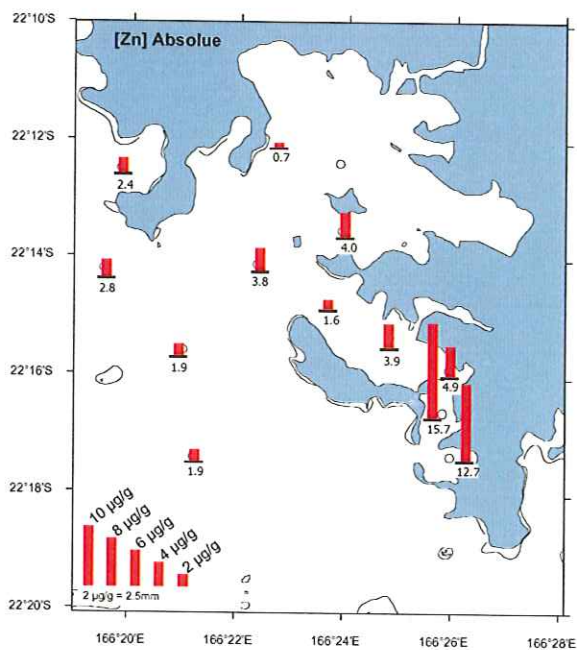
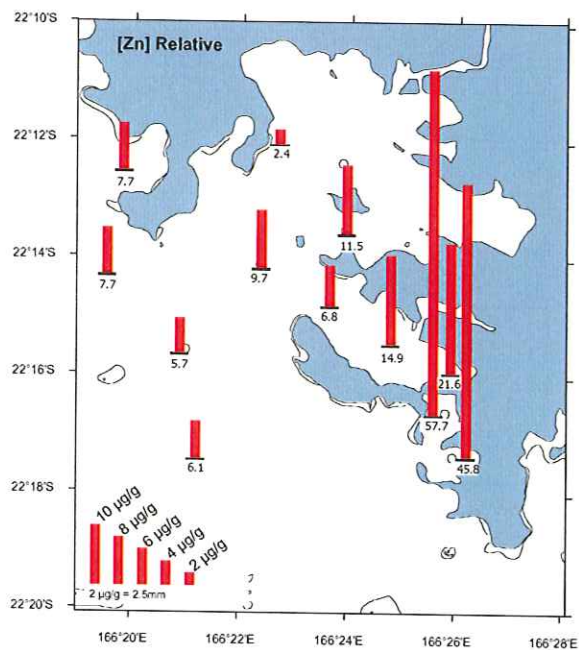


Figure 16: Comparaison des concentrations en zinc dans les phases organique (haut) et carbonatée (bas) de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine (< 40 µm) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

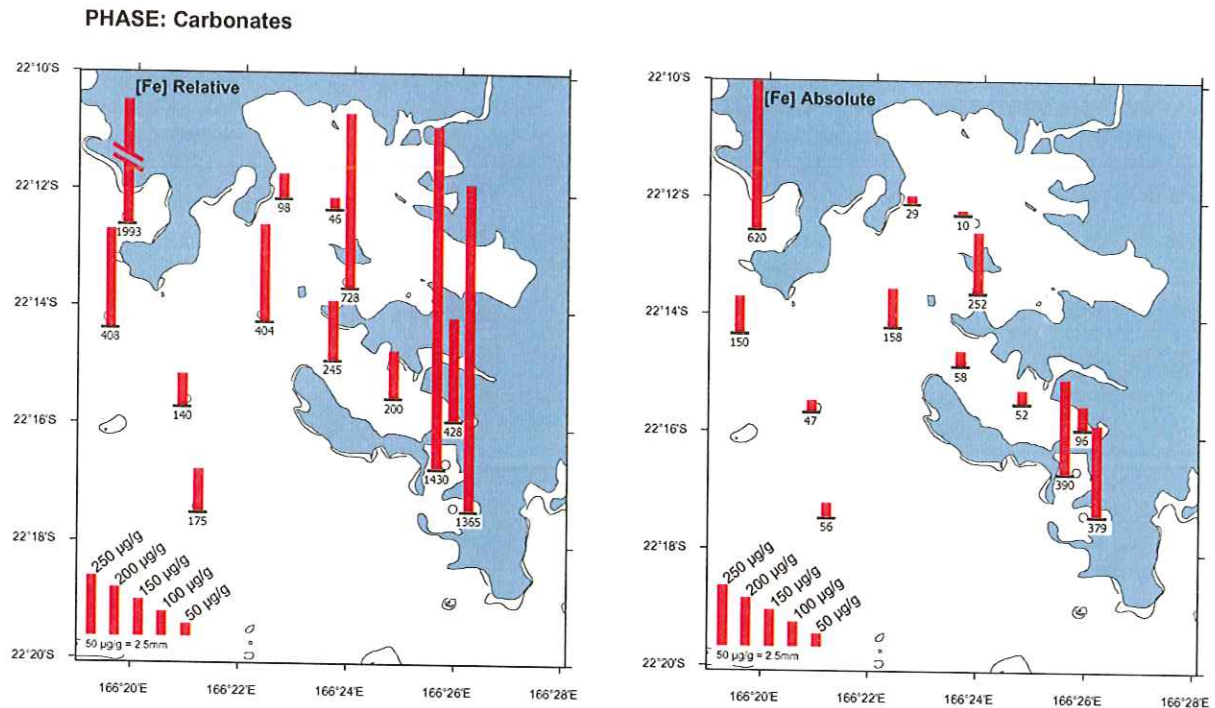


Figure 17: Comparaison des concentrations en fer dans les phases carbonatée de l'extraction séquentielle. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids de la seule phase (concentration relative, à gauche) et par rapport au poids de l'ensemble de la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) de l'échantillon de sédiment (concentration absolue, à droite).

Importance relative des phases

La comparaison des concentrations relatives des 4 phases sur chaque station permet de mieux évaluer le comportement des métaux.

Nickel, fer et chrome

Les phases résiduelles et oxydes, dans lesquelles les métaux sont très difficilement mobilisables, renferment cumulativement plus de 90 % du nickel du fer et du chrome quelque soit la station considérée (Figures 18 à 20). La fraction organique, logiquement la plus accessible pour les organismes ou micro-organismes hétérotrophes ne contient jamais plus de 2% du nickel et quelques % du chrome présents dans les sédiments. Comparée à la phase organique, la phase carbonatée contient toujours un peu plus de nickel quelle que soit la station considérée. Par contre pour le chrome on observe une diminution du chrome présent dans la fraction organique entre les stations sous influence terrigène (D02, D12, D22, D36, D50) et les autres stations cette diminution étant à peu près également contrebalancée par une augmentation des concentrations en chrome dans la fraction carbonatée.

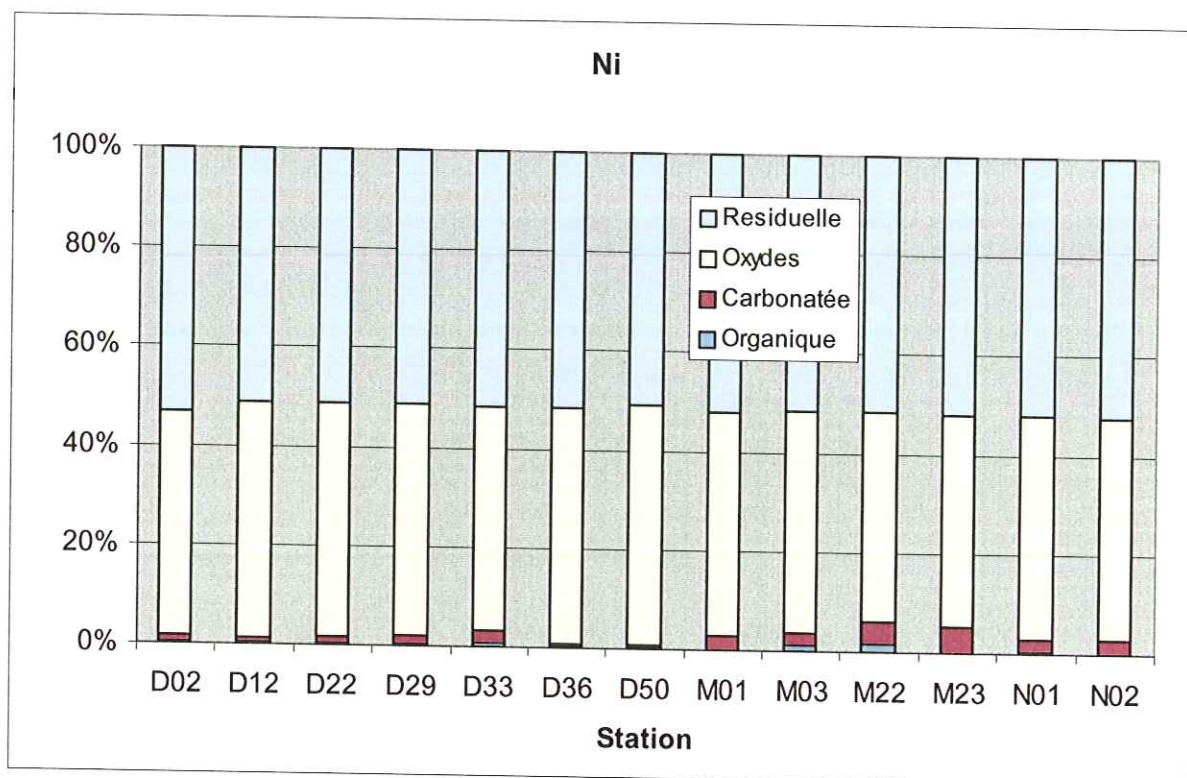


Figure 18 : Concentrations relatives en nickel dans les 4 phases de l'extraction séquentielle pour les stations de la Baie de Dumbéa et la Grande Rade (indiquées par la lettre D) les stations de lagon (lettre M) et les de l'Orphelinat et de la Moselle (N01 et N02).

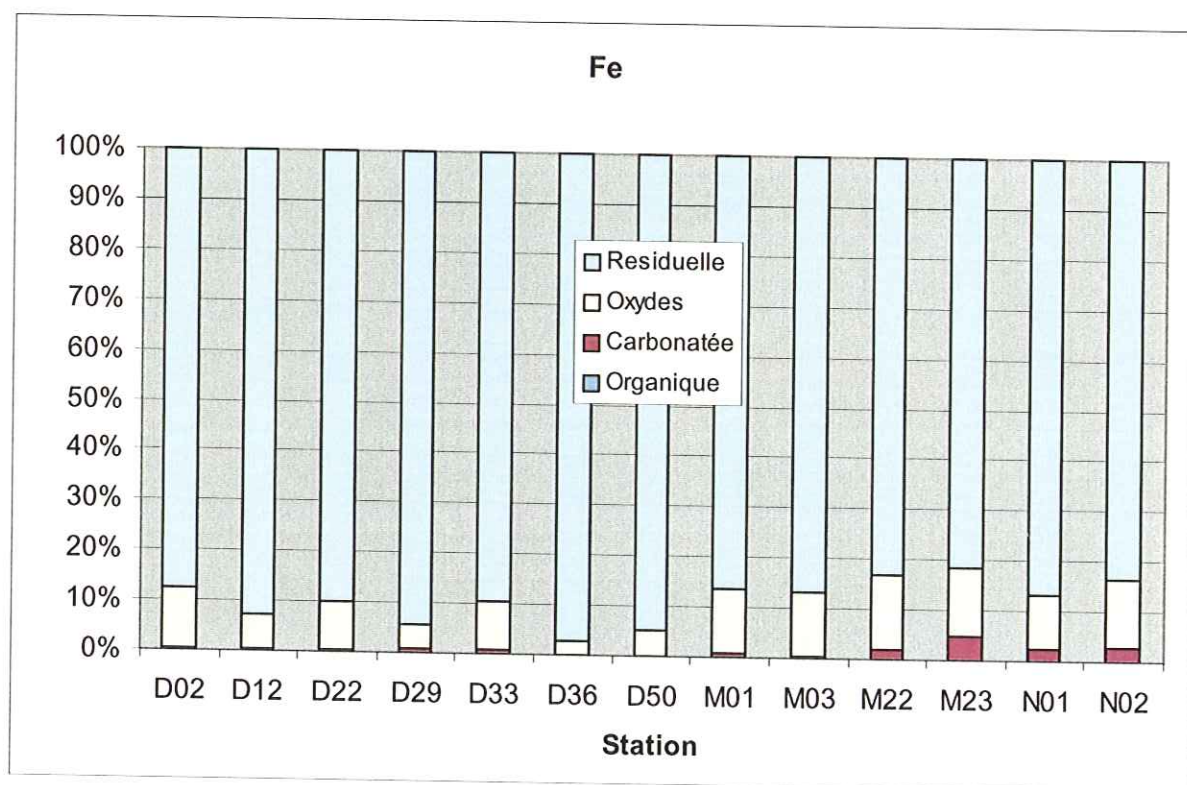


Figure 19 : Concentrations relatives en fer dans les 4 phases de l'extraction séquentielle pour les stations de la Baie de Dumbéa et la Grande Rade (indiquées par la lettre D) les stations de lagon (lettre M) et les de l'Orphelinat et de la Moselle (N01 et N02).

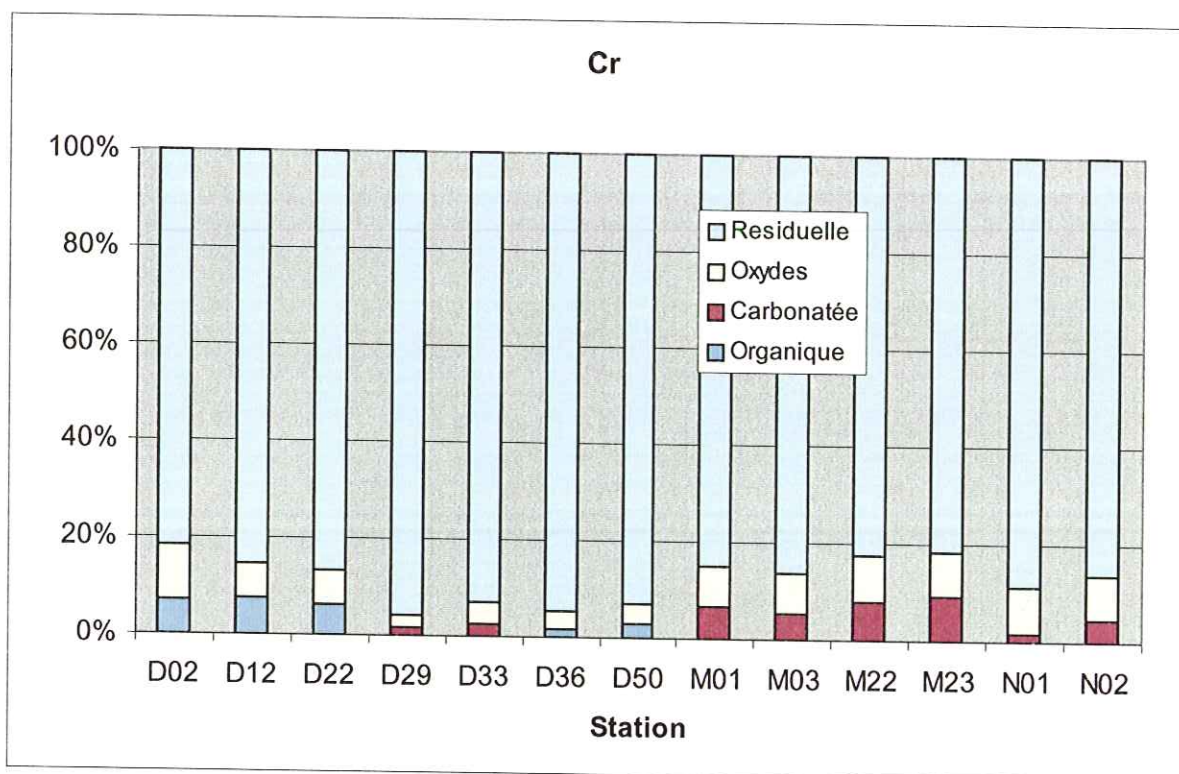


Figure 20 : Concentrations relatives en chrome dans les 4 phases de l'extraction séquentielle pour les stations de la Baie de Dumbéa et la Grande Rade (indiquées par la lettre D) les stations de lagon (lettre M) et les de l'Orphelinat et de la Moselle (N01 et N02).

Cobalt

La répartition du cobalt dans les différentes phases est assez hétérogène, les phases résiduelles et oxydes en contenant entre 50 et 100 % (Figure 21). Le cobalt associé à la fraction organique, logiquement la plus accessible pour les organismes ou micro-organismes hétérotrophes, représente 10 % du cobalt sédimentaire dans le fond de la Grande Rade mais est indétectable partout ailleurs. Comme pour le chrome on observe une augmentation de l'importance relative de la fraction carbonatée dans les stations les moins soumises à des apports en matériel d'origine terrigène (alluvions ou minéral) ces carbonates pouvant contenir jusqu'à 50 % du cobalt sédimentaire. Le cobalt et le chrome sont en effet connus comme pouvant être intégrés dans la matrice calcaire lors de la biocalcification.

Manganèse

La répartition du manganèse dans les différentes phases (Figure 22) est remarquablement homogène quel que soit la nature du sédiment. Les contributions relatives sont respectivement de 40 à 50 % pour la fraction résiduelle, de 10 à 20 % pour les oxydes, de 25 à 45 % pour les carbonates et de 5 à 10 % pour la fraction organique. La fraction potentiellement biodisponible estimée sur la base du cumul des phases organique et carbonatée se situe donc entre 30 et 50 % ce qui, en terme qualitatif tout au moins, est largement supérieur à tous les autres métaux.

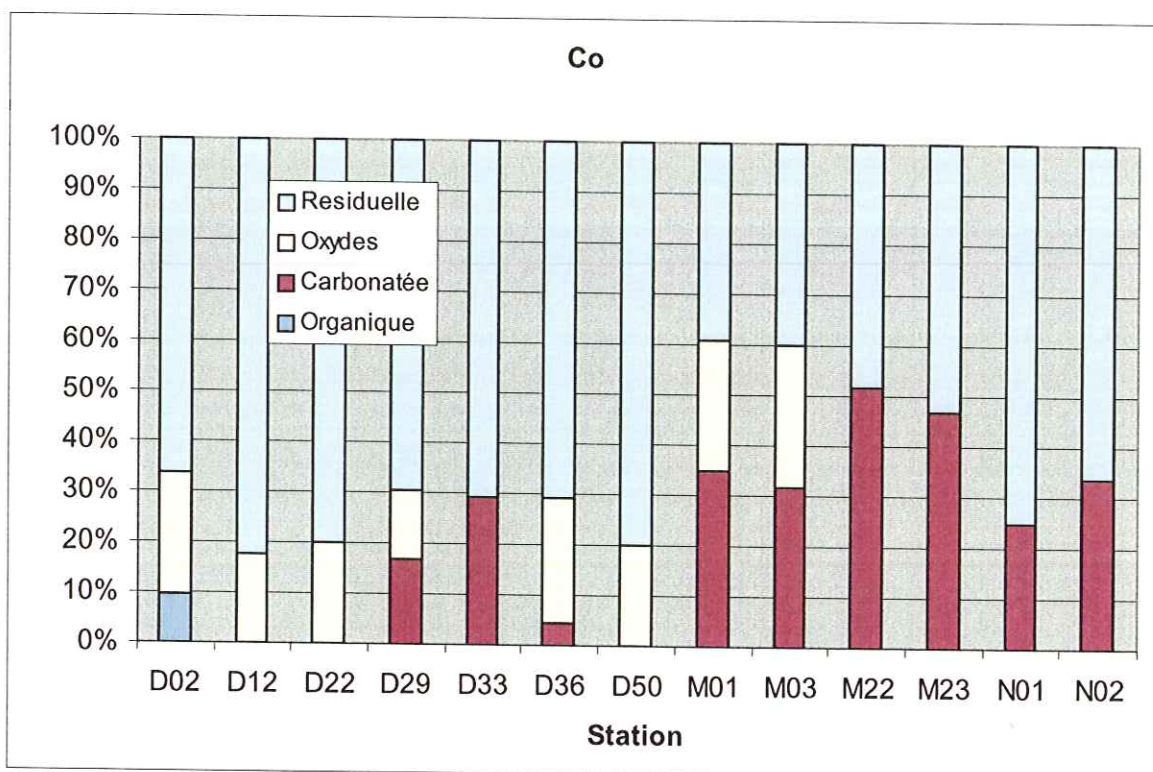


Figure 21 : Concentrations relatives en cobalt dans les 4 phases de l'extraction séquentielle pour les stations de la Baie de Dumbéa et la Grande Rade (indiquées par la lettre D) les stations de lagon (lettre M) et les de l'Orphelinat et de la Moselle (N01 et N02).

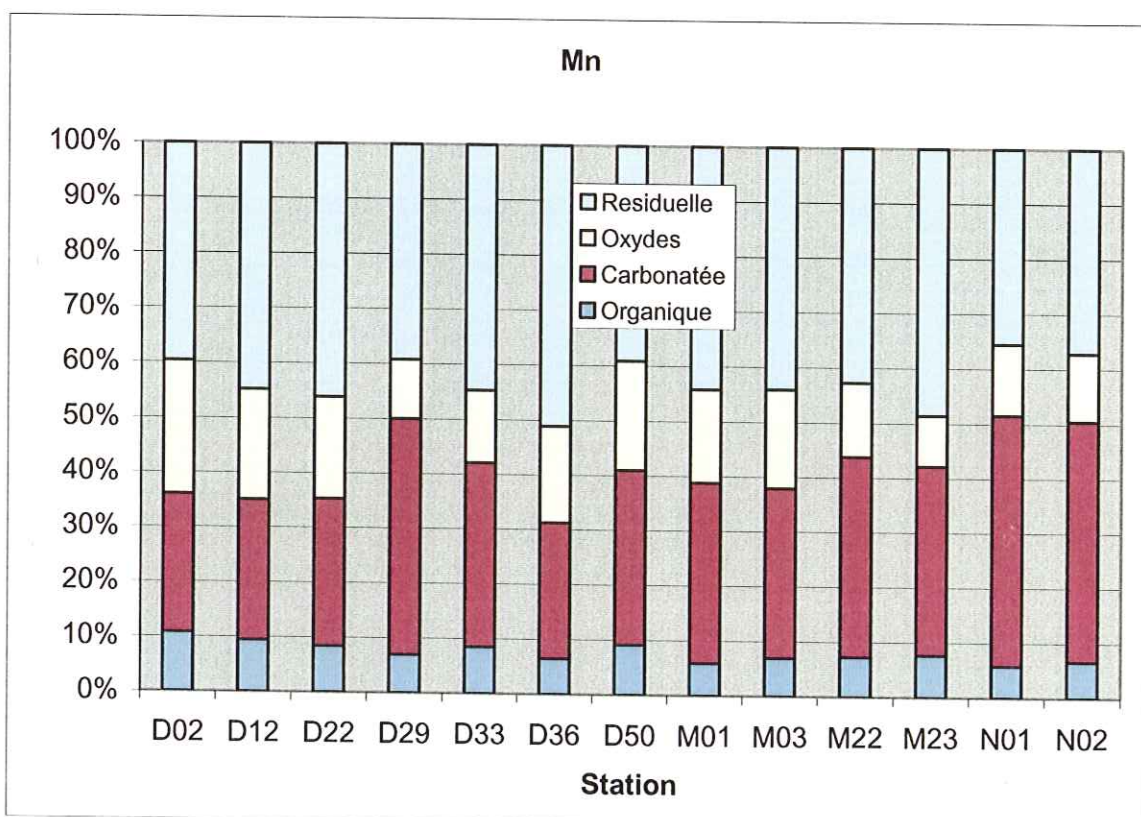


Figure 22 : Concentrations relatives en manganèse dans les 4 phases de l'extraction séquentielle pour les stations de la Baie de Dumbéa et la Grande Rade (indiquées par la lettre D) les stations de lagon (lettre M) et les de l'Orphelinat et de la Moselle (N01 et N02).

Zinc

La répartition du zinc dans les différentes phases (Figure 23) montre que dans les sédiments du fond de la baie de Dumbéa (D36 et D50) le zinc provient à 90 % de la phase résiduelle, les 10% restant provenant essentiellement des oxydes alors que la fraction biodisponible peut être considérée comme nulle. A l'opposé, dans les stations de la baie de la Moselle et de la baie de l'Orphelinat, la fraction résiduelle ne contribue plus que pour un tiers du zinc sédimentaire alors que les oxydes en contiennent 40 %. Dans la Grande Rade la contribution relative des carbonates est faible les oxydes renfermant également 40 % du zinc et la phase résiduelle 55 %.

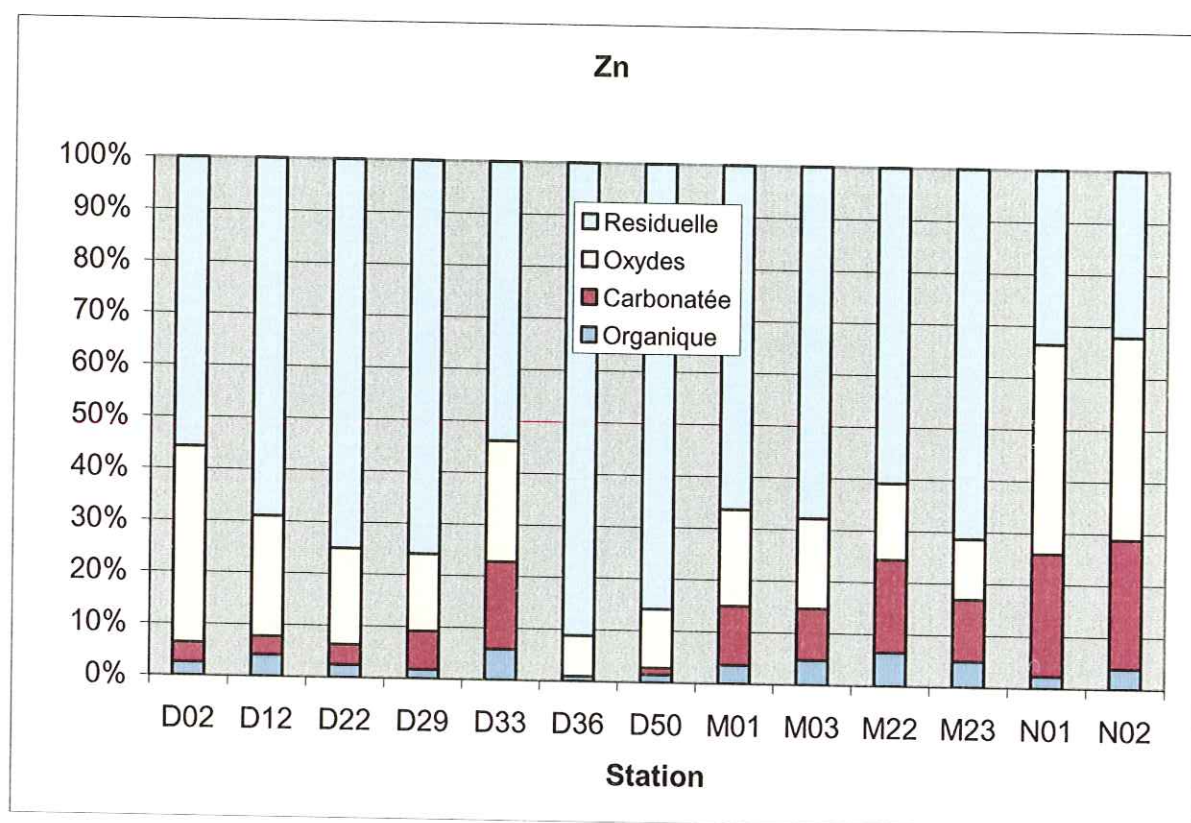


Figure 23 : Concentrations relatives en zinc dans les 4 phases de l'extraction séquentielle pour les stations de la Baie de Dumbéa et la Grande Rade (indiquées par la lettre D) les tations de lagon (lettre M) et la Baie de Sainte Marie (lettre N).

Bioaccumulation des métaux dans les tissus

Des travaux sont conduits depuis quelques années à l'IRD Nouméa avec pour objectif de déterminer comment certains organismes qui vivent dans le lagon peuvent concentrer les métaux dans leurs tissus mous et s'il est alors possible d'utiliser ces organismes comme des outils biologiques de surveillance de l'environnement (bio-indicateurs). La validation scientifique indispensable de tels outils de bio-surveillance passe par une première étape d'identification des espèces cibles qui constituent de bon candidats à la bio-accumulation des métaux. Cette première étape a fait l'objet d'une thèse de doctorat soutenue par la Province Sud de Nouvelle-Calédonie et qui vient d'être présentée (Breau 2003). D'autres étapes

doivent être franchies avant de disposer de bio-indicateurs fiables en particulier pour définir les cinétiques de contamination et d'élimination. Ce complément d'étude sur les mécanismes de la bioaccumulation des métaux dans les organismes benthiques lagunaires permettant de définir des outils et des protocoles de bio-surveillance basés sur des organismes sentinelles est actuellement financée par le groupe industriel Goro-Nickel sur la base d'un contrat de consultance incluant une bourse de thèse sur financement CIFRE.

Il est donc encore trop tôt pour proposer l'utilisation d'organismes benthiques comme sentinelles de la contamination métallique dans le lagon de Nouvelle-Calédonie et c'est donc seulement à titre indicatif que quelques résultats simples sont présentés ci-dessous. Ces résultats déjà obtenus présentent un intérêt en tant qu'outil additionnel de diagnostic de l'état de l'environnement.

Méthodologie

Divers organismes benthiques représentatifs des grands groupes biologiques et possédant des stratégies trophiques variées (filtreurs, mangeurs de dépôt de surface, suspensivores et autotrophes tels que mollusques bivalves, holothuries, coraux mous, macroalgues etc.) ont été sélectionnés, échantillonnés et traités. Les concentrations en métaux (Ni, Co, Cu, Mn, Al, Zn, Fe, Cr) dans l'organisme entier ont ensuite été déterminées après minéralisation acide hyperbare puis analyse en ICP-OES (Inductively coupled plasma – optical spectrometry) (Magand, 2000).

Résultats

La Grisette Gafrarium tumidum

Les concentrations en métaux dans les tissus d'une des espèces retenues comme espèces cibles, le bivalve filtreur *Gafrarium tumidum* (grisette) sont présentées pour quatre sites qui sont : le banc de l'estuaire de la Dumbéa, la Grande Rade (Anse Undu), La baie de Boulari et le site de référence non perturbé de la baie de Ouano (Figure 24).

Pour l'aluminium, le cobalt et le chrome, les concentrations sont faibles et les différences inter-sites sont peu marquées. Pour le cuivre, le manganèse, le nickel et le zinc on observe des concentrations croissantes et surtout le fait que les concentrations dans les tissus de cet organisme bioaccumulateur sont toujours supérieurs dans la Grande Rade. Même si les niveaux de concentrations restent modérés cette approche met donc clairement en évidence une contamination par les métaux du site qui concerne autant les métaux d'origine terrigène (Mn, Ni) qui, en l'absence de rivière, peuvent être associés à l'exploitation du site de Doniambo, que les métaux d'origine urbaine (Zn, Cu) qui proviennent des eaux usées et de ruissellement de l'agglomération de Nouméa. Il semble donc que ce type d'organisme sentinelle puisse à l'avenir représenter un bon compromis pour assurer une surveillance de l'environnement en ce qui concerne les contaminations métalliques.

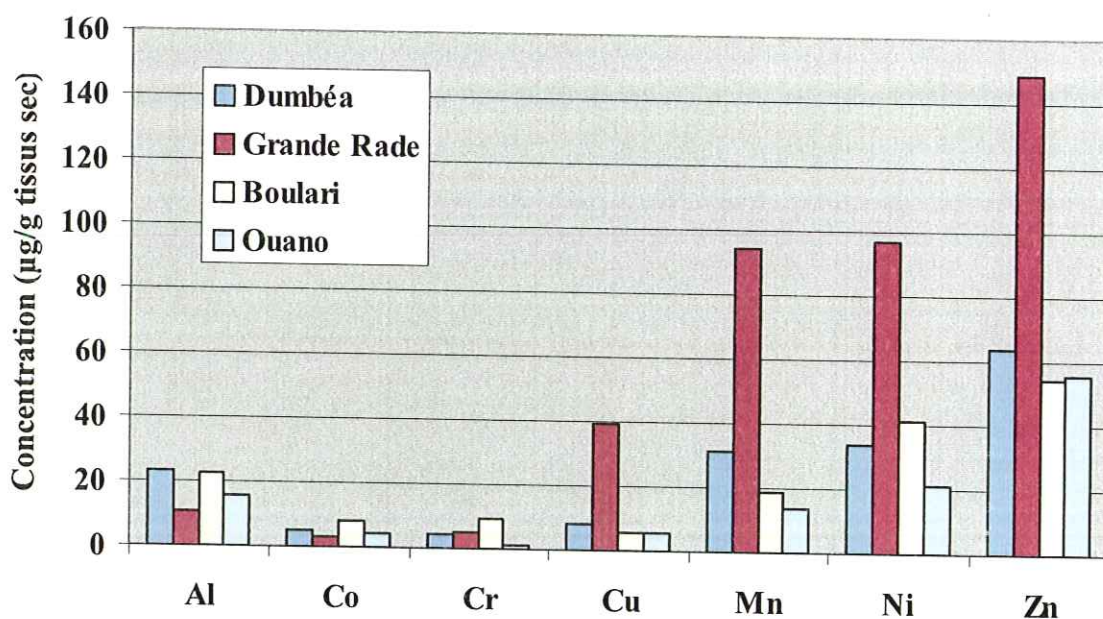


Figure 24: Concentrations en différents métaux ($\mu\text{g/g}$ de poids sec de tissu mou) chez la grisetle (*Gafrarium tumidum*).

L'huître Isognomon isognomon

Les concentrations en métaux mesurés dans une autre espèce cible retenue, l'huître *Isognomon isognomon*, sont présentés pour cinq sites qui sont : la baie de Dumbéa, la Grande Rade, la baie de Sainte Marie, la baie de Boulari et le site de référence non perturbé de la baie Maa (Figure 25).

Pour tous les métaux autres que le zinc l'huître présente des différences de concentrations inter-sites peu marquées pour le Co et le Mn. Dans les autres cas, les sites où les concentrations sont les plus fortes sont : soit la baie de Boulari (Al, Cr, Mn, Ni = métaux terrigènes), soit la baie de Sainte Marie (Cu = métal anthropique). Le cas est tout à fait différent pour le zinc avec des concentrations qui atteignent des valeurs allant jusqu'à $9927 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans la Grande Rade. Les fortes différences de comportement vis à vis des métaux entre les deux espèces (grisetle et huître) correspondent sans aucun doute à la différence entre les sources trophiques à partir desquelles chaque espèce se nourrit. En effet la grisetle vit enfouie dans le sédiment et s'alimente par son siphon en aspirant les particules qui viennent se déposer à l'interface eau-sédiment alors que l'huître, qui est également un filtreur actif, mais vivant fixée dans les branches coralliennes au dessus du sédiment retient les particules en suspension dans l'eau.

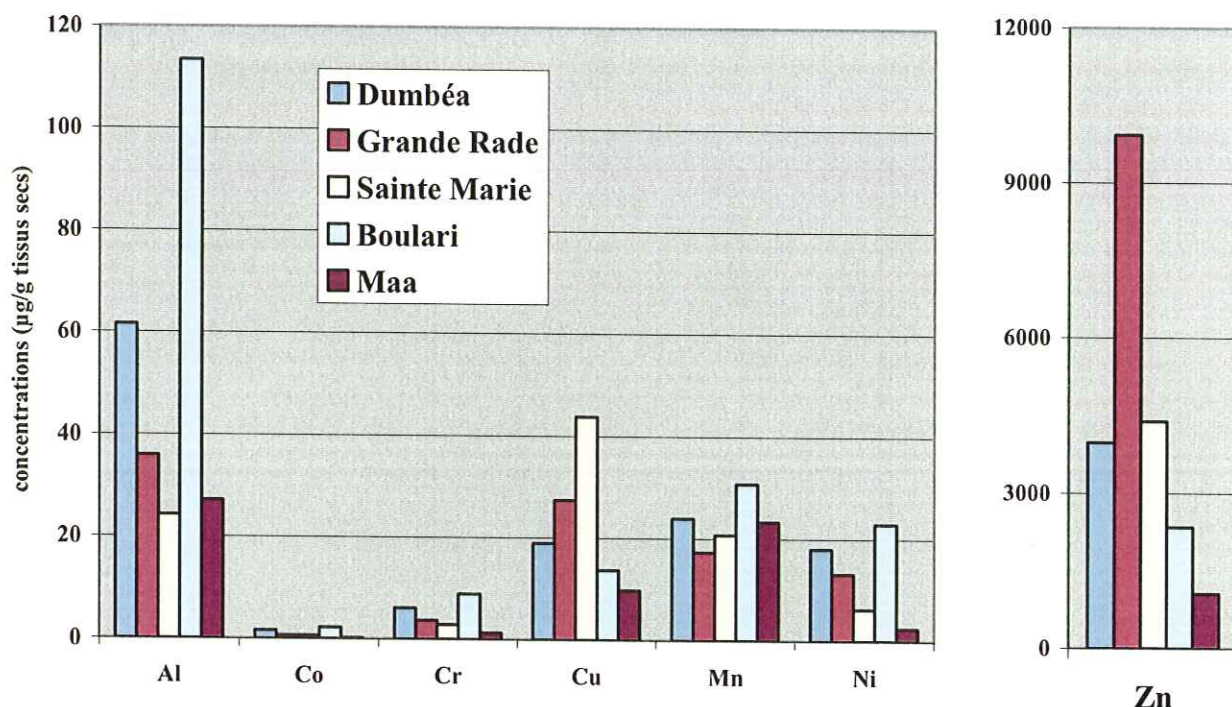


Figure 25: Concentrations en différents métaux ($\mu\text{g/g}$ de poids sec de tissu mou) chez l'huître (*Isognomon isognomon*).

Faute de données sur cette espèce ou une espèce similaire les résultats obtenus peuvent, à titre indicatif, être comparés à des résultats issus du Réseau National d'Observation (RNO) piloté par l'Ifremer en ce qui concerne les concentrations mesurées dans les moules et les huîtres. Pour le nickel, le bruit de fond au sein du RNO est inférieur à $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ et la valeur maximum est de $2,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les huîtres alors que le bruit de fond est inférieur à $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ et la valeur maximum est de $6 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les moules. On voit donc que les concentrations atteintes dans les tissus d'*Isognomon* sont supérieures à celles atteintes dans les organismes utilisés dans le cadre du RNO ce qui en fait donc un bon candidat à la biosurveillance. Pour le zinc, le bruit de fond est de $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ et la valeur maximum est de $6000 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les huîtres alors que le bruit de fond est de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ et la valeur maximum est de $300 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les moules. On voit que les huîtres tropicales étudiées ont, comme l'huître commune, une affinité forte pour le zinc qu'elles accumulent préférentiellement pour des raisons métaboliques les valeurs mesurées autour de Nouméa étant même supérieures aux valeurs maximales enregistrées en métropole.

Evolution temporelle à long terme dans les sédiments

Les sédiments ayant l'extraordinaire capacité d'enregistrer un certain nombre d'informations sur les caractéristiques de l'environnement il est possible, lorsque l'on a la chance de disposer de zones favorables à une sédimentation régulière et soutenue, de les utiliser en tant qu'archives historiques. Une carotte sédimentaire ayant été prélevée en même temps que la banque sédimentaire était constituée (1997) nous avons extrait quelques résultats en terme de distribution verticale des métaux qui permettent de déterminer grossièrement si une évolution du rythme de dépôt des métaux dans les sédiments peut être mise en évidence.

Méthodologie

Le carottage de large diamètre a été pratiqué en plongée à la station D36 au fond de la baie de Dumbéa, la carotte remontée à bord a été immédiatement découpée en tranches centimétriques préparées pour stockage avant traitement et analyse. Le détail du traitement est présenté dans un rapport qui peut être retiré à la bibliothèque de l'IRD (Breau, 1998).

Résultats

Seuls les résultats de distribution de 4 métaux dans la phase résiduelle sont présentés (Figure 26). Les concentrations sont exprimées en μg de métal par g de la fraction fine ($< 40 \mu\text{m}$) du sédiment mais on prêterait plus attention aux tendances évolutives qu'aux valeurs absolues. Les résultats en ce qui concerne la distribution du chrome montrent un profil relativement homogène avec des concentrations oscillant entre 1500 et $1800 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les choses sont assez radicalement différentes pour le nickel puisque l'on enregistre une élévation des concentrations entre le niveau $60\text{-}30 \text{ cm}$ avec des concentrations de l'ordre de $1500 \mu\text{g.g}^{-1}$ et le niveau $15\text{-}0 \text{ cm}$ avec des concentrations tout juste inférieures à $2500 \mu\text{g.g}^{-1}$. Une tendance similaire est observée pour le cobalt et surtout pour le zinc qui augmentent respectivement et pour les mêmes tranches sédimentaires de 48 à $70 \mu\text{g.g}^{-1}$ et de 60 à $85 \mu\text{g.g}^{-1}$.

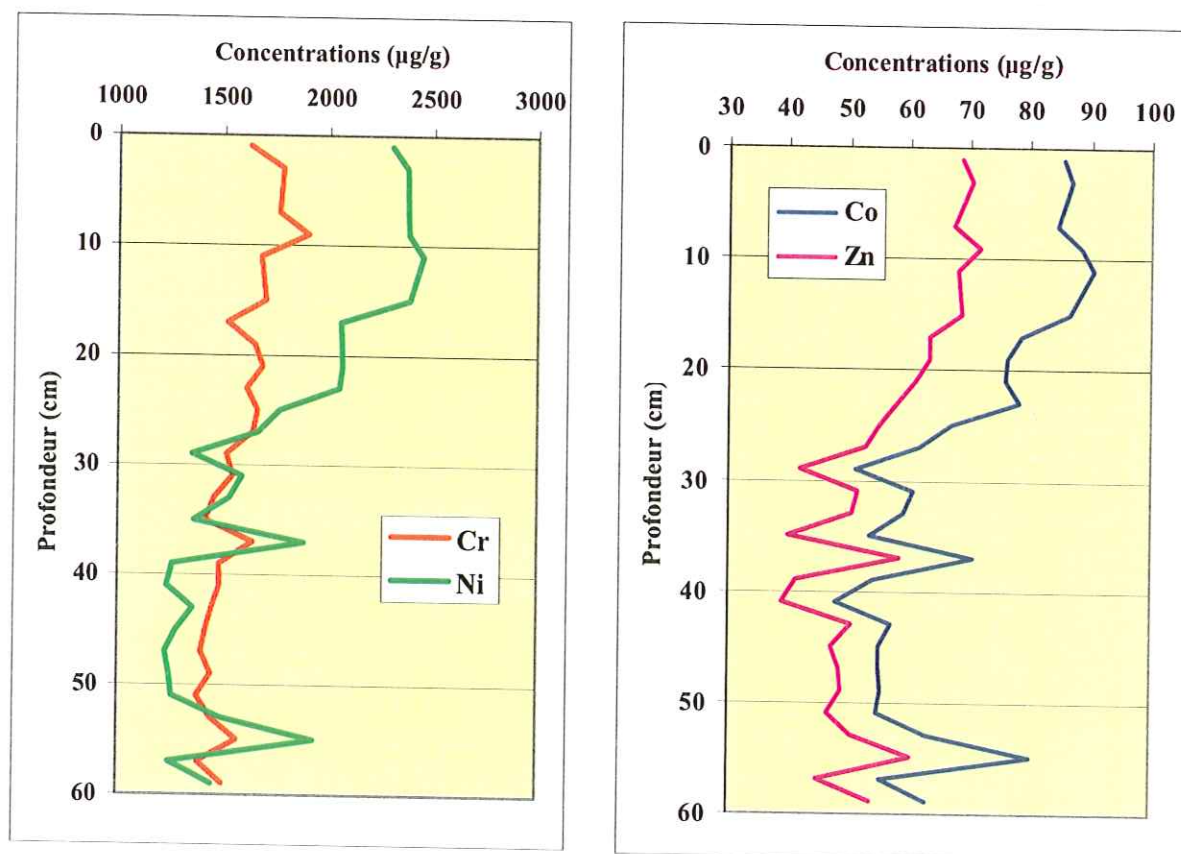


Figure 25: Evolution des concentrations en chrome et nickel (gauche) et en cobalt et zinc (droite) présents dans la phase résiduelle dans une carotte sédimentaire prélevée devant l'estuaire de la rivière Dumbéa. Les concentrations sont rapportées à la seule fraction fine du sédiment ($< 40 \mu\text{m}$).

Les augmentations de concentrations correspondent en fait à une augmentation des concentrations relatives et donc de la richesse en métal de la phase résiduelle. Il n'y a pas plus de sédiment déposé mais ce sédiment est plus riche en métal. D'autre part les calculs de taux de sédimentation faites à partir de la mesure du plomb-210 (Fernandez, Données non publiées) permettent de calculer un taux de sédimentation d'environ 0,3 cm par an. Cette évaluation est conforme à d'autres études conduites en baie de Dumbéa (Ambastian et al., 1997) et dans la baie de sainte Marie (Fernandez et al., 2002). Ceci signifie que la couche des 30 premiers centimètres correspondrait à une période écoulée de 100 ans. Il est important de rappeler la bioturbation, qui peut être extrêmement active dans ce type de sédiment, peu profondément modifier ce calcul simpliste mais il reste qu'une augmentation récente des apports en métaux est bien enregistrée dans le sédiment. Malheureusement ce type d'approche ne peut être appliqué au voisinage de la Grande rade du fait des draguages qui sont régulièrement pratiqués dans le chenal de navigation, la stratification chronologique régulière des sédiments n'étant alors plus assurée. L'analyse des archives sédimentaires dans d'autres sites du lagon (Fernandez et al., 2002) a montré que les activités d'exploitation et même d'exploration minières pouvaient avoir un impact à large échelle sur le taux de dépôt des métaux dans les sédiments.

Conclusions

Métaux dissous et particuliers

On dispose de très peu d'information en ce qui concerne les concentrations en métaux dissous et particuliers dans des environnements comparables à celui du lagon de Nouvelle-Calédonie et ce manque d'information général en ce qui concerne les environnements récifo-lagonaire constitue bien évidemment un problème majeur lorsqu'il s'agit d'évaluer l'état de stress du système ou de légiférer en termes de normes environnementales et donc de normes de rejet. La proximité géographique nous a conduit à comparer les données mesurées dans le lagon de Nouvelle-Calédonie avec les valeurs seuils fournies par l'Australian and New Zealand Environment and Conservation Council (ANZECC) et l'Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand (ARMCANZ) en ce qui concerne les normes de qualité pour les eaux douces et les eaux marines (ANZECC/ARMCANZ, 2000 ; <http://www.deh.gov.au/water/quality/nwqms/index.html#quality>). La validité de ce système de norme pour le lagon de Nouvelle-Calédonie reste discutable mais il est important de souligner que ces deux organismes sont également en train d'établir un plan d'action baptisé « Reef Water Quality Protection Plan » spécifiquement dédié aux écosystèmes récifaux-lagonaires (<http://www.deh.gov.au/coasts/pollution/reef/index.html>). La comparaison des normes avec les concentrations maximales en métaux dissous mesurées (Tableau 1) montre que la qualité des eaux au voisinage de Nouméa est toujours supérieure aux niveaux considérés comme caractéristiques des systèmes légèrement à modérément altérés et, à l'exception du cobalt, toujours supérieure au seuil maximum défini pour la protection de 99 % des espèces.

Tableau 1 : Comparaison entre les valeurs maximales mesurées et les valeurs seuil définies pour les eaux de mer et pour une protection de 99, 95, 90 et 80 % des espèces.

	Valeur maximum mesurée ($\mu\text{g l}^{-1}$)		Valeurs seuil pour les eaux de mer ($\mu\text{g l}^{-1}$)			
	Dissous	Dissous + Particulaire	Niveau de protection (exprimé en % d'espèces)			
			99%	95%	90%	80%
Cobalt	0,02	0,253	0,005	1	14	150
Cuivre	0,27	0,29	0,3	1,3	3	8
Plomb	0,056	-	2,2	4,4	6,6	12
Nickel	3,11	8,22	7	70	200	560
Zinc	2,42	-	7	15	23	43

Au delà de ce constat quantitatif plutôt rassurant il faut tout de même noter qu'à l'exception notable du fer dissous toutes les teneurs en métaux dissous et particuliers mettent en évidence le fait que la zone urbaine de Nouméa constitue une source d'apports métalliques non négligeable et qui mérite donc d'être surveillée par des moyens adaptés.

Métaux dans les sédiments

Les résultats obtenus sur la distribution des métaux dans les sédiments permettent de bien identifier les principales sources d'apports en métaux ainsi que l'extension de ces apports. La combinaison métal + phase d'extraction permet d'identifier de façon encore plus précise les différentes sources de contamination impliquées.

C'est ainsi que le nickel dans la fraction résiduelle est le traceur par excellence des apports terrigènes qu'ils soient d'origine naturelle ou issus des activités humaines. Ce traceur montre que dans la baie de Dumbéa les deux principales sources terrigènes identifiées sont l'estuaire de la Dumbéa et le site métallurgique de Doniambo les deux ayant un impact d'amplitude similaire. En terme d'extension les concentrations dans la Grande rade diminuent rapidement vers l'entrée pour arriver à des niveaux de concentrations typiquement lagunaires devant la baie de Dumbéa. On peut donc raisonnablement en conclure que l'impact environnemental est à ce jour modéré et localisé.

Le zinc dans la phase organique apparaît en revanche comme un excellent traceur d'apports industriels et d'apports de type urbains – résidentiels le zinc étant en outre l'un des métaux les plus bio-accumulé par les organismes.

L'approche historique montre en outre que le taux de dépôt dans les sédiments peut évoluer de façon assez marquée sous l'effet des activités humaines.

Bioaccumulation des métaux dans les tissus

Bien qu'encore très incomplets les résultats obtenus sur le transfert des métaux dans les organismes montre que les contaminations péri-urbaines ont un effet marqué sur les

l'incorporation des métaux dans certains organismes qui n'ont pas la faculté métabolique de les réguler. On notera également que le nickel et surtout le zinc, qui ont tous deux été identifiés comme des traceurs majeurs de sources de perturbation, sont très nettement identifiés comme des métaux pouvant être biologiquement amplifiés par certains organismes du lagon.

Recommandations

En terme de métaux dans les sédiments

- L'étude conduite fournit une image de l'état actuel de l'environnement dont la validité est de plusieurs années. En effet les travaux conduits sur les taux d'accumulation de sédiment (Ambatsian et al 1997, Fernandez et al., 2002) font état de valeurs de l'ordre de 0,3 mm par an pour des baies comme celles de Dumbéa ou de Sainte Marie ce qui signifie qu'un prélèvement à la benne sur lequel on échantillonne la couche supérieure de 5 cm d'épaisseur correspond à l'information accumulée sur une période de 17 années. On peut donc envisager de réitérer ce genre d'opération avec une fréquence comprise entre 10 et 15 ans. Les sédiments étudiés ici ayant été prélevés en 1997 une opération similaire pourrait donc être envisagée entre 2007 et 2012.
- Le protocole analytique utilisé ici permet d'obtenir des signatures précises quant à l'origine des métaux. Toutefois, en ce qui concerne l'évaluation de la fraction biodisponible il est de notre devoir de signaler qu'une méthode récente optimisée en 3 étapes (Rauret et al., 1999) semble émerger depuis peu comme la méthode de référence d'autant qu'elle est justement associée depuis 2001 à la fabrication d'un matériel certifié permettant de calibrer le protocole opératoire (BCR-701, Community Bureau of Reference, Communauté Européenne).

En terme de métaux dissous et particuliers

- Les résultats présentés dans ce rapport permettent enfin de disposer de données valides issues de méthodologies adaptées à l'environnement marin pour la zone péri-urbaine de Nouméa. Les concentrations observées sont modérées mais une contamination urbaine et industrielle est clairement identifiable au voisinage de la ville, ce qui mérite donc une surveillance vigilante.
- Nous ne disposons pas actuellement d'évaluation sérieuse de la variabilité temporelle des concentrations en métaux qui, compte tenu des résultats obtenus pour les autres caractéristiques physico-chimiques des eaux, a de très fortes chances d'être importante. Une acquisition de données plus soutenue sur un réseau limité de 4 stations (les mêmes que celles proposées dans le chapitre II *Caractéristiques physico-chimiques des eaux*) avec un pas d'échantillonnage d'1 mois pourrait permettre de disposer d'informations de base sur ce point.
- En terme de choix de métaux on peut envisager, en limitant au maximum, de privilégier la mesure du nickel et du zinc pour les mêmes raisons que celles exposées précédemment.
- A plus long terme il faut signaler l'émergence d'un produit nouveau connu sous le nom de Diffusive Gradients in Thin films (DGT Research, Lancaster, UK) (Zhang and Davison, 2000, 2001). Ces DGT sont des cartouches de résine prêtes à l'emploi qui ont la capacité de retenir les métaux dissous (inorganiques libres et organiques labiles) ayant le plus fort potentiel de biodisponibilité. Bien que cette technique soit encore en développement des travaux sont en cours à l'IRD pour en tester la validité et ils

pourraient à terme utilement remplacer les techniques très lourdes d'analyse des métaux dissous utilisées actuellement. Ceci est d'autant plus vrai que les DGT ont la capacité d'accumuler les métaux de façon linéaire en fonction du temps ce qui permettra avec des déploiements de l'ordre de 1 à 2 semaines de disposer d'information intégrées dans le temps et donc affranchies du biais considérable de la variabilité à courte échelle de temps.

En terme de biosurveillance

- Dans ce domaine l'état des connaissances est encore trop embryonnaire pour proposer des recommandations concrètes mais il est en revanche souhaitable qu'un effort de recherche appliquée soit consenti pour arriver à disposer d'indicateurs précoces de perturbation, les indicateurs biologiques étant bien évidemment tout désignés pour remplir ce rôle. Là encore ces outils de biosurveillance doivent permettre de simplifier les procédures analytiques puisque les organismes accumulent naturellement les métaux (plus de problème de limite de détection) et intègrent l'information dans le temps (plus de problème de variabilité à courte échelle de temps).

Références bibliographiques

- Ambatsian P., Fernex F., Bernat M., Parron C., Lecolle J., 1997. High metal inputs to closed seas: the New Caledonian lagoon. *Journal of Geochemical Exploration*, 59: 59-74.
- ANZECC/ARMCANZ, 2000. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality Volume 1, Chapter 3 – Aquatic Ecosystems, 106 p. disponible online à <http://www.deh.gov.au/water/quality/nwqms/index.html#quality>
- Breau L., 1998. Extractions séquentielles et analyses des métaux dans une carotte de sédiments lagunaires datée : mise en évidence de l'évolution des apports terrigènes liée aux activités humaines au cours du dernier siècle. Rapport de DEA, Université de la Méditerranée, 53 p. + annexes.
- 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, 282 p. + annexes.
- Fernandez J.-M., Moreton B., Fichez R., Breau L., Magand O., Badie C., 2002. Advantages of combining ²¹⁰Pb and geochemical signature determinations in sediment record studies ; application to coral reef lagoon environments. In, *Environmental Changes and radioactive tracers*. Fernandez J.-M. & Fichez R. (editors), IRD Editions, Paris, France, p. 187-199.
- Magand O., 2000. Protocole opératoire de minéralisation d'échantillons biologiques par chauffage micro-ondes sous conditions hyperbares : méthodologie et résultats préliminaires. Notes Techniques « Sciences de la Mer, Biologie Marine », vol. 4. IRD Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 91 p. + 3 annexes.
- Millward G.E., Turner A., 1995. Trace metals in estuaries. In, Salbu B., Steinnes E. (Eds.), *Trace elements in natural waters*, CRC, Boca Raton, pp. 223-245.
- Rauret G., López-Sánchez J.F., Sahuquillo, A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the

- certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, **1**: 57-61
- Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51** : 844-851
- Zhang, H. and Davison, W., 2000. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry* 72: 4447-4457.
- Zhang, H. and Davison, W., 2001. In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure and Applied Chemistry* 73: 9-15.

ANNEXE 1

Guide méthodologique pour l'analyse des métaux dissous par
préconcentration sur résine.

Determination of Trace Metals in Marine Waters by Off-Line Preconcentration using 8-hydroxyquinoline with Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry.

B. Moreton¹

1) Centre IRD de Nouméa, B.P. A5 Nouméa, New Caledonia

Application

This method describes the procedure for determination of dissolved 'resin retained' trace metals in marine waters.

Background

The quantitative determination of trace elements, in particular, the divalent Group IV transition metals in seawater, is increasingly being carried out following separation of the metals onto an ion exchange resin, usually housed in some form of column. Direct analysis using spectrometry techniques is often prohibited due to a combination of low metal content and the presence of a strong interfering matrix. The matrix effects, when using ICP-OES and ICP-MS, typically include ionisation suppression and physical deposition on torch-ware, affecting both the stability and sensitivity of the instruments (Bloxham *et al.*, 1994; Wen *et al.*, 1999). Even when using GFAAS for direct analysis with its low detection limits, the careful application of matrix modifiers and temperature programs make the analysis a complex and time consuming process. Resins are used to simultaneously concentrate the metals of interest and eliminate a high proportion of the matrix components.

Traditionally the preconcentration has been achieved following sample collection into pre-cleaned bottles and transferral to the laboratory where the metals are concentrated and eluted into tubes for analysis. This is referred to as an off-line technique. These days a more common approach is to couple the ion exchange column to the detector in a so-called 'on-line' approach. On-line systems have several reported advantages, when compared to 'off-line' systems, that of improved sample throughput and a reduction in airborne contamination (Seubert *et al.*, 1995). However, on-line systems are suited to applications where the time period between collection and analysis is minimal. This time factor is particularly critical when speciation studies are involved as the chemical equilibrium of natural waters is readily disturbed during sample storage (Achterberg and Braungardt, 1999). In situations where samples are required to remain stored for extended period, as for those observed on oceanic cruises, immobilising the target metals onto a resin is a more appropriate option. In a recent study by Nickson *et al.* (1999) the authors eliminated this crucial time factor and maintained sample integrity by applying in-situ preconcentration onto a microcolumn (Met-Pac CC1). These columns were then returned to the laboratory and eluted on-line. At first glance this 'semi-online/offline' system seems well suited to the application of seawater analysis, but the cost of the

columns, for the most, prohibits large numbers samples being stored at any one time, and as one might expect to collect a significant number on a scientific cruise alternatives need to be sought.

The Sep-Pak/8-HQ technique described here exhibits several advantages which favour its use in the determination of metals in seawater. 8-hydroxyquinoline (8-HQ) by virtue of its preference for transition metals over the alkaline earth metals is a very suitable chelating agent for metal preconcentration. 8-HQ is frequently used in these types of studies as it has a larger workable pH range (Seubert *et al.*, 1995) than iminodiacetate, another commonly used ligand, thus avoiding the potential contamination risk inherent with the use of buffer solutions. However, 8-HQ first needs to be immobilised onto a support, traditionally silica gel has been used, but the release of trace impurities, caused by the partial dissolution of the silica has been reported (Seubert *et al.*, 1995). This problem has mainly arisen from the repeated use of the silica immobilised 8-HQ in combination with the high molarity acid concentrations (2.0M HNO₃) often used for the elution of the metals. The Sep-Pak method uses a C₁₈ support housed in a polypropylene cartridge (Sep-Pak Classic Cartridge, Water Corporation, USA).

The cartridges are designed to be disposable, thus avoiding the prolonged exposure to acid brought about by repeated usage; While a lower molarity acid solution (0.7M HNO₃) is used for the elution stage to minimise cartridge degradation.

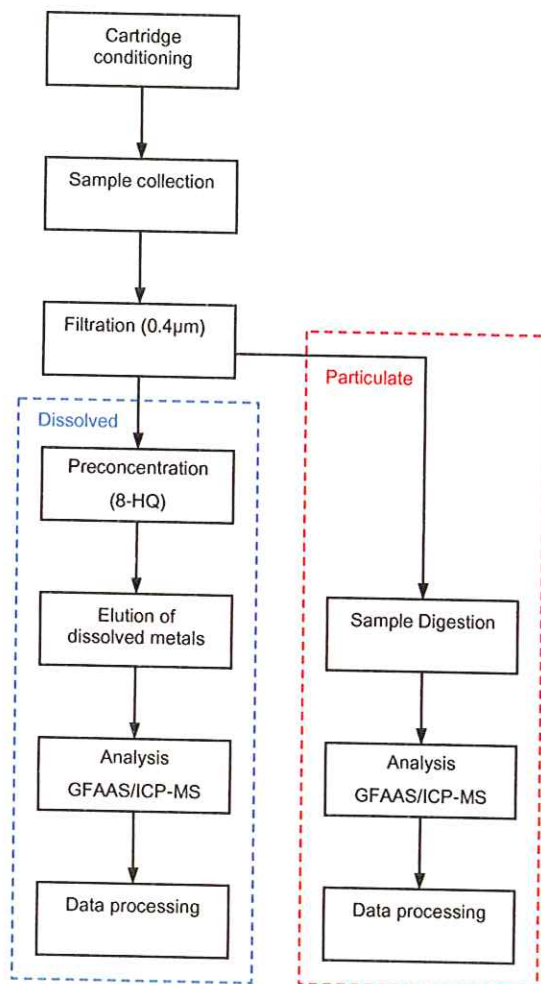
There have been a number of studies which have employed 8-HQ as a chelant for preconcentrating dissolved metals in marine waters. Akatsuka *et al.* (1992) reported good agreement with NASS-3 certified reference material when preconcentrated at pH 8. Waite and Szymczak (1993) successfully used 8-HQ immobilised onto C₁₈ bonded silica Sep-Pak cartridge to determine the dissolved iron and manganese concentrations in the surface waters of the Eastern Caribbean. While Wells and Mayer (1991) employed the use of 8-HQ and Sep-Pak cartridges to determine the chemical liability of iron in marine waters, choosing to complex the metal with the 8-HQ before passing it through the column.

Summary of Method

Marine samples are collected and filtered (0.4µm). The dissolved trace metals are pre-concentrated (approximately 500ml) onto a Sep-Pak column containing immobilised 8-hydroxyquinoline. The dissolved trace metals retained on the columns are subsequently eluted using 5ml 0.7M nitric acid generating a pre-concentration factor of 100. In addition a significant proportion of the saline matrix is eliminated during the pre-concentrating step.

Samples are analysed using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) or high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR ICP-MS).

Principle



Column Conditioning

Successive 10ml treatments of the following reagents are passed through the Sep-Pak column using high purity nitrogen gas (Argon can equally be used). Methanol, 50% methanol solution, 0.7M nitric acid, Milli-Q water, 0.7M nitric acid and with a final 20ml rinse with Milli-Q water (Figure.1). Each treatment is passed through the cartridge at an approximate flow rate of 5 ml min^{-1} . The final stage involves immobilising 8-hydroxyquinoline onto the resin by passing 5ml of 0.05M 8-hydroxyquinoline / methanol solution through the cartridge at 5 ml min^{-1} .

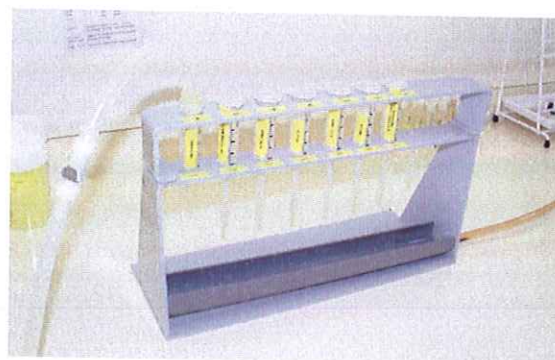


Figure.1. Apparatus used for conditioning Sep-Pak cartridges

Sample Collection

Samples are collected in acid rinsed teflon lined 5 litre GO-FLO water samplers (General Oceanics Inc, USA) from a small inflatable boat, upwind any larger research vessel. Ideally, the boat should have an electric motor to avoid any contaminants from the fuel polluting the seawater sample. The GO-FLO samplers are primed to be open at the site and lowered into the water from the bow. The person sampling should wear 2 arm length gloves to avoid contaminating the sample. The inflatable is then driven slowly into wind flushing seawater through the GO-FLO sampler (Figure.2.). After significant flushing the GO-FLO samplers are closed and the sample returned for processing.

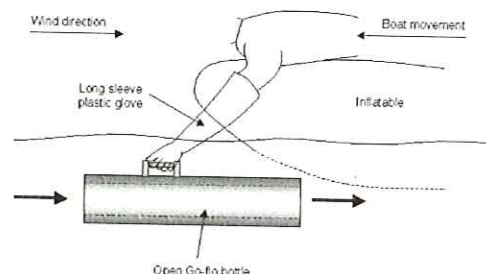


Figure.2. Collection of samples using a Go-Flo water sampler

(Note: The stops cocks on the GO-FLO bottles should not be exposed or come in contact at any time with the atmosphere, water and any other element, as these serve as the connector link to the preconcentration system. It is suggested that acid washed plastic bags with elastic seals be used to inhibit contact with any contaminating substance)

Sample Preparation

Pre-concentration

The GO-FLO is pressurised using pure nitrogen (Figure.3). The stopcock at the base of the GO-FLO is opened and purged to remove any contamination which may have been picked up during manipulation of the bottle. A sample line (Teflon) is connected and again purged with the sample for several minutes. The sample line consists of a single tube which splits into two lines

by way of a three way valve (Figure.4). The two lines being used to collect duplicate samples. After purging the system a filter holder (Swinnex 25mm, Milli-Pore Corporation, USA) containing 0.4 μm acid washed membrane filter (polycarbonate, Nuclepore) is connected to each of the lines. Each filter is initially inverted and opened slowly to avoid trapping any air in the filter and hence inhibiting the flow. Approximately 100ml (volume recorded) of the sample is filtered through each of the lines and discarded. The Sep-Pak / Oasis cartridges containing immobilised 8-hydroxyquinoline are connected and the valves opened. The system is then left to run until approximately 500ml (volume recorded) of seawater sample has passed through each cartridge.



Figure.3. Go-Flo water samples pressurised using pure nitrogen gas.

(Note: For some samples it may not be possible to concentrate 500ml of sample due to filter clogging). The filter and cartridge are then removed from the sample line and pure nitrogen gas connected to remove any excess sample still remaining before being sealed in acid washed bags and polypropylene vials, respectively. These are stored until such time that the cartridges can be eluted.

(Note: Do not allow the Sep-Pak cartridge to become dry as this may affect the properties of the column).

Once sealed in bags the filters and cartridges should then only be removed when inside a cleanroom.



Figure.4. Metal preconcentration system.

Elution

Through the column pass 5mls of ultrapure water, this serves to rinse the column of matrix components remaining from the preconcentration step blow dry. Elute the metals retained on the column using 5ml 0.7M nitric acid.

Filters

Loaded filters are removed from their holders and transferred, using teflon tweezers to small polyethylene bottles. The filters are digested using 100 μl of conc. hydrofluoric acid and 400 μl of conc. nitric acid. The samples are heated using a sand bath to 65°C for a period of 48 hrs.

The samples are then diluted to 5ml with 0.7M nitric acid and transferred to acid washed polypropylene test tubes and sealed.

Samples

Store all samples in suitably cleaned containers (e.g. polypropylene test tubes with air tight tops) until analysed.

References

Achterberg.E.P & Braungardt.C (1999) Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters, *Analytica Chimica Acta*, Vol.400, pp.381-397.

Akatsuka.K, McLaren.J.W, Lam.J.W & Berman.S.S (1992) Determination of iron and ten other trace elements in the open ocean seawater reference material NASS-3 by inductively coupled plasma mass spectrometry

Bloxham.M.J, Hill.S.J & Worsfold.P.J (1994) Determination of trace metals in seawater and the on-line removal of matrix interferences by flow injection with inductively coupled plasma mass spectrometric detection, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol.9, pp.935-938.

Nickson.R.A, Hill.S.J & Worsfold.P.J (1999) Field preconcentration of trace metals from seawater and brines coupled with laboratory analysis using flow injection and ICP-AES detection, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol.75, No.1, pp.57-69.

Seubert.A, Petzold.G & McLaren.J.W (1995) Synthesis and application of an inert type of 8-hydroxyquinoline-based chelating ion exchanger for seawater analysis using on-line inductively coupled plasma mass spectrometry detection, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol.10, pp.371-379

Waite.D.T & Szymczak.R (1993) Manganese dynamics in surface waters of the Eastern Caribbean, *Journal of Geophysical Research*, Vol.98, No. C2, pp.2361-2369.

Waite.D.T & Szymczak.R (1993) Particulate iron formation dynamics in surface waters of the Eastern Caribbean, *Journal of Geophysical Research*, Vol.98, No. C2, pp.2371-2383.

Wells.M.L & Mayer.L.M (1991) Variations in the chemical lability of iron in estuarine, coastal and shelf waters and its implications for phytoplankton, *Marine Chemistry*, Vol.32, pp.195-210.

Wen.B, Shan.X & Xu.S (1999) Preconcentration of ultratrace rare earth elements in seawater with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile hollow fibre membrane for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst*, Vol.124, pp.621-626.

ANNEXE 2

Guide méthodologique pour l'analyse des métaux dans les sédiments
par la technique d'extraction séquentielle.

Determination of Metals in Marine Sediments using a Four Phase Sequential Extraction Technique combined with Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry or Flame Atomic Absorption Spectrometry.

B. Moreton ¹

1) Centre IRD de Nouméa, B.P. A5 Nouméa, New Caledonia

Application

This method describes the procedure for determination of metals in marine sediments.

Background

For the last two decades sequential extraction procedures have provided detailed information on the origin, biological availability, mobilisation and transport of metals (Tessier, *et al.*, 1979). The main interest in using a sequential extraction procedure is to determine the nature and origin of terrigenous and anthropogenic elements entering the marine coastal system, as total sediment digests give little of this information.

The four step procedure adopted differs significantly from Tessier, *et al.*, (1979) pioneering approach. The exchangeable phase was combined with the oxidisable (organic matter) phase. This was carried out because metals concentrations in the exchangeable phase are particularly vulnerable to alteration through sample manipulation and may lead to the reporting of dubious results.

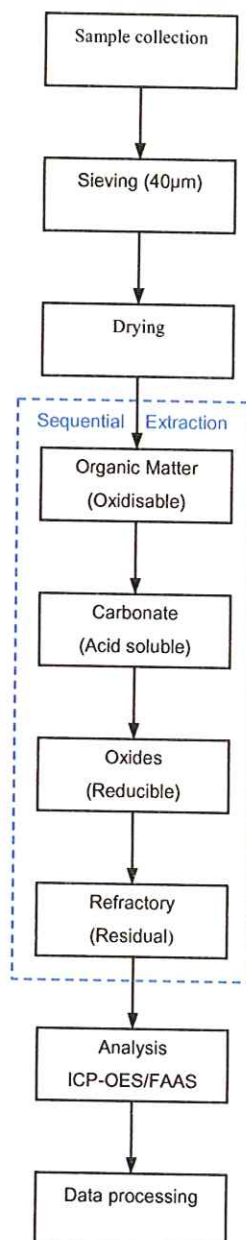
The sequence was also altered to facilitate better phase partitioning, principally making the oxidisable phase the initial digestion. This was implemented following the work of Meguellati, *et al.*, (1982) who found higher balances when oxidisable (organic) phase was carried out before the oxide phase. Meguellati, *et al.*, (1982) indicated that destruction of organic matter coatings which form around sediment grains facilitated the extraction of other phases, and more importantly the change in sequence was found to have practically no influence on the carbonate and oxide fractions.

Further changes were implemented following work by Cabon, *et al.*, (1998) who used ultrasonic energy (in the first three extractions) and microwave energy (final extraction) to significantly reduce digestion times. The use of a closed vessel acid digestion protocol used for the final extraction had a further advantage of minimising acid volumes.

Summary of Method

Sediment samples are collected Van Veen Grab sampler. The sediments are then sieved and dried. A portion of the fine fraction (40µm) is subjected to a 4 phase sequential extraction. Samples are analysed using flame atomic absorption spectrometry (FAAS) or inductively coupled plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).

Principle



Procedure

Sample Collection

Samples are collected using a Van Veen Grab sampler. Care should be taken to avoid disturbing the sediment while the sample is brought to the surface. Using an acid rinsed spatula sediment

samples are carefully transferred to plastic bags and stored at 4°C until drying and sieving can be performed.

Sample Preparation

Sieving

Sediment samples should be rinsed using ultrapure water through a 40µm plastic sieve and subsequently oven or freeze dried.

Sequential Extraction

Exchangeable and organic phases

- Weigh approximately 2g of sediment (<40µm) into the bomb vessels (teflon, type PFA).
- Add 10 ml of HNO₃/H₂O₂ (3/5 v/v; 0.02 N/30%) mixture. To avoid excessive effervescence.
- Manually agitate for 20 seconds. Place in the ultrasonic sound tank.
- Sonificate for 1 minute 30 sec, then wait for 8 minutes 30 sec.
- Add a further 10 ml of HNO₃/H₂O₂ (3/5 V/V).
- Agitate and wait to avoid excessive effervescence.
- Sonificate for 60 minutes with manual agitation every 10 minutes, for best contact of sediment particles with the attacking solution.
- Add 10 ml of ammonium acetate solution (CH₃COONH₄, 1.0 N or 3.5 N).
- Sonificate for 5 minutes.
- Place bombs in water bath, 95°C, with mechanical agitation for 60 minutes. Repeated manual agitation of the bombs is recommended in order to ensure all the sediment remains in suspension.
- Separate the liquid and solid phases using a 0.45 micron filter and make up to 50mls.

Carbonate Phase

- Remove the sediment cake from the filter, obtained from the previous extraction, using a teflon spatula. Weigh in the bomb.
- Add 20 ml of CH₃COOH/CH₃COONa 1N, pH 5 buffer.
- Manually agitate for 15 seconds then sonificate for 3 minutes.
- Measure the pH and adjust to pH 5 if necessary by adding concentrated acetic acid (100%) in steps of 250, 200, 150, 100 or 50 µl.
- Sonificate for 3 minutes and control the pH, readjust to pH 5 if necessary and repeat operation until a pH of 5 is obtained after two consecutive sonifications without adding any reagent.
- Place bombs in a water bath, 95°C, with repeated manual agitation.

- Manually agitate for 15 seconds then sonificate for 3 minutes.
- Measure the pH and adjust to pH 5 if necessary by adding concentrated acetic acid (100%) in steps of 250, 200, 150, 100 or 50 µl.
- Sonificate for 3 minutes and control the pH, readjust to pH 5 if necessary and repeat operation until a pH of 5 is obtained after two consecutive sonifications without adding any reagent.
- Separate the liquid and solid phases using a 0.45 micron filter and make up to 50mls.

Oxide phase

- Pour 20 ml of NH₂OH.HCl / CH₃COOH (v/v; 0.1M / 25%) in the bomb.
- Immerse the filter bearing the fraction of sediment after the carbonate attack. Separate the cake from the filter and remove the filter. Dry the filter and weigh. Deduct the mass of the cake.
- Agitate manually for 20 seconds and sonificate for 60 minutes with manual agitation every 10 minutes.
- Add 10 ml of CH₃COONH₄, 3.5 N.
- Sonificate for 5 minutes.
- Separate the liquid and solid phases using a 0.45 micron filter and make up to 50mls.

Residual phase

- Remove the sediment cake from the filter, obtained from the previous extraction, using a teflon spatula. Weigh in the digestion vessel.
- Add 3 ml of HF 48%, 6 ml of HCl 36% and 2 ml of HNO₃ 69%
- Carefully expand the teflon seals using the seal forming device and close the digestion vessel.
- Place the vessels in their security casings and then into the 6 rotor carousel.
- Place the carousel into the microwave.
- Select method: 1, verify the settings and run the program.

Method 1

Phase	Power (w)	Time (min)	Fan setting
1	100 – 500	10	1
2	500 – 1000	10	1
3	1000 – 950	20	1
4	0 – 0	15	3

- Once complete, select method: 2 and run.

Method 2

Phase	Power (w)	Time (min)	Fan setting
1	1000 – 1000	10	1
2	0 – 0	15	3

- Carefully open the vessels in a fume cupboard and transfer to an evaporating bomb.
- Evaporate in a water bath until dry, add 5 mls of HCl 36% and repeat the process.
- Recover the residue by adding 0.5 N HCl.
- Separate the liquid and solid phases using a 0.45 micron filter and make up to 50mls.

Analysis

Metal concentrations are determined using either flame atomic absorption spectrometry (FAAS) or inductively coupled plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Matrix matched standards should be used and spectral interferences (ICP-OES) corrected for using multi-spectral fitting models (Perkin-Elmer).

References

Cabon.M, Fernandez.J.M, Fichez.R & Astruc.M (1998) Optimisation of a sequential extraction scheme for heavy metals in lagoon sediments. Poster. International Society for Reef Studies – Perignan.

Meguelliati.N (1982) Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives des sédiments. PhD Thesis.

Meguelliati.N, Robbe.D, Marchandise.P & Astruc.M () A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments – interpretation.

Tessier.A, Campbell.P.G.C & Bisson.M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Vol. 51, No. 7.

ANNEXE 3

Caractéristiques d'appareillage et limites de détection pour les
techniques d'analyse utilisées

Outil analytiques et limites de détection

Métaux dissous

ICP-MS

Instrument:	Sector Field ICP-MS (Axiom VG Elemental)
Gaz réfrigérant	14 l
Gaz auxiliaire	0.85 l
Gaz nébuliseur 1	0.76 l
Puissance RF	1280 W
Nébuliseur 1	Glass Conical Concentric
Spray chamber 1:	Bead impact
Spray chamber 2:	Cyclonic
Resolution:	4000

Le Rhodium (1 µg/l) était utilisé comme standard interne pour corriger les effets physiques au cours de l'analyse.

Limites de détection (L.D.) pour l' ICP-MS, (µg/l) évaluée à 5 x l'écart-type des répliquats de blancs (blanc réactif).

Elément et masse	L.D. (µg/l)
Cr 52	0.009
Mn 55	0.007
Fe 56	0.213
Co 59	0.002
Ni 60	0.136
Cu 63	0.043
Zn 66	0.100
Pb 206	0.003

Colonnes 8-HQ

Blancs colonne (n=7)

Elément	Blanc (µg/l)	ET (µg/l)
Mn	0.188	0.05
Fe	20.036	2.061
Co	0.039	
Ni	0.24	0.11
Cu	0.997	0.224
Zn	18.578	3.822
Pb	0.286	0.05

Remarque: Les blancs pour les colonnes 8-HQ Sep-Pak peuvent sembler élevés par rapport aux resultants obtenus mais il faut garder en mémoire que les résultats ne rendent pas compte de la préconcentration qui est bien évidemment fonction de chaque échantillon.

Sediments (Sequential Extraction)

Instrument: Flame Atomic Absorption Spectrometer (Spectra AA-300, Varian)

Limites de détection (L.D.) pour le FAAS , (µg/l) évaluée à 5 x l'écart-type des répliquats de blancs (blanc réactif).

Element	D.L. (mg/l)
Mn	3
Fe	125
Co	7
Ni	7.2
Zn	0.8
Cr	4.2

