Adiip : amélioration et développement d'indicateurs d'impact et de pression pour le suivi du milieu lagonaire. Synthèse du programme suivie de cinq rapports thématiques, un document préliminaire et un document complémentaire

Jean-Michel Fernandez, Bruno Andral, Ludovic Breau, François Galgani, Jean-Louis Gonzalez, Olivier Grauby, Laurent Haddad, Hélène Kaplan, Shilpa Kumar-Roiné, Hélène Le Grand, et al.

▶ **To cite this version:**

Jean-Michel Fernandez, Bruno Andral, Ludovic Breau, François Galgani, Jean-Louis Gonzalez, et al.. Adiip : amélioration et développement d'indicateurs d'impact et de pression pour le suivi du milieu lagonaire. Synthèse du programme suivie de cinq rapports thématiques, un document préliminaire et un document complémentaire. [Rapport de recherche] Programme Adiip. Tome Nickel et Environnement, CNRT Nickel et son environnement. 2015, 428 p. hal-02152039

HAL Id: hal-02152039
https://hal.science/hal-02152039

Submitted on 11 Jun 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

CNRT "Nickel et son environnement"

Rapport scientifique

Edition 2015

ADIIP

Amélioration et Développement d' Indicateurs d'Impact et de Pression pour le suivi du milieu lagonaire

Tome Nickel et Environnement

PRÉAMBULE

Cet ouvrage présente les travaux réalisés et les principaux résultats obtenus par le programme **ADIIP** « **Amélioration/Développement d'indicateurs d'impact et de pression** », financé par le CNRT « Nickel et son environnement ».

Il est constitué d'un rapport de synthèse et d'une suite de cinq rapports thématiques et deux documents préliminaires ou complémentaires, liés à l'étude des indicateurs de pression géochimique, particulaire et sédimentaire (Concentrations en métaux dissous/particulaires et Charge sédimentaire) et à l'étude des indicateurs d'impact biologique (Bioaccumulation et Effets toxicologiques) :

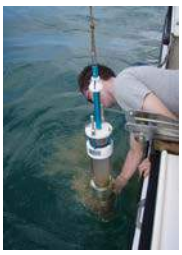
- **Synthèse du Programme ADIIP**

VOLET 1 - INDICATEURS DE PRESSION

- **Utilisation d'échantillonneurs passifs de la pression chimique liée à l'activité minière en Nouvelle-Calédonie (2013)**
- **Flux particulaires et paramètres atmosphériques : utilisation des pièges à sédiments sur le site de la Baie de Boulari (2013)**
- **Evolution à moyen terme (échelle 10-100 ans) des fractions dissoutes et particulaires (termes source et puits des constructions sédimentaires)**
  - ***Importance of clay minerals for trapping metals in the lagoon of New Caledonia – Document préliminaire (2012)***

VOLET 2 – INDICATEURS D'IMPACT BIOLOGIQUE

- **Caractérisation de la pression par transplantation in situ de bivalves bio-accumulateurs (2013)**
  - ***Caractérisation de la pression par transplantation in situ de bivalves bio-accumulateurs – document complémentaire (2014)***
- **Tests éco-toxicologiques et impact des activités d'extraction minière sur le milieu marin : bases scientifiques et techniques de surveillance (2013)**



Légende de photo de couverture :
Relevage des carottiers Baie de Boulari
2008 - © AEL/CNRT
Légende de photo de la quatrième de couverture:
Immersion des pièges Canal de la Havana
2008 - © AEL

2014

RENDU

Titre :

SYNTHESE PROGRAMME ADIIP

De : J-M FERNANDEZ
B ANDRAL, F GALGANI, JL GONZALEZ, O GRAUBY, L HADDAD, H KAPLAN, S KUMAR-ROINE, H LE GRAND, JD MEUNIER, B MORETON, M de OLIVEIRA RASA BONHSACK, S PLUCHINO, J SENIA

Mars 2014

ADIIP

(AMELIORATION / DEVELOPPEMENT D'INDICATEURS D'IMPACTS ET DE PRESSION)

Projet « ADIIP »	Renaud FICHEZ

Nombre de pages : 45

	N/Ref	V/Ref
Identification		ADIIP-2009/2013
Titre complet	SYNTHESE DU PROGRAMME ADIIP	
Auteur(s)	Fernandez JM	
Résumé	Compte tenu des enjeux économiques (mines) et environnementaux (patrimoine UNESCO) de la Nouvelle Calédonie, un programme pour l'amélioration et le développement d'indicateurs de pression et d'impact pour la surveillance du milieu lagonaire a été mis en place. Les objectifs du programme étaient de disposer de connaissances complémentaires, nécessaires pour : (i) Affiner les potentialités des indicateurs afin d'améliorer leur performance et leur fiabilité ; (ii) Examiner les potentialités puis, le cas échéant, valider des indicateurs supplémentaires capables de conforter les diagnostiques ; et (iii) Proposer de remplacer certains indicateurs pour des raisons de performances et/ou de coût. Les résultats obtenus montrent que les indicateurs de pression examinés (flux de particules, concentrations en métaux dissous et diagénèse des sédiments) sont capables de fournir des informations intégrées importantes grâce à l'obtention de séries temporelles par l'emploi notamment de pièges à sédiments séquentiels et de DGT. Ces avancées sont complémentaires avec les études conduites sur les indicateurs d'impact et notamment en écotoxicologie. Des progrès restent à faire en bio-surveillance active.	

APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Fernandez JM		17/03/2015
Vérificateur 1	S Pluchino		27/03/2015
Vérificateur 2	Céline Pousse		30/03/2015
Approbateur	Fernandez JM		31/03/2015

EVOLUTION		
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE
V2.0	Rapport définitif	31/03/2015

COPIE – DIFFUSION	
NOM	ORGANISME
F Bailly/B Robineau	CNRT « Le Nickel et son environnement »

Ce rapport est cité comme suit :
Fernandez JM, 2015. Synthèse du programme ADIIP. Programme ADIIP, CNRT « Le nickel et son environnement (2009/2013) », 45p.

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS 5
CONTEXTE ET POSITIONNEMENT DU PROJET 5
DESCRIPTION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DU PROJET 5
Etat de l'art 5
Objectifs, caractère ambitieux/novateur et pertinence du projet 6
PROGRAMMATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE, ORGANISATION DU PROJET 6
Volet 1 : Indicateurs de pression 7
Volet 2 : Indicateurs d'impact biologique 7
I. INDICATEUR DE PRESSION GEOCHIMIQUE 9
INTRODUCTION 9
OBJECTIFS 10
METHODOLOGIE 10
Zone d'étude et conditions de mouillages 10
Etude ExperimentalE sur l'influence du biofilm 11
Comparaison entre differentES techniqueS analytiqueS 11
RESULTATS 11
Paramètres physico-ChimiqueS 11
Observations visuelles du biofilm 11
effet du biofilm 12
Comparaison des techniques analytiques 13
CONCLUSION 13
II. INDICATEUR DE PRESSION PARTICULAIRE 14
CONTEXTE ET OBJECTIFS 14
METHODOLOGIE 14
Site d'études et campagnes de mouillages 15
Echantillonnage des Matières en Suspension 15
Paramètres physiques et géochimiques suivis 16
CONCLUSION 17
III. INDICATEUR DE PRESSION SEDIMENTAIRE 22
INTRODUCTION 22
MATERIEL ET METHODE 22
Analyses chimiques 22
Diffraction des rayons X 22
Vitesse de sédimentation 22
Analyses chimiques au microscope électronique à transmission. 23
RESULTATS 23
Impact des mines sur la composition chimique du lagon 23
Age des sédiments 23
Nature des minéraux argileux 25
Composition chimique de la fraction argileuse 26
CONCLUSION 26
IV. BIO-SURVEILLANCE ACTIVE 27
CONTEXTE ET OBJECTIFS 27
METHODE 28
Principales caractéristiques des espèces cibles 28
Pinctada maculatA 30
Modiolus auriculatus 32
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 34
V. TESTS DE TOXICITE 36
INTRODUCTION. 36
Contexte : écotoxicologie et surveillance 36

Objectifs de l'étude. 36
Problématique et approche d'étude 37
METHODOLOGIE 38
RESULTATS CARACTERISTIQUES 39
Intercalibration, sensibilité et seuils d'innocuité, vis-à-vis des métaux, minerais et sédiments marins. 39
Outils cartographique intégré de gestion de la toxicité (Pourcentage de Risque Net PRN et kriegeage). 40
AVANTAGES ET SIGNIFICATIVITE 41
Simplicité/compréhension 41
Représentativité environnementale 41
Compartiments d'étude et substances toxiques 41
Validité spatiale 42
Validité temporelle 42
Recommandations d'utilisation des bioessais 42
CONCLUSION 43
VI. CONCLUSION GENERALE 44

AVANT PROPOS

Porteur du projet : FICHEZ Renaud (UR-103, IRD-Mexico, Nouvelle Calédonie)

Coordination scientifique : FERNANDEZ Jean-Michel (AEL/LEA, Nouméa, Nouvelle Calédonie)

Ce projet répond à l'appel à projets : Ni & Environnement / Impact sur les milieux naturels / Etat des lieux et suivi de l'impact de l'activité minière sur les milieux naturels

CONTEXTE ET POSITIONNEMENT DU PROJET

La Nouvelle-Calédonie vit depuis plus d'un siècle au rythme de l'économie du nickel latéritique.

Trois grands projets d'envergure mondiale sont actuellement en développement sur le Territoire qui deviendra ainsi le troisième producteur de nickel :

- le projet d'accroissement de la production de la SLN;
- l'implantation de la société KNS pour l'exploitation du massif du Koniambo;
- la mise en place d'unités de traitement des latérites extraites du plateau de Goro.

Un certain nombre d'études a porté sur Goro-Ni et son impact dans l'environnement lagonaire du sud néo-calédonien (baie de Prony, canal de la Havannah). La nécessité d'un suivi environnemental a donc rapidement émergé (INERIS, 2002). En 2005, l'IRD a proposé d'initier une réflexion collégiale pour l'élaboration d'un « observatoire » des effets à long terme, sur les écosystèmes marins et terrestres. Des expertises indépendantes commandées par la Province Sud dans le cadre du (CICS), ont confirmé la nécessité de réaliser une telle structure de surveillance.

Reprenant cette initiative, le président de la Province Sud a proposé la réalisation d'une étude de faisabilité. Cette proposition a été validée lors du CICS d'octobre 2006, en confiant la coordination scientifique à l'IRD.

La proposition de recherche ici présentée ne part donc pas *de novo* puisqu'elle s'appuie sur :

- L'expérience de l'IRD qui d'une part a été à l'origine de la mise au point d'indicateurs du milieu lagonaire et, d'autre part a été à l'initiative de la création de l'ŒIL (association du 27 mars 2009 pour l'Observatoire Et l'Information sur L'environnement de Nouvelle-Calédonie) passé depuis peu sous la maîtrise d'ouvrage de la Province Sud ;
- Les suivis environnementaux définis par l'IRD depuis plusieurs années pour Goro-Ni ;
- L'expérience et la compétence reconnue de l'IFREMER dans le suivi environnemental des franges littorales de Métropole et des DOM.

DESCRIPTION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DU PROJET

ETAT DE L'ART

Pour répondre à une demande des administrations et/ou des collectivités locales avec différents objectifs de protection de l'environnement, dans de nombreux pays industrialisés des *Réseaux de Surveillance* ont été mis en place depuis plusieurs dizaines d'années afin de renseigner objectivement du « bon » ou « mauvais » état

du milieu. Dans les états insulaires de la ceinture tropicale, la principale agression subie par l'environnement semble être générée par l'industrie minière.

En Nouvelle-Calédonie une phase de réflexion collégiale (DAVAR, l'IAC, l'IRD, l'Ifremer, l'UNC, le CNRS, des universités de métropole, la DENV) a été récemment dirigée par l'IRD pour sélectionner et proposer des indicateurs à surveiller. Cette réflexion s'est basée sur les recommandations de la communauté européenne qui incite vers la plus grande transversalité possible, notamment en ce qui concerne la biodiversité de l'outre-mer français. En effet, si comme indiqué dans le Rapport du MEDAD/DNP/Cellule biodiversité (2007) les indicateurs doivent pouvoir être utilisables globalement pour suivre l'évolution de la biodiversité, la recherche et la sélection d'indicateurs spécifiques à la Nouvelle Calédonie a cependant constitué la préoccupation majeure du travail de réflexion conduit, compte tenu du haut degré d'endémisme du Territoire.

OBJECTIFS, CARACTERE AMBITIEUX/NOVATEUR ET PERTINENCE DU PROJET

Un nombre optimal d'indicateurs a été sélectionné dans le souci d'aboutir à un tableau de bord opérationnel à court terme et à caractère évolutif à plus long terme.

Les indicateurs sélectionnés (11) répondent en grande partie aux critères de pertinence et de faisabilité sur le long terme garantissant la pérennité du dispositif, et sont porteurs d'une vision globale avec un message clair sur l'évolution des écosystèmes. On citera notamment :

- Les apports sédimentaires ;
- La bioaccumulation ;
- Les effets toxiques précoces ;
- La qualité physico-chimique de l'eau.

Les objectifs du programme réalisé étaient de disposer, pour la surveillance du lagon de Nouvelle-Calédonie, de connaissances complémentaires, nécessaires pour :

1. Affiner les potentialités de ces indicateurs afin d'améliorer leur performance et leur fiabilité ;
2. Examiner les potentialités puis, le cas échéant, valider des indicateurs supplémentaires capables de conforter les diagnostiques ;
3. Remplacer certains indicateurs pour des raisons de performances et/ou de coût.

Apporter des éléments de réponse à ces objectifs a demandé la contribution de spécialités scientifiques complémentaires et ainsi de fédérer les compétences pour :

- Etudier (améliorer/développer) les **indicateurs de pression** (Concentrations en métaux dissous/particulaires et charge sédimentaire) et les **indicateurs d'impact** (Bioaccumulation et effets écotoxicologiques) ;
- Centrer les actions de terrain sur des sites atelier communs afin de bénéficier de l'ensemble des paramètres physiques, chimiques et biologiques qui seront acquis par les autres équipes du projet;
- Travailler selon des gradients d'influence avec l'ensemble des indicateurs pour un même terme source depuis l'embouchure jusqu'au récif barrière.

PROGRAMMATION SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE, ORGANISATION DU PROJET

Le programme de recherches a été organisé selon 2 volets comprenant des phases de terrain et de laboratoire, toutes planifiées dans une logique globale de complémentarité en matière d'amélioration/développement d'outils et d'indicateurs pour :

- La mesure des pressions subies par le milieu (Volet 1),
- L'évaluation des impacts induits par ces pressions (Volet 2).

Des stations communes de travail ont été définies selon un gradient de concentration naturel. Sur ces stations ont été, d'une part, prélevés les échantillons destinés aux expérimentations de laboratoire et d'autre part, mouillés les dispositifs expérimentaux ou de détection, pour en évaluer leurs performances.

Dans la mesure du possible, afin de s'assurer de la meilleure efficacité, les recherches ont été conduites sur des sites ateliers pour lesquels une connaissance suffisante a été acquise (sédimentologie, géochimie des eaux et des sédiments, hydrodynamique) et pour lesquels un gradient d'influence minière a été préalablement décrit (Baie de Boulari, Grande Rade).

VOLET 1 : INDICATEURS DE PRESSION

INDICATEURS DE PRESSION GEOCHIMIQUE

Les DGT (**D**iffusive **G**radient in **T**hin film) sont des dispositifs simples à mettre en œuvre qui accumulent les cations métalliques dissous (Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion et de la température des masses d'eau.

L'étude des échantillonneurs passifs DGT dans le cadre du projet a eu pour objectif d'améliorer la connaissance sur les potentialités de ces dispositifs en étudiant expérimentalement l'influence de la formation de "bio-salissures" à la surface des DGT et/ou le colmatage potentiel des dispositifs par les particules latéritiques micrométriques en suspension.

INDICATEURS DE PRESSION PARTICULAIRE

Afin de quantifier les fluctuations spatio-temporelles des flux de particules (Nature et composition), des études ont été conduites en fonction des régimes hydrologiques représentatifs des situations climatiques types en Nouvelle-Calédonie. A cet effet, trois pièges à particules séquentiels ont été immergés au droit de l'embouchure de la Coulée formant une radiale vers le large.

Cette étude a été conduite sur 3 stations fixes constituant une radiale côte-large.

INDICATEURS DE PRESSION SEDIMENTAIRE

L'étude a eu pour objet de répondre à la question : Dans quelle mesure les apports particulaires riches en métaux lourds constituent pour le lagon un terme source ou puits pour l'environnement ?

En effet, les particules transportées par les rivières peuvent subir une fois déposées dans le lagon des transformations dans un délai relativement court, de quelques mois minimum. Si les processus de dissolution des minéraux sont dominants dans les sédiments, alors les apports en métaux peuvent constituer une menace pour l'écosystème lagonaire. Si au contraire, les métaux sont incorporés dans des phases minérales stables, alors les processus de sédimentation constituent un puits pour les métaux et donc une protection pour l'environnement.

VOLET 2 : INDICATEURS D'IMPACT BIOLOGIQUE

BIOSURVEILLANCE ACTIVE (TRANSPLANTATION)

La propriété de bioaccumulation des contaminants par les organismes marins peut être exploitée pour la détection et le suivi géographique et/ou temporel d'une contamination chimique par la technique de transplantation en stations artificielles (cages).

L'étude et la validation de nouvelles espèces bioindicatrices transplantables adaptées à ces milieux présentent donc un intérêt majeur pour la biosurveillance de ces environnements. Plusieurs espèces supplémentaires de bivalves rencontrées localement ont ainsi été identifiées comme candidats potentiels.

TESTS DE TOXICITE

Cette proposition a pour objectif de consolider les méthodologies existantes en terme d'évaluation de l'impact des activités minières de Nouvelle Calédonie. Cette étude a permis d'élargir le champ des espèces cibles afin d'être représentatif de l'ensemble des sites miniers. L'outil a été validé sur le long terme afin de calibrer ces méthodes avec un test normalisé AFNOR.

Les espèces présentant le meilleur potentiel en toxicité aiguë ont été utilisées pour développer des tests sur la fixation/métamorphose des larves en juvéniles afin de caractériser les effets chroniques (recommandations INERIS).

I. INDICATEUR DE PRESSION GEOCHIMIQUE

INTRODUCTION

En Nouvelle-Calédonie, l'industrie minière du nickel date de la fin du XIXème siècle. Elle est actuellement en plein essor et grâce à ses gisements latéritiques estimés à 25% des réserves connues à ce jour, le Territoire figurera, à l'horizon 2010-2012, parmi les trois premiers producteurs mondiaux. A terme, l'activité minière à ciel ouvert demandera la déforestation de plusieurs centaines de kilomètres carrés (400 à 500) de sols en Nouvelle-Calédonie.

Cet essor industriel a rapidement conduit vers la mise en place de suivis environnementaux sur le milieu marin. Répondre à cette demande, c'est avant tout, proposer des indicateurs objectifs, robustes et opérationnels, en adéquation avec les objectifs et actions de gestion garantissant l'optimisation du rapport coût /efficacité. Le dosage des concentrations en métaux dissous dans les eaux de mer est un des indicateurs de pression indispensable à surveiller.

L'analyse des métaux dissous par les techniques "classiques" repose sur l'utilisation d'une méthodologie d'échantillonnage "ultra-propre" et la mise en œuvre de méthodes d'extraction/concentration et d'analyses complexes. Une technique optimisée a été développée par l'IRD pour répondre aux besoins de la Nouvelle-Calédonie (Moreton *et al.*, 2009). Toutefois, pour diminuer les fréquences d'échantillonnage inhérentes aux fluctuations naturelles et anthropiques et effectuer des parallèles avec les informations fournies par les bio-accumulateurs (échantillonneur actif), il est intéressant de mettre en œuvre des techniques intégratrices. D'autre part, ce type de technique permet de lisser les phénomènes marginaux (crues, déversements accidentels, …) pour ne prendre en considération, pour les suivis environnementaux, que l'évolution moyenne des valeurs de concentration en contaminant du milieu.

L'utilisation d'échantillonneurs passifs (par exemple : Diffusive Gradient in Thin film ; DGT) en milieu marin permet, pour certains composés (métaux dans le cas des DGT), de les extraire et de les concentrer *in situ* réduisant ainsi une partie des difficultés (et du coût) liées à l'analyse des contaminants à l'état de traces (conditionnement du matériel nécessaire, échantillonnage, filtration et traitement de l'échantillon avant analyse, contaminations possibles lors de ces différentes opérations).

Le dispositif DGT est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase pour laquelle les cations métalliques ont une très forte affinité (résine), un hydrogel de diffusion d'épaisseur connue et un filtre de protection (membrane) en polycarbonate (Figure 1). Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. La diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel, ainsi que la température et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, déterminent la cinétique d'accumulation sur la résine.

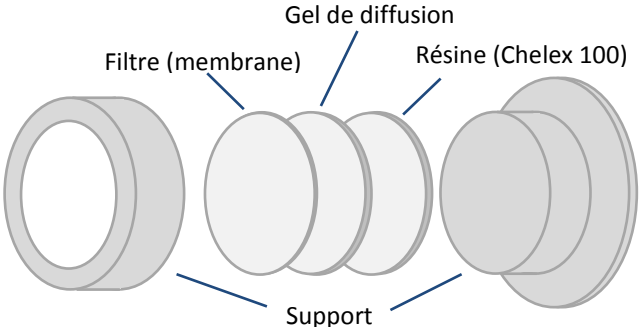


Figure 1: Diagramme explosé d'un dispositif DGT.

OBJECTIFS

L'étude des échantillonneurs passifs DGT entre dans le cadre des demandes de développement souhaitées par le CNRT. Ce projet a pour objectif d'améliorer la connaissance sur les potentialités et les performances de ces dispositifs en étudiant notamment l'influence de la formation de "bio-salissures" (biofilm) à la surface des DGT et/ou le colmatage potentiel des dispositifs par les particules latéritiques micrométriques en suspension. Les performances des DGT dépendent d'un certain nombre de paramètres qui doivent se maintenir constants dans le temps et notamment les caractéristiques de la surface et l'épaisseur de la membrane disponible à travers laquelle les métaux diffusent jusqu'à la résine. Le développement d'un biofilm sur cette interface peut donc poser un problème en modifiant le taux de transfert des métaux à l'interface entre la résine

Le volet expérimental de laboratoire a été conduit par l'intermédiaire d'un radiotraceur Ni-63. En effet, pour déterminer au mieux les conséquences du biofilm, l'utilisation d'un radiotraceur permet de s'affranchir des problèmes de discrimination des masses de Ni accumulées pendant les phases successives d'exposition sur le terrain et d'expérimentation en laboratoire.

Sur certaines stations expérimentales, des immersions en double ont été réalisées afin de comparer les résultats par analyse en ICP-OES et ICP-MS.

D'une manière plus précise, il s'agit dans cette étude de valider l'utilisation des échantillonneurs passifs 'DGT' dans les conditions physico-chimiques et climatiques rencontrées dans les milieux tropicaux et en particulier dans le lagon de la Nouvelle-Calédonie.

METHODOLOGIE

ZONE D'ETUDE ET CONDITIONS DE MOUILLAGES

Quatre stations ont été sélectionnées dans des zones contrastées en termes d'influences par différents types d'apports terrigènes/marins et donc susceptibles de présenter un développement de biofilms différents. Par ailleurs, ces quatre zones couvrent l'ensemble des conditions globalement présentes en Nouvelle-Calédonie, il s'agit des sites suivants :

1. Sèche Croissant : haut fond situé dans la zone mi-lagunaire, peu ou pas soumise à une influence terrigène ;
2. Baie de Boulari : baie estuarienne recevant de forts apports terrigènes par la rivière de La Coulée ;
3. Baie Saint Marie (bord ouest) : zone potentiellement soumise à des apports en sels nutritifs et composés organiques provenant d'émissaires urbains au droit de l'ilot ; un potentiel de développement important/rapide du biofilm est donc à craindre ;
4. Grande Rade : baie soumise à des apports conjoints en sels nutritifs, en effluents industriels et en particules terrigènes.

Par ailleurs, ces quatre stations constituent un panel de concentrations en métaux représentatif des niveaux observés en Nouvelle Calédonie, à savoir : les zones côtières (soumises aux influences terrigènes avec forte présence en métaux dissous) jusqu'à la zone lagonaire (peu ou pas impactée par l'influence terrigène avec une faible concentration en métaux).

Afin d'étudier les différentes conditions climatiques régnant en Nouvelle-Calédonie qui pourraient influencer le développement du biofilm et, par conséquence, le fonctionnement du dispositif de DGT, les expériences ont été conduites pendant deux périodes caractéristiques des variables saisonnières statistiquement rencontrées en Nouvelle-Calédonie, notamment en termes de température, d'ensoleillement et également de développement de l'activité biologique.

ETUDE EXPERIMENTALE SUR L'INFLUENCE DU BIOFILM

Pour évaluer l'influence du biofilm avec le radiotraceur Ni-63, les DGT ont été déployées à chacune des quatre stations, en « saison chaude » et en « saison fraiche » entre 1 et 28 jours. Pour chaque station, à la fin de chaque période d'immersion, toutes les DGT ont été relevées simultanément et transférées au laboratoire.

Les DGT récupérées dans les quatre stations d'étude ont été immergées dans un bac contenant une solution dopée en Ni-63 pendant une période de 24 heures. Afin de quantifier l'effet du biofouling, la quantité de Ni-63 accumulée dans chaque résine a été rapportée à la quantité mesurée dans la DGT témoin (sans biofilm). Au terme des 24 heures d'immersion, les DGT ont ensuite été démontées et le Ni-63 accumulé sur les résines a été dosé par scintillation liquide.

En plus des comptages en Ni-63 accumulé sur la résine, les biofilms ont également été analysés pour déterminer la quantité de radiotraceur retenue par celui-ci et évaluer le ratio de radioactivité biofilm/résine.

En parallèle de l'étude de traçage avec le Ni-63, une deuxième étude avec les métaux stables a été conduite pour évaluer l'influence du biofouling in-situ, sur quatre triplicats de DGT immergées sur les sites « Sèche Croissant » et « Grande Rade ».

Sur chaque station, les DGT ont été déployées durant 3 à 14 jours. A la fin des périodes d'immersion, les résines de chaque DGT ont été substituées par de la résine neuve, puis les DGT ont été, à nouveau, remises à l'eau pour 4 jours d'exposition supplémentaire. Au terme de ce délai, les DGT ont été à nouveau récupérées pour analyser les métaux retenus. Le résultat d'analyse permet de préciser le rôle du biofouling à différents moments de l'expérimentation, en termes de relargage et/ou de rétention des différentes formes des métaux présents dans la colonne d'eau.

Lors de chaque sortie (immersion et récupération des DGT), les principaux paramètres physico-chimiques ont été mesurés et des prélèvements d'eau pour diverses analyses ont été réalisés afin de cerner les conditions les plus propices à la formation des biofilms.

COMPARAISON ENTRE DIFFERENTES TECHNIQUES ANALYTIQUES

En parallèle de l'étude sur le développement du biofilm sur les DGT, le travail a également porté sur l'inter-comparaison des résultats d'analyses obtenus par les techniques ICP-OES et ICP-MS. L'ICP-OES étant moins sensible que l'ICP-MS, plusieurs systèmes d'optimisation ont été testés et notamment le couplage d'un nébuliseur ultrason ou d'un micro-nébuliseur.

RESULTATS

PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

La pertinence du choix des stations expérimentales et des saisons d'études a été confirmée par les résultats physico-chimiques obtenus, ces stations représentant des milieux contrastés, comme attendu. En effet, les stations de la Grande Rade et Baie de Saint Marie se caractérisent par les concentrations en sels nutritifs les plus fortes, les plus faibles étant systématiquement observées au niveau de la station Sèche Croissant.

OBSERVATIONS VISUELLES DU BIOFILM

Le choix idoine des stations et des saisons d'études est conforté par les premières observations réalisées en matière de développement et de nature des biofilms constatés à la surface des DGT (Figure 2). En saison chaude, il est à noter une différence notable dans la nature du biofouling des sites de Boulari, Sainte Marie et Sèche Croissant, qui est colonisé par des filaments phyto-planctoniques, et celui de la Grande Rade qui est composé de mucus et de particules. Dans ce dernier site, les valeurs de turbidité et de fluorescence sont les plus fortes enregistrées. Par ailleurs, en saison fraiche, le biofouling est très différent de celui observé en saison

chaude, les bio-salissures étant cette fois-ci dominantes sur les DGT de la Baie de Boulari. On note que la turbidité a été relativement élevée (1,6±1,3 NTU), ce qui peut expliquer la présence notable de particules.

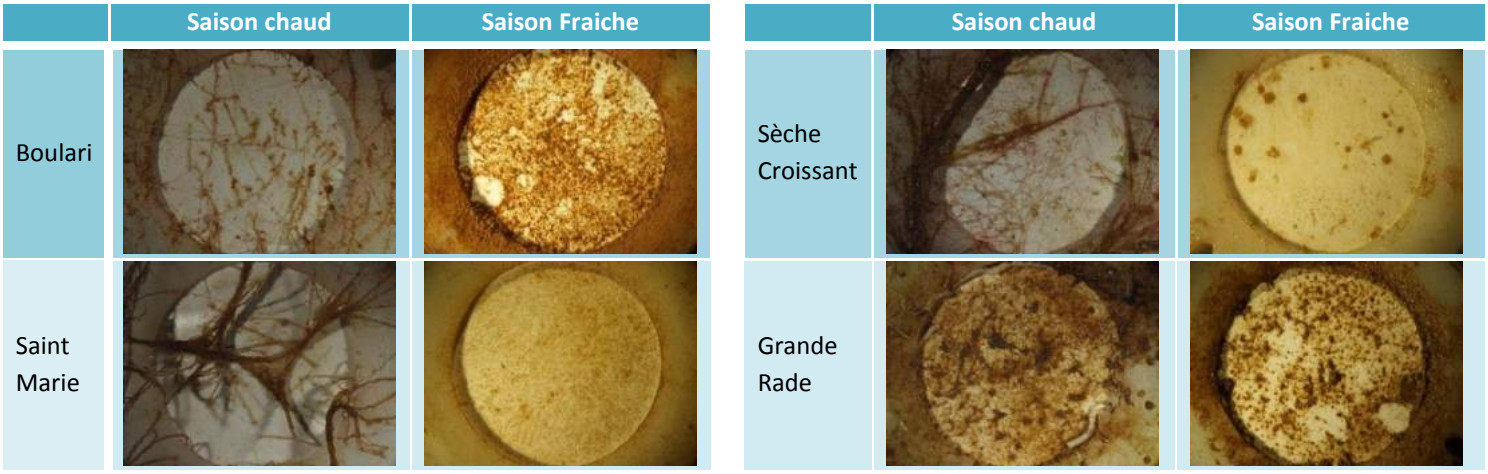


Figure 2 : Degré de bio-salissures présent sur la membrane après 28 jours d'immersion aux quatre stations différentes pour les campagnes de la saison chaude et de la saison fraiche.

EFFET DU BIOFILM

En l'absence de développement de biofilm, la corrélation entre le temps d'immersion et la masse de métal accumulée par la résine est linéaire.

En présence d'un biofilm, les résultats obtenus montrent que l'accumulation de Ni-63 augmente avec le degré de développement du biofilm sur les membranes des DGT. Cette augmentation semble généralement plus marquée lors de la saison chaude, comparativement à la campagne de la saison fraîche. L'exemple de la station Baie Sainte Marie en saison chaude et fraiche est présenté en figure 3 et Figure 4.

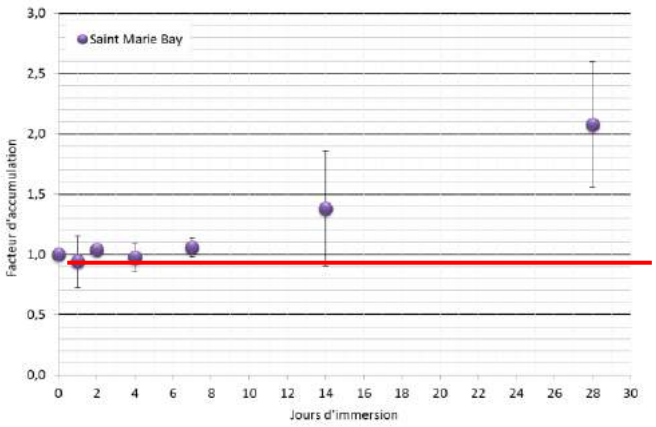


Figure 3 : Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines des DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à station Baie Sainte Marie pendant la saison chaude.

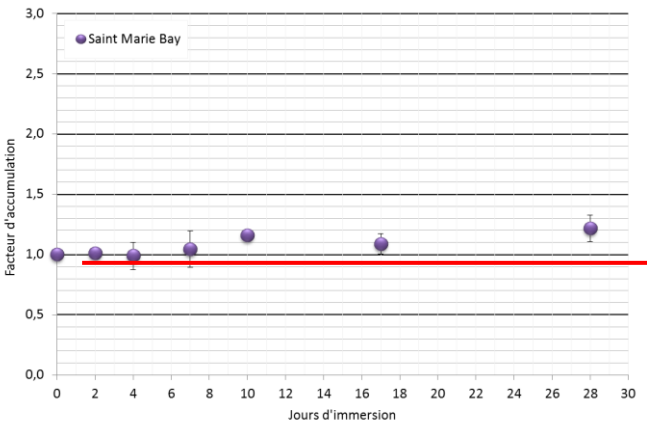


Figure 4 : Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines des DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à station Baie Sainte Marie pendant la saison fraiche.

La quantité de Ni-63 présent dans le biofilm a été soit égale (dans les premières phases du développement du biofilm) ou supérieure (après plus de 10 jours) aux valeurs du témoin avec un facteur d'enrichissement maximal de 22 fois après 28 jours de déploiement en saison chaude observé sur la DGT de la Grande Rade.

La présence des substances inorganiques, comme les particules et inorganiques, comme les EPS sécrétés par les micro-organismes présents sur toutes les membranes, sont les principaux responsables de la fixation des métaux dans le biofilm. Par la suite les mécanismes de désorption des métaux (Ni-63), sont à l'origine des processus de surconcentration du Ni-63 à l'interface avec la membrane et donc de leur transfert vers la résine.

L'analyse du Ni-63 accumulé dans le biofilm et dans la résine pour une même période de temps a démontré que pour chaque station et chaque saison étudiées, les facteurs d'accumulation ont invariablement été plus élevés dans les biofilms que dans les résines. Toutefois, avec le vieillissement du biofilm le ratio entre les quantités de Ni-63 accumulé dans la membrane et la résine augmentent. Cette observation signifie qu'avec un lapse de temps suffisant, le biofilm peut limiter le transfert des métaux vers la résine.

COMPARAISON DES TECHNIQUES ANALYTIQUES

La sensibilité de l'ICP-OES pour le dosage des principaux éléments d'intérêt (Ni, Co (exemple : Figure 5), Mn, et Cr) est validée par rapport à l'ICP-MS. Toutefois, l'analyse par ICP-OES a été rendue possible grâce à l'utilisation d'un nébuliseur à très petit débit permettant de réduire l'effet de dilution.

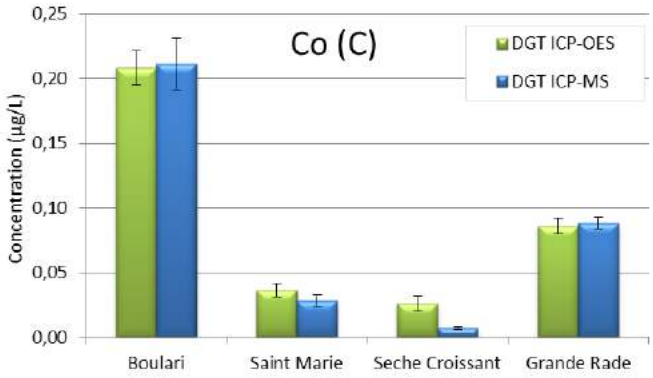


Figure 5 : Comparaison entre les concentrations déterminées par ICP-OES et ICP-MS avec les DGT immergées pendant les saisons chaudes (W).

CONCLUSION

Cette étude a permis de constater que l'effet du biofilm dépendait non seulement de la station échantillonnée mais également de la saison à laquelle cette surveillance est exercée. En effet, les effets les plus prononcés ont été enregistrés sur les stations les plus proches des termes sources côtiers, comme à la station en Baie de Boulari en saison fraiche (dans les conditions météorologiques de déploiement des DGT) où une forte présence des particules est régulièrement observée. A la station la plus éloignée de la côte (Sèche Croissant) où les concentrations en sels nutritifs et les niveaux de turbidité et de fluorescence sont plus faibles, l'effet du biofilm a été moins prononcé quelle que soit la saison étudiée.

Au terme de ces expérimentations, il apparait qu'une limitation du temps d'exposition dans l'eau de mer peut être estimée entre 5 et 7 jours afin de réduire les effets du biofilm. L'appréciation du temps optimal d'immersion est liée à la connaissance générale du milieu à surveiller.

Les métaux accumulés par la résine des DGT sont typiquement déterminés par la technique ICP-MS qui est entre 100 et 1000 fois plus sensible que l'ICP-OES. Cependant, grâce à l'adjonction d'un nébuliseur de très petit débit (micro-nébuliseur) l'analyse avec une ICP-OES devient possible pour les principaux métaux d'intérêt (Cr, Ni, Co, et Mn). Les dosages de Pb et Cd dont les concentrations dans l'eau de mer sont à l'état d'ultra traces, nécessitent l'utilisation d'une ICP-MS.

La technique de DGT semble très bien adaptée à la surveillance chronique, c'est-à-dire au suivi des évolutions temporelles et spatiales, mais son utilisation n'est pas pertinente dans le cas d'un suivi de la dispersion d'un panache accidentel.

II. INDICATEUR DE PRESSION PARTICULAIRE

CONTEXTE ET OBJECTIFS

La Nouvelle-Calédonie vit depuis plus d'un siècle au rythme de l'économie du nickel latéritique. L'exploitation de ce métal s'effectuant à ciel ouvert, une des conséquences est la déstabilisation totale des manteaux d'altération entraînant une inquiétante accélération des phénomènes d'érosion des sols gouvernée par le régime des précipitations tropicales. Depuis l'origine, vers 1874, jusqu'à nos jours plus de 160 millions de tonnes de minerai ont été extraits, ce qui représente environ 300 millions de m^3 de stériles latéritiques qui ont été remaniés. Ce sont ces stériles non stabilisés, en particulier, qui, lors des forts épisodes pluvieux, sont entraînés dans le lagon. Des travaux déjà anciens estiment que quarante cours d'eau (et indirectement les récifs autour des estuaires) sont touchés par l'activité minière. Outre les problèmes d'enfouissement, les conséquences prévisibles sont alors doubles : *(i)* la diminution de la pénétration de la lumière et la réduction de la teneur en oxygène dissous et, *(ii)* le risque inhérent à la pollution par les métaux dans les différents compartiments de l'environnement, cette contamination pouvant bien évidemment atteindre l'homme en retour.

Trois grands projets d'envergure mondiale font aujourd'hui du Territoire, potentiellement, le troisième producteur de nickel :

- La SLN et son projet d'accroissement de la production ;
- La société KNS qui commence l'exploitation du massif du Koniambo ;
- Le complexe de Vale-NC, dont la mise en place d'unités de traitement par voie hydro-métallurgique permet d'exploiter les latérites extraites du plateau de Goro.

Cette étude se propose d'examiner le potentiel interprétatif d'une série temporelle de prélèvements de matières en suspension (MES) réalisés par un piège à sédiment de type séquentiel dans l'objectif d'affiner l'indicateur « flux sédimentaire » placé dans son contexte hydrodynamique et météorologique.

Pour apporter les éléments de réponses idoines, il a paru nécessaire de sélectionner une baie dans laquelle puisse déboucher un creek capable de transporter du matériel particulaire en relation avec les activités anthropiques et notamment minières. Le « site atelier » choisi, la Baie de Boulari, bénéficie de surcroît, d'acquis importants en matière scientifique.

Dans ce bassin versant, le climat tropical de la Nouvelle-Calédonie explique qu'en l'absence de précipitations la charge particulaire du creek La Coulée est quasi nulle ; l'essentiel des apports étant enregistré lors d'événements pluvieux importants. La stratégie de l'étude a donc consisté à suivre l'évolution des apports particulaires en fonction des taux de précipitations et des événements météorologiques, plus généralement.

Ce travail a permis de conforter les connaissances en matière de méthodologie pour la quantification et la caractérisation des apports terrigènes grâce à l'utilisation, à bon escient, de pièges à sédiments de type séquentiel qui sont aujourd'hui unanimement reconnus comme des outils très performants.

METHODOLOGIE

Afin de quantifier les fluctuations spatio-temporelles en termes de nature et de composition, la collecte de l'information a nécessité d'intégrer les régimes hydro-climatiques représentatifs des situations types en Nouvelle-Calédonie. De ce fait, la variabilité spatiale et temporelle des apports en MES en fonction des situations météorologiques a été déterminée, en étudiant :

- la structure des couches néphéloïdes afin d'apprécier leur distribution horizontale et verticale au sein de la masse d'eau ;
- les prélèvements effectués selon 3 stations fixes échantillonnées à trois reprises selon une fréquence annuelle (approche eulérienne);

La caractérisation des MES a porté principalement sur les flux, les concentrations en métaux (Co, Cr, Mn, Fe, Ni et Zn) et calcium, la minéralogie et la granulométrie des particules.

SITE D'ETUDES ET CAMPAGNES DE MOUILLAGES

SITE D'ETUDES : LA COULEE

Les apports terrigènes dans la Baie de Boulari sont principalement issus du bassin versant de La Coulée. Ils combinent les conséquences des phénomènes naturels d'érosion aggravés par la déstabilisation des sols héritée des activités minières passées. Ces mécanismes alimentent le lagon par l'intermédiaire de la rivière au gré des précipitations atmosphériques. En mer, la rivière La Coulée construit un cône d'éjection (ou prodelta) édifiée par l'accumulation de matière particulaire arrachée au bassin versant. Une fraction importante de celle-ci génère les structures turbides (néphéloïdes) qui transportent au large les particules les plus fines (Ø < 20 µm).

Ce bassin versant qui est presque entièrement inclus dans le Grand Massif ultra basique du Sud, lui confère une valeur de modèle à l'échelle du Territoire.

CAMPAGNES DE MOUILLAGE DES PIEGES

L'échantillonnage des MES a été réalisé simultanément au niveau de 3 stations (StA, StB et StC) disposées selon une radiale « embouchure–large » orientée suivant un axe NE-SW (Figure 2). La collecte des MES a été réalisée grâce au mouillage de trois lignes instrumentées équipées chacune d'un piège à sédiments séquentiel.

La collecte de MES a été réalisée au cours de trois campagnes programmées en « saison chaude » avec des conditions météorologiques bien distinctes (campagne 1 du 23 mars-16 avril 2011 ; campagne 2 du 05-28 avril 2012 et campagne 3 du 11 mars-03 avril 2013).

ECHANTILLONNAGE DES MATIERES EN SUSPENSION

Les pièges à sédiments mis en œuvre sont de type séquentiel (Technicap, type PPS4/3 ; Figure 3) de 0,050 m² de section efficace. Les pièges sont équipés de carrousels de 12 godets pour permettre la collecte d'une série temporelle correspondant à 24 jours de prélèvements avec un pas de temps programmé de 48 heures.

Pour chacune des 3 campagnes, 36 échantillons ont été collectés, au total 108 échantillons de MES ont permis de décrire l'évolution des densités de flux verticaux en MES à des distances croissantes de l'embouchure de La Coulée en fonction des conditions hydro-climatiques (Figure 4).

Les flux verticaux ont été estimés à partir de l'expression suivante :

Flux (mg/m²/j) = Masse (mg) / (Surface ouverture (m²) * Temps collecte (j) par godets)

Figure 2: Aire d'étude pour le suivi des flux verticaux de particules issues du bassin versant de la rivière La Coulée aux stations StA, StB et StC.

Figure 3 : Pièges à sédiment de type séquentiel (Technicap, modèle PPS4/3).

Figure 4 : Exemple de série temporelle illustrant la variabilité de la charge en MES à la verticale d'un piège à sédiment.

PARAMETRES PHYSIQUES ET GEOCHIMIQUES SUIVIS

Pour chaque station, il a été réalisé :

- Une mesure des paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau (salinité, température, turbidité et fluorescence *in-situ)* ;

- La détermination des masses de « *MES-totale* » après l'élimination des organismes planctoniques « actifs » (swimmers) et des débris divers selon un protocole préétabli ;
- La caractérisation des MES, aux seuils de coupures standards pour séparer, le cas échéant, les sables moyens (Ø > 200 µm), les silts grossiers (200 < Ø < 63 µm), les silts moyens et fins (63 < Ø < 40 µm), silts fins (40 < Ø < 20 µm) et les argiles (Ø < 20 µm). Une détermination des phases minérales a été aussi conduite sur quelques échantillons ;
- Le dosage des éléments Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn par ICP-OES après une étape de minéralisation des particules par fusion alcaline et reprise des solutions d'attaque en milieu acide.

Par ailleurs, les paramètres, comme la direction (DD) et la force (FF) des vents moyens horaires ont été collectés auprès des services de Météo-France à partir de leur station placée sur l'aéroport de Magenta. Les taux de précipitations journaliers (RR) ont été obtenus également auprès de Météo-France à la station de La Coulée, bien plus représentative des retombées atmosphériques qui arrosent le bassin versant de la rivière et conditionnent l'intensité des phénomènes de lessivage des sols.

CONCLUSION

Les pièges à sédiments en milieu marin sont utilisés pour rendre compte des flux de particules (et polluants associés) qui alimentent les habitats marins. Toutefois, dès les années 80, l'information acquise par les dispositifs classiques, comme les « *tubes à sédiments* », ne satisfont pas les chercheurs car ils ne fournissent qu'une information extrêmement parcellaire, voire grossière des phénomènes qui concourent. Ces dispositifs ont été rapidement et fortement décriés par de nombreux auteurs et encore très récemment pour leur application inappropriée aux milieux lagonaires. En effet, les problèmes liés aux profondeurs d'immersion, souvent inférieures à 6 m, faussent totalement les calculs de flux de MES en raison des remises en suspension des sédiments liées à l'action mécanique du clapot lui-même généré par le vent. Par ailleurs, les dimensions et le couplage de plusieurs *tubes à sédiments* modifient l'hydrodynamique à leurs surfaces rendant peu efficaces ces dispositifs. Enfin, il est, d'une part, totalement impossible de retracer un historique des flux de particules piégées, ni même de distinguer leurs origines. D'autre part, la collecte de séries temporelles est rendue contraignante par le nombre d'opérations de pose et de récupération des « *tubes à sédiments* » faisant intervenir des équipes de plongeurs.

A l'inverse, les « *pièges à particules séquentiels* » sont conçus pour assurer la collecte de séries temporelles de MES à une fréquence préprogrammée selon le milieu à étudier ou surveiller. Il résulte de la collection d'échantillons que des analyses bien ciblées peuvent alors être réalisées sur les particules afin de déterminer l'origine (termes sources) des particules, comprendre leur dynamique et estimer les flux de matière, au sens large, qui transitent et affectent le milieu marin.

Ainsi dans le lagon de Nouvelle-Calédonie, des paramètres, comme les masses de « *MES-totale* » collectées (Figure 5) ont permis de calculer les flux de matières et de les comparer aux attendus pour des types d'environnement identiques ou en fonction des paramètres hydro-climatiques. Cette information de base permet de disposer des tendances en termes de charge particulaire : variabilité temporelle et/ou spatiale,…

Une analyse plus fine permet de distinguer différentes fractions granulométriques (Ø > 40 µm et Ø < 40 µm ; Figure 5) qui ajoutent un niveau supplémentaire d'information puisqu'elle renseigne sur l'origine des particules piégées, tout comme les analyses granulométriques et les déterminations minéralogiques (Figure 9 et Figure 10), lorsque la nécessité de distinguer précisément les termes sources est pertinente.

En effet, l'étude de la granulométrie met en évidence que les particules minérales sont, dans leur immense majorité d'un diamètre inférieur à 20 µm avec un mode principal se situant globalement dans la classe 2-20µm, quelle que soit la distance au terme source. Exceptionnellement à l'occasion de crues importantes, les fractions plus grossières (Ø > 40 µm) sont collectées et leur composition montre la présence de phases minérales (Figure 8), mais le plus souvent, elles sont identifiées comme des débris des tests de micro-organismes (Figure 6 et Figure 7).

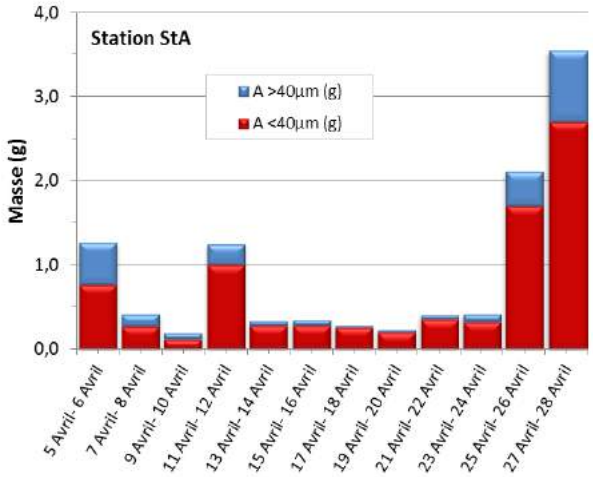


Figure 5 : Exemple de masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 05 au 28 avril 2012 à la station StA de la Baie de Boulari.

Figure 6 : Observation microscopique de la fraction supérieure à 40 µm des MES collectée à la station StA proche de l'embouchure de La Coulée, le 5-6 avril 2012 : présence de tests carbonatés de micro-organismes au milieu de particules terrigènes en forte proportion.

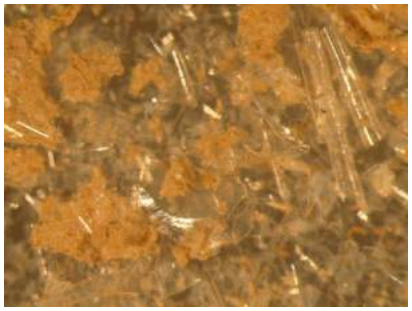


Figure 7 : Observation microscopique de la fraction supérieure à 40 µm des MES collectée à la station StC en milieu de Baie de Boulari, le 5-6 avril 2012 très forte présence de spicules carbonatées enrobées de particules éparses.

Figure 8 : Observation microscopique de la fraction supérieure à 40 µm décarbonatée des MES collectée à la station StA proche de l'embouchure de La Coulée, le 11-12 mars 2013 : présence de cristaux de quartz et de spinelle chromifères

L'analyse minéralogique permet de différencier les aires d'influence marine et/ou terrigène à travers la présence de minéraux comme l'aragonite, la calcite et la calcite magnésienne, ou comme le quartz, les serpentines (Lizardite) et la goethite. Si la présence d'aragonite traduit l'origine bioclastique des carbonates, celle de la goethite, atteste de l'intensité des phénomènes d'altération des sols latéritiques et identifie les phases porteuses des métaux (Figure 9 et Figure 10). L'importance relative de ces phases permet de mesurer l'intensité des phénomènes d'érosion.

Dans l'objectif d'estimer l'évolution temporelle des apports, la normalisation des concentrations du calcium par le fer (Ca/Fe) peut être prise en compte pour distinguer les influences respectives des pôles marin (Ca) et terrigène (Fe). Dans cet exemple de la Figure 11, deux épisodes importants sont clairement déterminés avec un début de période où les apports terrigènes sont très bien représentés (0,41). Durant la deuxième période, la valeur du ratio augmente brusquement (0,98) traduisant l'évacuation du panache terrigène. Cette distinction, pour des séries temporelles successives, renseigne efficacement sur les changements à moyen et long termes en matière de nature et de composition des MES.

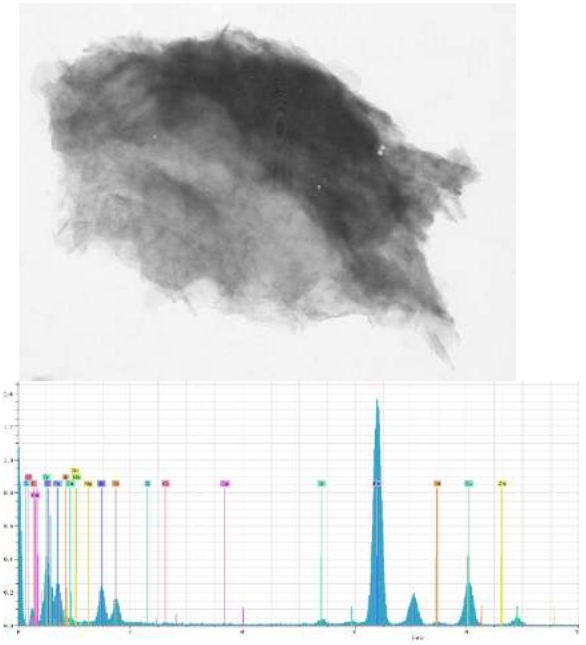


Figure 9 : Agrégat de goethites, serpentines et argiles constitutif des MES collectées en Baie de Boulari par le piège à sédiments séquentiel, du 05-28 avril 2012 à la station StA ; observation de fortes concentrations de Fe, Al et Si ainsi que des traces de Cr

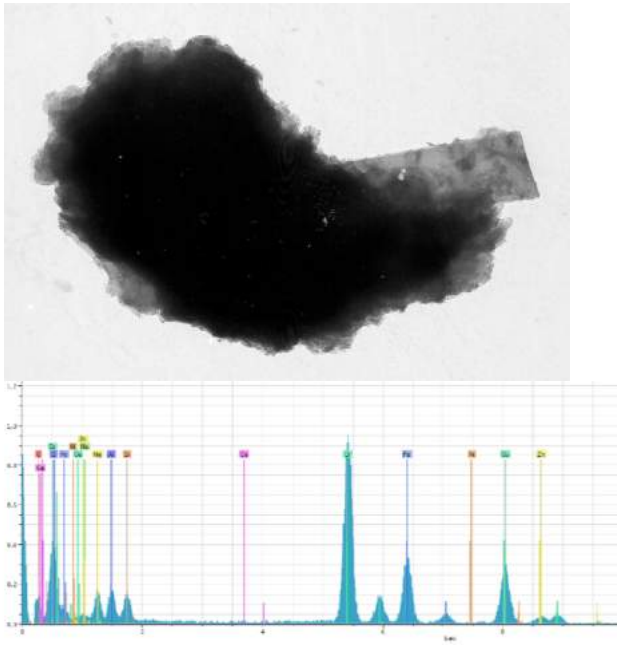


Figure 10 : Late de chromite (incluse dans un agrégat de goethites) constitutive des MES collectées en Baie de Boulari par le piège à sédiments séquentiel, du 05-28 avril 2012 à la station StA ; observation d'une très forte concentration de Cr.

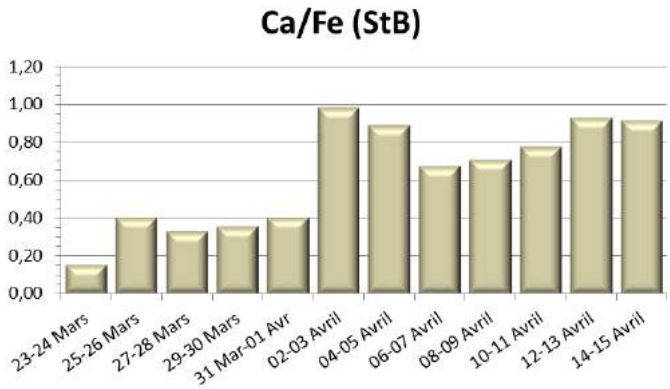


Figure 11 : Normalisation des concentrations en calcium par le fer pour les MES collectées en Baie de Boulari (StB) entre le 23 mars et le 15 avril 2011.

Enfin, les teneurs en métaux tels que Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, expriment l'importance des apports terrigènes et/ou anthropiques. A l'opposé, le calcium en particulier, renseigne efficacement sur le niveau de perturbation que subit le milieu marin à travers l'appauvrissement de sa production primaire, notamment. En effet, à partir de ces seules données, non seulement, les influences terrigènes et marines peuvent être dessinées mais une estimation des contributions respectives des différents termes sources et de leur évolution temporelle et spatiale est possible.

A travers cette étude il est montré que l'information géochimique acquise grâce à l'utilisation des « *pièges à particules séquentiels* » replacée dans son contexte hydro-sédimentaire, permet de différencier les apports directs et indirects issus d'un terme source identifié comme tel (Figure 12). Effectivement, il est possible d'attribuer aux flux étudiés, soit une parenté immédiate avec les MES transportées par le creek, soit une origine plus complexe engendrée par la remise en suspension de MES déposées dans des secteurs côtiers éloignés : dans le cadre d'un suivi environnemental, il est essentiel d'être en mesure d'opérer cette différenciation afin de déterminer l'impact ou non de bassins versants exploités, par exemple. En d'autre termes, les MES collectées par les pièges en une station donnée ne sont pas nécessairement issues des phénomènes de lixiviation des sols après une pluie, mais elles peuvent résulter de remises en suspension successives de sédiment plus ancien puis de mécanismes de transport, en fonction des conditions hydro-climatiques. Par ailleurs, l'avantage des « *pièges à particules séquentiels* » ne se réduit pas à cette particularité

puisque une quantification des différents flux est possible en étudiant des séries temporelles successives couvrant statistiquement les régimes météorologiques moteurs.

Toutefois, pour que l'interprétation soit pertinente et aussi puissante que possible, l'acquisition de cette abondante information doit être systématiquement précédée d'une étude approfondie du/des système(s) à étudier/surveiller, celle-ci passant, de préférence par une étape de modélisation hydrodynamique de la zone couvrant amplement le secteur. Par ailleurs, il conviendra ensuite de replacer les mesures dans un contexte météorologique (taux de précipitation journalier, direction et vitesse du vent, si possible horaire).

Grâce à ce canevas, les données fournies par les « *pièges à particules séquentiels* » sont en mesure de **mettre en évidence toute modification des impacts** (e.g. : ouverture d'un nouveau front de mine, défrichage, mise en place d'un ouvrage de rétention des particules) tant pour des **aires ciblées** (e.g. : embouchure de rivière et/ou zone d'expansion du panache) ou pour des **aires plus globales** (baie ou ensemble de baies) à des **échelles de temps très souples** (jours ou semaines, mois).

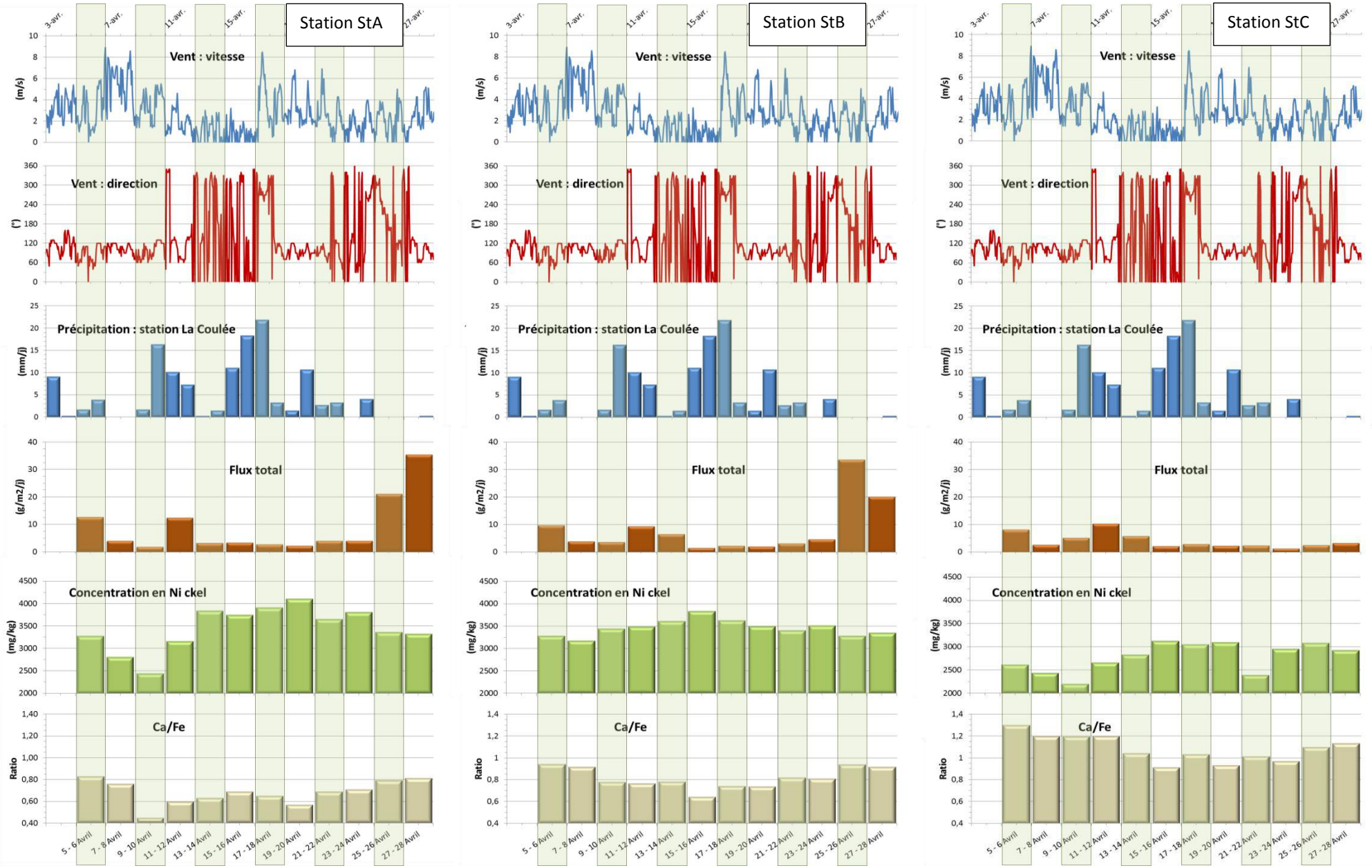


Figure 12 : Exemple de synthèse des données fournies par les MES collectées à l'issue du mouillage des 3 pièges à sédiment aux stations StA, StB et StC en Baie du Boulari du 05 au 28 avril 2012.

III. INDICATEUR DE PRESSION SEDIMENTAIRE

INTRODUCTION

L'érosion des sols mis à nus par les activités minières entraine la mobilisation des particules terrigènes par le transport éolien et fluvial favorisant la contamination des lagons par les métaux. Le Ni est essentiellement transporté par des argiles et par les oxydes. Durant l'enfouissement et le vieillissement des sédiments (= diagenèse), le devenir des métaux est mal connu. Plusieurs études ont suggéré qu'une grande partie du Ni se dissolvait alors que des minéraux de la famille des serpentines se néoformaient ; la néoformation d'argiles dans les sédiments lagunaires de Nouvelle Calédonie ayant déjà été montrée par certains travaux. Par ailleurs, des travaux expérimentaux ont permis de montrer la néoformation d'argiles en milieu côtier à l'échelle de l'année. Les frustules de diatomées en se dissolvant dans les sédiments fournissent la silice des argiles alors que les métaux (Al, Fe...) proviennent de la dissolution des oxydes en milieu réducteur. L'objectif de ce travail a été de déterminer l'évolution de la composition chimique des sédiments lagunaires impactés par les activités minières et d'explorer la possibilité de néoformation d'argiles comme processus de piégeage de métaux sur le long terme. Deux carottes ont été analysées: l'une (M23b) dans la baie Maa (de 0 à 22 cm de profondeur), non impactée par les mines et l'autre (StB.) située dans la baie de Boulari (de 0 à 34 cm de profondeur), impactée par les mines.

MATERIEL ET METHODE

ANALYSES CHIMIQUES

Les analyses chimiques des éléments majeurs et des métaux ont été réalisées au Laboratoire des Moyens Analytiques – Institut de Recherche pour le Développement (IRD) Nouméa par ICP OES (Varian - model 730; précision de 5%) après fusion alcaline par le tétraborate de lithium et dissolution en solution acide (HCl 5%).

DIFFRACTION DES RAYONS X

Afin d'optimiser la caractérisation minéralogique des argiles par diffraction des rayons X, les carbonates ont été dissous dans des bains d'HCl à 5%. La fraction inférieure à 2 µm a été extraite par décantation suivant la loi de Stockes. Pour chaque échantillon, trois préparations ont été effectuées suivant le protocole classiquement utilisé pour la discrimination de certaines phases argileuses telles que smectite et kaolinite (traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 490°C). Les mesures ont été réalisées au CEREGE sur Philips PW3710 avec un rayonnement au CuKα, une tension de 30kV et une intensité de courant de 10mA.

VITESSE DE SEDIMENTATION

Les taux d'accumulation ont été mesurés par la méthode du ^{210}Pb en excès qui est un isotope radioactif (T= 22,23 ans) issu de la famille de l'^{238}U. Cette méthode permet de mesurer des âges de sédiments jusqu'à 150 ans. Les mesures ont été réalisées au CEREGE par spectrométrie Gamma. Les taux ont été obtenus à partir de la régression linéaire entre le logarithme de l'excès de ^{210}Pb et la profondeur (Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernández, 2012).

ANALYSES CHIMIQUES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.

Les analyses ont été effectuées sur les mêmes préparations argileuses utilisées pour la diffraction des rayons X après dispersion aux ultrasons et dépôts sur des grilles carbonées. L'équipement utilisé est le JEOL 2011 équipé d'un analyseur EDX sous une tension d'accélération de 200kV (CINAM).

Les microanalyses chimiques quantitatives sont basées sur la méthode de Cliff-Lorimer.

RESULTATS

IMPACT DES MINES SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DU LAGON

Comme attendu, les concentrations en métaux sont plus élevées dans la carotte Boulari. En particulier pour Ni, les concentrations sont jusqu'à 40 fois supérieures à celles observées dans Maa. Les teneurs baissent d'un facteur 2-3 au-dessus de 16-18 cm (Tableau 1).

AGE DES SEDIMENTS

La carotte Boulari présente un taux de sédimentation de 1,24 cm an^{-1}, soit 2 fois supérieur à celui calculé pour la Baie Maa (0,56 cm an $^{-1}$). Compte tenu des incertitudes en raison des effets dus aux phénomènes de bioturbation, l'âge maximum des sédiments de la base des carottes est estimé à environ 150 ans. Ces mesures ne peuvent pas être considérées comme absolues compte tenu des perturbations possibles durant les processus de sédimentation (comme la bioturbation). Par conséquent en divisant les hauteurs des carottes par les vitesses mesurées, la base des carottes a été déposée il y a entre 39 et 27 ans mais pas plus que 150ans.

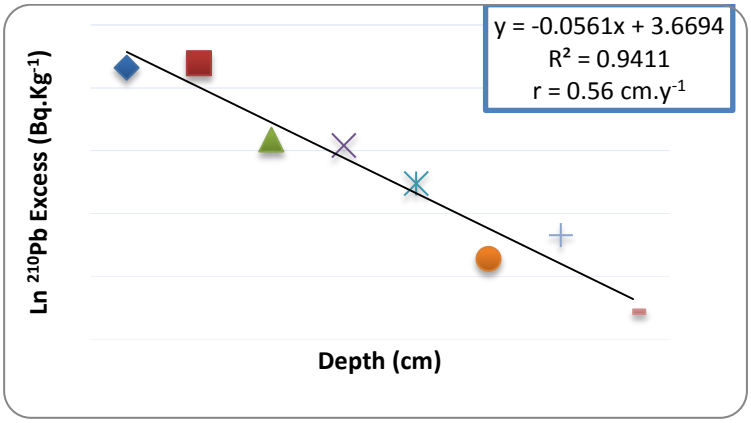


Figure 1 a. Taux de sédimentation pour la carotte de la Baie Maa (StM23b).

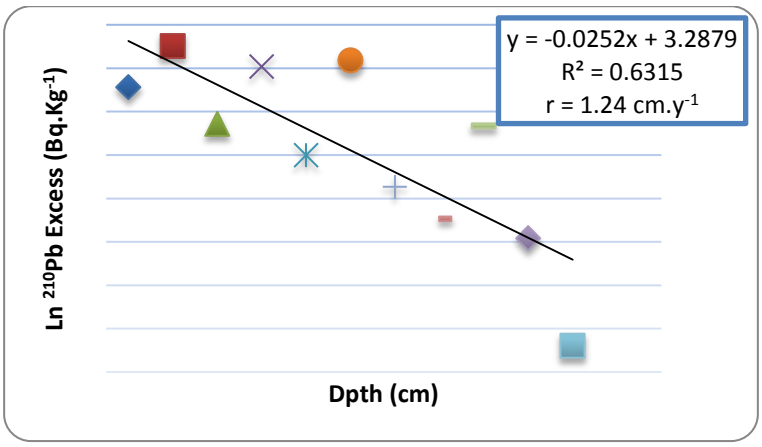


Figure 1b. Taux de sédimentation pour la carotte de la Baie de Boulari (StB).

Tableau 1 : Résultats des analyses chimiques sur les carottes M23b prélevée en Baie Maa (sédiments de référence) et StB de la Baie de Boulari (Sédiments impactés).

	Depth (cm)	Ca g/kg	Mg mg/kg	Na mg/kg	Fe g/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Al g/kg	Si g/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg
M23b	0 - 2	262.17	15884	16391	21.72	14	241	226	269	19.85	100	12	1
	2 - 4	252.49	16372	16137	22.33	14	244	243	185	22.06	112	1	1
	4 - 6	282.74	13749	14159	18.09	12	205	194	165	18.61	95	94	1
	6 - 8	262.31	16664	14774	20.91	13	239	265	159	21.48	112	0	1
	8 - 10	270.63	16982	14710	20.31	12	242	238	148	20.92	109	0	1
	10 - 12	261.13	16486	14696	21.61	12	265	286	174	22.23	114	0	1
	12 - 14	260.09	16443	14930	23.35	17	263	269	171	24.22	124	0	3
	14 - 16	264.69	16788	14481	21.24	12	233	276	135	21.66	109	0	2
	16 - 18	253.67	16783	15172	25.02	13	260	246	111	24.98	125	4	1
	18 - 20	268.30	18378	12558	20.58	8	218	322	89	18.81	94	0	1
	20 - 22	307.28	10119	9828	13.25	5	142	126	130	12.74	63	0	1
StB	0 - 2	156.82	25584	14786	119.77	181	4337	1467	1980	25.68	105	12	7
	2 - 4	168.02	26368	13557	100.78	129	4457	1503	1347	25.78	107	6	6
	4 - 6	163.04	26147	13310	121.26	165	4496	1536	1653	26.38	108	0	8
	6 - 8	159.90	26077	13474	88.93	113	4458	1517	1169	26.31	107	12	5
	8 - 10	157.59	26490	13249	75.31	78	4546	1560	769	26.91	110	18	4
	10 - 12	155.69	25630	13331	92.98	91	4646	1473	941	26.71	104	23	5
	12 - 14	152.52	25549	11651	103.44	107	4686	1487	1106	26.71	105	66	6
	14 - 16	162.52	26081	13126	83.68	81	4596	1464	881	26.07	104	19	5
	16 - 18	159.96	25919	12242	110.34	129	4615	1450	1359	26.25	105	0	7
	18 - 20	163.16	26117	12500	132.77	229	4768	1434	3489	26.04	105	98	8
	20 - 22	174.62	25950	12030	126.26	216	4714	1437	3266	24.52	101	79	7
	22 - 24	175.79	26617	11213	130.09	223	4898	1435	3357	25.35	106	95	8
	24 - 26	182.11	26414	11008	128.78	212	4829	1418	3192	25.05	104	79	7
	26 - 28	182.55	26032	11163	127.35	211	4787	1396	3230	24.46	102	86	7
	28 - 30	187.94	25532	10688	120.52	193	4782	1338	2915	23.29	99	93	7
	30 - 32	189.43	25687	10736	115.27	190	4433	1300	2844	22.13	95	72	7
	32 - 34	193.40	26315	10152	113.19	189	4241	1309	2860	21.48	93	152	7

NATURE DES MINERAUX ARGILEUX

L'examen de la fraction argileuse par DRX montre la présence dominante de smectite accompagnée de serpentine, talc et parfois de kaolinite dans la carotte StM23b de la Baie Maa (Figure 2a) et la composition change peu de bas en haut.

Les mêmes minéraux ont été identifiés avec peu de variation dans la carotte StB du site impacté en Baie de Boulari (Figure 2b) avec cependant des quantités plus importantes en talc et serpentine et moindre en smectite. La présence de goethite est également caractéristique de la carotte StB.

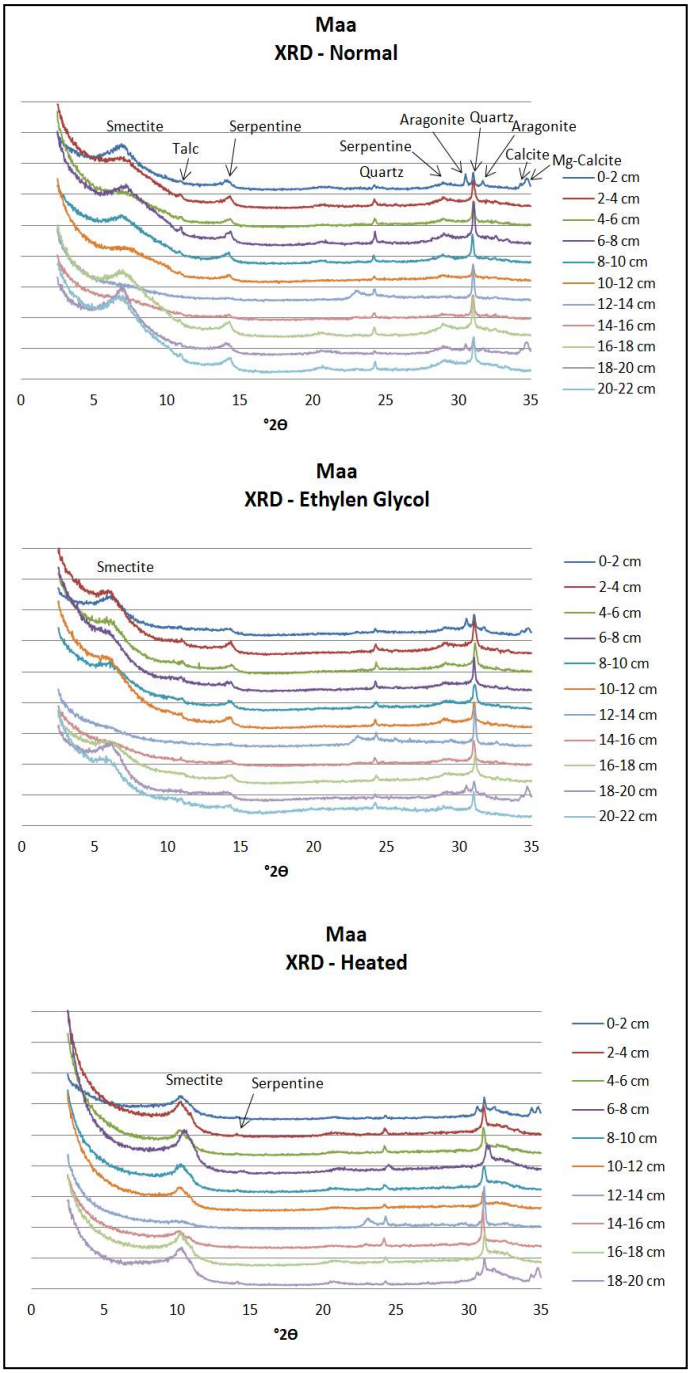


Figure 2a Diffraction des rayons X pour la carotte StM23b (Baie Maa).

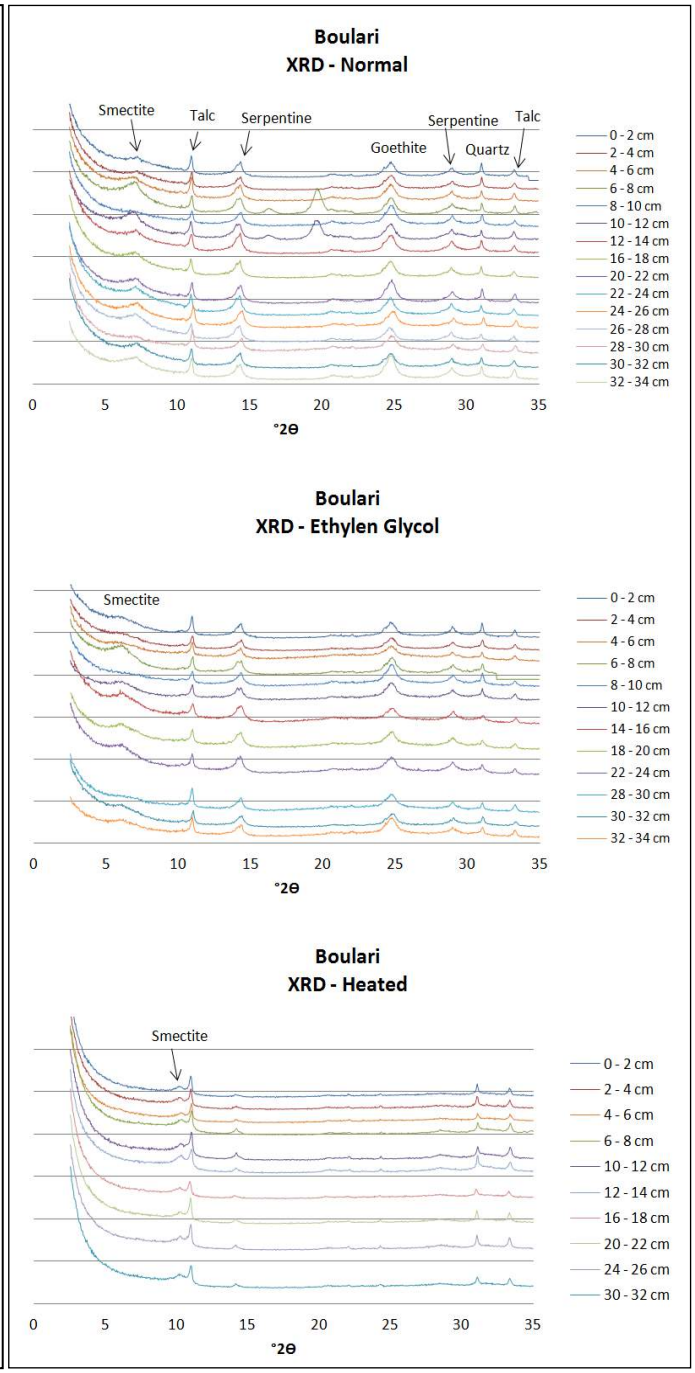


Figure 2b. Diffraction des rayons X pour la carotte StB (Baie de Boulari).

COMPOSITION CHIMIQUE DE LA FRACTION ARGILEUSE

Au MET, la composition chimique de 264 particules argileuses a été déterminée par EDX et comparée à des analyses d'argiles décrites en environnement terrestre et marin de Nouvelle Calédonie. De nombreux points d'analyses alignés (Figure 3) le long des pôles Si-Fe ne correspondent pas à des compositions d'argiles connues mais à des mélanges entre particules d'argiles, d'oxydes de Fe (goethite) et particules de silice. Cette silice est détectée sous forme de quartz par DRX, mais il pourrait également s'agir de frustules de diatomées (silice amorphe) mises en évidence dans une étude précédente. Certaines particules contenant du nickel ont des compositions chimiques proches d'argiles déjà décrites sur le milieu terrestre comme des smectites et du talc (lettres A et B sur la figure 3).

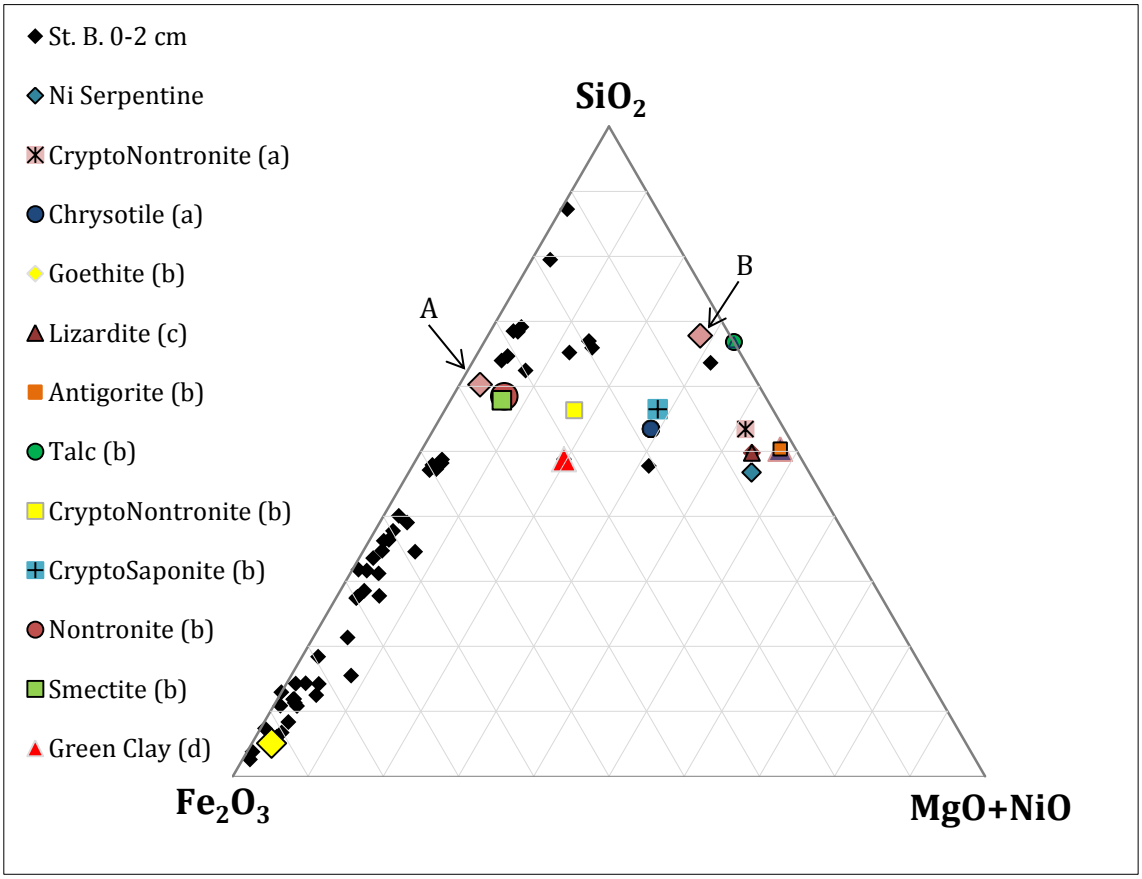


Figure 3 Composition chimique des particules analysées par EDX au MET sur la carotte de Boulari (A, B, et losanges noirs issus du niveau StB. 0-2 cm) comparée aux données d'études antérieures.

CONCLUSION

En conclusion de cette étude, il n'a pas été détecté de néoformation d'argiles vertes (« *green clays* ») susceptibles de piéger des métaux bien que le contexte y soit favorable (présence d'oxydes de fer et de silice amorphe). Deux hypothèses sur l'environnement sont alors formulées. Soit il faut plus de temps pour former les argiles; soit les conditions physico-chimiques ne sont pas favorables et les métaux liés aux oxydes de fer vont être libérés dans les eaux. Afin de mieux appréhender ces questions, il est recommandé de poursuivre cette étude sur des carottes plus anciennes et de conduire des expériences en laboratoire avec ces matériaux afin de simuler leur vieillissement.

IV. BIO-SURVEILLANCE ACTIVE

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Le Programme ADIIP s'inscrit dans la continuité des travaux de recherche précédemment réalisés par l'IRD en Nouvelle-Calédonie ainsi que par l'Ifremer en Métropole et dans certains DOM dans le domaine de l'évaluation et du suivi des pressions et des éventuels impacts induits par les activités anthropiques dans le milieu marin.

L'analyse de contaminants chimiques présents sous formes dissoutes ou particulaires dans la colonne d'eau ou associés aux sédiments en suspension ou déposés permet de déterminer l'importance des apports dans le milieu physique. En revanche, la fraction de ces contaminants susceptible de pénétrer (par voie dissoute et/ou alimentaire) dans les organismes marins vivants puis de s'y accumuler et/ou d'y induire des effets toxiques ne peut être évaluée qu'en mesurant directement les concentrations de ces contaminants dans les tissus biologiques, ou en y recherchant la présence d'éventuels effets toxiques.

Les analyses de contaminants dans les tissus biologiques sont préférentiellement réalisées sur des espèces dites « bioaccumulatrices » (c'est-à-dire capables d'accumuler significativement ces contaminants) afin de pouvoir les détecter et les quantifier facilement lors de l'analyse. Cette propriété peut alors être exploitée pour assurer un suivi temporel et/ou géographique de la fraction des contaminants biologiquement disponibles, sous réserve que leur bioaccumulation soit proportionnelle aux concentrations présentes dans le milieu ambiant afin de pouvoir réellement refléter le degré de contamination.

Le suivi temporel et/ou géographique d'une contamination chimique par des espèces marines bioaccumulatrices par transplantation est une méthode approuvée. Elle est déjà mise en œuvre dans de nombreux pays dont la Nouvelle-Calédonie, avec deux espèces déjà validées ; le bivalve *Isognomon isognomon* et l'algue *Lobophora variegata*.

Sur la base de ces travaux, le programme ADIIP avait pour objectif d'acquérir un ensemble de connaissances supplémentaires devant permettre :

- L'étude et la validation de nouvelles espèces bioindicatrices transplantables et réellement adaptées à différents types de milieux susceptibles d'être impactés par l'industrie minière et plus largement les activités anthropiques par les métaux et les hydrocarbures ;
- D'examiner les potentialités de l'ensemble des bioindicateurs, étudiés ou déjà validés, permettant de proposer ultérieurement ceux capables de conforter les meilleurs diagnostics des suivis environnementaux ;
- De remplacer, le cas échéant, certains indicateurs pour des raisons de performances et/ou de coût, par exemple.

Dans ce contexte, la pertinence des deux espèces *Bractechlamys vexillum* et *Modiolus auriculatus* a été examinée, ces deux organismes ayant été pressentis pour assurer, en complément des bio-indicateurs actuellement validés, le suivi des contaminations du milieu côtier.

L'espèce *Pinctada maculata,* non initialement envisagée dans le programme ADIIP a fait l'objet d'une étude complémentaire dont le développement et les résultats sont également présentés dans cette synthèse.

Pour cette étude deux sites aux niveaux de contamination contrastés ont été choisis : la Grande Rade (GR) en raison des concentrations élevées qui y ont été mesurées et l'Ilot Signal (IS), considérée comme une station de référence quasi-exempte d'influence anthropique.

METHODE

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES ESPECES CIBLES

BRACHTECLAMYS VEXILLUM (FIGURE 13)

Sur la base des données bibliographiques, l'intérêt s'est donc porté sur cette espèce**,** notamment par son caractère abondant. En effet, leur récolte s'avère relativement aisée, cependant, sur la plupart des stations prospectées, les densités relevées diffèrent fortement (60-450 indiv/100 m^2).

Figure 13 : Représentation de l'espèce B. vexillum

Par ailleurs, d'après la littérature scientifique, les variations de l'indice gonadique constatées pour *B.vexillum* peuvent constituer un désavantage dans son utilisation comme bioaccumulateur. En effet, il atteint un maximum en août, durant la saison fraîche et durant l'été austral, à l'inverse, la valeur de l'indice est très faible : l'émission des gamètes est donc étalée sur toute l'année et aucune période de ponte n'est prééminente et, de surcroît, elle peut varier d'une année sur l'autre. Cette variation du cycle de reproduction de *B.vexillum* reste pénalisante pour le contrôle des processus de biaccumulation.

Par ailleurs, malgré un certain nombre de critères favorables pour sa sélection comme bioindicateur (l'abondance, la facilité de récolte, la taille..), cette espèce n'a finalement pas été retenue pour les expérimentations de transplantation. En effet, sa résistance aux manipulations en laboratoire présente un réel handicap, une mortalité de masse a été observée dès les premières manipulations au laboratoire, le reste des effectifs vivants n'ayant pas résisté à la première semaine d'exposition en mer.

PINCTADA MACULATA (FIGURE 14)

L'huître perlière *Pinctada maculata* remarquée pour sa forte densité (290 indiv/100 m²) et vivant dans des milieux variés (observation effectuée pendant les phases de prospections) a été adoptée comme une espèce alternative à éprouver par une étude. En Nouvelle-Calédonie, cette espèce s'observe et se récolte aisément à la surface des sédiments, où elle vit accrochée au pied des macroalgues des sites côtiers aussi bien que mi-lagonaires ou récifaux.

Toutefois, au mieux de notre connaissance aucune étude éco-physiologique approfondie n'a été effectuée sur cette espèce.

En Polynésie cependant, *P. maculata* a été identifiée comme un bioindicateur potentiel. Cette étude a mis en évidence, dans le Port de Papeete, des concentrations significatives dans les tissus pour quatre métaux (Cr, Cu, Fe et Zn). Les teneurs très faibles mesurées en Cd, Hg et Pb n'ont pu mettre en évidence aucun effet de bioaccumulation, ce résultat ne signifiant pas forcément une mauvaise intégration de ces métaux. Enfin, *P.maculata* semble être également un bon bioaccumulateur des HAP, 6 HAP sur 16 analysés (naphtalène,

phénanthrène, anthracène, fluoranthène, acénaphtylène et pyrène) ont révélé une cinétique de contamination/décontamination.

En revanche pour les lagons de Polynésie, *P.maculata* n'a pas été retenue pour des expériences ultérieures de bio-monitoring, en raison d'une forte mortalité constatée pendant l'étude.

Figure 14: Photos représentant l'huître perlière *P. maculata*.

MODIOLUS AURICULATUS (FIGURE 15)

Les Mytilidae sont connues pour présenter une grande tolérance à une large gamme de contaminants. Les moules représentent les principaux organismes intégrateurs de pollution, elles ont été et font toujours l'objet de nombreuses recherches en écotoxicologie soit dans leur biotope naturel soit dans les programmes de surveillance « Mussel Watch ». A la Réunion, la moule tropicale *M. auriculatus* a été étudiée et les résultats du programme ont permis de confirmer les capacités bioaccumulatrices en polluants métalliques et organiques et de disposer d'une première photographie de la qualité des eaux côtières de l'île.

Figure 15: Représentation de l'espèce *M. auriculatus*

En Nouvelle-Calédonie, quasiment aucune étude n'a été initiée sur cette espèce et les premières prospections réalisées en 2012 n'ont pas permis de répondre aux critères d'abondance et de facilité de récolte pour leur utilisation dans des programmes de transplantation. Ce résultat décevant et contraire aux attendus, a conduit à ne pas retenir non plus cette espèce, jusqu'à une plus ample connaissance de la répartition des populations.

Toutefois, dans un second temps, la découverte de gisements suite à des explorations plus soutenues, a permis d'envisager tout de même de prolonger les travaux du programme ADIIP avec ce Mytilidé.

PINCTADA MACULATA

EXPERIMENTATION

Environ 450 spécimens de taille hétérogène ont été récoltés en zone mi-lagonaire puis brossés et mesurés.

A partir d'une population de taille homogène (54,1 ±1,9 mm ; n=190), 11 lots de 15 spécimens ont été constitués de façon à pouvoir déterminer les concentrations initiales, les cinétiques de bioaccumulation et d'élimination des métaux et des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques).

Chaque spécimen a été épongé puis pesé vivant. Le poids frais total moyen de l'ensemble des lots avant transplantation est de 26,32 ± 3,91 g.

Pour étudier la cinétique d'accumulation, les organismes ont été immergés pendant 4 mois à 5 m de profondeur dans le fond de la Baie de la Grande Rade (GR). La date d'immersion a été fixée à la fin de la saison chaude australe afin que la période complète d'immersion concorde avec une diminution de la température des eaux lagonaires, la plupart des bivalves tropicaux se reproduisant préférentiellement en saison chaude, lorsque les températures sont les plus élevées (la reproduction influe fortement sur les mécanismes de bioaccumulation).

L'étude des cinétiques d'élimination a ensuite été conduite à proximité de l'Ilôt Signal (IS), en eaux claires, pendant 4 mois.

Pour chacune des deux phases de l'étude, les prélèvements ont été effectués après 1, 2, 4, 8 et 14 semaines d'immersion. Lors de chaque visite, les caractéristiques physico-chimiques de la colonne d'eau ont été mesurées et des prélèvements ont été réalisés pour analyser les métaux, des HAP dissous et de la chlorophylle *A*.

De retour au laboratoire, les spécimens de chaque lot ont été pesés vivants, mesurés puis sacrifiés et disséqués. La glande sexuelle a été isolée et pesée seule afin d'évaluer le stade du cycle de reproduction, puis pesée avec le reste des tissus pour obtenir le poids frais total ; les coquilles ont été rincées, séchées et pesées. Les échantillons de chairs ont ensuite été lyophilisés, pesés secs puis dissous pour être analysés (détermination des concentrations en métaux et HAP).

RESULTATS

Etude de la croissance

Le premier enseignement est que *P. maculata* a pu être transplanté sans encombre dans différents sites, c'est-à-dire sans une mortalité excessive et en conservant des bonnes caractéristiques biométriques sur la durée de l'expérience.

L'effet de l'écosystème sur le déterminisme de la croissance des différentes populations a été appréhendé par des mesures conjointes de la croissance (facteurs biotiques) et de paramètres environnementaux (facteurs abiotiques) sur les deux sites d'étude (GR et IS).

Ainsi, la croissance en poids/taille observée en fonction du temps et des variables environnementales a été étroitement liée à la situation géographique et à l'expression du cycle reproductif de l'organisme (Figure 16).

De ce fait, les caractéristiques eutrophiques du site GR ont permis une croissance tissulaire et coquillière très significative sur toute la période de contamination, non impactée par le changement saisonnier. En revanche la transplantation sur le site IS, de type oligotrophe, a provoqué une chute soudaine du poids des chairs ; un amaigrissement tissulaire de l'organisme et un ralentissement de la croissance coquillière a été enregistré entre le début et la fin de cette période.

Mais, à ce schéma de croissance, viennent s'ajouter les variations saisonnières liées au cycle de vie de

l'organisme. En effet, chez les mollusques bivalves, les processus liés à la reproduction perturbent la croissance par une accumulation temporaire de réserves converties en gamètes puis expulsées lors de la ponte occasionnant une perte brutale de poids. Ces différentes étapes sont observables sur les deux sites ; par le stockage de réserves, dans un premier temps sur le site GR, et à l'utilisation de celles-ci dès le transfert sur le site IS, en relation avec l'interaction complexe entre la disponibilité nutritive et la température, et en fin d'expérience, l'expulsion des gamètes lors de la ponte due à l'état reproductif.

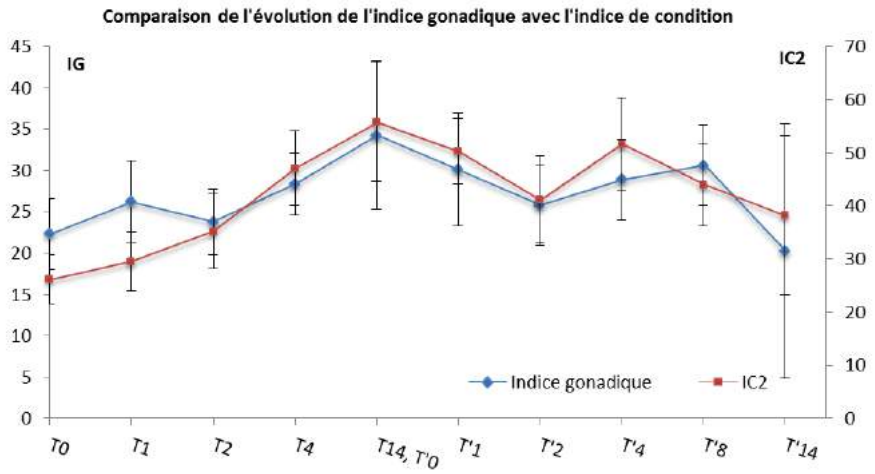


Figure 16 : Comparaison de l'indice gonadique avec l'indice de condition

Bioaccumulation des HAP

Les résultats ont été interprétés selon deux axes :

- la somme des 16 molécules dosées qui permet de disposer de niveaux de référence en particulier par rapport à des réseaux nationaux comme le ROCCH en métropole ou le *Mussel watch* aux Etats-Unis ;
- par molécule, pour celles qui donnent des résultats significatifs.

A ce stade de l'étude, le potentiel de *P. maculata* à bioaccumuler les HAPs n'a pu être vérifié et nécessiterait des études complémentaires pour tirer des conclusions sur ses capacités indicatrices des contaminants organiques.

En effet les faibles niveaux de concentrations rencontrés dans la phase dissoute et dans le biote sont très étonnants au regard des teneurs extrêmes mesurées dans les sédiments de la Grande Rade.

En effet, bien qu'il soit communément admis que la mesure des concentrations en HAPs dissous soit peu aisée par la technique des échantillonneurs passifs employée (SBSE), les niveaux mesurés dans les sédiments de la GR atteignent des valeurs extrêmes qui demandent, cependant, à être confirmées. En effet, il est difficile de comprendre pourquoi de telles concentrations dans les sédiments ne seraient pas corrélées, pour certains composés au moins, avec des concentrations élevées dans le compartiment de la colonne d'eau (compartiment dissous et particulaire) et dans le biote.

Bioaccumulation des métaux

Les études des cinétiques d'accumulation et d'élimination ont permis de classer en trois groupes les différentes réponses d'accumulation de *P. maculata* vis-à-vis de la contamination métallique :

1- Métaux en équilibre non accumulés :

Les cinétiques du Co et du Pb n'ont pu être interprétées du fait de leurs niveaux de

concentrations très faibles dans les tissus. (< LQ) ; les concentrations pour ces métaux dans le milieu environnant étant trop basses pour induire une accumulation quantifiable dans les tissus.

2- Effet du forçage physiologique sur la bioaccumulation

- Les cinétiques d'accumulation pour As, Cd, et Cr ont montré des comportements similaires, et la capacité de bioaccumulation pour ces métaux n'a pu être vérifiée en raison des variations physiologiques en relation avec la croissance ou la perte de poids (effet de « dilution » ou « concentration » du métal dans les tissus).
- La capacité de bioaccumulation pour Fe et Ni n'a pu être vérifiée également, bien que la Grande Rade soit un site caractéristique de la contamination par ces métaux.

3- Métaux bioaccumulés : effet du forçage environnemental

P. maculata semble être un bioindicateur potentiel du Cu, du Mn et du Zn, bien que les cinétiques d'accumulation/élimination pour ces métaux soient lentes. L'équilibre chimique au terme de 3,5 mois d'exposition n'ayant pas été atteint, des études complémentaires devront donc confirmer la capacité bioaccumulatrice de *P. maculata* et permettre de déterminer les facteurs de bioconcentration pour ces métaux.

MODIOLUS AURICULATUS

EXPERIMENTATION

Environ 2000 modioles ont été récoltées sur le site de résidence de Ouano en prenant soin de ne pas arracher le byssus. Sur place, elles ont été rincées et nettoyées de leur épiphytes, puis transportées en glacière jusqu'au laboratoire.

L'étude de la cinétique d'accumulation et d'élimination a été programmée au total sur une durée de 7 mois d'exposition de 5 cages le long d'un gradient de contamination métallique partant de la Grande Rade à l'Ilot Signal.

Chaque cage était composée d'un lot de 65 individus d'une taille moyenne de 39,38 ± 5,05 mm et d'un poids moyen de 6,6 ± 2,6 g. Un lot a été conservé pour mesurer les niveaux de concentrations métalliques du site de collecte servant de référence (Ouano). Trois dispositifs de transplantation ont été déployés :

- Le premier sur le site le plus contaminé, localisé au fond de la baie de la Grande Rade (GR1), il comprenait une cage immergée dans la colonne d'eau et une autre déposée au-dessus de la surface des sédiments ;
- Le second à la sortie de la baie de la Grande Rade (GR2), site moins contaminé que GR1. Il comprenait seulement une cage immergé dans la colonne d'eau. Ce site est caractérisé par des eaux relativement claires ;
- Le dernier a été immergé sur le site témoin proche de l'ilot Signal (IS). Celui-ci comprenait une cage au sein de la colonne d'eau et une deuxième au-dessus de la surface des sédiments. Ce site a été également choisi pour le suivi de la cinétique d'élimination pour les lots des cages de GR1 et GR2 en raison de la qualité des eaux.

Sur chaque station, un suivi physico-chimique a également été réalisé à l'occasion de chaque passage, d'une part, pour mesurer les paramètres température, salinité, turbidité, chlorophylle totale et oxygène dissous et d'autre part, pour analyser les métaux dissous (Co, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) et la chlorophylle A.

De retour au laboratoire, les spécimens de chaque lot ont été pesés vivants, mesurés puis sacrifiés et disséqués. Les échantillons de chairs ont ensuite été lyophilisés, pesés secs puis dissous pour la détermination des concentrations en métaux.

RESULTATS

Etude de la croissance

Le planning de prélèvement des échantillons, initialement prévu, n'a pu être respecté, en raison d'une très forte mortalité sur l'ensemble des sites au terme de seulement 3 mois de transplantation, et pour les cages du site GR1, une mortalité totale au quatrième mois. Quelques lots restants ont pu être relevés au cinquième mois aux stations IS et GR2 pour constituer, respectivement, des lots uniques.

Cette mortalité massive semble avoir été la conséquence d'une prolifération, d'une part, de vers plats, et d'autre part, de crabes qui ont colonisé les cages dès la fin du troisième mois d'immersion : la modiole, isolée de son habitat, semble donc être l'objet de plusieurs prédateurs.

Les expérimentations ont donc dû être redimensionnées en réduisant les temps d'exposition aux contaminants métalliques in-situ et en supprimant les études de décontamination faute de spécimens. Dans ces conditions de mortalité, le suivi des facteurs physiologiques (poids, taille, indice de condition) n'ont pu être estimés.

Il s'est agit, dans le cadre de cette étude préliminaire sur la modiole *M. auriculatus*, malgré un jeu de données réduit de :

- Mettre en évidence une variation significative des concentrations dans les chairs, en fonction de la durée d'immersion et du gradient de contamination ;
- Comparer les niveaux de bioaccumulation au contact des sédiments par rapport à ceux accumulés dans la colonne d'eau.

Bioaccumulation des métaux

L'observation des profils de contamination permet de dégager trois groupes de métaux aux comportements de bioaccumulation similaires.

Cobalt, Nickel, Chrome (Plomb et **Zinc)**

Sur le site le plus contaminé GR1, l'assimilation par les modioles de **Co, Ni** et **Cr** a été rapide (1 mois) et des plus significative avec des concentrations finales qui ont globalement augmenté **de 3 à 4 fois** par rapport aux valeurs initiales ; la concentration de **Cr** ayant été divisée presque par 2 au terme de 3 mois.

Sur le site GR2, l'augmentation des concentrations a été faible mais progressive jusqu'au 5^{ième} mois pour Co et Ni, voire pour Cr. Les taux d'incorporation ont été moins forts qu'en GR1, ce qui tend à montrer qu'une relation existe bien entre les concentrations enregistrées dans le milieu environnant et les teneurs observées dans les chairs du bivalve.

Sur le site témoin IS, seule la concentration en Cr a légèrement augmenté dans les chairs ; la teneur légèrement plus élevée de ce métal dans le milieu marin, comme le reflète l'analyse des sédiments, par rapport à Ouano constitue peut-être une explication.

En ce qui concerne **Zn**, les modioles de GR1 ont montré une forte affinité pour ce métal, détecté dans le milieu marin à des niveaux plus élevés pour ce site. Les phénomènes de bioaccumulation semblent en revanche plus lents et moins intenses (facteur 1,4 environ) que pour les métaux précédemment cités.

Enfin, au même titre, que Co, Cr et Ni, il semble que les modioles accumulent **Pb** significativement au regard de la concentration triplée au terme du 3^{ième} mois d'exposition (GR1 et GR2). Toutefois, la variabilité des concentrations conduit à une certaine réserve sur les capacités du bivalve vis-à-vis de ce métal lourd.

Cuivre, Fer et Manganèse

Pour, **Cu**, **Fe** et **Mn**, les modioles montrent, sur le site le plus contaminé (GR1), une réponse physiologique immédiate et intense, avec un doublement des concentrations au terme du premier mois d'exposition, notamment pour Cu et Fe ; ces trois éléments semblant également, ultérieurement, être régulés.

En effet, le Fe qui entre en jeu dans de nombreuses boucles physiologiques et en tant qu'oligo-éléments essentiels de la production primaire, est très facilement régulé. Toutefois, une relative augmentation temporelle au cours du premier mois a été enregistrée dans les eaux de cette station.

L'augmentation du Mn dans les modioles, à GR1, est à priori liée avec les niveaux de Mn dissous, rencontrés dans le milieu et donc disponibles pour les organismes. Mais, comme pour Fe, la décroissance progressive jusqu'au terme du troisième mois ne permet pas de vérifier les capacités réelles de bioaccumulation de ce métal, la concentration de la fraction dissoute de celui-ci montrant parallèlement une augmentation.

Arsenic et Cadmium

L'évolution de **As** et **Cd** dans les tissus des modioles, révèle une décroissance immédiate et significative de ces métaux à la station GR1, comme en GR2 et IS ; les valeurs de Cd restant du même ordre de grandeur. Ces résultats montrent que les fractions disponibles de ces métaux sont plus importantes au contact des sédiments de Ouano (lieu de récolte) que dans la colonne d'eau des 3 sites de transplantation.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le bivalve *Isognomon isognomon* est le bioaccumulateur actuellement validé pour le suivi environnemental du lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie. Son utilisation régulière entraînant une diminution des foyers sur le site de référence (Baie Maa) et de certaines cohortes, l'approvisionnement de cette espèce peut donc constituer un facteur limitant à son déploiement dans le futur.

Parmi les seules espèces envisageables pour le suivi environnemental, les bivalves *Pinctada maculata, Modiolus auriculatus* ont montré certaines capacités de bioaccumulation sur des gammes plus ou moins étendues en fonction de l'espèce et/ou du métal. Cependant, les différentes expériences ont souvent montré que sur des sites faiblement contaminés par rapport à leur lieu de récolte, l'accumulation restait difficile à observer.

Ainsi, les limites et les avantages (Tableau 2), propres à chacun des deux, étant principalement :

- La faible abondance supposée et sa récolte assez fastidieuse font de la modiole *Modiolus auriculatus* qu'à ce stade, il n'est pas encore possible d'envisager des suivis à grande échelle. De plus, la méthode de transplantation semble limitée par la prédation, responsable d'une grande mortalité, tant que des expérimentations complémentaires, notamment en saison fraiche n'auront été conduites.
- Le taux de croissance doit impérativement être pris en compte dans l'interprétation des résultats de contamination chimique, comme le montrent les premiers essais réalisés sur l'huître perlière *Pinctada maculata.* Par ailleurs, sa capacité à accumuler une large gamme de contaminants n'a pas été vérifiée et nécessite également d'autres expériences de confirmation pour certains d'entre eux. En revanche elle présente les plus grands avantages en termes de récoltes (facilement identifiable et largement distribuée dans le lagon, de la côte au récif), de manipulation en laboratoire (résistante, grande taille qui facilite les manipulations et les analyses), et sa transplantation est aisée (caractérisation biométrique facile, très faible mortalité).

Concernant *Bractechlamys vexillum,* son manque de résistance en laboratoire et en particulier de robustesse à la manipulation, n'a pas permis de le retenir comme bioindicateur. En effet, les échantillons récoltés ont subi de fortes mortalités avant la phase de transplantation, cette fragilité n'a donc pas permis de poursuivre les travaux avec cette espèce.

Une autre espèce, le clam *Gafrarium tumidum*, qui accumule la plus large gamme de contaminants et présente le plus grand nombre de critères pour la sélection d'un bioindicateur pourrait être également envisagé. Toutefois, la principale limite reste liée à sa petite taille rendant plus difficile l'échantillonnage et les

manipulations en laboratoire. D'autre part, vivant enfoui dans les sédiments, sa récolte est moins aisée et sa résistance pour des transplantations dans la colonne d'eau n'a pas encore été testée ; ce bioindicateur n'a jamais été utilisé dans des programmes de suivis environnementaux.

Tableau 2 : Synthèse des avantages et limites des bivalves identifiés comme bioindicateurs de la contamination métallique du lagon de Nouvelle-Calédonie (N/A = non applicable)

	Abondance	Echantillonnage simple	Protocole analytique simple	Transplantation simple	Capacités de bioaccumulation
Pinctada maculata	****	****	****	****	**
Modiolus auriculatus	*	**	***	**	***
Bractechlamys vexillum	****	***	N/A	N/A	N/A
Isognomon isognomon	***	***	**	***	***
Gafrarium tumidum	****	**	**	***	****

V. TESTS DE TOXICITE

INTRODUCTION.

CONTEXTE : ECOTOXICOLOGIE ET SURVEILLANCE

Le volet CNRT ADIIP Ecotoxicologie-Bioessais s'inscrit dans une démarche internationale de développement de l'écotoxicologie et en particulier des tests de toxicité sur embryons d'invertébrés marins, qui ont permis d'initier ces dernières années des programmes de surveillance du milieu marin, appliqués aux impacts industriels, urbains et agricoles et portuaires.

Ces réseaux utilisent des données originales d'effet biologique d'un échantillon ou d'une substance, plus que de sa concentration, afin de considérer l'effet toxique réellement ressenti par les plus sensibles des animaux marins : les embryons et larves de bivalves (coquillages) et échinodermes (oursins).

En Amérique du Nord, ces tests de toxicité sont utilisés depuis les années 60 et standardisés par la norme ASTM E724-98, pour les bivalves, et par la norme ASTM E1563-98, pour les échinodermes.

Ces tests sont par ailleurs réglementaires en France dans le cadre des dragages ou des matériaux à immerger depuis 2000. En 2009, les tests de toxicité sur embryons de bivalves ont fait l'objet d'une normalisation AFNOR (Norme AFNOR XP T90-382, 2009).

Au niveau de la Nouvelle-Calédonie, c'est l'INERIS qui préconise en 2002, la réalisation d'études toxicologiques dans l'étude des risques environnementaux liés à la création du projet Goro Nickel suivi par des études préliminaires incluant l'initiation de la mise au point des tests de toxicité sur des espèces locales dans un but de prédiction des effets de l'effluent liquide de l'usine de Goro-Nickel.

Le volet ADIIP Ecotoxicologie-Bioeassais du CNRT Nickel, réalisé entre 2011 et 2013, vient donc en finalité de développement technique, dans une logique de mise au point d'outil de suivi des impacts et pressions sur le milieu marin, dans le contexte de l'exploitation minière en Nouvelle-Calédonie, prenant en compte les spécificités locale d'espèces et de variétés de minerais et de sédiments marins.

OBJECTIFS DE L'ETUDE.

Le but du volet Ecotoxicologie Bioessais est de finaliser et de valider la création d'un test de toxicité en milieu marin spécifique du lagon de Nouvelle-Calédonie et de sa diversité, capable de détecter les effets toxiques aigües et sub-chroniques et de les mettre en relation pour disposer d'un outil d'évaluation et d'aide à la gestion du risque toxique, appliqué en particulier à l'exploitation minière en Nouvelle-Calédonie.

Dans cette optique de disposer d'un outil de surveillance et d'aide à la gestion du risque toxique, il a été proposé :

- un test de développement embryo-larvaire normalisé AFNOR utilisant les embryons comme « sonde d'analyse » par étude des anomalies et malformations provoquées pendant leur développement ;

- une gamme de 6 espèces d'invertébrés marins tropicaux de Nouvelle-Calédonie, de deux ordres différents, 4 bivalves et 2 échinodermes, intercalibrés avec l'huître de référence, selon le protocole normalisé AFNOR ;
- d'étudier les toxicités de 7 métaux dans la colonne d'eau par utilisation de métaux élémentaires dissous dans de l'eau de mer pure, et d'en tirer les seuils d'innocuité et de toxicité ;
- d'étudier les minerais et le compartiment sédimentaire dans ses 2 premiers cm sous forme d'élutriat (surnageant d'agitation du sédiment dans de l'eau de mer non toxique) simulant une remise en suspension en milieu oxique : prise en compte de l'effet global des contaminants présents, des interactions entre composés et de leurs biodisponibilités.

PROBLEMATIQUE ET APPROCHE D'ETUDE

L'étude de la toxicité d'un échantillon provenant du milieu naturel, eau ou sédiment, repose sur la présence d'un cocktail de substances potentiellement toxiques pouvant provoquer un effet biologique négatif sur la biocénose environnante.

Le potentiel toxique considéré dans cette étude, correspond aux toxicités globales de la partie biodisponible des contaminants présents dans l'eau de mer, ou observables dans la colonne d'eau après remise en suspension du sédiment lors d'épisodes climatiques intenses tels que tempêtes, cyclones ou brassages par hélices et dragages.

Les impacts immédiats éventuels sur certains organismes marins peuvent aller de la mort des embryons et larves (plus sensibles que les adultes) de bivalves ou d'oursins (les plus sensibles) jusqu'à des mortalités ponctuelles massives inexpliquées sur des adultes d'espèces résistantes comme le mulet.

Ce risque toxique provient de la capacité des contaminants (en particulier les métaux et composés organiques hydrophobes) à s'adsorber et/ou à se complexer avec les particules en suspension qui coprécipitent ensuite, sous l'action de variations de la salinité (interfaces eaux douces/eaux marines, cas des mangroves et embouchures), transférant ainsi les contaminants de la colonne d'eau vers le sédiment (Figure 1).

Le compartiment sédimentaire agit donc comme un réservoir en contaminants dans lequel leurs concentrations peuvent être de plusieurs ordres de magnitudes supérieures à celles observables dans la colonne d'eau et dans lequel leur durée de vie peut atteindre plusieurs dizaines d'années.

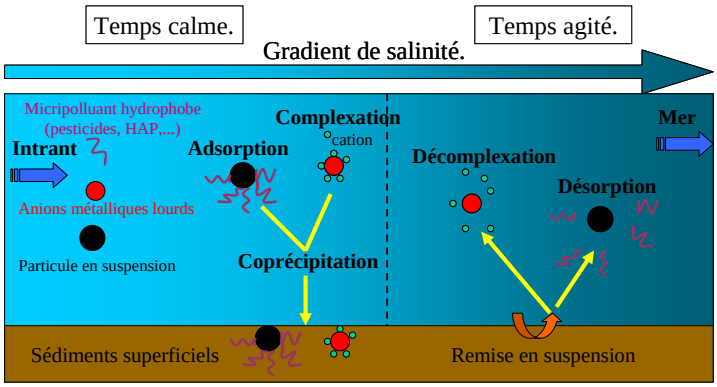


Figure 1: Biogéochimie générale des contaminants en milieu côtier

Les problématiques liées aux contaminations peuvent être abordées selon deux approches le point de vue chimique qui tend à identifier et quantifier le(s) contaminant(s) et le point de vue écotoxicologique qui vise à déterminer l'effet global sur des espèces-cibles du compartiment biologique, en s'affranchissant des paramètres de contamination.

C'est cette approche écotoxicologique qui est présentée au travers d'espèces d'invertébrés marins du lagon de Nouvelle-Calédonie avec une méthode d'analyse sensible et peu coûteuse, à haute signification environnementale.

METHODOLOGIE

En fonction des inventaires faunistiques et des essais préliminaires réalisés à l'IRD (2007-2009), la gamme d'espèces locales évaluées a été portée à 7 espèces caractéristiques de 2 ordres : les bivalves et les échinodermes (Figure 2). Elles sont comparées à un test en double aveugle réalisé sur l'huître de référence *Crassostrea gigas*, par l'IFREMER et l'Institut Pasteur.

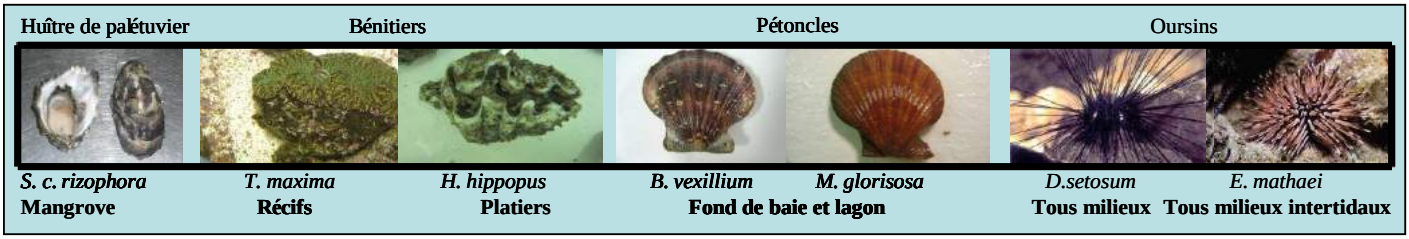


Figure 2 : Gamme d'espèces de bivalves et d'échinodermes indigènes de Nouvelle Calédonie.

Les solutions d'élutriation testées sont composées de 7 métaux élémentaires (Cu, Hg, Ni, Co, CrVI, Zn et Mn) dilués dans de l'eau de mer de référence prélevée au large.

Cinq minerais caractéristiques (trémolite amiantifère, chromite, garniérite globale, latérite à manganèse et latérite nickelifère) réduits à une fraction standardisée (Ø<63 µm) ainsi que 8 sédiments marins de la zone du Grand Nouméa ont été traités par élutriation avec de l'eau de mer de référence ; les lixiviats obtenus contiennent alors la fraction relarguable des contaminants et métaux potentiellement toxiques sur le développement des embryons d'invertébrés.

Parallèlement, un ensemble de 68 stations sédiments du Grand Nouméa a par ailleurs été testé sur l'huître de référence.

Les individus matures de chaque espèce testée ont été prélevés dans le milieu naturel et stimulés en laboratoire afin d'obtenir des pontes et fécondation de qualité correcte. Les embryons sont alors élevés *in vitro* en conditions contaminantes dans les différentes dilutions de la solution mère d'élutriation pour les comparer à des élevages réalisés en eau de mer de référence formant les témoins positifs de culture (Figure 3).

Après un développement dans les conditions contrôles (48 h à 27 °C), les embryons et larves de bivalves et d'oursins ont été observés à la loupe binoculaire afin d'évaluer le pourcentage d'anomalies. Les effets toxiques obtenus montrent une gradation dans la toxicité, en fonction des contaminants et/ou de leur concentration.

L'ensemble des données d'anomalies de développement embryolarvaire obtenues dans les échantillons et les témoins en eau de mer de référence est regroupé et traité par un logiciel (REGTOX) permettant l'obtention d'une courbe de toxicité par régression non linéaire et d'en tirer des valeurs utilisables.

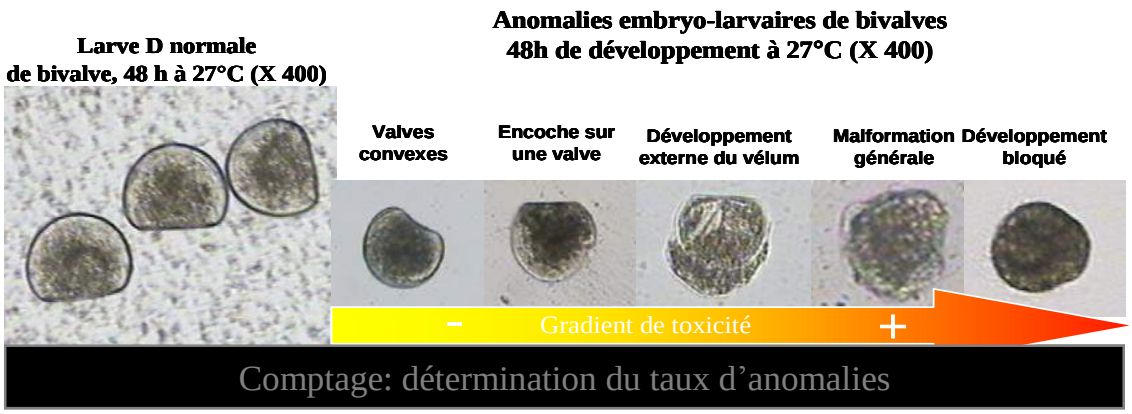


Figure 3 : Gradation de l'effet toxique sur les bivalves : larves normales et anormales

Les CE-X et DE-X sont les Concentrations Effectives ou Dilutions Effectives provoquant X% d'anomalies par rapport au témoin. Les CE-50 et DE-50 sont utilisées pour comparer la sensibilité de plusieurs espèces vis-à-vis d'un contaminant, ou pour classer les effets toxiques de plusieurs contaminants vis-à-vis d'une espèce.

Les CE-10 ou DE-10 permettent d'obtenir un seuil de concentration ou dilution garantissant l'innocuité de l'échantillon vis-à-vis de 95 % des populations en élevage (10% d'anomalies par rapport au témoin corrigé de 5% d'erreur méthodologique max = 95 % de développement normal).

D'un autre côté, le PRN (Pourcentage de Risque Net) est une valeur simplifiée de la toxicité. C'est la valeur d'anomalie maximum (échantillon non dilué) corrigé du taux d'anomalies dans le témoin.

RESULTATS CARACTERISTIQUES

INTERCALIBRATION, SENSIBILITE ET SEUILS D'INNOCUITE, VIS-A-VIS DES METAUX, MINERAIS ET SEDIMENTS MARINS.

Tous les résultats concernant les espèces de bivalves et d'oursins testées ont été corrélés à la sensibilité de l'huître de référence et montrent, par ordre décroissant, les effets toxiques suivants :

- Cu/Hg > Zn > Ni > Co > CrVI > Mn pour les métaux,
- garniérite/ latérite Ni > latérite Mn pour les minerais,
- forte toxicité Anse du Tyr, pas de toxicité en baies de Ste Marie et Boulari pour les sédiments.

Dans l'ensemble, les espèces locales sont plus sensibles que l'huître (référence), en particulier pour les oursins.

Le bénitier ***Tridacna maxima*** et les oursins ***Diadema setosum*** et ***Echinometra mathaei*** ressortent systématiquement comme les 3 espèces les plus adaptées en termes de **:**

- faisabilité expérimentale (fécondation et élevage) ;
- résultats d'intercalibration avec l'espèce de référence ;
- sensibilité aux niveaux de concentration (dilution).

Ces constatations concernent tous les métaux élémentaires, minerais et sédiments marins examinés, validant ainsi l'utilisation de ces espèces pour la conduite de tests de toxicité opérationnels de routine.

De plus un certain nombre de valeurs de référence d'effet toxique ou d'innocuité a été obtenu sur les métaux élémentaires biodisponibles (Tableau 1) ainsi que sur les minerais et sédiments caractéristiques[1].

Tableau 1 : Seuils d'innocuité moyens de 7 métaux dissous biodisponibles.

Seuils d'innocuité (CE10) de 7 métaux sur le développement embryolarvaire de 6 invertébrés marins de Nouvelle-Calédonie							
Contaminent	**Espèces tropicales d'invertébrés marins indigènes du Lagon de Nouvelle-Calédonie**						**Evaluation des seuils**
Métaux élémentaires dissous	**Oursin** *Diadema setosum*	**Oursin** *Echinometra mathaei*	**Bénitier** *Tridacna maxima*	**Huître de palétuvier** *Saccostrea cucullata rhizophora*	**Pétoncle** *Mimachlamys gloriosa*	**Pétoncle** *Bractechlamys vexillium*	**Concentrations en contaminents biodisponibles sans effet toxique avéré**
Classement Toxicités générales décroisantes	**CE10 moy (n=2)**	**CE10 moy (n=2)**	**CE10 moy (n=3)**	**CE10 moy (n=2)**	**CE10 moy (n=2)**	**CE10 moy (n=1)**	**CE10 moy (6 espèces)**
Hg (µg/L)	**14**	**10**	**5,1**	**12**	**1,6**	**-**	**8,5 µg/L**
Cu (µg/L)	**3,1**	**13,2**	**16,0**	**11,6**	**12,1**	**4,3**	**10,1 µg/L**
Zn (µg/L)	**17,6**	**21,3**	**154**	**10,6**	**33,6**	**24,2**	**43,6 µg/L**
Ni (µg/l)	**49,9**	**39,5**	**99,5**	**123**	**11,8**	**11,8**	**55,9 µg/L**
Co (µg/L)	**232**	**723**	**170**	**1190**	**677**	**86**	**513 µg/L**
CrVI (mg/L)	**0,398**	**0,583**	**1,36**	**1,8**	**2,38**	**1,01**	**1,255 mg/L**
Mn (mg/L)	**10,7**	**8,6**	**3,6**	**10,7**	**7,75**	**0,812**	**7,027 mg/L**
			CE10	Valeurs calculées par régression non linéaire REGTOX dans la gamme testée			
			CE10	Valeurs extrapolées par régréssion non linéaire RGTOX hors gamme testée			

[1] Les données exprimées dans ce tableau représentent l'observation microscopique des **anomalies de développement embryolarvaires de 252 000 embryon**s cultivés en conditions contaminantes **et effectivement observés un par un.**

Les **concentrations seuils d'innocuité** des métaux dissous indiquées dans le tableau 1 sont indicatives. Elles peuvent néanmoins être prises comme référence dans l'évaluation des niveaux de contaminations de la colonne d'eau ou des rejets industriels **concernant la fraction dissoute et biodisponibles des métaux.**

OUTILS CARTOGRAPHIQUE INTEGRE DE GESTION DE LA TOXICITE (POURCENTAGE DE RISQUE NET PRN ET KRIEGEAGE).

Sur les 68 sédiments supplémentaires non contractuels du Grand Nouméa testés sur l'huître de référence par l'IFREMER (Figure 4), 8 provenant des 3 zones différentes, ont été testés sur les espèces locales.

Les tests montrent que les embryons des **2 bivalves, des 2 oursins et de l'huitre de référence ont des valeurs de PRN très proches. Ce résultat valide en particulier l'utilisation du bénitier *Tridacna maxima* et les deux oursins *Diadema setosum* et/ou *Echinometra mathaei* pour les tests de toxicité en routine, sur les sédiments marins pour une expression simplifiée par le PRN.**

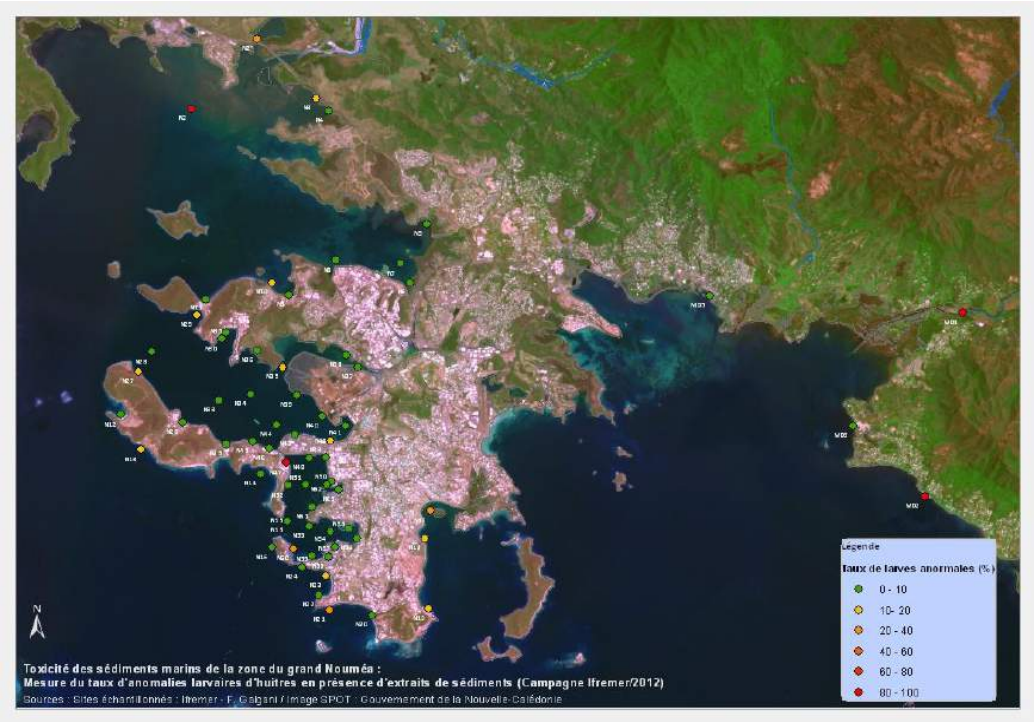


Figure 4 : Toxicité ponctuelle des sédiments du Grand Nouméa sur l'huître de référence Crassostrea Gigas (IFREMER).

Les résultats obtenus sur le Grand Nouméa vis-à-vis de l'huître de référence, ont permis de discriminer les toxicités ponctuelles des sédiments associés aux différentes sources d'apports anthropiques au milieu.

Un plan d'échantillonnage comprenant au moins 30 stations avec une espèce néocalédonienne, peut permettre d'obtenir des lignes d'isotoxicité figurant l'effet relatif des différents apports et d'en mesurer leurs extensions géographiques. Un exemple d'un tel traitement mathématique est représenté dans l'exemple de l'Etang de Thau (Figure 5 ; IFREMER, 2003).

Cet outil cartographique intégré de gestion des risques toxiques est la forme ultime du test de toxicité à destination des gestionnaires institutionnels ou privés des milieux marins.

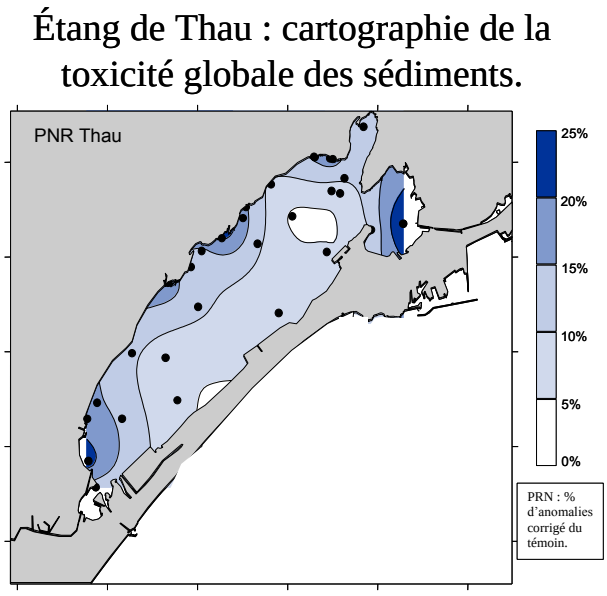


Figure 5 : Exemple d'outil cartographique intégré par kriegeage des valeurs de toxicite par PRN (IFREMER 2003).

AVANTAGES ET SIGNIFICATIVITE

SIMPLICITE/COMPREHENSION

La simplicité du test de toxicologie sur les embryons d'invertébrés marins, permet une bonne compréhension des effets toxiques réels pour les décideurs, industriels, collectivités et grand public, sans nécessité d'un bagage scientifique, indispensable pour décrypter les conclusions d'études chimiques ou statistiques.

En effet, la notion d'anomalies sur le développement des embryons est aisément accessible et permet une bonne compréhension de l'évaluation du risque toxique par un effet visuel (malformations) des impacts sur la vie marine.

REPRESENTATIVITE ENVIRONNEMENTALE

De par le choix des espèces d'invertébrés marins représentatives de l'ensemble du lagon de Nouvelle-Calédonie (bénitier, oursins, largement distribués), ainsi que par leur sensibilité (détection des effets sur quelques µg/L) et par le traitement des échantillons (élutriats) permettant d'intégrer l'ensemble des phénomènes géochimiques complexes régissant la toxicité, les bioessais offrent une représentativité environnementale globale au regard du suivi physicochimique de la contamination.

COMPARTIMENTS D'ETUDE ET SUBSTANCES TOXIQUES

Les tests de toxicité peuvent s'appliquer à de l'eau de mer, une substance par mise en solution ou à un effluent liquide pour en déterminer les valeurs absolues de seuils d'innocuité ou de toxicité, ainsi que pour une valeur de toxicité relative permettant la cartographie des zones d'effets.

De même ces tests sont applicables sur des sédiments marins dans le cadre de suivis opérationnels de zones d'impact ou soumises à des dragages, ou des matières solides destinées à un apport dans le lagon de Nouvelle-Calédonie.

Dans les deux cas, les phénomènes influant sur les biodisponibilités des micropolluants sont pris en compte.

On souligne ici que la démarche de validation des tests de toxicité en milieu marin tropical appliqués aux métaux dans le cadre de l'exploitation minière du Nickel soutenue par le CNRT, est directement transposable à l'étude des effets toxiques d'autre contaminants tels que les pesticides, hydrocarbures, médicaments, par ailleurs déjà validés sur l'huître de référence par la norme AFNOR XP T90-382.

VALIDITE SPATIALE

Sous forme de représentation ponctuelle des valeurs seuils de toxicité/innocuité des sédiments, la validité spatiale est faible et ne concerne que la prise d'échantillon. Mais, la représentation cartographique des toxicités relatives des sources en contaminants et l'extension géographiques des zones d'impact, offrent une très grande validité spatiale, appréciable dans la prise en compte du risque toxique.

VALIDITE TEMPORELLE

La validité temporelle est à considérer suivant le compartiment d'étude et l'aspect précoce de la détection d'effet.

Pour une eau de mer ou un effluent liquide, la validité temporelle est de quelques heures, par raison des variations dans les masses d'eaux (marée, vent, pluies,...) et dans les pics de phases d'activités de production industrielle conduisant à un effluent liquide plus ou moins chargé.

Au niveau du sédiment, la validité temporelle, dépend de la prise d'échantillon : en général on travaille sur les deux premiers centimètres susceptibles d'être remis en suspension. A ce niveau la représentativité dans le temps est de l'ordre d'une à deux années en fonction des taux de sédimentations des zones étudiées.

La détection des effets toxiques intervient sur des embryons et des larves permettant l'évaluation des effets aigües et sub-chroniques à des concentrations plus faibles que celles impactant les adultes. On obtient donc des données ou des seuils permettant une gestion des apports avant effet à grande échelle sur les espèces marines, au contraire des suivis par comptage d'espèces en plongée, qui détectent les effets après mortalité des adultes.

Le test nécessite deux jours de travail, et les résultats sont disponibles sous une semaine, permettant une réaction rapide à un problème éventuel.

On a donc une très bonne validité temporelle, modulable capable de fournir un résultat d'effet toxique précoce aigüe et sub-chronique, associée à une grande représentativité spatiale et environnementale.

RECOMMANDATIONS D'UTILISATION DES BIOESSAIS

Aux vues des avantages de représentativité et de sensibilité des bioessais utilisant les embryons de bénitier et/ou d'oursins, il est recommandé leur intégration dans l'évaluation des risques toxiques par :

- un suivi ponctuel des apports au milieu marin (rivière, effluent, matériaux à immerger ou à draguer) avec calcul des concentrations ou dilutions assurant l'innocuité pour les organismes (CE10 et DE10), à réaliser suivant les périodes sèche/humide, pic de production/stand-by ;
- un état de référence complété d'un suivi annuel des variations du potentiel toxique des sédiments d'une zone d'impact (30 stations min) par une cartographie des zones d'effets relatifs (PRN) et de leurs extensions géographiques ;
- la transposition directe de la démarche de cette étude vers l'évaluation des toxicités et des seuils pour les pesticides, hydrocarbures, médicaments et autres substances toxiques potentielles.

CONCLUSION

La quantité de tests sur des espèces locales et les intercalibrations réalisés, permettent de valider le test de toxicité embryolarvaire sous une forme normalisable, dans le contexte spécifique du lagon de la Nouvelle-Calédonie.

Toutes les espèces locales évaluées sur la diversité de métaux, de minerais et de sédiments testés, sont corrélées aux niveaux de la toxicité et la sensibilité obtenus sur l'huître de référence.

Le bénitier *Tridacna maxima* pour les bivalves et les oursins *Diadema setosum* et *Echinometra mathaei* pour les échinodermes, sont les organismes les plus sensibles, représentatifs et manipulables de ces espèces, dans le cadre de tests en routine appliqués à la surveillance du risque toxique sur le milieu marin.

Les données originales d'effets obtenues sous forme de CE10 et DE10 permettent de connaitre les concentrations ou dilutions d'un échantillon d'eau, de sédiments, de minerais ou d'une substance, ne provoquant pas d'effet pour l'environnement.

L'expression du risque toxique simplifiée sous forme de PRN et complétée par une mise relation cartographique avec lignes d'isotoxicité, permet de disposer d'un outil intégré d'évaluation et d'interprétation des potentiels toxiques relatifs des sédiments, et de leur suivi dans le temps permettant une focalisation des moyens sur les zones d'effets biologiques éventuels avérés.

L'étude ADIIP Ecotoxicologie-Bioessais du CNRT Nickel aboutit donc sur un outil environnemental de suivi du risque toxique des activités de l'industrie minière en Nouvelle-Calédonie, applicable à grande échelle, faisant un lien direct entre recherche fondamentale, application technique et méthode opérationnelle, dans un contexte de développement scientifique et industriel international.

VI. CONCLUSION GENERALE

Les études conduites sur les 5 volets du programme ADIIP montrent très clairement la complémentarité des approches qui s'avère nécessaire dans un objectif de surveillance optimisée du milieu lagonaire de Nouvelle-Calédonie.

Cette complémentarité s'exprime d'autant mieux que les résultats obtenus pour améliorer/développer des indicateurs de pression (flux de particules, charge en substances inorganiques/organiques dissoutes et devenir géochimique des sédiments) sont en mesure de préciser les conclusions des études conduites sur les indicateurs d'impact (bioessais écotoxicologiques et bioaccumulation).

En effet, si les travaux montrent qu'une détection précoce des effets toxiques peut être décelée et géographiquement circonscrite par la simple mise en place de tests d'écotoxicité, la nature et la composition des termes sources sont identifiables par des analyses dont le degré de sensibilité doit être suffisamment poussé.

Un exemple de cette complémentarité est illustré par les phénomènes de diagénèse des sédiments qui ont été décrits dans ce programme. En effet, il n'a pas été montré l'existence de mécanismes aboutissant à la néoformation d'argiles susceptibles de piéger durablement les métaux latéritiques qui sont transportés en fortes concentrations par les oxydes de fer générés par la lixiviation des bassins versants. Dès lors, ce travail suggère que les métaux sont remobilisables dans la colonne d'eau et peuvent potentiellement induire des effets toxiques indésirables pour les organismes marins. La surveillance d'un tel système (comme un estuaire) peut alors être envisagée via la mise en place d'une batterie de bioessais toxicologiques que l'analyse géochimique aura épaulé par la détermination des composés et des concentrations qui sont à l'origine des contaminations.

Les seuils d'innocuité peuvent être aisément établis par la mise en place des tests écotoxicologiques, mais de manière préventive ces niveaux ne doivent pas être atteints et l'évolution des concentrations et/ou charges doit être suivie dans le temps et l'espace. Cette surveillance, qui doit s'exercer d'une façon continue afin de disposer de séries analytiques temporelles, permettra alors de déceler précocement toute déviation des niveaux naturels de base afin d'être en mesure d'alerter les décideurs et responsables.

Dans cet objectif, les méthodologies capables de fournir des mesures intégrées, comme les DGT et les pièges à sédiments séquentiels sont tout à fait adéquates. En effet, par l'information qu'ils sont capables de délivrer, ces dispositifs ont fait la démonstration qu'ils constituent déjà les outils incontournables de la surveillance environnementale de demain. Dans les deux cas, les données correspondent à des niveaux de pressions identifiées dans le temps (et l'espace si les dispositifs sont multipliés) qu'il est aisé de relier avec le contexte hydro-climatique (météorologie et hydrodynamisme) dont les effets sont primordiaux pour expliquer la dispersion des charges particulaires et dissoutes dans le lagon.

En matière d'acquisition de données intégrées, la biosurveillance active (accumulation par transplantation d'organismes) constitue un excellent moyen d'estimer les niveaux de biodisponibilité des éléments chimiques. Malheureusement, cette étude n'a pas délivré les attendus espérés et la sélection de nouvelles espèces demandera encore des expérimentations complémentaires *in-vitro* et *in situ.*

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Diagramme explose d'un dispositif DGT. 9

Figure 2: Aire d'etude pour le suivi des flux verticaux de particules issues du bassin versant de la riviere La Coulee aux stations StA, StB et StC. 16

Figure 3 : Pieges a sediment de type sequentiel (Technicap, modele PPS4/3). 16

Figure 4 : Exemple de serie temporelle illustrant la variabilite de la charge en MES a la verticale d'un piege a sediment. 16

Figure 5 : Exemple de masses collectees dans les 12 godets du piege sequentiel mouille du 05 au 28 avril 2012 a la station StA de la Baie de Boulari. 18

Figure 6 : Observation microscopique de la fraction superieure a 40 µm des MES collectee a la station StA proche de l'embouchure de La Coulee, le 5-6 avril 2012 : presence de tests carbonates de micro-organismes au milieu de particules terrigenes en forte proportion. 18

Figure 7 : Observation microscopique de la fraction superieure a 40 µm des MES collectee a la station StC en milieu de Baie de Boulari, le 5-6 avril 2012 tres forte presence de spicules carbonatees enrobees de particules eparses. 18

Figure 8 : Observation microscopique de la fraction superieure a 40 µm decarbonatee des MES collectee a la station StA proche de l'embouchure de La Coulee, le 11-12 mars 2013 : presence de cristaux de quartz et de spinelle chromiferes 18

Figure 9 : Agregat de goethites, serpentines et argiles constitutif des MES collectees en Baie de Boulari par le piege a sediments sequentiel, du 05-28 avril 2012 a la station StA ; observation de fortes concentrations de Fe, Al et Si ainsi que des traces de Cr 19

Figure 10 : Late de chromite (incluse dans un agregat de goethites) constitutive des MES collectees en Baie de Boulari par le piege a sediments sequentiel, du 05-28 avril 2012 a la station StA ; observation d'une tres forte concentration de Cr. 19

Figure 11 : Normalisation des concentrations en calcium par le fer pour les MES collectees en Baie de Boulari (StB) entre le 23 mars et le 15 avril 2011. 19

Figure 12 : Exemple de synthese des donnees fournies par les MES collectees a l'issue du mouillage des 3 pieges a sediment aux stations StA, StB et StC en Baie du Boulari du 05 au 28 avril 2012. 21

Figure 13 : Representation de l'espece B. vexillum 28

Figure 14: Photos representant l'huitre perliere *P. maculata*. 29

Figure 15: Representation de l'espece *M. auriculatus* 29

Figure 16 : Comparaison de l'indice gonadique avec l'indice de condition 31

LISTE DE TABLEAUX

Tableau 1 : Resultats des analyses chimiques sur les carottes M23b prelevee en Baie Maa (sediments de reference) et StB de la Baie de Boulari (Sediments impactes). 24

Tableau 2 : Synthese des avantages et limites des bivalves identifies comme bioindicateurs de la contamination metallique du lagon de Nouvelle-Caledonie 35

2013

RENDU

Titre : ***Utilisation d'échantillonneurs passifs en tant qu'indicateur de la pression chimique liée à l'activité minière en Nouvelle Calédonie***

De : Ben MORETON, Jean-Louis GONZALEZ, Jean Michel FERNANDEZ, Stéphanie PLUCHINO, Hélène KAPLAN

Septembre 2013

ADIIP

(AMELIORATION / DEVELOPPEMENT D'INDICATEURS D'IMPACTS ET DE PRESSION)

Projet « ADIIP »	Renaud FICHEZ

Nombre de pages : 75

	N/Ref	
Identification		
Titre complet	Utilisation d'échantillonneurs passifs en tant qu'indicateur de la pression chimique liée à l'activité minière en Nouvelle Calédonie.	
Auteurs	Moreton B, Gonzalez J-L, Fernandez JM, Pluchino S, Kaplan H	
Résumé	Les DGT sont des échantillonneurs passifs utilisés pour déterminer les concentrations en métaux dissous dans l'eau de mer. Le développement d'un biofilm sur ces dispositifs a avoir un effet sur les concentrations calculées par cette technique : cette étude avait pour principal objectif de déterminer l'effet de ce biofilm. Les DGT ont été immergées à quatre stations pendant la saison chaude et saison fraiche afin d'avoir un maximum de diversité dans le développement du biofilm. L'utilisation d'un radiotraceur (Ni-63) a permis de déterminer la période maximale d'immersion de ces dispositifs. En dernier objectif, la faisabilité de l'analyse par ICP-OES a été testée en comparant les résultats avec une ICP-MS (typiquement utilisée pour cette technique d'échantillonnage). L'utilisation des nébuliseurs avec un très faible débit a permis de valider l'analyse des DGT par ICP-OES.	

APPROBATION			
FONCTION	**NOMS**	**VISA**	**DATE**
Rédacteur	Moreton B / Gonzalez J-L		17/09/13
Vérificateur 1	Kumar-Roiné S		19/09/13
Vérificateur 2	Pousse C		23/09/13
Approbateur(s)	Fernandez JM		26/09/13

EVOLUTION		
VERSION	**DESCRIPTION DES MISES A JOUR**	**DATE**
V1.0	Rapport définitif	08/10/2013

COPIE - DIFFUSION	
NOM	**ORGANISME**
B Robineau	CNRT-Ni

Ce rapport est cité comme suit :

Moreton B, Gonzalez J-L, Fernandez JM, Pluchino S, Kaplan H, 2013. Utilisation d'échantillonneurs passifs en tant qu'indicateur de la pression chimique liée à l'activité minière en Nouvelle Calédonie. Programme ADIIP, CNRT « Le nickel et son environnement (2009) », 75p.

TABLE DES MATIERES

1 INTRODUCTION 5
1.1 CONTEXTE 5
1.2 INTERET DES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF 5
1.3 LA TECHNIQUE DGT 6
2 OBJECTIFS 8
3 METHODOLOGIE 9
3.1 ZONE D'ETUDE ET CONDITIONS DE MOUILLAGES 9
3.1.1 Choix des stations 9
3.1.2 Choix des saisons 10
3.2 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES 11
3.3 ETUDE EXPERIMENTALE SUR L'INFLUENCE DU BIOFILM 11
3.3.1 Installation in-situ 11
3.3.2 Etude expérimentale sur l'influence du biofilm (*Nickel-63*) 12
3.3.3 Etude expérimentale sur l'influence du biofilm (*métaux stables*) 15
3.4 COMPARAISON ENTRE DIFFERENTES TECHNIQUES ANALYTIQUES 16
3.4.1 ICP-MS et ICP-OES 16
3.4.2 Comparaison entre échantillonnage passif (DGT) et échantillonnage discret (pré concentration) 16
4 RESULTATS 17
4.1 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES 17
4.1.1 Sonde multiparamétrique 17
4.1.2 Concentrations en sels nutritifs 19
4.2 OBSERVATIONS VISUELLES DU BIOFILM 20
4.3 ETUDES EXPERIMENTALES SUR L'INFLUENCE DU BIOFILM 23
4.3.1 Effet du biofouling par substitution de résines 23
4.3.2 Effet du biofouling par incorporation de Ni-63 28
4.3.3 Interprétation 31
4.4 COMPARAISON ENTRE DIFFERENTES TECHNIQUES ANALYTIQUES 50
4.4.1 Comparaison entre ICP-OES et ICP-MS 50
4.4.2 Echantillonnage intégrateur (DGT) vs échantillonnage discret (préconcentration sur résine) 53
5 CONCLUSION 56
6 REFERENCES 58
7 LISTE DES FIGURES 61
8 LISTE DES TABLEAU 66
9 ANNEXE 67

1 INTRODUCTION

1.1 CONTEXTE

En Nouvelle-Calédonie, l'industrie minière du nickel date de la fin du XIXème siècle. Elle est actuellement en plein essor et grâce à ses gisements latéritiques estimés à 25% des réserves connues à ce jour, le Territoire figurera, à l'horizon 2010-2012, parmi les trois premiers producteurs mondiaux. A terme, l'activité minière à ciel ouvert demandera la déforestation de plusieurs centaines de kilomètres carrés (400 à 500) de sols en Nouvelle-Calédonie.

Trois grands projets d'envergure mondiale sont actuellement en développement sur le Territoire:

- le projet d'accroissement de la production de la SLN, dont les gisements sont essentiellement localisés en Province Nord ;
- l'implantation de la société KNS pour l'exploitation du massif du Koniambo et le traitement du minerai sur la presqu'île de Vavouto, en Province Nord ;
- la mise en place d'unités de traitement des latérites extraites du plateau de Goro, en Province Sud.

Parmi ces projets un certain nombre de travaux ont concerné Goro-Ni et son impact dans l'environnement lagonaire du sud néo-calédonien (baie de Prony, canal de la Havannah). La nécessité d'un suivi environnemental du milieu marin a donc rapidement émergé avec les différentes expertises effectuées dès 2002.

Cette proposition a été validée lors du CICS d'octobre 2006, impliquant collégialement les membres du conseil scientifique du CICS, et en confiant la coordination scientifique à l'IRD.

Répondre à cette demande des autorités c'est proposer des indicateurs objectifs, robustes et opérationnels, en adéquation avec les objectifs et actions de gestion garantissant l'optimisation du rapport coût /efficacité. Le dosage des concentrations en métaux dissous dans les eaux de mer est un des indicateurs de pression indispensable à surveiller.

En 2008, l'inscription de six sites au patrimoine mondial de l'UNESCO sous le titre « Les lagons de Nouvelle-Calédonie : diversité récifale et écosystèmes associés », a renforcé la nécessité pour une surveillance adéquate.

1.2 INTERET DES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF

En milieu aquatique, la plupart des contaminants chimiques sont présents dans la masse d'eau, en fonction de leurs propriétés, sous forme dissoute et/ou particulaire. L'une des principales contraintes au suivi en routine et à fréquence élevée de la contamination chimique est que la plupart des composés à analyser sont présents à l'état de traces dans une matrice complexe (notamment dans le cas de l'eau de mer ou des eaux usées).

L'analyse par les techniques "classiques" repose sur l'utilisation d'une méthodologie d'échantillonnage "ultra-propre" et la mise en œuvre de méthodes d'extraction/concentration et d'analyses complexes. Une technique simplifiée a été développée par l'IRD pour répondre aux besoins de la Nouvelle-Calédonie (Moreton *et al*., 2009). Toutefois, pour diminuer les fréquences d'échantillonnage inhérentes aux fluctuations naturelles et anthropiques et effectuer des parallèles avec les informations fournies par les bio-accumulateurs (échantillonneur actif), il est intéressant de mettre en œuvre des techniques intégratrices. D'autre part, ce type de technique permet de lisser les phénomènes marginaux (crues, déversement accidentels, …) pour ne prendre en considération pour les suivis environnementaux que l'évolution moyenne des valeurs de concentration en contaminant du milieu.

L'utilisation d'échantillonneurs passifs (par example :Diffusive Gradient in Thin film ; DGT) en milieu marin permet, pour certains composés (métaux dans le cas des DGT), de les extraire et de les concentrer *in situ* réduisant ainsi une partie des difficultés (et du coût) liées à l'analyse des contaminants à l'état de traces (conditionnement du matériel nécessaire, échantillonnage, filtration et traitement de l'échantillon avant analyse, contaminations possibles lors de ces différentes opérations). Les concentrations mesurées grâce à ces dispositifs sont représentatives de la concentration du contaminant dans l'eau sous forme "dissoute", concentration plus ou moins intégrée en fonction du temps d'immersion des échantillonneurs.

Ces techniques ont déjà été mise en œuvre dans de nombreux environnements marins, notamment dans les DOM (Cambert *et al*., 2012 ; Gonzalez *et al* 2009a ; b ; c ; d ; 2010a, b ; 2011a ; b ; c ; 2013 ; Tapie *et al*., 2009 ; Turquet *et al* ., 2010)

1.3 LA TECHNIQUE DGT

La technique DGT a été développée par l'Université de Lancaster (Davison et Zhang, 1994 ; Zhang et Davison, 1995) en collaboration avec l'Agence de l'Environnement du Royaume Uni. Leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation (ISO17025) par le service des accréditations du Royaume Uni (UKAS).

Les DGT sont des dispositifs simples à mettre en œuvre. Ils accumulent (sur une résine Chelex100) les cations métalliques dissous les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, « petits » complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion. Leur utilisation a montré que cette approche est applicable pour de nombreux éléments métalliques (Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).

Ces dispositifs peuvent permettre une mesure des espèces métalliques dissoutes les plus "labiles" pour les organismes avec un temps de réponse, en fonction de la concentration dans le milieu, qui peut être très court (quelques heures).

Le dispositif est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase pour laquelle les cations métalliques ont une très forte affinité (résine Chelex 100), un hydrogel de diffusion d'épaisseur connue et un filtre de protection (membrane) en polycarbonate (Figure 1). Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. La diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel, ainsi que la température et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, déterminent la cinétique d'accumulation sur la résine.

Au cours de l'immersion, la température de l'eau doit être relevée car les coefficients de diffusion varient sensiblement avec la température.

Après exposition et mesure, la concentration moyenne en métal dans le milieu aquatique (C_{DGT}) est estimée par l'équation suivante :

$$C_{DGT} = M\triangle g/(DtA)$$

Où (M) est la masse de cations métalliques concentrée sur la résine et déterminée après analyse, (△g) est l'épaisseur de gel, (t) le temps d'exposition, (A) la surface du gel exposée, et (D) la diffusion du métal dans le gel. Les métaux concentrés sur la résine sont récupérés à l'aide d'une solution acide (acide nitrique). La méthode analytique pour mesurer les métaux contenus dans l'éluât acide de la résine, selon les possibilités analytiques du laboratoire, s'effectue par ICP-MS, ICP-OES ou par absorption atomique four graphite (AAS-GF).

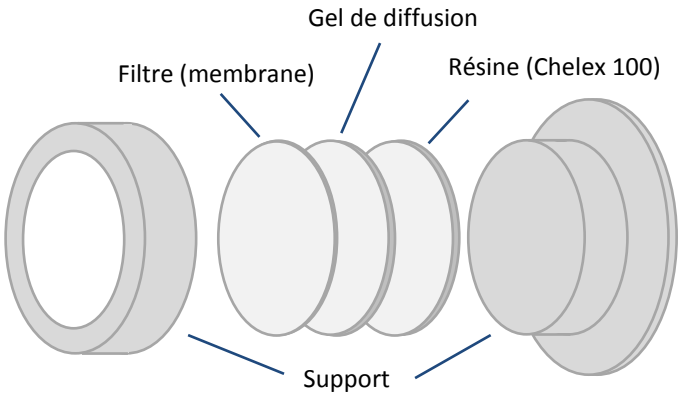


Figure 1: Diagramme explosé d'un dispositif DGT.

2 OBJECTIFS

L'étude des échantillonneurs passifs DGT entre dans le cadre des demandes de développement souhaitées par le CNRT. Ce projet a pour objectif d'améliorer la connaissance sur les potentialités et les performances de ces dispositifs en étudiant notamment l'influence de la formation de "bio-salissures" (biofilm) à la surface des DGT et/ou le colmatage potentiel des dispositifs par les particules latéritiques micrométriques en suspension .

Ce volet de l'étude a été conduit par l'intermédiaire d'un radiotraceur Ni-63. En effet, pour déterminer au mieux les conséquences du biofilm, l'utilisation d'un radiotraceur permet de s'affranchir des problèmes de discrimination des masses de Ni accumulées pendant les phases successives d'exposition sur le terrain et d'expérimentation en laboratoire.

Sur certaines stations expérimentales, des immersions en double ont été réalisées afin de comparer les résultats par analyse en ICP-OES (LEA/AEL) et ICP-MS (Ifremer).

D'une manière plus précise, il s'agit dans cette étude de valider l'utilisation des échantillonneurs passifs 'DGT' dans les conditions physico-chimiques et climatiques rencontrées dans les milieux tropicaux et en particulier dans le lagon de la Nouvelle-Calédonie.

RAPPELS :

1. Le biofouling est le développement des organismes indésirables sur tout objet dès l'instant que ceux-ci sont immergés dans de l'eau de mer. Le technique de DGT n'est pas exempte de ce problème et ses performances dépendent d'un certain nombre de paramètres qui doivent se maintenir constants dans le temps et notamment les caracteristiques de la surface et l'épaisseur de la membrane disponible à travers laquelle les métaux diffusent jusqu'à la résine. Le développement d'un biofilm sur cette interface peut donc poser un problème en modifiant le taux de transfert des métaux à l'interface entre la résine (Figure. 1) et la masse d'eau. Ce problème a été soulevé par Webb et Keough (2002) qui ont exprimé des inquiétudes sur l'éventuel effet du biofilm sur les résultats. Plus récemment, d'autres auteurs (Pichette *et al.*, 2007) ont essayé de réduire la présence du biofilm sur la membrane du DGT, à l'aide de différents biocides, mais cette étude ne couvrait pas la problématique de l'analyse des métaux dissous. Uher *et al.* (2012) ont examiné, à leur tour, l'effet du développement du biofilm dans un canal et suggéré qu'au-dessus de 10 jours d'exposition, les effets du biofilm pouvaient-être problématiques.

2. Les ICP-MS sont typiquement utilisées pour déterminer les concentrations en métaux fixés par les DGT. Cependant cet appareillage est peu présent sur le Territoire, et donc cette étude avait pour deuxième objectif d'étudier la faisabilité des analyses par les moyens plus classiques (et moins coûteux), principalement l'ICP-OES bien que moins sensible qu'une ICP-MS. Le technique d'ICP-OES devient, par ailleurs, de plus en plus performante couplée avec les nébuliseurs plus adaptés.

L'utilisation des moyens locaux obéît à la logique, d'une part, de la réactivité en matière d'analyses environnementales tout en réduisant les investissements et les frais de fonctionnement.

3 METHODOLOGIE

3.1 ZONE D'ETUDE ET CONDITIONS DE MOUILLAGES

3.1.1 Choix des stations

Quatre stations ont été sélectionnées dans des zones contrastées en termes d'influences par différents types d'apports terrigènes/marins et donc susceptibles de présenter un développement de biofilms différents (Figure 2). La localisation géographique et profondeur de chaque site sont présentées dans le Tableau 1. Par ailleurs, ces quatre zones couvrent l'ensemble des conditions présentes en Nouvelle-Calédonie :

1. Sèche Croissant : haut fond situé dans la zone mi-lagunaire, peu ou pas soumise à une influence terrigène ;

2. Baie de Boulari : baie estuarienne recevant de forts apports terrigènes par la rivière de La Coulée ;

3. Baie Saint Marie (bord ouest) : zone potentiellement soumise à des apports en sels nutritifs et composés organiques provenant d'émissaires urbains au droit de l'ilot ; un potentiel de développement important/rapide du biofilm est donc à craindre ;

4. Grande Rade : baie soumise à des apports conjoints en sels nutritifs, en effluents industriels et en particules terrigènes.

Cette sélection a été basée sur l'expérience acquise depuis de nombreuses années et qui a démontré les différences qui existent pour chacun de ces quatre milieux. En effet, Fichez *et al.,* (2010) a montré que les concentrations en nutriments et en Chlorophylle *a (*Chl *a)*(un proxy de la biomasse phytoplanctonique) suivent l'ordre décroissant suivant : Baie Saint Marie ≥ Grande Rade >Baie de Boulari >Sèche Croissant.

Fichez *et al*., 2010 a également mis en évidence l'existence d'un gradient de turbidité entre ces différentes zones d'étude selon le classement suivant : Grande Rade > Baie de Boulari > Baie Saint Marie ≥ Sèche Croissant. Les particules jouent un rôle primordial dans le piégeage des métaux qui pourraient ensuite être incorporés dans la matrice du biofilm pendant son développement, augmentant ou réduisant ainsi la quantité des métaux transférés à la résine.

Par ailleurs, les quatre sites ont également été sélectionnés pour leur niveau de concentrations en métaux. Ce gradient entre les différents sites est rapporté par Moreton *et al*., 2009 avec un ordre décroissant suivant : Grande Rade > Baie de Boulari > Baie Saint Marie ≥ Sèche Croissant.

Ce panel de concentrations en métaux est représentatif des concentrations observées en Nouvelle Calédonie, à savoir : les zones côtières (soumises aux influences terrigènes avec forte présence en métaux dissous) jusqu'à la zone lagonaire (peu ou pas impactée par l'influence terrigène avec une faible concentration en métaux). Ce type d'approche permet de voir si la technique de DGT couplée à une analyse par ICP-OES est suffisamment sensible pour déterminer l'ensemble des gammes de concentrations en métaux dissous pris en compte dans les suivis physico-chimiques lagonaires.

.

Tableau 1 : Localisation des quatre stations de mouillage des supports DGT. Ces coordonnées sont conformes au référentiel WGS-84.

STATION	Boulari	Saint Marie	Séche Croissant	Grande Rade
Longitude Est	166°32.104	166°27.813	166°21.675	166°26.471
Latitude Sud	22°15.360	22°17.791	22°19.201	22°15.693
Profondeur (m)	12	13	10	5

Figure 2: Carte montrant les quatre zones d'étude sélectionnées pour déterminer l'effet du biofilm sur la technique de DGT.

3.1.2 Choix des saisons

Afin d'étudier les différentes conditions climatiques régnant en Nouvelle-Calédonie qui pourraient influencer le développement du biofilm et, par conséquence, le fonctionnement du dispositif de DGT, les expériences ont été conduites pendant deux périodes caractéristiques des variables saisonnières statistiquement rencontrées en Nouvelle-Calédonie, notamment en termes de température, d'ensoleillement et également de développement de l'activité biologique. Plusieurs études (Ouillon *et al.*, 2005, Le Borgne *et al.*, 2010) ont montré que dans l'eau du lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie, les températures minimales sont enregistrées en juillet et août et les maximales en février et mars. Parallèlement, Les variations temporelles en masses de phytoplancton et zooplancton dans les lagons récifaux sont généralement faibles, mais, LeBorne *et al.*, 2010 et Fichez *et al.* 2010 ont montré que, globalement, les concentrations de Chlorophylle « a » atteignent un maxima en mars et un minimal en juillet ; ces deux périodes climatiques les plus contrastées ont donc été retenues pour cette étude.

3.2 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

Lors de chaque sortie (immersion et récupération des DGT), les principaux paramètres physico-chimiques ont été mesurés et des prélèvements d'eau pour diverses analyses ont été réalisés afin de cerner les conditions les plus propices à la formation des biofilms. Les sels nutritifs (azote, phosphore et phosphate) ont été analysés par colorimètre en flux continu (Autoanalyser Mark III, Seal Analytic) et les profils de salinité, température, fluorescence et turbidité ont été déterminés avec une sonde multiparamétrique (Seabird SBE19plus V2).

3.3 ETUDE EXPERIMENTALE SUR L'INFLUENCE DU BIOFILM

3.3.1 Installation in-situ

Afin d'évaluer l'influence du biofilm sur les échantillonneurs passifs, les dispositifs DGT (DGT Research Ltd, UK) ont été déployés à chacune des quatre stations en février 2011 « saison chaude » et juillet 2011 « saison fraiche ».

Chaque plateau du dispositif a été orienté vers le bas afin d'éviter la sédimentation verticale des particules sur les DGT. Les plateaux, réalisés en PVC, ont été immergés à une profondeur d'environ 3 mètres sous la surface de l'eau (Figure 3). Pour chaque station un enregistreur de température a été fixé à la ligne de mouillage pour enregistrer la température du l'eau pendant toute la période d'immersion (Annexe 1).

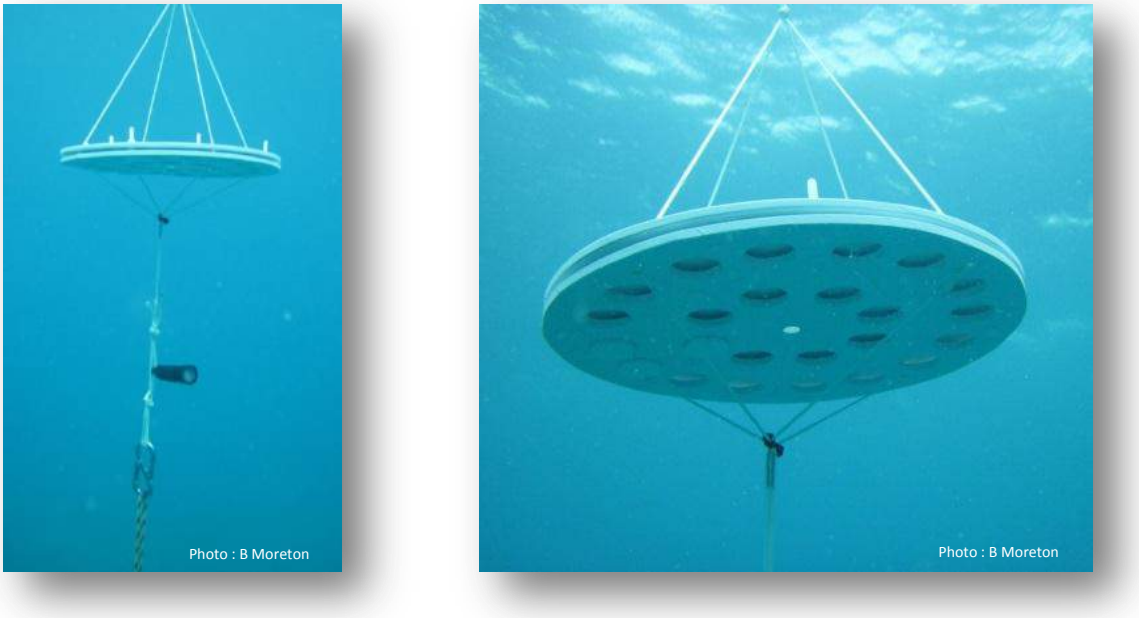


Figure 3 : Plateau en PVC recevant les DGT et enregistreur de température associé.

3.3.2 Etude expérimentale sur l'influence du biofilm (*Nickel-63*)

Pour évaluer l'influence du biofilm avec le radiotraceur Ni-63, les DGT ont été déployées en triplicat à chacune des quatre stations, en « saison chaude » pendant 28, 14, 7, 4, 2 et 1 jours et en « saison fraiche » pendant 28, 17, 10, 7, 4 et 2 jours. Le Tableau 2 présente les dates d'immersions et de récupérations des DGT effectuées pour les deux périodes (février et juillet).

Tableau 2. Dates d'immersions et de récupérations des DGT pendant la saison chaude (février 2011) et saison fraiche (juillet 2011).

Saison chaude

Duration d'immersion (jours)	Date	Action
28	04/02/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
14	18/02/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
7	25/02/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
4	28/02/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
2	02/03/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
1	03/03/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
0	04/03/11	Récupération de l'ensemble des DGT

Saison Fraiche

Duration d'immersion (jours)	Date	Action
28	01/07/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
17	11/07/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
10	19/07/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
7	22/07/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
4	25/07/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
2	27/07/11	Immersion de 3 DGT à chaque station
0	29/07/11	Récupération de l'ensemble des DGT

Pour chaque station, à la fin de chaque période d'immersion, toutes les DGT ont été relevées simultanément et transférées au laboratoire. Avant de réaliser les analyses, le biofilm de chaque DGT a été observé à la loupe binoculaire puis photographié.

Pour chaque étude de traçage au Ni-63, 100 L d'eau de mer ont été prélevés au large et filtrés à 0,2 µm dans un container cylindrique de 120 L préalablement lavé à l'acide. L'eau de mer a ensuite été dopée avec du Ni-63 correspondant à une concentration massique de 4 ng de nickel stable par litre. La taille du container a été dimensionnée pour assurer que, pendant la période d'immersion des DGT, la concentration de Ni-63 ne diminue pas significativement (<1%) avec l'effet d'incorporation dans les résine des DGT. Le container a été placé dans un laboratoire climatisé afin de stabiliser la température de l'eau de mer avant et pendant l'expérience.

Les DGT récupérées dans les quatre stations d'étude ont été immergées dans le container dopé en Ni-63 pendant une période de 24 heures (la concentration de Ni-63 a été vérifiée périodiquement pendant toute l'expérimentation). Afin de quantifier l'effet du biofouling, la quantité de Ni-63 accumulée dans chaque résine a été rapportée à la quantité mesurée dans la DGT témoin. Une circulation forcée a été mise en place avec un barreau magnétique couvert de Téflon pour maintenir un renouvellement minimal de l'eau à l'interface entre la membrane et l'eau du milieu de 0,02m/s (Gimbel *et al*., 2001) ; ce renouvellement est nécessaire pour éviter une réduction des concentrations de Ni-63 à l'interface avec la membrane.

Au terme des 24 heures d'immersion, les DGT ont été conservées au frais (4°C) jusqu'à la phase de leur traitement.

Les DGT ont ensuite été démontées et les résines ont été placées dans des fioles à scintillation avec 1,5 mL d'acide nitrique 1 N pendant une période de 24 heures, conformément aux instructions du fabricant. Après ce

délai; 4 mL de liquide scintillant ont été ajoutés et les résines ont été dosées au compteur à scintillation (spectromètre bêta Tricarb 1600TR, Packard). Un diagramme schématique montrant les principales étapes est présenté dans la

Figure 4.

En plus des comptages en Ni-63 accumulé sur la résine, les membranes ont également été analysées pour déterminer la quantité de radiotraceur retenue et évaluer le ratio membrane/biofilm. Les membranes ont été immergées dans 1 mL d'acide nitrique 1 N pour une période de 24 heures, puis, de la même manière, elles ont ensuite été dosées par spectrométrie bêta.

Afin de s'assurer que les DGT sont capables d'accumuler le Ni-63 linéairement en l'absence d'un biofilm, une étude complémentaire a été conduite en parallèle dans laquelle un triplicat de DGT a été immergé dans l'eau marquée avec du Ni-63 ; l'exposition a été de 7, 14 et 28 jours. Ces DGT ont ensuite été traitées comme indiqué au-dessus et analysées par comptage bêta.

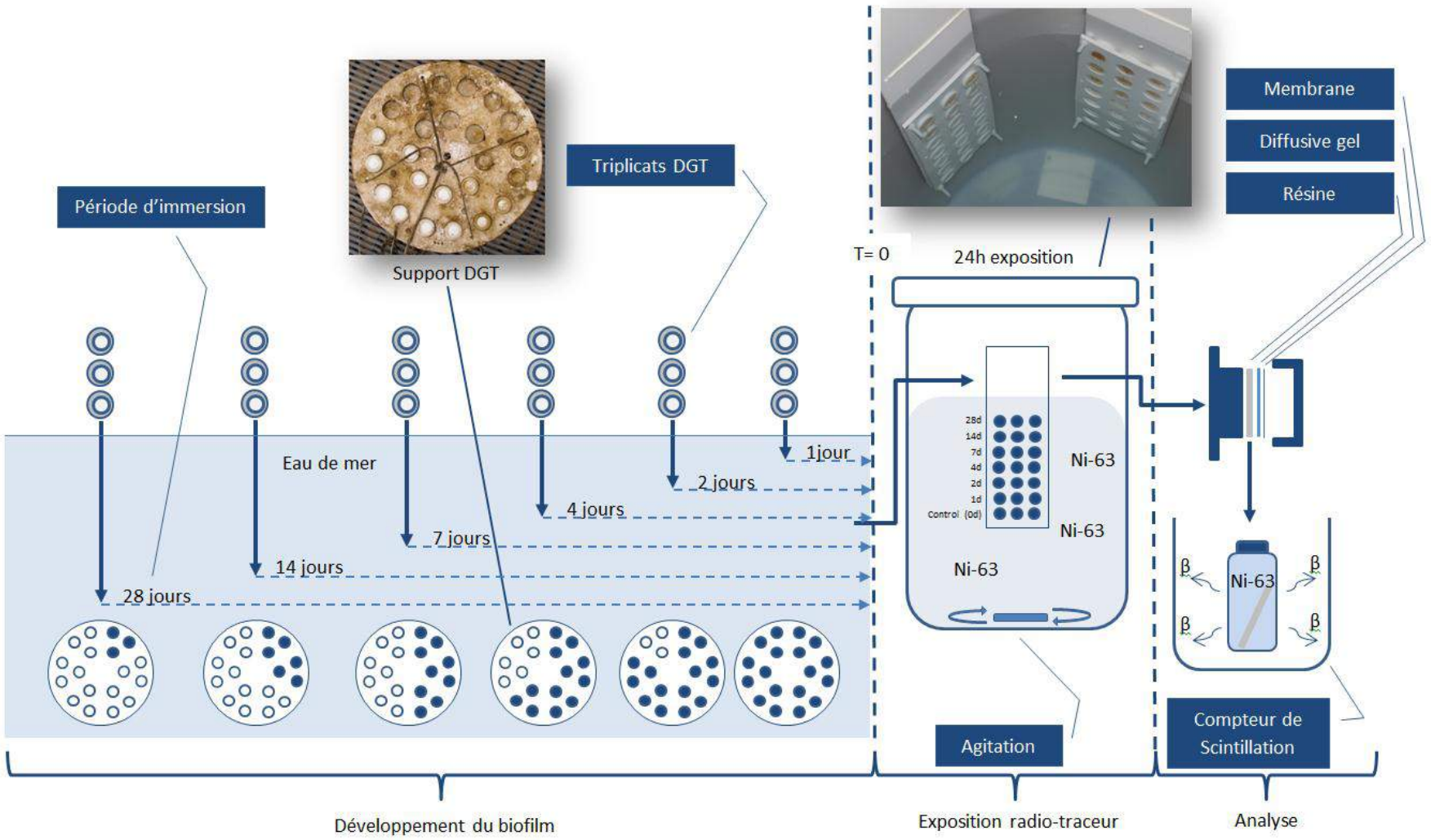


Figure 4: Organigramme des expérimentations conduites in-situ sur le développement du biofouling et de traçages par du Ni-63 : planning des immersions et récupérations des DGT sur les sites « Sèche Croissant, Baie de Boulari, Baie Sainte Marie et Grande Rade ». Expérimentation réalisée en saison "fraîche" (juillet 2011).

3.3.3 Etude expérimentale sur l'influence du biofilm (*métaux stables*)

En parallèle de l'étude de traçage avec le Ni-63, une deuxième étude avec les métaux stables a été conduite pour évaluer l'influence du biofouling in-situ, sur quatre triplicats DGT immergés sur les sites « Sèche Croissant » et « Grande Rade ».

Sur chaque station, un triplicat a été récupéré après 3, 8, 11 et 14 jours d'immersion à des fins d'analyses. A la fin de chaque période d'immersion, les résines de chaque triplicat de DGT ont été substituées par de la Chelex-100 neuve, puis les DGT ont été remises à l'eau pour 4 jours d'exposition supplémentaire. Au terme de ce délai, les DGT ont été à nouveau récupérées pour d'analyser les métaux retenus (Figure 5). L'analyse des résines de ces DGT permet de préciser le rôle du biofouling à différents moments de l'expérimentation, en termes de relargage et/ou de rétention des différentes formes des métaux présentes dans la colonne d'eau.

De retour au laboratoire, les résines ont été conditionnées dans des conditions ultra-propres (salle blanche). Chaque résine extraite de son support DGT a été placée dans un tube en PEHD, préalablement lavé, et éluée pendant au moins 24 heures avec 1,8 mL d'acide nitrique suprapur 1M.

Les résines qui ont été étaient remplacées par les résines neuves (étude sur l'effet du biofilm) ont aussi été analysées afin d'observer la variabilité présente dans l'eau de mer. Les résultats sont présentés dans l'annexe 2.

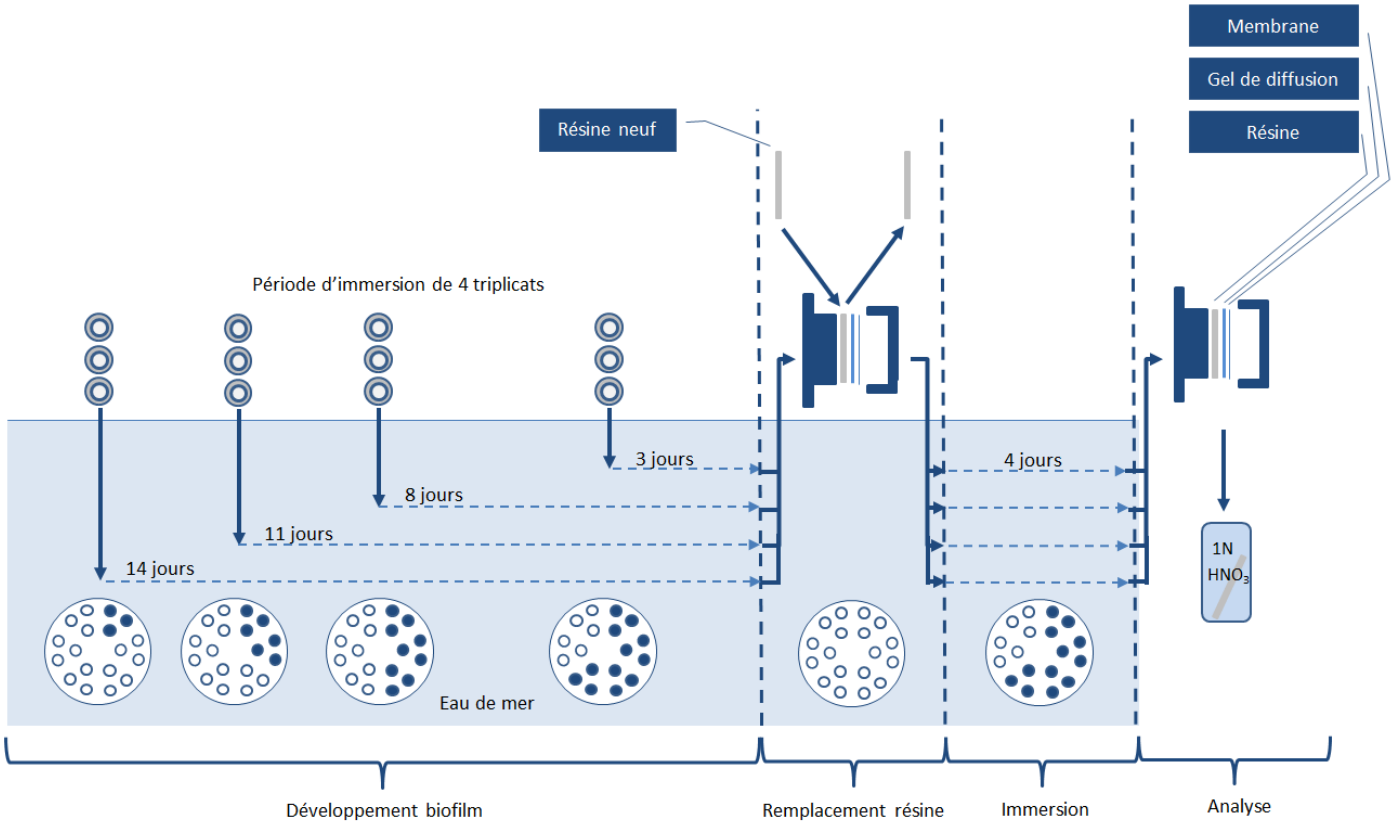


Figure 5: Expérimentation "Biofouling terrain": planning des immersions et récupérations des DGT sur les sites « Sèche Croissant » et « Grande Rade ». Expérimentation réalisée en saison "fraîche" (juillet 2011).

3.4 COMPARAISON ENTRE DIFFERENTES TECHNIQUES ANALYTIQUES

3.4.1 ICP-MS et ICP-OES

En parallèle de l'étude du développement du biofilm sur les DGT, le travail a également porté sur l'inter-comparaison des résultats obtenus après analyses par ICP-OES (IRD-Nouméa) et ICP-MS (Ifremer). Dans cet objectif, 6 lots de DGT ont été immergés entre 6 et 7 jours à chaque des quatre sites pendant la saison chaude et la saison fraiche, respectivement. Trois DGT de chaque site ont ensuite été analysées par ICP-MS (Elan DRC II, Perkin Elmer) et les trois restantes par ICP-OES (730ES, Varian). La technique par ICP-OES étant moins sensible que par ICP-MS, plusieurs systèmes d'optimisation ont été testés, notamment un nébuliseur ultrason et un micro-nébuliseur.

3.4.2 Comparaison entre échantillonnage passif (DGT) et échantillonnage discret (pré concentration)

La technique de pré-concentration sur résine (Moreton *et al*., 2009) est actuellement appliquée dans plusieurs programmes de surveillance des milieux marins pour le suivi des métaux dissous dans les lagons de Nouvelle Calédonie. Cette technique est utilisée, avec succès, pour déterminer les concentrations des métaux dissous de façon ponctuelle et a été validée plusieurs fois par l'analyse d'échantillons certifiés (ex ; SLEW, CASS et NASS). Brièvement, après chaque prélèvement, les échantillons d'eau de mer sont filtrés et immédiatement percolés à travers une résine, les métaux retenus par celles-ci sont ensuite élués avec un acide fort, l'éluât étant ensuite analysé par ICP-OES.

Les concentrations déterminées par la technique d'échantillonnage passif (DGT) qui intègre les fluctuations des concentrations pendant la période de déploiement ont été comparées à celles obtenues avec les prélèvements discrets pris pendant la période de déploiement.

4 RÉSULTATS

4.1 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

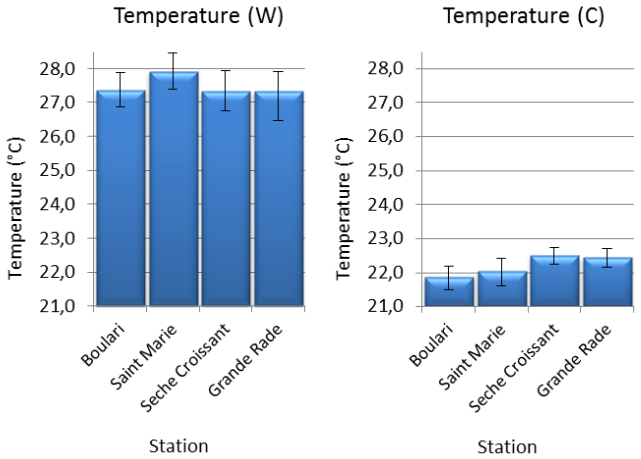
4.1.1 Sonde multiparamétrique

A chaque sortie, les profils multi-paramétrique ont été enregistrés. Les valeurs moyennes obtenues en température, turbidité, salinité et fluorescence sont calculées sur les trois premiers mètres de la colonne d'eau (Figure 6, Figure 7 et Annexe 2).

Les températures intra saisonnières enregistrées sur les quatre stations sont relativement constantes pour les deux saisons. Cependant, la période chaude est marquée par une augmentation de la température moyenne des eaux de l'ordre de 5°C par rapport à la saison fraiche, comme observé par de nombreux auteurs (eg. : Ouillon *et al.*, 2005, Le Borgne *et al.*, 2010). Lors des deux campagnes de mouillage des DGT, la turbidité la plus forte a été systématiquement enregistrée à la station de la Grande Rade (1,74±0,36 NTU en saison fraiche et 2,15±1,10 NTU en saison chaude). Ces valeurs sont typiques de fond baie en Nouvelle-Calédonie tandis que les valeurs révélées à la station Sèche Croissant ressemblent à celles enregistrées dans les secteurs proches du récif barrière dont les valeurs sont généralement inférieures à 0,5 NTU (Beliaeff *et al.,* 2011).

Pendant la saison fraiche (juillet 2011), la salinité reste relativement stable avec peu de différence entre chaque site. En période chaude, les variations sont observées à Baie de Boulari avec une légère dessalure occupant les trois premiers mètres de la colonne d'eau, probablement induite par les apports en eau douce de la Rivière Coulée.

En février 2011, pour toutes les stations, les concentrations moyennes de fluorescence (équivalent à la chlorophylle totale) mesurées par la sonde sont supérieures à celles enregistrées en saison fraiche, indiquant ainsi une activité biologique plus faible qu'en saison chaude. Les plus fortes valeurs de fluorescence sont relevées à la station Grande Rade en saison chaude. Cette station présente également une très forte variation inter saisonnière.



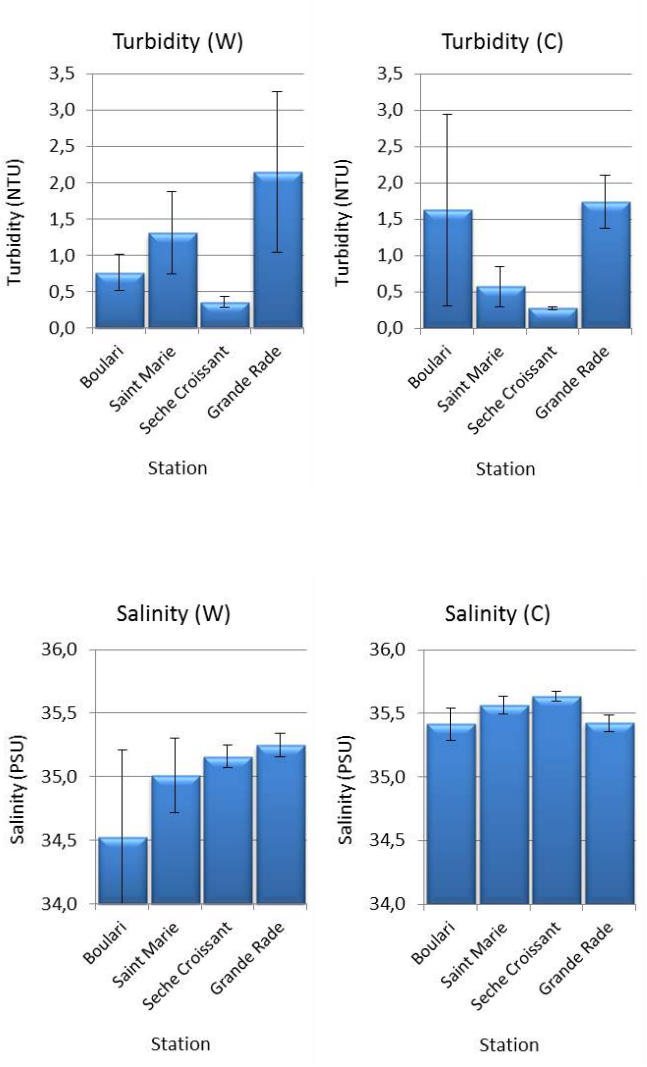


Figure 6. Températures, turbidités et salinités (moyennes) déterminées à chaque site pendant la saison chaude (W = gauche) et la saison fraiche (C = droite).

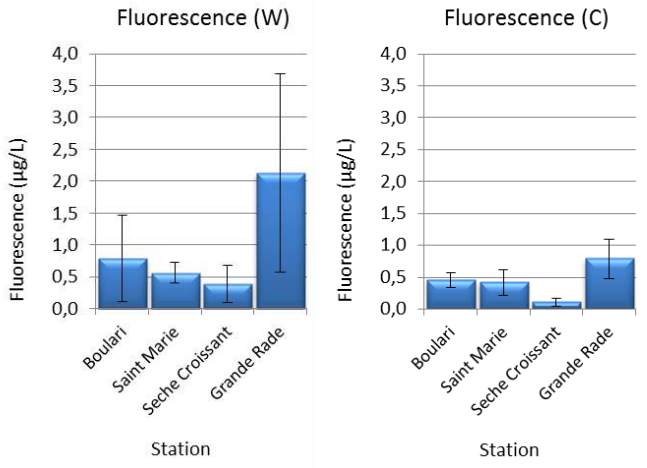
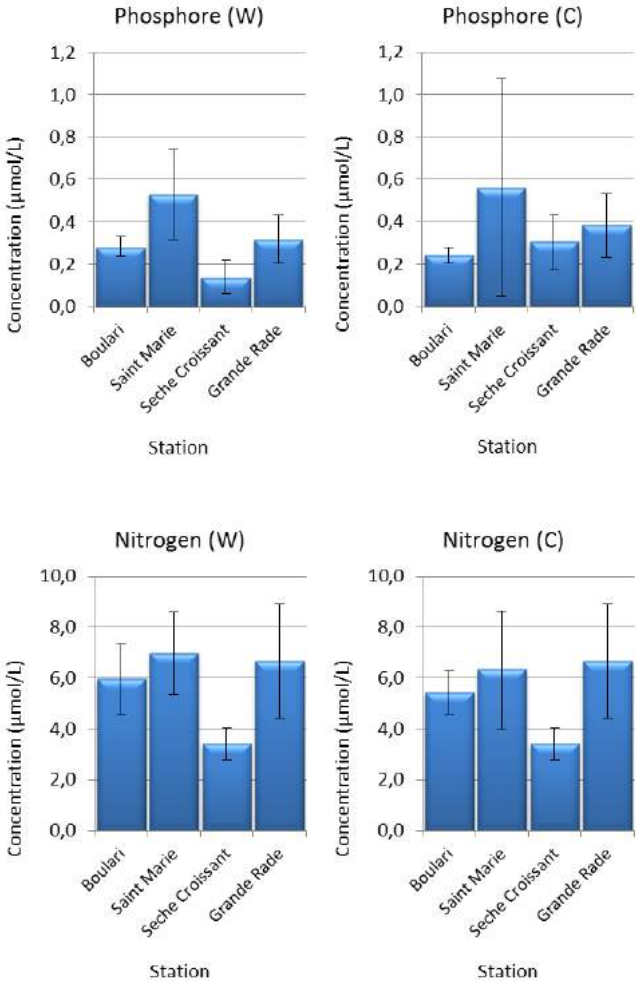


Figure 7: Fluorescences (moyennes) déterminées à chaque site pendant la saison chaude (W = gauche) et la saison fraiche (C = droite).

4.1.2 Concentrations en sels nutritifs

Les concentrations moyennes de phosphore, azote et phosphates déterminées à chaque station pendant la période d'immersion sont présentées dans la Figure 8 et Annexe 3.

Pendant la saison chaude, les concentrations les plus fortes de phosphore, azote et phosphates ont été observées en Baie Saint Marie et Grande Rade. Par ailleurs, à la station de la Baie Saint Marie, les concentrations en phosphore et phosphates ont relevé une forte variation. La Baie Saint Marie et la Grande Rade bordant la ville de Noumea reçoivent une certaine partie des eaux usées urbaines peu ou prou traitées. Les concentrations intra station entre les deux saisons pour l'azote restent similaires.



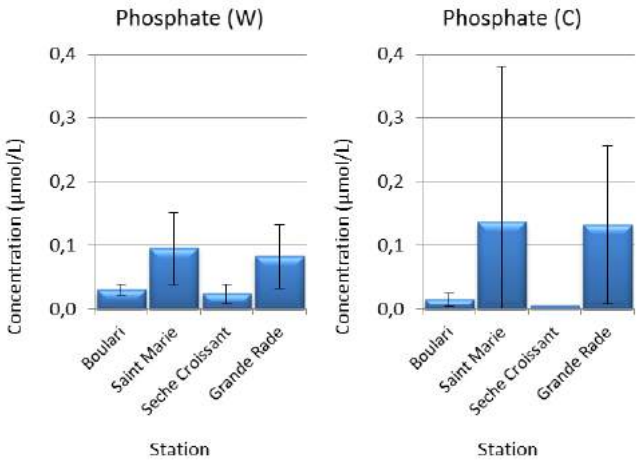


Figure 8 Concentrations de phosphore, azote et phosphate (moyennes) déterminées à chaque site pendant la saison chaude (W : gauche) et la saison fraiche (C : droite).

4.2 OBSERVATIONS VISUELLES DU BIOFILM

L'immersion prolongée en milieu marin des échantillonneurs passifs s'accompagne, en fonction des conditions du milieu et de la durée d'exposition, dans un premier temps, de la formation d'un voile biologique qui sera suivi par le développement des biosalissures (biofouling) de natures très variées (algues, annélides, mollusques…).

Les photographies réalisées lors de la campagne "saison chaude" en février et «saison fraiche » en juillet 2011 (Tableau 3 et Tableau 4), montrent, respectivement, l'évolution du biofouling à la surface des DGT immergées dans les 4 sites. Les photographies réalisées pour visualiser le niveau de développement du biofilm avec la durée d'immersion sont présentées dans l'annexe 4.

En saison chaude, il est à noter qu'une différence notable dans la nature du biofouling entre les sites Boulari, Sainte Marie et Sèche Croissant, qui est composé de filaments, et celui de la Grande Rade couvert de mucus et de particules où les valeurs de turbidité et de fluorescence sont les plus élevées. En saison chaude, le biofilm en Grande Rade devient très visible à partir du $4^{ième}$ jour d'immersion.

En saison fraiche, le biofouling est très différent de celui observé en saison chaude. Les bio-salissures sont cette fois-ci dominantes sur les DGT de la Baie de Boulari dès le quatrième jour d'immersion. On note que la turbidité a été relativement élevée (1,6±1,3 NTU), ce qui peut expliquer la présence notable de particules. Etonnement, malgré une turbidité avoisinant celle de Boulari (1,7 ± 0,4 NTU) et une biomasse phyto-planctonique plus forte en Grande Rade, les membranes restent peu chargées jusqu'au $10^{ième}$ jour y compris.

Ce qu'il faut retenir :

La pertinence du choix des stations expérimentales et des saisons d'études a été confirmée par les résultats physico-chimiques obtenus, ces stations représentent des milieux contrastés. En effet, les stations de la Grande Rade et Baie de Saint Marie se caractérisent par les concentrations en sels nutritifs les plus fortes, les plus faibles étant systématiquement observées au niveau de la station Sèche Croissant. Le choix de ces quatre stations serait représentatif de principaux types d'environnements physico-chimiques présents en Nouvelle-Calédonie.

Par ailleurs, le choix idoine des stations et des saisons d'étude a également été confirmé par les observations réalisées en matière de développement et de nature des biofilms constatés sur les DGT.

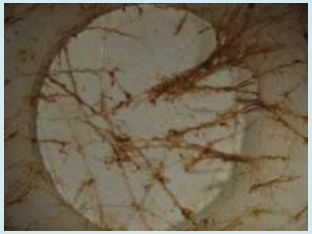
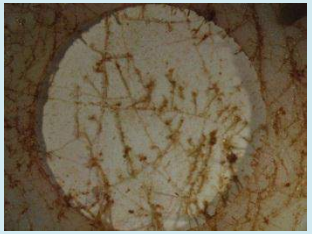
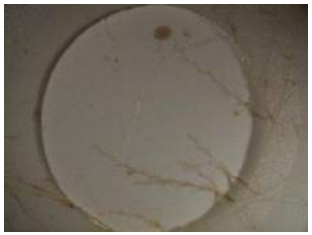
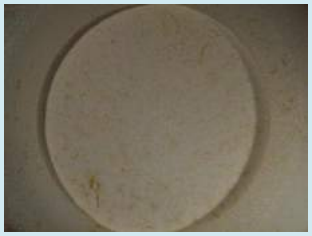
	1 jour	2 jours	4 jours	7 jours	14 jours	28 jours
Boulari						
Saint Marie						
Sèche Croissant						
Grande Rade						

Tableau 3. Degré de bio salissure présent sur la membrane en fonction du temps d'immersion aux quatre stations différentes pendant la campagne de la saison chaude (février 2011).

	2 jour	4 jours	7 jours	10 jours	17 jours	28 jours
Boulari						
Saint Marie						
Sèche Croissant						
Grande Rade						

Tableau 4. Degré de bio salissure présent sur la membrane en fonction du temps d'immersion aux quatre stations différentes pendant la campagne de la saison fraîche (juillet 2011).

4.3 ETUDES EXPERIMENTALES SUR L'INFLUENCE DU BIOFILM

Rappel : *Si le développement du biofilm n'a peu ou prou d'influence sur la surface exposée à l'eau (membrane), la masse en métaux accumulée sur chaque résine devrait être comparable pour toutes les DGT après un temps d'immersion identique (24 heures pour l'étude avec le Ni-63 et 4 jours pour l'étude in-situ).*

4.3.1 Effet du biofouling par substitution de résines

Les résultats de l'analyse des métaux stables des résines des DGT immergées, d'une part pendant 4 jours sur les sites « Sèche Croissant » et « Grande Rade » avec de la résine neuve, après 3, 8, 11 et 14 jours d'immersion sont présentés dans la Figure 9 et Figure 10.

Le développement d'un biofilm à la surface des DGT correspond à la formation d'une couche de diffusion supplémentaire qui devrait, en théorie, réduire la diffusion des métaux vers la résine. Très peu d'études ont été menées sur l'influence du biofouling sur la technique DGT (Murdock *et al.*, 2001; Pichette *et al.*, 2007; Uher *et al.*, 2012). Ces travaux ne concluent pas que le biofouling peut-être plus ou moins important en fonction des sites et des durées d'immersion, ainsi que des métaux considérés.

Les données acquises indiquent que pour les deux sites, et exception faite de Cr pour la Grande Rade, le biofouling semble avoir peu d'influence sur la quantité de métaux concentrée par la résine. Dans un certain nombre de cas, (e.g.: Cd, Cu et Pb en Grande Rade ou Co et Pb à la Sèche Croissant) on peut même observer une tendance à l'augmentation des concentrations en fonction du temps de biofouling des membranes. Cette contradiction pourrait trouver une explication par une modification de la spéciation de certains métaux au niveau du biofilm se traduisant par la formation de complexes dont le taux de diffusion vers la résine serait plus élevé. Dans cette expérience seule la résine a été substituée, ainsi, un possible transfert de contamination vers la résine neuve par des métaux "résiduels" fixés dans le gel de diffusion et au niveau du biofilm est aussi envisageable

Remarque : *Il est à noter dans le cas de Cd, pour le site de Grande Rade, que les deux échantillons pour lesquels les concentrations sont anormalement faibles (temps d'immersion 8 et 11 jours) correspondent à deux triplicats pour lesquels 2 valeurs (de chaque triplicat) n'ont pas été prises en compte pour le calcul de la moyenne (concentrations inférieures à la limite de détection).*

L'évolution des concentrations en métaux dans les sites « Sèche Croissant » et « Grande Rade » a été étudiée à partir des DGT récupérées après des séjours d'immersion de 3, 8, 11 et 14 jours sur chaque site en "saison fraîche" (Figure 11 et Figure 12). Sur la Figure 11 et la Figure 12 sont aussi représentées les concentrations calculées à partir des résines neuves de remplacement immergées après 3, 8, 11 et 14 jours et remises à l'eau 4 jours (losanges). Sur ces figures, les losanges de couleur rouge correspondent aux valeurs des concentrations obtenues par la technique de pré-concentration sur lit de résine (Moreton et al., 2009).Les résultats montrent, pour tous les métaux et pour les 2 sites, une tendance, plus ou moins marquée, à la baisse des concentrations mesurées en fonction du temps d'immersion. Cette diminution peut être liée à une baisse des concentrations dans l'eau des deux sites et/ou à l'effet du biofouling dont le développement au cours du temps diminuerait le flux des cations métalliques de la masse d'eau vers la résine des DGT. La comparaison de l'évolution de la concentration de chaque métal permet d'observer une similitude des courbes de diminution des concentrations dans les deux sites ; ce résultat peut sembler plus en accord avec une baisse des concentrations liée à un processus "physique" (limitation du taux de diffusion au cours du temps en fonction de l'augmentation du biofouling) qu'à une baisse "naturelle" des concentrations simultanée ayant la même "allure" dans les deux sites. Paradoxalement, cette hypothèse ne semble pas en accord avec les résultats présentés précédemment qui indiquent plutôt que le développement de biofouling aurait peu d'influence, voire même qu'une tendance à l'augmentation des concentrations en fonction du temps de biofouling serait observée.

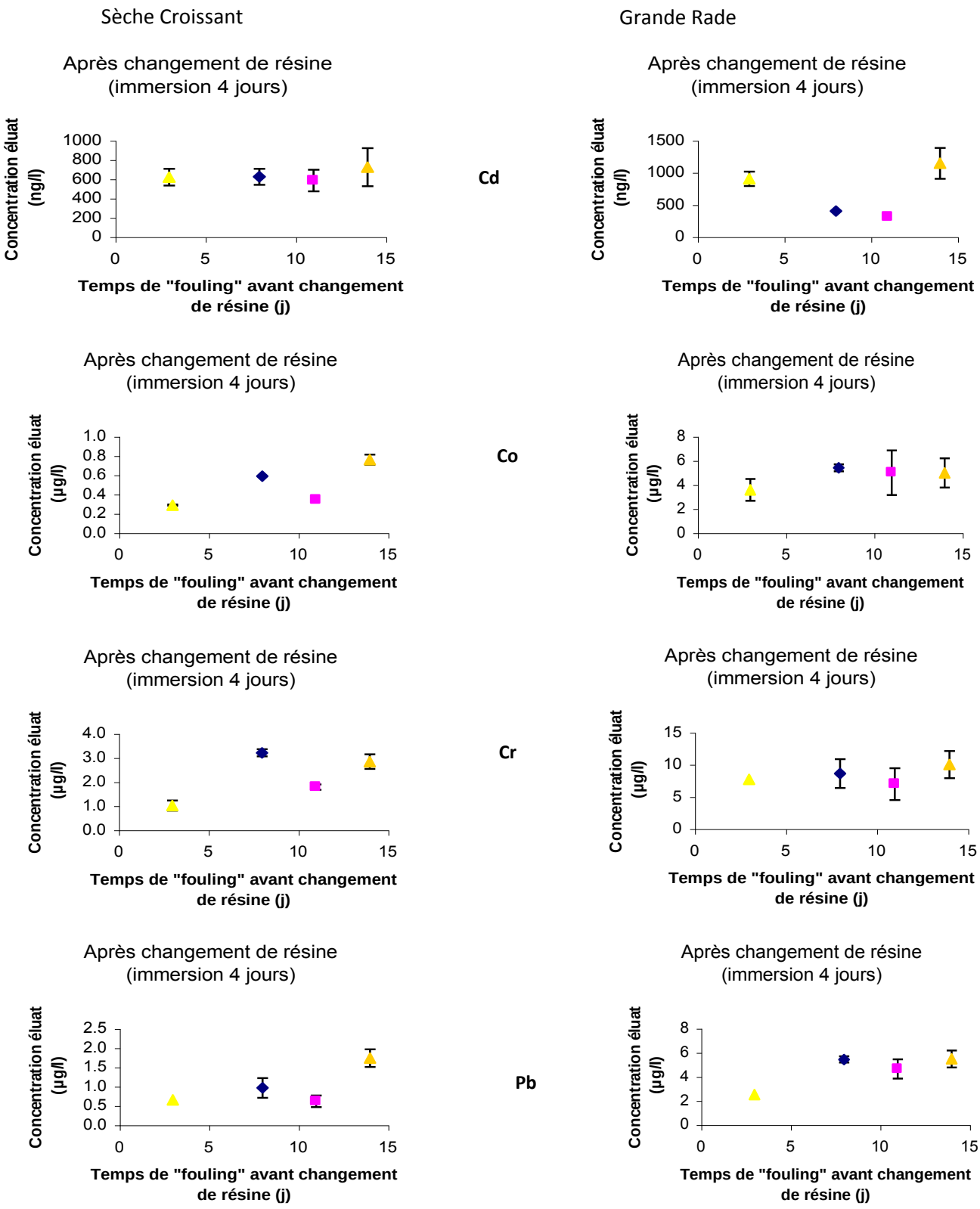


Figure 9 : Concentrations mesurées dans les éluâts des résines qui ont remplacé celles des DGT ayant été immergées 3, 8, 11 et 14 jours. Ces résines neuves ont été analysées après 4 jours d'immersion.

Sèche Croissant

Grande Rade

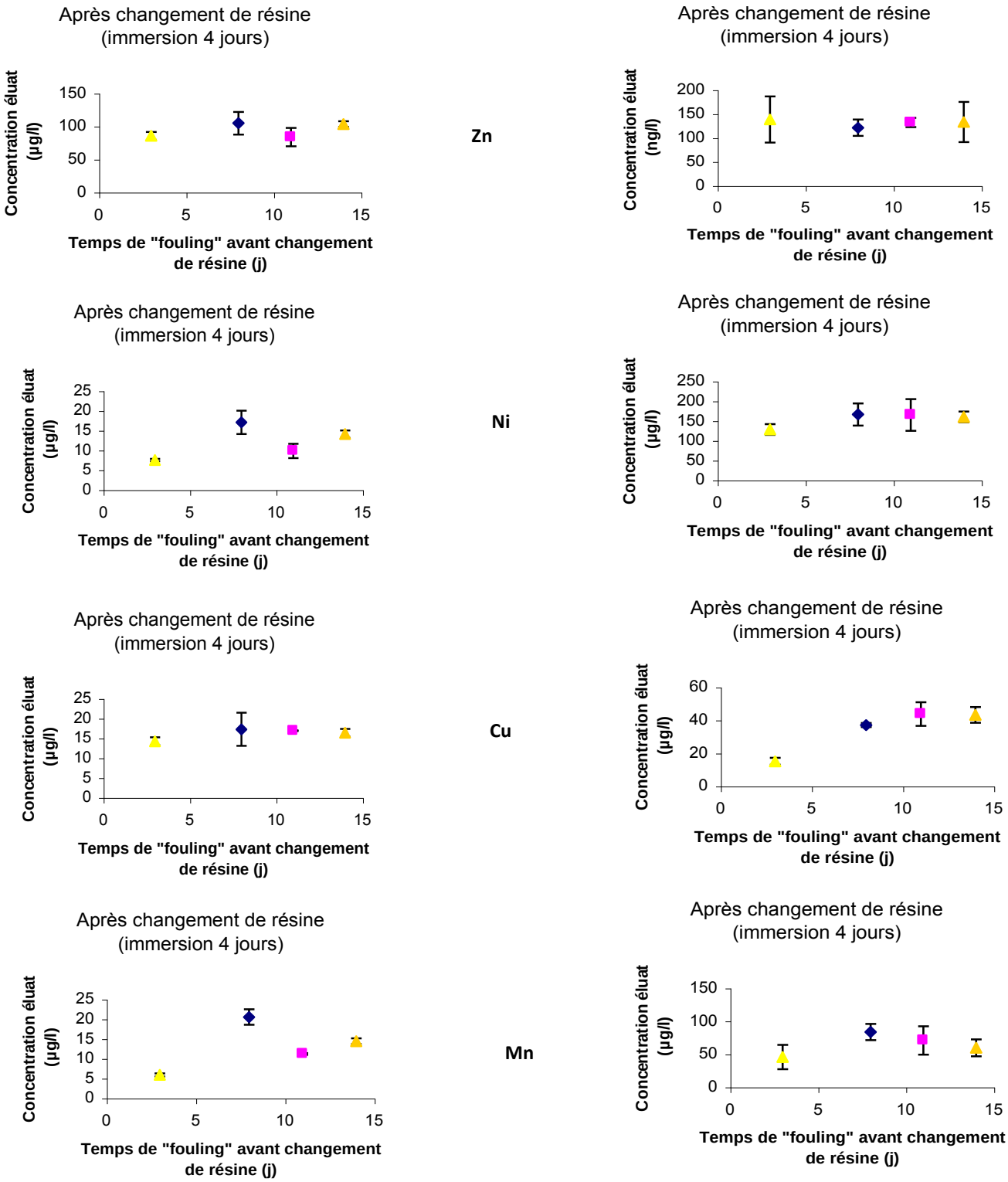


Figure 10 : Concentrations mesurées dans les éluâts des résines qui ont remplacé celles des DGT ayant été immergées 3, 8, 11 et 14 jours. Ces résines neuves ont été analysées après 4 jours d'immersion.

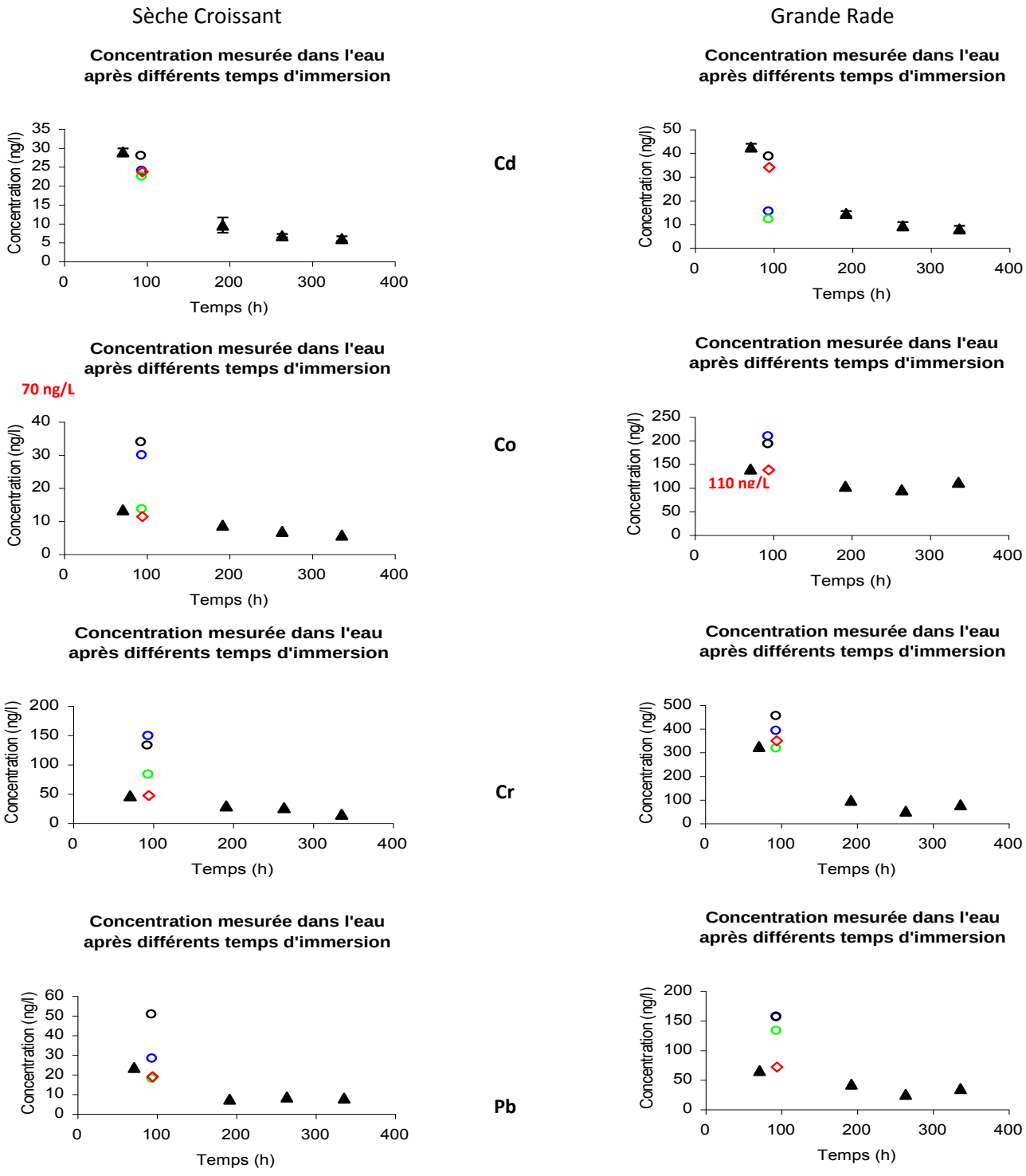


Figure 11 : Evolution des concentrations dans l'eau mesurées sur les sites Sèche Croissant et Grand Rade en fonction du temps d'immersion lors de la campagne de saison "fraîche" (juillet 2011 ; triangle plein). Les losanges de couleur représentent les concentrations calculées à partir des DGT après remplacement des résines par des résines neuves (cf. Figure 9). Les valeurs en rouge représentent les concentrations moyennes mesurées dans l'eau (après pré-concentration sur résine en laboratoire) à la même période.

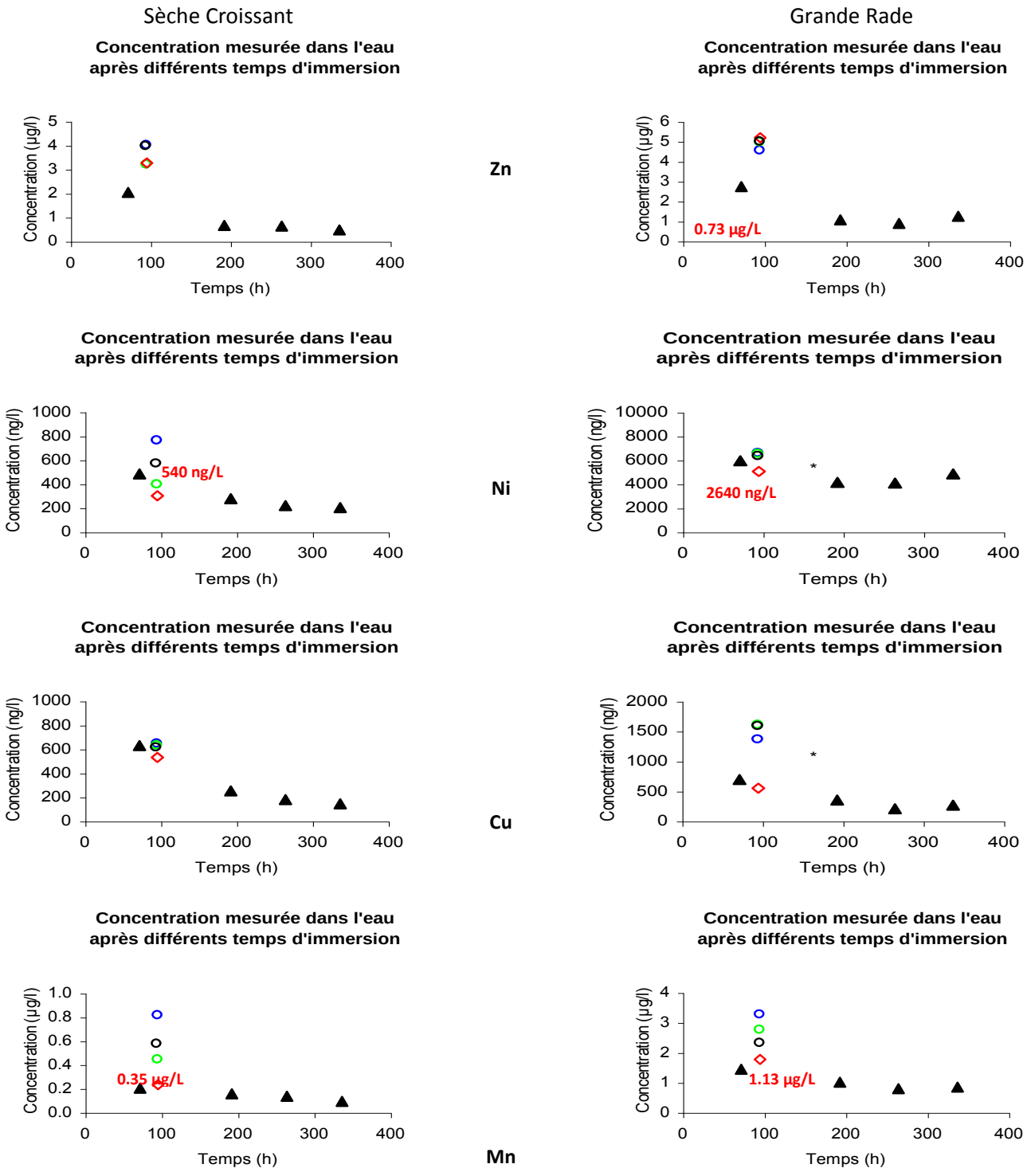


Figure 12: Evolution des concentrations dans l'eau mesurées sur les sites Sèche Croissant et Grand Rade en fonction du temps d'immersion lors de la campagne de saison "fraîche" (juillet 2011 ; triangle plein). Les losanges de couleur représentent les concentrations calculées à partir des DGT après remplacement des résines par des résines neuves cf. Figure. 10). Les valeurs en rouge représentent les concentrations moyennes mesurées dans l'eau (après pré-concentration sur résine en laboratoire) à la même période.

4.3.2 Effet du biofouling par incorporation de Ni-63

4.3.2.1 Accumulation sans biofilm

Les DGT « témoins » immergées au laboratoire pendant 0, 7, 14 et 28 jours dans un bac d'eau de mer filtrée à 0,2 µm, n'ont évidemment pas développé de biofilm. Dans ces conditions une accumulation linéaire de Ni-63 (Figure 13) a été constatée pour toute cette période expérimentale confirmant le fonctionnement normal des DGT, comme indiqué par fabricant.

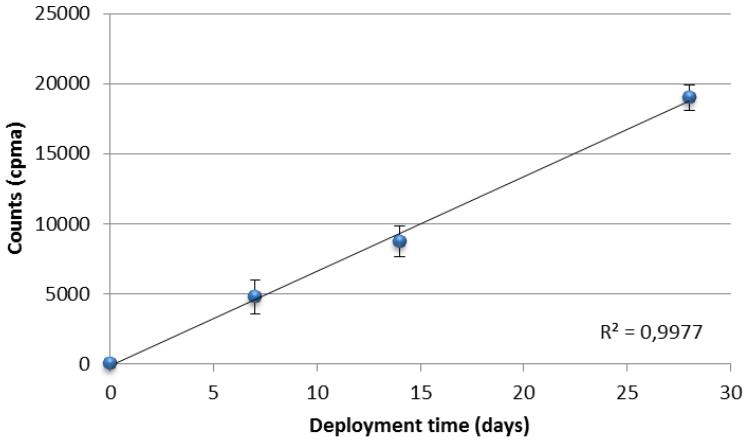


Figure 13. Accumulation linaire de Ni63 sur des résines des DGT sans biofilm (DGT de control)

4.3.2.2 Saison chaude

Les résultats obtenus, à l'issue du traçage radioactif des DGT immergées dans un bac contenant du Ni-63, ont clairement montré des différences de comportement entre les quatre sites (Annexe 5).

Pendant la saison chaude (février 2011), l'accumulation de Ni-63 reste relativement stable pendant les 7 premiers jours d'exposition avec au plus une augmentation de 7% par rapport à la valeur du témoin pour les stations situées dans la Baie de Boulari (Figure 14), Baie Saint Marie (Figure 15) et Sèche Croissant (Figure 16); pour la station de la Grande Rade (Figure 17), l'incorporation de Ni-63 ne reste stable que seulement jusqu'au 4^{ième} jour avec un facteur d'accumulation de 1,3 fois dès le septième jour. Ce résultat est rapproché des observations montrant un fort développement du biofilm dès le 4ième jour. A contrario, les développements ont été perceptibles au terme de 7 jours pour les trois autres stations. Donc, ce développement interagit bien sur la cinétique d'accumulation de Ni-63.

Pour les déploiements sur le terrain supérieurs à 7 jours, l'effet du biofilm augmente notablement. En effet, le marquage expérimental montre que les concentrations de Ni-63 calculées dans ces DGT augmentent progressivement jusqu'à 28 jours d'exposition pour toutes les stations, avec un facteur maximal d'accumulation observé dans la Baie de Saint Marie : 2,1 fois la valeur du témoin. Les DGT immergées à la station Sèche Croissant (station très peu soumise aux influences terrigènes) montrent le plus faible accroissement du facteur d'accumulation avec un maximum de 1,2 fois après 14 jours.

En saison chaude, il est à noter que l'écart type des mesures en triplicats montre une tendance à augmenter avec la durée du déploiement sur le terrain probablement en relation à la composition du biofilm.

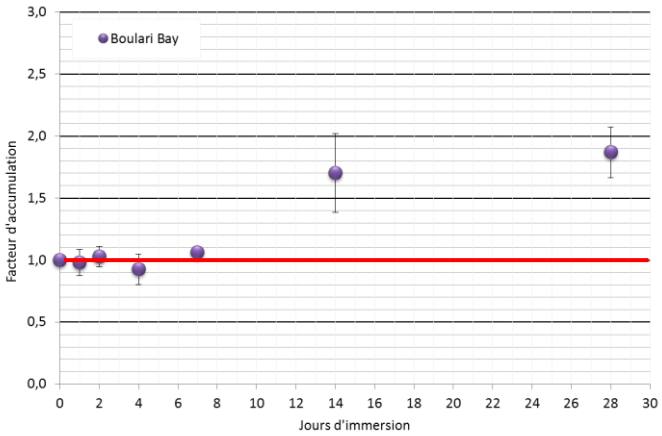


Figure 14: Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines du DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à la station Baie de Boulari pendant la saison chaude (février 2011).

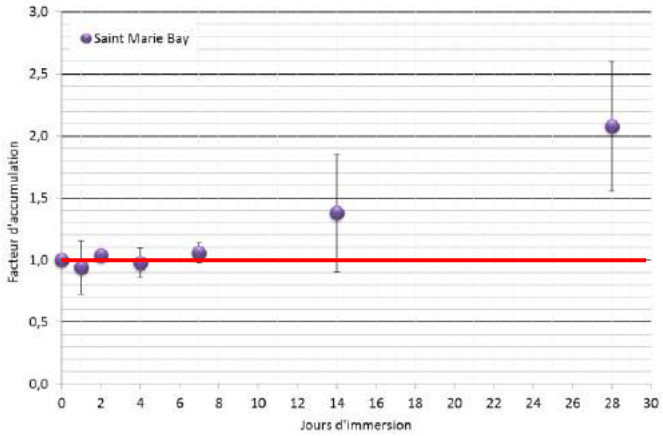


Figure 15: Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines du DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à station Baie Saint Marie pendant la saison chaude (février 2011).

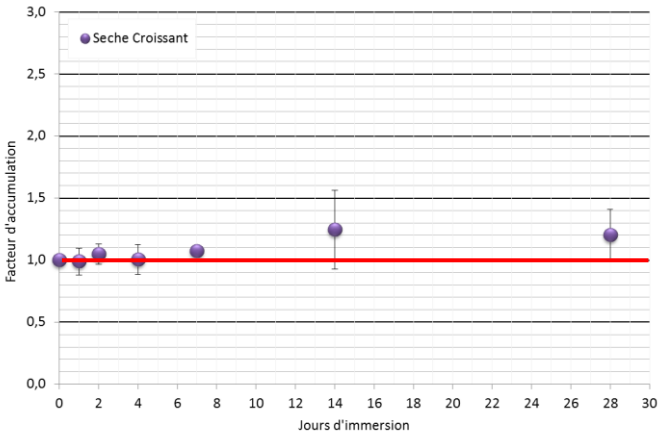


Figure 16: Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines du DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à la stations Sèche Croissant pendant la saison chaude (février 2011).

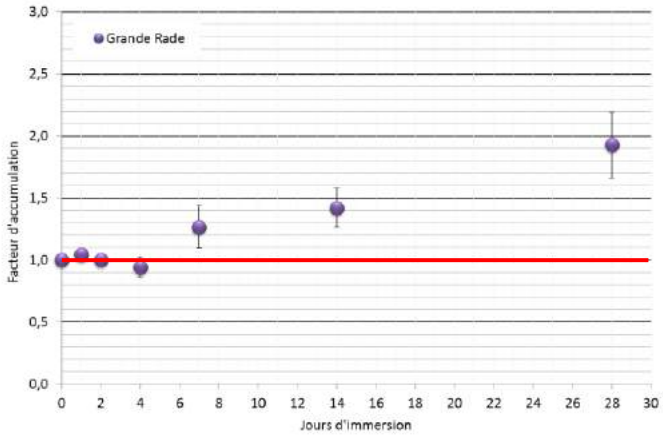


Figure 17: Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines du DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à la station Grande Rade pendant la saison chaude (février 2011).

4.3.2.3 Saison fraîche

Pendant la saison fraiche (juillet 2011), les différences dans les facteurs d'accumulation entre les quatre sites d'étude ont également été observées et les résultats sont regroupés dans l'Annexe 5.

Globalement, pour tous les sites à l'exception de la Baie de Boulari, un phénomène comparable à celui constaté lors de la saison chaude a été observé ; à savoir une variation des concentrations de Ni-63 incorporé avec le nombre de jours de déploiement sur le terrain (Figure 19Figure 17, Figure 20, et Figure 21**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Cette variation de l'accumulation reste relativement stable jusqu'au 7^{ième} jour de déploiement des DGT, ne dépassant pas plus de 10% de la valeur du témoin, pour ces trois sites. Cependant, pour ces mêmes trois sites, l'amplitude de cette variation est inférieure à celle observée en période chaude, avec des facteurs maximum

d'accumulation de 1,1, 1,2 et -1,4 pour les stations, Sèche Croissant, Baie Saint Marie et Grande Rade, respectivement.

En Baie de Boulari (Figure 18), la quantité de radio-traceur fixé augmente de façon notable en fonction du temps de "biofouling" à partir du 4^{ième} jour, atteignant un facteur proche de 2 pour les DGT immergées 7 jours. Cet accroissement du facteur d'accumulation atteint 2,5 après 17 jours de déploiement sur le terrain, un léger fléchissement (2,3) étant remarqué après 28 jours. Dans le cas de la Baie de Boulari, un développement de salissures plus important qu'ailleurs, a été observé dès le 4^{ième} jour de déploiement sur le terrain.

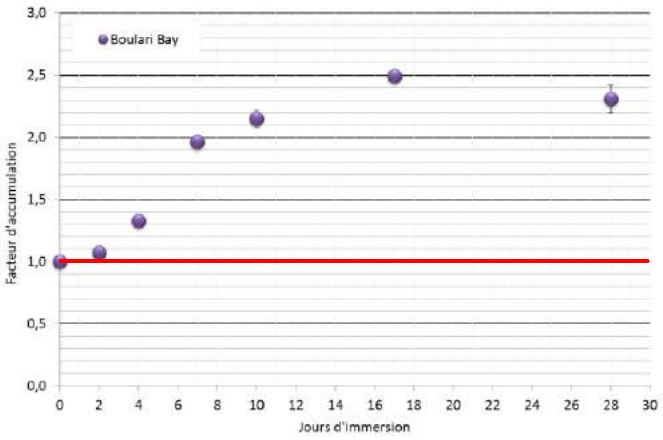


Figure 18 : Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines du DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à la station Baie de Boulari pendant la saison chaude (juillet 2011).

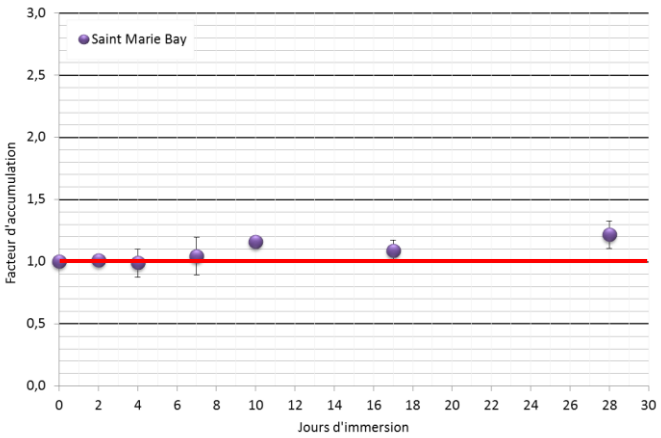


Figure 19 : Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines du DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à station Baie Saint Marie pendant la saison chaude (juillet 2011).

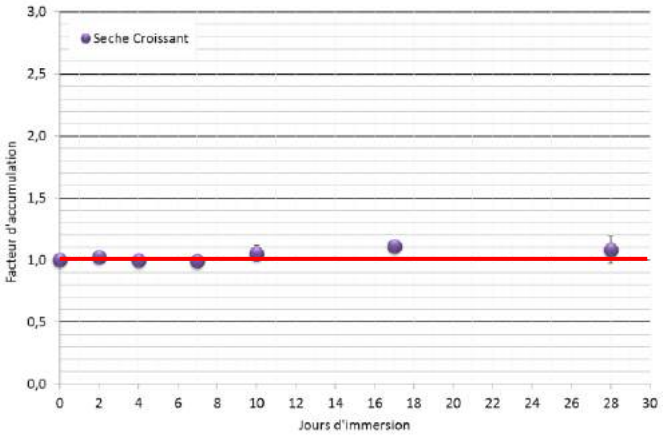


Figure 20. Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines du DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à la stations Sèche Croissant pendant la saison chaude (juillet 2011).

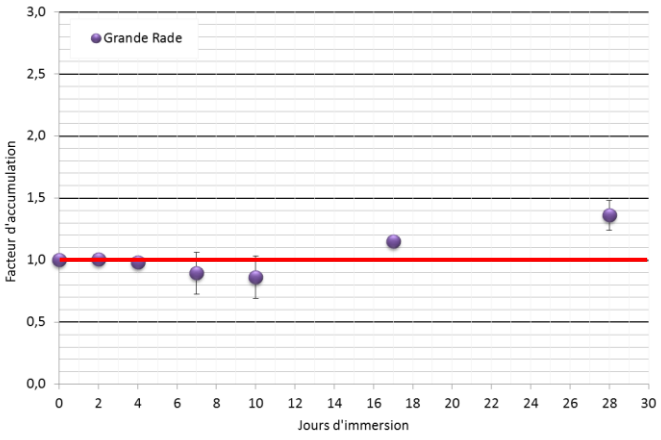


Figure 21. Facteurs d'accumulation de Ni-63 déterminés dans les résines du DGT en fonction de la durée de développement du biofilm à la station Grande Rade pendant la saison chaude (juillet 2011).

Ce qu'il faut retenir :

En l'absence de développement de biofilm, la corrélation entre le temps d'immersion et la masse de métal accumulée par la résine est linéaire.

En présence d'un biofilm, les résultats obtenus montrent que l'accumulation de Ni-63 augmente avec le degré de développement du biofilm sur les membranes des DGT. Cette augmentation semble généralement plus marquée lors de la saison chaude,(le facteur d'accumulation est supérieur au témoin au terme de 14 jours de développement pour trois stations, et 7 jours pour la Grande Rade), comparativement à la campagne de la saison fraîche, où le facteur d'accumulation est seulement légèrement supérieur même après 28 jours pour les stations de Saint Marie, Sèche Croissant et Grande Rade ; la Baie de Boulari fait exception avec un accroissement du facteur seulement après 4 jours de déploiement..

Le développement du biofilm est généralement favorisé par les températures plus chaudes et l'augmentation des masses phyto-planctoniques (fluorescence plus élevée) Par ailleurs, une corrélation entre le facteur d'accumulation de Ni-63 et le degré développement macroscopique du biofilm est avérée pour les stations Grande Rade et Baie de Boulari lors des campagnes des saisons chaude et fraîche.

L'hypothèse que le biofilm montre une tendance à réduire les flux de métaux vers les résines est donc discutable.

4.3.3 Interprétation

Pour les deux saisons le développement d'un biofilm a clairement un effet sur les concentrations de Ni-63 déterminées par la technique des DGT. Cet effet est une accumulation de Ni-63 supérieure à celle du témoin. De surcroît, à l'exception de la station Baie de Boulari en saison fraiche, les conséquences du biofilm sont, généralement, plus prononcées en saison chaude, avec une notable surestimation des concentrations à partir de 7 jours d'immersion (particulièrement pour la Grande Rade).

Cette surestimation est contraire aux hypothèses initialement émises selon lesquelles le développement du biofilm génère une sous-estimation des concentrations des métaux dans l'eau en raison d'un colmatage de la membrane par les bio-salissures et par conséquent limite le transfert des métaux à travers le gel diffusif.

Afin d'essayer de comprendre la raison de cette surestimation, la quantité de Ni-63 accumulé dans le « biofilm » a été dosée. Pour chaque station étudiée, les résultats sont présentés dans la forme d'un graphique combinant les observations visuelles, la quantité de Ni-63 déterminée dans le biofilm et la quantité déterminée dans la résine. (Figures 24,25, 28,29, 32,33, 36 et 37).

4.3.3.1 Baie de Boulari

Pour la station Baie de Boulari, la composition du biofilm diffère visuellement entre les deux saisons. Bien que les concentrations de phosphore et d'azote-total soient similaires pour les deux saisons, les concentrations de chlorophylle *A* déterminées par fluorescence sont légèrement supérieures en saison chaude. En l'absence de différences importantes de la composition, la température moyenne plus élevée de 5°C en saison chaude par rapport à la saison fraiche, est probablement un facteur déterminant dans le développement d'un biofilm diffèrent en raison, notamment, de la modification de la dynamique des populations planctoniques que le changement de saison induit.

Les observations macroscopiques (Figure 22) permettent de distinguer une légère présence de particules en saison fraiche, dès le 4^{ième} jour; au terme de 28 jours celles-ci semblent piégées dans un gel avec la présence filament de cyanobactéries très longues (Figure 23). Inversement, la présence des particules n'est pas observée en saison chaude mais celle de de macro algues (algues rouges) a été mise en évidence ainsi que des filaments cyanobactériens.

Dans les conditions des expérimentations de terrain, en saison fraiche, dans la Baie de Boulari, la turbidité moyenne (1,6 NTU) a été deux fois supérieure à celle de la saison chaude (0,8 NTU). Cette plus forte concentration en matières en suspension est très probablement à l'origine de la présence des particules sur le biofilm malgré l'orientation vers le bas des DGT dans l'eau (Figure 22). La pluviométrie ayant été faible (43 mm) durant le mouillage des DGT, ces particules sont probablement la conséquence de la résuspension des sédiments dans la baie sous l'action des régimes de vent ; La nature des particules présentes dans cette Baie sont, en majorité, composées de goethite (Fernandez comm. pers. 2013).

La présence dans le milieu de ce type de particules est à l'origine de la fixation des métaux (dans le cas de cette étude le Ni-63) observée dans la bio-salissure. En effet, si les oxy-hydroxydes de fer jouent un rôle très important dans la sorption des métaux en raison d'une capacité d'échange de cations très forte (Dong *et al.,* 2000). Une fois ces particules incorporées dans un biofilm, les mécanismes (changement d'états d'oxydation, désagrégation, décomposition…) peuvent induire la remobilisation des métaux initialement piégés par les particules. Ces métaux seraient alors en mesure de traverser le gel de diffusion et fixer sur la résine. Cette hypothèse suggère qu'avec le vieillissement du biofilm, le nombre de sites d'échange disponibles augmente, comme le montrent les résultats de piégeage du Ni-63.

Pendant le développement du biofilm les epolysaccharides exogènes (EPS) sont secrétés par les organismes. Ces EPS sont composés typiquement de monosaccharides et protéines et sont notamment accompagnés de lipides et de substances humiques et fulviques caractérisées par de forts pouvoirs ligands envers les métaux (liaison ionique, liaisons d'hydrogène et forces van der Waals). Les microorganismes présents sur le biofilm peuvent également capter des métaux en solution par des phénomènes d'adsorption extra cellulaire ou de sorption intracellulaire (Muraleedharan *et al*., 1991). Les EPS, souvent translucides, et les microorganismes sont des constituants du biofilm observé à la station de la Baie de Boulari en saison chaude. Pendant cette saison, il est probable que les ligands d'origine organique (EPS et microorganismes) ont capté le Ni-63 et, ensuite, par les mécanismes de remobilisation ont été transférés vers la résine du DGT.

D'une manière générale, les facteurs d'accumulation de Ni-63 dans le biofilm sont supérieurs à ceux observés dans la résine et le ratio entre le Ni-63 accumulé sur le filtre et celui accumulé dans la résine augmente progressivement avec l'âge du biofilm. Ce constat indique que seulement une partie du Ni-63 présent dans le biofilm est transféré vers la résine, et par conséquent, avec le vieillissement de celui-ci, c'est-à-dire son degré de développement, la fraction transférée est de moins en moins importante.

Remarque : *Pendant la saison chaude, le biofilm a accumulé de manière progressive le Ni-63 jusqu'au 28ieme jours avec un maximum de 15 fois plus de Ni-63 présent dans le biofilm par rapport au témoin (membrane sans biofilm) (Figure 24). En saison fraiche, le Ni-63 a également accumulé dans le biofilm de manière progressive jusqu'au 17^{ième} jour avec un maximum de 18 fois plus que la membrane témoin (Figure 25).*

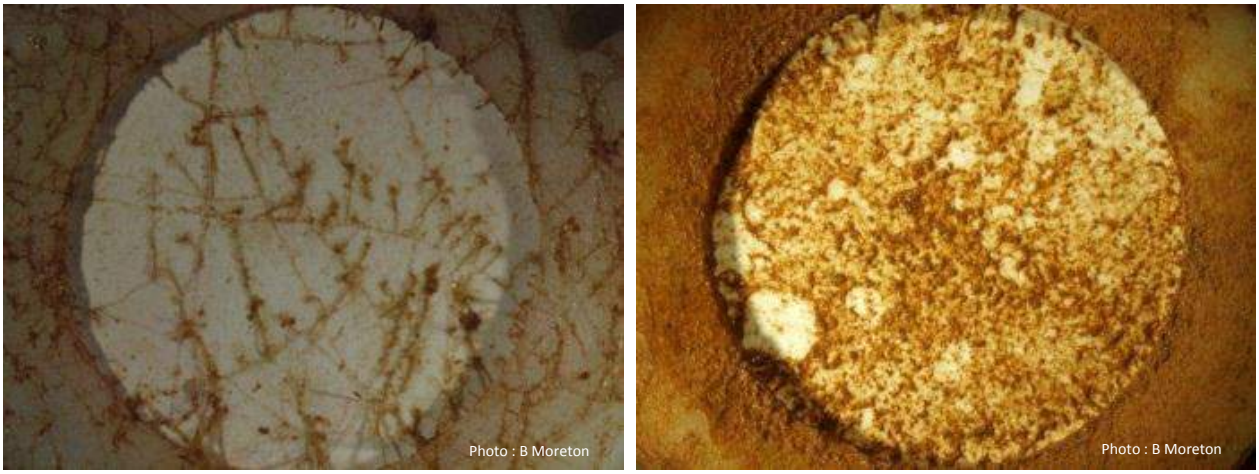


Figure 22 : Photographie de la membrane à la station de la Baie de Boulari après 28 jours d'immersion en saison chaude (gauche) et saison fraiche (droite).

Figure 23 : Observation à la loupe binoculaire de la présence de particules dans le biofilm après 28 jours d'immersion à la station de la Baie de Boulari, en saison fraiche (grossissement x10).

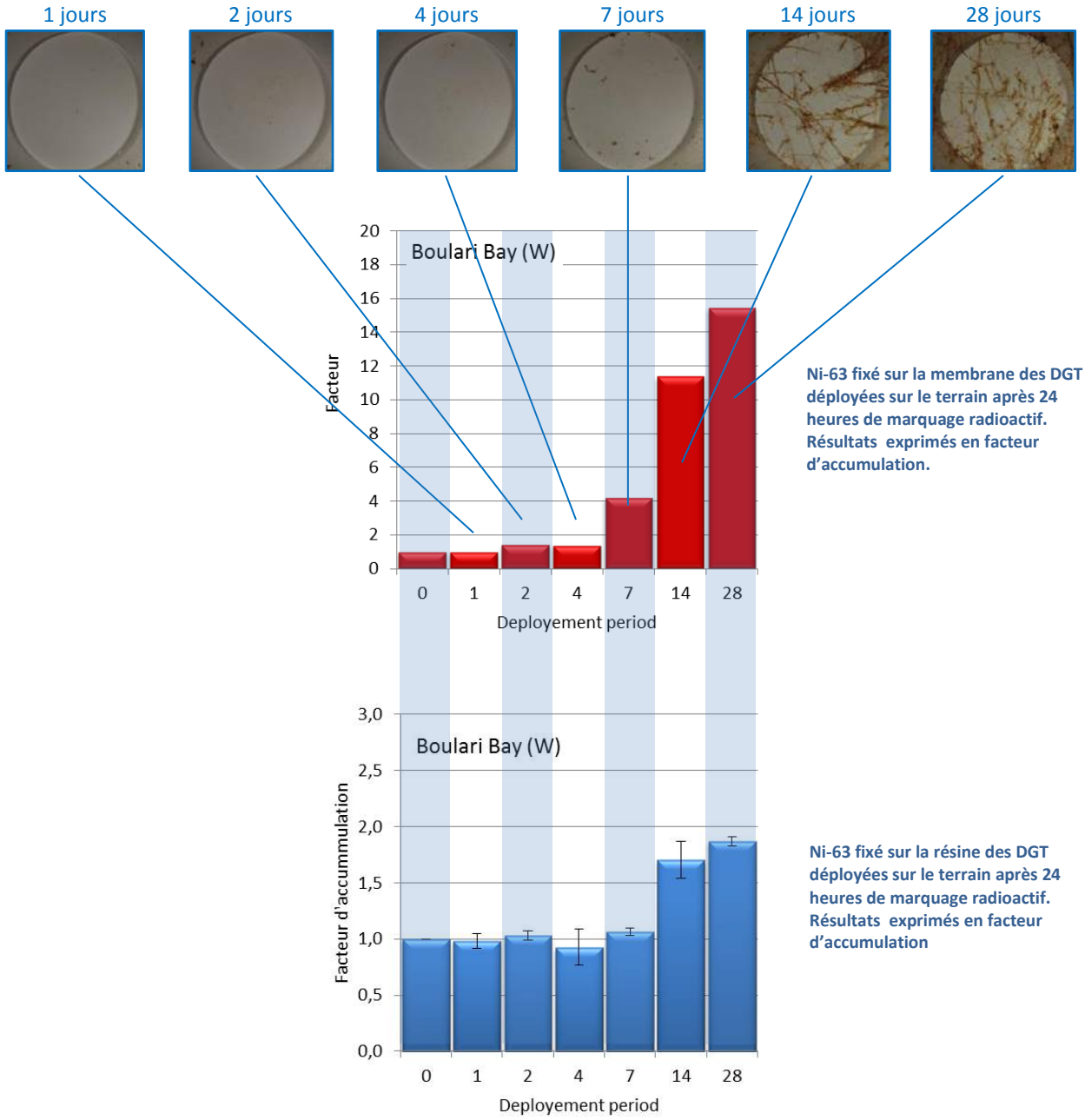


Figure 24. Observations macroscopiques du biofilm et les concentrations de Ni-63 déterminées dans la membrane et les résines des DGT pour la station de la Baie de Boulari en saison chaude (février 2011).

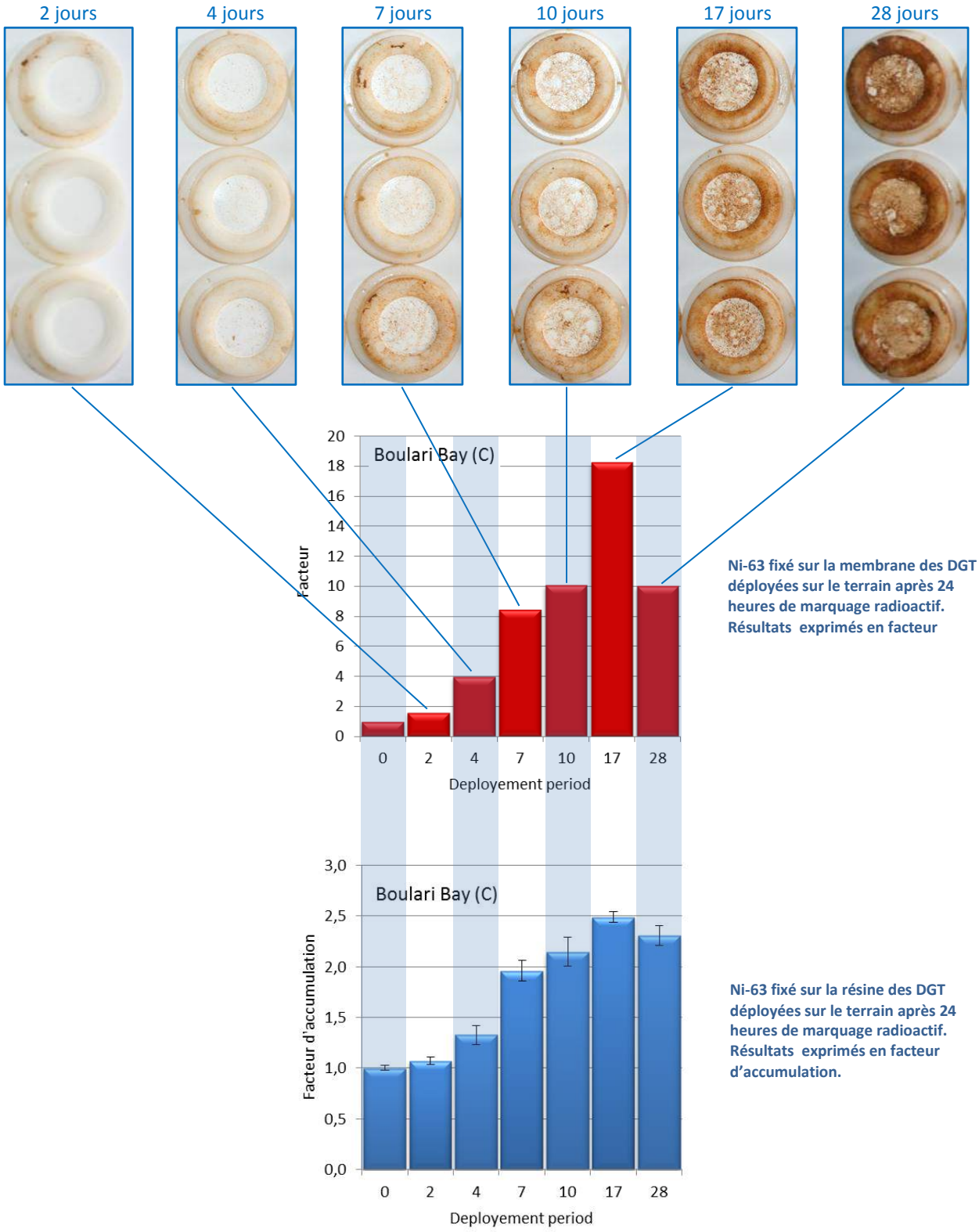


Figure 25 : Observations macroscopiques du biofilm et les concentrations de Ni-63 déterminées dans la membrane et les résines des DGT pour la station de la Baie de Boulari en saison fraiche (juillet 2011).

4.3.3.2 Baie Saint Marie

Comme pour la station de la Baie de Boulari, à la station de la Baie Saint Marie, les biofilms observés pendant les deux saisons sont très contrastés après 28 jours d'immersion (Figure 26). En saison fraiche, grâce aux observations à la loupe binoculaire, l'espèce Trichodesmium erythraeum en faisceaux et quelques grands filaments de cyanobacteries ont pu être identifiés (Figure 27). Par ailleurs, on note la présence d'une macro-algue en saison chaude, mais celle-ci ne semble pas être en contact direct avec la membrane ; la membrane derrière cette macrostructure semblant être relativement propre (Figure 26). En effet, il n'est pas observé la présence des particules sur la membrane bien que la turbidité moyenne déterminée en saison chaude (1,31 NTU ± 0,6) ait été supérieure à celle relevée en saison fraiche (0,6 NTU ± 0,3).

Malgré ce constat, la quantité de Ni-63 accumulé dans le biofilm, après l'expérimentation de marquage, a augmenté en relation avec le vieillissement du biofilm, même si cette corrélation est moindre comparativement à celle mise en évidence à la Baie de Boulari. En effet, la valeur maximale est de presque 10 fois supérieure à celle du témoin après 28 jours en saison fraiche (Figure 29), alors qu'en saison chaude, l'augmentation est de l'ordre de 8 fois (Figure 28).

Cependant, malgré, l'accumulation de Ni-63 observée dans les biofilms en saison fraiche, cette évolution progressive n'est pas traduite par une augmentation équivalente dans les résines. En effet, les concentrations dans les résines restent relativement stables entre les DGT immergées, entre 0 et 28 jours. Les facteurs d'accumulation sont seulement de 1,2 fois au bout de 28 jours d'immersion par rapport au témoin. A l'inverse, en saison chaude, l'accumulation observée dans les résines atteint environ 2 fois l'accumulation mesurée par le témoin pour le même lapse de temps.

Comme dans la Baie de Boulari en saison chaude, mais en l'absence des particules terrigènes en quantité notable, la présence des EPS et microorganismes sont tout aussi remarquables. Pareillement, ces ligands organiques ont probablement capté le Ni-63 et l'ont transféré vers la résine du DGT après les mêmes phénomènes de remobilisation décrits.

En saison fraiche le Ni-63 fixé par le biofilm semble rester piégé dans celui-ci puisqu'il n'est pas transféré vers la résine. Dans ce cas, la nature du biofilm semble devoir être d'un type différent dont le développement dépend vraisemblablement de la saison.

Figure 26 : Photographie de la membrane à la station de Saint Marie après 28 jours d'immersion en saison chaude (gauche) et saison fraiche (droite).

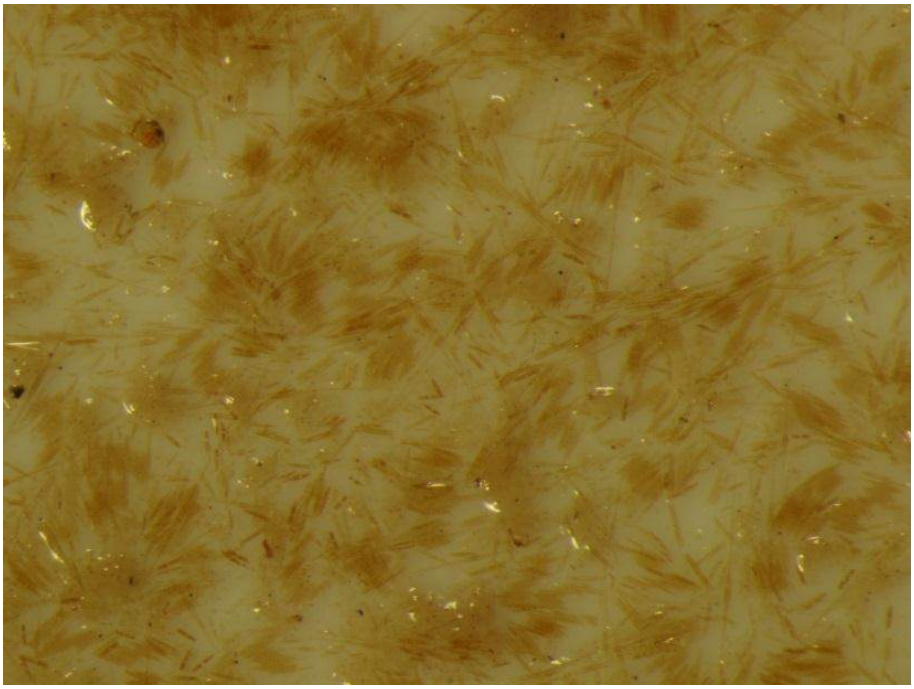


Figure 27 : Observation à la loupe binoculaire des structures biologiques constituant le biofilm après 28 jours d'immersion à la station de la Baie Saint Marie, en saison fraiche (grossissement x10)

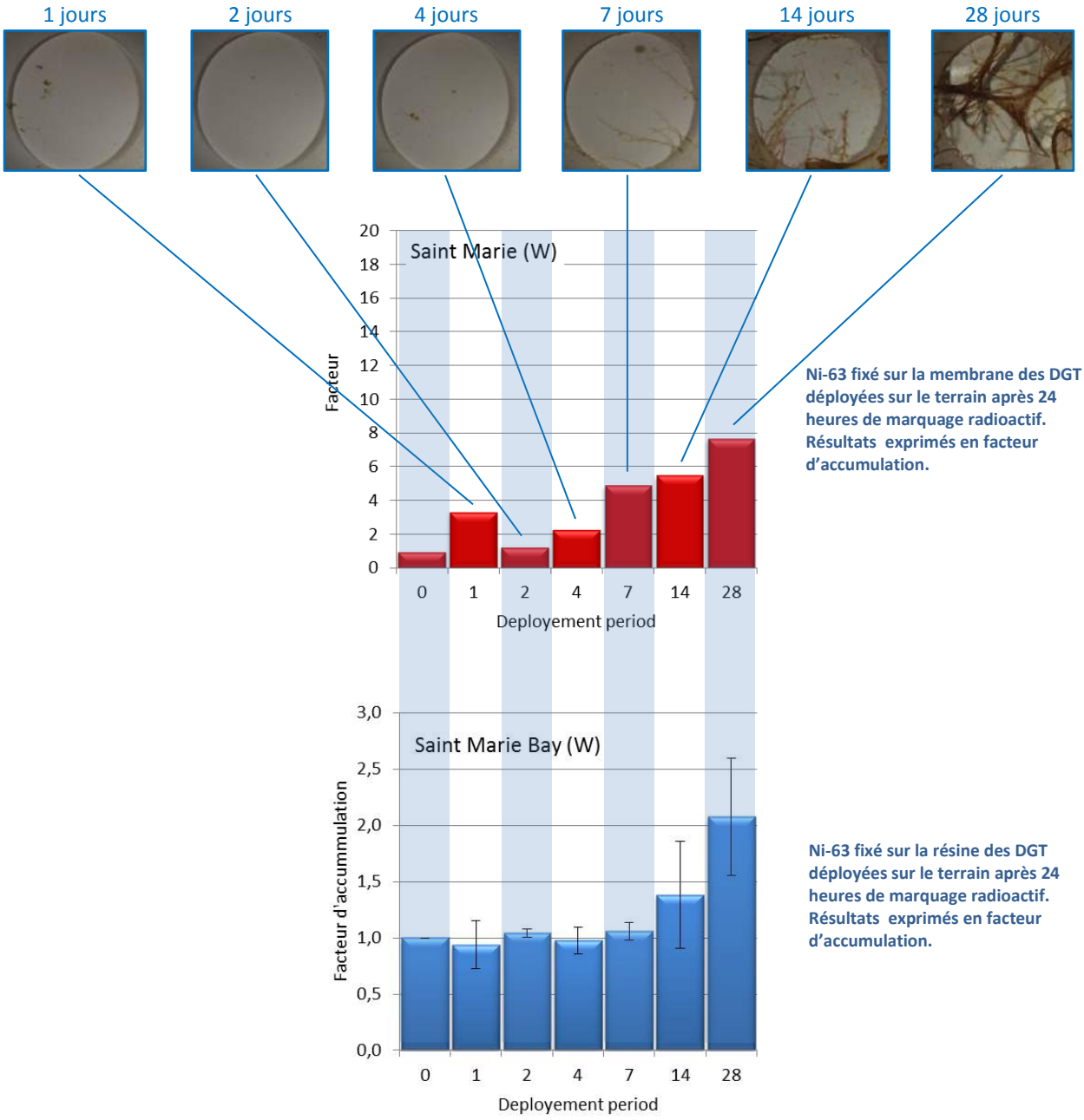
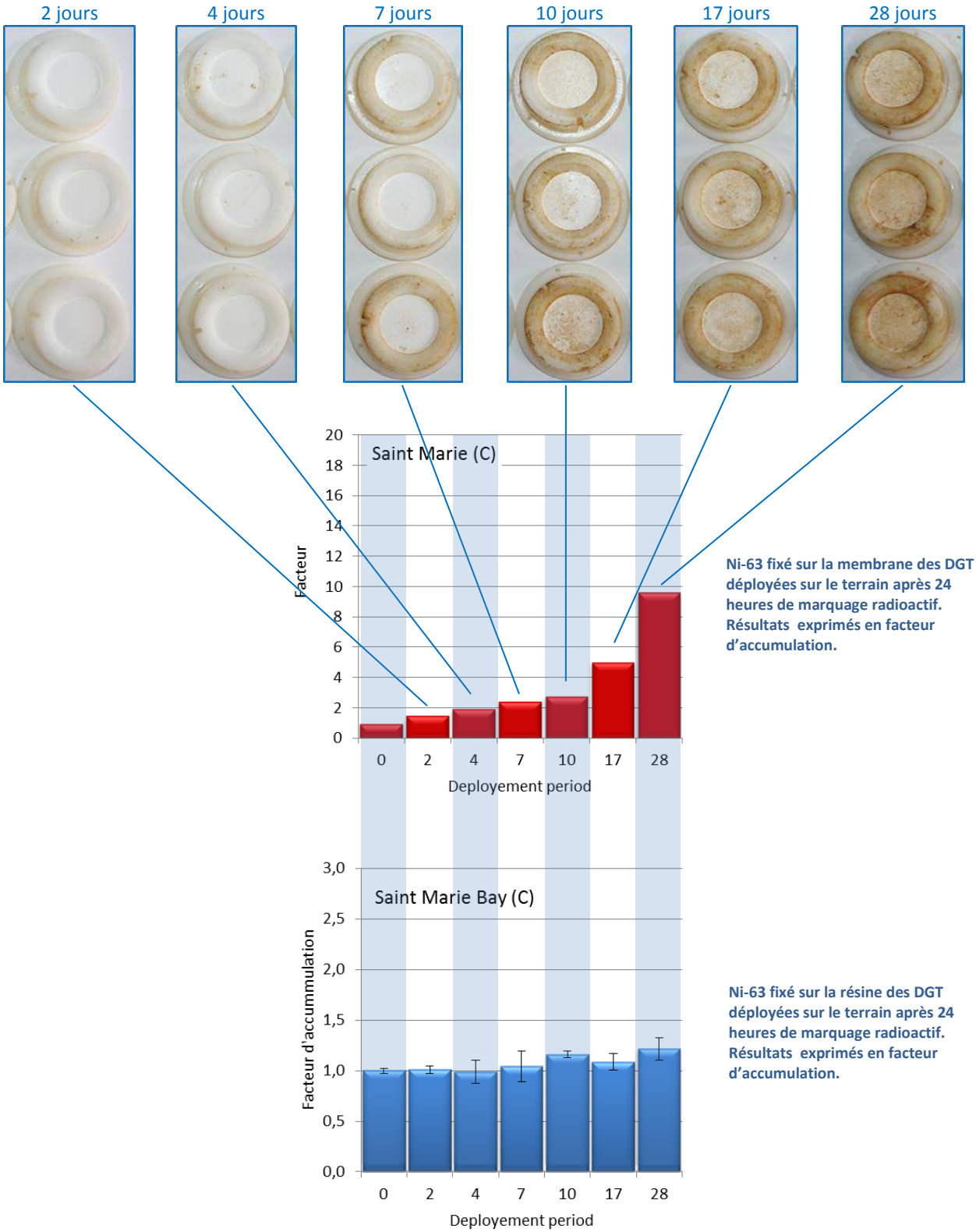


Figure 28 : Observations macroscopiques du biofilm et les concentrations de Ni-63 déterminées dans la membrane et les résines des DGT pour la station de la Baie Saint Marie en saison chaude (février 2011).



Ni-63 fixé sur la membrane des DGT déployées sur le terrain après 24 heures de marquage radioactif. Résultats exprimés en facteur d'accumulation.

Ni-63 fixé sur la résine des DGT déployées sur le terrain après 24 heures de marquage radioactif. Résultats exprimés en facteur d'accumulation.

Figure 29 : Observations macroscopiques du biofilm et les concentrations de Ni-63 déterminées dans la membrane et les résines des DGT pour la station de la Baie Saint Marie en saison fraiche (juillet 2011).

4.3.3.1 Sèche Croissant

Comme pour le site de la Baie de Boulari, en fonction de la saison, à la station de Sèche Croissant la nature et l'ampleur du biofouling sont très différents. (Figure 30). Pendant la saison chaude, les concentrations de Ni-63 dosées sur le biofilm sont restées stables et similaires à la valeur du témoin jusqu'au 7^{ième} jour d'immersion. Ensuite, le Ni-63 se fixe sur la membrane pour atteindre un facteur d'accumulation de10 et 20 fois la valeur du témoin pour les 14^{ième} et 28^{ième} jours d'immersion, respectivement (Figure 32). En saison fraiche, le Ni-63 accumulé dans le biofilm atteint un facteur d'accumulation de 10 au maximum après 28 jours (Figure 33).

Toutefois, contrairement à la station de la Baie de Boulari, les conditions de développement du biofilm lors des deux saisons ne semblent pas favorables au transfert de Ni-63 vers la résine et, la quantité de Ni-63 fixée dans la résine n'augmente pas avec le vieillissement du biofilm, mais reste très stable avec une légère accumulation après 7 jours d'immersion. Cependant, en saison chaude, les écart-types pour les résultats déterminés pour les DGT immergés pour 14 et 28 jours sont plus forts indiquant une certaine hétérogénéité dans le développement.

A cette station, les conditions de turbidité restent les plus faibles pour les deux saisons comparativement aux autres avec une moyenne de seulement 0,3 ± 0,0 NTU et 0,4 ± 0,1 NTU pendant les saisons chaude et fraiche, respectivement. Les concentrations de phosphore, azote total et de chlorophylle (fluorescence) sont également plus faibles que sur les trois autres stations étudiées. L'absence de particules terrigènes (goethite) combinée avec les faibles concentrations en sels nutritifs ont probablement contribué à la mise en place de conditions non favorables pour le piégeage des métaux avec la réduction du nombre de sites d'échange actifs. Comme en saison fraiche, il est possible d'identifier des larves de corail en train de coloniser la membrane ainsi que la présence d'algues (Figure 31).

Figure 30 : Observations à la loupe binoculaire des structures biologiques constituant le biofilm après 28 jours d'immersion à la station Sèche Croissant, en saison chaude (gauche) et saison fraiche (droite) (grossissement x1).

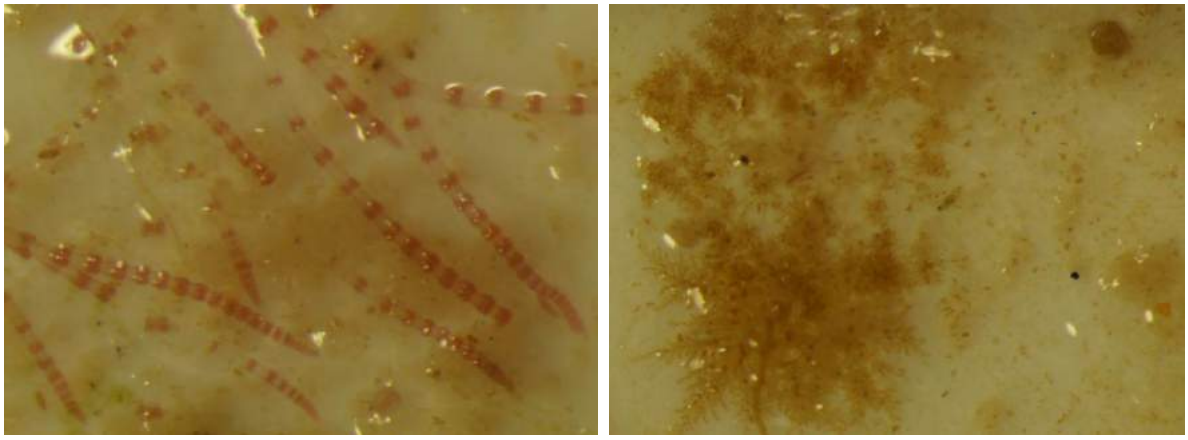


Figure 31. Observations à loupe binoculaire des structures biologiques constituant le biofilm après 28 jours d'immersion à la station Sèche Croissant en saison fraiche (grossissement x10).

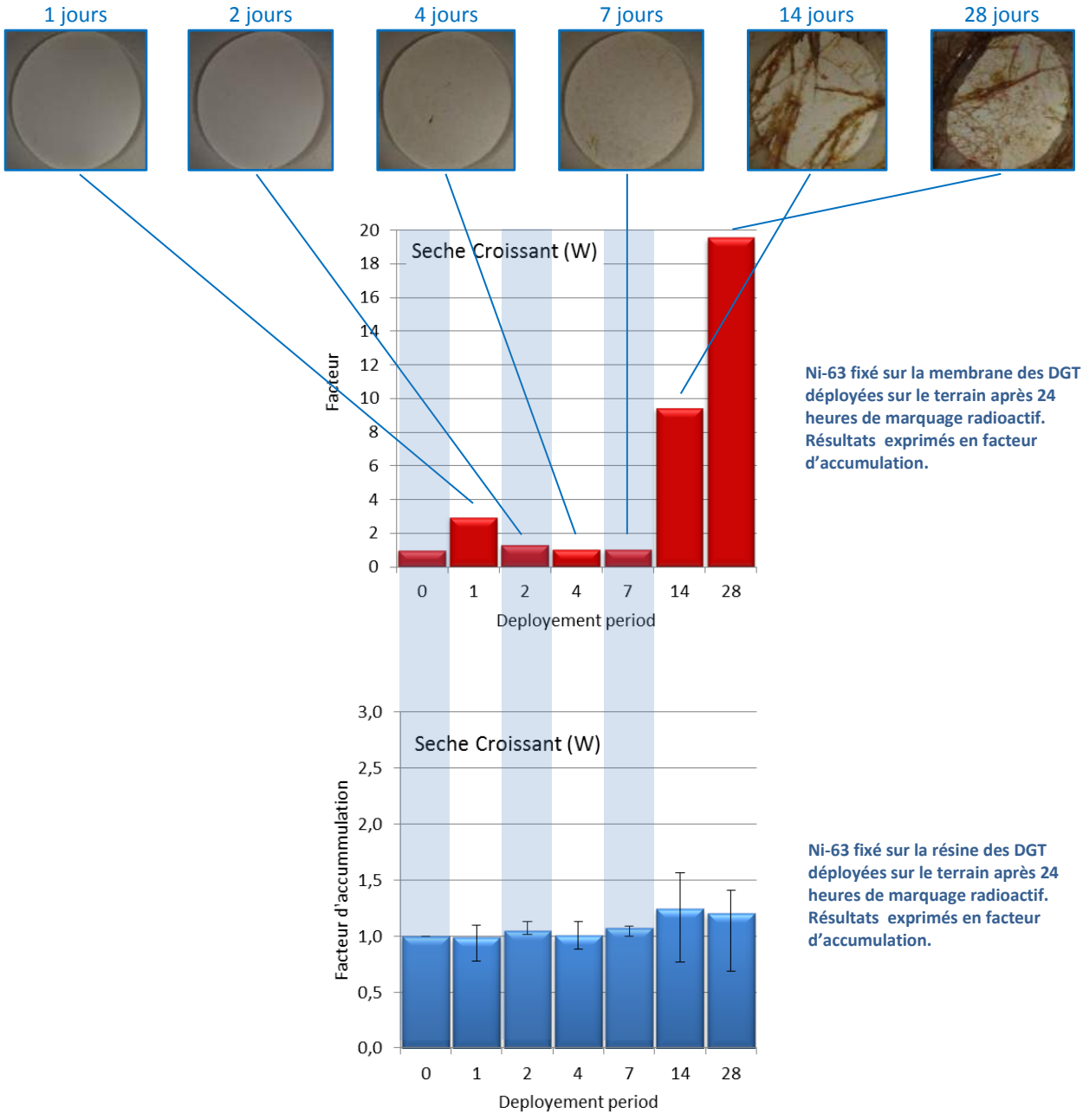


Figure 32 : Observations macroscopiques du biofilm et les concentrations de Ni-63 déterminées dans la membrane et les résines des DGT pour la station de Sèche Croissant en saison chaude (février 2011).

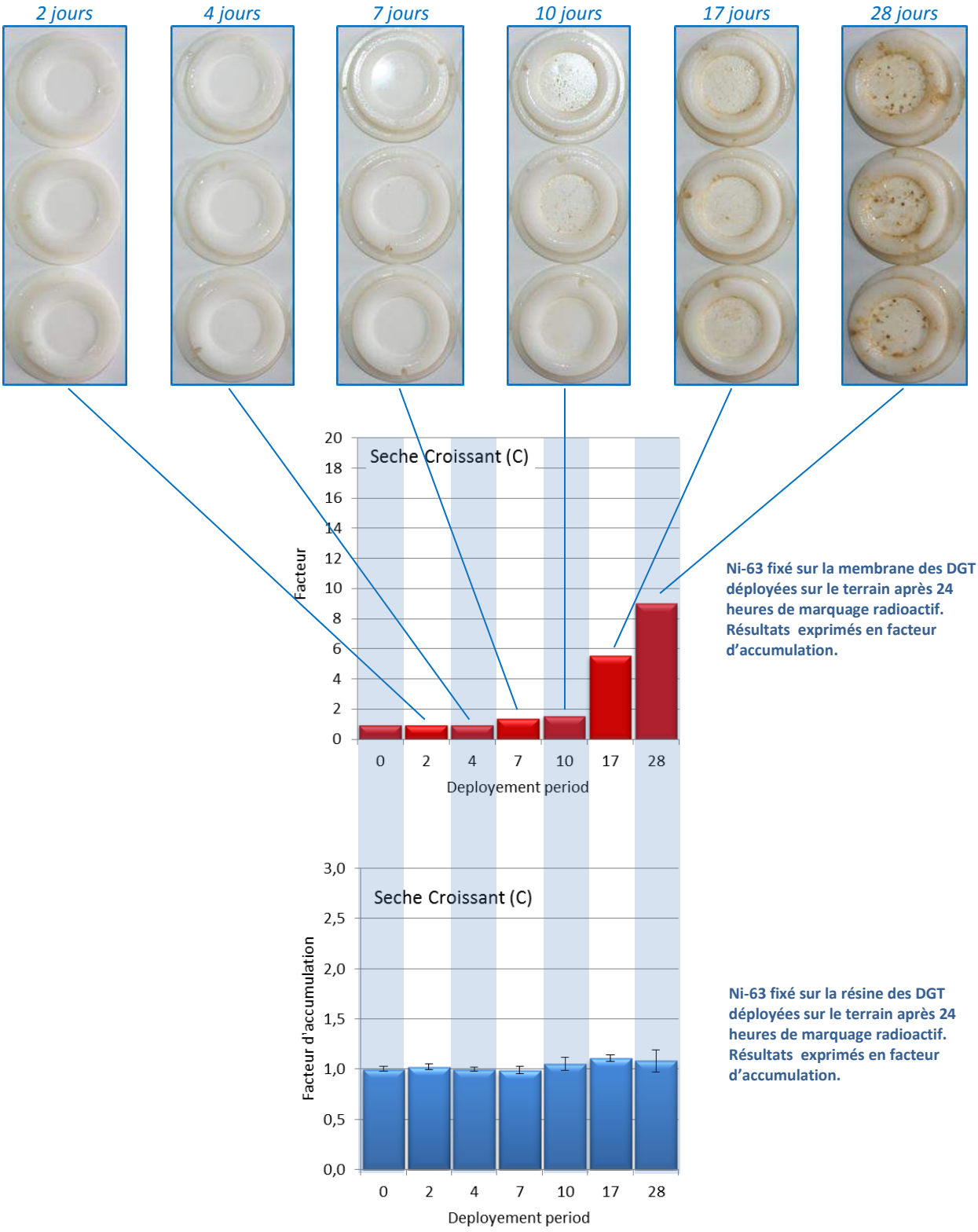


Figure 33 : Observations macroscopiques du biofilm et les concentrations de Ni-63 déterminées dans la membrane et les résines des DGT pour la station de Sèche Croissant en saison fraiche (juillet 2011).

4.3.3.2 Grande Rade

Après 28 jours d'immersion lors des deux saisons étudiées, l'observation macroscopique montre que le biofouling présent sur la membrane de la Grande Rade est plus important que celui observé pour les autres stations (Figure 34). La présence de particules sur la membrane traduit le niveau de turbidité mesurée, supérieure aux autres stations pour les deux saisons fraiche (2,2 ± 1,1 NUT) et chaude (1,7 ± 0,4 NUT). De la même manière, la fluorescence, plus élevée sur ce site qu'ailleurs, révèle que la masse phytoplantonique est plus élevée, c'est-à-dire une activité biologique plus forte. Comme observé précédemment pour les autres stations, la présence des particules et sécrétions biologiques favorise le nombre de sites d'échange disponibles pour l'interaction avec le Ni-63. De ce fait, l'accumulation de Ni-63 dans le biofilm atteint une valeur maximale de 22 fois celle du témoin, après 28 jours de vieillissement du biofilm, en saison chaude (Figure 36). En revanche en saison fraiche, l'accumulation de Ni-63 dans le biofilm est beaucoup plus faible avec un maximum seulement de 4 fois après 17 jours (Figure 37).

En saison chaude, parallèlement à l'accumulation de Ni-63 dans le biofilm observé après 7 jours de vieillissement, une fixation du radionucléide a été constatée dans les résines. Paradoxalement, lors de la saison fraîche, le développement du biofilm est observé seulement à partir du 17^{ième} jour, mais l'accumulation de Ni-63 dans le biofilm commence à partir du 10ième jour de vieillissement avec un facteur égal à 2 fois la valeur du témoin. A partir du 17^{ième} jour, le Ni-63 accumulé dans le biofilm (4 fois supérieur au témoin) commence à avoir un effet sur la concentration accumulée dans les résines (facteur d'accumulation observé de 1,2).

Malgré le biofouling prononcé après 28 jours de vieillissement, la quantité de Ni-63 incorporé dans le biofilm a été très différente pour les deux saisons. Les observations macroscopiques au grossissement 10 fois montrent clairement la différence avec la présence d'une épaisse masse gélatineuse, constatée en saison chaude, tandis qu'en saison fraiche le biofilm est moins dense (Figure 35). C'est différence visuelle reflète les différences également constatées dans les quantités de Ni-63 accumulées.

Comme observé pour les trois autres stations de l'étude et les deux saisons, les concentrations de Ni-63 sont significativement plus élevées dans les biofilms que dans les résines avec un facteur maximum d'accumulation du Ni-63 pour le ratio « membrane/résine » de 11 fois. Cette valeur souligne le fait que le Ni-63 piégé dans le biofilm n'est pas à 100% disponible pour un transfert vers la résine et que le radionucléide est proportionnellement de moins en moins disponible avec le vieillissement du biofilm.

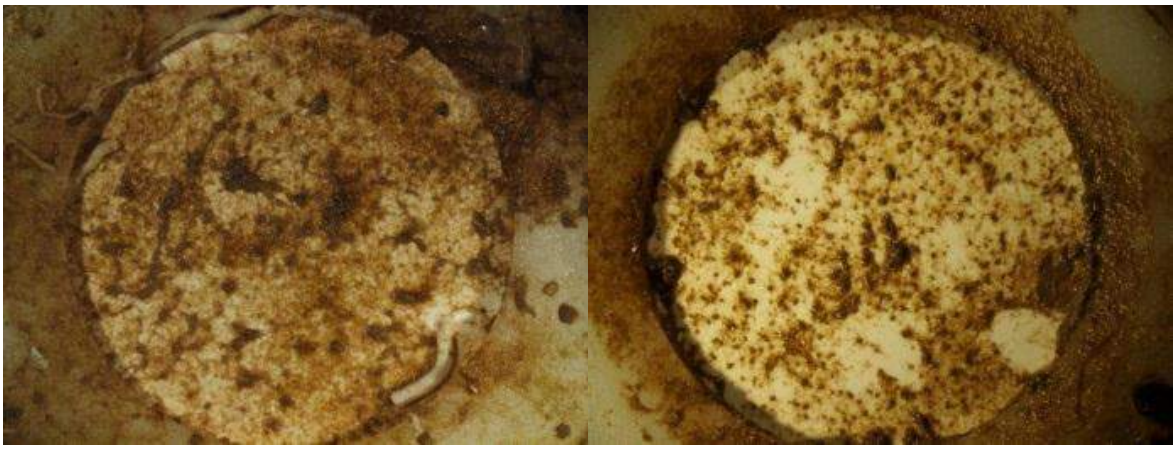


Figure 34 : Observations à la loupe binoculaire des structures biologiques constituant le biofilm après 28 jours d'immersion à la station Grande Rade, en saison chaude (gauche) et saison fraiche (droite) (grossissement x1).

Figure 35 : Observations à la loupe binoculaire de la présence des particules dans le biofilm après 28 jours d'immersion a la station Grande Rade, en saison chaude (gauche) et saison fraiche (droite) (grossissement x10).).

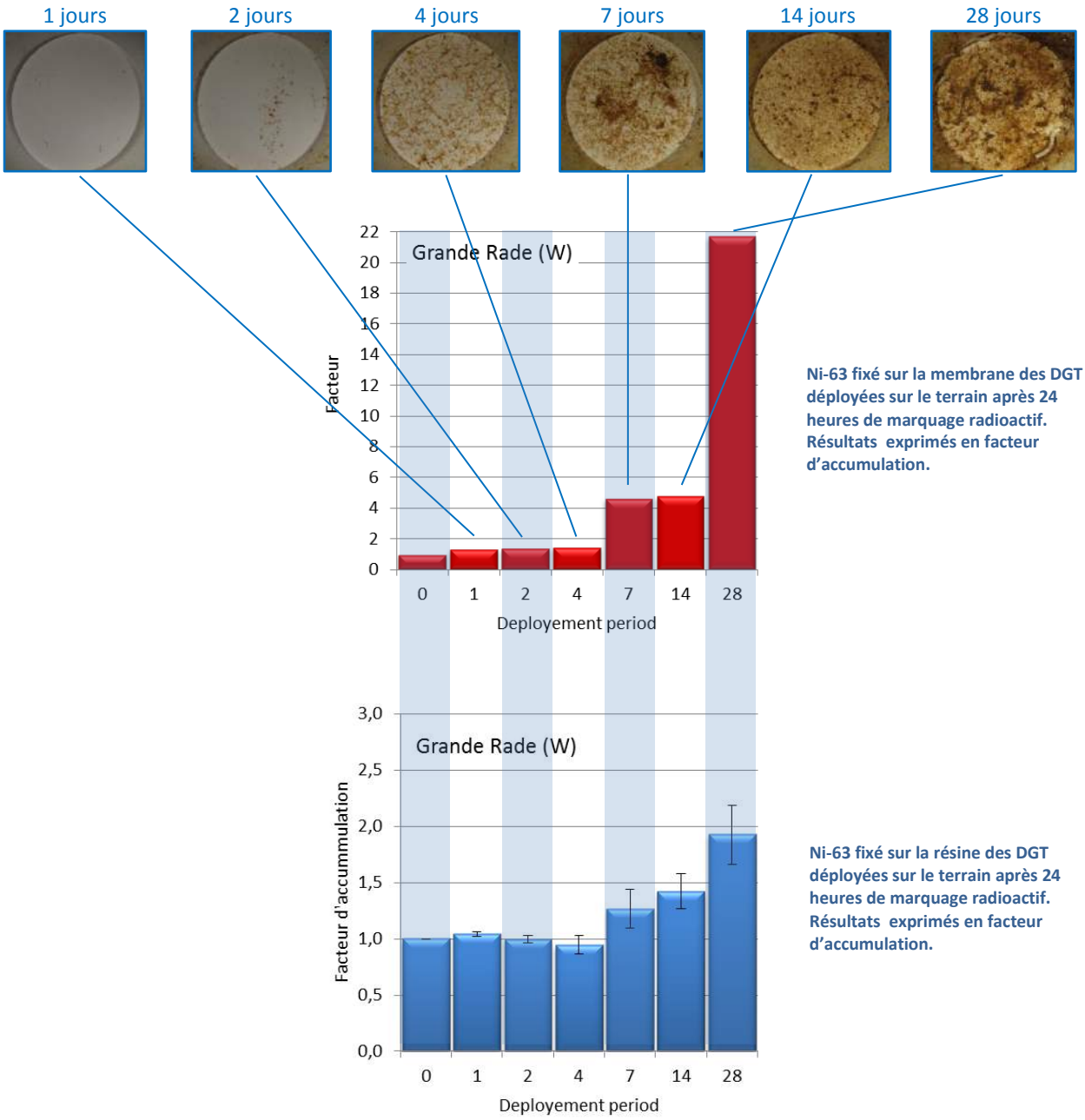


Figure 36 : Observations macroscopiques du biofilm et les concentrations de Ni-63 déterminées dans la membrane et les résines des DGT pour la station de la Grande Rade en saison chaude (février 2011).

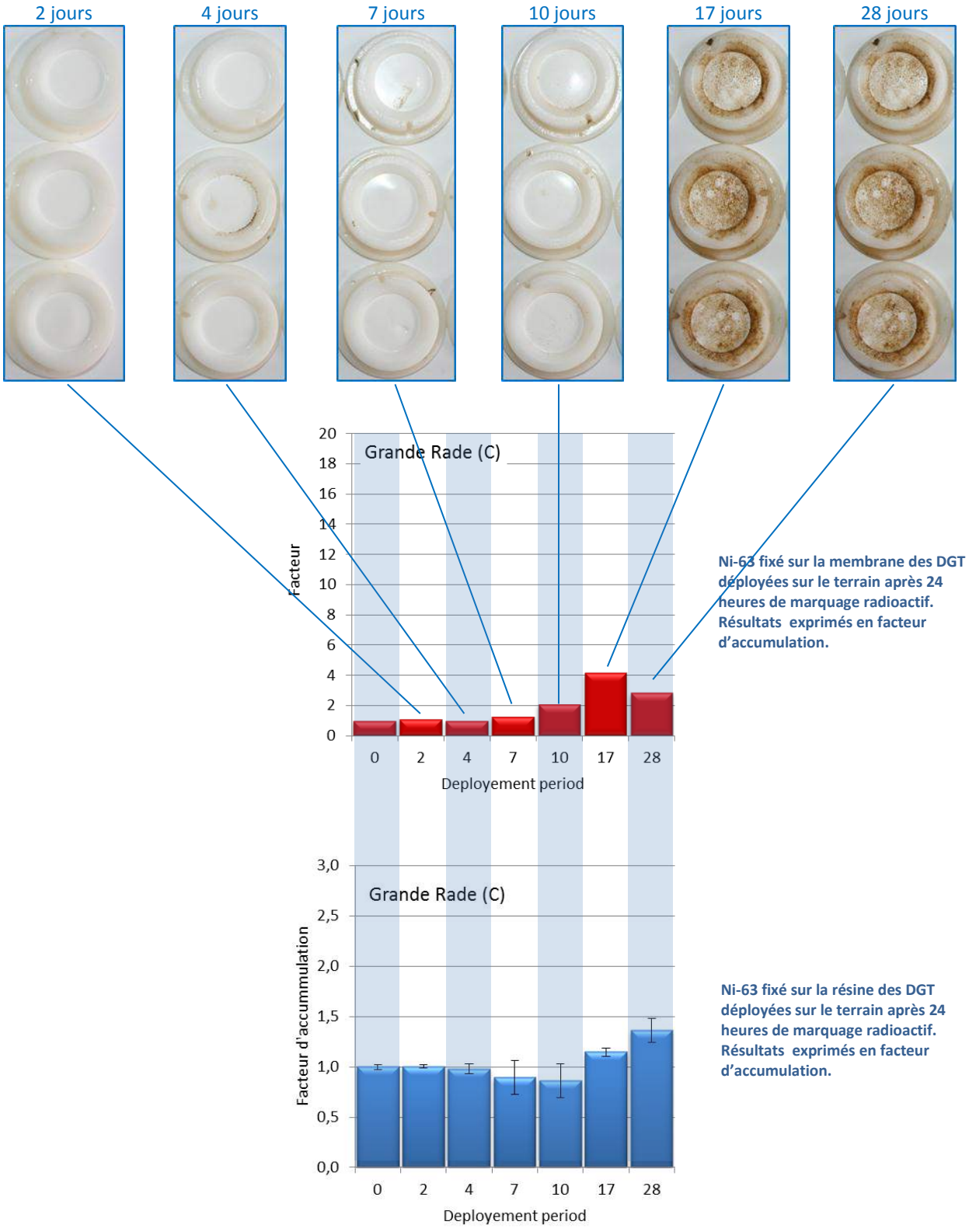


Figure 37 : **Observations macroscopiques du biofilm et les concentrations de Ni-63 déterminées dans la membrane et les résines des DGT pour la station du Grande Rade en saison fraiche (juillet 2011).**

4.3.3.3 Interprétation

Il est très difficile de caractériser exhaustivement les différentes réactions biogéochimiques qui peuvent prendre naissance dans un biofilm et, logiquement, qui influencent la disponibilité des métaux pour la résine, notamment au vu de la multitude de conditions naturelles observées dans cette étude. En effet, il est vraisemblable de devoir prendre en compte une combinaison d'interactions avec les substances de nature organique, notamment les EPS sécrétés par les microorganismes formant le biofilm et de nature inorganique, par exemple les oxy-hydroxydes de fer (goethite) constituants des particules terrigènes issues des rivières, comme à la station de la Baie de Boulari.

Ces deux familles de substances ont la capacité de piéger les métaux présents dans l'eau avec des forces d'attraction différentes. La goethite par exemple, grâce à ses groupements hydroxyles peut fixer temporairement les métaux, soit lorsqu'il est séquestré dans le biofilm, soit lorsqu'il est transporté par la colonne d'eau. En ce qui concerne les EPS, ils possèdent une superficie spécifique assez importance pour favoriser amplement les processus de biosorption et, comme pour les particules inorganiques, ils peuvent donc fixer les métaux. Tous ces mécanismes, conduisent à la mise en place de processus de « biomagnification », c'est-à-dire de bioconcentration des métaux dans le biofilm. En effet, les résultats des expériences de traçage radioactif montrent que les réactions de sorption sont plus importantes que celles de la désorption. Par ailleurs, plusieurs études ont été conduites sur cette problématique de la capacité de fixation des biofilms (Scott et Rowe 1995 ; Chang *et al*., 2006 ; Lee *et al*., 2008 ; Quintelas *et al*., 2009) afin de voir s'il était possible d'exploiter cette propriété pour des applications de purification naturelle des eaux (élimination des métaux par sorption). Il n'est donc pas étonnant de constater qu'une augmentation de Ni-63 est observée dans les biofilms déposés à la surface des DGT.

Pour ces métaux, une fois pièges dans le biofilm, d'autres processus sont responsables de leur remobilisation, phénomène par lequel ils seront alors disponibles pour leur transfert et incorporation dans la résine de la DGT. Ce processus inclut le changement d'état d'oxydation des métaux au sein du biofilm suite à la biodégradation des complexes organiques due au vieillissement ; Bishop et Yu, 1999 ayant démontré l'existence d'une stratification des potentiels redox à l'intérieur même du biofilm.

En effet, avec un accroissement progressif du biofilm, il est donc probable qu'une couche anoxique se forme assez rapidement à l'interface avec la membrane de la DGT, les métaux antérieurement piégés pouvant alors être réduits et ensuite libérés grâce à ce changement d'état d'oxydation. L'accumulation des métaux dans le biofilm et leur subséquente remobilisation seront alors à l'origine de la magnification à l'interface avec le gel de diffusion qui permettra leur transfert vers la résine. Cette hypothèse semble étayée par Uher *et al*., (2013) qui ont démontré un effet similaire pour un certain nombre de métaux où les concentrations accumulées par une DGT ayant subi un important biofouling ont été surestimées (Co, Ni et Pb sensiblement et Mn et Zn très significativement), probablement en relation à la libération des métaux accumulés sur et dans les biofilms pendant leur développement/croissance.

Comme indiqué précédemment, la fraction du Ni-63 accumulé dans le biofilm, transférée puis fixée par la résine, diminue avec le vieillissement du biofilm. Cette observation suggère que le biofilm devient trop épais et que le transfert des métaux commence à subir des limitations ; dans ce cas de figure les concentrations réelles dans l'eau seraient sous-estimées. Ces conditions n'ont pas été observées dans l'étude actuelle, soit parce que la durée de l'étude n'était pas suffisante, ou que les facteurs limitant (phosphore et/ou azote) au développement du biofilm ont été atteint (oligotrophie).

Dans tous les cas, l'effet de biomagnification des métaux par le biofilm doit être considéré comme déterminant pour estimer la durée d'immersion maximale. L'étude actuelle permet de suggérer une limitation entre 5 et 7 jours d'exposition pour minimiser l'effet du biofilm. En cas de conditions propices au développement du biofilm (par exemple zone eutrophique) une pré-étude doit être considérée afin de vérifier le temps maximum d'immersion

raisonnable. La Figure 38 résume de façon schématique l'effet du biofilm qui génère une surestimation des concentrations en métaux dans l'eau et par la suite avec un vieillissement, une éventuelle sous-estimation.

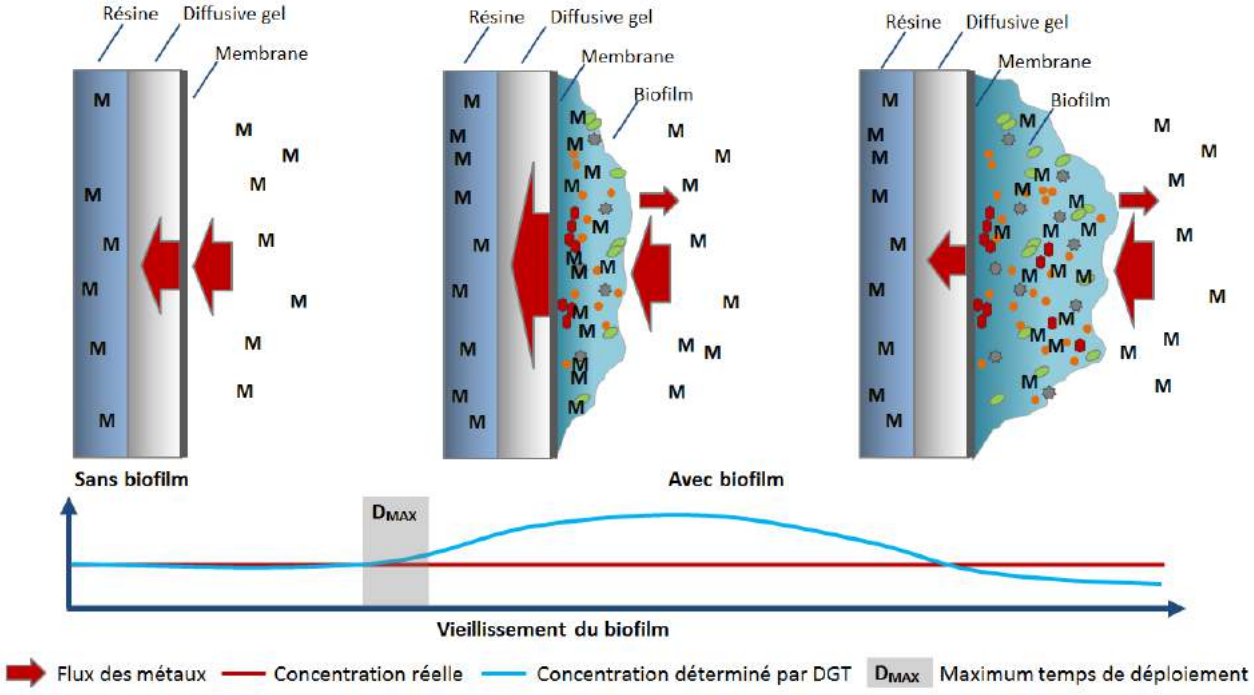


Figure 38. : Représentation schématique de l'effet du biofilm sur les métaux dissous déterminés dans l'eau de mer par la technique des DGT.

Ce qu'il faut retenir :

Sans exception, la quantité de Ni-63 présente dans le biofilm est, soit égale (dans les étapes initiales du développement du biofilm) ou supérieure (quand le biofilm est plus vieux) aux valeurs du témoin avec un facteur d'enrichissement maximal de 22 fois après 28 jours de déploiement en saison chaude observé sur la DGT de la Grande Rade.

Pour les stations « Baie de Boulari » et « Grande Rade » lors des deux saisons d'étude, les concentrations de Ni-63 dans les résines et dans les biofilms ont montré la même tendance ; à savoir le taux de fixation du Ni-63 dans les résines augmente (comme celle constatée dans les biofilms) avec le nombre de jours d'immersion des DGT. Cette tendance est très marquée pour la station « Baie de Boulari », quelle que soit la saison, tandis que pour la station « Grande Rade », malgré les conditions physico-chimiques (forte turbidité et fluorescence), le phénomène est plus complexe à décrire, particulièrement lors de la saison fraîche.

Pour la station « Sèche Croissant », très peu de « relargages » de Ni-63 dans les résines ont été constatés, malgré une accumulation très forte observée au niveau du biofilm. En effet, les concentrations dans les résines restent remarquablement homogènes par rapport à la valeur du témoin.

Pour la station Baie Saint Marie, ce phénomène de « relargage » vers les résines a été constaté que pour la saison chaude. En saison fraîche, les concentrations de Ni-63 demeurent stables avec une très légère augmentation malgré une accumulation de Ni-63 dans les biofilms.

La présence des substances inorganiques, comme les particules observées en saison fraiche à la station de Boulari, et inorganiques, comme les EPS sécrétés par les micro-organismes présents sur toutes les membranes, sont les principaux responsables de la fixation des métaux dans le biofilm. Les mécanismes de désorption sont, sont à l'origine des processus surconcentration du Ni-63 à l'interface avec la membrane et donc de leur transfert vers la résine.

L'analyse du Ni-63 accumulé dans le biofilm et dans la résine pour une même période de temps a démontré que pour chaque station et chaque saison étudiées, les facteurs d'accumulation ont invariablement été plus élevés dans les biofilms que dans les résines. Toutefois, avec le vieillissement du biofilm le ratio entre les quantités de Ni-63 accumulé dans la membrane et la résine augmentent. Cette observation signifie qu'avec un lapse de temps suffisant, le biofilm peut limiter le transfert des métaux vers la résine.

.

4.4 COMPARAISON ENTRE DIFFERENTES TECHNIQUES ANALYTIQUES

4.4.1 Comparaison entre ICP-OES et ICP-MS

La technique d'ICP-OES est entre 100 et 1000 fois moins sensible, selon l'élément à déterminer que l'analyse par ICP-MS, mais l'utilisation de différents types de systèmes d'introduction de l'échantillon (nébuliseur ultrason ou nébuliseur avec un petit débit) permet d'améliorer la sensibilité de la première méthode.

Afin de comparer les deux techniques analytiques (ICP-OES et ICP-MS), les expériences de déploiement des DGT ont été faites en double afin de disposer de deux jeux de triplicat (n=6) par station. Les résines extraites ont ensuite fait l'objet d'élutions dans une solution d'acides forts (1N HNO_3 pendant au moins 24 heures) pour le dosage des métaux par ces deux techniques.

Les nébuliseurs ultrasoniques sont plus performants que les nébuliseurs classiques avec une augmentation d'intensité des signaux d'environ un facteur 5 fois. Cependant, la quantité d'échantillon nécessaire pour ce type de nébuliseur est plus importante, due au rallongement du circuit d'introduction et à un plus fort débit afin d'avoir une nébulisation efficace. Les tests conduits avec ce type de nébuliseur couplés avec une ICP-OES ont rapidement montré que le gain d'efficacité due au nébulisation (environ 5 fois) a été atténué par le taux de dilution de l'échantillon nécessaire afin de disposer de suffisamment de volume pour réaliser l'analyse (dilution supérieur à 5 fois avec environ un volume de 10 mL nécessaire). L'utilisation d'un nébuliseur ultrason a donc été abandonnée.

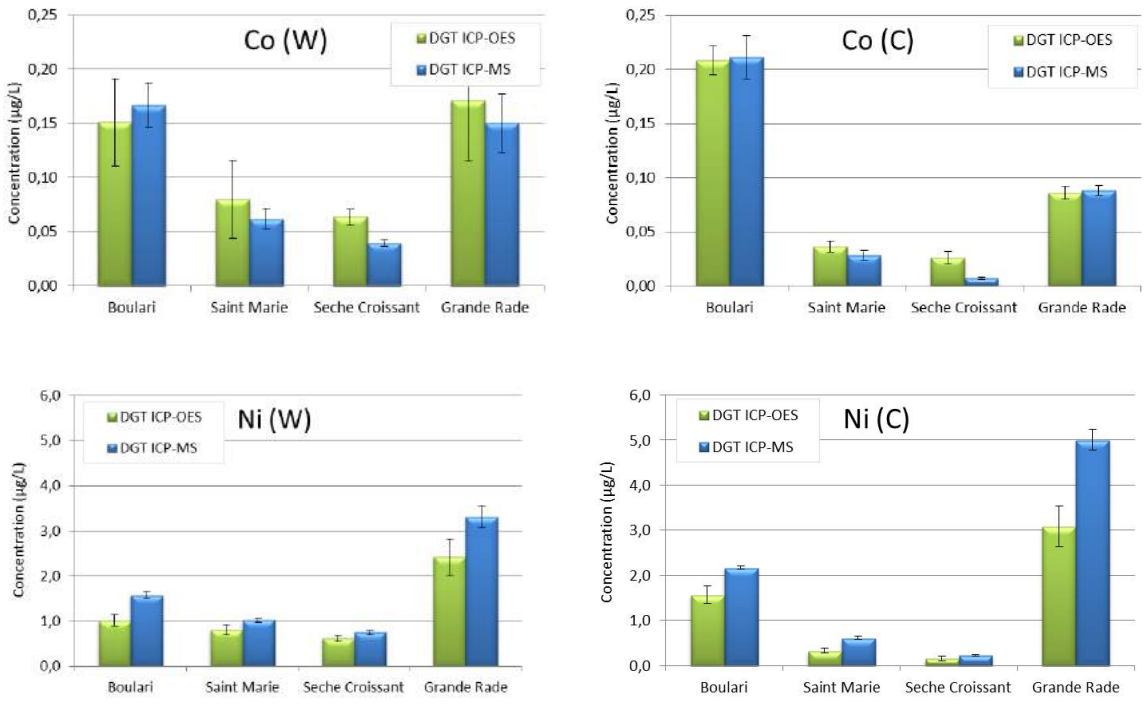
Un nébuliseur capable de fonctionner avec de petits débits a été testé. Le nébuliseur à faible débit permet de minimiser le volume nécessaire pour l'analyse et en même temps de minimiser la dilution de l'échantillon. Le fabriquant des DGT préconise une quantité d'au moins 0,6 mL d'acide pour avoir une élution efficace des métaux retenus sur la résine, mais cette quantité de 0,6 ml n'a pas été suffisante, le volume optimal pour l'élution a été fixé à 1,5 mL. Les résultats des analyses par ICP-OES sont présentés dans le Figure 39.

Globalement, les concentrations déterminées par l'ICP-MS sont en accord avec celles obtenues par l'ICP-OES, sauf pour le cuivre (Cu). Les deux techniques illustrent clairement le niveau de contamination de chaque site et donc la distribution spatiale des métaux. Celle-ci peut être classée selon leur concentration moyenne de la manière suivante : Grand Rade ≥ Baie de Boulari > Saint Marie > Sèche Croissant.

Les éléments cobalt (Co), nickel (Ni), manganèse (Mn) et chrome (Cr) sont les principaux métaux traceurs des apports terrigènes issus des activités minières. La gamme de concentration de Co entre 0,006 µg/L (Sèche Croissant ; n=1) et 0,21 ± 0,02 µg/L (Baie de Boulari ; n=3) correspond aux concentrations habituellement observées en milieu lagonaire, hors zones d'influence. Le même constat peut être fait pour les éléments Ni et Mn pour les deux saisons, avec les concentrations variant entre 0,14 ± 0,08 µg/L et 5,37 ± 0,40 µg/L, et 0,09 ± 0,0- µg/L et 1,89 ± 0,25 µg/L, respectivement. En ce qui concerne les concentrations de Cr, elles ne suivent pas toujours la même tendance que les autres métaux mentionnés en particulier en saison fraiche. En effet, les gradients sont relativement peu marqués et les concentrations mesurées sont légèrement plus hautes à la Grande Rade en saison chaude et à la Baie de Boulari en saison fraiche.

Les concentrations de Cu pour la saison chaude montent un décalage notable entre les analyses effectuées par ICP-OES et ICP-MS. Cette différence est probablement attribuable à un certain nombre de facteurs d'incertitude, comme par exemple l'efficacité de l'élution des métaux par l'acide nitrique constatée par Gimbel *et al*., (2001) qui peut seulement atteindre 14%. Les concentrations de Cu sont généralement faibles et relativement homogènes dans les eaux du lagon de Nouvelle-Calédonie sauf dans les zones proches de la côte et plus spécifiquement dans les zones portuaires.

Les concentrations de Cd et Pb sont très faibles dans l'eau de mer avec des concentrations maximales de 0,021 ± 0,004 et 0,033± 0,025 pour le Cd et Pb respectivement déterminées par ICP-MS. Ces concentrations sont difficilement analysables avec un ICP-OES, malgré l'utilisation d'un nébuliseur à petit débit, les limites de quantification se situant autour de 0,15µg/L (concentration présente dans l'eau de mer).



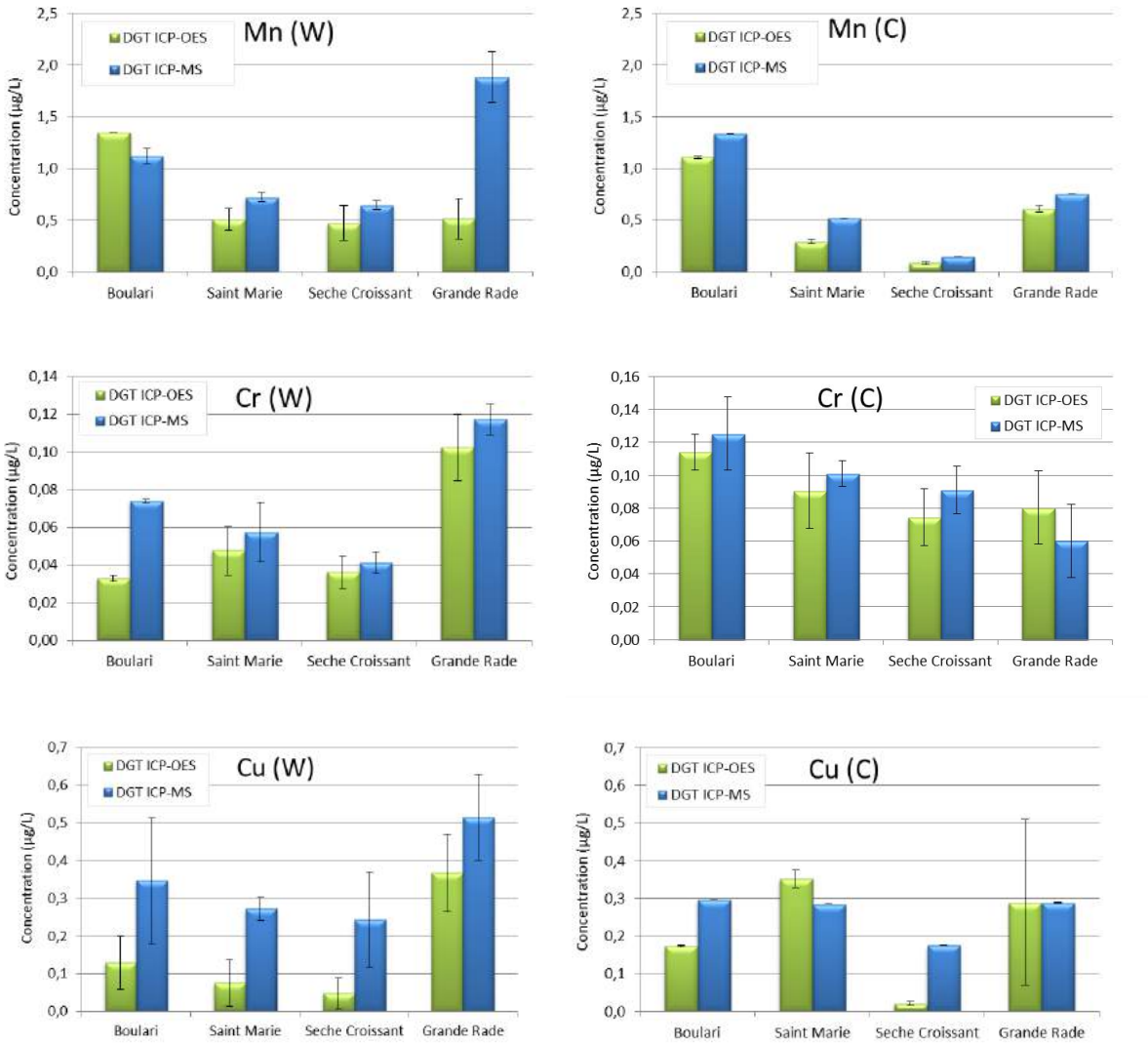


Figure 39 : Comparaison entre les concentrations déterminées par ICP-OES et ICP-MS avec les DGT immergées pendant les saisons chaudes (W) et Fraiche (C).

Ce qu'il faut retenir :

La sensibilité de la technique analytique ICP-OES pour le dosage des principaux éléments d'intérêt pour le suivi des impacts miniers en Nouvelle Calédonie ; à savoir le Ni, Co, et le Mn, et Cr, est validée par comparaison avec la technique d'ICP-MS. Toutefois, cette analyse avec un ICP-OES a été rendue possible avec l'utilisation d'un nébuliseur à très petit débit permettant de réduire l'effet de dilution.

4.4.2 Echantillonnage intégrateur (DGT) vs échantillonnage discret (préconcentration sur résine)

L'usage des DGT représente une technique intégratrice où le « prélèvement » est réalisé de manière continue pendant un certain lapse de temps afin de lisser les fluctuations. Cette méthode de calcul des concentrations moyennes a été comparée avec à celle des prélèvements classiques qui consiste à analyser un échantillon (échantillonnage discret) et fournir une valeur ponctuelle.

La comparaison des concentrations de Co, Cu, Ni, et Mn accumulées sur les résines par la méthode des DGT et par la méthode de pré-concentration est présentée dans le Figure 40.

De manière générale, les concentrations de Co, Ni et Mn obtenues par la méthode de pré-concentration sur résines (échantillonnage discret) sont très proche de celles déterminées par la méthode de DGT (échantillonnage intégrateur). Les concentrations fournies pour la méthode de pré-concentration sont moyennées sur les valeurs obtenues à partir de trois prélèvements ponctuels réalisés au moment de l'immersion et de la récupération des DGT, ainsi qu'une fois pendant le période d'immersion des DGT.

Les quelques différences observées entre les concentrations peuvent être expliquées par les variations naturelles (état de la marée, crue, remises en suspension, rejets,...) qui sont intégrées dans la moyenne obtenue par les DGT. Par exemple, en saison fraiche les concentrations de Co déterminées à la station de la Baie de Boulari avec un prélèvement ponctuel sont deux fois moins élevées que celles déterminées par DGT. A l'inverse en saison chaude, la concentration de Mn déterminée à la Grande Rade par prélèvement ponctuel est deux fois supérieure à celle déterminée par le DGT.

Les concentrations en Cr ne sont pas analysables par la méthode de pré-concentration mais typiquement par une analyse directe en voltammetrie, mais celui-ci n'a pas été analysé lors de cette étude. Toutefois, les concentrations déterminées par la méthode des DGT montrent que celles-ci sont du même ordre de grandeur qui celles habituellement déterminées par voltammetrie (0,05 et 0,270 µg/L pour le Cr(VI) et 0,10 à 0,70 pour la Cr total dissous). La détermination de Cr par la technique de DGT semble possible, mais doit être comparée avec des analyses voltamétriques.

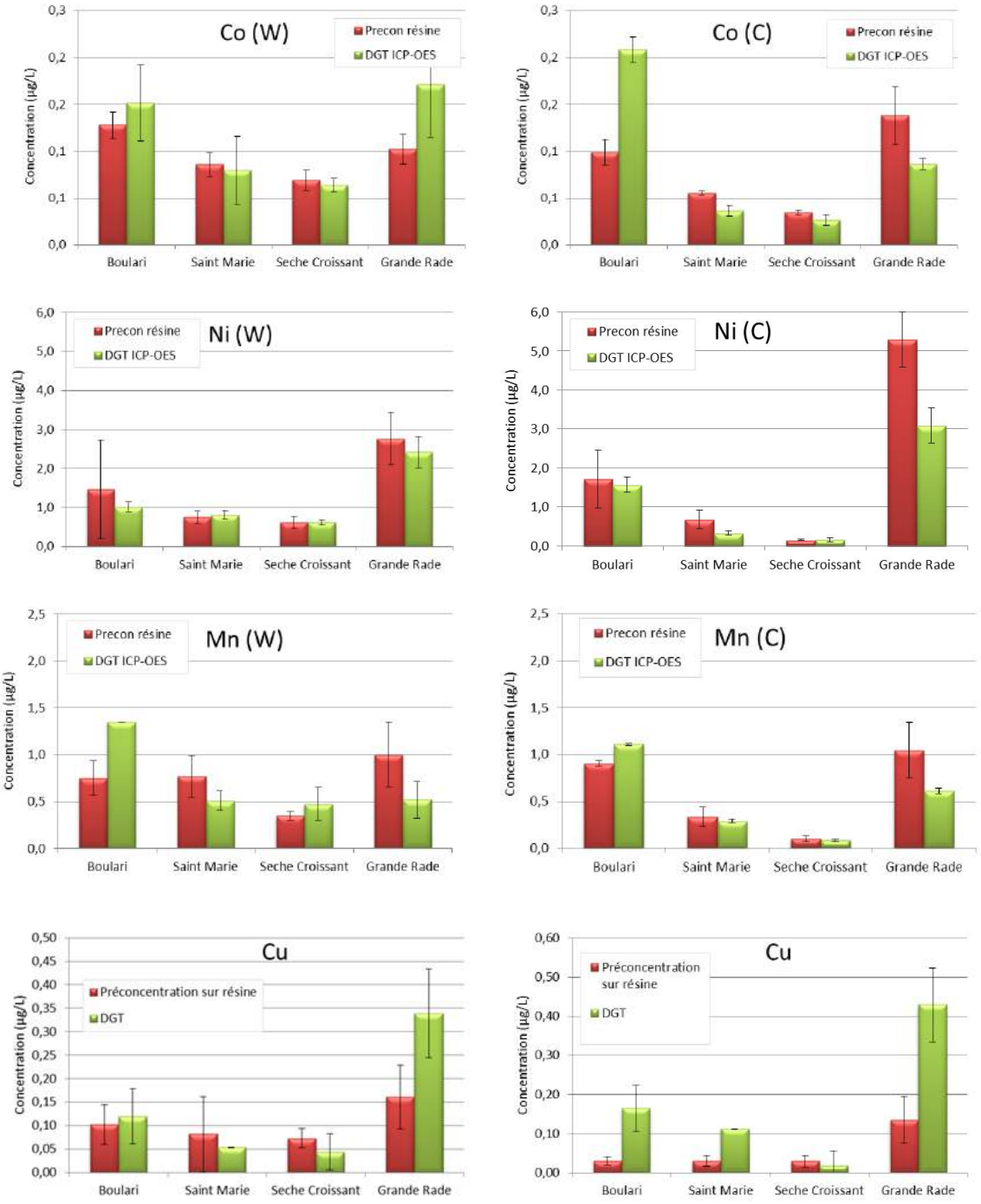


Figure 40. Comparaison des concentrations déterminées par la méthode de pré-concentration sur résines avec la méthode des DGT. L'analyse a été effectuée par ICP-OES.

Ces deux techniques d'analyses (pré-concentration et DGT), pourront donc être utilisées selon l'information recherchée (Figure 41). Dans le cas des impacts chroniques, la technique des DGT semble très bien adaptée pour suivre l'évolution des niveaux moyens en métaux. A l'inverse, dans le cas d'impacts aigus à mesurer (pollution accidentelle), la technique des DGT n'est pas conseillée, il est en effet nécessaire d'identifier et de caractériser les dépassements d'un seuil de toxicité, le cas échéant.

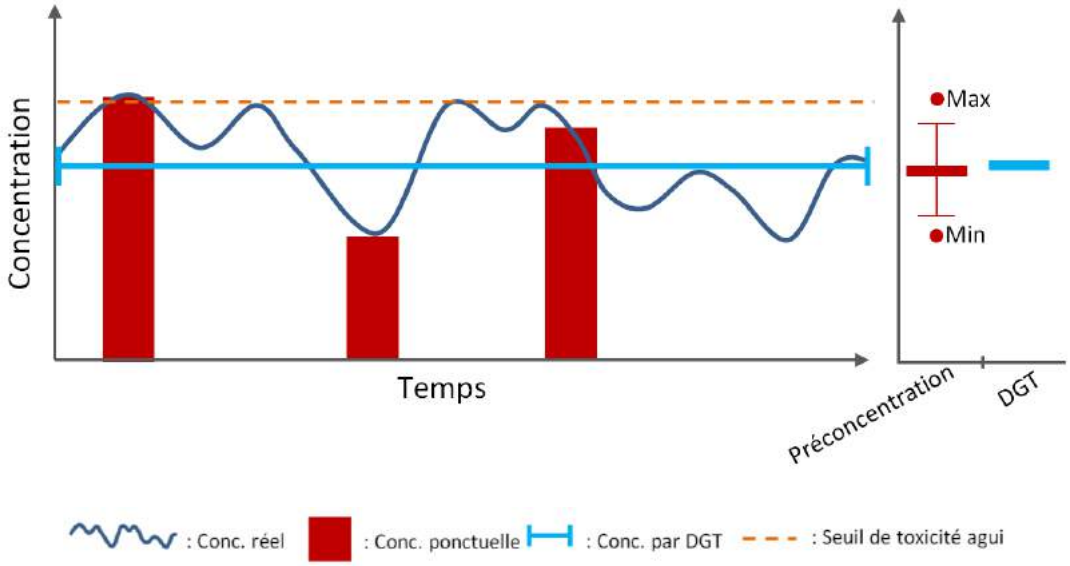


Figure 41: Information obtenue lors des prélèvements ponctuels et par méthode intégratrice.

Ce qu'il faut retenir :

Les deux méthodes de prélèvement sont totalement complémentaires et pourront être utilisées pour le suivi environnemental du milieu marin pour la détermination des métaux dissous. Les prélèvements ponctuels et pré concentration sur résine (ou par dosage direct) conviennet parfaitement lorsque les concentrations en métaux à estimer peuvent variée dans un court lapse de temps, (zone d'expansion d'un panache). Pour les durées plus longues où le suivi des concentrations en métaux dans le milieu est l'objectif, la méthode classique peut être avantageusement substituée par la technique des DGT afin d'avoir une concentration intégrée dans le temps.

5 CONCLUSION

Les DGT sont des outils utilisés pour déterminer les concentrations des métaux dissous dans l'eau de mer de façon intégrative, c'est-à-dire, les concentrations obtenues sont l'expression de la moyenne des concentrations réelles sur la période de temps d'immersion à une station donnée. Ces dispositifs ont l'avantage d'être faciles d'emploi et nécessitent beaucoup moins de matériel et de préparations complexes que les techniques classiquement utilisées pour l'analyse des métaux dissous dans l'eau.

Les DGT fonctionnent sur le principe suivant : les métaux présents dans l'eau de mer traversent un gel de diffusion et sont fixés ensuite de façon permanente sur une résine tant que celle-ci reste dans le milieu à doser. La concentration de ces métaux dans l'eau peut par la suite être calculée par l'intermédiaire des coefficients de diffusion des métaux qui eux-mêmes sont dépendants de la température de l'eau ; un dernier aspect critique dans le calcul des concentrations est la surface du gel de diffusion exposée à l'eau.

Malgré ces avantages, comme tout objet immergé dans l'eau de mer notamment, la formation d'un biofilm est inévitable, surtout quand l'objet est destiné à rester un temps considérable dans l'eau. Lorsqu'un biofilm s'installe sur la surface de la DGT, il perturbe *in-fine* le flux des ions métalliques vers la résine. A travers cette étude, l'effet du biofilm sur le calcul des concentrations déterminées par la technique des DGT a pu être clarifié, grâce notamment à un marquage avec un radiotraceur, le Ni-63.

En effet, il été possible de mettre en évidence que contrairement à l'hypothèse initialement émise (réduction des flux de métaux vers la résine induit par la présence de biofilms), les concentrations en métaux dans les eaux présentent un risque de surestimation si les dispositifs demeurent immergés au-delà d'un certain lapse de temps. Le mécanisme par lequel les flux des métaux augmentent s'explique par les interactions qui se mettent en œuvre au sein de mucus composés de particules terrigènes et/ou EPS sécrétés par les micro-organismes pendant le développement du biofilm qui piègent les métaux dissous de la colonne d'eau. Par leur surface spécifique importante et leur nature, ces substances organiques et inorganiques possèdent beaucoup de sites d'échange qui sont à l'origine d'un phénomène d'accroissement des concentrations (magnification). Un fois piégés dans le biofilm, les métaux sont soumis à d'autres mécanismes d'oxydo-réduction responsables de la remobilisation de ces métaux vers l'interface du gel de diffusion.

Cette étude a permis de constater que l'effet du biofilm dépendrait non seulement du choix de la station échantillonnée mais également de la saison à laquelle cette surveillance est réalisée. En effet, des conséquences plus prononcées ont été enregistrées sur les stations plus proches des termes sources côtiers, en particulier la station Boulari en saison fraiche (dans les conditions météorologiques de déploiement des DGT) où une forte présence des particules a été observée. A la station la plus éloignée de la côte (Sèche Croissant) où les concentrations en sels nutritifs et les niveaux de turbidité et de fluorescence sont plus faibles, l'effet du biofilm a été moins prononcé quelle que soit la saison étudiée.

Au terme de ces expérimentations, il apparait qu'une limitation du temps d'exposition dans l'eau de mer peut être estimée entre 5 et 7 jours afin de réduire les effets du biofilm. L'appréciation du temps optimal d'immersion est liée à la connaissance générale du milieu à surveiller.

Les métaux accumulés par la résine des DGT sont typiquement déterminés par la technique ICP-MS qui est entre 100 et 1000 fois plus sensible que l'ICP-OES. Grâce à l'adjonction d'un nébuliseur de très petit débit (micro-nébuliseur) l'analyse avec une ICP-OES devient possible pour les principaux métaux d'intérêt (Cr, Ni, Co, et Mn). Les

dosages de Pb et Cd dont les concentrations dans l'eau de mer sont très faible, nécessitent l'utilisation d'une ICP-MS.

Au cours de cette étude, les concentrations de métaux déterminées par les DGT ont été comparées avec les résultats d'analyse d'échantillons ponctuels selon la méthode de Moreton et al (2009), méthode actuellement mise en œuvre dans le cadre de suivis environnementaux. Avec une fréquence des prélèvements suffisante pour obtenir une moyenne dès les fluctuations naturelles, les résultats ont montré que les concentrations déterminées pour l'eau de mer par les deux techniques étaient très proches.

La technique de DGT semble très bien adaptée à la surveillance chronique, c'est-à-dire au suivi des évolutions temporelles et spatiales, mais ne fournit pas d'information pertinente sur les concentrations instantanées, comme dans le cas d'une du suivi de la dispersion d'un panache accidentel.

REFERENCES

Ankley G. T., D. M. Di Toro, (1996). Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. Environmental Toxicology and Chemistry 15(12): 2056-2066.

Amino A, Kérouel R (2004) Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analysés. Ed. Ifremer, 336 p.

Beliaeff B, Bouvet G, Fernandez J-M, David, Laugier (2011) Guide pour le suivi de la qualité du millieu marin en Nouvelle-Calédonie. Programme ZONECO et programme CNRT Le Nickel. 169 pages.

Bishop P L, Yu T (1999) A microelectrode study of redox potential change in biofilms, Water Science and Technology, Volume 39, Issue 7, , Pages 179-185

Chang W C, Hsu G S, Chiang S M, Su M C (2006) Heavy metal removal from aqueous solution by wasted biomass from a combined AS-biofilm process, Bioresource Technology, Volume 97, Issue 13, Pages 1503-1508

Dong D, Nelson Y M, Lion L W, Shuler M L, Ghiorse W C. (2000) Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides Original Research Article, Water Research, Volume 34, Issue 2, , Pages 427-436

Fichez R , Chifflet S, Douillet P, Gérard P, Gutierrez F, Jouon A, Ouillon S (2010) Biogeochemical typology and temporal variability of lagoon waters in a coral reef ecosystem subject to terrigeneous and anthropogenic inputs (New Caledonia), Marine Pollution Bulletin, 61, pp. 309–322

Gimbel J, Zhang H, Hutchinson W, Davison W (2001) Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique, Analytica Chimica Acta, 448, pp.93-103.

Cambert H., Turquet J., Gonzalez J-L., Jamon A., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J., (2012) Réseau Hydrologique du Littoral Mahorais (RHLM) – Rapport final Tranche ferme - campagne novembre 2011. Juin 2012, 71p.

Davison, W. and Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. Nature, 367, 546-548.

Gonzalez J-L. (2012). Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) en milieu marin : journées de formation et guide terrain. Rapport final Convention Ifremer/AQUAREF 2011. 31p.

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H., Turquet J., Cambert H., Andral B., Boissery P. (2009a). Evaluation of chemical contamination of marine waters: "large scale" application of the DGT technique. Conference on DGT and the Environment, Sardinia, Italy , 7th to 9th October 2009.

Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J., Crenn V., Bretaudeau-Sanjuan J. (2009b). Première évaluation des niveaux de contamination chimique des eaux littorales guyanaises dans le cadre de la préparation du volet "chimie" du contrôle de surveillance DCE - campagne Novembre 2008. Rapport final, Convention IFREMER / DIREN Guyane contrat n° 07/5 210 962/F, 42p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2009c). PROJET PEPS Méditerranée (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique). Rapport Convention Cadre Ifremer / AERM&C Utilisation échantillonneurs passifs – Méditerranée - Contrat n° 08/3211080/F. Juin 2009, 90p.

Gonzalez J-L., Turquet J., Cambert H., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J. et Andral B. (2009d). Mise en place d'échantillonneurs passifs pour la caractérisation de la contamination chimique des masses d'eau côtières réunionnaises: Campagnes Octobre 2008, Février 2009, PROJET PEPS La Réunion (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique), Rapport d'avancement. Juin 2009. 21p.

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H., Andral B., Boissery P. (2010a). Utilisation des échantillonneurs passif pour l'évaluation de la contamination chimique des eaux marines: application à la Méditerranée française. 39th CIESM Congress, Venice, 10-14 May 2010.

Gonzalez J-L., Turquet J., Cambert H., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J. et Andral B. (2010b). PROJET PEPS La Réunion (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique) : Mise en place d'échantillonneurs passifs pour la caractérisation de la contamination chimique des masses d'eau côtières réunionnaises. Rapport final, Convention IFREMER / DIREN n°07/1216859/TF. 89p.

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2011a). Potentiel des techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE, POCIS) en milieu marin: exemples d'utilisation "grande échelle" (façade Méditerranée, DOM). Séminaire Aquaref "Echantillonneurs passifs et techniques alternatives de prélèvement", Nantes, 24 novembre 20011.

Gonzalez J-L., Munaron D., Sargian P., Guyomarch J., Van Ganse S., Andral B., Tomasino C. (2011b). Campagne DCE 2009: utilisation des échantillonneurs passifs (DGT, POCIS, SBSE) pour l'évaluation de l'état chimique de masses d'eau méditerranéennes. Rapport final, Convention IFREMER / Agence de l'Eau RMC. 52p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H. (2011c). PROJET PEPS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Campagnes Juillet et Novembre 2010. Convention IRD / Ifremer 2010, 45 p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., Van Ganse S., Luglia M. (2012a). PROJET PEPS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Campagne Octobre 2009. Convention IRD/IFREMER N° réf 10/1218624/F, Mars 2012 – RST.RBE/BE/CM/2012-01/TOULON, 70p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H. (2012b). PROJET PEPS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Campagne Juillet 2010 (Période Humide). Convention IRD/Ifremer 2010, Mars 2012 – RST.RBE/BE/CM/2012-02/TOULON, 29 p.

Gonzalez J-L., Cambert H., Jamon A., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., Turquet J. (2012c). Evaluation de la contamination chimique des eaux Mahoraises grâce aux techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) - Campagne novembre 2011. Rapport Final, Contrat PARETO/Ifremer n° 12/3211894/F, 45p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H. (2013). PROJET PEPS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE, POCIS). Application et soutien à la mise en place de la DCE - Campagne 2011-2012.

Le Borgne R, Douillet P, Fichez R, Torréton J-P (2010) Hydrography and plankton temporal variabilities at different time scales in the southwest lagoon of New Caledonia: Marine Pollution Bulletin, Volume 61, Issues 7–12, 2010, Pages 297-308

Lee L Y , Ong S L, Ng H Y, Hu J Y, Koh Y N (2008), Simultaneous ammonium–nitrogen and copper removal, and copper recovery using nitrifying biofilm from the Ultra-Compact Biofilm Reactor, Bioresource Technology, Volume 99, Issue 14, Pages 6614-6620

Moreton B. M., Fernandez J-M and Dolbecq M.D.B. (2009) Development of a field preconcentration/elution unit for routine determination of dissolved metal concentrations by ICP-OES in marine waters: Application for monitoring of the New Caledonia lagoon. Geostandards and Geoanalytical Research, 33(2), 205-218.

Muraleedharan T R, Leela lyengar, Venkobachar C (1991, Biosorption: An attractive alternative for metal removal and recovery. Current Science. 61: 1024-1029.

Murdock C., Kelly M., Yuangchang L., Davison W. and Zhang H. (2001) DGT as an in situ tool for measuring radiocesium in natural waters. Environmental Science & Technology, 35(22), 4530-4535.

Ouillon S, Douillet P, Fichez R, Panché J-Y (2005) Enhancement of regional variations in salinity and temperature in a coral reef lagoon, New Caledonia. *Comptes Rendus Geoscience*, *Volume 337, Issue 16*, *Pages 1509-1517*

Pichette C., Zhang H., Davison W. and Sauvé S. (2007) Preventing biofilm development on DGT devices using metals and antibiotics Talanta, 72 (2), 716-722.

Quintelas C, Fonseca B, Silva B, Figueiredo H, Tavares T (2009) Treatment of chromium(VI) solutions in a pilot-scale bioreactor through a biofilm of Arthrobacter viscosus supported on GAC, Bioresource Technology, Volume 100, Issue 1, Pages 220-226

Tapie N., Munaron D., Gonzalez J.L., Budzinski H. (2009). Application of POCIS for the monitoring of pesticides, pharmaceuticals and alkylphénols in marine water. SETAC Europe 19th Annual Meeting, Goteborg, 31 may – 4 june 2009.

Turquet J., Nicet J-B., Cambert H., Denis Y., Gonzalez J-L., Bigot L., Guyomarch J., Budzinski H., Tapie N., Jamon A., Pribat B. (2010). Définition des réseaux de surveillance DCE de la qualité des masses d'eau côtières de l'île de Mayotte - Rapport final Tome 1 Synthèse et propositions. N° HASAR091005-2.

Uher E., Zhang H., Santos S., Tusseau-Vuillemin M-H., Gourlay-Francé C. (2012) Impact of biofouling on diffusive gradient in thin film measurements in water. Anal Chem., 84(7), 3111-3118.

Scott J A, Karanjkar A M, Rowe D L. (1995) Biofilm covered granular activated carbon for decontamination of streams containing heavy metals and organic chemicals, Minerals Engineering, Volume 8, Issues 1–2, Pages 221-230

Webb J.A, Keough M J (2002) Quantification of copper doses to settlement plates in the field using diffusive gradients in thin films Science of The Total Environment, Volume 298, Issues 1–3, 21, Pages 207-217

Zhang H. and Davison W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. Analytical Chemistry, 67, 19, 3391-3400

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: DIAGRAMME EXPLOSE D'UN DISPOSITIF DGT. 7

FIGURE 2: CARTE MONTRANT LES QUATRE ZONES D'ETUDE SELECTIONNEES POUR DETERMINER L'EFFET DU BIOFILM SUR LA TECHNIQUE DE DGT. 10

FIGURE 3 : PLATEAU EN PVC RECEVANT LES DGT ET ENREGISTREUR DE TEMPERATURE ASSOCIE. 11

FIGURE 4: ORGANIGRAMME DES EXPERIMENTATIONS CONDUITES IN-SITU SUR LE DEVELOPPEMENT DU BIOFOULING ET DE TRAÇAGES PAR DU NI-63 : PLANNING DES IMMERSIONS ET RECUPERATIONS DES DGT SUR LES SITES « SECHE CROISSANT, BAIE DE BOULARI, BAIE SAINTE MARIE ET GRANDE RADE ». EXPERIMENTATION REALISEE EN SAISON "FRAICHE" (JUILLET 2011). 14

FIGURE 5: EXPERIMENTATION "BIOFOULING TERRAIN": PLANNING DES IMMERSIONS ET RECUPERATIONS DES DGT SUR LES SITES « SECHE CROISSANT » ET « GRANDE RADE ». EXPERIMENTATION REALISEE EN SAISON "FRAICHE" (JUILLET 2011). 15

FIGURE 6. TEMPERATURES, TURBIDITES ET SALINITES (MOYENNES) DETERMINEES A CHAQUE SITE PENDANT LA SAISON CHAUDE (W = GAUCHE) ET LA SAISON FRAICHE (C = DROITE). 18

FIGURE 7: FLUORESCENCES (MOYENNES) DETERMINEES A CHAQUE SITE PENDANT LA SAISON CHAUDE (W = GAUCHE) ET LA SAISON FRAICHE (C = DROITE). 18

FIGURE 8 CONCENTRATIONS DE PHOSPHORE, AZOTE ET PHOSPHATE (MOYENNES) DETERMINEES A CHAQUE SITE PENDANT LA SAISON CHAUDE (W : GAUCHE) ET LA SAISON FRAICHE (C : DROITE). 20

FIGURE 9 : CONCENTRATIONS MESUREES DANS LES ELUATS DES RESINES QUI ONT REMPLACE CELLES DES DGT AYANT ETE IMMERGEES 3, 8, 11 ET 14 JOURS. CES RESINES NEUVES ONT ETE ANALYSEES APRES 4 JOURS D'IMMERSION. 24

FIGURE 10 : CONCENTRATIONS MESUREES DANS LES ELUATS DES RESINES QUI ONT REMPLACE CELLES DES DGT AYANT ETE IMMERGEES 3, 8, 11 ET 14 JOURS. CES RESINES NEUVES ONT ETE ANALYSEES APRES 4 JOURS D'IMMERSION. 25

FIGURE 11 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU MESUREES SUR LES SITES SECHE CROISSANT ET GRAND RADE EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION LORS DE LA CAMPAGNE DE SAISON "FRAICHE" (JUILLET 2011 ; TRIANGLE PLEIN). LES LOSANGES DE COULEUR REPRESENTENT LES CONCENTRATIONS CALCULEES A PARTIR DES DGT APRES REMPLACEMENT DES RESINES PAR DES RESINES NEUVES (CF. FIGURE 9). LES VALEURS EN ROUGE REPRESENTENT LES CONCENTRATIONS MOYENNES MESUREES DANS L'EAU (APRES PRE-CONCENTRATION SUR RESINE EN LABORATOIRE) A LA MEME PERIODE. 26

FIGURE 12: EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU MESUREES SUR LES SITES SECHE CROISSANT ET GRAND RADE EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION LORS DE LA CAMPAGNE DE SAISON "FRAICHE" (JUILLET 2011 ; TRIANGLE PLEIN). LES LOSANGES DE COULEUR REPRESENTENT LES CONCENTRATIONS CALCULEES A PARTIR DES DGT APRES REMPLACEMENT DES RESINES PAR DES RESINES NEUVES CF. FIGURE. 10). LES VALEURS EN ROUGE REPRESENTENT LES CONCENTRATIONS MOYENNES MESUREES DANS L'EAU (APRES PRE-CONCENTRATION SUR RESINE EN LABORATOIRE) A LA MEME PERIODE. 27

FIGURE 13. ACCUMULATION LINAIRE DE NI63 SUR DES RESINES DES DGT SANS BIOFILM (DGT DE CONTROL) 28

FIGURE 14: FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 DETERMINES DANS LES RESINES DU DGT EN FONCTION DE LA DUREE DE DEVELOPPEMENT DU BIOFILM A LA STATION BAIE DE BOULARI PENDANT LA SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011). 29

FIGURE 15: FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 DETERMINES DANS LES RESINES DU DGT EN FONCTION DE LA DUREE DE DEVELOPPEMENT DU BIOFILM A STATION BAIE SAINT MARIE PENDANT LA SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011). 29

FIGURE 16: FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 DETERMINES DANS LES RESINES DU DGT EN FONCTION DE LA DUREE DE DEVELOPPEMENT DU BIOFILM A LA STATIONS SECHE CROISSANT PENDANT LA SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011). 29

FIGURE 17: FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 DETERMINES DANS LES RESINES DU DGT EN FONCTION DE LA DUREE DE DEVELOPPEMENT DU BIOFILM A LA STATION GRANDE RADE PENDANT LA SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011). 29

FIGURE 18 : FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 DETERMINES DANS LES RESINES DU DGT EN FONCTION DE LA DUREE DE DEVELOPPEMENT DU BIOFILM A LA STATION BAIE DE BOULARI PENDANT LA SAISON CHAUDE (JUILLET 2011). 30

FIGURE 19 : FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 DETERMINES DANS LES RESINES DU DGT EN FONCTION DE LA DUREE DE DEVELOPPEMENT DU BIOFILM A STATION BAIE SAINT MARIE PENDANT LA SAISON CHAUDE (JUILLET 2011). 30
FIGURE 20. FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 DETERMINES DANS LES RESINES DU DGT EN FONCTION DE LA DUREE DE DEVELOPPEMENT DU BIOFILM A LA STATIONS SECHE CROISSANT PENDANT LA SAISON CHAUDE (JUILLET 2011). 30
FIGURE 21. FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 DETERMINES DANS LES RESINES DU DGT EN FONCTION DE LA DUREE DE DEVELOPPEMENT DU BIOFILM A LA STATION GRANDE RADE PENDANT LA SAISON CHAUDE (JUILLET 2011). 30
FIGURE 22 : PHOTOGRAPHIE DE LA MEMBRANE A LA STATION DE LA BAIE DE BOULARI APRES 28 JOURS D'IMMERSION EN SAISON CHAUDE (GAUCHE) ET SAISON FRAICHE (DROITE). 33
FIGURE 23 : OBSERVATION A LA LOUPE BINOCULAIRE DE LA PRESENCE DE PARTICULES DANS LE BIOFILM APRES 28 JOURS D'IMMERSION A LA STATION DE LA BAIE DE BOULARI, EN SAISON FRAICHE (GROSSISSEMENT X10). 33
FIGURE 24. OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES DU BIOFILM ET LES CONCENTRATIONS DE NI-63 DETERMINEES DANS LA MEMBRANE ET LES RESINES DES DGT POUR LA STATION DE LA BAIE DE BOULARI EN SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011). 34
FIGURE 25 : OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES DU BIOFILM ET LES CONCENTRATIONS DE NI-63 DETERMINEES DANS LA MEMBRANE ET LES RESINES DES DGT POUR LA STATION DE LA BAIE DE BOULARI EN SAISON FRAICHE (JUILLET 2011). 35
FIGURE 26 : PHOTOGRAPHIE DE LA MEMBRANE A LA STATION DE SAINT MARIE APRES 28 JOURS D'IMMERSION EN SAISON CHAUDE (GAUCHE) ET SAISON FRAICHE (DROITE). 36
FIGURE 27 : OBSERVATION A LA LOUPE BINOCULAIRE DES STRUCTURES BIOLOGIQUES CONSTITUANT LE BIOFILM APRES 28 JOURS D'IMMERSION A LA STATION DE LA BAIE SAINT MARIE, EN SAISON FRAICHE (GROSSISSEMENT X10) 37
FIGURE 28 : OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES DU BIOFILM ET LES CONCENTRATIONS DE NI-63 DETERMINEES DANS LA MEMBRANE ET LES RESINES DES DGT POUR LA STATION DE LA BAIE SAINT MARIE EN SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011). 38
FIGURE 29 : OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES DU BIOFILM ET LES CONCENTRATIONS DE NI-63 DETERMINEES DANS LA MEMBRANE ET LES RESINES DES DGT POUR LA STATION DE LA BAIE SAINT MARIE EN SAISON FRAICHE (JUILLET 2011). 39
FIGURE 30 : OBSERVATIONS A LA LOUPE BINOCULAIRE DES STRUCTURES BIOLOGIQUES CONSTITUANT LE BIOFILM APRES 28 JOURS D'IMMERSION A LA STATION SECHE CROISSANT, EN SAISON CHAUDE (GAUCHE) ET SAISON FRAICHE (DROITE) (GROSSISSEMENT X1). 40
FIGURE 31. OBSERVATIONS A LOUPE BINOCULAIRE DES STRUCTURES BIOLOGIQUES CONSTITUANT LE BIOFILM APRES 28 JOURS D'IMMERSION A LA STATION SECHE CROISSANT EN SAISON FRAICHE (GROSSISSEMENT X10). 41
FIGURE 32 : OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES DU BIOFILM ET LES CONCENTRATIONS DE NI-63 DETERMINEES DANS LA MEMBRANE ET LES RESINES DES DGT POUR LA STATION DE SECHE CROISSANT EN SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011). 42
FIGURE 33 : OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES DU BIOFILM ET LES CONCENTRATIONS DE NI-63 DETERMINEES DANS LA MEMBRANE ET LES RESINES DES DGT POUR LA STATION DE SECHE CROISSANT EN SAISON FRAICHE (JUILLET 2011). 43
FIGURE 34 : OBSERVATIONS A LA LOUPE BINOCULAIRE DES STRUCTURES BIOLOGIQUES CONSTITUANT LE BIOFILM APRES 28 JOURS D'IMMERSION A LA STATION GRANDE RADE, EN SAISON CHAUDE (GAUCHE) ET SAISON FRAICHE (DROITE) (GROSSISSEMENT X1). 44
FIGURE 35 : OBSERVATIONS A LA LOUPE BINOCULAIRE DE LA PRESENCE DES PARTICULES DANS LE BIOFILM APRES 28 JOURS D'IMMERSION A LA STATION GRANDE RADE, EN SAISON CHAUDE (GAUCHE) ET SAISON FRAICHE (DROITE) (GROSSISSEMENT X10).). 45
FIGURE 36 : OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES DU BIOFILM ET LES CONCENTRATIONS DE NI-63 DETERMINEES DANS LA MEMBRANE ET LES RESINES DES DGT POUR LA STATION DE LA GRANDE RADE EN SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011). 46
FIGURE 37 : OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES DU BIOFILM ET LES CONCENTRATIONS DE NI-63 DETERMINEES DANS LA MEMBRANE ET LES RESINES DES DGT POUR LA STATION DU GRANDE RADE EN SAISON FRAICHE (JUILLET 2011). 47
FIGURE 38. : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'EFFET DU BIOFILM SUR LES METAUX DISSOUS DETERMINES DANS L'EAU DE MER PAR LA TECHNIQUE DES DGT. 49
FIGURE 39 : COMPARAISON ENTRE LES CONCENTRATIONS DETERMINEES PAR ICP-OES ET ICP-MS AVEC LES DGT IMMERGEES PENDANT LES SAISONS CHAUDES (W) ET FRAICHE (C). 52
FIGURE 40. COMPARAISON DES CONCENTRATIONS DETERMINEES PAR LA METHODE DE PRE-CONCENTRATION SUR RESINES AVEC LA METHODE DES DGT. L'ANALYSE A ETE EFFECTUEE PAR ICP-OES. 54
FIGURE 41: INFORMATION OBTENUE LORS DES PRELEVEMENTS PONCTUELS ET PAR METHODE INTEGRATRICE. 55

LISTE DES TABLEAU

TABLEAU 1 : LOCALISATION DES QUATRE STATIONS DE MOUILLAGE DES SUPPORTS DGT. CES COORDONNEES SONT CONFORMES AU REFERENTIEL WGS-84. 10

TABLEAU 2. DATES D'IMMERSIONS ET DE RECUPERATIONS DES DGT PENDANT LA SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011) ET SAISON FRAICHE (JUILLET 2011). 12

TABLEAU 3. DEGRE DE BIO SALISSURE PRESENT SUR LA MEMBRANE EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION AUX QUATRE STATIONS DIFFERENTES PENDANT LA CAMPAGNE DE LA SAISON CHAUDE (FEVRIER 2011). 21

TABLEAU 4. DEGRE DE BIO SALISSURE PRESENT SUR LA MEMBRANE EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION AUX QUATRE STATIONS DIFFERENTES PENDANT LA CAMPAGNE DE LA SAISON FRAICHE (JUILLET 2011). 22

ANNEXE

ANNEXE 1 : COMPARAISON ENTRE LA TEMPERATURE DETERMINEE PAR UN ENREGISTRER IN-SITU ET SONDE MULTIPARAMETRIQUE.

ANNEXE 2 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE

ANNEXE 3 : CONCENTRATIONS DES SELS NUTRITIFS

ANNEXE 4 : EVOLUTION DU BIOFOULING A LA SURFACE DE DGT IMMERGES LORS DE L'EXPERIMENTATION TERRAIN EN SAISON "FRAICHE" SUR LES SITES GRANDE RADE ET SECHE CROISSANT.

ANNEXE 5 : EFFETS DU VIEILLISSEMENT DU BIOFILM (JOURS D'IMMERSION) SUR LES FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 EN SAISON CHAUD ET FRAICHE

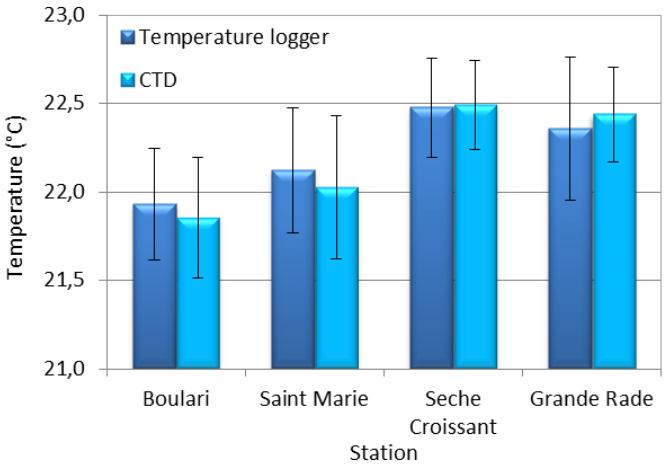
ANNEXE 6: CONCENTRATIONS DES METAUX DISSOUS DANS LA COLONNE D'EAU

ANNEXE 7 : EVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS EN METAUX MESUREES GRACE A LA TECHNIQUE DGT LORS DE LA CAMPAGNE EN SAISON « FRAICHE ».

ANNEXE – 1

COMPARAISON ENTRE LA TEMPERATURE DETERMINEE PAR UN ENREGISTRER *IN-SITU* ET SONDE MULTIPARAMETRIQUE

Un suivi de température est nécessaire pour déterminer les coefficients de diffusion des diffèrent métaux à travers le gel. A titre de comparaison, les températures déterminées par des loggers *in situ* (pas de temps 15 minutes) et obtenues par une sonde multiparamétrique (CTD ; n=6) montrent que les deux méthodes sont appropriées pour la détermination de ce paramètre avec suffisamment de précision.



Température moyenne enregistré par sonde CTD et un enregistrer in-situ

ANNEXE – 2

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE

Valeurs moyenne de température (°C), turbidité (NTU) et fluorescence (µg/L), salinité (‰).

Température (°C)

Station	Février 2011	Juillet 2011
Boulari	27,4 ± 0,5	21,9 ± 0,3
Saint Marie	27,9 ± 0,5	22,0 ± 0,4
Seche Croissant	27,4 ± 0,6	22,5 ± 0,3
Grande Rade	27, 3 ± 0,9	22,4 ± 0,3

Turbidité (NTU)

Station	Février 2011	Juillet 2011
Boulari	0,8 ± 0,3	1,6 ± 1,3
Saint Marie	1,3 ± 0,6	0,6 ± 0,3
Seche Croissant	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,0
Grande Rade	2,2 ± 1,1	1,7 ± 0,6

Fluorescence (µg/L)

Station	Février 2011	Juillet 2011
Boulari	0,8 ± 0,7	0,5 ± 0,1
Saint Marie	0,6 ± 0,2	0,4 ± 0,2
Seche Croissant	0,4 ± 0,3	0,1 ± 0,1
Grande Rade	2,1 ± 1,6	0,8 ± 0,3

Salinité (PSU)

Station	Février 2011	Juillet 2011
Boulari	34,5 ± 0,7	35,4 ± 0,1
Saint Marie	35,0 ± 0,3	35,6 ± 0,1
Seche Croissant	35,2 ± 0,1	35,6 ± 0,0
Grande Rade	35,3 ± 0,1	35,4 ± 0,1

ANNEXE – 3

CONCENTRATIONS DES SELS NUTRITIFS

Concentrations moyennes des sels nutritifs (phosphates, phosphore total et azote total) déterminé en Février et Juillet

Station	Février 2011			Juillet 2011		
	Phosphate (µmol/L)	Phosphore total (µmol/L)	Azote total (µmol/L)	Phosphate (µmol/L)	Phosphore total (µmol/L)	Azote total (µmol/L)
Boulari	0,03 ± 0,01	0,28 ± 0,05	5,94 ± 1,39	0,02 ± 0,01	0,24 ± 0,04	5,44 ± 0,85
Saint Marie	0,10 ± 0,06	0,53 ± 0,21	6,97 ± 1,62	0,14 ± 0,24	0,56 ± 0,51	6,34 ± 2,31
Seche Croissant	0,02 ± 0,01	0,14 ± 0,08	3,42 ± 0,64	0,01	0,30 ± 0,13	3,42 ± 0,64
Grande Rade	0,08 ± 0,05	0,32 ± 0,11	6,67 ± 2,24	0,13 ± 0,12	0,38 ± 0,15	6,67 ± 2.24

ANNEXE – 4

EVOLUTION DU BIOFOULING A LA SURFACE DE DGT IMMERGES LORS DE L'EXPERIMENTATION TERRAIN EN SAISON "FRAICHE" SUR LES SITES GRANDE RADE ET SECHE CROISSANT.

Grande Rade

11 jours

7 jours

3 jours

Sèche Croissant

11 jours

8 jours

3 jours

ANNEXE – 5

EFFETS DU VIEILLISSEMENT DU BIOFILM (JOURS D'IMMERSION) SUR LES FACTEURS D'ACCUMULATION DE NI-63 EN SAISON CHAUD ET FRAICHE

Boulari

Février 2011		Juillet 2011	
Nombre de jours d'immersion	Facteur accumulation relative au control	Nombre de jours d'immersion	Facteur accumulation relative au control
0	1,00 ± 0,00	0	1,00 ± 0,02
1	0,98 ± 0,06	2	1,07 ± 0,03
2	1,03 ± 0,04	4	1,33 ± 0,09
4	0,93 ± 0,16	7	1,96 ± 0,10
7	1,06 ± 0,03	10	2,15 ± 0,14
14	1,70 ± 0,16	17	2,49 ± 0,05
28	1,87 ± 0,04	28	2,31 ± 0,10

Saint Marie

Février 2011		Juillet 2011	
Nombre de jours d'immersion	Facteur accumulation relative au control	Nombre de jours d'immersion	Facteur accumulation relative au control
0	1,00 ± 0,00	0	1,00 ± 0,02
1	0,94 ± 0,21	2	1,01 ± 0,04
2	1,04 ± 0,04	4	0,99 ± 0,11
4	0,98 ± 0,12	7	1,05 ± 0,15
7	1,06 ± 0,08	10	1,16 ± 0,03
14	1,38 ± 0,48	17	1,09 ± 0,08
28	2,08 ± 0,52	28	1,22 ± 0,11

Seche Croissant

Février 2011		Juillet 2011	
Nombre de jours d'immersion	Facteur accumulation relative au control	Nombre de jours d'immersion	Facteur accumulation relative au control
0	1,00 ± 0,00	0	1,00 ± 0,02
1	0,99 ± 0,11	2	1,02 ± 0,03
2	1,05 ± 0,08	4	1,00 ± 0,02
4	1,00 ± 0,12	7	0,99 ± 0,04
7	1,07 ± 0,01	10	1,05 ± 0,07
14	1,24 ± 0,32	17	1,11 ± 0,03
28	1,20 ± 0,20	28	1,08 ± 0,11

Grande Rade

Février 2011		Juillet 2011	
Nombre de jours d'immersion	Facteur accumulation relative au control	Nombre de jours d'immersion	Facteur accumulation relative au control
0	1,00 ± 0,00	0	1,00 ± 0,02
1	1,04 ± 0,02	2	1,01 ± 0,01
2	1,00 ± 0,03	4	0,98 ± 0,05
4	0,94 ± 0,08	7	0,89 ± 0,17
7	1,27 ± 0,17	10	0,86 ± 0,17
14	1,42 ± 0,16	17	1,15 ± 0,04
28	1,93 ± 0,26	28	1,36 ± 0,12

ANNEXE – 6

CONCENTRATIONS DES METAUX DISSOUS DANS LA COLONNE D'EAU

Concentrations en métaux dissous détermine par préconcentration sur résines (Moreton et al, 2009), et par DGT suivi par un analyse par ICP-OES et ICP-MS pour le période de Février et Juillet 2011.

Co

Station	Precon résine (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-OES (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-MS (µg/L)	Ecart-type (µg/L)
Février 2011						
Boulari	0,128	0,014	0,151	0,040	0,167	0,021
Saint Marie	0,086	0,013	0,080	0,036	0,062	0,009
Sèche Croissant	0,069	0,011	0,063	0,007	0,040	0,003
Grande Rade	0,102	0,016	0,171	0,056	0,150	0,027
July 2011						
Boulari	0,099	0,013	0,208	0,013	0,211	0,020
Saint Marie	0,055	0,002	0,036	0,005	0,028	0,004
Sèche Croissant	0,035	0,002	0,026	0,006	0,007	0,001
Grande Rade	0,138	0,031	0,086	0,006	0,088	0,004

Cr

Station	Precon résine (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-OES (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-MS (µg/L)	Ecart-type (µg/L)
Février 2011						
Boulari			0,03	0,00	0,07	0,00
Saint Marie			0,05	0,01	0,06	0,02
Sèche Croissant			0,04	0,01	0,04	0,01
Grande Rade			0,10	0,02	0,12	0,01
July 2011			0,11	0,01	0,13	0,02
Boulari			0,09	0,02	0,10	0,01
Saint Marie			0,07	0,02	0,09	0,01
Sèche Croissant			0,08	0,02	0,06	0,02
Grande Rade			0,11	0,01	0,13	0,02

Cu

Station	Precon résine (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-OES (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-MS (µg/L)	Ecart-type (µg/L)
Février 2011						
Boulari	0,10	0,06	0,13	0,07	0,35	0,17
Saint Marie	0,05	0,02	0,08	0,06	0,27	0,03
Sèche Croissant	0,06	0,01	0,05	0,04	0,24	0,13
Grande Rade	0,15	0,05	0,37	0,10	0,52	0,11
July 2011						
Boulari	0,04	0,02	0,17	0,00	0,30	0,09
Saint Marie	0,03	0,01	0,35	0,02	0,28	0,04
Sèche Croissant	0,03	0,01	0,02	0,00	0,18	0,05
Grande Rade	0,13	0,08	0,29	0,22	0,29	0,03

Mn

Station	Precon résine (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-OES (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-MS (µg/L)	Ecart-type (µg/L)
Février 2011						
Boulari	0,74	0,19	1,35	-	1,12	0,07
Saint Marie	0,77	0,22	0,51	0,10	0,72	0,04
Sèche Croissant	0,35	0,05	0,47	0,17	0,64	0,04
Grande Rade	1,00	0,35	0,52	0,20	1,89	0,25
July 2011						
Boulari	0,90	0,03	1,11	0,01	1,33	0,00
Saint Marie	0,33	0,11	0,29	0,02	0,52	0,00
Sèche Croissant	0,10	0,03	0,09	0,01	0,14	0,00
Grande Rade	1,04	0,30	0,61	0,03	0,75	0,00

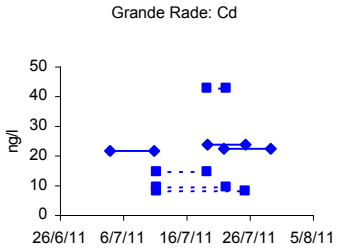
Ni

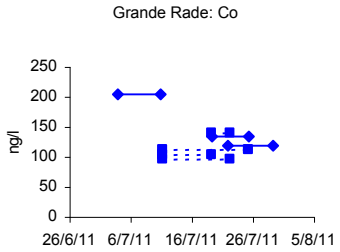
Station	Precon résine (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-OES (µg/L)	Ecart-type (µg/L)	DGT ICP-MS (µg/L)	Ecart-type (µg/L)
Février 2011						
Boulari	1,47	1,26	1,01	0,13	1,57	0,07
Saint Marie	0,76	0,16	0,81	0,11	1,02	0,04
Sèche Croissant	0,62	0,16	0,63	0,07	0,75	0,04
Grande Rade	2,76	0,68	2,42	0,40	3,31	0,25
July 2011						
Boulari	1,72	0,74	1,57	0,19	2,17	0,03
Saint Marie	0,68	0,24	0,33	0,05	0,61	0,03
Sèche Croissant	0,14	0,02	0,15	0,05	0,23	0,02
Grande Rade	5,29	0,70	3,08	0,45	5,01	0,24

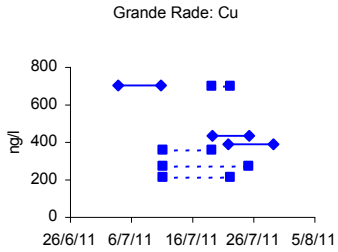
ANNEXE – 7

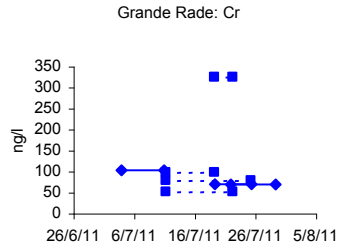
EVOLUTION TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS EN METAUX MESUREES GRACE A LA TECHNIQUE DGT LORS DE LA CAMPAGNE EN SAISON « FRAICHE ».

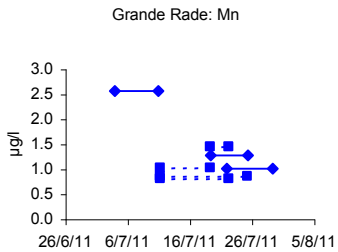
Evolution temporelle des concentrations en métaux mesurées grâce à la technique DGT lors de la campagne en saison "fraîche". Les concentrations sont représentées en tenant compte des jours de mise à l'eau et de récupération (temps d'immersion). Les analyses des éluats de DGT réalisées par ICP-MS sont présentées en bleu (traits pleins: DGT immergés en double pour intercomparaison MS/OES; traits pointillés: DGT récupérés après 3, 8, 11 et 14 jours

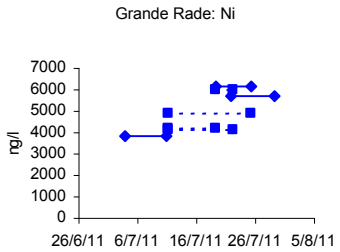


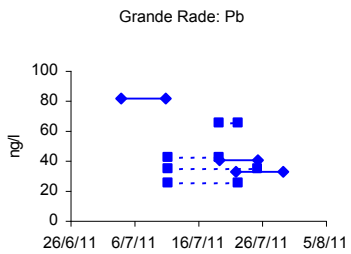


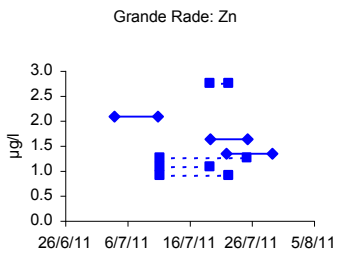




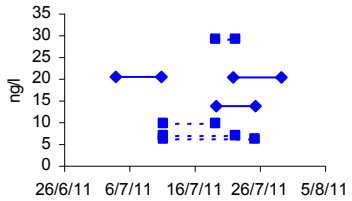




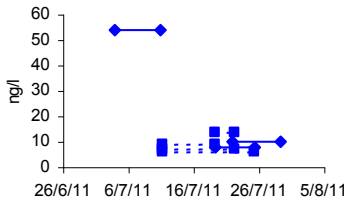




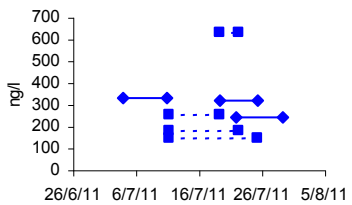
Sèche Croissant: Cd



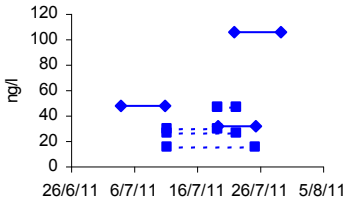
Sèche Croissant: Co



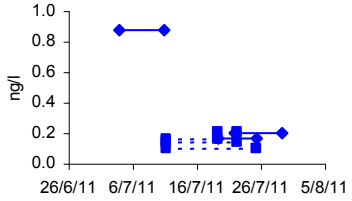
Sèche Croissant: Cu



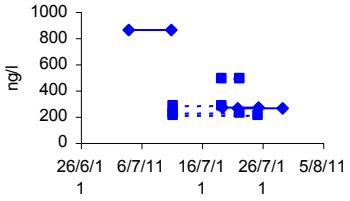
Sèche Croissant: Cr



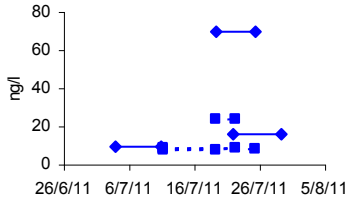
Sèche Croissant: Mn



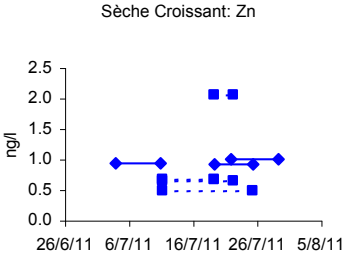
Sèche Croissant: Ni

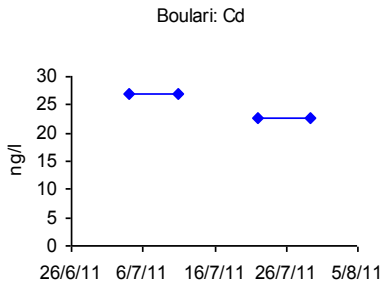


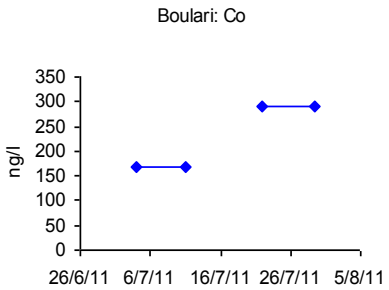
Sèche Croissant: Pb

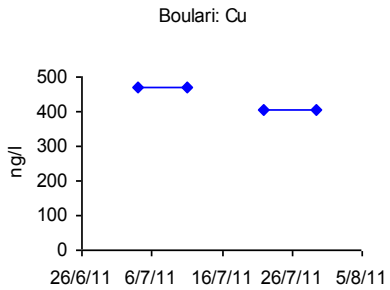


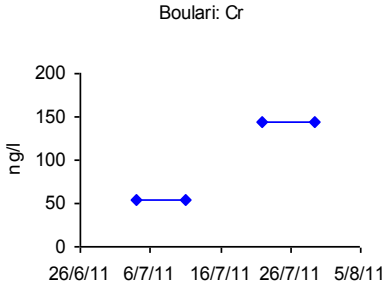
Sèche Croissant: Zn

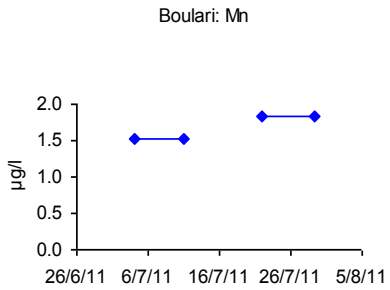


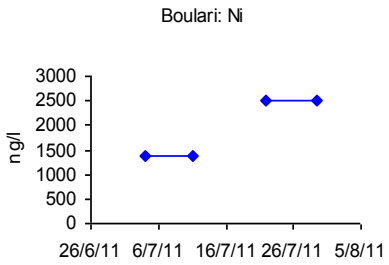

Boulari: Cd
ng/l
30
25
20
15
10
5
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

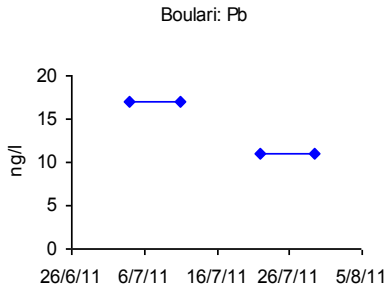

Boulari: Co
ng/l
350
300
250
200
150
100
50
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

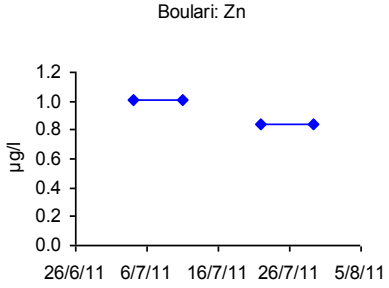

Boulari: Cu
ng/l
500
400
300
200
100
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

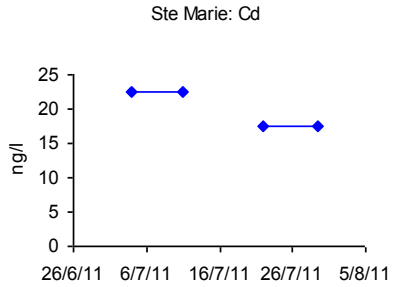

Boulari: Cr
ng/l
200
150
100
50
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

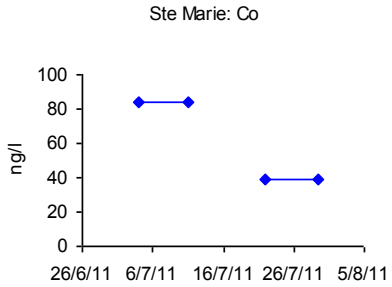

Boulari: Mn
µg/l
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

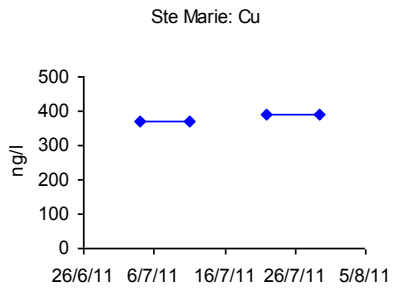

Boulari: Ni
ng/l
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

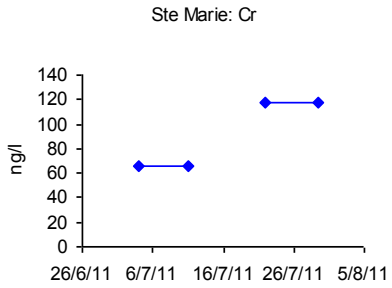

Boulari: Pb
ng/l
20
15
10
5
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

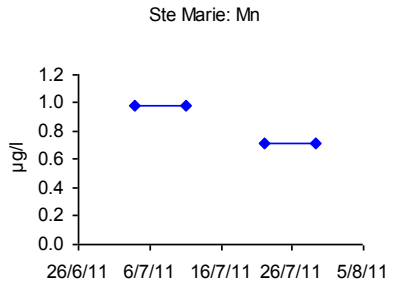

Boulari: Zn
µg/l
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

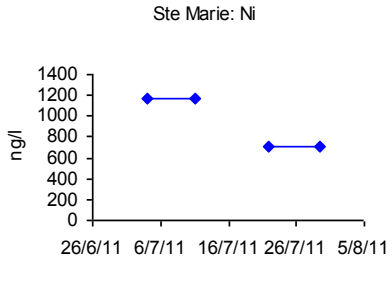

Ste Marie: Cd
ng/l
25
20
15
10
5
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

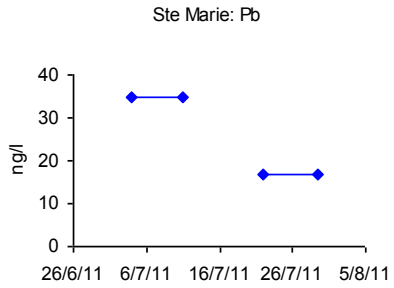

Ste Marie: Co
ng/l
100
80
60
40
20
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

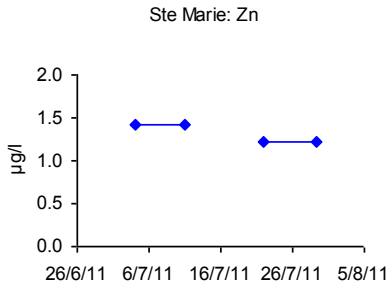

Ste Marie: Cu
ng/l
500
400
300
200
100
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11


Ste Marie: Cr
ng/l
140
120
100
80
60
40
20
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11


Ste Marie: Mn
µg/l
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11


Ste Marie: Ni
ng/l
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11


Ste Marie: Pb
ng/l
40
30
20
10
0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11


Ste Marie: Zn
µg/l
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
26/6/11
6/7/11
16/7/11
26/7/11
5/8/11

2013

RENDU

Titre : Flux particulaires et paramètres atmosphériques : utilisation des pièges à sédiment sur le site de la Baie de Boulari

De : Jean Michel FERNANDEZ, Ben MORETON, Hélène LE GRAND, Laurent HADDAD et Jocelyn SENIA

Septembre 2013

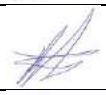
ADIIP

(AMELIORATION / DEVELOPPEMENT D'INDICATEURS D'IMPACTS ET DE PRESSION)

Projet « ADIIP »	Renaud FICHEZ

Nombre de pages : 77

	N/Ref	V/Ref
Identification		
Titre complet	Flux particulaires et paramètres atmosphériques : utilisation des pièges à sédiment sur le site de la Baie de Boulari	
Auteurs	Fernandez JM, Moreton B, Le Grand H, Hadda L, Senia J	
Résumé	Trois lignes de mouillages comprenant chacune un « piège à particules de type séquentiel » ont été immergées pendant un mois pour les saisons chaudes 2011, 2012 et 2013 au droit du creek La Coulée (Baie de Boulari). Cette étude avait pour objectif d'améliorer l'acquisition des paramètres interprétatifs pour parfaire les indicateurs de pression sédimentaire dans le cadre des suivis environnementaux lagonaires. Par ailleurs, ces dispositifs ont fait la démonstration de leur efficacité pour discriminer les termes sources et les différentes aires d'influences respectives.	

APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Fernandez JM		14/09/2013
Vérificateur 1	Moreton B		10/09/2013
Vérificateur 2	Kumar-Roiné S		10/09/2013
Approbateur(s)	Fernandez JM		15/09/2013

EVOLUTION		
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE
V1.0	Rapport définitif	15/09/2013

COPIE – DIFFUSION	
NOM	ORGANISME
B Robineau	CNRT « Le Nickel et son environnement »

Ce rapport est cité comme suit :
Fernandez JM, Moreton B, Le Grand H, Haddad L, Senia J, 2013. Flux particulaires et paramètres atmosphériques : utilisation des pièges à sédiment sur le site de la Baie de Boulari. Programme ADIIP, CNRT « Le nickel et son environnement (2009) », 77p.

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION 5
II. OBJECTIFS 7
III. METHODOLOGIE 8
A. SITE D'ETUDE ET CAMPAGNES DE MOUILLAGES 8
1. Site d'études : La Coulée 8
2. Campagnes de mouillage des pièges 9
B. ECHANTILLONNAGE DES MATIERES EN SUSPENSION 10
C. PARAMETRES PHYSIQUES ET GEOCHIMIQUES SUIVIS 12
1. Structure de la colonne d'eau 12
2. Granulométrie des MES 13
3. Minéralogie des MES 13
4. Dosage des métaux 13
5. Matières en suspension (MES) : 14
6. Facteurs climatiques 14
IV. RESULTATS 15
A. CAMPAGNE M1 (23 MARS-16 AVRIL 2011) 15
1. Paramètres météorologiques 15
2. Structuration des masses d'eau 16
3. Masses et flux de MES 19
4. Concentration en métaux, calcium et silicium 21
5. Evolution des influences terrigènes/marines 25
6. Interprétation globale 27
B. CAMPAGNE M2 (05-28 AVRIL 2012) 30
1. Paramètres météorologiques 30
2. Structuration des masses d'eau 31
3. Masses et flux de MES 34
4. Compositions granulométriques 36
5. Minéralogie des MES 39
6. Concentration en métaux et calcium 41
7. Evolution des influences terrigènes/marines 44
8. Interprétation globale 46
C. CAMPAGNE M3 (11 MARS-03 AVRIL 2013) 50
1. Paramètres météorologiques 50
2. Structuration des masses d'eau 51
3. Masses et flux de MES 53
4. Concentration en métaux et calcium 56
5. Interprétation globale 59
V. CONCLUSION 60
VI. REFERENCES 64
VII. LISTE DES FIGURES 66
VIII. LISTE DES TABLEAUX 68
IX. LISTE DES ANNEXES 70

I. INTRODUCTION

Dans de nombreux pays industrialisés des *Réseaux de Surveillance* ont été mis en place depuis plusieurs dizaines d'années pour répondre à une demande des administrations et/ou des collectivités locales avec différents objectifs de protection de l'environnement.

Pour le domaine marin, la mise en place de suivis efficaces a demandé l'aboutissement de longues recherches en matière d'indicateurs capables de renseigner objectivement du « bon » ou « mauvais » état du milieu. Toutefois, cet effort a particulièrement été consenti pour les zones tempérées, très peu d'études ayant ciblé les milieux tropicaux (McLaughlin et al., 2003; Muslim & Jones, 2003).

Dans les états insulaires de la ceinture tropicale, la principale agression subie par l'environnement semble être générée par l'industrie minière (Labrosse et al, 2000 ; Fernandez et al, 2006). Son essor est ressenti comme le responsable d'impacts dont le caractère durable et l'ampleur stigmatisent les écosystèmes lagonaires (e.g. Carey, 1981 ; Smith & Buddemeier, 1992 ; Monniot et al., 1994 ; Naidu & Morrison, 1994 ; Zan, 1994 ; Hodgson G., 1999 ; Morisson et al 2001 ; Peplow & Edmonds, 2004).

En Nouvelle-Calédonie de nombreux travaux ont porté sur des domaines descriptifs du milieu lagonaire (e.g. Boucher et al., 1994; Clavier et al., 1995 ; Garrigue, 1995 ; Chevillon, 1996 ; Douillet, 1998) mais, en termes de bilan de matière, seuls quelques travaux, déjà anciens, peuvent être mentionnés, comme celui de Trescases (1975) ou ceux de Launay (1972) et Baltzer (1975). Plus récemment, un certain nombre d'études ont été conduites sur la dynamique sédimentaire et la distribution des métaux d'origine terrigène dans le lagon sud-ouest et dernièrement dans le lagon sud à l'occasion d'études d'impact et de phases de définition de points de référence autour du grand projet minier de Vale-NC. En effet, ces études ont permis de dresser un état des lieux des sédiments superficiels et de reconstruire les événements sédimentaires majeurs pour comprendre l'évolution passée des apports terrigènes d'un double point de vue quantitatif et qualitatif depuis les 150 dernières années (Fernandez et al 2002 ; Fernandez et al, 2006 ; Debenay et Fernandez, 2009) ; les résultats ont permis de formuler un premier bilan en termes de disponibilité potentielle des métaux, d'aires d'accumulation et d'origine des flux de particules. Cependant, ces études bien qu'indispensables, constituent seulement une étape dans le décryptage des mécanismes de transport des particules et de transfert des métaux à travers le lagon.

La Nouvelle-Calédonie vit depuis plus d'un siècle au rythme de l'économie du nickel latéritique. L'exploitation du nickel s'effectuant à ciel ouvert, une des conséquences est la déstabilisation totale des manteaux d'altération entraînant une inquiétante accélération des phénomènes d'érosion des sols gouvernée par le régime des précipitations tropicales. Depuis l'origine, vers 1874, jusqu'à nos jours plus de 160 millions de tonnes de minerai ont été extraits, ce qui représente environ 300 millions de m^3 de stériles latéritiques qui ont été remaniés. Ce sont ces stériles non stabilisés qui, lors des forts épisodes pluvieux, sont entraînés dans le lagon (Dugas, 1974 ; Bird et al, 1984). Des travaux déjà anciens estiment que quarante cours d'eau (et indirectement les récifs autour des estuaires) sont touchés par l'activité minière (Bird, et al. 1984).Outre les problèmes d'enfouissement, les conséquences prévisibles sont alors doubles : *(i)* la diminution de la pénétration de la lumière et la réduction de la teneur en oxygène dissous et, *(ii)* le risque inhérent à la pollution par les métaux dans les différents compartiments de l'environnement, cette contamination pouvant bien évidemment atteindre l'homme en retour.

Trois grands projets d'envergure mondiale font aujourd'hui du Territoire, potentiellement, le troisième producteur de nickel :

- La SLN et son projet d'accroissement de la production ;
- La société KNS qui commence l'exploitation du massif du Koniambo ;
- Le complexe de Vale-NC, dont la mise en place d'unités de traitement par voie hydro-métallurgique permet d'exploiter les latérites extraites du plateau de Goro.

Autour du projet du sud, un certain nombre d'études ont déjà porté sur l'évaluation de l'impact industriel pour le milieu lagonaire (Baie de Prony, Canal de la Havannah) et la nécessité d'un suivi environnemental a donc rapidement émergé (INERIS, 2003). En 2005, l'IRD a initié une réflexion collégiale pour l'élaboration d'un « observatoire » des effets à long terme, sur les écosystèmes marins et terrestres, des expertises indépendantes commanditées par la Province Sud dans le cadre du (CICS), ayant également confirmé la nécessité de réaliser un réseau de surveillance.

Le domaine de recherche ici présenté ne part donc pas *de novo* puisqu'elle s'appuie sur :

- L'expérience développée à l'IRD qui d'une part, a été à l'origine de la mise au point d'indicateurs du milieu lagonaire aujourd'hui partiellement mis en œuvre ;
- Les suivis environnementaux définis par l'IRD depuis plusieurs années pour le projet Goro-Ni (aujourd'hui Vale-NC) ;
- L'expérience et la compétence reconnue de l'IFREMER dans le suivi environnemental des franges littorales de Métropole et des DOM.

II. OBJECTIFS

Cette étude se propose d'examiner le potentiel interprétatif d'une série temporelle de prélèvements de matières en suspension (MES) réalisés par un piège à sédiment de type séquentiel.

Pour ce faire, il est nécessaire d'acquérir des connaissances sur les fractions particulaires porteuses de métaux afin de caractériser au mieux la pression physique (et par conséquence géochimique) des apports particulaires dans le lagon. Il s'agit donc d'affiner l'indicateur « pression sédimentaire » dans son contexte hydrodynamique et météorologique.

Pour apporter les éléments de réponses idoines, il a paru nécessaire de sélectionner une baie dont l'alimentation en matériel particulaire est stigmatisée par le lessivage d'un bassin versant exploité par les activités humaines. L'étude a donc été conduite au droit de l'embouchure du creek La Coulée qui draine un massif ayant fait l'objet de remaniements profonds par le passé pour l'extraction de ses ressources minières. Ce « site atelier » possède l'avantage de disposer d'acquis en termes de connaissances indispensables pour affiner les potentialités, les performances et la fiabilité de l'indicateur de pression « flux sédimentaires ».

Ce choix offre l'avantage de travailler dans un environnement dont les connaissances ont été cumulées durant ces dernières années tant sur le plan de la circulation des masses d'eau (Douillet et al, 2001) que de l'impact géochimique et sédimentaire des apports (Fernandez et al, 2006, Debenay et Fernandez, 2009). Il en résulte que le climat tropical de la Nouvelle-Calédonie est à l'origine des régimes hydrologiques de type torrentiel et explique qu'en l'absence de précipitations la charge particulaire du creek La Coulée est quasi nulle ; l'essentiel des apports étant enregistré lors d'événements pluvieux importants (Baltzer and Trescases, 1971; Dugas and Debenay, 1982). Ces phénomènes d'érosion sont maximaux pour des pluies de l'ordre de 100 mm/j et plus, Baltzer and Trescases (1971) estimant que le cyclone Brenda (1968) avait entraîné plus de 20.000 tonnes en une seule journée dans l'estuaire de la Dumbéa.

La stratégie de l'étude a donc consisté à suivre l'évolution des apports particulaires en fonction des taux de précipitations et des événements météorologiques plus généralement.

Ce travail a permis de conforter les connaissances en matière de méthodologie pour la quantification et la caractérisation des apports avec l'utilisation à bon escient des pièges à sédiments de type séquentiel qui sont aujourd'hui unanimement reconnus comme des outils performants (Pohl et al., 2004 ; Storlazzi et al., 2011).

III. METHODOLOGIE

Afin de quantifier les fluctuations spatio-temporelles en termes de nature et de composition, la collecte de l'information a nécessité d'intégrer les régimes hydro-climatiques représentatifs des situations types en Nouvelle-Calédonie. De ce fait, afin de déterminer la variabilité spatiale et temporelle des apports en MES en fonction des situations météorologiques :

- la structure des couches néphéloïdes a fait l'objet d'un suivi physico-chimique afin d'apprécier la structure des masses d'eau en termes de distribution horizontale et verticale des particules dans la colonne d'eau ;
- les prélèvements ont été effectués selon une approche eulérienne c'est-à-dire selon 3 stations fixes échantillonnées à trois reprises selon une fréquence annuelle ;
- le piège à sédiment séquentiel étant l'outil idoine, trois dispositifs ont été immergés au droit de l'embouchure de la Coulée selon une radiale « côte-large ».

Par ailleurs, la caractérisation de la charge particulaire véhiculée par la rivière La Coulée, particulièrement pendant les périodes de fortes précipitations, a également été réalisée. Ce cours d'eau est le principal contributeur (terme source) des apports en MES dans la baie de Boulari (lagon sud-ouest de Nouvelle Calédonie).

La caractérisation des MES a porté principalement sur les flux, les concentrations en métaux (Co, Cr, Mn, Fe, Ni et Zn) et calcium, quelques analyses ayant également été réalisées sur la minéralogie et la granulométrie des particules. Ponctuellement, la détermination des concentrations en Co, Cr, Mn, Fe, Ni et Zn présents en phases dissoutes dans les eaux de la rivière et du lagon ont complété l'étude ; ces données ne sont pas toutes interprétées dans ce rapport, seules quelques niveaux de concentrations sont fournis à titre d'information (Annexe 1).

Remarque : *Les recherches ont été orientées de manière à former un continuum avec les travaux conduits par le CEREGE (Université d'Aix-Marseille) sur le comportement des dépôts sédimentaires au droit des estuaires (Volet 3 du programme ADIIP : « Evolution à moyen terme (échelle 10-100 ans) des fractions dissoutes et particulaires de métaux (termes source ou puits des constructions sédimentaires) ».*

A. SITE D'ETUDE ET CAMPAGNES DE MOUILLAGES

1. Site d'études : La Coulée

Localisée dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie, la Baie de Boulari (Figure 1), où débouche la rivière La Coulée, a été choisie pour conduire l'étude en raison de son contexte minier et de ses caractéristiques géomorphologiques et hydro-climatiques.

En effet, le bassin de La Coulée, qui couvre environ 92 km², constitue une unité de dimension modérée mais offre

l'avantage d'être très bien délimitée. Cette particularité permet notamment de corréler aisément les taux de précipitations avec les débits de la rivière. D'autre part, les exploitations minières de taille modeste qui ont opéré depuis la fin du XIX^{ième} siècle jusqu'à nos jours (1981) ont amplement contribué à la déstructuration des sols latéritiques à force d'opérations de dévégétalisation. En conséquence, depuis les phases initiales de prospection, les phénomènes d'érosion n'ont jamais cessé, voire pris de l'ampleur. Ainsi, aujourd'hui encore, les apports terrigènes issus du bassin combinent les conséquences des phénomènes naturels d'érosion aggravés par les activités minières héritées du passé, ces mécanismes continuant donc d'alimenter le lagon par l'intermédiaire de la rivière La Coulée au gré des précipitations atmosphériques (Bird et al, 1984). En mer, la rivière La Coulée prolonge son embouchure par la construction d'une structure prodeltaïque édifiée par l'accumulation des matières en suspension arrachées au bassin versant. Une fraction importante de celles-ci est à l'origine des structures turbides (néphéloïdes) qui transportent au large la charge particulaire la plus fine (Ø < 20 µm).

Ce bassin versant qui est presque entièrement inclus dans le Grand Massif ultra basique du Sud, lui confère une valeur de modèle à l'échelle du Territoire.

2. Campagnes de mouillage des pièges

L'échantillonnage des MES a été réalisé simultanément au niveau de 3 stations (StA, StB et StC) disposées selon une radiale « embouchure–large » orientée suivant un axe NE-SW (Figure 1).

La collecte de MES a été réalisée au cours de trois campagnes programmées en « saison chaude », toutefois des conditions météorologiques bien distinctes ont marqué ces mouillages. En effet, si cette période de l'année, comprise entre janvier et avril, se caractérise habituellement par des précipitations abondantes, les campagnes de piégeage de 2011 à 2013 n'ont pas subi des épisodes pluvieux identiques ; l'intensité des retombées atmosphériques déterminant la quantité de particules terrigènes lixiviées, les masses entrainées vers le lagon n'ont pas été équivalentes.

De manière plus détaillée, la collecte des MES a été possible grâce au mouillage de trois lignes instrumentées équipées chacune d'un piège à sédiments séquentiel, d'un lest associé à un largueur acoustique et d'un flotteur de sub-surface pour assurer la verticalité du dispositif. Chaque ligne est dimensionnée de façon à placer l'orifice d'ouverture du piège à 3 mètres au-dessus du fond.

Les 3 stations instrumentées sont représentées sur la carte de la Figure 1 et le Tableau 1 fournit les coordonnées ainsi que les dates des 3 campagnes.

Tableau 1 : Localisation et profondeur exactes des trois stations de mouillage des pièges à particules séquentiels immergés en Baie de Boulari pour les 3 campagnes successives de mars-avril 2011, avril 2012 et mars-avril 2013. Les coordonnées sont conformes au référentiel WGS-84.

				Campagne 2011		Campagne 2012		Campagne 2013	
Station	**Latitude**	**Longitude**	**Profondeur (m)**	**Début**	**Fin**	**Début**	**Fin**	**Début**	**Fin**
STA	S22°15.178	E166°32.396	11,5	23 mars 00h00	16 avril 00h00	05 avril 00h00	28 avril 00h00	11 mars 00h00	03 avril 00h00
STB	S22°15.359	E166°32.125	11,6	23 mars 00h00	16 avril 00h00	05 avril 00h00	28 avril 00h00	11 mars 00h00	03 avril 00h00
STC	S22°15.	E166°31.268	17	23 mars 00h00	16 avril 00h00	05 avril 00h00	28 avril 00h00	11 mars 00h00	03 avril 00h00

Figure 1: Aire d'étude pour le suivi des flux verticaux de particules issues du bassin versant de la rivière La Coulée aux stations StA, StB et StC.

B. ECHANTILLONNAGE DES MATIERES EN SUSPENSION

Les pièges à sédiments de type séquentiel (Technicap, type PPS4/3 ; Figure 2) employés pour l'étude possèdent une section efficace de 0,050 m². Ils sont équipés de carrousels de 12 godets pour permettre la collecte d'une série temporelle correspondant à 24 jours de prélèvements avec un pas de temps préprogrammé de 48 heures pour ces trois séries de mouillages.

Pour chacune des 3 campagnes (mars-avril 2011, avril 2012 et mars-avril 2013), 36 échantillons ont été collectés (Tableau 2, Tableau 3 et Tableau 4). Au total 108 échantillons de MES ont permis de décrire l'évolution des densités de flux verticaux en MES à des distances croissantes de l'embouchure de La Coulée.

Au terme de chaque campagne annuelle, les échantillons de MES ont été immédiatement récupérés et conservés au frais (4°C) dans les godets référencés de chaque carrousel jusqu'à la phase de traitement au laboratoire. Les MES ont ensuite été transférées individuellement dans du flaconnage spécifiquement prétraité, puis elles ont été sous-échantillonnées en fonction du type d'analyse à produire (Figure 3).

Les flux verticaux ont été estimés à partir des masses de matériel particulaire en tenant compte de la surface des pièges et du nombre de jours de collecte par godet, selon l'expression :

Flux (mg/m²/j) = Masse (mg) / (Surface ouverture (m²) * Temps collecte (j) par godets)

Figure 2 : Pièges à sédiment de type séquentiel (Technicap, modèle PPS4/3).

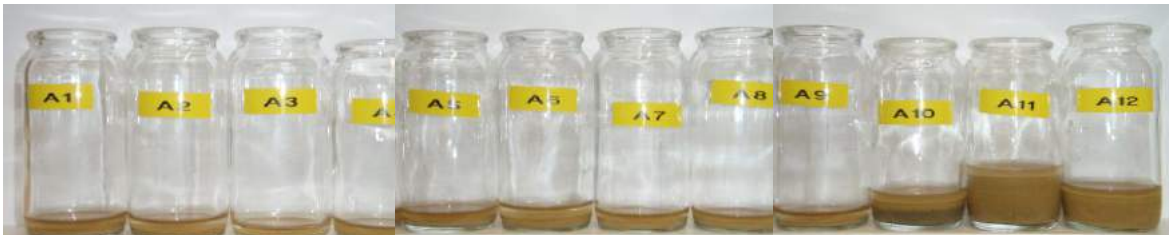


Figure 3 : Exemple de série temporelle illustrant la variabilité de la charge en MES à la verticale d'un piège à sédiment.

Tableau 2 : Campagne « mars-avril 2011 » : liste des échantillons collectés aux stations de mouillage des pièges à sédiments (StA, StB et StC) et périodes de collecte correspondantes.

Station	Période de collecte	Station	Période de collecte	Station	Période de collecte
STA-1	23 Mars- 24 Mars	STB-1	23 Mars- 24 Mars	STC-1	23 Mars- 24 Mars
STA-2	25 Mars- 26 Mars	STB-2	25 Mars- 26 Mars	STC-2	25 Mars- 26 Mars
STA-3	27 Mars- 28 Mars	STB-3	27 Mars- 28 Mars	STC-3	27 Mars- 28 Mars
STA-4	29 Mars- 30 Mars	STB-4	29 Mars- 30 Mars	STC-4	29 Mars- 30 Mars
STA-5	31 Mars- 01 Avril	STB-5	31 Mars- 01 Avril	STC-5	31 Mars- 01 Avril
STA-6	02 Avril- 03 Avril	STB-6	02 Avril- 03 Avril	STC-6	02 Avril- 03 Avril
STA-7	04 Avril- 05 Avril	STB-7	04 Avril- 05 Avril	STC-7	04 Avril- 05 Avril
STA-8	06 Avril- 07 Avril	STB-8	06 Avril- 07 Avril	STC-8	06 Avril- 07 Avril
STA-9	08 Avril- 09 Avril	STB-9	08 Avril- 09 Avril	STC-9	08 Avril- 09 Avril
STA-10	10 Avril- 11 Avril	STB-10	10 Avril- 11 Avril	STC-10	10 Avril- 11 Avril
STA-11	12 Avril- 13 Avril	STB-11	12 Avril- 13 Avril	STC-11	12 Avril- 13 Avril
STA-12	14 Avril- 15 Avril	STB-12	14 Avril- 15 Avril	STC-12	14 Avril- 15 Avril

Tableau 3 : Campagne « avril 2012 » : liste des échantillons collectés aux stations de mouillage des pièges à sédiments (StA, StB et StC) et périodes de collecte correspondantes.

Station	Période de collecte	Station	Période de collecte	Station	Période de collecte
STA-1	5 Avril- 6 Avril	STB-1	5 Avril- 6 Avril	STC-1	5 Avril- 6 Avril
STA-2	7 Avril- 8 Avril	STB-2	7 Avril- 8 Avril	STC-2	7 Avril- 8 Avril
STA-3	9 Avril- 10 Avril	STB-3	9 Avril- 10 Avril	STC-3	9 Avril- 10 Avril
STA-4	11 Avril- 12 Avril	STB-4	11 Avril- 12 Avril	STC-4	11 Avril- 12 Avril
STA-5	13 Avril- 14 Avril	STB-5	13 Avril- 14 Avril	STC-5	13 Avril- 14 Avril
STA-6	15 Avril- 16 Avril	STB-6	15 Avril- 16 Avril	STC-6	15 Avril- 16 Avril
STA-7	17 Avril- 18 Avril	STB-7	17 Avril- 18 Avril	STC-7	17 Avril- 18 Avril
STA-8	19 Avril- 20 Avril	STB-8	19 Avril- 20 Avril	STC-8	19 Avril- 20 Avril
STA-9	21 Avril- 22 Avril	STB-9	21 Avril- 22 Avril	STC-9	21 Avril- 22 Avril
STA-10	23 Avril- 24 Avril	STB-10	23 Avril- 24 Avril	STC-10	23 Avril- 24 Avril
STA-11	25 Avril- 26 Avril	STB-11	25 Avril- 26 Avril	STC-11	25 Avril- 26 Avril
STA-12	27 Avril- 28 Avril	STB-12	27 Avril- 28 Avril	STC-12	27 Avril- 28 Avril

Tableau 4 : Campagne mars-avril 2013 » : liste des échantillons collectés aux stations de mouillage des pièges à sédiments (StA, StB et StC) et périodes de collecte correspondantes.

Station	Période de collecte	Station	Période de collecte	Station	Période de collecte
STA-1	11 - 12 mars	STB-1	11 - 12 mars	STC-1	11 - 12 mars
STA-2	13-14 mars	STB-2	13-14 mars	STC-2	13-14 mars
STA-3	15 - 16 mars	STB-3	15 - 16 mars	STC-3	15 - 16 mars
STA-4	17- 18 mars	STB-4	17- 18 mars	STC-4	17- 18 mars
STA-5	19 - 20 mars	STB-5	19 - 20 mars	STC-5	19 - 20 mars
STA-6	21 - 22 mars	STB-6	21 - 22 mars	STC-6	21 - 22 mars
STA-7	23 - 24 mars	STB-7	23 - 24 mars	STC-7	23 - 24 mars
STA-8	25 - 26 mars	STB-8	25 - 26 mars	STC-8	25 - 26 mars
STA-9	27 - 28 mars	STB-9	27 - 28 mars	STC-9	27 - 28 mars
STA-10	29 - 30 mars	STB-10	29 - 30 mars	STC-10	29 - 30 mars
STA-11	31 mars - 1 avril	STB-11	31 mars - 1 avril	STC-11	31 mars - 1 avril
STA-12	2 - 3 avril	STB-12	2 - 3 avril	STC-12	2 - 3 avril

C. PARAMETRES PHYSIQUES ET GEOCHIMIQUES SUIVIS

1. Structure de la colonne d'eau

Pour chaque station et selon une fréquence variant de 48 à 72 heures, les paramètres physico-chimiques ont été mesurés. Ainsi, des profils de salinité, température, turbidité et fluorescence *in-situ* (profils CTD) ont été enregistrés. Parallèlement, des prélèvements d'eau à l'aide d'une bouteille « *GoFlo free-metal* » ont été réalisés à différentes profondeurs pour l'analyse des concentrations en métaux dissous (Co, Cr, Mn, Fe, Ni et Zn) ainsi que la détermination de la charge particulaire.

Les profils ont été obtenus à l'aide d'une sonde multiparamétrique SBE19 équipée de capteurs additionnels (Tableau 5). Les valeurs de fluorescence *in-situ* ont été converties en concentration de chlorophylle-totale.

Tableau 5 : Spécifications des paramètres de la sonde « SBE-19 plus » (ND = non définie).

Paramètres	Gamme	Précision	Résolution
Conductivité ($S.m^{-1}$)	0 - 9	0,0005	0,0007
Température (°C)	-5 à +35	0,005	0,0001
Pression (db)	0 - 350	0,35	0,007
Turbidité (NTU)	0 - 25	ND*	0,01
Fluorescence ($\mu g.L^{-1}$ Chl)	0 - 50	ND*	0,025

2. Granulométrie des MES

La caractérisation des MES a été réalisée aux seuils de coupures standards pour séparer, le cas échéant, les sables moyens (Ø > 200 µm), les silts grossiers et moyens (200 < Ø < 63 µm), les silts fins (63 < Ø < 20 µm) et les argiles (Ø < 20 µm).

L'étude de la distribution des populations de particules composant la fraction fine (silts + argiles inférieurs à 40µm) est à prendre en compte car elles totalisent à elles seules 90% des capacités géochimiques d'échange du sédiment/particules en matière de métaux transférables. Cette propriété est à relier au potentiel toxique de ce compartiment géochimique (e.g : Mayer & Fink, 1979 ; Ackermann, 1980 ; Deely & Fergusson, 1994 ; He & Walling, 1996).

L'étude de la distribution des populations de particules a été réalisée par « granulométrie laser » (Malvern) après remise en suspension des MES, ajout d'agent dispersant (Pyrophosphates de Na/K) et agitation aux ultrasons (Analyses effectuées au CEREGE et à l'Université de Nouvelle Calédonie).

Note : *L'étude de la granulométrie des particules en suspension a été réalisée sur les échantillons provenant de campagne M2 (05-28 avril 2012).*

3. Minéralogie des MES

Les espèces minérales ont été déterminées par diffraction de rayons X (DRX) sur des échantillons modérément broyés. L'appareil utilisé est un Philips (PW1050/25) équipé d'une anticathode Cu. La recherche des minéraux a été réalisée avec le code UPDSM.

Note : *L'étude de la minéralogie des particules en suspension a été réalisée sur des échantillons provenant de campagne M2 (05-28 avril 2012) issus du piège StA et d'un sédiment prélevé dans la rivière La Coulée. Par ailleurs, sur quelques échantillons des analyses au MET (Microscope Electronique à Transmission) ont été réalisées pour déterminer les principales phases porteuses du nickel et du chrome.*

4. Dosage des métaux

Les métaux Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn ont été analysés par ICP-OES après une étape de minéralisation par fusion alcaline des particules et reprise des solutions d'attaque en milieu acide (acide chlorhydrique 5N) selon le protocole en vigueur à l'IRD.

5. Matières en suspension (MES) :

Après l'élimination des organismes planctoniques « actifs » (swimmers) et des débris divers selon un protocole préétabli par Heussner et al. (1989), les masses de « *MES-totale* » ont été déterminées.

Note : *L'étude des « flux verticaux totaux » a été conduite sur les « MES-totale » des campagnes M1 (23 mars-16 avril 2011) et M2 (05-28 avril 2012). Cependant, pour cette dernière, les fractions fines (Ø<40µm) et grossières (Ø>40µm) ont été séparées afin de mieux cerner la variation des populations de grains en relation avec les conditions hydro-climatiques. Un tamisage a donc été réalisé à 40 µm suivant la procédure classique dite par « voie humide ». La troisième campagne M3 (11 mars-03 avril 2013) a plus spécifiquement été centrée sur les fractions purement terrigène (« MES-latéritique ») qui composent les MES. Cette étude a été conduite par décarbonatation à pH=5,5 avec une solution tamponnée d'acétate de sodium/acide acétique.*

6. Facteurs climatiques

Les paramètres, comme la direction (DD) et la force (FF) des vents moyens horaires ont été collectés auprès des services de Météo-France à partir de leur station placée sur l'aéroport de Magenta.

Les taux de précipitations journaliers (RR) ont été obtenus également auprès de Météo-France mais pour la station de La Coulée, bien plus représentative des retombées atmosphériques qui arrosent le bassin versant de la rivière et conditionnent l'intensité des phénomènes de lessivage des sols.

IV. RESULTATS

A. CAMPAGNE M1 (23 MARS-16 AVRIL 2011)

1. Paramètres météorologiques

Les valeurs des paramètres météorologiques sont regroupées en Annexe 2.

a) Précipitations atmosphériques (station « La Coulée »)

La période de mouillage a été marquée par un seul épisode pluvieux significatif (h>40mm), le 04 avril 2012. Hormis celui-ci, le total des précipitations cumulées n'a atteint que 55,5 mm dont 21 mm sont tombés le 01 avril. Pour une fin de saison chaude cette quantité de pluie reste faible puisque statistiquement les taux sont proches de 196,7 ±102,6 mm en avril avec des valeurs minimales de 51,0 mm et maximales de 392,2 mm. Toutefois, il est important de noter qu'antérieurement à la campagne (06-22 mars), il a été enregistré 286,3 mm, quantité plus conforme aux normales saisonnières en Nouvelle-Calédonie ; 74,9 mm ayant été cumulés dans la seule journée du 16 mars.

b) Direction du vent (station « Magenta »)

Pendant la période de mouillage, deux régimes météorologiques se sont globalement succédés. En effet, le début de période a été marqué par des vents de directions variables oscillant entre des régimes de N entrecoupés de quelques brefs épisodes journaliers orientés à un large secteur S-E. Cette instabilité a concerné les 6 premiers jours (22-28 mars) de la période d'études et a fait progressivement place, à partir du 29 mars, à un régime d'alizés classique orienté E-SE le jour, tournant à l'E la nuit. Cet épisode de stabilité météorologique s'est prolongé jusqu'au 12 avril, hormis quelques rotations nocturnes au secteur N. Au-delà, une nouvelle période de vents principalement de secteurs N s'est installée et a duré pour le restant de la campagne de mouillages.

c) Vitesse du vent (station « Magenta »)

Les vitesses de vents couvrent la gamme des valeurs habituellement observées en saison chaude. En effet, un épisode d'alizés modérés à forts, entre le 28 et le 12 avril, a permis d'enregistrer des vitesses de 5 à 6 m/s durant la journée, faiblissant à moins de 2 m/s la nuit ; les vitesses maximales diurnes ont été de 7 à 9 m/s pour les journées du 7 et 8 avril.

De part et d'autre de cet épisode, les vitesses des vents moyens diurnes ont été inférieures à 3 m/s pour les périodes du 23-28 mars et du 8-16 avril ; la nuit, les vitesses diminuent fortement et deviennent nulles pendant quelques heures.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Le début de période (21-25 mars) a été marqué par la poursuite d'un régime antérieur de brises de mer de secteurs N à NE. Aucune précipitation atmosphérique significative n'a été enregistrée.

A partir du 25 mars, un régime d'alizés de SE s'orientant E-SE à compter du 29 mars et se prolongeant jusqu'au 13 avril approximativement, s'est mis en place. Il a été accompagné de deux épisodes pluvieux d'intensité moyenne (21 et 40 mm), respectivement, les 01 et 04 avril.

Les vents, faibles à modérés (2 à 6 m/s) entre le 25 et le 06 avril, se sont renforcés jusqu'à plus de 8 m/s du 07 au 09 avril. Au-delà, la vitesse a molli puis une reprise des régimes de brises orientées sur un large secteur N entre le 13 et le 16 avril a été constatée.

2. Structuration des masses d'eau

a) Température

D'une manière globale, les températures des eaux, entre le 25 mars et le 15 avril, ont refroidi tant en surface qu'en profondeur (Figure 4). En effet, en début de période d'études (25 mars) les 2 premiers mètres de la tranche d'eau montrent que celles-ci sont de l'ordre de 28,5°C, quelle que soit la station et, pour les eaux de fond, 27,3°c près de la côte (StA), 27,1°C à la station intermédiaire (StB) et 26,8°C plus au large (StC). Le 01 avril le refroidissement a remarquablement affecté toute la colonne d'eau de manière homogène puisque la température relevée pour les 3 stations est de 27,33 ±0,33°C, situation qui s'est prolongée jusqu'au 04 avril.

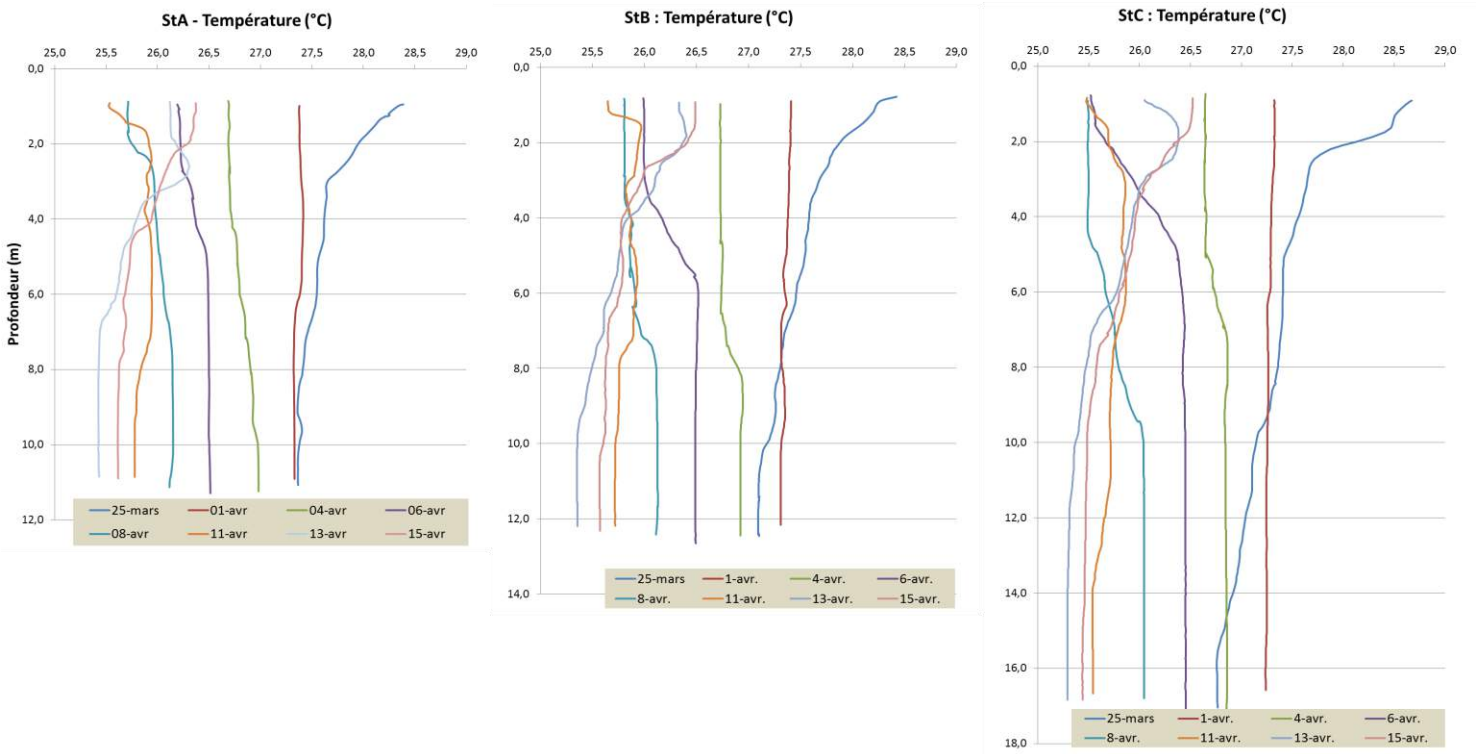


Figure 4 : Evolution de la température des eaux à la verticale des stations StA, StB et StC entre le 25 mars et le 15 avril 2011.

Au-delà de cette date, les eaux de surface, jusqu'à une profondeur de 5 m, se refroidissent plus rapidement encore, ce phénomène étant observé simultanément aux 3 stations. Le 08 avril, les eaux de surface ont atteint leurs minimas (25,7°C, 25,8°C et 25,5°C respectivement pour StA, StB et StC), ce qui représente une diminution de température de 2,7°C, 2,6°C et 3,2°C respectivement.

Pour les 3 stations, entre le 13 et le 15 avril, les eaux de fond continuent de se refroidir pour decendre environ à 25,3°C, ce qui représente une diminuton de 2,0°C (StA), 1,8°C (StB) et 1,5°C (StC). A l'inverse les eaux de surface amorcent un réchauffement progressif puisque la température mesurée passe environ à 26,4°C dans les 2 premiers mètres de la colonne d'eau, quelle que soit la station.

b) Salinité

En début de période d'études, les profils de salinité laissent apparaitre une légère dessalure héritée des précipitations atmosphériques relativement abondantes tombées entre le 06 et 20 mars. Celles-ci semblent encore affecter environ les deux premiers mètres de la tranche d'eau puisque la salinité augmente de 34,60 ‰ en surface à 35,10 ‰ à 3 mètres de profondeur, quelle que soit la station considérée (Figure 5).

Entre le 01 et le 04 avril, une accentuation de la dessalure est visible dans une couche d'eau plus importante et progresse, respectivement jusqu'à une profondeur de 6 puis 8 m.

A partir du 06 avril, une nouvelle dessalure semble s'amorcer dans les eaux de surface et se poursuit le 08 avril en marquant, en premier lieu, l'ensemble de la colonne d'eau de la station StA ; les 2 premiers mètres sous la surface étant particulièrement affectés. Par ailleurs, cette dessalure concerne également les 8 premiers mètres environ de la colonne d'eau de la station StB. L'importance de tranche d'eau marquée par la baisse de la salinité se fait également sentir à la station StC où les 4 premiers mètres sont particulièrement affectés et ce phénomène se poursuit en profondeur sur plus de 10 m.

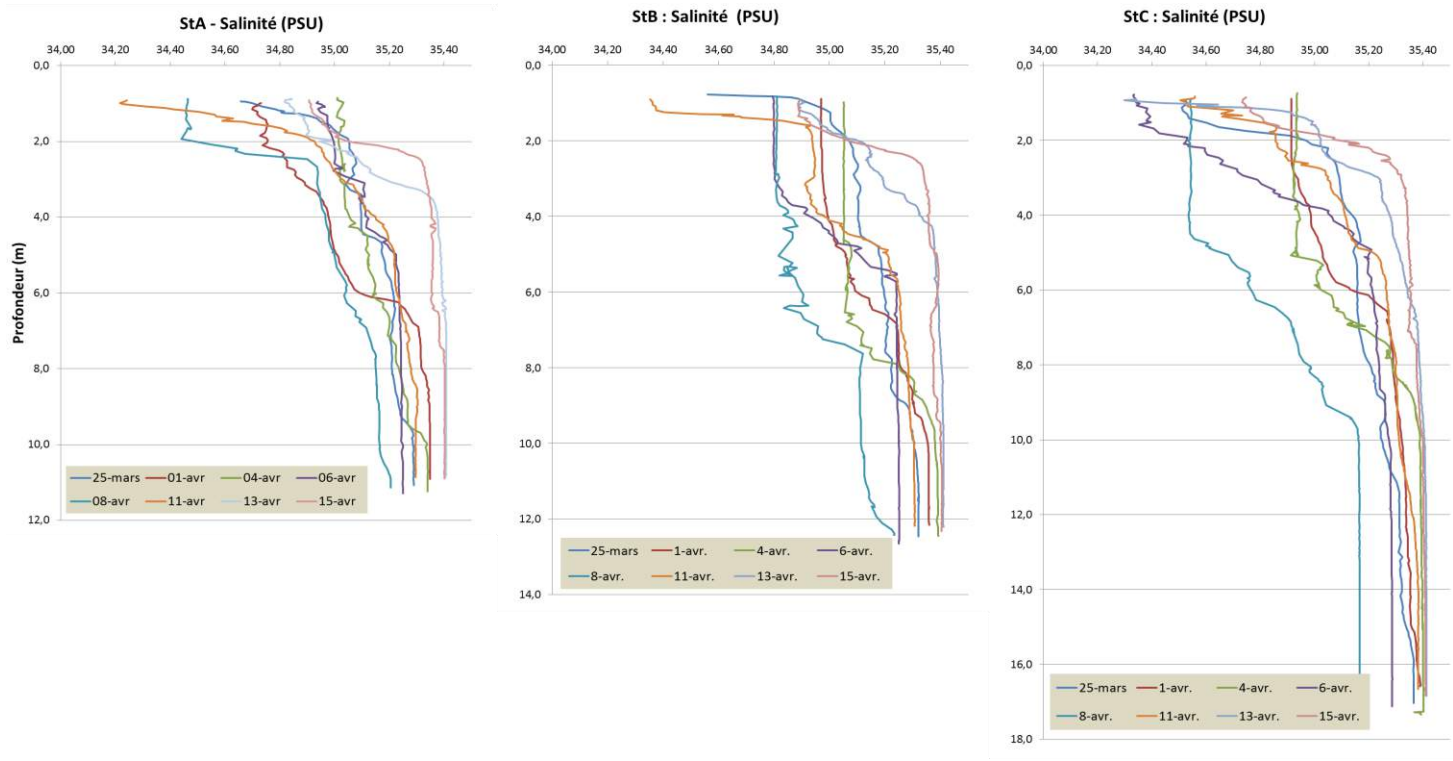


Figure 5 : Evolution de la salinité des eaux à la verticale des stations StA, StB et StC entre le 25 mars et le 15 avril 2011.

A partir du 11 avril, exception faite des eaux de surface de la station StB, la salinité tend à revenir à des valeurs normales progressivement. Quelle que soit la station, le 15 avril, si une légère dessalure est encore observable dans les 2 premiers mètres de la colonne d'eau (34,90 ‰) la salinité passe à une valeur normale (35,35 ‰) à 4 m de profondeur.

c) Turbidité

Les profils de turbidité du 25 mars montrent que la colonne d'eau est relativement homogène et très peu chargée en particules (Figure 6). En effet, les valeurs enregistrées sont les plus basses obtenues pour toute cette période d'études et montrent de ce fait que les eaux du lagon n'ont pas fait l'objet d'apports récents ou de phénomènes de remise en suspension ; pour toute la colonne d'eau la turbidité est de l'ordre 0,2 NTU, exception faite du dernier mètres au-dessus de l'interface « eau-sédiment » où l'on observe des valeurs 5 fois plus élevées en moyenne (environ 1 NTU).

Les 01 et 04 avril, les valeurs augmentent très sensiblement et un front de turbidité progresse vers le large. Les valeurs sont respectivement de l'ordre de 0,5 à 0,6 NTU en StA, 0,6 à 0,8 NTU en StB et StC. Cependant, si la turbidité est homogène près de l'embouchure (StA), au large (StC) un panache semble se dessiner dans les 8 premiers mètres sous la surface. La turbidité maximale est enregistrée le 8 avril pour les stations StA (0,7 NTU en surface et 1,1 NTU en dessous de 4 m de profondeur) et StB (0,8 NTU). En StC, la valeur maximale (1,4 NTU) est mesurée le 11 avril dans la colonne d'eau ainsi que le 13 avril dans un néphéloïde benthique d'environ 2 mètres d'épaisseur où l'on observe jusqu'à 1,6 NTU.

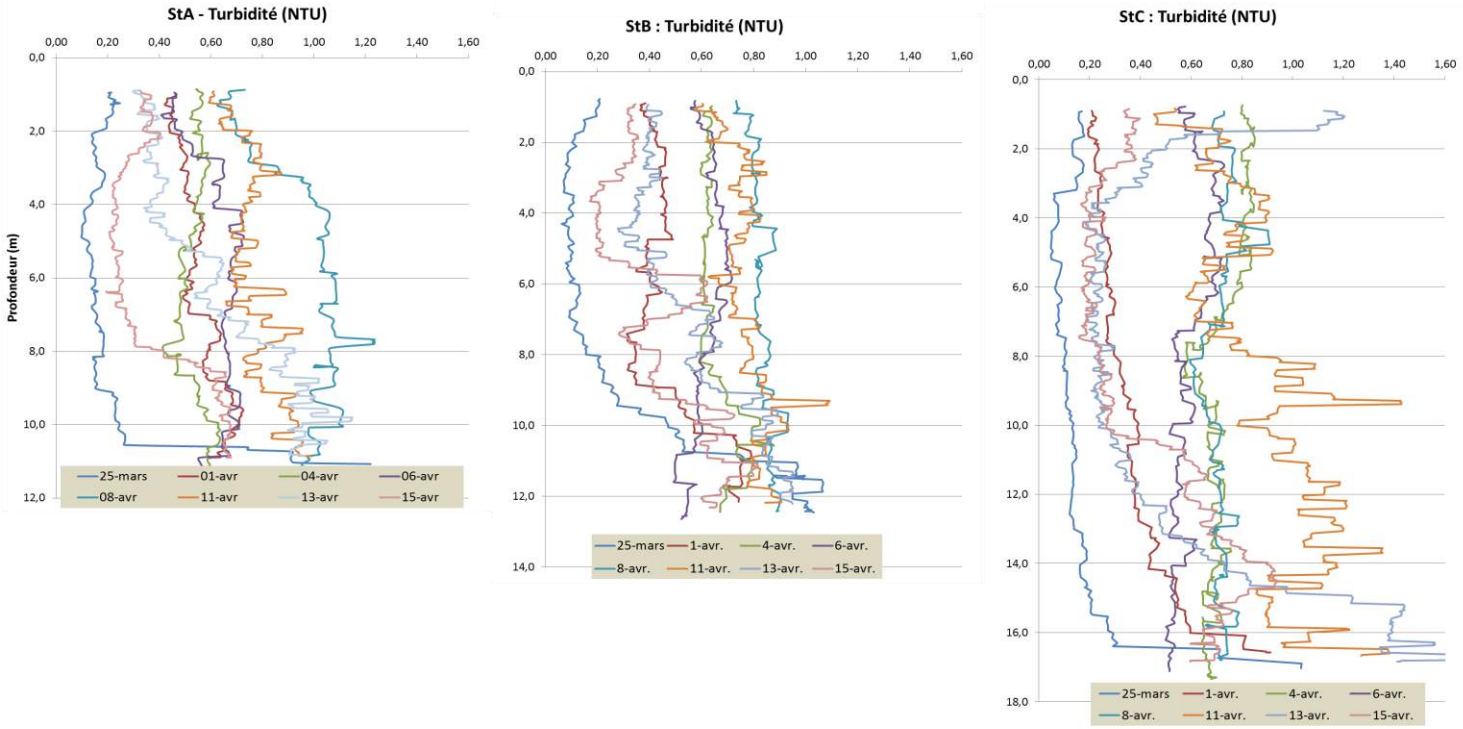


Figure 6 : Evolution de la turbidité des eaux à la verticale des stations StA, StB et StC entre le 25 mars et le 15 avril 2011.

Au niveau des 2 stations StA et StB, le 11 avril la turbidité dans la colonne d'eau demeure élevée (0,6-0,9 NTU). Au-delà de cette date, pour les stations StA et StB, la turbidité diminue globalement dans la colonne d'eau avec cependant des valeurs qui sont progressivement plus fortes avec la profondeur. A la station StC, deux couches turbides d'environ 2 mètres d'épaisseur, l'une de surface et l'autre benthique, persistent avec des valeurs élevées (1,2 NTU).

Au niveau des 3 stations, le 15 avril, la turbidité globale des eaux de surface et de mi-profondeur se rapproche des valeurs initialement mesurées le 25 mars, alors qu'au fond persistent des niveaux de turbidité notables : 0,6 NTU en StA et StB et jusqu'à 0,9 NTU en StC.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Le 25 mars, les eaux de surface montrent encore une légère dessalure, conséquence des épisodes pluvieux importants de début de mois, cependant, elles ne contiennent que très peu de matériel particulaire en suspension.

Les épisodes pluvieux du 1 avril (21 mm) et particulièrement celui du 4 avril (40 mm) ont refroidi notablement des eaux de surface puis toute la colonne d'eau à partir du 8 avril. Parallèlement à cette date, la turbidité est devenue maximale aux stations StA et StB, pour StC, les maximas ayant été mesurés quelques jours plus tard (11 avril).

A partir du 13 avril la température de l'eau de surface remonte ainsi que la salinité et la turbidité décroit.

3. Masses et flux de MES

Les masses collectées dans les pièges à sédiment séquentiels de la station StA sont regroupées dans les Annexe 3.

a) Station StA

Les masses de « *MES-totale* » collectées pendant la période d'études sont relativement faibles, contrairement aux attendus dans ce secteur de la Baie de Boulari, par ailleurs, elles montrent une grande variabilité (Figure 7).

En effet, les masses piégées montrent des valeurs très évolutives dans le temps. Elles se distribuent entre 0,05 g (23-24 mars) et 1,15 g (10-11 avril). Sur les 12 prélèvements, 6 dépassent nettement les 0,50 g de matière, dans les 6 autres on mesure, en général, moins de 0,40 g, exception faite du dernier godet (14-15 avril) où la quantité sédimentée est légèrement supérieure (0,43 g).

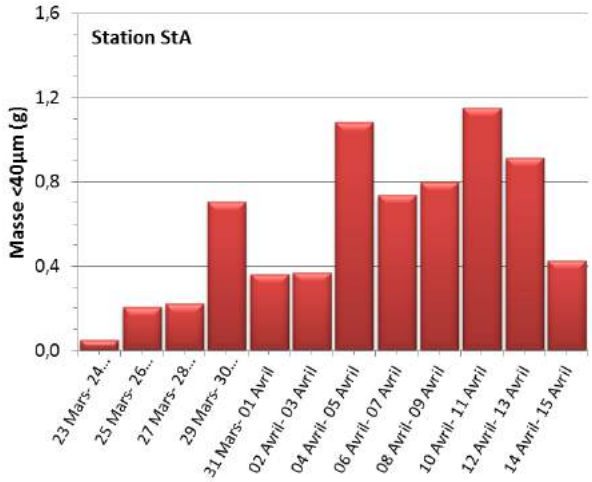


Figure 7 : Masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 23 mars au 16 avril 2011 à la station StA de la Baie de Boulari.

Les quantités les plus faibles (moins de 0,40 g) ont été obtenues pendant la première moitié de la période de collecte, c'est-à-dire entre le 23 et le 28 mars puis du 31 mars au 03 avril ; entre ces deux périodes, la quantité collectée a plus que doublé les 29-30 mars (0,71 g). Au-delà du 04 avril et jusqu'au 13, les masses piégées ont brusquement augmenté puisqu'elles dépassent quasiment systématiquement les 0,80 g.

b) Station StB

Comme pour la station StA, les masses de *« MES-totale »* sédimentées sont faibles, contrairement aux attendus dans ce secteur du lagon de Nouvelle-Calédonie ; elles restent du même ordre de grandeur qu'en StA. Par ailleurs, elles montrent aussi une grande variabilité (Figure 8).

En effet, bien que moins prononcé qu'à la station StA, les masses collectées montrent des valeurs très évolutives dans le temps. Elles se distribuent entre 0,05 g (23-24 mars) et 0,75 g (04-05 avril et 10-11 avril). Sur les 12 prélèvements, 5 dépassent nettement les 0,40 g, dans les 7 autres godets, seulement 3 atteignent des masses supérieures à 0,30 g.

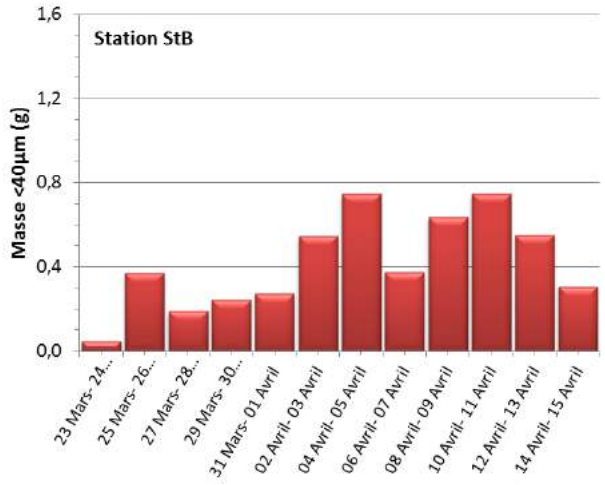


Figure 8 : Masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 23 mars au 16 avril 2011 à la station StB de la Baie de Boulari.

Comme pour la station StA, les quantités les plus faibles (moins de 0,40 g) ont été obtenues particulièrement pendant la première moitié de la période de collecte, c'est-à-dire entre le 23 et le 01 avril. Deux autres périodes (06-07 avril et 14-15 avril) montrent également des masses du même ordre de grandeur. Les valeurs les plus fortes sont enregistrées du 02 avril au 13 avril (exception faite de la période 06-07 avril).

c) Station StC

Malgré l'éloignement à l'embouchure, les valeurs demeurent du même ordre de grandeur qu'au niveau des 2 autres stations de la radiale plus proches de l'embouchure (Figure 9). Les masses de « *MES-totale* » sédimentées restent globalement faibles mais relativement conformes aux attendus dans ce secteur de la baie de Boulari encore soumis aux apports terrigènes. Toutefois, les quantités collectées montrent une très grande variabilité.

En effet, à la station StC, les masses collectées montrent des valeurs beaucoup plus évolutives dans le temps qu'au niveau des 2 autres stations qui composent la radiale. Les gammes de masses collectées se distribuent entre 0,04 g (23-24 mars) et 1,16 g (10-11 avril).

Comme pour les stations StA et StB, les quantités les plus faibles ont été obtenues pendant la première moitié de la période de collecte (23-04 avril) Toutefois, pour la station StC, la distribution est composée de deux tendances très nettement différenciées : la première entre le 13 mars et le 03 avril, la deuxième entre le 04 et 15 avril, périodes correspondant chacune à 6 prélèvements. Dans les 6 premiers la masse maximale déposée est de 0,22 g, seulement, alors que dans les 6 derniers, entre 0,55 et 1,16 g de MES ont été collectés ; cette augmentation s'étant produite de manière relativement brusque.

Il est intéressant de remarquer que les valeurs minimales correspondant à la première moitié de la période de collecte (23 mars-03 avril) sont bien plus faibles à la station StC qu'aux deux autres stations plus proches de l'embouchure de La Coulée.

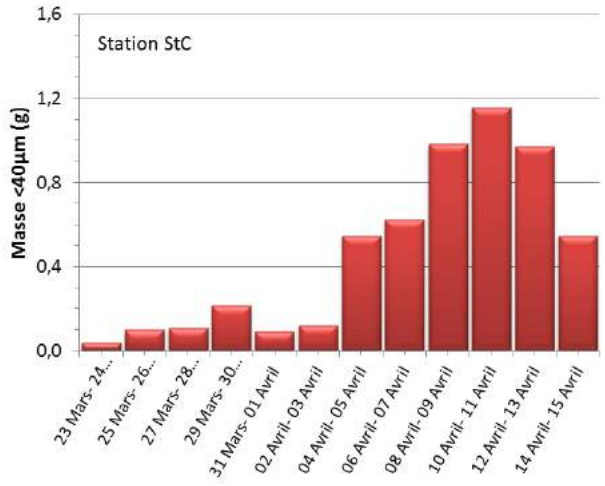


Figure 9 : Masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 23 mars au 16 avril 2011 à la station StC de la Baie de Boulari.

CE QU'IL RETENIR

Les masses de « MES-totale » sont du même ordre de grandeur pour les 3 sites et les quantités collectées sont relativement faibles, contrairement aux attendus pour un secteur supposé être influencé par les apports terrigènes d'un bassin minier abandonné.

Pour les 3 stations, les apports sont plus faibles pendant la première moitié de la période d'études. Cette différence est remarquable à la station StC, la plus éloignée de l'embouchure de La Coulée.

Globalement, les quantités maximales ont été collectées les 04-05 avril pour les stations StA et StB. A la Station StC, le flux maximal a été enregistré les 10-11 avril ; une quantité non négligeable ayant été aussi collectée en StA.

Le seul épisode pluvieux significatif a été enregistré le 04 avril (40 mm).

4. Concentration en métaux, calcium et silicium

Les éléments métalliques analysés dans les séries temporelles des MES, ont permis de mettre en évidence l'évolution des influences terrigènes (Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn ainsi que Al et Si) et marines (Ca).

Les concentrations en métaux totaux, calcium et silicium dans les MES des 3 pièges à sédiment séquentiels sont regroupées dans l'Annexe 4.

a) Station StA

Pour un même élément, les concentrations mesurées dans les 12 prélèvements montrent un écart maximum de l'ordre de 21 % pour Fe) à 74 % pour Zn (Tableau 6) ; le calcium montrant 69 % d'écart entre les valeurs extrêmes. Globalement, l'amplitude des variations temporelles est donc élevée mais celles-ci évoluent de manière progressive entre le début et la fin de la période d'études (Figure 13).

En effet, d'un point de vue temporel, les concentrations des métaux du cortège latéritique (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) ont quasiment toutes enregistré leurs valeurs maximales pour la période du 31 mars au 01 avril ; de part et d'autre de ce pic de concentration, les valeurs diminuent progressivement ; l'évolution de Ca suivant un schéma contraire de celui des métaux et parfaitement inverse avec Si et Al. Le zinc (Zn) montre des variations temporelles peu définies.

Hormis les cations majeurs (Al, Ca, Fe, et Si), les concentrations les plus fortes correspondent à Ni (3738 ±643 mg/kg) et Cr (3590 ±317 mg/kg), les plus faibles à Zn (152 ±78 mg/kg) et Co (287 ±40 mg/kg).

La matrice de corrélation met en évidence une grande **similarité** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques inter-éléments des couples Co/Fe et Al/Si, ainsi que des **dissimilarités** (ou anti-corrélation) significatives pour Ca/Al et Ca/Si (Tableau 7) ; l'évolution des concentrations relatives Fe/Ni, Fe/Cr ou Co/Mn et Co/Ni, bien que de moindre intensité, montre également un degré de significativité notable (R >0,90).

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca (g/kg)	33	107	79	26
Fe (g/kg)	147	186	166	14
Co (mg/kg)	228	352	287	40
Cr (mg/kg)	3080	4180	3590	317
Mn (mg/kg)	1393	3147	2172	516
Ni (mg/kg)	2675	4502	3738	643
Al (g/kg)	35	56	42	7
Si (g/kg)	119	181	141	19
Zn (mg/kg)	101	390	152	78

Tableau 6 : Concentrations moyennes, écart-types et valeurs extrêmes des concentrations en métaux, calcium et silicium dans les MES collectées entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Baie de Boulari, Station StA ; n=12).

Tableau 7 : Matrice inter-éléments de similarité au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 7 métaux, du calcium et du silicium dans les MES collectées en Baie de Boulari, entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Station StA ; n=12).

	Ca	Fe	Co	Cr	Mn	Ni	Al	Si	Zn
Ca	**1**								
Fe	-0,659	**1**							
Co	-0,761	**0,961**	**1**						
Cr	-0,278	0,888	0,819	**1**					
Mn	-0,742	0,798	0,917	0,668	**1**				
Ni	-0,696	0,932	0,902	0,779	0,787	**1**			
Al	**-0,990**	0,675	0,758	0,290	0,709	0,693	**1**		
Si	**-0,958**	0,633	0,706	0,253	0,645	0,616	**0,980**	**1**	
Zn	-0,377	-0,215	-0,033	-0,450	0,126	-0,007	0,300	0,231	**1**

b) Station StB

Comme pour la station StA, les concentrations mesurées dans les 12 prélèvements, montrent des écarts de 34 % (Si) à 75 % (Ca) ; les variations étant ici plus importantes qu'à la station StA (Tableau 6 et Tableau 8). Globalement, d'une part, l'amplitude des variations temporelles est élevée à la station StB et d'autre part, les concentrations diminuent avec le temps, entre le début et la fin de la période d'études (Figure 13).

En effet, les concentrations des métaux latéritiques (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) ont enregistré leurs valeurs maximales en début de période d'études, entre le 23 mars et le 01 avril, selon l'élément ; au-delà de cette date, les concentrations diminuent progressivement mais de manière discontinue. L'évolution de Ca suit un schéma contraire de celui des métaux et parfaitement inverse avec Si et Al. Le zinc ne montre pas de variations temporelles.

En termes de concentrations, hormis les cations majeurs Al, Ca, Fe, et Si, les concentrations les plus fortes correspondent à Cr (3438 ±698 mg/kg) et Ni (3398 ±973 mg/kg), les plus faibles à Zn (194 ±58mg/kg) et Co (260 ±39mg/kg).

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca (g/kg)	32	127	94	33
Fe (g/kg)	127	200	158	22
Co (mg/kg)	210	323	260	39
Cr (mg/kg)	2658	5466	3438	698
Mn (mg/kg)	1214	2926	1935	558
Ni (mg/kg)	2015	5370	3398	973
Al (g/kg)	32	53	41	8
Si (g/kg)	107	163	136	20
Zn (mg/kg)	123	327	194	58

Tableau 8 : Concentrations moyennes, écart-types et valeurs extrêmes des concentrations en métaux, calcium et silicium dans les MES collectées entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Baie de Boulari, Station StB ; n=12).

La matrice de corrélation met en évidence une grande **similarité** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques de Al/Si uniquement (R = 0,988) et montre également des **dissimilarités** (ou anti-corrélation) significatives pour Ca/Al et Ca/Si (Tableau 9). Toutefois, les concentrations de Al, Fe, Ni et Si semblent bien liées (R>0,90) et évoluer selon des tendances communes. En même temps, il est mis en évidence une distribution dont les tendances sont inverses entre Ca et Fe (R=-0,922).

Dans le cas de la station StB, le nombre de similarités au seuil de 0,95 est inférieur (6) à celui de StA (7). Bien que peu significative, cette observation peut suggérer que la station StB est localisée dans une zone de brassage des apports terrigènes issus de La Coulée avec les apports marins ; les concentrations moyennes en métaux sont plus faibles en StB qu'en StA, alors que celles du calcium augmentent (Tableau 7 et Tableau 9)

Tableau 9 : Matrice inter-éléments de similarité au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 7 métaux, du calcium et du silicium dans les MES collectées en Baie de Boulari, entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Station StB ; n=12).

	Ca	Fe	Co	Cr	Mn	Ni	Al	Si	Zn
Ca	**1**								
Fe	-0,922	**1**							
Co	-0,788	0,876	**1**						
Cr	-0,709	0,825	0,493	**1**					
Mn	-0,395	0,511	0,836	0,095	**1**				
Ni	-0,840	0,947	0,776	0,848	0,391	**1**			
Al	**-0,984**	0,947	0,873	0,675	0,514	0,871	**1**		
Si	**-0,957**	0,922	0,877	0,631	0,519	0,858	**0,988**	**1**	
Zn	-0,104	-0,067	-0,140	0,073	-0,100	-0,019	0,006	-0,055	**1**

c) Station StC

A cette station StC, les éléments métalliques, le calcium et le silicium permettent de manière plus nette de mettre en évidence les influences terrigènes et marines et de les différencier.

Les concentrations mesurées dans les 12 prélèvements, montrent un écart maximum de l'ordre de 28 % (Si) à 89 % (Zn ; Tableau 10). Hormis Zn dont la concentration ne présente pas dévolution particulière, les écarts, pour la grande majorité des éléments (7), sont assez proches (28-42%). Globalement, si l'amplitude des variations temporelles est encore élevée à la station StC, les concentrations évoluent de manière très progressive et continuent entre le début, où l'on enregistre les concentrations maximales, et la fin de la période d'études où l'on mesure les minimales, contrairement aux deux séries précédentes (StA et StB ; Figure 13).

L'évolution du calcium suit un schéma contraire de celui des métaux et parfaitement inverse avec Si et Al. Le zinc est le seul élément à ne présenter, encore une fois, aucune distribution ordonnée.

Hormis les cations majeurs Al, Ca, Fe, et Si, les concentrations les plus fortes correspondent à Ni (3155 ±604 mg/kg) et Cr (2911 ±514 mg/kg), les plus faibles à Zn (98 ±94 mg/kg) et Co (225 ±46 mg/kg).

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca (g/kg)	51	142	103	35
Fe (g/kg)	124	204	145	27
Co (mg/kg)	189	324	225	46
Cr (mg/kg)	2482	4072	2911	514
Mn (mg/kg)	1568	2613	1966	352
Ni (mg/kg)	2576	4372	3155	604
Al (g/kg)	34	52	41	7
Si (g/kg)	119	167	138	17
Zn (mg/kg)	42	395	94	98

Tableau 10 : Concentrations moyennes, écart-types et valeurs extrêmes des concentrations en métaux, calcium et silicium dans les MES collectées entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Baie de Boulari, Station StC ; n=12).

La matrice de corrélation met en évidence, d'une part, une très grande **similarité** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques de Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Si et d'autre part, des **dissimilarités** (ou anti-corrélation) significatives pour Ca/Al (R=-0,987) et Ca/Si (R=-0,976). On note également des tendances très fortes (R>0,90) pour la quasi-totalité des éléments (Al, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Si ; Tableau 11). En même temps, il est également mis en évidence des distributions dont les tendances sont inverses entre Ca et Co, Mn, voire Fe et Ni (R<-0,90).

Tableau 11 : Matrice inter-éléments de similarité au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 7 métaux, du calcium et du silicium dans les MES collectées en Baie de Boulari, entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Station StC ; n=12).

	Ca	Fe	Co	Cr	Mn	Ni	Al	Si	Zn
Ca	**1**								
Fe	-0,895	**1**							
Co	-0,917	**0,993**	**1**						
Cr	-0,789	**0,976**	**0,955**	**1**					
Mn	-0,939	0,872	0,914	0,764	**1**				
Ni	-0,898	**0,979**	**0,963**	0,945	0,845	**1**			
Al	**-0,987**	0,919	0,947	0,819	**0,966**	0,900	**1**		
Si	**-0,976**	0,892	0,927	0,782	**0,972**	0,864	**0,996**	**1**	
Zn	-0,480	0,724	0,703	0,753	0,572	0,679	0,561	0,561	**1**

Dans le cas de la station StC, le nombre de similarités au seuil de 0,95 est amplement supérieur (10) à celui des deux autres stations StA (7) et StB (6). Cette observation suggère que la station StC est localisée dans une zone de transport après dilution des apports terrigènes issus de La Coulée avec les apports marins ; les concentrations moyennes en métaux sont plus faibles en StC qu'en StB ou StA, alors que celles du calcium augmentent (Tableau 6, Tableau 8 et Tableau 10)

CE QU'IL FAUT RETENIR

Les fortes concentrations en métaux et en silicium constituent autant de signatures géochimiques utilisables pour le traçage des phénomènes de transport des apports en particules issus du lessivage des latérites ; le calcium étant le traceur des influences marines dans le contexte néo-calédonien.

Pour une station donnée, toutes les concentrations en métaux diminuent avec le temps, de manière plus ou moins constante, le calcium évoluant en sens inverse. Par ailleurs, ces évolutions montrent des fortes variations aux deux stations StA et StB proches de l'embouchure, en StC celles-ci étant ténues.

Les concentrations en métaux et Si décroissent également avec la distance à l'embouchure, inversement, le calcium augmentant et traduit l'influence grandissante des apports marins.

La station StA est directement sujette aux variations du terme source (La Coulée), la station StB semble être localisée dans une zone de brassage des apports terrigènes et marins tandis que StC, station plus au large, reflète les effets de la dilution et de la courantologie générale.

5. Evolution des influences terrigènes/marines

a) Station StA

La normalisation des concentrations du calcium par le fer (Ca/Fe) traduit très fidèlement les influences que les deux éléments représentent : le pôle marin (Ca) et terrigène (Fe), (Figure 10) ; les valeurs minimales et maximales du ratio sont respectivement de 0,18 (23-24 mars) et 0,73 (08-09 avril) ; ces valeurs démontrent la prépondérance très marquée des populations de particules terrigènes très riches en fer issues du bassin de La Coulée. A titre de comparaison, le ratio Ca/Fe est compris entre 2 et 3 pour la Baie Kwé dont le bassin versant est actuellement en cours d'exploitation et les niveaux de concentration en fer y sont de 30 à 40% inférieurs.

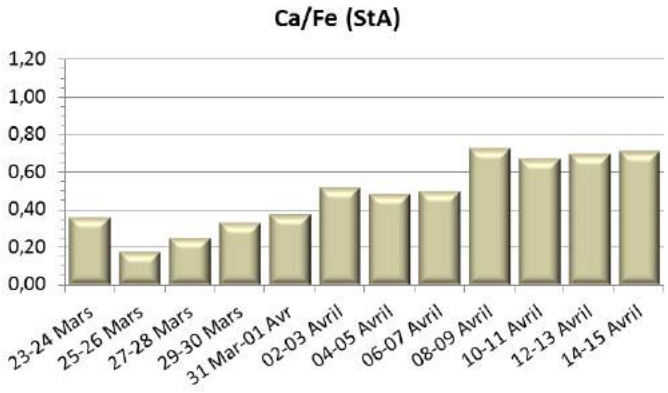


Figure 10 : Normalisation des concentrations en calcium par le fer pour les MES collectées en Baie de Boulari (StA) entre le 23 mars et le 15 avril 2011.

En termes de variations temporelles, l'influence marine qui est minimale en début de période (25-26 mars) augmente progressivement pour atteindre un premier palier (02-03 avril) puis un deuxième (08-09 avril) qui se prolonge jusqu'à la fin de la période de collecte de MES.

La valeur maximale du ratio correspond avec un régime globalement de E-SE modéré (< 9 m/s) le 08 avril à faible (< 6 m/s) à partir du 9 avril. La valeur minimale coïncide avec un régime de brises de mer tournant alternativement des secteurs NW à SE (< 4 m/s) installé entre le 23 et le 28 mars. Par ailleurs, les précipitations atmosphériques du 01 et 04 avril, ne semblent pas avoir d'impact sur les ratios Ca/Fe, paradoxalement.

b) Station StB

Dans le cadre de la station StB, la normalisation des concentrations du calcium par le fer (Ca/Fe) renseigne aussi sur les évolutions relatives des pôles marin (Ca) et terrigène (Fe) constatées en StA (Figure 11). En effet, deux épisodes importants sont clairement déterminés avec un début de période entre le 23 mars et le 01 avril, où les apports terrigènes sont très présents ; les valeurs du ratio ne dépassant pas les 0,41. Durant la deuxième période (02-15 avril), la valeur du ratio augmente brusquement à 0,98 puis se maintient entre 0,68 et 0,93. Respectivement, les valeurs extrêmes ont été de 0,16 (23-24 mars) et de 0,98 (02-03 avril).

Ces ratios sont du même ordre de grandeur que ceux exprimés à la Station StA et les domaines d'influence prépondérants en apports terrigène et/ou marin sont identiques dans le temps. A noter que les apports en populations de particules terrigènes issues du bassin de La Coulée sont particulièrement riches en fer et ces valeurs sont en parfait accord avec les résultats obtenus pour des études antérieures dans le même secteur (Fernandez et al, soumis).

La valeur maximale (0,98) correspondant avec un régime globalement de E-SE faible à modéré mais bien établi (< 6 m/s à partir du 02 avril), la valeur minimale coïncidant avec le régime de brises (< 4 m/s) de secteurs NW à SE. Comme pour la station StA, les précipitations atmosphériques du 01 et 04 avril, ne semblent pas avoir influencé la composition en éléments terrigènes.

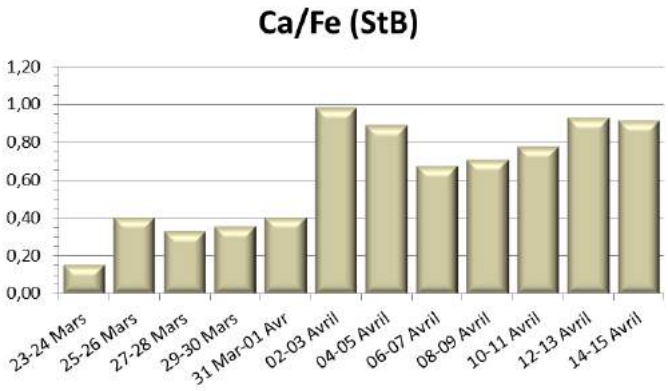


Figure 11 : Normalisation des concentrations en calcium par le fer pour les MES collectées en Baie de Boulari (StB) entre le 23 mars et le 15 avril 2011.

c) Station StC

Pour la station la plus éloignée de l'embouchure de La Coulée (StC), la normalisation des concentrations du calcium par le fer (Ca/Fe) montre une évolution temporelle continue des influences marine (Ca) et terrigène (Fe), contrastant ainsi avec les deux autres stations de mesure (Figure 12). En effet, les valeurs les plus faibles qui sont enregistrées en tout début de période (0,27) entre le 23 mars et le 26 mars progressent régulièrement pour atteindre 1,14 à partir du 12 avril. Bien que de manière très ténue, les ratios minimum et maximum, montrent que cette station est moins sujette aux influences terrigènes ; la composition des particules semblant résulter de l'ensemble de phénomènes hydro-climatiques pondérés.

Toutefois, si cette station semble plus influencée par les apports marins, les particules terrigènes sont fortement majoritaires, notamment en début de période ; les épisodes pluvieux ne semblent pas contribuer de manière précise et influente à cette prépondérance, pour la période d'études en tout cas.

Si les valeurs maximales et minimales du ratio Ca/Fe correspondent avec un régime de brises de mer (< 4 m/s) de secteurs NW à SE, le contexte de la mise en place de ces régimes météorologiques diffère. En effet, dans le premier cas (23-26 mars), il s'agit de la fin d'une longue période de brises côtières ayant probablement permis seulement aux particules les plus fines (argiles terrigènes riches en métaux) de se maintenir en suspension. Dans les deuxième cas (12-15 avril), la période de calme atmosphérique fait suite à un régime de vents soutenus ayant vraisemblablement remis en suspension des sédiments carbonatés, plus pauvres en métaux.

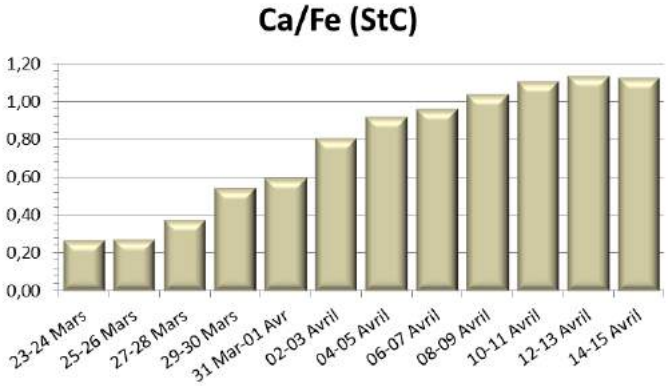


Figure 12 : Normalisation des concentrations en calcium par le fer pour les MES collectées en Baie de Boulari (StC) entre le 23 mars et le 15 avril 2011.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Pour les 3 stations de la campagne 2011, les valeurs du ratio Ca/Fe sont très faibles (< 1,20) démontrant de ce fait la prépondérance des influences terrigènes dans la Baie de Boulari.

Les valeurs minimales du ratio sont observées au début de la période de mouillage, les maximales en toute fin, exception faite de StB où le ratio maximal est atteint au terme de 12 jours de collecte (02-03 avril) après un épisode pluvieux peu significatif (20 mm). A cette même station, le cumul significatif de 40 mm de pluies (04-05 avril) a été perçu, bien que faiblement. Sur les deux autres stations, cet événement pluvieux n'a pas conduit à une diminution du ratio Ca/Fe.

La station StA est directement sensible à la réponse du creek, la station StB étant probablement sujette à des phénomènes de brassage des eaux dont les influences sont terrigènes et marines. Enfin la station StC, montre une intégration de tous les phénomènes qui tendent vers une augmentation progressive mais forte de l'influence marine entre le début et la fin de la période de mouillage.

6. Interprétation globale

Rappel : *Les informations extraites grâce aux différentes analyses permettent de distinguer et de décrire les phénomènes qui génèrent les flux de particules décelés en mer. En effet, il apparait très clairement que la quantité et la nature des MES varient dans le temps selon des conjonctions de mécanismes plus ou moins bien exprimés ; le moteur initial des flux sédimentaires entrant dans le lagon restant l'action des précipitations atmosphériques sur les sols latéritiques des bassins versants. Toutefois, si les cours d'eau qui véhiculent les MES peuvent être considérés comme le terme source principal, d'autres phénomènes sont générateurs de néphéloïdes. En effet, les particules introduites dans le lagon sédimentent au grès des courants et des conditions météorologiques dans les zones de plus faible énergie où en fonction de leur masse et densité, elles vont se déposer. Ces zones de « première sédimentation » peuvent ensuite faire l'objet de remaniements et subir une remise en suspension d'une fraction des particules pour les transporter vers une zone de « deuxième sédimentation ». Autrement dit, le flux mesuré en un endroit donné peut être l'expression des apports directs issus du terme source, celle d'une remise en suspension ou la combinaison des deux.*

Dans le cas de la radiale de la Baie de Boulari (stations StA, StB et StC), les résultats d'analyses de la **campagne de 2011** fournissent des réponses globalement similaires, cependant, la localisation de chacune des stations offre la possibilité de distinguer des comportements différents en matière de flux (Figure 13).

Ainsi, la station StA, proche de l'embouchure, permet de suivre l'évolution de la charge particulaire véhiculée par le creek qui dépend du taux de précipitations. Toutefois, cette corrélation n'est pas systématique, des valeurs de flux parmi les plus importantes étant mesurées en dehors de tout épisode pluvieux. Dans ce cas, c'est une conjonction de conditions météorologiques particulières qui se succèdent dans le temps qui génère, dans une première phase, une remise en suspension des particules, puis un transport de celles-ci ; les lieux de resuspension et de sédimentation pouvant être relativement éloignés l'un de l'autre.

Les analyses réalisées sur les MES collectées à la station la plus éloignée de l'embouchure (StC) démontrent parfaitement la coexistence de ces phénomènes et mécanismes. En effet, l'apport en particules consécutif aux pluies est visible mais n'est pas prépondérant en StC, comparativement à la sédimentation des particules dont l'origine résulte d'une remise en suspension dans les fonds de baies et d'un transport vers le large. A contrario, lorsque les conditions météorologiques ne sont pas réunies (vitesse et/ou la direction du vent), la charge particulaire transportée devient très faible, voire négligeable.

Dans le système de la Baie de Boulari, cette faible charge solide est composée de particules de très faible diamètre mais dont la concentration massique en métaux est élevée, phénomène conforme aux observations réalisées par bon nombre de travaux antérieurs (e.g : Mayer & Fink, 1979 ; Ackermann, 1980 ; Deely & Fergusson, 1994 ; He & Walling, 1996). Par ailleurs et de manière surprenante, dans la « zone atelier », l'influence marine (estimée par l'expression de la concentration en calcium) augmente avec la quantité de MES collectée, celle-ci passant de 55 à 106 mg/kg dans la station la plus « marine » (StC), contre environ 310 mg/kg habituellement mesuré dans le lagon. Par conséquent, cette dernière observation, contraire aux attendus, suggère que le calcium mesuré dans les MES provient majoritairement des vases carbonatées antérieures et remises en suspension sous l'action mécanique du vent. L'augmentation en calcium étant accompagnée d'une diminution des concentrations en éléments métalliques, atteste donc d'un mélange des particules d'origine latéritiques (pôle terrigène) et bioclastiques (pôle marin). Ce mécanisme peuut trouver une hypothèse dans la diminution de l'activité biologique au niveau de la baie. A titre d'exemple la concentration en calcium dans les MES collectées dans la baie de Boulari oscille de 72 à 156 mg/kg alors que la moyenne dans le lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie est voisine de 310 g/kg.

Hormis les informations permettant de retracer l'origine des MES collectées, l'étude des 3 stations conduit à conclure que la localisation est déterminante pour cibler le type de suivi, soit à l'échelle du terme source (proche embouchure de La Coulée ; StA), soit à l'échelle de la baie (StC) avec une intégration de la circulation hydrodynamique générale ; la station intermédiaire StB étant probablement, dans les conditions hydro-climatiques de l'étude de 2011, une aire de mélange des masses d'eaux.

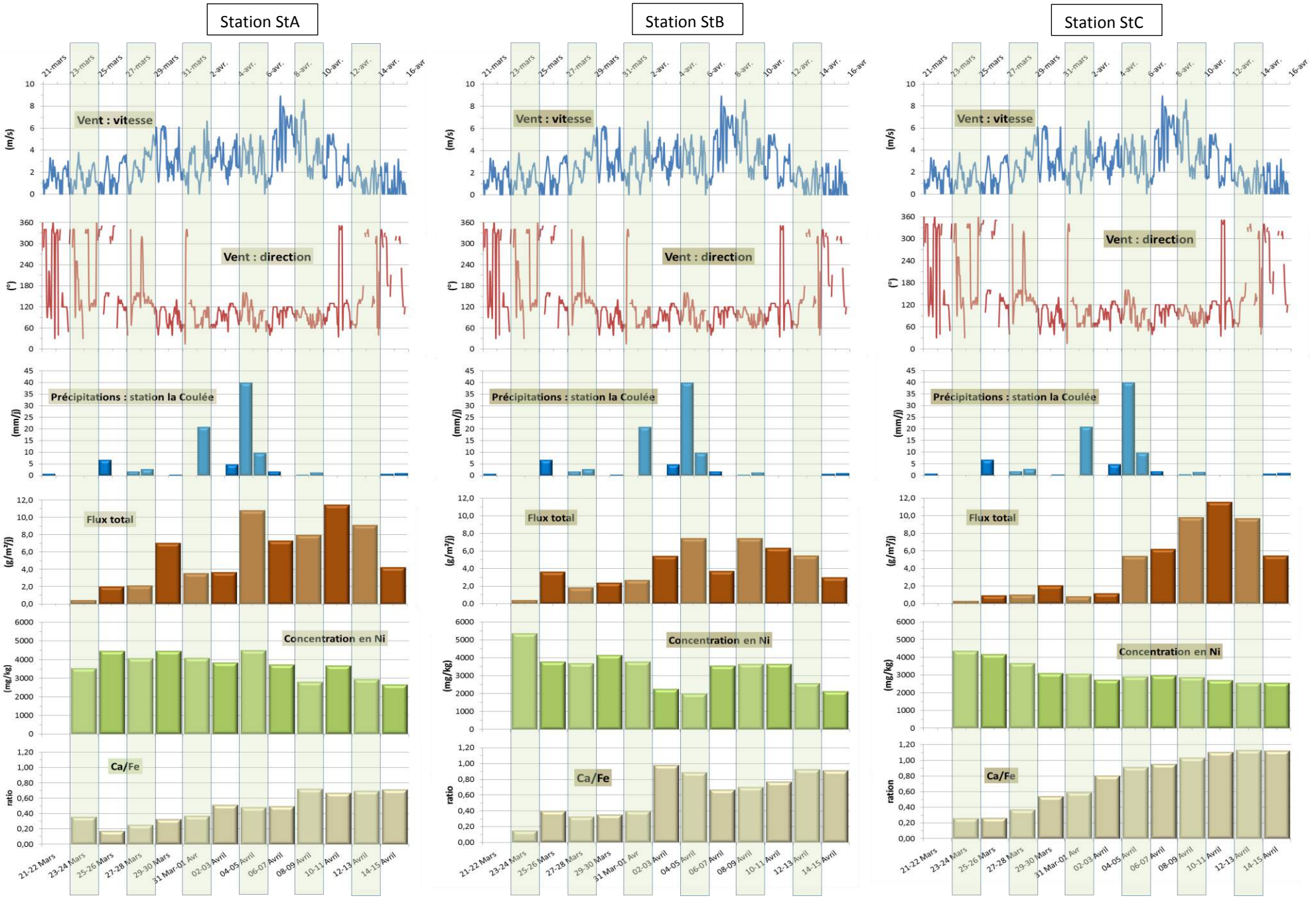


Figure 13 : Synthèse des données fournies par les MES collectées à l'issue du mouillage des 3 pièges à sédiment aux stations StA, StB et StC en Baie du Boulari du 21 mars au 15 avril 2011.

B. CAMPAGNE M2 (05-28 AVRIL 2012)

Cette deuxième campagne de collecte avait pour objectif d'examiner les réponses enregistrées par les pièges à particules dans le cadre de nouvelles conditions hydro-climatiques. Il s'agissait notamment de pouvoir confirmer ou infirmer les interprétations émises à partir des informations et résultats fournis grâce au panel d'analyses réalisées sur les échantillons de la campagne de 2011. Dans cet objectif, la prise en compte de nouveaux paramètres a été intégrée pour apporter les précisions nécessaires ; le but final étant de tester le plus exhaustivement possible les capacités d'interprétation des séries temporelles fournies par l'emploi de pièges à particules de type séquentiel.

1. Paramètres météorologiques

Les valeurs des paramètres météorologiques sont regroupées en Annexe 2.

Rappel : *Les paramètres météorologiques, comme la vitesse (FF) et la direction (DD) du vent moyen horaires, ont été fournis par la station météorologique Météo-France de Magenta. Les taux de précipitations journaliers (RR) ont été enregistrés par la station météorologique de Météo-France de La Coulée bien plus représentative des quantités tombées sur le bassin versant du creek.*

a) Précipitations atmosphériques (station « La Coulée »)

La période de mouillage a été marquée par un cumul de précipitations d'intensité moyenne pour une fin de saison chaude (131,9 mm pour le mois d'avril). Les précipitations ont marqué tout le mois d'avril, toutefois, deux épisodes de 3 jours de cumul semi-continus (10-12 avril et du 15-17 avril) ont permis d'enregistrer 34 mm et 51,5 mm, respectivement. Le taux journalier le plus important a été mesuré le 17 avril avec seulement 21,9 mm. Les 46,4 mm de pluies restant ont été réparties à l'occasion d'averses éparses.

b) Direction du vent (station « Magenta »)

Pendant la période de mouillage (05-28 avril), deux régimes météorologiques se sont globalement succédés. En effet, les trois régimes d'E-SE (alizés) ont été entrecoupés, principalement, par deux épisodes de secteur N de durées quasiment égales. Les régimes de secteurs N se sont installés entre le 13 et le 18 avril (5 jours) avant de disparaitre et revenir entre le 21 et 27 avril (6 jours), mais cette fois-ci de manière moins stable.

Les vents générés par le courant d'alizés sont orientés E-SE le jour, tournant à l'E la nuit. Cette configuration météorologique a concerné les 8 premiers jours de l'étude (05-13 avril) puis deux courts épisodes 19-21 avril et 27-28 avril.

c) Vitesse du vent (station « Magenta »)

Bien que relativement faibles, les vitesses de vents couvrent la gamme des valeurs habituellement observées en saison chaude. En effet, durant les épisodes d'alizés, la vitesse des vents diurne a été mesurée à 5 m/s entre le 01 et le 04 avril, puis s'est notablement renforcée à plus de 8 m/s jusqu'au 08 avril. Progressivement, la vitesse a ensuite diminué jusqu'au 12 avril, date à laquelle un régime de brises de moins de 2 m/s s'est installé. Ce courant de faible intensité a perduré jusqu'au 17 avril où une brusque accélération des vents due à la remise en place d'un régime d'alizés a conduit à mesurer des vitesses de 6 à 8 m /s jusqu'au 22 avril. De nouveau, des régimes de brises inférieures à 4 m/s se sont alors installés, s'accélérant progressivement jusqu'à 7 m/s environ pendant le dernier épisode de secteur E-SE. La fin de la période d'études coïncide avec un retour des régimes de brises de faible intensité (2 m/s).

CE QU'IL FAUT RETENIR

Un régime d'alizés modérés d'E-SE, bien installé dès le 01 avril et qui s'est prolongé jusqu'au 13 avril, a généré des vents faibles (<5 m/s) entrecoupés de vents soutenus (<9 m/s) entre le 07 et le 08 avril (2 jours). Le 09 avril a été ponctué par le début du premier épisode pluvieux significatif de 3 jours.

A partir du 13 avril, les vents ont ensuite rapidement effectué une rotation au secteur N avec des vitesses en nette diminution (<2 m/s), phénomène qui a été accompagné du deuxième épisode pluvieux du 15-17 avril.

Des vents soutenus (8 m/s), orientés d'abord au secteur W (17 avril), ont rapidement viré au secteur E-SE en mollissant sensiblement. A partir du 22 avril, un régime instable a pris place et a conduit à une alternance de vents de secteurs N, SE et W. La vitesse des vents est progressivement passée de faible à modérée (<6 m/s) en fin de période d'études avec le retour des alizés.

2. Structuration des masses d'eau

a) Température

Entre le 06 et le 26 avril, c'est-à-dire pendant la durée de toute la campagne, la colonne d'eau perd quasiment 3 degrés (Figure 14). En effet, à 2 mètres de profondeur de 27,4°C, la température décroit à 25,1°C et au fond, elle passe de 27,2 à 24,8°C à la station StA. Pour les stations StB et StC, ces évolutions sont quasi identiques. La baisse de température est constatée dès le 10 avril où l'ensemble de la colonne d'eau perd jusqu'à environ 0,6°C, quelle que soit la station. Deux jours plus tard, un nouveau refroidissement des masses d'eau se produit et concerne les 4 premiers mètres pour StA, les 9 et 11 premiers mètres, respectivement pour StB et StC.

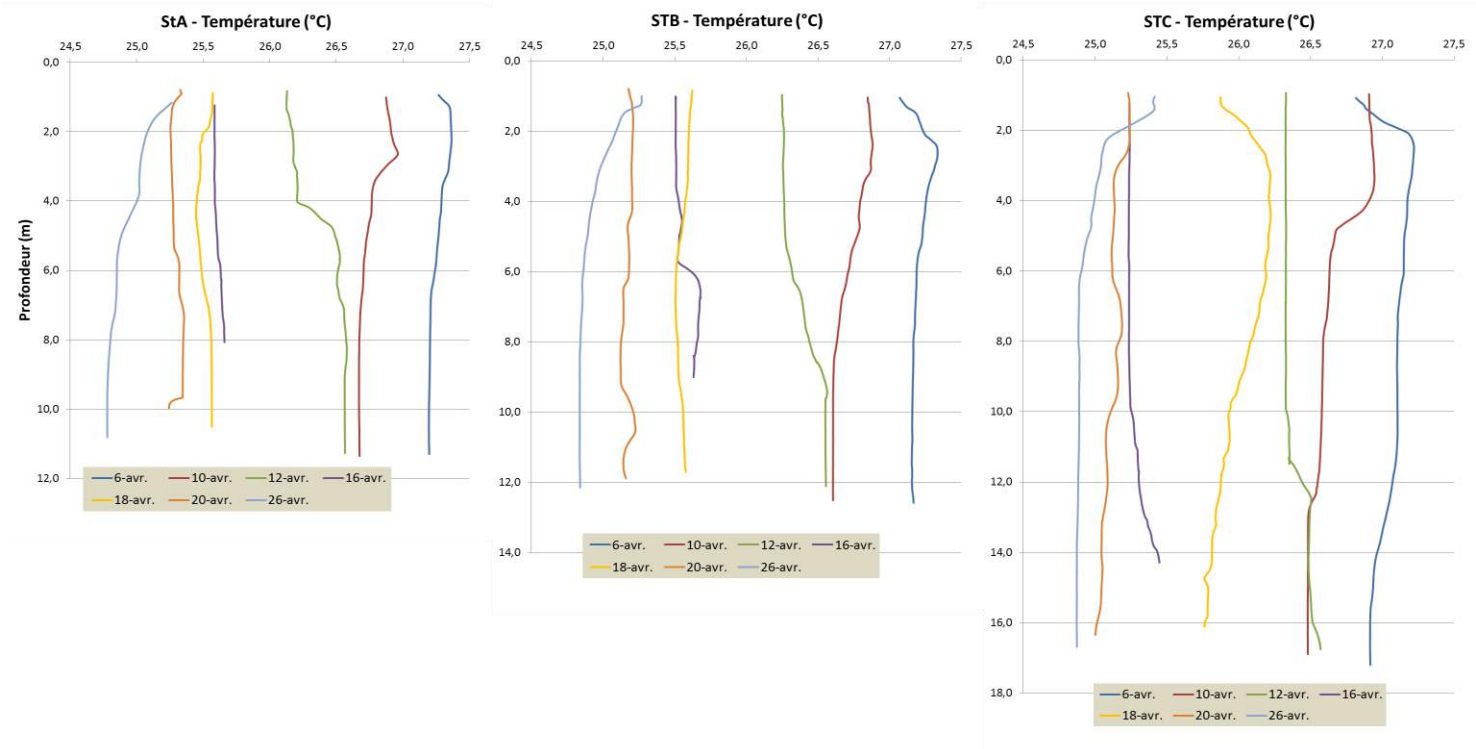


Figure 14 : Evolution de la température des eaux à la verticale des stations StA, StB et StC entre le 05 et 28 avril 2012.

Progressivement, le refroidissement se poursuit, atteint l'ensemble de la colonne d'eau et, en fin de période d'études, seuls les 2 premiers mètres sous la surface montrent un léger réchauffement au niveau des 3 stations simultanément.

b) Salinité

Globalement, au cours de cette campagne, la salinité évolue peu. En effet, seules de faibles dessalures (0,5‰) affectant, respectivement, les 4 et 6 premiers mètres des stations StA et StB sont perceptibles (Figure 15). Cependant, une exception est observée le 18 avril où, pour ces deux mêmes stations, la dessalure est importante (environ 2 ‰ et de 1,4 ‰, respectivement en StA et StB) et concerne les 2 et 6 premiers mètres de la colonne d'eau.

A la station du large (StC), la dessalure des eaux affecte l'ensemble de la colonne d'eau de manière relativement homogène et les enregistrements ne montrent pas de stratifications.

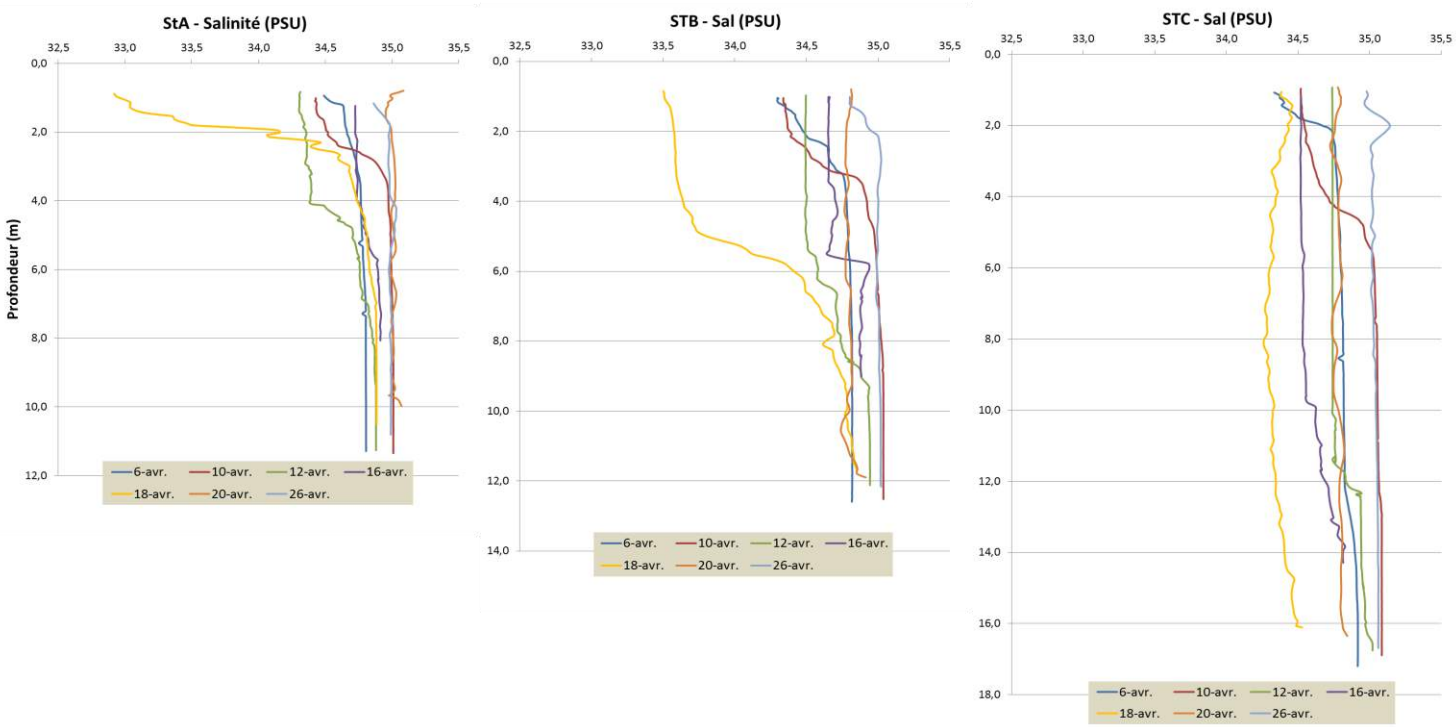


Figure 15 : Evolution de la salinité des eaux à la verticale des stations StA, StB et StC entre le 05 et 28 avril 2012.

c) Turbidité

La turbidité évolue de manière différente selon la station observée (Figure 16). En effet, de fortes variations sont constatées à la station StA proche de l'embouchure, alors que ces fluctuations sont modérées pour les autres stations (StB et StC) excepté au niveau des couches profondes où des néphéloïdes benthiques sont observés temporairement.

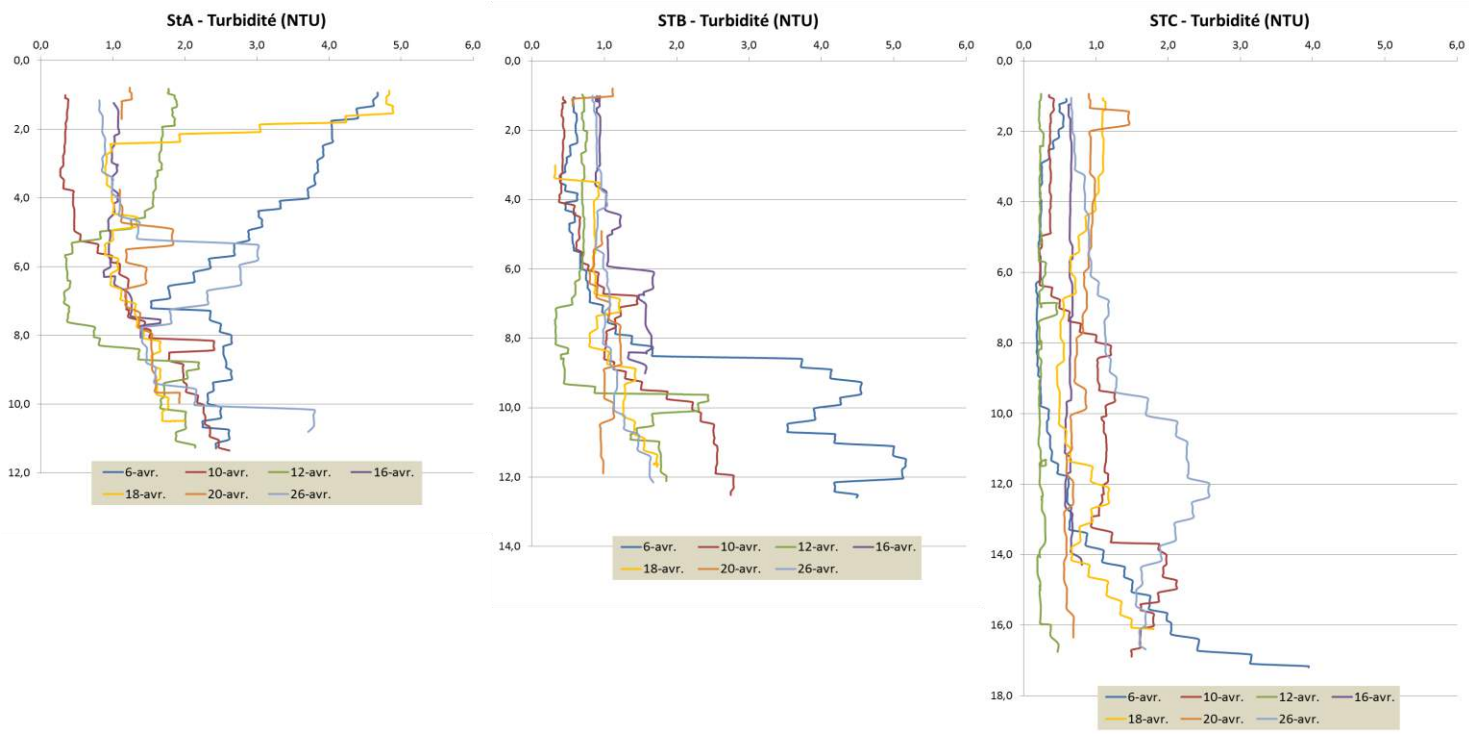
Le 06 avril à la station StA, la turbidité est la plus importante observée et de fortes valeurs (1,5 à 4,7 NTU) concernent toute la colonne d'eau. Le 10 avril si en surface la turbidité redevient très faible (0,4 NTU), elle se maintient autour de 2,4 NTU en profondeur. Parallèlement, à la station StB, la turbidité était maximale (4,5 à 5,2 NTU) dans un néphéloïde benthique d'environ 4 mètres d'épaisseur. Le 10 avril, les valeurs minimales (0,4 NTU) sont, comme pour StA, enregistrées dans les 4 premiers mètres de la colonne d'eau et une couche turbide de fond

est encore bien visible (2,5 NTU environ). En StC, seules des couches turbides de moindre magnitude sont observées au fond. En surface les eaux montrent la turbidité la moins forte mesurée pendant la campagne (0,2 NTU).

Le 12 avril, la turbidité augmente sensiblement (1,4 à 1,9 NTU) à nouveau, dans les 5 premiers mètres de la station StA alors qu'en StB, cette variation est à peine perceptible et devient non observable en StC. La station StA enregistre la plus forte augmentation de la turbidité (4,8 NTU) dans les eaux de surface.

En fin de période (26 avril), le profil de turbidité à la station StA montre l'existence de couches turbides à mi-profondeur (3,0 NTU) ainsi qu'au fond (3,8 NTU). Plus au large, seul au niveau de la station StC, une couche turbide à 12 mètres de profondeur est décelée (2,6 NTU).

Figure 16 : Evolution de la turbidité des eaux à la verticale des stations StA, StB et StC entre le 05 et 28 avril 2012.



CE QU'IL FAUT RETENIR

Les masses d'eau ont subi un refroidissement progressif dans le temps. Une première chute des températures (0,5°C le 12 avril) a été observée, en particulier dans les eaux de surface, en raison d'un épisode pluvieux (10-12 avril) et notamment à la station StA. Avec cette baisse des températures, une dessalure relativement bien individualisée a été mise en évidence ainsi que l'apparition d'une couche turbide de même amplitude physique.

Un deuxième épisode pluvieux (15-17 avril) a conduit à un refroidissement plus sensible qui s'est traduit par une rapide homogénéisation des températures de toute la colonne d'eau. Cette pluie a eu pour conséquence de faire décroître considérablement la salinité dans les eaux de surface des stations StA et StB, phénomène accompagné par la formation d'un néphéloïde de surface très dense (4,8 NTU).

3. Masses et flux de MES

Les masses collectées, les résultats d'analyses granulométriques et de concentrations en métaux totaux, calcium et soufre dans les MES des pièges à sédiment séquentiels de la station StA sont regroupés dans les Annexe 3.

a) Station StA

Les masses de « *MES-totale* » collectées pendant la période d'études sont relativement conformes aux attendus dans ce secteur du lagon influencé par les apports terrigènes (proche embouchure de La Coulée), particulièrement en saison chaude. Par ailleurs, les quantités collectées montrent des écarts très importants (Figure 17).

En effet, les masses collectées sont très évolutives dans le temps puisqu'elles se distribuent entre 0,20 g (09-10 avril) et 3,55 g (27-28 avril). Sur les 12 prélèvements, 8 ne dépassent pas 0,42 g de matière, dans les 4 autres, en revanche, on mesure les plus fortes. Ces dernières correspondent avec, d'une part, le début de la période d'étude (1,27 g ; 05-06 avril et 1,25 g ; 11-12 avril) et surtout d'autre part, les deux derniers prélèvements (2,12 g ; 25-26 avril et 3,55 g ; 27-28 avril).

Comparativement à la campagne précédente (23 mars-16 avril 2011), les valeurs minimales et maximales des « *MES-totale* » sédimentées ont été multipliées par 4 et 3, respectivement.

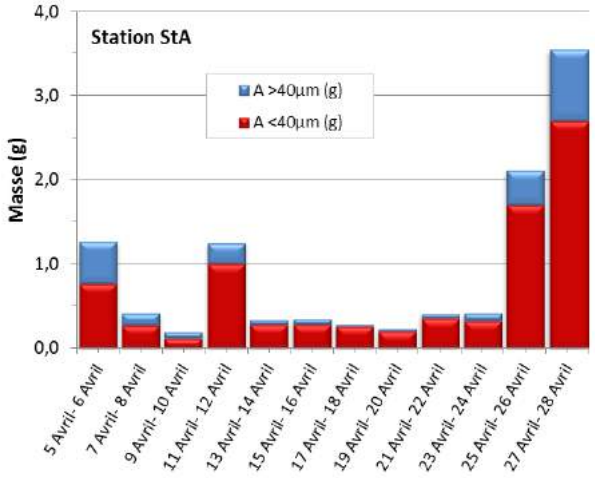


Figure 17 : Masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 05 au 28 avril 2012 à la station StA de la Baie de Boulari.

La distinction des fractions grossières (Ø > 40 µm) et fines (Ø < 40 µm) montre que, proportionnellement, les populations fines sont généralement plus faibles lorsque la masse sédimentée est importante (59-79 %), comme constaté en début de période d'études (03-12 avril et 23-28 avril). A l'inverse, cette proportion augmente considérablement (82-93 %) lorsque la quantité piégée est faible (13-22 avril). D'un point de vue quantitatif, la fraction grossière la plus importante a été obtenue dans le dernier godet (0,85 g ; 27-28 avril).

b) Station StB

Comme pour la station StA, les masses de *« MES-totale »* sédimentées sont conformes aux attendus dans ce secteur du lagon sous influence terrigène (Baie de Boulari) et les quantités collectées montrent des écarts très importants d'un godet à l'autre (Figure 18).

En effet, les masses collectées sont également très évolutives dans le temps puisqu'elles se distribuent entre 0,21 g (15-16 avril) et 3,36 g (25-26 avril). La distribution temporelle des masses collectées est très similaire à celle obtenue à la station StA. Ainsi, sur les 12 prélèvements, 8 ne dépassent pas 0,66 g de matière, dans les 4 autres, en revanche, on mesure les plus fortes. Ces dernières correspondent avec, d'une part, le début de la période d'études

(0,97 g ; 05-06 avril et 0,95 g ; 11-12 avril) et surtout d'autre part, les deux derniers prélèvements (3,36 g ; 25-26 avril et 2,02 g ; 27-28 avril) de la période d'études.

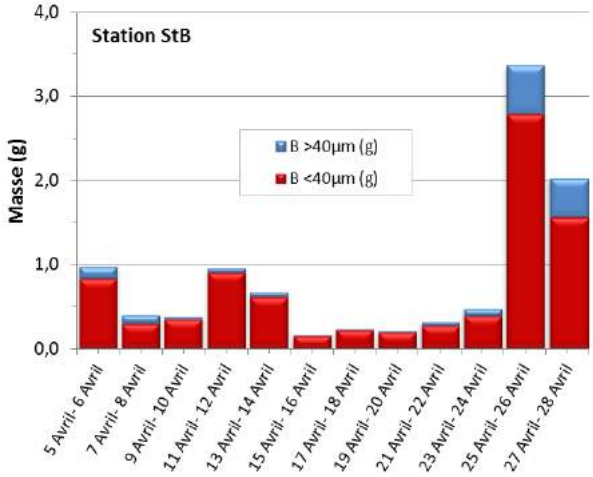


Figure 18 : Masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 05 au 28 avril 2012 à la station StB de la Baie de Boulari.

A l'instar de la station StA, la distinction des fractions grossières (Ø > 40 µm) et fines (Ø < 40 µm) montre que, proportionnellement, les populations fines sont généralement plus faibles lorsque la masse sédimentée est importante (73-85 %), comme en début de période d'études (03-08 avril et 23-28 avril). A l'inverse, cette proportion augmente considérablement (82-95 %) lorsque la quantité piégée est faible (09-22 avril). D'un point de vue quantitatif, la fraction grossière la plus importante a été obtenue dans l'avant dernier godet (0,58 g ; 25-26 avril).

c) Station StC

Les masses sédimentées sont plus faibles, comparativement aux valeurs obtenues au niveau des 2 autres stations de la radiale, plus proches de l'embouchure de La Coulée (Figure 19). Toutefois, les masses de « *MES-totale* » sédimentées restent relativement conformes aux attendus dans ce secteur soumis, dans une moindre mesure, aux apports terrigènes. Il est à remarquer que les quantités collectées montrent une variabilité du même ordre de grandeur que celle observée pendant la campagne de 2011.

En effet, à la station StC, les masses collectées montrent des écarts de valeurs plus faibles qu'au niveau des 2 autres stations qui composent la radiale ; les masses collectées se distribuant entre 0,14 g (23-24 avril) et 1,03 g (11-12 avril).

Les plus fortes masse de MES ont été collectées en début de période d'études (082 g ; 05-06 avril) et 1,03 g ; 11-12 avril), valeurs qui sont quasiment identiques à celles mesurées simultanément aux deux stations StA et StB. Le reste de la période (13-28 avril), les quantités demeurent inférieures à 0,59 g. Il n'est pas observé en fin de période, à l'inverse des deux autres stations, d'augmentation remarquable des masses piégées.

Les proportions de fractions fines collectées durant toute la période d'études sont du même ordre de grandeur et sont comprises entre 90 et 97 % pour tous les échantillons de MES.

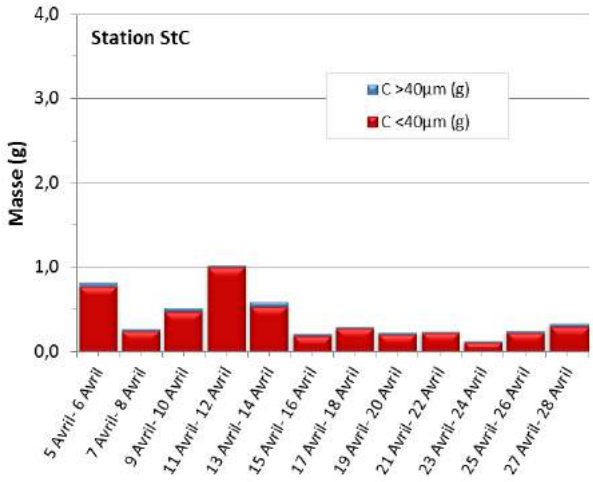


Figure 19 : Masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 05 au 28 avril 2012 à la station StC de la Baie de Boulari.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Les quantités collectées sont conformes aux attendus dans un secteur soumis aux influences terrigènes, en particulier pour les stations StA et StB. La distribution à la station StC diffère notablement : les masses sédimentées sont globalement plus faibles, cette différence étant surtout visible en toute fin de période (25-28 avril) où aucune augmentation n'est observée contrairement aux deux autres stations plus proches de l'embouchure.

En début de période, deux accroissements des masses piégées sont observés les 05-06 avril et 11-12 avril, simultanément sur chacune des 3 stations.

4. Compositions granulométriques

Les résultats de toutes les analyses granulométriques (3 stations et 12 prélèvements) sont regroupés à l'Annexe 3. Les résultats sont exprimés en pourcentage volumétrique.

Les interprétations présentées ci-après concernent 4 prélèvements (godets) clefs qui permettent de corréler les événements météorologiques et l'évolution des populations granulométriques collectées.

Ainsi, le 4^{ième} godet de chaque piège (A4, B4 et C4) coïncide avec la fin du premier épisode pluvieux (34 mm ; 10-12 avril), les 6ème et 8ème godets correspondant, d'une part, au retour des pluies (51,5 mm ; 15-17 avril) et d'autre part, à la fin de cet épisode. Enfin, le 12ème prélèvement de chaque piège permet de caractériser les MES consécutivement à une longue période de calme météorologique.

a) Station A

Les matières en suspension collectées au niveau de la station StA sont composées de particules dont le mode est bien exprimé et qui se situe dans la classe (2-20 µm ; argiles et silts fins) ; ce mode étant commun pour les 12 prélèvements séquentiels (Figure 20). L'importance de cette population de grains avoisine les 56 à 63 %. La deuxième population par ordre d'importance est celle qui est composée d'agiles (0,02-2 µm). Les proportions sont comprises entre environ 21 et 41% selon le prélèvement. Enfin, une troisième population, très minoritaire, est composée de silts moyens (20-40 µm) et elle ne représente que 3 à 13 % environ du volume total.

Les « *MES-totale* » les plus fines ont été collectées le 11-12 avril (godet A4) puisque 40,6% de la population était composée de d'argiles (0,02-2 µm), 56,0 % d'argiles et silts fins (2-20 µm) et seulement 3,1 % de silts moyens (20-40

µm). Les MES les plus grossières ont été prélevées les 15-16 avril (godet A6) et sont caractérisées par 20,6% d'argiles, 63,1 % d'argiles et silts fins et 12,8% de silts moyens.

Les « *MES-totale* » du godet A4 (11-12 avril) montrent la population fine (0,02-2 µm) la plus importante, les particules les plus grossières ayant amorcé leur sédimentation. Cette répartition correspond avec la fin de l'épisode pluvieux modéré et l'affaiblissement notable du vent. A contrario, les MES du godet A6 (15-16 avril) qui sont à forte majorité silteuse, reflètent l'intensification des précipitations du 15 et 16 avril. Les MES des prélèvements A8 (19-20 avril) et A12 (27-28 avril) sont très majoritairement représentées par des populations grossières et coïncident avec les régimes d'alizés de E-SE modérés.

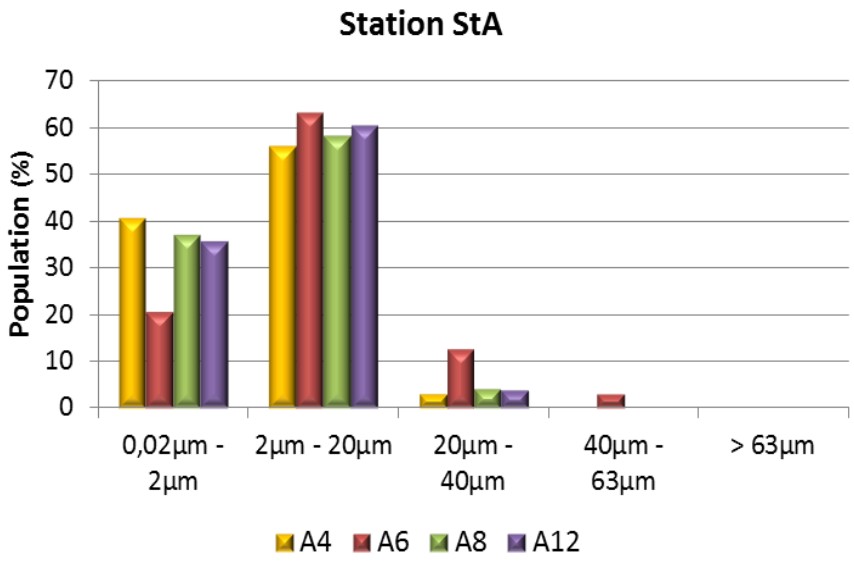


Figure 20 : Distribution granulométrique des populations de grains collectés en Baie de Boulari par le piège à sédiments séquentiel, du 05-28 avril 2012 à la station StA.

b) Station StB

Comme pour la station StA, les MES de la station StB sont composées de particules dont le mode est bien exprimé et qui se situe dans la classe (2-20 µm ; argiles et silts fins) ; ce mode étant commun pour les 12 prélèvements séquentiels (Figure 21). L'importance de cette population de grains avoisine les 58 à 66 %, pourcentages relativement plus élevés qu'en StA. La deuxième population par ordre d'importance est celle qui est composée d'agiles (0,02-2 µm) dont les proportions sont comprises entre environ 24 et 40%. Enfin, une troisième population, très minoritaire, est composée de silts moyens (20-40 µm) puisqu'elle ne représente que de 2 à 8 % environ du volume total ; près de 1 % de silts grossiers (40-63 µm) sont décelés sur un seul échantillon.

Les MES les plus fines ont été collectée le 11-12 avril (godet B4) puisque 39,8 % de la population était composée d'argiles (0,02-2 µm), 58,4 % d'argiles et silts fins (2-20 µm) et seulement 1,8 % de silts moyens (20-40 µm) ; cette composition étant très proche de celle de StA. Les MES les plus grossières ont été prélevées en fin de période de collecte (27-28 avril ; godet B12), elles sont composées de 24,5 % d'argiles, 65,7 % d'argiles et silts fins et 8,2 % de silts moyens (1,4 % de silts grossiers).

Les MES du godet B4 (11-12 avril) montrent la population fine (0,02-2 µm) la plus importante, les particules les plus grossières ayant amorcé leur sédimentation après la fin de l'épisode pluvieux modéré du 10-12 avril et l'affaiblissement notable du vent. Les MES les plus grossières ont été collectées dans le godet A12 (27-28 avril) en correspondance avec la reprise des alizés d'E-SE modérés.

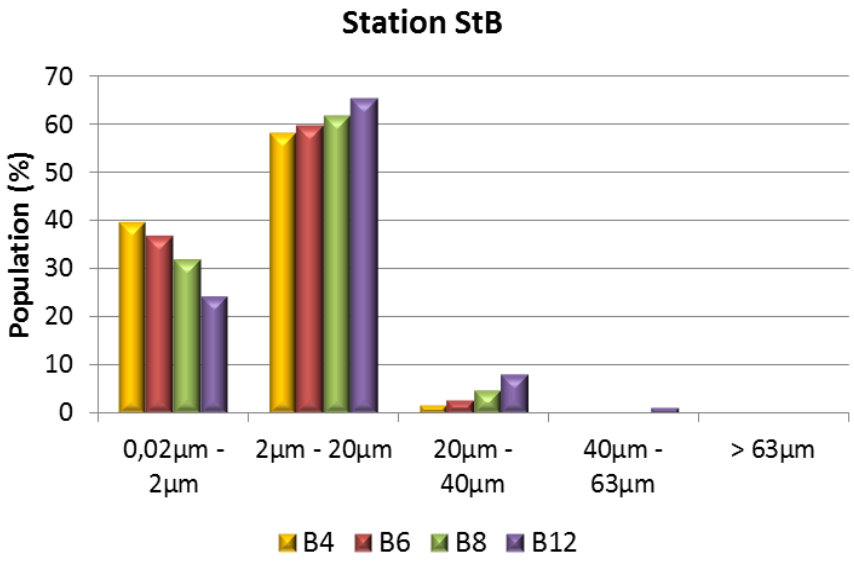


Figure 21 : Distribution granulométrique des populations de grains collectés en Baie de Boulari par le piège à sédiments séquentiel, du 05-28 avril 2012 à la station StB..

c) Station StC

Comme pour les stations StA et StB, les MES de la station StC sont composées de particules dont le mode est bien exprimé dans la classe (2-20 µm ; argiles et silts fins) ; ce mode étant commun pour les 12 prélèvements séquentiels (Figure 22). L'importance de cette population de grains avoisine les 57 à 66 %. La deuxième population par ordre d'importance est celle qui est composée d'agiles (0,02-2 µm) qui représente environ 30 à 37 %. Enfin, la troisième population déterminée est composée de silts moyens (20-40 µm) mais elle ne représente que de 4 à 5 % environ du volume total ; près de 1 % de silts grossiers (40-63 µm) sont décelés sur un seul échantillon.

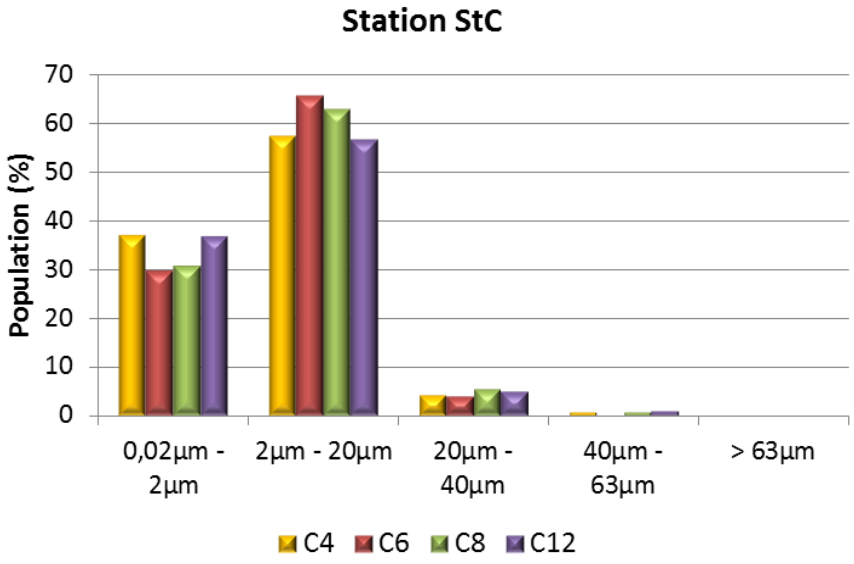


Figure 22 : Distribution granulométrique des populations de grains collectés en Baie de Boulari par le piège à sédiments séquentiel, du 05-28 avril 2012 à la station StC.

Les MES les plus fines ont été collectée, une fois de plus, en tout début de collecte (11-12 avril ; godet C4) : 37,3 % d'argiles (0,02-2 µm), 57,4 % d'argiles et silts fins (2-20 µm) et seulement 4,2 % de silts moyen (20-40 µm). Les MES les plus grossières ont été prélevées les 15-16 avril (Godet C6) et sont caractérisées par 29,8 % d'argiles, 65,7 % d'argiles et silts fins et 4,2 % de silts moyens.

Les MES du godet C4 (11-12 avril) montrent la population fine (0,02-2 µm) la plus importante, les particules les plus grossières ayant amorcé leur sédimentation après la fin de l'épisode pluvieux du 10-12 avril et l'affaiblissement notable du vent. A contrario, comme pour StA, les MES du godet C6 (15-16 avril) reflètent les effets de l'intensification des précipitations du 15 et 16 avril. Les MES des prélèvements A8 (19-20 avril) et A12 (27-28 avril) sont majoritairement composées de populations grossières et coïncident avec les régimes d'alizés de E-SE modérés.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Pour les trois stations, les MES sont majoritairement composées de populations d'argiles et de silts fins, le mode principal étant dans la classe 2-20 µm.

Pour chacune des 3 stations, la distribution granulométrique évolue selon les conditions hydro-climatiques régnantes. Ainsi, les débuts de crues favorisent la présence des populations relativement grossières, les fins de crues permettant de sélectionner une plus grande proportion de fractions particulaires fines.

L'effet mécanique du vent conduit à la remise en suspension des silts moyens à grossiers.

Avec la distance, les distributions granulométriques évoluent peu, toutefois, la nature des particules diffère. En effet, les particules les plus grossières sont composées d'une fraction non négligeable de débris carbonatés résultant de l'altération de tests de micro-organismes planctoniques (Figure 29 et Figure 30).

5. Minéralogie des MES

Les diffractogrammes sur des échantillons marins lavés des sels (NaCl) font apparaître les minéraux carbonatés (aragonite, calcite et calcite magnésienne, en quantités non négligeables), du quartz, des serpentines (Lizardite), de la goethite (avec 2 ou 3 pics de diffraction particulièrement marqués), mais on relève également la présence d'argiles (smectite et talc). La présence d'aragonite traduit l'origine bioclastique des carbonates, celle de la goethite, signe l'intensité des phénomènes d'altération des sols latéritiques du bassin versant de La Coulée (Figure 23).

Les diffractogrammes des échantillons de la rivière La Coulée montrent des compositions assez similaires. On observe 5 pics très intenses qui correspondent à de la goethite, du quartz, des serpentines (lizardite), des oxydes de fer (maghémite et hématite), du talc (peut être nickélifère), et on note également la présence caractéristique de spinelles (par exemple donathite). Il est également possible qu'il y ait des chlorites, mais l'analyse par DRX n'est pas suffisamment précise pour pouvoir l'affirmer. On note l'absence de carbonates dans ces sédiments.

Les quelques analyses réalisées au MET permettent de conclure que le nickel est principalement associé aux oxydes de fer (Figure 24), produit résultant de l'érosion accentuée par la présence d'amples surfaces dévégétalisées, conséquence de l'exploitation de l'ancien site minier. Des traces de Ni et de métaux plus généralement, sont aussi décelées dans les argiles.

Par ailleurs, il a été également observé une particule en forme de late (Figure 25) que l'analyse chimique révèle être probablement une chromite en raison de la forte concentration en Cr qui est mesurée. La présence de Fe, Mg, Al et Si est probablement due à des phases minérales mélangées déposées à proximité de la late.

Remarque : *La présence de goethite nickélifère est plus marquée au droit de l'embouchure d'un creek comme la Tontouta dont le bassin versant est actuellement en cours d'exploitation ; cette phase est quasiment absente d'un site comme la baie Maa exempte de toute activité minière. La présence de Cr suit une distribution très similaire.*

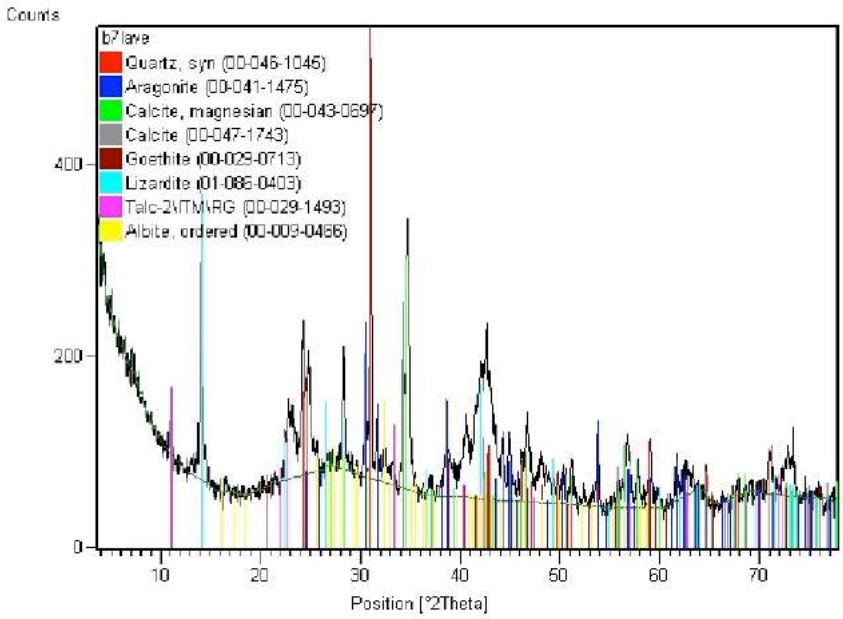


Figure 23 : DIffractogramme de RX type des échantillons de MES collectés en Baie de Boulari par le piège à sédiments séquentiel, du 05-28 avril 2012 à la station StA.

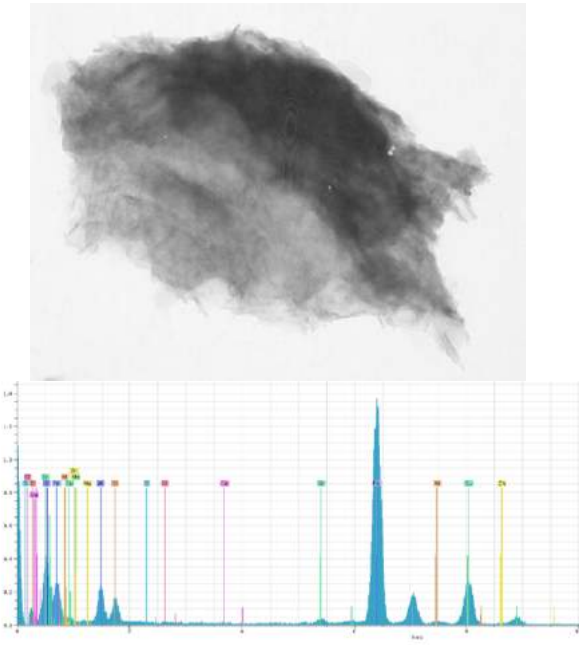


Figure 24 : Agrégat de goethites, serpentines et argiles constitutif des MES collectées en Baie de Boulari par le piège à sédiments séquentiel, du 05-28 avril 2012 à la station StA ; observation de fortes concentrations de Fe, Al et Si ainsi que des traces de Cr

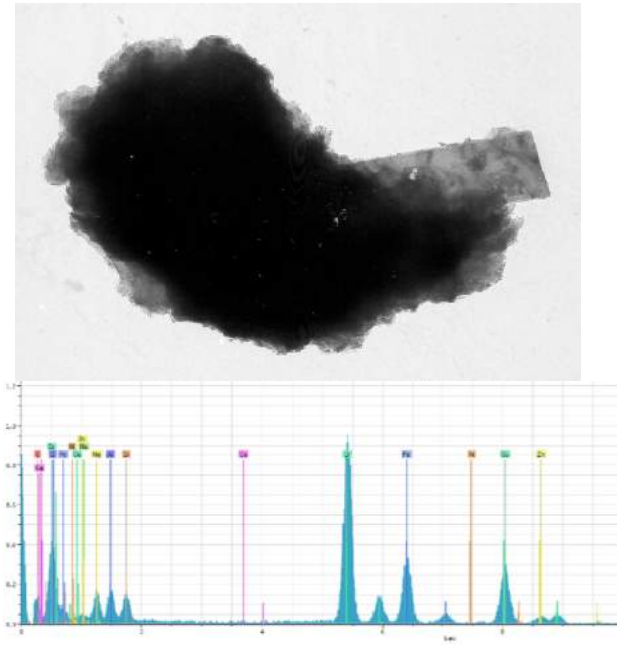


Figure 25 : Late de chromite (incluse dans un agrégat de goethites) constitutive des MES collectées en Baie de Boulari par le piège à sédiments séquentiel, du 05-28 avril 2012 à la station StA ; observation d'une très forte concentration de Cr.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Outre la présence d'argiles, les principaux minéraux terrigènes sont la goethite et la serpentine résultant des processus d'érosion des latérites ; pour le pôle marin, on trouve les carbonates et en particulier, l'aragonite qui signe l'origine bioclastique de ces particules.

Les phases porteuses des métaux et particulier du Ni sont les goethites et dans une moindre mesure les argiles. Les chromites sont fortement représentées et incluses dans les agrégats de goethites et/ou phylosilicates (argiles).

6. Concentration en métaux et calcium

Les informations fournies par les 9 éléments analysés dans les MES de la première campagne (23 mars-16 avril 2011), ont permis d'effectuer une sélection des signatures terrigènes et marines à prendre en compte pour cette deuxième partie de l'étude. Ainsi, il a été retenu **Co, Cr, Fe, Mn, Ni** pour décrire les influences terrigènes et **Ca** pour les apports marins.

Les concentrations en métaux totaux et calcium dans les MES des 3 pièges à sédiment séquentiels sont regroupées dans l'Annexe 4.

a) Station StA

Pour chaque élément, les concentrations mesurées dans les 12 prélèvements peuvent montrer un écart maximum de l'ordre de 18 % (Fe) à 48 % (Ni ; Tableau 12) ; le calcium montrant 46 % d'écart entre les valeurs extrêmes. Globalement, l'amplitude des variations temporelles est, en moyenne 2 fois moins importante que pendant la campagne 2011, mais une tendance à l'augmentation se dessine vers le 19-20 avril.

En effet, d'un point de vue temporel, si les concentrations de Co, Cr, Fe et Ni montrent leurs valeurs maximales pour la période du 19-20 avril, la concentration en calcium est minimale pour les périodes 09-10 avril et la diminution de la concentration est aussi décelée le 19-20 avril. Le manganèse ne montre pas d'évolution particulière.

En termes de concentrations, hormis les cations majeurs Ca et Fe, les concentrations les plus fortes correspondent à Ni (3460 ±487 mg/kg) et Cr (3435 ±299 mg/kg), les plus faibles à Co (247 ±18 mg/kg). Ces niveaux de concentrations sont tout à fait similaires à ceux mesurés pendant la campagne 2011, seul Mn est sensiblement plus haut (Tableau 10 et Tableau 12).

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca (g/kg)	73	123	107	14
Co (mg/kg)	217	276	247	18
Cr (mg/kg)	2884	3879	3435	299
Fe (g/kg)	143	172	158	8
Mn (mg/kg)	1454	1851	1657	122
Ni (mg/kg	2449	4112	3460	487

Tableau 12 : Concentrations moyennes, écart-types et valeurs extrêmes des concentrations pour les 5 métaux et le calcium dans les MES collectées entre le 05 et le 28 avril 2012 (Baie de Boulari, Station StA ; n=12).

La matrice de corrélation ne met en évidence aucune **similarité** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques inter-éléments. Aucune **dissimilarité** (ou anti-corrélation) significative n'est non plus relevée (Tableau 13) ; des tendances d'évolution temporelle communes sont toutefois suggérées entre Co/Cr (R=0,817), Co/Fe (R=0,864) et Cr/Fe (0,846).

Tableau 13 : Matrice inter-éléments de similarité au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 métaux et du calcium dans les MES collectées en Baie de Boulari, entre le 05 et le 28 avril (Station StA ; n=12).

	Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Ca	**1**					
Co	-0,065	**1**				
Cr	0,079	0,817	**1**			
Fe	-0,422	0,864	0,846	**1**		
Mn	0,141	0,510	0,283	0,237	**1**	
Ni	0,383	0,851	0,750	0,578	0,401	**1**

b) Station StB

Pour un même élément, les concentrations mesurées dans les 12 prélèvements montrent un écart maximum de l'ordre de 15 % (Fe) à 31 % (Mn ; Tableau 14) ; le calcium montrant 24 % d'écart entre les valeurs extrêmes. Globalement, l'amplitude des variations temporelles est, d'une part, plus faible qu'en StA et, d'autre part, en moyenne 3 fois moins importante que pour la campagne 2011. Exception faite de Mn, une tendance à l'augmentation régulière des concentrations dans le temps est mise en évidence jusqu'au 15-16 avril, suivie d'une diminution jusqu'à la fin de la période d'études.

En effet, d'un point de vue de temporel, si les concentrations de Co, Cr, Fe et Ni montrent leurs valeurs maximales pour la période du 15-16 avril, la concentration en calcium est minimale ; le manganèse ne montrant pas d'évolution particulière.

En termes de concentrations, hormis les cations majeurs Ca et Fe, les concentrations les plus élevées correspondent à Ni (3464 ±179 mg/kg) et Cr (3229 ±158 mg/kg), les plus faibles à Co (228 ±12 mg/kg). Ces niveaux de concentrations sont tout à fait similaires à ceux mesurés en 2011, seul Mn demeure en StB (comme en StA) sensiblement plus haut pendant la première campagne de 2011 (Tableau 12 et Tableau 14).

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca (g/kg)	106	135	122	9
Co (mg/kg)	206	249	228	12
Cr (mg/kg)	2924	3595	3229	158
Fe (g/kg)	140	163	150	7
Mn (mg/kg)	1253	1719	1517	145
Ni (mg/kg	3182	3838	3464	179

Tableau 14 : Concentrations moyennes, écart-types et valeurs extrêmes des concentrations pour les 5 métaux et le calcium dans les MES collectées entre le 05 et le 28 avril 2012 (Baie de Boulari, Station StB ; n=12).

Contrairement à la station StA, la matrice de corrélation met en évidence des **similarités** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques de Co/Fe, Co/Ni et Fe/Ni. Toutefois, aucune **dissimilarité** (ou anti-corrélation) significative n'est relevée (Tableau 15) ; des tendances d'évolution temporelle communes sont toutefois suggérées entre Ca/Fe (R=-0,867) et Ca/Ni (R=-0,837) et Cr/Ni (R=0,830), voire dans une moindre mesure (R>-0,800) Ca/Co et (R<0,800) Co/Cr et Cr/Fe.

Tableau 15 : Matrice inter-éléments de similarité au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 métaux et du calcium dans les MES collectées en Baie de Boulari, entre le 05 et le 28 avril (Station StB ; n=12).

	Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Ca	**1**	-0,773	-0,546	-0,867	0,010	-0,837
Co	-0,773	**1**	0,759	**0,955**	0,562	**0,957**
Cr	-0,546	0,759	**1**	0,769	0,448	0,830
Fe	-0,867	**0,955**	0,769	**1**	0,397	**0,982**
Mn	0,010	0,562	0,448	0,397	**1**	0,438
Ni	-0,837	**0,957**	0,830	**0,982**	0,438	**1**

c) Station StC

Les concentrations mesurées dans les 12 prélèvements montrent des écarts maximums de l'ordre de 24 % (Fe) à 47 % (Mn ; Tableau 16) ; le calcium montrant 33 % d'écart entre les valeurs extrêmes. Globalement, l'amplitude des variations temporelles est du même ordre de grandeur qu'en StA. Par ailleurs, exception faite de Mn, les valeurs sont jusqu'à deux fois plus faibles que pour la campagne 2011. Aucune tendance constante n'est remarquable pour la durée de la période d'étude, seule une alternance de deux épisodes d'augmentation et de diminution des concentrations est observée.

Pour tous les éléments, les concentrations minimales sont observées dans la période du 21-22 avril.

En termes de concentrations, hormis les cations majeurs Ca et Fe, les concentrations les plus élevées correspondent à Ni (2783 ±312 mg/kg) et Cr (2687 ±267 mg/kg), les plus faibles à Co (182 ±21 mg/kg). Ces niveaux de concentrations sont tout à fait similaires à ceux mesurés en 2011, seul Mn demeure en StC, comme en StA et StB, sensiblement plus haut dans la première campagne (Tableau 14 et Tableau 16).

Contrairement à la station StA, la matrice de corrélation met en évidence des **similarités** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques de Co/Fe et Cr/Fe, mais aucune **dissimilarité** (ou anti-corrélation) n'est relevée (Tableau 17). Toutefois, le nombre des tendances d'évolution temporelle communes révélé est relativement plus important pour cette station du large, en effet, on dénombre : Co/Cr (R=0,94), Co/Ni (R=0,914), Fe/Ni (R=0,905) mais également à un degré moindre Co/Mn (R=0,856), Cr/Mn (R=0,802), Cr/Ni (R=0,896), Fe/Mn (R=0,819) et Mn/Ni (R=0,800).

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca (g/kg)	110	156	140	13
Co (mg/kg)	151	205	182	21
Cr (mg/kg)	2277	3002	2687	267
Fe (g/kg)	109	140	129	11
Mn (mg/kg)	1024	1599	1228	163
Ni (mg/kg	2203	3121	2783	312

Tableau 16 : Concentrations moyennes, écart-types et valeurs extrêmes des concentrations pour les 5 métaux et le calcium dans les MES collectées entre le 05 et le 28 avril 2012 (Baie de Boulari, Station StC ; n=12).

Tableau 17 : Matrice inter-éléments de similarité au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 métaux et du calcium dans les MES collectées en Baie de Boulari, entre le 05 et le 28 avril (Station StC ; n=12).

	Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Ca	**1**	0,028	0,133	0,173	0,238	0,049
Co	0,028	**1**	0,940	**0,975**	0,856	0,914
Cr	0,133	0,940	**1**	**0,957**	0,802	0,896
Fe	0,173	**0,975**	**0,957**	**1**	0,819	0,905
Mn	0,238	0,856	0,802	0,819	**1**	0,800
Ni	0,049	0,914	0,896	0,905	0,800	**1**

CE QU'IL FAUT RETENIR

Les concentrations montrent des variations importantes dans le temps mais celles-ci sont, en moyenne 2 à 3 fois moins importante que pour la campagne 2011.

Les concentrations de Co, Cr, Fe et Ni, d'une part, et Ca d'autre part, évoluent de manière symétrique. Ainsi, les valeurs sont maximales pour les 5 métaux lorsqu'elles sont minimales pour Ca et inversement ; le manganèse ne montre pas d'évolution particulière.

En termes de concentrations, hormis les cations majeurs Ca et Fe, les concentrations les plus fortes correspondent à Ni et Cr, les plus faibles à Co. Ces niveaux de concentrations sont tout à fait similaires à ceux mesurés pendant la campagne 2011.

Les réponses au niveau des 3 stations diffèrent de manière assez importante. En effet, à la station StA, la matrice de corrélation ne met en évidence aucune **similarité** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques, ni aucune **dissimilarité** (ou anti-corrélation) significative. A contrario, la matrice montre des **similarités** d'évolution Co/Fe, Co/Ni et Fe/Ni pour la station StB et Co/Fe et Cr/Fe pour StC. Toutefois, aucune **dissimilarité** (ou anti-corrélation) significative n'est relevée en StB, ni en StC, malgré, pour cette dernière, des tendances mieux organisées.

En 2012, le nombre de similarités/dissimilarités est en baisse par rapport à la campagne 2011. Cette différence marque le fait que les régimes hydro-climatiques ont généré des conditions de dispersion des panaches turbides de natures distinctes.

7. Evolution des influences terrigènes/marines

a) Station StA

La normalisation des concentrations du calcium par le fer (Ca/Fe) traduit les évolutions relatives des deux éléments qui représentent les pôles marin (Ca) et terrigène (Fe), respectivement (Figure 26). Pour cette deuxième campagne 2012 de mouillage, les valeurs minimale et maximale du ratio sont respectivement de 0,45 (09-10 avril) et légèrement supérieures à 0,80, en début et fin de période (05-06 avril) et (25-28 avril). Quelle que soit la valeur du ratio, la prépondérance des influences terrigènes est très marquée, même si celle-ci semble quelque peu moins prononcée que pendant la première campagne de 2011. Par ailleurs, les particules terrigènes générées par le bassin de La Coulée se caractérisent par teneur en fer élevées en parfait accord avec les résultats obtenus pour des études antérieures dans le même secteur (Fernandez et al, soumis) A titre de rappel, le ratio Ca/Fe est compris entre 2 et 3 pour la Baie Kwé avec des niveaux de concentration en fer 30-40% inférieurs.

Globalement, les influences marines sont plus importantes en début et fin de période de mouillage, entre les deux, les apports terrigènes montrent une certaine variabilité temporelle avec une tendance globale à l'augmentation.

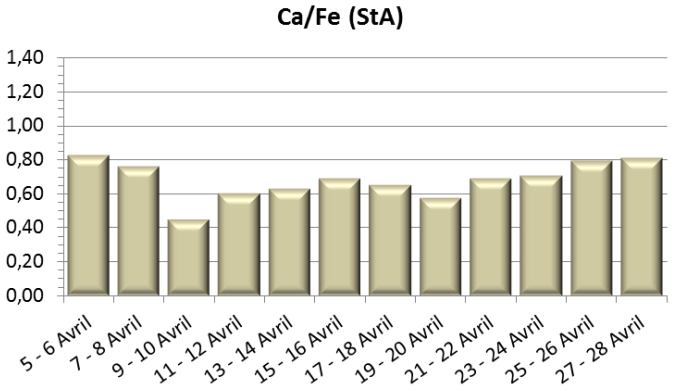


Figure 26 : Normalisation des concentrations en calcium par le fer pour les MES collectées en Baie de Boulari (StA) entre le 05 et le 28 avril 2012.

Les fortes valeurs de début de période (ratio > 1,10 ; 5-8 avril) correspondent avec une rotation des alizés de SE au secteur NE, voire E, faiblissant temporairement (2 m/s) avant de fraichir (8m/s) le 07 avril avec le retour des alizés de SE. En fin de période de mouillage (25-28 avril), les maximas coïncident avec des régimes instables d'un large secteur N accompagnés de vents faibles (<4 m/s) puis une reprise des alizés.

L'augmentation du signal terrigène (valeur minimale de Ca/Fe) du 9-10 avril coïncide avec un épisode pluvieux de moyenne intensité puisque seulement 34 mm ont été enregistrés. Paradoxalement, un régime de secteur N (13-16 avril) générateur de brises de mer (< 2 m/s) et accompagné d'un cumul de pluies significatif (51,5 mm) n'a pas conduit à une augmentation de la fraction terrigène, voire montre une diminution de cette influence. Une très légère augmentation du signal terrigène n'est perceptible que pour 19 et 20 avril, c'est-à-dire avec la reprise des alizés modérés succédant au coup de vent de secteur W du 17 avril.

b) Station StB

Pour la station StB, la normalisation des concentrations (Ca/Fe) traduit une évolution relative des deux éléments qui diffère de celle observée en StA, station la plus proche de l'embouchure (Figure 27). En effet, pour cette station

StB, les ratios les plus élevés s'observent bien au tout début (05-08 avril) et en fin (25-28 avril) de période, avec valeurs du ratio supérieures à 0,90, entre les deux maximas, la valeur minimale est cette fois-ci calculée pour les 15-16 avril ; à cette date pour la station StA le ratio était parmi les plus élevé (0,69).

Comme déjà observé, quelle que soit la valeur du ratio, la prépondérance des influences terrigènes est très marquée, même si celle-ci semble quelque peu moins prononcée que pendant la première campagne de 2011 ; l'intensité de cette signature terrigène est conforme aux observations réalisées antérieurement par Fernandez et al (soumis).

Comme pour la station StA, les fortes valeurs de début de période (ratio > 0,9 ; 5-8 avril) correspondent à une rotation des alizés de SE au secteur NE à E, faiblissant temporairement (2 m/s) avant de fraichir (8m/s) le 07 avril avec le retour des alizés de SE. En fin de période de mouillage (25-28 avril), les maximas coïncident avec des régimes instables d'un large secteur N accompagnés de vents faibles (<4 m/s) puis une reprise des alizés.

Inversement aux observations réalisées à la station StA, le régime de secteur N générateur de brises de mer (< 2 m/s) et accompagné d'un cumul de pluies significatif (51,5 mm ; 15-17 avril) a conduit à l'augmentation du signal terrigène (valeur minimale de Ca/Fe) du 15-16 avril.

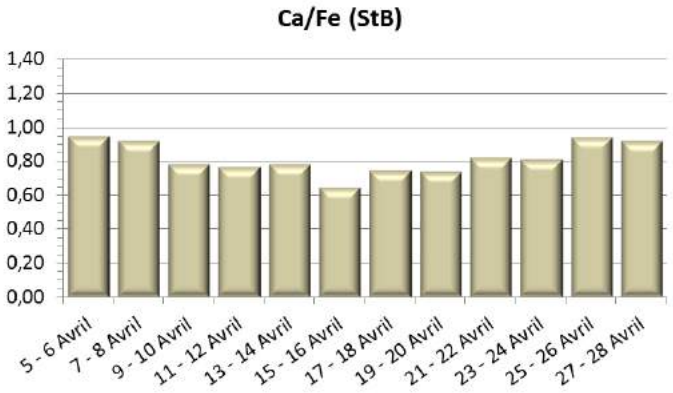


Figure 27 : Normalisation des concentrations en calcium par le fer pour les MES collectées en Baie de Boulari (StB) entre le 05 et le 28 avril 2012.

c) Station StC

Pour la station la plus éloignée de l'embouchure du creek La Coulée (StC), la normalisation des concentrations du (Ca/Fe) montre une évolution temporelle qui se rapproche de celle observée à la station StB (Figure 28). En effet, les ratios les plus élevés s'observent au tout début et en fin de période, toutefois, la valeur maximale est calculée pour les 05-06 avril (1,30), en fin de période de mouillage, le ratio étant légèrement inférieur (1,14). La valeur minimale (0,92) est, ici aussi, calculée pour les 15-16 avril, ce ratio, comme pour l'ensemble des autres valeurs, montrant que durant cette campagne l'influence des apports marins est plus importante que pour la campagne de 2011.

Comme pour les stations StA et StB, la forte valeur (1,30 ; 05-06 avril) correspond avec une rotation des alizés de SE au secteur NE à E, faiblissant temporairement (2 m/s). Au-delà, les vents fraichissent (8m/s) le 07 avril avec le retour des alizés de E-SE qui deviennent ensuite faibles à modérés (07-09 avril). Ils se maintiennent jusqu'au 13 avril avec un affaiblissement considérable des vitesses (<2 m/s). En fin de période de mouillage (25-28 avril), les maximas coïncident avec des régimes instables d'un large secteur N accompagnés de vents faibles (<4 m/s) suivis d'une reprise des alizés.

Comme observé à la station StB, le régime de secteur N générateur de brises de mer (< 2 m/s) et accompagné d'un cumul de pluies significatif (51,5 mm ; 15-17 avril) a conduit à l'augmentation du signal terrigène (valeur minimale de Ca/Fe) du 15-16 avril.

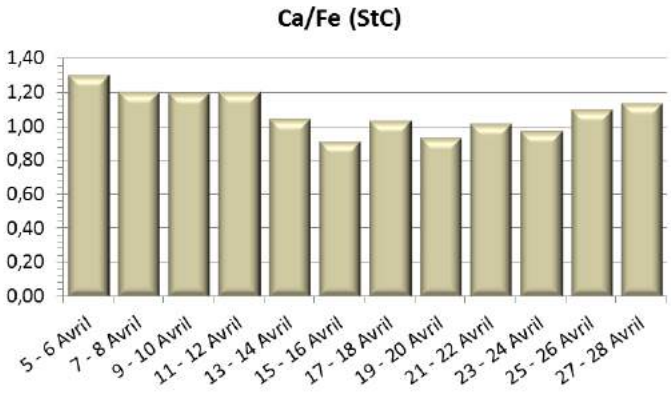


Figure 28 : Normalisation des concentrations en calcium par le fer pour les MES collectées en Baie de Boulari (StC) entre le 05 et le 28 avril 2012.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Pour les 3 stations de la campagne 2012, les valeurs du ratio Ca/Fe demeurent très faibles (< 1,40) démontrant de ce fait la prépondérance des influences terrigènes dans la Baie de Boulari.

La station StA, montre des divergences en termes de réponses par rapport à StB et StC. En effet, si les ratios les plus élevés sont observés pour le début et la fin de la période de mouillage, les valeurs minimales ne sont mesurées aux mêmes dates que pour les deux stations du large ; aux abords de l'embouchure (StA), les variations du ratio ne sont que parfois le reflet des apports en MES terrigène en relation avec les taux de précipitations atmosphériques : c'est le cas seulement lorsque les pluies coïncident avec un régime de E-SE modéré (34 mm ; 09-10 avril). A l'inverse, les événements pluvieux générés par les régimes de brises de secteur N (51,7 mm 14-06 avril) ne sont pas décelés, le ratio Ca/Fe ayant augmenté à cette station.

A l'inverse, durant cette même période, les stations StB et StC ont permis de mettre en évidence les apports terrigènes générés par la lixiviation des sols suite aux pluies du 14-16 avril. La diminution du ratio reste cependant faible compte tenu du contexte géochimique existant dans la Baie.

8. Interprétation globale

Rappel : *Les informations extraites grâce aux différentes analyses permettent de distinguer et de décrire les phénomènes qui génèrent les flux de particules décelés en mer. En effet, il apparait très clairement que la quantité et la nature des MES varient dans le temps selon des conjonctions de mécanismes plus ou moins bien exprimés ; le moteur initial des flux sédimentaires entrant dans le lagon restant l'action des précipitations atmosphériques sur les sols latéritiques des bassins versants. Toutefois, si les cours d'eau qui véhiculent les MES peuvent être considérés comme le terme source principal, d'autres phénomènes sont générateurs de néphéloïdes. En effet, les particules introduites dans le lagon sédimentent au grès des courants et des conditions météorologiques dans les zones de plus faible énergie où en fonction de leur masse et densité, elles vont se déposer. Ces zones de « première sédimentation » peuvent ensuite faire l'objet de remaniements et subir une remise en suspension d'une fraction des particules pour les transporter vers une zone de « deuxième sédimentation ». Autrement dit, le flux mesuré en un endroit donné peut être l'expression des apports directs issus du terme source, celle d'une remise en suspension ou la combinaison des deux.*

Dans le cas de la **campagne de 2012,** les trois stations (StA, StB et StC) fournissent des résultats, à première vue, globalement similaires. En réalité chacune d'elles offre, comme dans le cas de la première campagne (21 mars-16 avril 2011), la possibilité de distinguer des comportements différents en matière de flux qui dépendent étroitement de la localisation de la station de collecte (Figure 31).

Ainsi au droit immédiat de l'embouchure (station StA), l'évolution des flux de particulaires mesurés ne semble pas fournir une représentation fidèle des charges solides véhiculées par le creek. En effet, lors du premier épisode pluvieux (10-12 avril), les augmentations de la charge solide dans les eaux creek et de la baie sont synchrones et les deux populations de particules se caractérisent par un accroissement des fractions les plus fines. Il y a donc là une continuité entre le terme source et le milieu récepteur qui est mesuré au niveau de la station StA. A contrario, durant le deuxième épisode pluvieux (15-17 avril), la concentration en MES mesurée dans le creek est, au même moment, entre 5 et 10 fois plus importante que dans la baie (StA) ; cette discontinuité prouve que le panache est contraint spatialement.

Deux hypothèses peuvent être avancées. Dans le premier contexte, les conditions météorologiques qui ont prévalu (vent de E, vitesse 2-3 m/s) ont permis une expansion du panache en direction du SW grâce à la circulation hydrodynamique générale (Fernandez et al., 2006). Dans le deuxième cas, le vent a soufflé du secteur W à raison de 8 m/s avant de tourner à l'E-SE en conservant une intensité comparable ; dans cette configuration météorologique, le panache a pu être confiné vers le fond de la baie de Boulari où la plupart des particules ont pu sédimenter avant d'être repris par les courants généraux lorsque le vent à mollit. Des mécanismes identiques peuvent avoir affecté la station « côtière » voisine (StB).

Les MES collectées à la station du « large » (StC) montrent que l'influence marine est bien plus importante qu'en StA et StB où les concentrations massiques en éléments métalliques ont augmenté après et pendant les 2 épisodes pluvieux. En StC, comme pour la campagne de 2011, le flux de particules consécutif aux pluies peut être décelé mais, n'est pas prépondérant ; les concentrations en métaux restent notablement plus faibles qu'aux stations plus « côtières » (StA et StB) et les teneurs en calcium augmentent.

D'une part, cette deuxième campagne confirme que les particules les plus petites, constituées d'argiles et de goethites, possèdent des concentrations massiques en métaux très élevées, conformément aux travaux de nombreux auteurs (e.g : Mayer & Fink, 1979 ; Ackermann, 1980 ; Deely & Fergusson, 1994 ; He & Walling, 1996). D'autre part, l'influence marine dont le calcium est le traceur de prédilection, augmente avec la masse de MES collectée. Par conséquent, cette dernière observation, contraire aux attendus, suggère que le calcium mesuré dans les MES provient majoritairement des vases carbonatées antérieurs et remises en suspension sous l'action mécanique du clapot soulevé par le vent. Par ailleurs, l'augmentation en calcium étant accompagnée d'une diminution des concentrations en éléments métalliques, atteste donc d'un mélange des particules d'origine latéritique (pôle terrigène) et bioclastique (pôle marin) (Figure 29 et Figure 30). Ce mécanisme peut s'expliquer par une diminution de l'activité biologique dans la baie depuis la mise en exploitation des mines. A titre d'exemple la concentration en calcium dans les MES collectées oscille de 72 à 156 mg/kg alors que la moyenne dans le lagon est proche de 310 g/kg.

Hormis les informations actant de l'origine des MES collectées, les 3 stations permettent de confirmer que la localisation détermine le type de suivi ciblé, soit à l'échelle du terme source (proche embouchure de La Coulée ; StA), soit à l'échelle de la baie (StC).

Figure 29 : Observation microscopique de la fraction supérieure à 40 µm des MES collectée à la station StA proche de l'embouchure de La Coulée, le 5-6 avril 2012 : présence de tests carbonatés de micro-organismes au milieu de particules terrigènes en forte proportion.

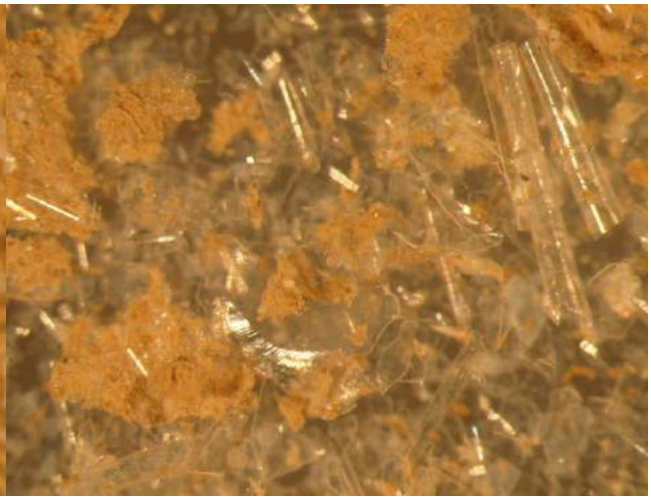


Figure 30 : Observation microscopique de la fraction supérieure à 40 µm des MES collectée à la station StC en milieu de Baie de Boulari, le 5-6 avril 2012 très forte présence de spicules carbonatées enrobées de particules éparses.

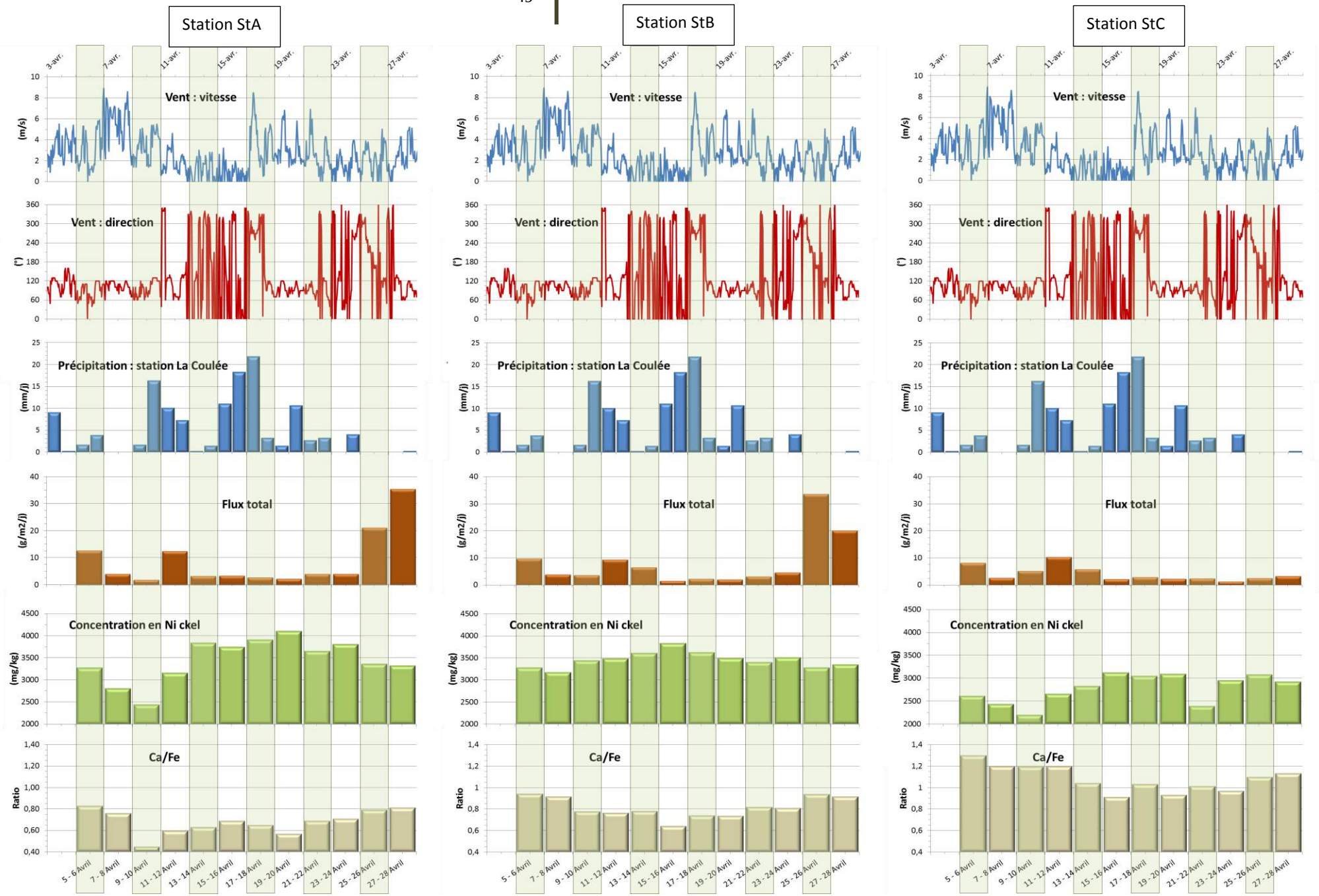


Figure 31 : Synthèse des données fournies par les MES collectées à l'issue du mouillage des 3 pièges à sédiment aux stations StA, StB et StC en Baie du Boulari du 05 au 28 avril 2012.

C. CAMPAGNE M3 (11 MARS-03 AVRIL 2013)

Cette troisième campagne a été programmée dans l'objectif, d'une part, de valider les enseignements acquis antérieurement (campagnes de 2011 et 2012) et d'autre part, de tester l'opportunité et l'intérêt d'un travail accès sur la fraction terrigène des MES exclusivement.

1. Paramètres météorologiques

Les valeurs des paramètres météorologiques sont regroupées en Annexe 2.

Rappel : *Les paramètres météorologiques, comme la vitesse (FF) et la direction (DD) du vent moyen horaires, ont été fournis par la station météorologique Météo-France de Magenta. Les taux de précipitations journaliers (RR) ont été enregistrés par la station météorologique de Météo-France de La Coulée bien plus représentative des quantités tombées sur le bassin versant du creek.*

a) Précipitations atmosphériques (station « La Coulée »)

La période de mouillage a été marquée par un cumul de précipitations d'intensité normale pour une fin de saison chaude (186,2 mm pour le mois de mars). Toutefois, un peu moins de la moitié des précipitations ont été recueillies dans la seule journée du 22 mars avec 77,7 mm ; la hauteur d'eau tombée étant très significative d'un point de vue des phénomènes de lixiviations. Les autres retombées atmosphériques se sont produites tout le long du mois, avec des épisodes compris entre 15 et 20 mm par jour, comme les 12 et 18 mars ainsi que le 4 avril.

Hormis ces événements, 53,6 mm de pluies ont été réparties à l'occasion de brèves averses éparses.

b) Direction du vent (station « Magenta »

Pendant la période de mouillage, trois régimes météorologiques se sont globalement succédés. En effet, les régimes d'E-SE (alizés) bien établis depuis le 7 mars ont basculé à l'E à partir du 11 mars avant de tourner à un régime de N qui globalement s'est prolongé pendant 8 jours avec cependant de brèves rotations journalières au secteur S-SE, les 15, 16, 17 et 18 mars. Au-delà de cette date, les régimes d'alizés d'E-SE se sont réinstallés jusqu'au 29 mars accompagnés des habituelles oscillations nocturnes au secteur N-E.

Un nouveau courant de N, ponctué de brèves rotations diurnes au secteur S (29 et 30 mars) puis au secteur N-E (31 mars, 1 et 2 avril) ont été observées en fin d'études.

c) Vitesse du vent (station « Magenta »

La vitesse des vents moyens mesurée pendant cette période entre dans les normales saisonnières observées en saison chaude (maximum 13,3 m/s, le 27 mars).

Deux épisodes bien individualisés sont à remarquer : le premier montre des vitesses maximales parmi les plus élevées enregistrées (12 m/s) avec de fortes atténuations nocturnes à moins de 4 m/s, entre le 9 et le 11 mars. L'intensité décroit rapidement jusqu'au 14 mars (<2 m/s). Un régime de brises s'installe alors ponctué de brèves accélérations diurnes du 15 au 18 mars avant de progressivement accélérer jusqu'à 12 m/s les 19 et 20 mars. Au-delà de cette date un nouveau régime d'alizés de 8 à 9 m/s accompagné d'oscillations nocturnes à 4-5 m/s se remet en place. La fin de la période d'études (29 mars-3 avril) se caractérise par un retour à un régime de brises alternant avec des régimes de S voire SE dont les vitesses atteignent respectivement, 6 et 8 m/s.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Un régime d'alizés caractérise les 3 premiers jours de la période d'études (7-10 mars) puis une rotation progressive au secteur E se produit avec des vents soutenus de 10 m/s jusqu'au 13 mars. Durant les 5 jours suivants, un régime de brises modérées (< 4 m/s) de secteur N s'installe, entrecoupé de brèves incursions diurnes au secteur S provoquant un léger renforcement des vents. Entre le 19 et le 28 mars, on assiste à la mise en place progressive d'un nouveau courant d'alizés pouvant être soutenus le jour (10-13 m/s), puis au-delà, une reprise des régimes de brises avec de brèves rotations diurnes aux secteurs S puis E se produit.

2. Structuration des masses d'eau

a) Température

Lors de ce troisième mouillage, les eaux, relativement fraiches du début de période, se sont réchauffées puis ont subi à nouveau un refroidissement (Figure 32). En effet, le 14 mars des eaux fraiches montrent une température d'environ 25,9 °C en surface et 25,5°C au fond, pour les 3 stations. Le 18 mars, les températures maximales sont enregistrées au niveau de la colonne, pour les stations StA et StB. Ce réchauffement est particulièrement visible pour les eaux de surface puisque dans le premier mètre celle-ci augmente, respectivement de 1,7°C, 1,8°C et 1,6 °C pour StA, StB et StC. Après cette date, les eaux se sont refroidies affectant de manière homogène toute la colonne et jusqu'au 28 mars quasi aucun gradient vertical de température n'est plus observé.

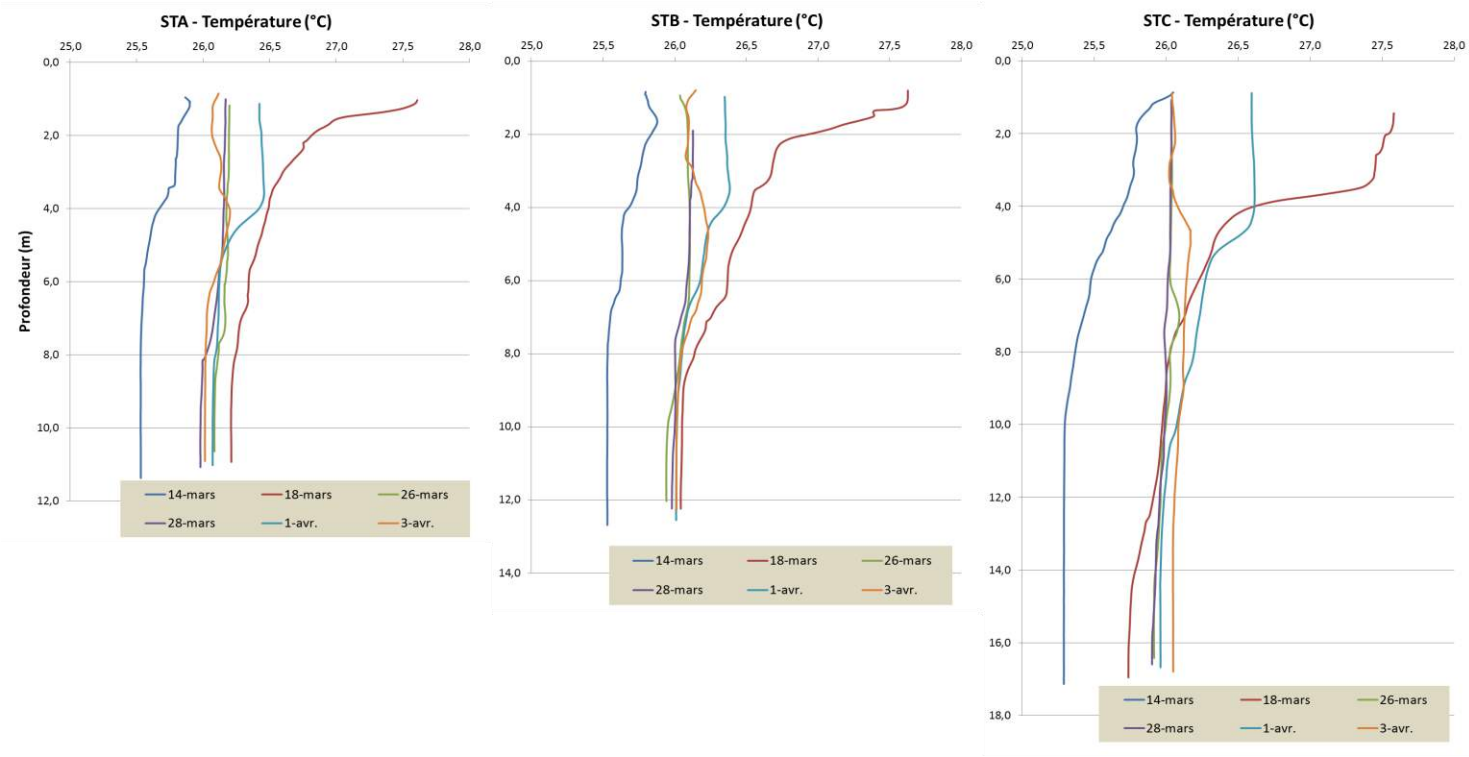


Figure 32 : Evolution de la température des eaux à la verticale des stations StA, StB et StC entre le 11 mars et le 03 avril 2013.

Le 01 avril les 4 premiers mètres sous la surface montrent un réchauffement sensible d'environ 0,4°C près de l'embouchure (StA) et 0,6°C plus au large (StC). Le 03 avril la température de surface est retombée au niveau des valeurs des eaux profondes.

b) Salinité

Globalement, les profils de salinité montrent la persistance d'une couche dessalée en surface dont l'épaisseur peut varier de 1 à 4 m en StA et StB, mais atteindre 7 m en StC (Figure 33).

Notamment dans les eaux de surface, la salinité évolue entre le 14 et le 26 mars, date à laquelle une dessalure notable (0,6 ‰ au niveau des 3 stations) marque les 4 à 7 premiers mètres sous la surface. Le 28 mars cette dessalure stratifiée s'est partiellement estompée aux stations StA et StB, alors qu'une halocline bien individualisée perdure en StC, avec environ la même amplitude que 2 jours auparavant. Le 01 avril, la dessalure concerne une nouvelle fois les eaux de surface des 3 stations avec des intensités comparables dans une couche bien identifiée avant de faiblir le 03 avril.

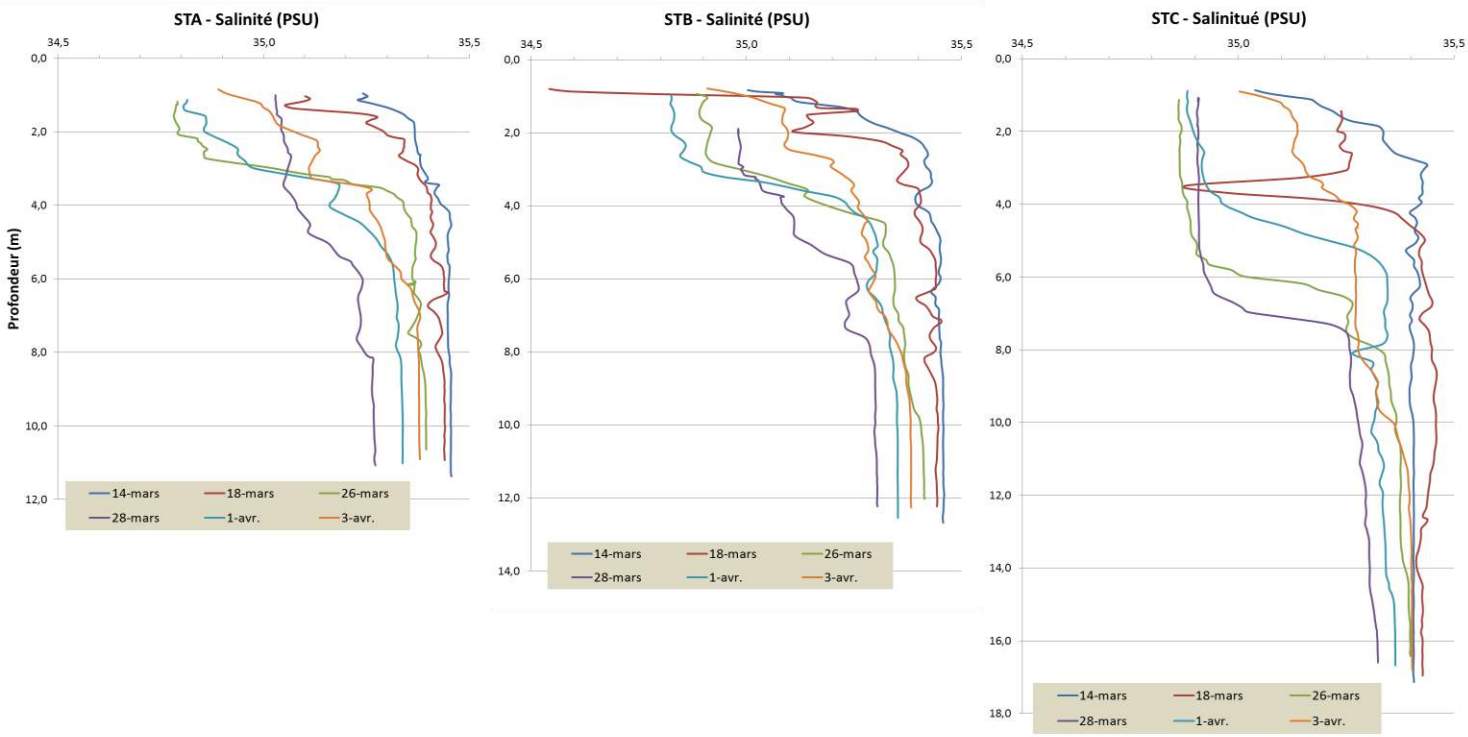


Figure 33 : Evolution de la salinité des eaux à la verticale des stations StA, StB et StC entre le 11 mars et le 03 avril 2013

c) Turbidité

La turbidité des eaux ne montre pas de variations notables exception faite de la fin de période (03 avril) où la constitution d'une couche turbide est observée à mi-profondeur pour les stations StA et StB (Figure 34). Hormis cet épisode, la distribution verticale des particules est relativement identique tout le long de la période d'études et les variations temporelles sont réellement ténues.

En effet, pour les 3 stations, la turbidité se maintient faible (0,6 à 1, à NTU) sur une grande partie de la colonne d'eau et augmente ensuite progressivement à l'approche du fond pour atteindre de valeurs notables (3,9 à 4,4 NTU).

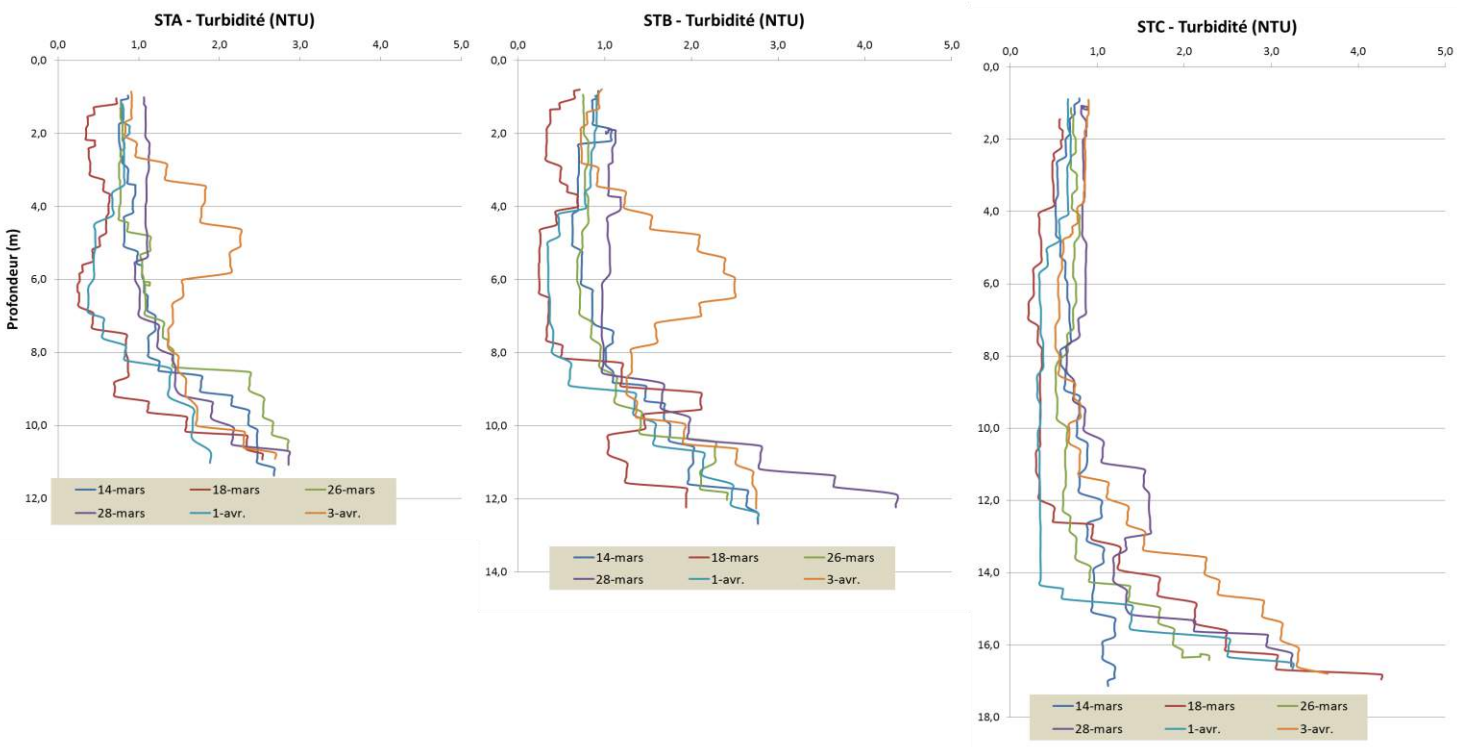


Figure 34 : Evolution de la turbidité des eaux à la verticale des stations StA, StB et StC entre le 11 mars et le 03 avril 2013

CE QU'IL FAUT RETENIR

Le seul épisode pluvieux significatif du 22 mars (77,7 mm) a eu pour conséquence de rafraichir la colonne d'eau de manière homogène. Par ailleurs, ces précipitations ont créé la dessalure des eaux de surface encore observée le 26 mars. Cependant, de manière étonnante, les enregistrements de turbidité ne montrent pas de formation de couches néphéloïdes rémanente. Malheureusement, il n'est cependant pas possible d'être affirmatif, les conditions météorologiques n'ont pas permis d'effectuer des mesures entre le 22 et le 26 avril en raison de l'état de la mer. Seules, des valeurs de charge particulaire ont été obtenues pour l'eau de la rivière montrant que celle-ci s'est élevée à 80 ±5 mg/L, le 22 avril.

Jusqu'au 03 avril, une dessalure plus ou moins atténuée se maintient dans les eaux de surface, une couche turbide faisant son apparition à mi-profondeur à cette date pour les stations StA et StB.

3. Masses et flux de MES

Les masses collectées dans les pièges à sédiment séquentiels de la station StA sont regroupées dans les Annexe 3.

a) Station StA

Rappel : *Les masses de « MES-latéritiques » ont été évaluées par décarbonatation des masses de « MES-total » collectées dans les pièges à sédiments. La proportion massique des fractions latéritiques représente pour la station StA : 76,8 ±6,3%.*

Pour cette troisième campagne, les masses de « *MES-latéritiques* » sont particulièrement faibles (Figure 35). En effet, si les valeurs minimales restent du même ordre de grandeur (0,04 g ; 17-18 mars et 25-26 mars), les maximales

n'atteignent pas les 0,50 g (0,49 g ; 11-12 mars) : cette valeur est plus de 2 et 5 fois plus faible que celles mesurées respectivement en 2011 (campagne M1) et 2012 (campagne M2). Il s'agit de quantités remarquablement basses pour un secteur directement exposé aux apports du creek La Coulée, particulièrement en saison chaude.

Pour toute la période de collecte, les écarts ne sont pas excessivement importants, hormis entre le premier prélèvement (0,56 g ; 11-12 mars) et les 7 suivants (13-26 mars) dont les masses ne dépassent pas les 0,13 g ; les 4 derniers godets contenant entre 0,15g (29-30 mars) et 0,37 g (31 mars et 01 avril).

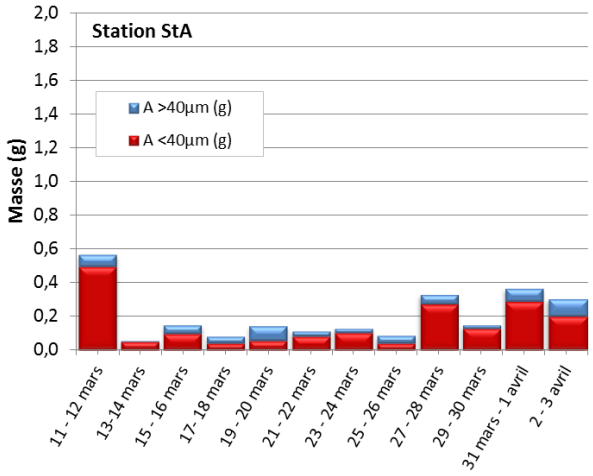


Figure 35 : Masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 11 mars au 03 avril 2013 à la station StA de la Baie de Boulari.

b) Station StB

Rappel : *Les masses de « MES-latéritiques » ont été évaluées par décarbonatation des masses de « MES-totale » collectées dans les pièges à sédiments. La proportion massique des fractions latéritiques représente pour la station StB : 72,2 ±5,8%.*

Comme pour la station StA, les masses de « *MES-latéritiques* » sont particulièrement faibles (Figure 36). En effet, si les valeurs minimales restent aussi du même ordre de grandeur (0,03 g ; 13-14 mars et 15-16 mars), la maximale n'atteint que les 0,46 g (21-22 mars) : cette valeur est plus de 2 et 6 fois plus faible que celles mesurées respectivement en 2011 (campagne M1) et 2012 (campagne M2). De même qu'à la station StA, il s'agit de quantités remarquablement basses pour un secteur supposé être encore bien influencé par les apports du creek La Coulée, particulièrement en saison chaude.

Pour toute la période de collecte, les écarts ne sont pas excessivement importants non plus, hormis, comme pour la station StA, entre le premier prélèvement (0,34 g ; 11-12 mars) et les 4 suivants (13-20 mars) dont les masses collectées n'atteignent que 0,17 g, puis augmentent brusquement à 0,46 g (21-22 mars). Après quelques jours où les masses collectées se sont stabilisées autour de 0,25 g (23-28 mars), la quantité piégée a décrut progressivement jusqu'à la fin de la période d'études.

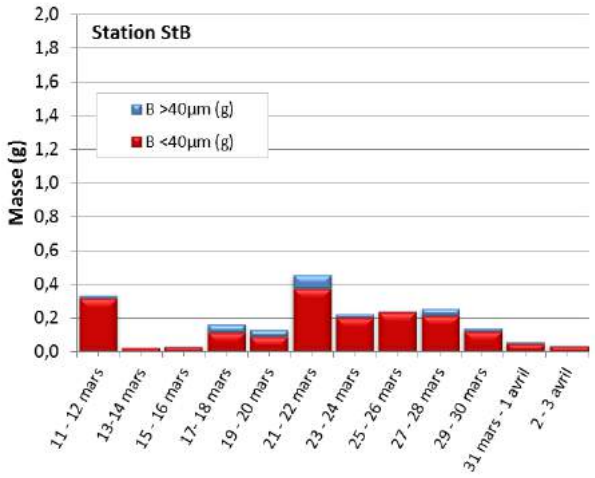


Figure 36 : Masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 11 mars au 03 avril 2013 à la station StB de la Baie de Boulari.

c) Station StC

Rappel : *Les masses de « MES-latéritiques » ont été évaluées par décarbonatation des masses de « MES-totale » collectées dans les pièges à sédiments. La proportion massique des fractions latéritiques représente pour la station StC : 69,7 ±7,1%.*

Dans l'ensemble, les masses de « *MES-latéritique* » sédimentées sont faibles, comparativement aux valeurs obtenues au niveau des 2 autres stations de la radiale, plus proches de l'embouchure (Figure 37). Ainsi, sur les 12 prélèvements, 10 d'entre eux n'atteignent pas les 0,10 g et seulement le premier godet contient 0,25 g (11-12 mars), la valeur maximale ayant été mesurée pour le 8^{ième} prélèvement (0,59 g ; 25-26 mars). Ces masses sont en général conformes pour des stations lagonaires hors influence terrigène directe.

Du point de vue de la variabilité, à la station StC, les masses collectées montrent des écarts de valeurs du même ordre de grandeur qu'au niveau des 2 autres stations qui composent la radiale. Toutefois, cette distribution est remarquable par une brève et brusque augmentation de la masse collectée (25-26 mars).

En termes de variabilité intersaison, les quantités collectées sont également faibles puisque les valeurs minimales comme les maximales sont inférieures d'un facteur 3 et 2, respectivement par rapports aux deux campagnes de 2011 et 2012 confondues.

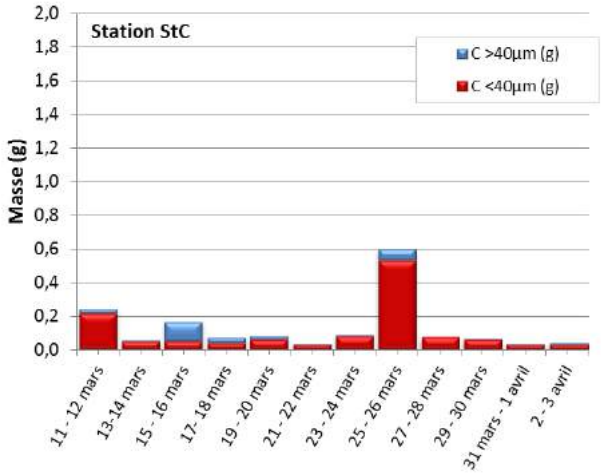


Figure 37 : Masses collectées dans les 12 godets du piège séquentiel mouillé du 11 mars au 03 avril 2013 à la station StC de la Baie de Boulari.

CE QU'IL FAUT RETENIR

Au niveau des 3 stations, les masses des « *MES-latéritiques* » sont parmi les plus faibles mesurées dans un secteur sensé être sous influence terrigène. Cette observation est particulièrement avérée à la station StC qui, à l'exception de 2 prélèvements, montre des caractéristiques de masses d'eau distales du centre du lagon.

Une seule augmentation (11-12 avril) des masses collectées est commune aux 3 stations. Pour les 2 stations les plus proches de l'embouchure (StA et StB), des variations temporelles sont observées mais ne sont pas simultanées sur les 2 sites.

4. Concentration en métaux et calcium

Les informations fournies par les premières campagnes (23 mars-16 avril 2011 et 03-28 avril 2012), ont permis de conforter la sélection des métaux essentiels du cortège latéritiques (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) à conserver pour les études de flux particulaire. Ces métaux sont autant de signatures terrigènes (et marines pour le calcium) qu'il est nécessaire de prendre en compte pour comprendre les mécanismes de distribution et de dispersion des MES, d'un point de vue temporel et spatial.

Remarque : *Pour cette troisième campagne de mouillage, les concentrations en métaux totaux ont été analysées dans les MES décarbonatées dans l'objectif de préciser les informations concernant les flux purement terrigènes et notamment de les quantifier. Malheureusement, les quantités de MES-totale récoltées ont été très faibles aggravées par les pertes de masse issues de la phase de décarbonatation. De ce fait, bon nombre de résultats d'analyse semblent peu fiables et les interprétations sont donc à considérer avec précaution.*

Les résultats des attaques chimiques sont regroupés dans l'Annexe 4.

a) Station StA

Les concentrations mesurées dans les 12 prélèvements peuvent montrer un écart maximum de l'ordre de 11 % (Fe) à 32 % (Cr ; Tableau 18). Globalement, l'amplitude des variations temporelles est du même ordre de grandeur pour Co et Cr quelle que soit la campagne et, en moyenne, 2 fois moins importante pour Fe, Mn et Ni comparativement aux MES de 2011 et 2012.

D'un point de vue temporel, si les concentrations de Co, Cr, Mn et Ni montrent leurs valeurs maximales en début de période de collecte des MES ; les concentrations de Fe ne dessinent pas d'évolution particulière.

En termes de concentrations, hormis Fe, les concentrations les plus fortes correspondent à Cr (5776 ±616 mg/kg) et Ni (5208 ±413 mg/kg), les plus faibles à Co (224 ±20 mg/kg). Les niveaux de concentrations de Cr et Ni sont quasiment doublés par rapport aux deux premières campagnes. A l'inverse, pour Mn, les teneurs sont jusqu'à 2 fois plus faibles. En ce qui concerne Fe, l'augmentation des concentrations est d'environ 25%.

Remarque : *La teneur des carbonates en Mn est habituellement importante dans les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie, elle peut être évaluée entre 50 et 500 mg/kg de MES, ce qui représente potentiellement entre 25 et 75 % du manganèse présent dans l'échantillon. La diminution des concentrations en manganèse est donc attribuable à la mise en solution d'une fraction de celui-ci à l'issue de l'étape de décarbonatation des MES (*Figure 38*).*

Figure 38 : Observation microscopique de la fraction supérieure à 40 µm décarbonatée des MES collectée à la station StA proche de l'embouchure de La Coulée, le 11-12 mars 2013 : présence de cristaux de quartz et de spinelle chromifères

La matrice de corrélation ne met en évidence aucune **similarité** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques inter-éléments. Aucune **dissimilarité** (ou anti-corrélation) significative n'est non plus relevée (Tableau 19) ; des tendances d'évolution temporelle communes sont suggérées pour les couples Co/Mn (R=0,944), Co/Cr (R=0,853), Cr/Mn (R=0,811) et Co/Ni (R=0,810).

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Co (mg/kg)	186	266	224	20
Cr (mg/kg)	4831	7103	5776	616
Fe (g/kg)	198	221	209	8
Mn (mg/kg)	847	1152	1002	85
Ni (mg/kg)	4553	6150	5208	413

Tableau 18 : Concentrations moyennes, écart-types et valeurs extrêmes des concentrations en métaux dans les MES décarbonatées, collectées entre le 11 mars et le 03 avril 2013 (Baie de Boulari, Station StA ; n=12).

Tableau 19 : Matrice inter-éléments de similarité au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 métaux dans les MES décarbonatées collectées en Baie de Boulari, entre le 11 mars et le 03 avril (Station StA ; n=12).

	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Co	**1**				
Cr	0,853	**1**			
Fe	0,530	0,786	**1**		
Mn	0,944	0,811	0,504	**1**	
Ni	0,810	0,593	0,311	0,651	**1**

b) Station StB

Les concentrations mesurées dans les 12 prélèvements montrent un écart maximum de l'ordre de 23 % (Fe) à 40 % (Co ; Tableau 20). Globalement, l'amplitude des variations temporelles est notable mais demeure, cependant, plus faible qu'en 2011. Les concentrations fluctuent pendant tout la période de collecte et tendent à décroitre.

En effet, d'un point de vue temporel, les concentrations de Co, Cr, Fe Mn et Ni montrent, quasiment toutes, leurs valeurs maximales en tout début de période de collecte (11-12 mars), puis progressivement mais de manière discontinue, les teneurs ont atteint leurs plus faibles niveaux dans le dernier prélèvement (02-03 avril). Cette tendance ne montre pas aucune similarité avec l'évolution temporelle de la station StA.

En termes de concentrations, hormis Fe, les concentrations les plus élevées correspondent à Cr (5360 ±770 mg/kg) et Ni (4755 ±464 mg/kg) les plus faibles à Co (205 ±32 mg/kg). Pour Cr et Ni, ces niveaux de concentrations sont quasiment 2 fois plus élevés que pour les MES de 2011 et 2012.

Contrairement à la station StA, la matrice de corrélation met en évidence une **similarité** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques de Co/Mn. Toutefois, des tendances communes sont exprimées pour Cr/Fe (R=0,930), Co/Cr (R=0,902) et dans une moindre mesure Cr/Mn (R=0,873) et Co/Fe (R=0,846). (Tableau 21).

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Co (mg/kg)	148	245	205	32
Cr (mg/kg)	4005	6549	5360	770
Fe (g/kg)	170	220	198	16
Mn (mg/kg)	750	1106	957	114
Ni (mg/kg)	3999	5300	4755	464

Tableau 20 : Concentrations moyennes, écart-types et valeurs extrêmes des concentrations en métaux dans les MES décarbonatées, collectées entre le 11 mars et le 03 avril 2013 (Baie de Boulari, Station StB ; n=11).

Tableau 21 : Matrice inter-éléments de similarité au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 métaux dans les MES décarbonatées collectées en Baie de Boulari, entre le 11 mars et le 03 avril (Station StB ; n=11).

	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Co	**1**				
Cr	0,902	**1**			
Fe	0,846	0,930	**1**		
Mn	**0,966**	0,873	0,794	**1**	
Ni	0,788	0,684	0,657	0,653	**1**

c) Station StC

Les concentrations mesurées dans les 12 prélèvements montrent des écarts maximums de l'ordre de 16 % (Fe) à 30 % (Co ; Tableau 22). Globalement, l'amplitude des variations temporelles est du même ordre de grandeur qu'en StA et légèrement inférieure à StB. Comparativement aux campagnes 2011 et 2012, les écarts de concentrations sont parmi les plus faibles.

En ce qui concerne l'évolution des concentrations, aucune tendance structurée n'est remarquable pour la durée de la période d'étude, seules des alternances d'épisodes d'augmentation et de diminution sont observées. Cette série temporelle ne montre non plus de similarités avec celles des stations StA et StB.

En termes de concentrations, hormis Fe, les concentrations les plus élevées correspondent à Cr (4766 ±422 mg/kg) et Ni (4481 ±311 mg/kg), les plus faibles à Co (172 ±21 mg/kg). Pour Cr et Ni, ces niveaux de concentrations sont quasiment 2 fois plus élevés que pour les MES de 2011 et 2012. A l'inverse, pour Mn, les teneurs sont jusqu'à 2 fois plus faibles, cette diminution étant attribuable à la phase de décarbonatation. En ce qui concerne Fe, l'augmentation des concentrations est d'environ 25%.

Contrairement à la station StB, la matrice de corrélation ne met en évidence aucune **similarité** d'évolution (seuil > 0,95) (Tableau 23) et une seule au seuil de 0,90 (Co/Mn).

Variable	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Co (mg/kg)	149	214	172	21
Cr (mg/kg)	4260	5340	4766	422
Fe (g/kg)	181	216	192	12
Mn (mg/kg)	766	971	848	71
Ni (mg/kg)	4087	5018	4481	311

Tableau 22 : Concentrations moyennes, écart-types et valeurs extrêmes des concentrations en métaux dans les MES décarbonatées, collectées entre le 11 mars et le 03 avril 2013 (Baie de Boulari, Station StC ; n=11).

Tableau 23 : Matrice inter-éléments de similarité au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 métaux dans les MES décarbonatées collectées en Baie de Boulari, entre le 11 mars et le 03 avril (Station StC ; n=11).

	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
Co	**1**				
Cr	0,674	**1**			
Fe	0,374	0,596	**1**		
Mn	0,926	0,693	0,612	**1**	
Ni	0,797	0,707	0,654	0,757	**1**

CE QU'IL FAUT RETENIR

A la station StA, les concentrations montrent des variations temporelles du même ordre de grandeur qu'en 2011 et 2012 pour Co et Cr et moins importantes pour Fe, Mn et Ni et globalement identiques pour les deux autres stations (StB et StC).

Comme pour les campagnes 2011 et 2012, hormis Fe, les concentrations les plus fortes correspondent à Cr et Ni, les plus faibles à Co. Les niveaux de concentrations de Cr et Ni sont quasiment doublés par rapport aux deux premières campagnes. A l'inverse, pour Mn, les teneurs sont jusqu'à 2 fois plus faibles. En ce qui concerne Fe, l'augmentation des concentrations n'est environ que de 25%. Ces différence sont à relier, en très grande partie, à la décarbonatation des MES.

Aux stations StA et StC, les matrices de corrélation ne mettent en évidence aucune **similarité** d'évolution (seuil > 0,95) pour les concentrations massiques inter-éléments, ni aucune **dissimilarité** (ou anti-corrélation) significative. A contrario, pour StB, une **similarité** est observée pour Co/Mn bien que des tendances communes soient exprimées pour Cr/Fe (R=0,930), Co/Cr (R=0,902).

Ces résultats sont cependant à considérer avec prudence en raison des faibles masses de MES collectées pendant la campagne 2013 ; le nombre de similarités significatives de comportements géochimiques inter-éléments devrait être notablement supérieur.

5. Interprétation globale

L'interprétation des résultats résulte peu pertinente, essentiellement, en raison de la décarbonatation des MES qui altère les résultats, en effet :

- les quantités de MES deviennent trop faibles pour réaliser les analyses nécessaires, tout au moins de manière fiable, en cas de collecte insuffisante ;
- les concentrations en métaux totaux étant alors exprimées en valeurs relatives par rapport à la masse de phase résiduelle, celles-ci augmentent artificiellement les flux réels de métaux dans le milieu du fait de la solubilisation de l'importante composante marine constituée par les carbonates ;
- à l'inverse, cette décarbonatation libère une fraction non négligeable du manganèse contenu dans les MES (jusqu'à 40%) et fausse ainsi, les estimations de flux métallique.

V. CONCLUSION

Trois pièges à sédiments de type séquentiel ont été déployés long d'une radiale faisant face à l'embouchure de La Coulée (Baie de Boulari). Ce creek, draine les eaux de ruissellement du petit bassin versant de 90 km² approximativement dans lequel l'exploitation minière s'est maintenue en activité jusqu'au milieu des années 70. Ces concessions, laissées dans leur état après la cessation des exploitations, génèrent maintenant des flux de populations de particules qui, pour les plus fines, aboutissent dans le lagon. Leur sédimentation est fonction des conditions hydro-climatiques régnantes et contribuent aujourd'hui encore aux phénomènes d'hyper-sédimentation pointés dans le lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie, mécanisme qui altère la qualité du milieu corallien.

Les pièges à sédiments en milieu marin sont utilisés pour rendre compte des flux de particules (et polluants associés) qui alimentent les habitats. Toutefois, dès les années 80 (e.g. : Honjo, 1982, Honjo et al., 1987), l'information acquise par les dispositifs classiques, comme les « *tubes à sédiment* », ne satisfont pas les chercheurs car ils ne fournissent qu'une information extrêmement parcellaire, voire grossière des phénomènes qui concourent. Ces dispositifs ont été rapidement et fortement décriés par de nombreux auteurs et encore très récemment par Storlazzi et al. (2011) notamment pour leur application inappropriée aux milieux lagonaires. En effet, les problèmes liés aux profondeurs d'immersion, souvent inférieures à 6 m, faussent totalement les calculs de flux de MES en raison des remises en suspension des sédiments liées à l'action mécanique du clapot lui-même généré par le vent comme les alizés. Par ailleurs, les dimensions et le couplage de plusieurs modifient l'hydrodynamique à leur surface rendant peu efficaces ces dispositifs. Enfin, il est, d'une part, totalement impossible de retracer un historique des flux de particules piégées, ni même de distinguer leurs origines. D'autre part, la collecte de séries temporelles est rendue contraignante par le nombre d'opérations de pose et de récupération des « *tubes à sédiments* » faisant intervenir des équipes de plongeurs.

A l'inverse, les « *pièges à particules séquentiels* » sont conçus pour assurer la collecte de séries temporelles de MES à une fréquence préprogrammée selon le milieu à étudier ou surveiller. Il résulte de la collection d'échantillons que des analyses bien ciblées peuvent alors être réalisées sur les particules afin de déterminer l'origine (termes sources) des particules, comprendre leur dynamique et estimer les flux de matière, au sens large, qui transitent et affectent le milieu marin. Ainsi dans le lagon de Nouvelle-Calédonie, l'analyse de paramètres, comme les teneurs en métaux tels que Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, expriment l'importance des apports terrigènes et/ou anthropiques. A l'opposé, le calcium en particulier, renseigne efficacement sur le niveau de perturbation que subit le milieu marin à travers l'appauvrissement de sa production primaire, notamment. En effet, à partir de ces seules données, non seulement, les influences terrigènes et marines peuvent être dessinées mais une estimation des contributions respectives des différents termes sources et de leur l'évolution temporelle et spatiale est possible.

Par ailleurs, à travers cette étude il est montré que l'information géochimique acquise grâce à l'utilisation des « *pièges à particules séquentiels* » replacée dans son contexte hydro-sédimentaire, permet de différencier les apports directs et indirects issus d'un terme source identifié comme tel. Effectivement, il est possible d'attribuer aux flux étudiés, soit une parenté immédiate avec les MES transportées par le creek, soit une origine plus complexe engendrée par la remise en suspension de MES déposées dans des secteurs côtiers éloignés : dans le cadre d'un suivi environnemental, il est essentiel d'être en mesure d'opérer cette différenciation afin de déterminer l'impact ou non de bassins versants exploités, par exemple. En d'autre termes, les MES collectées par les pièges en une station donnée ne sont pas nécessairement issues des phénomènes de lixiviation des sols après une pluie, mais elles peuvent résulter de remises en suspension successives de sédiment plus ancien puis de mécanismes de transport, en fonction des conditions hydro-

climatiques. Par ailleurs, l'avantage des « *pièges à particules séquentiels* » ne se réduit pas à cette particularité puisque une quantification des différents flux est possible en étudiant des séries temporelles successives couvrant statistiquement les régimes météorologiques moteurs.

Toutefois, pour que l'interprétation soit pertinente et aussi puissante que possible, l'acquisition de cette abondante information doit être systématiquement précédée d'une étude approfondie du/des système(s) à étudier/surveiller, celle-ci passant, de préférence par une étape de modélisation hydrodynamique de la zone couvrant amplement le secteur. Par ailleurs, il conviendra ensuite de replacer les mesures dans un météorologique (taux de précipitation journalier, direction et vitesse du vent, si possible horaire).

Grâce à ce canevas, les données fournies par les « *pièges à particules séquentiels* » sont en mesure de **mettre en évidence toute modification des impacts** (e.g. : ouverture d'un nouveau front de mine, défrichage, mise en place d'un ouvrage de rétention des particules) tant pour des **aires ciblées** (e.g. : embouchure de rivière et/ou zone d'expansion du panache) ou pour des **aires plus globales** (baie ou ensemble de baies) à des **échelles de temps très souples** (jours ou semaines, mois).

FICHE 8 : *FLUX DE PARTICULES*

(*Guide pour le suivi de la qualité du milieu marin en NC*)

Auteur principal : J.-M. FERNANDEZ (IRD)

En quelques mots…

Ecosystèmes, type(s) de zone	**baies, estuaires, *etc.* Prof. > 12 m**
Faisabilité terrain	
- Intervention terrain	**6 à 12 mois**
- Bateau	**7 à 8 m**
- Nb de Plongeurs ou largueur acoustique	**2 + 1 (en surface)**
- Niveau de compétence	**moyen**
- Matériel particulier	**piège à carrousel**
Faisabilité labo / bureau	
- Niveau de compétence	**Moyen à fort**
- Matériel de base Matériel analytique	**loupe binoculaire, étuve, balance de précision, ICP-OES, Granulomètre laser, …**

1. Paramètre(s) suivi(s)

Le paramètre suivi est la densité de flux vertical de particules (F) dans le milieu naturel. Elle s'exprime généralement en $g/m^2/j$.

La même méthode permet aussi de calculer le flux métallique.

2. Type(s) de zone concerné(s)

Tous les réceptacles naturels tels que les baies, les formations estuariennes (prodeltas) et bassins naturels de décantation.

3. Méthodologie

❖ Eléments de stratégie d'échantillonnage

Le calcul de la densité de flux vertical de particules n'a de sens que si le contexte hydro-sédimentaire est connu, ou tout au moins si la couverture sédimentaire du site est parfaitement décrite. La position du point de mouillage du piège peut alors être déterminée et doit être rigoureusement la même tout au long du suivi.

Par la méthode ici décrite, la mise en évidence d'une modification des densités de flux verticaux de particules est possible pour des périodes de 1 à 2 mois en continu.

Les fréquences de mouillage des pièges à sédiments sont en général semestrielles voire annuelles.

Le positionnement du piège est crucial afin de ne pas perturber les enregistrements par des phénomènes de remise en suspension. C'est le cas notamment lorsque les pièges sont installés dans des zones de faible profondeur. Il est conseillé de les installer à des profondeurs supérieures à 15 mètres (Fichez et al. 2005). L'utilisation d'un piège séquentiel comporte beaucoup d'intérêt par rapport à l'utilisation de tubes à sédiment. Ces derniers sont moins performants puisqu'ils fournissent une information agrégée sur la durée de leur immersion alors qu'un piège séquentiel peut être paramétré pour fournir des informations avec un pas de temps de donné ; par ailleurs, les tubes à sédiments constituent souvent des abris pour les poissons et les crustacés qui perturbent les mesures.

❖ Opérations de terrain

▪ Principe de l'analyse et/ou mesure

Le calcul de la densité de flux vertical de particules nécessite de collecter des matières en suspension qui sédimentent. La durée de la collecte dépend de l'importance estimée des apports à l'emplacement de la mesure (embouchure, baie, large, *etc.*) et de la section du dispositif de collecte.

Dans les baies (par exemple), pour l'acquisition d'un échantillon représentatif de matière en suspension avec un dispositif de 0,05 m² de section efficace, il est d'ordinaire nécessaire et suffisant de collecter pendant 24 h. Ce temps peut être doublé, voire triplé, dans des eaux plus claires ou réduit à la moitié au droit d'une embouchure de rivière.

▪ Description du dispositif et moyens

La collecte des matières en suspension est réalisée par un dispositif appelé « piège à particules ». Il est constitué d'un tube unique à fond conique et d'un carrousel programmable [réf. 3, 4]. Il peut être immergé pendant plusieurs semaines, voire plusieurs mois. Cet appareillage fournit des mesures qui sont l'expression des variations temporelles des densités de flux ; la technique permet de suivre les influences météorologiques. Le mouillage d'une ligne instrumentée composée d'un piège à sédiments doit s'effectuer de telle façon à ce que l'ouverture du collecteur soit immergée au minimum à 12 m du fond. A cette cote, le piégeage des particules issues d'une remise en suspension potentielle des sédiments est évité. Une embarcation de 7-8 m équipée d'un moyen de levage léger est conseillée pour le mouillage et le relevage des pièges à particules par des plongeurs. Pour des profondeurs supérieures à 25 m, l'emploi de largueurs automatisés s'avère plus pratique.

❖ Opérations de laboratoire

▪ Traitement des échantillons

Avant toute analyse et/ou mesure, les échantillons de matière en suspension doivent être traités afin d'éliminer les swimmers [réf. 1] et la matière organique excédentaire [réf. 4] pour ne récupérer que les fractions minérales. La masse de cette matière particulaire est ensuite pesée après séchage (ou lyophilisation).

▪ Appareillage d'analyse et/ou mesure

L'élimination des « swimmers » nécessite de disposer d'une loupe binoculaire. La matière organique doit être dissoute par oxydation ménagée dans une étuve ventilée à 40°C.

❖ Calcul du paramètre suivi

Un seul paramètre sédimentologique doit être déterminé : la masse sédimentée par le dispositif de collecte (dont la surface doit être connue). La densité de flux vertical de particules (*F*), est alors calculée selon l'expression :

$$F = \frac{m.t}{S}$$

en $g.m^{-2}.j^{-1}$
m = la masse collectée (g) ;
S = la section du dispositif de collecte (m^2) ;
t = la durée de la collecte (j).

Cette valeur peut facilement faire l'objet d'une transformation en densité de flux de polluants (organique ou métallique) en déterminant les concentrations de celui-ci dans la matière particulaire collectée.

4. Valeurs de référence

Le tableau 1 précise les valeurs habituellement observées pour les flux verticaux de matière en suspension mesurés dans différents types de milieux. Ils dépendent étroitement de la pluviométrie plus que de la saisonnalité. Les très importants écarts-type enregistrés traduisent les effets prépondérants des précipitations sur les quantités transportées vers le lagon, ces apports s'effectuant par pulses.

Ces valeurs proviennent des études dans les eaux du lagon sud (Canal de la Havannah et Baie du Prony) entre 2004 et 2009 par l'Unité de Recherches CAMELIA de l'IRD-Nouméa sur des sites peu à moyennement perturbés par les activités anthropiques. Des valeurs observées de la métrique (moyenne ou médiane) très supérieures aux valeurs indiquées pour un type de zone donné sont susceptibles d'indiquer des milieux fortement perturbés.

Tableau 1 : valeurs de référence pour les flux de particules

Flux (g/m²/j)	Fond de baie		Embouchure creeks		Abords récifs frangeants
	Saison sèche	S. humide	Saison sèche	S. humide	
Moyennes calculées	1,0 ±0,6	1,6 ±1,4	14,6 ±7,4	46,1 ±43,1	35,9±33,3

5. Références bibliographiques

(1) Monaco A, Courp T, Heussner S, Carbonne J, Fowler SW, and Deniaux B, 1990. Seasonality and composition of particulate fluxes during ECOMERGE-1, western Gulf of Lions. *Continental Shelf Research*, Vol 10, pp 959-987.

(2) Pohl C, Löffler A and Hennings U, 2004. A sediment trap flux study for trace metals under seasonal aspects in the stratified Baltic Sea (Gotland Basin; 57°19.20'N; 20°03.00'E). *Marine Chemistry*, Vol 84, Issue 3-4, pp 143-160.

(3) Fernandez JM, Meunier JD, Moreton B, Ouillon S, Dolbeq M, Grauby O, Sous presse. Sediment dynamics in the SW lagoon of New Caledonia and its consequences for the transportation of metals originated from mining activities. Marine Pollution Bulletin.

(4) Heussner S, Ratti C and Carbonne J, 1989**.** The PPS3 time-series sediment trap and the trap sample processing techniques used during the ECOMARGE experiment. *Continental Shelf Research*, Vol 10, pp 943-958.

(5) Honjo, S., B.J. Hay, S.J. Manganini, V.L. Asper, E. Izdar, Y.T. Konuk, H.A. Benli, E.T. Degens, S. Kempe, and V. Ittekkot, 1987. Seasonal cyclicity of lithogenic particle fluxes at a southern Black Sea sediment trap station, *Mitt. Geol. Palaont. Inst. Univ. Hamburg*, *62*, 19-39.

(6) Storlazzi CD, Field ME et Bothner MH, 2011. The use (and misuse) of sediment traps in coral reef environments: theory, observations and suggested protocols. Coral Reefs 30, 23-38.

REFERENCES

Ackermann F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analysis of estuarine and coastal sediments. Environment technology letters, vol. 1, pp 518-527.

Ankley G.T. et Di Toro D.M., 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. Environmental Toxicology and Chemistry 15(12): 2056-2066.

ASTM, 1997. E1850 – 97 : Standard Guide for Selection of Resident Species as Test Organisms for Aquatic and Sediment Toxicity Tests. American Society for Testing and Material – International, West Conshohocken, PA, United States, 13 p.

Baltzer F., 1975. Solution of silica and formation of quartz and smectite in mangrove swamps and adjacent hypersaline marsh environments. Proceedings of the International Symposium on Biology and Management of Mangroves, Univ.Florida, pp. 482–498

Baltzer F., Trescases J.J., 1971. Erosion, transport et sédimentation liés aux cyclones tropicaux dans les massifs d'ultrabasites de Nouvelle-Calédonie. Cahiers ORSTOM Série Géologie III (2), 221-244.

Bird E.F.C., Dubois J.P., Iltis J.A., 1984. The Impacts of Opencast Mining on the Rivers and Coasts of New Caledonia. United Nations University, Tokyo Bodeï & Pointeau, 2009 – Bilan de la réactivité géochimique de l'effluent. Modélisation chimie-transport en champs proche du diffuseur. DEN/DTN/SMTM/LMTE/NT/2009/05 (Convention IRD/Goro-Ni n° 1124), 58p.

Boucher G. et Clavier J., 1990. Etude quantitative du macrobenthos dans le lagon des Iles Chesterfield. Liste taxonmique, densité et biomasse,100p. Mar. Ecol. Prog. Ser., 64 : 271-280.

Boucher G., Clavier J., Garrigue C., 1994. Oxygen and carbon dioxide fluxes at the water-sediment interface of a tropical lagoon. Mar. Ecol. Prog. Series 107 : 185-193.

Carey J., 1981. Nickel mining and refinery wastes in Coral Sea environs. Proceed. 4th Intern. Coral Reef Symp., Manila, Vol 1 : 137-146.

Chevillon C., 1996. Texture, granulométrie et composition bioclastique des sédiments actuels de l'atoll d'Ouvéa (Iles Loyauté, Nouvelle-Calédonie). In : B. Richer de Forges (Ed.), Les fonds meubles des lagons de Nouvelle-Calédonie (Sédimentologie, benthos). Etudes & Thèses, ORSTOM, Paris, 2 : 7- 43.

Clavier J. et al., 1995. Programme Lagon, connaissance et mise en valeur du lagon de Nouvelle-Calédonie, 70 p.

Debenay J.P. and J.M. Fernandez, 2009. Benthic foraminifera records of complex anthropogenic environmental changes in a tropical bay of New-Caledonia. Marine Pollution Bulletin. An Evolutionary Perspective, Elsevier, 311-322.

Deely J.M. & Fergusson J.E., 1994. Heavy metal and organic matter concentrations and distribution in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. Sci. Total Environ., 153, 97-111.

Derex P., Douillet P., Le Gendre R., 2008b. Modélisation et simulation du transport des formes dissoutes et particulaires. Modèle de transport. Simulation annuelle du rejet. Convention IRD/Goro-Nickel n°1124, 196p.

Douillet P., 1998. Tidal dynamics of the south-west lagoon of New Caledonia: observations and 2D numerical modelling. Oceanologica Acta, 21 (1), 69-79.

Douillet P., Ouillon S., Cordier E., 2001. A numerical model for fine suspended sediment transport in the south-west lagoon of new Caledonia. Coral Reefs 20, 361-372.

Douillet P. et Fernandez JM, 2009. Modélisation et simulation du transport des formes dissoutes et particulaires. Simulation annuelle de la sédimentation des particules naturelles en contact avec l'effluent. Convention IRD/Goro-Nickel n°1124, 55p.

Dugas F., Debenay J.P., 1982. Carte sédimentologique et carte annexe du lagon de Nouvelle Calédonie au 1/50000 – Mont Dore, Tontouta, Prony, Nouméa. Notices explicatives n° 76, 86, 91 et 95. ORSTOM, Paris.

Dugas F., 1974. Les facies littoraux du pleistocène à l'actuel de la baie de St Vincent (NC). Cah.ORSTOM, serie Geol., volVI, N°1, 63-67.

Fernandez J.M., Moreton B., Fichez R., Breau L., Magand O., Badie C., 2002 – Advantages of combining ^{210}Pb and geochemical signature determinations in sediment record studies ; application to coral reef lagoon environments. In : Environmental Changes and Radioactive Tracers., Edition IRD, pp. 187-200

Fernandez J.M., Ouillon S., Chevillon C., Douillet P., Fichez R., Le Gendre R., 2006. A combined modelling and geochemical study of the fate of terrigenous inputs from mixed natural and mining sources in a coral reef lagoon (New Caledonia). Marine Pollution Bulletin 52, 320-331.

Fernandez J.M., Meunier J.D., Moreton B., Ouillon S., Dolbecq M., Belhandouz A., Lamoureux J.P., Impact of past and present open cast Ni mining on sediment composition and fluxes into a lagoonal environment, Science of the Total Environment, submitted.

He Q., Walling D.E., 1996. Interpreting particle size effects in the adsorption of Cs-137 and unsupported Pb-210 by mineral soils and sediments. J. Environ. Radioac., 30 (2): 117-137.

Heussner S., Ratti C., Carbonne J., 1990. The PPS 3 time-series sediment trap and the trap sample processing techniques used during the ECOMARGE experiment. Cont. Shelf Res. 10 (9-11), 943-958.

Hodgson G., 1999. A global assessment of human effects on coral reefs. Mar. Pollut. Bull. 38, 345-355.

Honjo, S., 1982. Seasonality and interaction of biogenic and lithogenic particulate flux at Panama Basin, *Science*, *218*, 883-884.

Honjo, S., B.J. Hay, S.J. Manganini, V.L. Asper, E. Izdar, Y.T. Konuk, H.A. Benli, E.T. Degens, S. Kempe, and V. Ittekkot, 1987. Seasonal cyclicity of lithogenic particle fluxes at a southern Black Sea sediment trap station, *Mitt. Geol. Palaont. Inst. Univ. Hamburg*, *62*, 19-39.

INERIS, 2003. Analyse critique de l'acceptabilité du niveau de rejet de manganèse dans le milieu marin – Rapport Final, Goro Nickel. H. Baroudi, J. Bureau, C. Rollin, Institut de l'Environnement Industriel et des Risques – Direction des Risques Chroniques, INERIS-DRC-03-53097/DESP-R02, 17 décembre 2003, 37 p. + Annexes.

ISO, 2006a. ISO 10253: Qualité de l'eau – Essai d'inhibition de la croissance des algues marines avec Skeletonema costatum et Phaeodactylum tricornutum. Organisation Internationale de Standardisation (ISO), Genève, Suisse, 12 p.

Labrosse P., Fichez R., Farman R., Adams T., 2000. New Caledonia. In, Seas at the Millenium, an environmental evaluation. Sheppard C. (ed.), Elsevier, Amsterdam. Vol. 2, p. 723-736.

Launay J., 1972. La sédimentation en baie de Dumbéa. Cahiers ORSTOM, sér. Géol. IV (1), 25-51.

Mayer L.M. & Fink L.K., 1979. Granulometry dependance of Cr accumulation in estuarine sediments in Maine. Estuarine and coastal marine science, II, pp. 491-503.

Mc Laughlin C.J., Smith C.A., Buddemeier R.W., Bartley J.D., Maxwell B.A. 2003. Rivers, runoff, and reefs. Global and Planetary Change, 39, 191-199.

Monniot F., Martoj R., Monniot C., 1994. Cellular sites of iron and nickel accumulation in ascidians related to the naturally and anthropic enriched New-Caledonian environment. Ann. Inst. Oceanogr. 70, 205-216.

Morrison R.J., Narayan S.P., Gangaiya P., 2001. Trace metal studies in Laucala Bay, Suva, Fiji. Marine Pollution Bulletin, 42, 397-404.

Muslim I., Jones G. 2003. The seasonal variation of dissolved nutrients, chlorophyll a and suspended sediments at Nelly Bay, Magnetic Island. Estuarine Coastal Shelf Sciences, 57, 445-455.

Naidu S. D., Morrison R. J., 1994. Contamination of Suva Habour, Fiji. Mar. Poll. 29: 126-130.

Pohl, C., Loffler A., Hennings U., 2004. A sediment trap flux study for trace metals under seasonal aspects in the stratified Baltic Sea (Gotland Basin; 57°19.209 N; 20°03.009 E).Mar.Chem.84:143–16.

Storlazzi C.D., Field M.E. et Bothner M.H., 2011. The use (and misuse) of sediment traps in coral reef environments: theory, observations and suggested protocols. Coral Reefs 30, 23-38.

Smith S.V., Buddenmeier R.W., 1992. Global change and coral reef ecosystems. Annu. Rev. Ecol. Sys. 23, 89.

Peplow D. et Edmonds R., 2004. The effects of mine waste contamination at multiple levels of biological organization. Ecological Engineering, 24, 101-119.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, Vol. 51, pp. 844-851.

Trescases J.J., 1973. L'évolution géeochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Calédonie. Thèse OA 8708, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 288p.

Zann L. P., 1994. The status of coral reefs in south western Pacific islands. Mar. Poll. Bull. 29: 52-61.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: AIRE D'ETUDE POUR LE SUIVI DES FLUX VERTICAUX DE PARTICULES ISSUES DU BASSIN VERSANT DE LA RIVIERE LA COULEE AUX STATIONS STA, STB ET STC. 10
FIGURE 2 : PIEGES A SEDIMENT DE TYPE SEQUENTIEL (TECHNICAP, MODELE PPS4/3). 11
FIGURE 3 : EXEMPLE DE SERIE TEMPORELLE ILLUSTRANT LA VARIABILITE DE LA CHARGE EN MES A LA VERTICALE D'UN PIEGE A SEDIMENT. 11
FIGURE 4 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DES EAUX A LA VERTICALE DES STATIONS STA, STB ET STC ENTRE LE 25 MARS ET LE 15 AVRIL 2011. 16
FIGURE 5 : EVOLUTION DE LA SALINITE DES EAUX A LA VERTICALE DES STATIONS STA, STB ET STC ENTRE LE 25 MARS ET LE 15 AVRIL 2011. 17
FIGURE 6 : EVOLUTION DE LA TURBIDITE DES EAUX A LA VERTICALE DES STATIONS STA, STB ET STC ENTRE LE 25 MARS ET LE 15 AVRIL 2011. 18
FIGURE 7 : MASSES COLLECTEES DANS LES 12 GODETS DU PIEGE SEQUENTIEL MOUILLE DU 23 MARS AU 16 AVRIL 2011 A LA STATION STA DE LA BAIE DE BOULARI. 19
FIGURE 8 : MASSES COLLECTEES DANS LES 12 GODETS DU PIEGE SEQUENTIEL MOUILLE DU 23 MARS AU 16 AVRIL 2011 A LA STATION STB DE LA BAIE DE BOULARI. 20
FIGURE 9 : MASSES COLLECTEES DANS LES 12 GODETS DU PIEGE SEQUENTIEL MOUILLE DU 23 MARS AU 16 AVRIL 2011 A LA STATION STC DE LA BAIE DE BOULARI. 21
FIGURE 10 : NORMALISATION DES CONCENTRATIONS EN CALCIUM PAR LE FER POUR LES MES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI (STA) ENTRE LE 23 MARS ET LE 15 AVRIL 2011. 25
FIGURE 11 : NORMALISATION DES CONCENTRATIONS EN CALCIUM PAR LE FER POUR LES MES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI (STB) ENTRE LE 23 MARS ET LE 15 AVRIL 2011. 26
FIGURE 12 : NORMALISATION DES CONCENTRATIONS EN CALCIUM PAR LE FER POUR LES MES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI (STC) ENTRE LE 23 MARS ET LE 15 AVRIL 2011. 26
FIGURE 13 : SYNTHESE DES DONNEES FOURNIES PAR LES MES COLLECTEES A L'ISSUE DU MOUILLAGE DES 3 PIEGES A SEDIMENT AUX STATIONS STA, STB ET STC EN BAIE DU BOULARI DU 21 MARS AU 15 AVRIL 2011. 29
FIGURE 14 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DES EAUX A LA VERTICALE DES STATIONS STA, STB ET STC ENTRE LE 05 ET 28 AVRIL 2012. 31
FIGURE 15 : EVOLUTION DE LA SALINITE DES EAUX A LA VERTICALE DES STATIONS STA, STB ET STC ENTRE LE 05 ET 28 AVRIL 2012. 32
FIGURE 16 : EVOLUTION DE LA TURBIDITE DES EAUX A LA VERTICALE DES STATIONS STA, STB ET STC ENTRE LE 05 ET 28 AVRIL 2012. 33
FIGURE 17 : MASSES COLLECTEES DANS LES 12 GODETS DU PIEGE SEQUENTIEL MOUILLE DU 05 AU 28 AVRIL 2012 A LA STATION STA DE LA BAIE DE BOULARI. 34
FIGURE 18 : MASSES COLLECTEES DANS LES 12 GODETS DU PIEGE SEQUENTIEL MOUILLE DU 05 AU 28 AVRIL 2012 A LA STATION STB DE LA BAIE DE BOULARI. 35
FIGURE 19 : MASSES COLLECTEES DANS LES 12 GODETS DU PIEGE SEQUENTIEL MOUILLE DU 05 AU 28 AVRIL 2012 A LA STATION STC DE LA BAIE DE BOULARI. 36
FIGURE 20 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUES DES POPULATIONS DE GRAINS COLLECTES EN BAIE DE BOULARI PAR LE PIEGE A SEDIMENTS SEQUENTIEL, DU 05-28 AVRIL 2012 A LA STATION STA. 37
FIGURE 21 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUES DES POPULATIONS DE GRAINS COLLECTES EN BAIE DE BOULARI PAR LE PIEGE A SEDIMENTS SEQUENTIEL, DU 05-28 AVRIL 2012 A LA STATION STB.. 38
FIGURE 22 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUES DES POPULATIONS DE GRAINS COLLECTES EN BAIE DE BOULARI PAR LE PIEGE A SEDIMENTS SEQUENTIEL, DU 05-28 AVRIL 2012 A LA STATION STC. 38
FIGURE 23 : DIFFRACTOGRAMME DE RX TYPE DES ECHANTILLONS DE MES COLLECTES EN BAIE DE BOULARI PAR LE PIEGE A SEDIMENTS SEQUENTIEL, DU 05-28 AVRIL 2012 A LA STATION STA. 40

FIGURE 24 : AGREGAT DE GOETHITES, SERPENTINES ET ARGILES CONSTITUTIF DES MES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI PAR LE PIEGE A SEDIMENTS SEQUENTIEL, DU 05-28 AVRIL 2012 A LA STATION STA ; OBSERVATION DE FORTES CONCENTRATIONS DE FE, AL ET SI AINSI QUE DES TRACES DE CR....40

FIGURE 25 : LATE DE CHROMITE (INCLUSE DANS UN AGREGAT DE GOETHITES) CONSTITUTIVE DES MES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI PAR LE PIEGE A SEDIMENTS SEQUENTIEL, DU 05-28 AVRIL 2012 A LA STATION STA ; OBSERVATION D'UNE TRES FORTE CONCENTRATION DE CR. 40

FIGURE 26 : NORMALISATION DES CONCENTRATIONS EN CALCIUM PAR LE FER POUR LES MES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI (STA) ENTRE LE 05 ET LE 28 AVRIL 2012....44

FIGURE 27 : NORMALISATION DES CONCENTRATIONS EN CALCIUM PAR LE FER POUR LES MES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI (STB) ENTRE LE 05 ET LE 28 AVRIL 2012....45

FIGURE 28 : NORMALISATION DES CONCENTRATIONS EN CALCIUM PAR LE FER POUR LES MES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI (STC) ENTRE LE 05 ET LE 28 AVRIL 2012....46

FIGURE 29 : OBSERVATION MICROSCOPIQUE DE LA FRACTION SUPERIEURE A 40 µM DES MES COLLECTEE A LA STATION STA PROCHE DE L'EMBOUCHURE DE LA COULEE, LE 5-6 AVRIL 2012 : PRESENCE DE TESTS CARBONATES DE MICRO-ORGANISMES AU MILIEU DE PARTICULES TERRIGENES EN FORTE PROPORTION. 48

FIGURE 30 : OBSERVATION MICROSCOPIQUE DE LA FRACTION SUPERIEURE A 40 µM DES MES COLLECTEE A LA STATION STC EN MILIEU DE BAIE DE BOULARI, LE 5-6 AVRIL 2012 TRES FORTE PRESENCE DE SPICULES CARBONATEES ENROBEES DE PARTICULES EPARSES. 48

FIGURE 31 : SYNTHESE DES DONNEES FOURNIES PAR LES MES COLLECTEES A L'ISSUE DU MOUILLAGE DES 3 PIEGES A SEDIMENT AUX STATIONS STA, STB ET STC EN BAIE DU BOULARI DU 05 AU 28 AVRIL 2012....49

FIGURE 32 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DES EAUX A LA VERTICALE DES STATIONS STA, STB ET STC ENTRE LE 11 MARS ET LE 03 AVRIL 2013. 51

FIGURE 33 : EVOLUTION DE LA SALINITE DES EAUX A LA VERTICALE DES STATIONS STA, STB ET STC ENTRE LE 11 MARS ET LE 03 AVRIL 2013....52

FIGURE 34 : EVOLUTION DE LA TURBIDITE DES EAUX A LA VERTICALE DES STATIONS STA, STB ET STC ENTRE LE 11 MARS ET LE 03 AVRIL 2013....53

FIGURE 35 : MASSES COLLECTEES DANS LES 12 GODETS DU PIEGE SEQUENTIEL MOUILLE DU 11 MARS AU 03 AVRIL 2013 A LA STATION STA DE LA BAIE DE BOULARI. 54

FIGURE 36 : MASSES COLLECTEES DANS LES 12 GODETS DU PIEGE SEQUENTIEL MOUILLE DU 11 MARS AU 03 AVRIL 2013 A LA STATION STB DE LA BAIE DE BOULARI. 55

FIGURE 37 : MASSES COLLECTEES DANS LES 12 GODETS DU PIEGE SEQUENTIEL MOUILLE DU 11 MARS AU 03 AVRIL 2013 A LA STATION STC DE LA BAIE DE BOULARI. 55

FIGURE 38 : OBSERVATION MICROSCOPIQUE DE LA FRACTION SUPERIEURE A 40 µM DECARBONATEE DES MES COLLECTEE A LA STATION STA PROCHE DE L'EMBOUCHURE DE LA COULEE, LE 11-12 MARS 2013 : PRESENCE DE CRISTAUX DE QUARTZ ET DE SPINELLE CHROMIFERES....57

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Localisation et profondeur exactes des trois stations de mouillage des pieges a particules sequentiels immerges en Baie de Boulari pour les 3 campagnes successives de mars-avril 2011, avril 2012 et mars-avril 2013. Les coordonnees sont conformes au referentiel WGS-84. 9

Tableau 2 : Campagne « mars-avril 2011 » : liste des echantillons collectes aux stations de mouillage des pieges a sediments (StA, StB et StC) et periodes de collecte correspondantes. 11

Tableau 3 : Campagne « avril 2012 » : liste des echantillons collectes aux stations de mouillage des pieges a sediments (StA, StB et StC) et periodes de collecte correspondantes. 12

Tableau 4 : Campagne mars-avril 2013 » : liste des echantillons collectes aux stations de mouillage des pieges a sediments (StA, StB et StC) et periodes de collecte correspondantes. 12

Tableau 5 : Specifications des parametres de la sonde « SBE-19 plus » (ND = non definie). 13

Tableau 6 : Concentrations moyennes, ecart-types et valeurs extremes des concentrations en metaux, calcium et silicium dans les MES collectees entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Baie de Boulari, Station StA ; n=12). 22

Tableau 7 : Matrice inter-elements de similarite au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 7 metaux, du calcium et du silicium dans les MES collectees en Baie de Boulari, entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Station StA ; n=12). 22

Tableau 8 : Concentrations moyennes, ecart-types et valeurs extremes des concentrations en metaux, calcium et silicium dans les MES collectees entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Baie de Boulari, Station StB ; n=12). 23

Tableau 9 : Matrice inter-elements de similarite au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 7 metaux, du calcium et du silicium dans les MES collectees en Baie de Boulari, entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Station StB ; n=12). 23

Tableau 10 : Concentrations moyennes, ecart-types et valeurs extremes des concentrations en metaux , calcium et silicium dans les MES collectees entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Baie de Boulari, Station StC ; n=12). 24

Tableau 11 : Matrice inter-elements de similarite au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 7 metaux, du calcium et du silicium dans les MES collectees en Baie de Boulari, entre le 23 mars et le 16 avril 2011 (Station StC ; n=12). 24

Tableau 12 : Concentrations moyennes, ecart-types et valeurs extremes des concentrations pour les 5 metaux et le calcium dans les MES collectees entre le 05 et le 28 avril 2012 (Baie de Boulari, Station StA ; n=12). 41

Tableau 13 : Matrice inter-elements de similarite au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 metaux et du calcium dans les MES collectees en Baie de Boulari, entre le 05 et le 28 avril (Station StA ; n=12). 41

Tableau 14 : Concentrations moyennes, ecart-types et valeurs extremes des concentrations pour les 5 metaux et le calcium dans les MES collectees entre le 05 et le 28 avril 2012 (Baie de Boulari, Station StB ; n=12). 42

Tableau 15 : Matrice inter-elements de similarite au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 metaux et du calcium dans les MES collectees en Baie de Boulari, entre le 05 et le 28 avril (Station StB ; n=12). 42

Tableau 16 : Concentrations moyennes, ecart-types et valeurs extremes des concentrations pour les 5 metaux et le calcium dans les MES collectees entre le 05 et le 28 avril 2012 (Baie de Boulari, Station StC ; n=12). 43

Tableau 17 : Matrice inter-elements de similarite au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 metaux et du calcium dans les MES collectees en Baie de Boulari, entre le 05 et le 28 avril (Station StC ; n=12). 43

Tableau 18 : Concentrations moyennes, ecart-types et valeurs extremes des concentrations en metaux dans les MES decarbonatees, collectees entre le 11 mars et le 03 avril 2013 (Baie de Boulari, Station StA ; n=12). 57

Tableau 19 : Matrice inter-elements de similarite au seuil de 0,95 (valeurs en gras) pour les concentrations des 5 metaux dans les MES decarbonatees collectees en Baie de Boulari, entre le 11 mars et le 03 avril (Station StA ; n=12). 57

Tableau 20 : Concentrations moyennes, ecart-types et valeurs extremes des concentrations en metaux dans les MES decarbonatees, collectees entre le 11 mars et le 03 avril 2013 (Baie de Boulari, Station StB ; n=11). 58

TABLEAU 21 : MATRICE INTER-ELEMENTS DE SIMILARITE AU SEUIL DE 0,95 (VALEURS EN GRAS) POUR LES CONCENTRATIONS DES 5 METAUX DANS LES MES DECARBONATEES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI, ENTRE LE 11 MARS ET LE 03 AVRIL (STATION STB ; N=11).....58

TABLEAU 22 : CONCENTRATIONS MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES DES CONCENTRATIONS EN METAUX DANS LES MES DECARBONATEES, COLLECTEES ENTRE LE 11 MARS ET LE 03 AVRIL 2013 (BAIE DE BOULARI, STATION STC ; N=11). 58

TABLEAU 23 : MATRICE INTER-ELEMENTS DE SIMILARITE AU SEUIL DE 0,95 (VALEURS EN GRAS) POUR LES CONCENTRATIONS DES 5 METAUX DANS LES MES DECARBONATEES COLLECTEES EN BAIE DE BOULARI, ENTRE LE 11 MARS ET LE 03 AVRIL (STATION STC ; N=11).....59

LISTE DES ANNEXES

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

ANNEXE 2 : VALEURS JOURNALIERES DES PRECIPITATIONS ATMOSPHERIQUES (STATION « LA COULEE »).

ANNEXE 3 : RESULTATS D'ANALYSES ET MESURES DES MES DE LA BAIE DE BOULARI : MASSES COLLECTEES, GRANULOMETRIES DES POPULATIONS DE GRAINS..

ANNEXE 4 : RESULTATS DE CALCULS DE CONCENTRATIONS EN METAUX TOTAUX (CO, CR, FE, MN, NI, ZN), CALCIUM ET SILICIUM DANS LES MES DE LA BAIE DE BOULARI (STATIONS STA, STB ET STB).

ANNEXE – 1

Description des méthodes de traitement et d'analyses des échantillons

EVALUATION DES FLUX DE MES

Les flux verticaux de particules apportées par le réseau hydrologique de la Baie Kwe sont estimés par collecte de séries temporelles d'échantillons de MES. Cette opération est assurée par le déploiement de pièges à sédiment de type séquentiel de 0,05 m² de section efficace (Technicap, type PPS4/3) qui est gréé sur une ligne de mouillage équipée avec un largueur acoustique. La durée d'immersion a été de 1,5 mois environ (18 janvier -05 mars 2012).

La collecte séquentielle est réalisée avec un pas de temps programmé de 96 heures (4 jours), soit un total de 12 échantillons pour 48 jours.

Les matières en suspension collectées sont traitées au laboratoire, conditionnées puis conservées par congélation dans des sachets à usage unique. Les MES sont ensuite caractérisées de manière à évaluer les fractions terrigènes et marines (carbonates). Les flux sont estimés (g/m²/j) et confrontés aux différents régimes météorologiques et/ou hydrodynamiques.

DOSAGE DES CARBONATES

Les teneurs en carbonate sont déterminées sur les fractions pélitiques (Ø < 40 µm) par la méthode dite du « calcimètre de Bernard ». Cette méthode consiste en une attaque du sédiment grâce à une solution d'acide chlorhydrique qui génère la formation de CO_2. Le volume de gaz est titré et la concentration en carbonate de calcium est déterminée par relation stœchiométrique.

GRANULOMETRIE

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est conduite sur la fraction < 2000 µm après élimination des organismes « actifs » (Swimmers). La distribution de ces populations est réalisée par granulométrie laser après remise en suspension des sédiments, ajout d'agent dispersant (Pyrophosphates de Na/K) et agitation aux ultrasons. Seulement 4 échantillons par carrousel sont analysés.

MINERALOGIE

Les sources et l'évolution temporelle des matériaux sont estimées en fonction des espèces minérales décelées. Les déterminations de ces espèces sont effectuées par diffraction de rayons X (DRX) sur les 4 échantillons pélitiques (Ø < 40 µm)de l'étude granulométrique.

DOSAGE DES METAUX DANS LES MES

Le dosage des métaux, nécessaire pour le suivi des flux de polluants est conduit par attaque totale des fractions pélitiques (Ø < 40 µm) des sédiments par fusion alcaline. Seuls, Ca et 5 métaux (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) sont analysés par ICP-OES.

Des échantillons de référence (MESS-3 et PACS-2) ont été attaqués selon le même protocole pour la validation des résultats de mesures.

ANNEXE – 2

Valeurs journalières des précipitations atmosphériques (Station « La Coulée »)

Campagne 2011		Campagne 2011		Campagne 2011	
Date	Pluie (mm)	Date	Pluie (mm)	Date	Pluie (mm)
23-mars	0	05-avr	1,8	11-mars	2
24-mars	0	06-avr	4	12-mars	19,4
25-mars	7	07-avr	0	13-mars	3,6
26-mars	0	08-avr	0	14-mars	0
27-mars	2	09-avr	1,8	15-mars	1,4
28-mars	3	10-avr	16,4	16-mars	0
29-mars	0	11-avr	10,2	17-mars	0
30-mars	0,5	12-avr	7,4	18-mars	15,5
31-mars	0	13-avr	0,4	19-mars	3,6
1-avr.	21	14-avr	1,6	20-mars	2,8
2-avr.	0	15-avr	11,2	21-mars	8
3-avr.	5	16-avr	18,4	22-mars	77,7
4-avr.	40	17-avr	21,9	23-mars	1,6
5-avr.	10	18-avr	3,4	24-mars	0,2
6-avr.	2	19-avr	1,6	25-mars	0
7-avr.	0	20-avr	10,8	26-mars	0
8-avr.	0,6	21-avr	2,8	27-mars	5
9-avr.	1,6	22-avr	3,4	28-mars	10
10-avr.	0,2	23-avr	0,2	29-mars	5
11-avr.	0,2	24-avr	4,2	30-mars	0,5
12-avr.	0	25-avr	0	31-mars	0
13-avr.	0,2	26-avr	0	01-avr	2
14-avr.	1	27-avr	0,2	02-avr	6
15-avr.	1,2	28-avr	0,4	03-avr	0,5

Valeurs horaires des paramètres météorologiques (Station « Magenta ») : direction (DD) et vitesse du vent (FF).

Etant donné la grande quantité d'information enregistrée, les valeurs ne figurent pas en annexe mais peuvent être obtenues sur simple demande à AEL.

ANNEXE – 3

Résultats d'analyses et mesures des MES de la Baie de Boulari : masses collectées, granulométries des populations de grains.

MES SEDIMENTEE

	Période de collecte	Station	Masse collectée (g)	Station	Masse collectée (g)	Station	Masse collectée (g)
CAMPAGNE 2011	**23 Mars- 24 Mars**	StA-1	0,052	StB-1	0,048	StC-1	0,038
	25 Mars- 26 Mars	StA-2	0,207	StB-2	0,370	StC-2	0,099
	27 Mars- 28 Mars	StA-3	0,221	StB-3	0,189	StC-3	0,108
	29 Mars- 30 Mars	StA-4	0,708	StB-4	0,244	StC-4	0,216
	31 Mars- 01 Avril	StA-5	0,362	StB-5	0,274	StC-5	0,091
	02 Avril- 03 Avril	StA-6	0,372	StB-6	0,545	StC-6	0,122
	04 Avril- 05 Avril	StA-7	1,084	StB-7	0,746	StC-7	0,545
	06 Avril- 07 Avril	StA-8	0,738	StB-8	0,376	StC-8	0,626
	08 Avril- 09 Avril	StA-9	0,801	StB-9	0,636	StC-9	0,985
	10 Avril- 11 Avril	StA-10	1,152	StB-10	0,747	StC-10	1,158
	12 Avril- 13 Avril	StA-11	0,916	StB-11	0,551	StC-11	0,972
	14 Avril- 15 Avril	StA-12	0,429	StB-12	0,306	StC-12	0,549

	Période de collecte	Station	Masse collectée (g)	Station	Masse collectée (g)	Station	Masse collectée (g)
CAMPAGNE 2012	**5 Avril- 6 Avril**	StA-1	1,273	StB-1	0,978	StC-1	0,820
	7 Avril- 8 Avril	StA-2	0,417	StB-2	0,398	StC-2	0,272
	9 Avril- 10 Avril	StA-3	0,198	StB-3	0,378	StC-3	0,526
	11 Avril- 12 Avril	StA-4	1,248	StB-4	0,951	StC-4	1,029
	13 Avril- 14 Avril	StA-5	0,333	StB-5	0,662	StC-5	0,590
	15 Avril- 16 Avril	StA-6	0,350	StB-6	0,160	StC-6	0,220
	17 Avril- 18 Avril	StA-7	0,284	StB-7	0,239	StC-7	0,300
	19 Avril- 20 Avril	StA-8	0,235	StB-8	0,209	StC-8	0,238
	21 Avril- 22 Avril	StA-9	0,410	StB-9	0,320	StC-9	0,247
	23 Avril- 24 Avril	StA-10	0,416	StB-10	0,469	StC-10	0,135
	25 Avril- 26 Avril	StA-11	2,117	StB-11	3,364	StC-11	0,254
	27 Avril- 28 Avril	StA-12	3,548	StB-12	2,024	StC-12	0,332

	Période de collecte	Station	Masse collectée (g)	Station	Masse collectée (g)	Station	Masse collectée (g)
CAMPAGNE 2013	**11 - 12 mars**	StA-1	0,566	StB-1	0,335	StC-1	0,244
	13-14 mars	StA-2	0,059	StB-2	0,026	StC-2	0,059
	15 - 16 mars	StA-3	0,148	StB-3	0,036	StC-3	0,163
	17- 18 mars	StA-4	0,082	StB-4	0,164	StC-4	0,073
	19 - 20 mars	StA-5	0,143	StB-5	0,134	StC-5	0,080
	21 - 22 mars	StA-6	0,114	StB-6	0,456	StC-6	0,034
	23 - 24 mars	StA-7	0,130	StB-7	0,226	StC-7	0,089
	25 - 26 mars	StA-8	0,086	StB-8	0,240	StC-8	0,593
	27 - 28 mars	StA-9	0,330	StB-9	0,255	StC-9	0,075
	29 - 30 mars	StA-10	0,147	StB-10	0,144	StC-10	0,069
	31 mars - 1 avril	StA-11	0,367	StB-11	0,063	StC-11	0,038
	2 - 3 avril	StA-12	0,305	StB-12	0,044	StC-12	0,043

COMPOSITION GRANULOMETRIQUE

		% volumétrique par classe granulométrique						
		0,02-2 µm	2-20 µm	20-40 µm	40-50 µm	50-63 µm	63-200 µm	> 200 µm
CAMPAGNE 2012	**StA-1**	27,83	59,61	9,43	1,69	1,00	0,44	0,00
	StA-2	30,88	60,57	6,62	0,96	0,57	0,40	0,00
	StA-3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	StA-4	40,63	55,98	3,07	0,27	0,05	0,00	0,00
	StA-5	25,98	59,70	10,73	1,85	1,14	0,60	0,00
	StA-6	20,65	63,09	12,75	2,05	1,13	0,32	0,00
	StA-7	31,48	64,00	4,18	0,30	0,05	0,00	0,00
	StA-8	37,06	58,31	4,17	0,36	0,10	0,00	0,00
	StA-9	34,89	59,36	5,03	0,48	0,19	0,06	0,00
	StA-10	30,14	64,19	4,94	0,53	0,19	0,01	0,00
	StA-11	29,20	64,44	5,76	0,52	0,08	0,00	0,00
	StA-12	35,59	60,33	3,76	0,29	0,03	0,00	0,00

		% volumétrique par classe granulométrique						
		0,02-2 µm	2-20 µm	20-40 µm	40-50 µm	50-63 µm	63-200 µm	> 200 µm
CAMPAGNE 2012	**StB-1**	35,40	58,37	5,34	0,64	0,24	0,01	0,00
	StB-2	27,74	60,92	8,90	1,34	0,76	0,35	0,00
	StB-3	40,10	55,17	3,85	0,41	0,14	0,32	0,00
	StB-4	39,82	58,42	1,76	0,00	0,00	0,00	0,00
	StB-5	38,33	57,62	3,91	0,14	0,00	0,00	0,00
	StB-6	37,03	59,86	3,02	0,09	0,00	0,00	0,00
	StB-7	37,44	58,85	3,48	0,21	0,02	0,00	0,00
	StB-8	32,32	62,07	5,06	0,45	0,09	0,00	0,00
	StB-9	36,63	58,11	4,87	0,36	0,03	0,00	0,00
	StB-10	31,70	62,61	5,29	0,38	0,03	0,00	0,00
	StB-11	27,17	67,40	4,84	0,46	0,11	0,01	0,00
	StB-12	24,49	65,69	8,22	0,96	0,47	0,17	0,00

		% volumétrique par classe granulométrique						
		0,02-2 µm	2-20 µm	20-40 µm	40-50 µm	50-63 µm	63-200 µm	> 200 µm
CAMPAGNE 2012	**StC-1**	35,61	60,07	3,90	0,31	0,11	0,00	0,00
	StC-2	32,01	62,73	4,68	0,43	0,15	0,00	0,00
	StC-3	28,93	63,55	6,39	0,73	0,35	0,05	0,00
	StC-4	37,29	57,40	4,23	0,45	0,26	0,37	0,00
	StC-5	36,09	58,69	4,90	0,30	0,03	0,00	0,00
	StC-6	29,85	65,67	4,17	0,28	0,02	0,00	0,00
	StC-7	27,24	67,56	4,61	0,44	0,16	0,00	0,00
	StC-8	30,89	62,90	5,48	0,53	0,18	0,01	0,00
	StC-9	30,60	60,82	6,24	0,87	0,57	0,91	0,00
	StC-10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	StC-11	29,81	63,82	5,57	0,57	0,20	0,02	0,00
	StC-12	36,98	56,61	5,03	0,63	0,36	0,39	0,00

nd = non déterminé.

ANNEXE – 4

Résultats de calculs de concentrations en métaux totaux (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn), calcium et silicium dans les MES de la Baie de Boulari (stations StA, StB et StB).

CAMPAGNE 2011

Période de collecte	Echantillon	Al (g/kg)	Ca (g/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Si (g/kg)	Zn (mg/kg
23 Mars- 24 Mars	**StA-1**	47,5	55,2	272	3080	153,2	2242	3547	151,6	390
25 Mars- 26 Mars	**StA-2**	55,9	32,6	324	3642	182,2	2537	4459	181,3	125
27 Mars- 28 Mars	**StA-3**	51,9	44,9	318	3635	175,9	2419	4084	168,6	151
29 Mars- 30 Mars	**StA-4**	46,2	61,5	352	4180	186,1	3147	4471	151,7	148
31 Mars- 01 Avril	**StA-5**	45,2	67,5	333	3858	179,4	2918	4097	148,1	123
02 Avril- 03 Avril	**StA-6**	38,9	83,6	270	3509	161,6	2090	3846	127,7	173
04 Avril- 05 Avril	**StA-7**	40,7	87,2	305	3930	179,9	2093	4502	133,1	128
06 Avril- 07 Avril	**StA-8**	40,8	86,5	294	3754	172,6	1922	3736	134,2	125
08 Avril- 09 Avril	**StA-9**	35,2	106,9	237	3255	147,3	1828	2810	118,5	119
10 Avril- 11 Avril	**StA-10**	35,9	106,7	256	3563	158,6	1893	3675	124,1	103
12 Avril- 13 Avril	**StA-11**	35,6	106,6	249	3458	152,9	1584	2955	124,9	101
14 Avril- 15 Avril	**StA-12**	35,5	105,5	228	3213	147,8	1393	2675	131,7	136

Période de collecte	Echantillon	Al (g/kg)	Ca (g/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Si (g/kg)	Zn (mg/kg
23 Mars- 24 Mars	**StB-1**	53,2	31,7	283	5466	200,0	1600	5370	162,9	250
25 Mars- 26 Mars	**StB-2**	46,7	67,2	266	3217	165,4	1472	3790	151,7	151
27 Mars- 28 Mars	**StB-3**	49,8	56,5	286	3298	169,7	2302	3701	159,4	200
29 Mars- 30 Mars	**StB-4**	49,3	64,0	323	3557	179,0	2885	4162	157,5	259
31 Mars- 01 Avril	**StB-5**	47,7	72,0	320	3624	177,7	2926	3798	155,5	133
02 Avril- 03 Avril	**StB-6**	32,5	124,4	212	2658	126,5	1675	2286	111,1	327
04 Avril- 05 Avril	**StB-7**	32,5	124,2	225	2999	139,4	1699	2015	107,5	187
06 Avril- 07 Avril	**StB-8**	40,0	107,0	268	3330	158,4	2334	3580	131,2	123
08 Avril- 09 Avril	**StB-9**	38,2	111,2	255	3436	156,9	1790	3676	129,1	183
10 Avril- 11 Avril	**StB-10**	36,3	119,0	252	3558	153,1	1894	3665	127,2	160
12 Avril- 13 Avril	**StB-11**	33,5	127,4	218	3109	136,8	1434	2593	117,7	181
14 Avril- 15 Avril	**StB-12**	33,8	121,3	210	3002	132,2	1214	2145	121,4	179

Période de collecte	Echantillon	Al (g/kg)	Ca (g/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Si (g/kg)	Zn (mg/kg
23 Mars- 24 Mars	**StC-1**	51,8	55,0	324	4072	204,2	2613	4372	166,7	395
25 Mars- 26 Mars	**StC-2**	48,4	50,9	291	3761	186,9	2229	4190	154,5	91
27 Mars- 28 Mars	**StC-3**	48,3	62,9	262	3242	166,2	2297	3686	156,1	96
29 Mars- 30 Mars	**StC-4**	45,7	81,4	248	2880	149,3	2312	3126	152,7	43
31 Mars- 01 Avril	**StC-5**	43,0	84,5	224	2683	141,2	2244	3079	145,3	44
02 Avril- 03 Avril	**StC-6**	40,0	103,3	198	2482	127,7	1822	2736	139,0	93
04 Avril- 05 Avril	**StC-7**	37,2	120,0	199	2562	130,2	1871	2930	129,1	42
06 Avril- 07 Avril	**StC-8**	36,2	123,9	195	2578	129,0	1669	2980	126,2	43
08 Avril- 09 Avril	**StC-9**	34,7	128,7	189	2566	123,8	1691	2884	121,2	99
10 Avril- 11 Avril	**StC-10**	33,9	139,4	192	2688	125,6	1682	2727	120,8	67
12 Avril- 13 Avril	**StC-11**	33,6	142,4	190	2693	125,3	1568	2576	119,8	44
14 Avril- 15 Avril	**StC-12**	33,6	141,9	192	2720	126,0	1592	2581	119,2	75

CAMPAGNE 2012

Période de collecte	Echantillon	Ca (g/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
5 - 6 Avril	**StA-1**	118,7	222	3052	143,4	1638	3284
7 - 8 Avril	**StA-2**	109,6	217	2884	143,9	1454	2815
9 - 10 Avril	**StA-3**	72,8	228	3292	161,3	1504	2449
11 - 12 Avril	**StA-4**	94,0	251	3165	156,5	1851	3167
13 - 14 Avril	**StA-5**	102,6	268	3428	162,2	1725	3848
15 - 16 Avril	**StA-6**	109,7	252	3444	158,7	1588	3753
17 - 18 Avril	**StA-7**	107,7	260	3703	165,1	1572	3917
19 - 20 Avril	**StA-8**	98,6	276	3879	172,1	1807	4112
21 - 22 Avril	**StA-9**	113,0	257	3758	163,4	1586	3661
23 - 24 Avril	**StA-10**	113,7	256	3680	160,4	1658	3811
25 - 26 Avril	**StA-11**	122,5	242	3524	154,1	1743	3369
27 - 28 Avril	**StA-12**	122,6	237	3415	151,1	1757	3332

Période de collecte	Echantillon	Ca (g/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
5 - 6 Avril	**StB-1**	133,3	208	3206	141,0	1397	3285
7 - 8 Avril	**StB-2**	129,1	206	2924	140,4	1253	3182
9 - 10 Avril	**StB-3**	117,2	226	3113	150,1	1370	3446
11 - 12 Avril	**StB-4**	116,4	234	3107	151,8	1568	3494
13 - 14 Avril	**StB-5**	119,7	239	3294	152,8	1719	3615
15 - 16 Avril	**StB-6**	105,5	249	3595	163,4	1546	3838
17 - 18 Avril	**StB-7**	117,3	237	3283	157,6	1671	3629
19 - 20 Avril	**StB-8**	112,0	229	3290	151,6	1412	3504
21 - 22 Avril	**StB-9**	121,6	226	3247	148,2	1464	3411
23 - 24 Avril	**StB-10**	123,2	234	3275	151,8	1485	3514
25 - 26 Avril	**StB-11**	135,0	219	3159	143,4	1638	3288
27 - 28 Avril	**StB-12**	134,2	224	3252	146,0	1682	3357

Période de collecte	Echantillon	Ca (g/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
5 - 6 Avril	**StC-1**	156,2	156	2592	119,8	1073	2621
7 - 8 Avril	**StC-2**	142,4	158	2375	118,5	1024	2441
9 - 10 Avril	**StC-3**	142,3	161	2337	118,6	1072	2203
11 - 12 Avril	**StC-4**	148,2	169	2445	123,4	1196	2660
13 - 14 Avril	**StC-5**	142,9	199	3002	136,6	1339	2834
15 - 16 Avril	**StC-6**	126,1	205	2888	137,5	1308	3121
17 - 18 Avril	**StC-7**	140,8	196	2820	136,1	1285	3055
19 - 20 Avril	**StC-8**	129,0	199	2901	138,2	1261	3092
21 - 22 Avril	**StC-9**	110,4	151	2277	108,7	1035	2396
23 - 24 Avril	**StC-10**	136,0	197	2955	139,8	1283	2958
25 - 26 Avril	**StC-11**	151,6	202	2908	137,7	1599	3084
27 - 28 Avril	**StC-12**	150,2	189	2739	132,2	1264	2929

CAMPAGNE 2013

Période de collecte	Echantillon	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
11 - 12 mars	**StA-1**	266	7103	221,2	1152	6150
13-14 mars	**StA-2**	221	6448	221,4	1006	4816
17- 18 mars	**StA-3**	240	6362	210,4	1063	5106
19 - 20 mars	**StA-4**	202	5210	202,7	888	4982
21 - 22 mars	**StA-5**	215	5792	216,5	954	5268
23 - 24 mars	**StA-6**	230	5840	215,7	1015	5453
25 - 26 mars	**StA-7**	216	5219	207,4	938	5123
27 - 28 mars	**StA-8**	186	4831	198,2	847	4553
29 - 30 mars	**StA-9**	232	5641	204,1	1041	5190
31 mars - 1 avril	**StA-10**	225	5691	210,7	1081	4873
2 - 3 avril	**StA-11**	224	5608	198,1	1001	5456
11 - 12 mars	**StA-12**	229	5571	201,9	1037	5526

Période de collecte	Echantillon	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
11 - 12 mars	**StB-1**	245	6549	214,1	1106	5092
13-14 mars	**StB-2**	196	5901	212,9	883	5042
17- 18 mars	**StB-3**	nd	nd	nd	nd	nd
19 - 20 mars	**StB-4**	208	5855	205,1	1034	4169
21 - 22 mars	**StB-5**	226	5688	220,1	1019	4915
23 - 24 mars	**StB-6**	226	5568	197,5	1003	5300
25 - 26 mars	**StB-7**	226	5558	201,9	1025	4965
27 - 28 mars	**StB-8**	217	5399	198,5	996	4768
29 - 30 mars	**StB-9**	217	5482	199,0	996	5182
31 mars - 1 avril	**StB-10**	194	4916	189,5	960	4820
2 - 3 avril	**StB-11**	148	4005	171,5	759	3999
11 - 12 mars	**StB-12**	148	4042	169,9	750	4054

Période de collecte	Echantillon	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (g/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
11 - 12 mars	**StC-1**	202	5340	196,2	971	4471
13-14 mars	**StC-2**	154	5214	185,2	766	4387
17- 18 mars	**StC-3**	178	5031	211,8	901	4868
19 - 20 mars	**StC-4**	179	5201	215,8	898	4778
21 - 22 mars	**StC-5**	155	4260	181,2	797	4214
23 - 24 mars	**StC-6**	149	4290	184,1	791	4087
25 - 26 mars	**StC-7**	179	4688	195,7	879	4591
27 - 28 mars	**StC-8**	214	5077	186,1	929	5018
29 - 30 mars	**StC-9**	163	4308	182,6	793	4263
31 mars - 1 avril	**StC-10**	166	4686	196,3	837	4512
2 - 3 avril	**StC-11**	150	4331	182,0	768	4104
11 - 12 mars	**StC-12**	nd	nd	nd	nd	nd

nd = non déterminé

2013

RENDU

Titre : Evolution a moyen terme (échelle 10-100 ans) des fractions dissoutes et particulaires de métaux (termes source ou puits des constructions sédimentaires

De : Jean-Dominique MEUNIER
Mariana de Oliveira Rasa
BONHSACK, Olivier GRAUBY, Jean-Michel FERNANDEZ

Septembre 2013

ADIIP

(AMELIORATION / DEVELOPPEMENT D'INDICATEURS D'IMPACTS ET DE PRESSION)

Projet « ADIIP »	Renaud FICHEZ

IMPORTANCE OF CLAY MINERALS FOR TRAPPING METALS IN THE LAGOON OF NEW CALEDONIA

A Thesis Presented to

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Université de Poitiers

In Partial Fulfillment

of the Requirements for the Degree

of Master of Science

Mariana de Oliveira Rosa Bonhsack

July 2012

Supervisors
Jean-Dominique Meunier
Olivier Grauby

,

Table of Contents

Acknowledgments 3

Dedication 4

Abstract 5

1. Introduction 5

2. Material and Methods 7

   2.1. Sampling and Study Area 7

   2.2. Clay Fraction Extraction and Preparation 8

   2.3. Chemical Analysis 8

   2.4. Sedimentation Rate 8

   2.5. X-Ray Diffraction 9

   2.6. Transmission Electron Microscopy 10

3. Results 12

   3.1. Chemical Analysis 12

   3.2. Sedimentation Rate 15

   3.3. X-Ray Diffraction 16

      3.3.1. Bay not impacted by mining: Maa Bay (core M23b) 16

      3.3.2. Bay impacted by mining: Boulari Bay (core St. B.) 19

   3.4. Transmission Electron Microscopy 21

      3.4.1. Bay not impacted by mining: Maa Bay (core M23b) 21

      3.4.2. Bay impacted by mining: Boulari Bay (core St. B.) 24

4. Discussion 28

5. Conclusions 29

6. References 30

List of Figures

Figure 1: Study area. Source: Google Maps 2012. 7

Figure 2: Sedimentation Rate of 0.56 $cm.y^{-1}$ at Maa Bay. 16

Figure 3: Sedimentation Rate of 1.24 $cm.y^{-1}$ at Boulari Bay. 16

Figure 4: X-ray diffractrometry of samples from Maa Bay. a) Air-dried; b) Ethylen-Glycol and c) Heated. 18

Figure 5: X-ray diffractrometry of samples from Boulari Bay. a) Air-dried; b) Ethylen-Glycol and c) Heated. 20

Figure 6: Ternary diagram for M23b 12-14 cm sample. Raw Data is presented in Table 1 of the Appendix. Reference data: (a): Fernandez et al., in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988).....22
Figure 7: Ternary diagram for M23b 16-18 cm sample. Raw Data is presented in Table 2 of the Appendix. Reference data: (a): Fernandez et al., in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988). The letter A in this diagram indicates a clay mineral which formula is presented in Table 5. The letter B is the TEM analysis "M 16-18 4" found in Table 2 from Appendix.....23
Figure 8: Ternary diagram for St. B. 0-2 cm sample. . Raw Data is presented in Table 3 of the Appendix. Reference data: (a): Fernandez et al., in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988). The letters A and B in this diagram indicates clay minerals which formulae are presented in Table 6.....24
Figure 9: TEM image of particle B 0-2 cm (A) presented in Figure 8.....25
Figure 10: TEM image of particle B 0-2 cm (B) presented in Figure 8. 26
Figure 11: Ternary diagram for St. B. 2-4 cm sample. . Raw Data is presented in Table 4 of the Appendix. Reference data: (a): Fernandez et al., in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988) 27
Figure 12: TEM image of particle B 2-4 cm (B) presented in Figure 8. 28

List of Tables

Table 1: Clay composition used as reference data (a): Fernandez et al., in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988). 11
Table 2: Results of the Chemical Analysis. 13
Table 3: Excess ^{210}Pb activity (Bq.Kg^{-1}) for M23b.....15
Table 4: Excess ^{210}Pb activity (Bq.Kg^{-1}) for St.B. 15
Table 5: Half unit formula calculated for clay indicated as "A" in Figure 7. Raw data used for calculation is presented in Table 2 of the Appendix.....23
Table 6: Half unit formula calculated for clay indicated as "A"and "B" in Figure 8. Raw data used for calculation is presented in Table 3 of the Appendix. 25
Table 7: Mass percentage of the elements obtained by EDX for clay B 0-2 cm (A) presented in Figure 8. This data is found in Appendix - Table 3 – as spectrum "B0-2.43". 25
Table 8: Mass percentage of the elements obtained by EDX for clay B 0-2 cm (B) presented in Figure 8. This data is found in Appendix - Table 3 – as spectrum "B0-2.76". 26
Table 9: Half unit formula calculated for clay indicated as "A", "B" and "C" in Figure 11. Raw data used for calculation is presented in Table 4 of the Appendix.....27
Table 10: Mass percentage of the elements obtained by EDX for clay B 2-4 cm (B) presented in Figure 11Figure 8. This data is found in Appendix - Table 3 – as spectrum "B2-4.56". 28
Table 11: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample M 12-14 cm.....32
Table 12: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample M 16-18 cm.....35
Table 13: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample B 0-2 cm. 37
Table 14: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample B 2-4 cm. 39

Acknowledgments

I am thankful to all those mentioned here. You made this project possible.

This work has been financed by the project **Amélioration / Développement d'Indicateurs d'Impacts et de Pression** (ADIIP) from the program **CNRT** (Centres Nationaux de Recherche Technologique) – Nickel et son environnement.

Jean-Dominique Meunier, for giving me the opportunity to join this project and guiding me through this important part of my career.

Olivier Grauby, for teaching me the principles of transmission electron microscopy.

Olivier Radakovitch, for explaining me the ^{210}Pb method and for the attention during the analyses of my results.

Sophie Cornu, from INRA UR1119 – Geochimie des Sols et des Eaux. Thank you for allowing me the access to the laboratory facilities.

Daniel Borschneck, for the time dedicated to help me with x-ray diffraction.

Damien Chaudanson, for teaching me how to operate a transmission electron microscope.

Special thanks to Patricia Patrier, coordinator of the International Master of Advanced Clay Science program.

I am especially grateful for my family. Loving thanks to Ana, Fernando, Vitor, Lívia and Cleide. Thank you for being part of my life and for always being there for me.

Fabrício, I am thankful for your loving and comprehension.

Dedication

I dedicate this thesis to my mother. Thank you for all your love and support.

Abstract

New Caledonia is today the third larger producer of nickel in the world. Sediments from two Bays in New Caledonia were analyzed in this study: Maa Bay - not impacted by nickel mining - and Boulari Bay - impacted by this opencast mining. The objective of this study is to observe the impact of Ni mining has on the sediments and to verify if neoformation of clays could be happening in those areas. To obtain this information, the following methods were used: chemical analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ^{210}Pb counting for sedimentation rate calculation, x-ray diffraction and transmission electron microscopy. The results showed that Boulari Bay´s sediments are expressively richer in Ni, Fe, Cr, Co and Mn. ^{210}Pb activity counting permitted to calculate a age ranging from 39 to 150 years for the Maa Bay core and of 27-150 years for the Boulari Bay core. These rates indicates that mining activity can contribute to erosion at Boulary Bay. X-ray method shows that the sediments from the studied Bays are mainly constituted by clays of the following types: smectite, talc and serpentine. Goethite has been identified in the sediments of Boulari Bay. The transmission electron microscopy (TEM) indicated relatively high content of silica present in the samples. Diatoms and detrital SiO_2 might be present in these sediments. Incorporation of Ni by the clays from impacted Bay has been observed. This may indicate that clays can work as a sink to Ni coming from mining activity.

1. Introduction

New Caledonia is an archipelago in Southwest Pacific Ocean surrounded by a barrier reef lagoon that ranges from 1 to 65 km wide (Ambatsian *et al.*, 1997; Odin, 1988). The lagoon´s sediments are biodetrital and its water is partially renewed twice per day (Odin, 1988).

The southern New Caledonia´s main island is formed by peridotites which degrade into saprolite and laterite (Migon *et al.*, 2007). When the ultrabasic rocks are weathered, enriched in metals laterites are formed (Ambatsian *et al.*, 1997). Saprolitic layers and laterites enriched by nickel have been exploited since the end of the 19th century and today New Caledonia is the third bigger producer of nickel of the world (Pelletier, 2004; Fernandez *et al.*, 2006; Ouillon *et al.*, 2010) being the mining activities the main economic resource (Dalto *et al.*, 2006). The tropical rainfall helps high soil erosion to occur in these mining sites, causing mobilization of terriginous particles

which by eolian and riverine transport will favor a metal contamination of the south-west lagoon (Mignon *et al.*, 2007; Ouillon *et al.*, 2010).

Ni is mainly mostly found in olivines – regarding the periodotitic rocks – and it can be incorporated to serpentine or talc (Tresases, 1975 *apud* Ambatsian *et al.*, 1997). Ambatsian *et al.* (1997) also states that the metals are transported as oxides from the land to the lagoon. During diagenesis, great part of Ni is dissolved into the waters and the remainder of this element is fixed to Fe oxides.

Ambatsian *et al.* (1997) observed that even though the sediments of the New Caledonia have relatively high concentration of Ni, Cr and Co, it is low if compared to those of coastal areas. They also verified in the lagoon sediments the presence of Fe(III)-Serpentine, which was not observed in the New Caledonia´s rocks. It was suggested that this mineral is authigenic, once the high content of siliceous organism fragments in the lagoon combined with high H_4SiO_4 concentration would allow this type of serpentine to be formed. Previously Odin (1988) reported the presence of an iron rich authigenic clay in New Caledonia that is formed in microcavities of bioclasts, the "green clay".

Michalopoulos and Aller (1995, 2004) reported that siliceous biogenic debris and authigenic clay can be associated in a process called reverse weathering. According to them cation-rich aluminosilicate phases during early diagenesis are formed by reverse weathering. More recently Loucaides *et al.* (2010) also observed clay neoformation from the dissolution of diatoms. They could see in a short scale of time biogenic silica being transformed into authigenic clays.

The present study aims to characterize the clay fraction of the sediments from two bays in New Caledonia. Maa Bay has no impact from the mining activity that occurs on the island while otherwise Boulari Bay is impacted. The objective is to determine whether the metals transported to the lagoon sediments have a contamination impact on the environment or if they could be a source to clay´s neoformation. The techniques used in this study to reach our objective were: chemical analysis, ^{210}Pb activity measurement to obtain sedimentation rate, x-ray diffraction and transmission electron microscopy.

2. Material and Methods

2.1. Sampling and Study Area

Samples of two Bays in New Caledonia were analyzed in this study: Boulari Bay and Maa Bay. The coring was performed by removable tubes of 60 cm or 120 cm of length. The tubes used were made of plexiglass so the geochemical characteristics of the sediments would be preserved. The cores were maintained in vertical position until they were cut in 2 horizons of 1 cm each. The samples were conditioned in vinyl bags, frozen and then lyophilized.

The study area is presented in Figure 1. The core M23b from Maa Bay (S22°12.036 E166°20.482) was taken from a water depth of 9 meters and the core St. B. from Boulari Bay (S22°15.359 E166°32.125) from a water depth of 10 meters. There are 11 samples for M23b location and 17 for St. B. each sample corresponding to 2 cm of depth.

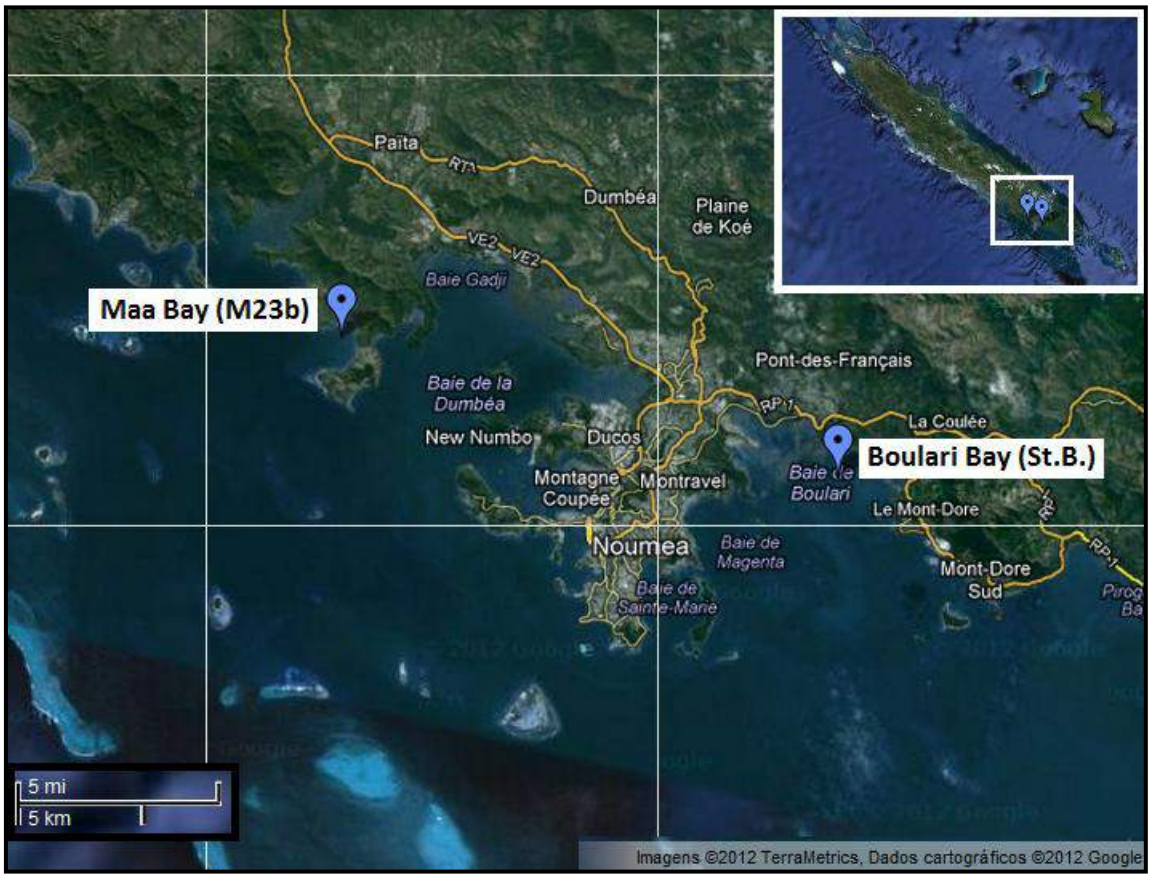


Figure 1: Study area. Source: Google Maps 2012.

2.2. Clay Fraction Extraction and Preparation

All the samples were sieved into 2 size fractions: below and above 1mm. The fraction below 1mm was manually grinded with mortar and pestle made by silica. In order to facilitate the identification of the clay minerals and to diminish possible contamination from non-clay minerals, clay fraction was extracted from the bulk sample after grinding (Środoń, 2006).

The fraction below 2 µm was obtained by means of decantation, according to Stokes´s Law. 18 g of the previously grinded soil (size <1mm) were here put in suspension in a 1,000 ml glass graduated cylinder. As dispersing agent 20 ml of Calgon were added (10 g of sodium hexametaphosphate per liter of distilled water; pH adjusted with ~2.4ml of concentrated HCl). Distillated water was added until the suspension reached 20 cm of height. The suspension was put into ultrasonic and mechanic agitation for 15 and 5 minutes respectively. After 16 hours of decantation the clay fraction (< 2 µm) in suspension was collected and centrifuged (10,000 rpm for 20 minutes).

Carbonates are usually present in sedimentary rocks and they can act as binding agents (Środoń, 2006). The removal of the carbonates was made with hydrochloric acid 5%.

2.3. Chemical Analysis

The chemical analysis of the samples was performed by the "Laboratoire des Moyens Analytiques – Institut de Recherche pour le Développement (IRD) Nouméa". The analysis of the total metal content was made by alkaline fusion and followed the IRD´s protocol. It consisted in making react lithium tetraborate and the sediment at a temperature of 1,000ºC in a muffle furnace. After partial cooling the amalgam formed was dissolved into hydrochloric acid 5%. The metals Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni have been dosed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) with an error of 5%. The spectrometer used was a Varian – model 730.

2.4. Sedimentation Rate

The measurement of ^{210}Pb allows determining the sedimentation rate of a given site (Schelsk, 1994). This radioactive element is one of the decay products of the ^{238}U series and occurs naturally. (Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernandez, 2012). The half-life of ^{210}Pb is of 22.23 years (DDEP, 2012).

Supported ^{210}Pb is considered to be in equilibrium with ^{226}Ra (its parent radionuclide) in those sediments that are enclosed for more than 150 years. In more recent sediments, however, this equilibrium may not exist (Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernandez, 2012). Therefore, the age of the sediments can be estimated up to approximate 150 years, that corresponds to around 7 times the half-life of ^{210}Pb. ^{226}Ra decays into gaseous ^{222}Rn which is deposited on earth´s surface by atmosphere washout (Schelsk, 1994). The ^{210}Pb radionuclide will decay from ^{222}Rn which is exhaled from the continental crust and also from ^{226}Ra in the water column (Sanchez-Cabeza *et al.*, 1999), originating the unsupported ^{210}Pb (or excess ^{210}Pb), which is not in equilibrium with ^{226}Ra. The decay of the unsupported ^{210}Pb makes possible to estimate sedimentation rates (Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernandez, 2012). Unsupported or excess ^{210}Pb activity will be the difference between total and supported ^{210}Pb activities (Schelsk, 1994).

The calculation of the sedimentation rate only took into account the values from the depths that showed a normal sedimentation. The way to observe this is to calculate the mean of the deepest three values of ^{210}Pb activity and the standard deviation corresponding to them. If the next value (from the bottom to the surface) is higher than the sum of the mean value and the standard deviation, it has a normal sedimentation and there is still unsupported activity of ^{210}Pb. The supported activity is then considered to be the mean calculated.

Gamma spectrometry was used to measure ^{210}Pb total activity by 46.5 keV line (Schelske *et al.*, 1994) and each counting lasted 24 hours. From each sample 10 ml of sediment was compacted and sealed in a plastic container for at least 15 days before measuring. This allowed the sediment to be in equilibrium for the analysis.

It is assumed in this work that the sedimentation rate is constant and the model used is the Constant Flux Constant Sedimentation model. The sedimentation rate was obtained by the linear regression between logarithm of excess ^{210}Pb concentration ($Bq.kg^{-1}$) and depth (cm). The slope of the regression line equals λ/r. where "λ" is the ^{210}Pb radioactive decay constant (0.3118 y^{-1}) and "r" is the sedimentation rate (Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernández, 2012).

2.5. X-Ray Diffraction

Fraction below 2 µm was analyzed by x-ray diffraction (XRD) for qualitative identification of the clay minerals. Just before the preparation of the slides the clay was

put in suspension – so the clay would be dispersed (Środoń, 2006) – and centrifuged for five minutes at 4,000 rpm. The most efficient way to characterize clay minerals is analyzing its basal distance, according to "c". The way for the particles to be deposed with their basal faces ("a" and "b" plans) parallel to the glass is by orienting the clay onto the slides. This allows the enhancement of the characteristic 00l rays and consequent easier identification of the minerals (Lanson and Bouchet, 1995). Besides air-dried, each sample was analyzed after saturation with ethylene glycol – organic molecules that provokes the expansion of the basal distance of the semctites – and after heating at 490ºC for four hours –clay minerals are sensitive to the heating (Lanson and Bouchet, 1995) . The diffractometer used was Philips PW3710 under CuKα radiation, tension of 30kV and intensity of 10mA. The parameters of the analyses were a start angle of 2.5º, step size of 0.03º with 5 seconds per step until the end angle of 34.99º.

2.6. Transmission Electron Microscopy

Transmission Electron Microscopy (TEM) makes possible the study of the morphology and the chemical composition (by energy-dispersive x-ray spectroscopy – EDX – in this study) of a clay mineral in a non-destructive way (Elsass, 2006). The EDX makes possible to obtain both qualitative and quantitative analysis of an element associated with the TEM images (Tazaki, 2006).

Analyses were performed with a JEOL 2011 Transmission Electron Microscope coupled with a EDX. The acceleration voltage of the microscope was 200 kV.

Regarding the preparation of the sample, the first step consisted in ultrasonication unsing a suspension of the clay fractions with distilled water. Then a drop of this suspension was left to dry on a carbon-coated copper grid.

Several particles from each sample we analyzed, each particle corresponding to a particular microchemical analysis. These microchemical analyses by EDX were made during 30 seconds. These quantitative analyses are based on the Cliff-Lorimer method which allows correlating two observed x-ray intensities with their weight-fraction by using a constant that is independent of both composition and thickness of the particle (Champness, 1982). The constant has as base element the Si.

After obtaining the mass percentage of chemical elements the half unit formula for the particles of clays analyzed was calculated. The calculations were made based on the two following types of clays and their dehydrated base (number of oxygens): 1:1

type (tetrahedral sheet bonded to octahedral sheet) base 7; 2:1 type (octahedral sheet between two tetrahedral sheets) base 11.

The mass percentage obtained with TEM analyses was transformed into percentage of the oxide mass. These data were plotted on a ternary diagram with the axes being Fe_2O_3, MgO+NiO and SiO_2 and compared to Fernandez *et al.* (in prep); Trescases (1975), Manceau (1984) and Odin (1988). The EDX data that presented in their composition more than 2% of Ca (mass percentage of the element) are not presented in the diagram. The reference data can be seen in Table 1.

Table 1: Clay composition used as reference data (a): Fernandez *et al.*, in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988).

	Ni Serpentine (a)	CryptoNontronite (a)	Chrysotile (a)	CryptoNontronite (b)	CryptoSaponite (b)
$Si0_2$	42.22	51.58	48.57	51.58	50.53
Al_2O_3	7.11	0.12	7.4	8.42	10.53
Fe_2O_3	6.93	4.95	16.11	24.21	13.68
FeO					
MgO	4.82	39.31	25.49	12.63	25.26
Cr_2O_3	0.21	0.29	0.49		
TiO_2					
CaO	1.77	2.33	0.84		
NaO	0.17	0.42	0.13		
K_2O	0.44	0.25	0.26		
NiO	36.33	0.7	0.72	3.16	
P_2O_5					
	Goethite (b)	**Antigorite (b)**	**Talc (b)**	**Lizardite (c)**	**Green Clay (d)**
$Si0_2$	4.86	49.84	66.39	49.63	34
Al_2O_3	3.62	0.26		0.29	6.13
Fe_2O_3	88.53	2.04		6.1	22
FeO					6.95
MgO	1.69	46.65	32.98	40.42	13.7
Cr_2O_3	0.47	0.64			
TiO_2					0.14
CaO		0.13	0.63		0.7
NaO					
K_2O					0.16
NiO	0.83	0.45		3.55	
P_2O_5					0.3
H_2O+CO_2					15.2

3. Results

3.1. Chemical Analysis

The results from chemical analysis made by IRD – Nouméa are shown in Table 2. We can clearly observe that the sediments from Boulari are impacted by Ni opencast mining activity. The St. B. samples show that Ni concentration can be up to almost 40 times higher than M23b samples (18-20 cm of depth). The depth that is more abundant in Ni content is from 18 cm to 28 cm. The tendency is that the concentration of Ni is higher at greater depths. The opposite occurs in Maa Bay.

The M23b sediments are richer in Ca and Na when compared to those from St.B. For both bays, while Ca tends to be more abundant at bigger depths, Na has a higher occurrence at lower depths. Mg is more abundant in Boulari bay and doesn´t show big variation of concentration on the profile. In Maa Bay the concentration of Mg decreases with the depth.

Fe, Cr, Co and Mn are much more abundant in Boulari Bay. St.B. samples have lower Fe and Co content at the middle depths. Mn is more present at lower depths for both cores.

Si is less abundant at deeper sites but the concentration doesn´t vary greatly along the depth. Also Cd doesn´t show this variation, we observe that it is more abundant in Boulari Bay. Zn is more abundant in St.B. samples and is only present in four samples from Maa Bay.

From St.B. 16-18 cm to 18-20 cm we see that the elements Zn, Ni and Co have their concentration highly enhanced. This might show that between these lays of sediments some condition during sedimentation has changed.

Table 2: Results of the Chemical Analysis.

	Depth (cm)	Ca g/kg	Mg mg/kg	Na mg/kg	Fe g/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Al g/kg	Si g/kg	Zn mg/kg	Cd mg/kg
M 23b	**0 - 2**	262.17	15884	16391	21.72	14	241	226	269	19.85	100	12	1
	2 - 4	252.49	16372	16137	22.33	14	244	243	185	22.06	112	1	1
	4 - 6	282.74	13749	14159	18.09	12	205	194	165	18.61	95	94	1
	6 - 8	262.31	16664	14774	20.91	13	239	265	159	21.48	112	0	1
	8 - 10	270.63	16982	14710	20.31	12	242	238	148	20.92	109	0	1
	10 - 12	261.13	16486	14696	21.61	12	265	286	174	22.23	114	0	1
	12 - 14	260.09	16443	14930	23.35	17	263	269	171	24.22	124	0	3
	14 - 16	264.69	16788	14481	21.24	12	233	276	135	21.66	109	0	2
	16 - 18	253.67	16783	15172	25.02	13	260	246	111	24.98	125	4	1
	18 - 20	268.30	18378	12558	20.58	8	218	322	89	18.81	94	0	1
	20 - 22	307.28	10119	9828	13.25	5	142	126	130	12.74	63	0	1
St. B.	**0 - 2**	156.82	25584	14786	119.77	181	4337	1467	1980	25.68	105	12	7
	2 - 4	168.02	26368	13557	100.78	129	4457	1503	1347	25.78	107	6	6

St. B.	**4 - 6**	163.04	26147	13310	121.26	165	4496	1536	1653	26.38	108	0	8
	6 - 8	159.90	26077	13474	88.93	113	4458	1517	1169	26.31	107	12	5
	8 - 10	157.59	26490	13249	75.31	78	4546	1560	769	26.91	110	18	4
	10 - 12	155.69	25630	13331	92.98	91	4646	1473	941	26.71	104	23	5
	12 - 14	152.52	25549	11651	103.44	107	4686	1487	1106	26.71	105	66	6
	14 - 16	162.52	26081	13126	83.68	81	4596	1464	881	26.07	104	19	5
	16 - 18	159.96	25919	12242	110.34	129	4615	1450	1359	26.25	105	0	7
	18 - 20	163.16	26117	12500	132.77	229	4768	1434	3489	26.04	105	98	8
	20 - 22	174.62	25950	12030	126.26	216	4714	1437	3266	24.52	101	79	7
	22 - 24	175.79	26617	11213	130.09	223	4898	1435	3357	25.35	106	95	8
	24 - 26	182.11	26414	11008	128.78	212	4829	1418	3192	25.05	104	79	7
	26 - 28	182.55	26032	11163	127.35	211	4787	1396	3230	24.46	102	86	7
	28 - 30	187.94	25532	10688	120.52	193	4782	1338	2915	23.29	99	93	7
	30 - 32	189.43	25687	10736	115.27	190	4433	1300	2844	22.13	95	72	7
	32 - 34	193.40	26315	10152	113.19	189	4241	1309	2860	21.48	93	152	7

3.2. Sedimentation Rate

For Maa Bay the sedimentation rate was calculated from the values from the surface until the depth of 16 cm. On Figure 2 it is seen the plot of the logarithm of excess ^{210}Pb concentration versus depth. Sedimentation rate obtained by multiplying the slope of the linear regression (0.0561) by radioactive decay constant (0.3118) for Maa Bay was of 0.56 cm.y^{-1}.

Boulari Bay presents a sedimentation rate of 1.24 cm.y^{-1} and is more than two times higher than what occurs in Maa Bay. For this location the data used was from surface until the depth of 22 cm. Bellow this depth the excess ^{210}Pb activity reduces drastically and using these values could not well represent the sedimentation rate.

We cannot, however, analyze these results as being absolutes. During sedimentation process there is the chance that these sediments suffer some disturbance. One example that could result in the mixing of sediments is bioturbation. For this reason we assume that the calculated sedimentation rates of 0.56 and 1.24 cm.y^{-1} are the maximum sedimentation rates encountered for the analyzed sites in Maa Bay and Boulari Bay, respectively. If we divide the depth by the sedimentation rate, we will obtain the information that at the bottom of the cores the sediments of Maa Bay and Boulari Bay have been deposited 39 and 27 year ago or more but below 150 years. We must emphasize that this is an estimation and not an absolute result.

Table 3: Excess ^{210}Pb activity (Bq.Kg^{-1}) for M23b.

M23b Depth (cm)	Excess ^{210}Pb activity (Bq.Kg^{-1})
0-2	35.30
2-4	35.81
4-6	28.09
6-8	27.56
8-10	24.43
10-12	19.21
12-14	20.73
14-16	16.24

Table 4: Excess ^{210}Pb activity (Bq.Kg^{-1}) for St.B.

St.B. Depth (cm)	Excess ^{210}Pb activity (Bq.Kg^{-1})
0-2	23.49
2-4	25.83
4-6	21.59
6-8	24.63
8-10	20.80
10-12	24.98
12-14	18.67
14-16	17.34
16-18	21.48
18-20	16.58
20-22	12.94

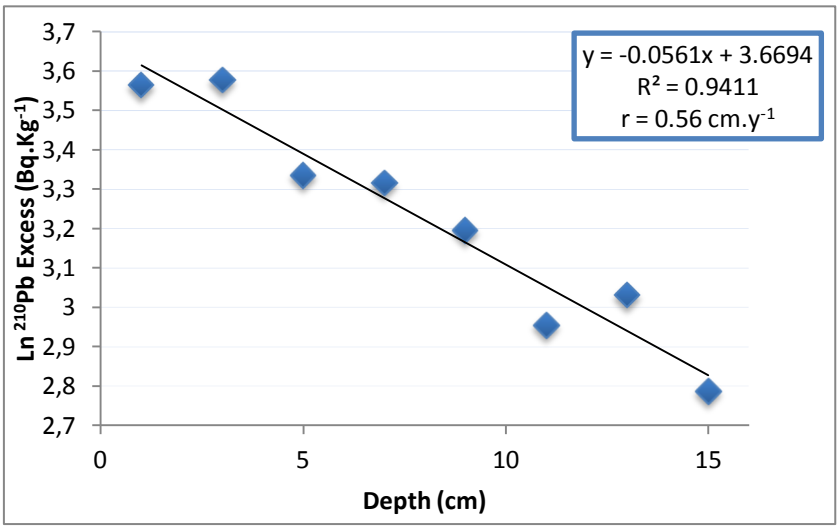


Figure 2: Sedimentation Rate of 0.56 cm.y^{-1} at Maa Bay.

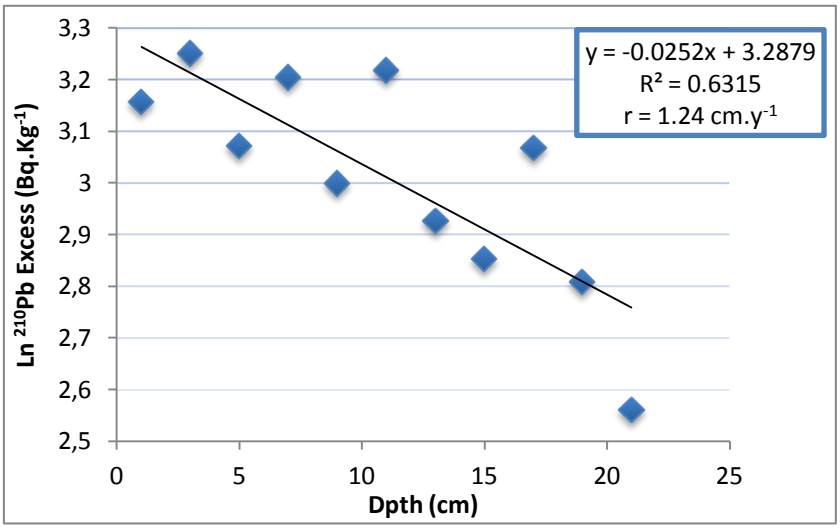


Figure 3: Sedimentation Rate of 1.24 cm.y^{-1} at Boulari Bay.

3.3. X-Ray Diffraction

3.3.1. Bay not impacted by mining: Maa Bay (core M23b)

Diffractometry for the samples of Maa Bay are presented in Figure 4. Even though the samples were put into hydrochloric acid 5%, we can still see the presence of calcium carbonites peaks on the higher angles of the figure. We identify aragonite, calcite and Mg-calcite. Most of the peaks from M23b core show low intensities.

We can see broad peaks around 14.7Å. These peaks are more intense than those of the other clays. The number of counts for M23b 20-22 at this peak is 2600.

At the d-spacing of 9.3 Å we find talc. The low intensity of the peaks indicates that this clay is not abundant in Maa Bay samples.

Serpentine appears in almost every samples. An observation to be made is that the peaks of kaolinite, Fe-serpentine and Mg-serpentine are found at very close positions: 7.13-7.2Å, 7.5-7.2Å and 7.2-7.35Å respectively. From previous studies (Ambatsian et al., 1997; Odin, 1988) we observe that serpentine is more likely to occur in New Caledonia, although kaolinite is also found. One way to differ both clays is looking at the results from heated sample. According to Ambatsian et al. peaks of 7.2-7.35Å that don´t disappear after heating represents serpentine. We observe that some peaks in the third graph of Figure 4 didn´t disappear. As some heated samples didn´t show serpentine peaks, we may assume kaolinite is also present on Maa Bay.

Looking the results for samples prepared with ethylene-glycol, we see that the peak that was at 14.7Å in the air-dried samples shifted to 17Å. This shift shows the capability of swelling of the clay. We may assume, therefore, that this peak indicates the presence of smectite. Diffractometry of heated samples shows that this same peak shifts to a d-spacing of 10Å, indicating this clay´s dehydration after heating. We can now affirm after the behavior of these peaks that they correspond to smectite. The intensity of the smectite peak is slighlty variable along the core with the highest values at the bottom. .

Samples M23b 12-14cm and 14-16 cm basically do not present peaks of clays, only minor peaks of talc and serpentine at 9.3Å and 7.25Å.

The study from Ambatsian et al. (1997) showed by x-ray diffraction peaks between 7.3 and 7.35 Å that corresponded to serpentine. This serpentine was identified as probably being Fe(III) type. The green pigment clay studied by Odin (1988) showed a diffraction peak around 7.2Å. This clay was described as poorly crystallized and easily destroyed by heating (completely destroyed after 2 hours to 490ºC). As mentioned before, some peaks at 7.2Å did not disappear after heating, indicating the presence of serpentine according to Ambatsian et al. (1997).

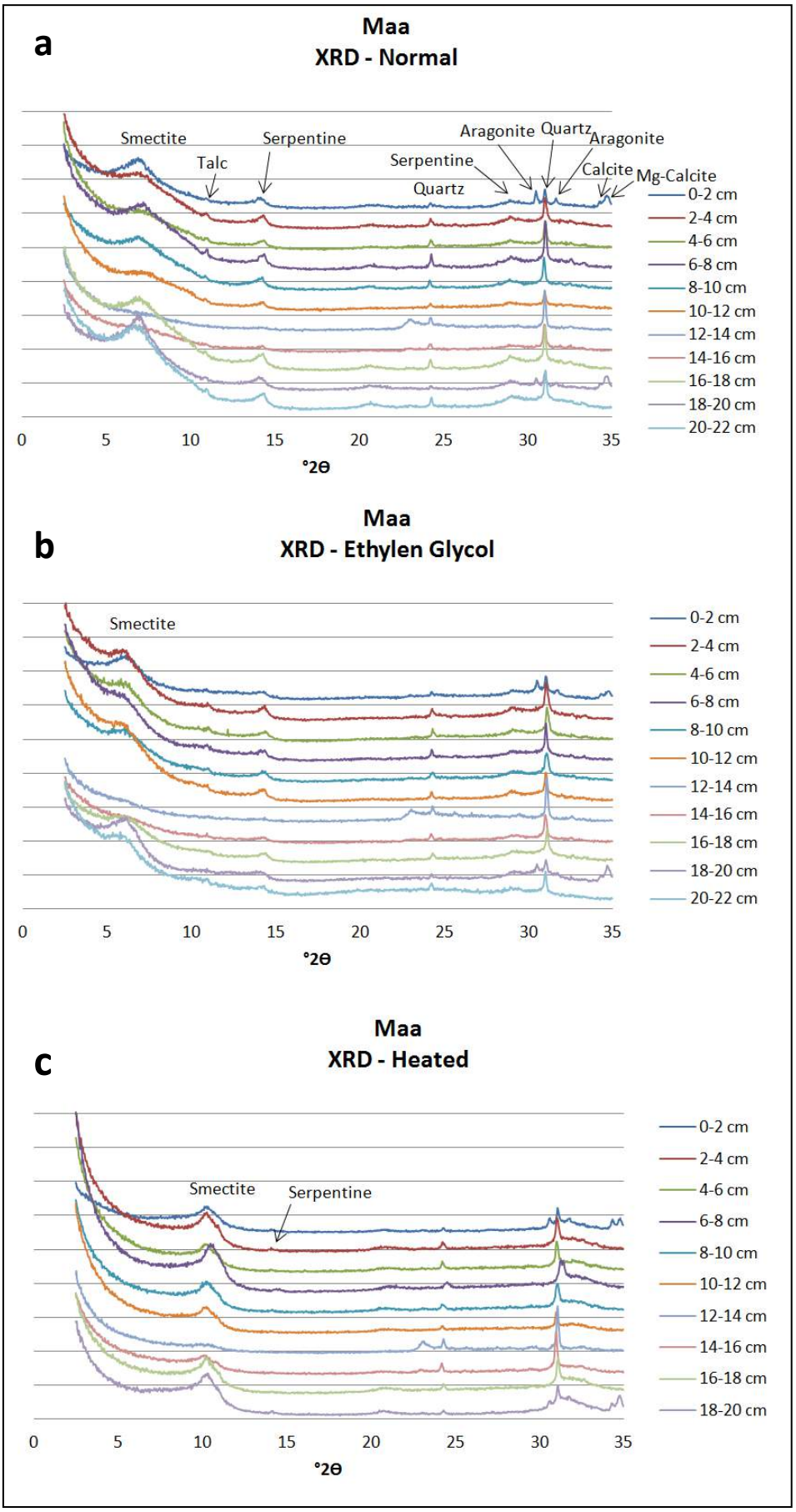


Figure 4: X-ray diffractrometry of samples from Maa Bay. a) Air-dried; b) Ethylen-Glycol and c) Heated.

3.3.2. Bay impacted by mining: Boulari Bay (core St. B.)

The removal of carbonate seems to have worked better for St.B.´s samples than for samples from M23b. Results are shown in Figure 5. What we observe for this core that haven´t been observed on M23b´s samples is the presence of goethite. The presence of Goethite indicates the high content of Fe present at this site and it can be seen in all the samples.

The removal of carbonate seems to have worked better for St.B.´s samples: no aragonite peaks are identified.

St. B. 6-8 cm and St. B. 10-12 cm show a peak around 5.23Å and 6.28Å. These peaks are not clay and have not been identified. It is possible that a contamination occurred during preparation of these two samples.

To know whether peaks around 7.2Å correspond to serpentine or kaolinite, we use the same argument above discussed (Ambatsian *et.al.*, 1997). If we look to heated samples we observe that the peaks didn´t disappear after heating.

Kaolinite should also exist in these samples from Boulari Bay: in the two first graphics of Figure 5 we observe what could be kaolinite (002) peaks at 3.57Å. These peaks disappear after heating, indicating that they probably do not represent serpentine.

Looking to the results we see that all samples have a peak at 14.7Å, broader than the rest of the peaks. Also, these peaks are less intense than those of Maa Bay. St.B. 32-24 cm has a number of counts of approximately 1200 at 14.7 Å. The diffractograms of the samples saturated with ethylene-glycol show the shift of the 14.7Å peak to 17Å, showing the swelling capacity of this clay. The last graph of the same figure shows that this peak shifts to 10Å after 4 hours of heating to 490ºC. We conclude therefore that this clay is of the smectite type. Also, smectite here presents peaks with lower intensity if compared to the other clays. The peaks of smectite in Boulari Bay are also much broader than the rest of the peaks in the diffractogram.

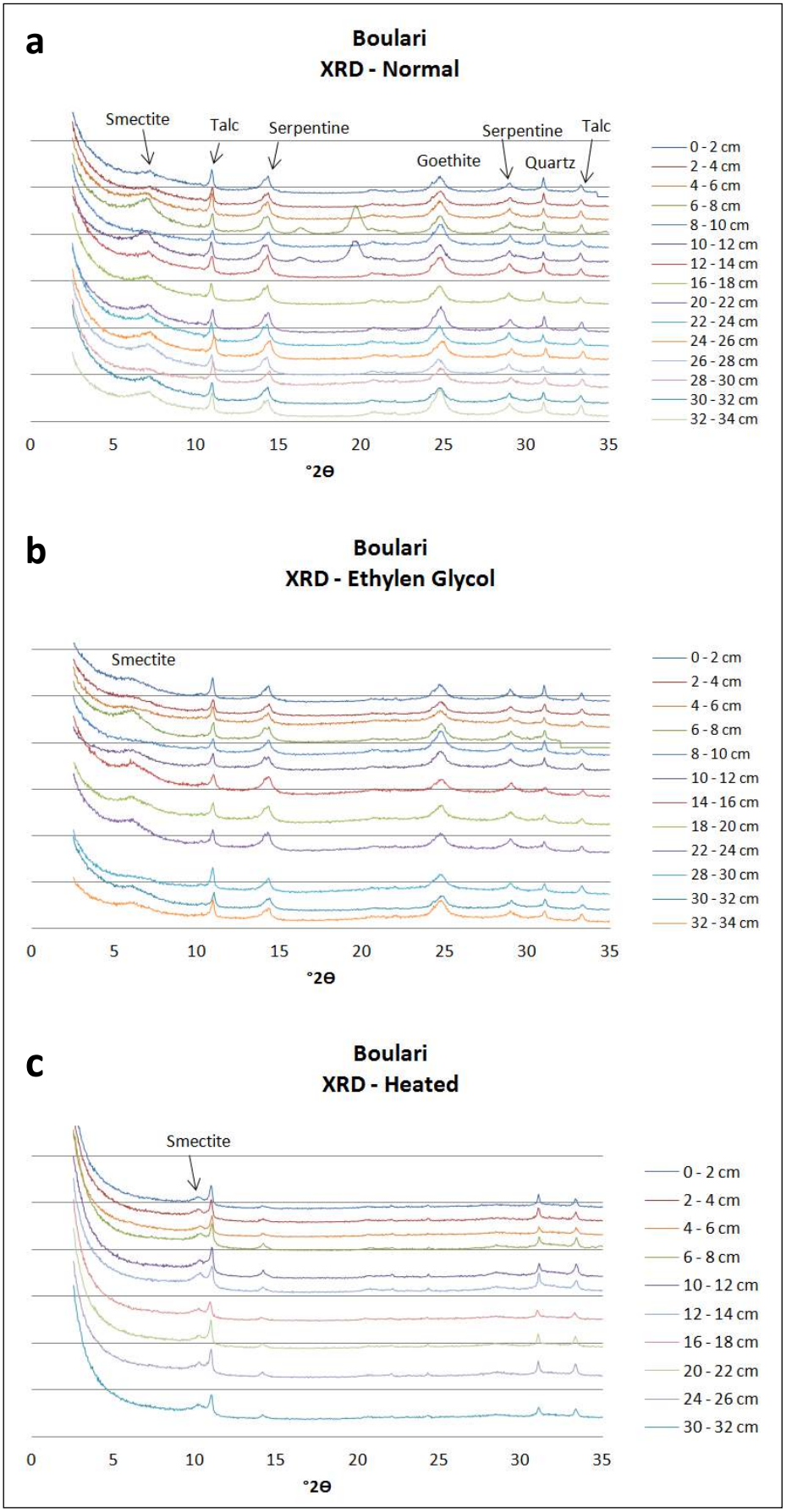


Figure 5: X-ray diffractometry of samples from Boulari Bay. a) Air-dried; b) Ethylen-Glycol and c) Heated.

3.4. Transmission Electron Microscopy

The first samples analyzed by TEM method were randomly chosen because chemical analysis was still not available. The intention was to analyze those with higher content of Ni. Because of technical problems, it was not possible to analyze these samples after availability of chemical results.

Several particles of each sample had their microchemical analyses done by EDX. Each particle was analyzed only once.

The raw data obtained by EDX are in Appendix from Table 1 to Table 4.

3.4.1. Bay not impacted by mining: Maa Bay (core M23b)

3.4.1.1. M23b 12-14 cm

62 particles analyzed by TEM from sample M23b 12-14 are plotted in Figure 6. As observed from X-ray diffraction this sample is not rich in clay. We also do not find here any content of Ni. Most of the analyses show also low content of Mg. These pieces of information can be seen in Figure 6: all analyses are concentrated in Fe_2O_3 – SiO_2 axis.

No particle has composition similar to those of the reference data (Fernandez *et al.*, in prep.; Trescases, 1975; Manceau, 1984; Odin, 1988). We only see in Figure 6 one point that is approximately near smectite (b) and nontronite (b). However, its composition has nearly 57% of Ti (Table 1 from Appendix, "M 12-14.36") and is not a clay. From the Appendix we observe that the content of Fe can be as high as 90% of total oxides, indicating the presence of goethite in the sample. The high amount of Si can be attributed to a mixture of clays with silica particles such as quartz or diatoms frustules which have been detected by Fernandez *et al.* (in prep.) in suspended sediments in the same bay in New Caledonia.

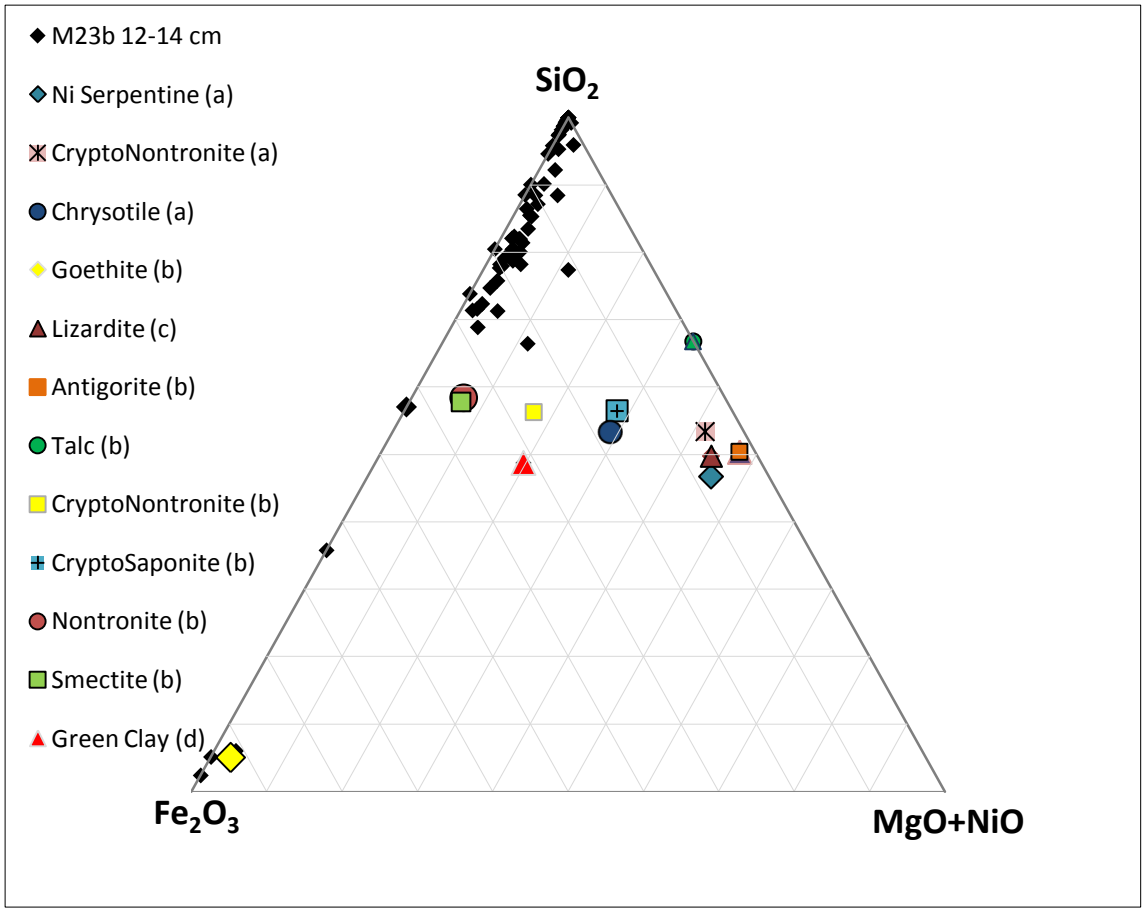


Figure 6: Ternary diagram for M23b 12-14 cm sample. Raw Data is presented in Table 1 of the Appendix. Reference data: (a): Fernandez *et al.*, in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988)

3.4.1.2. M23b 16-18 cm

TEM analyses from 68 particles of M23b 16-18 sample are found plotted in Figure 7. Great part of the microchemical analyses of this sample are similar to the M 12-14 ones: the analyses points are found preferentially on Fe_2O_3 – SiO_2 axis. Two of the analyses that present Ni content show a percentage of content of this element of only 0.2%. Mg does not reach 3% of the total composition of the particles. In most of the analyses Fe is not abundant. However, some particles of goethite are identified.

We observe three analyses located closely to talc from reference data. The letter "A" in the graph points to one of these particles. The calculated half unit formula of this particle is presented in Table 5.

The letter "B" points to a particle that is mainly a Ni oxide, constituted by near approximately 74% of Ni. Its chemical composition is found under the reference of "M 16-18.4" in Table 2 of the Appendix.

If we see the letters “a”, “b” and “c” in the graph , we observe that they are more or less in the same lines as nontronite (b), cryptonontronite (b) and cryptosaponite (b). However, these particles are richer in SiO_2.

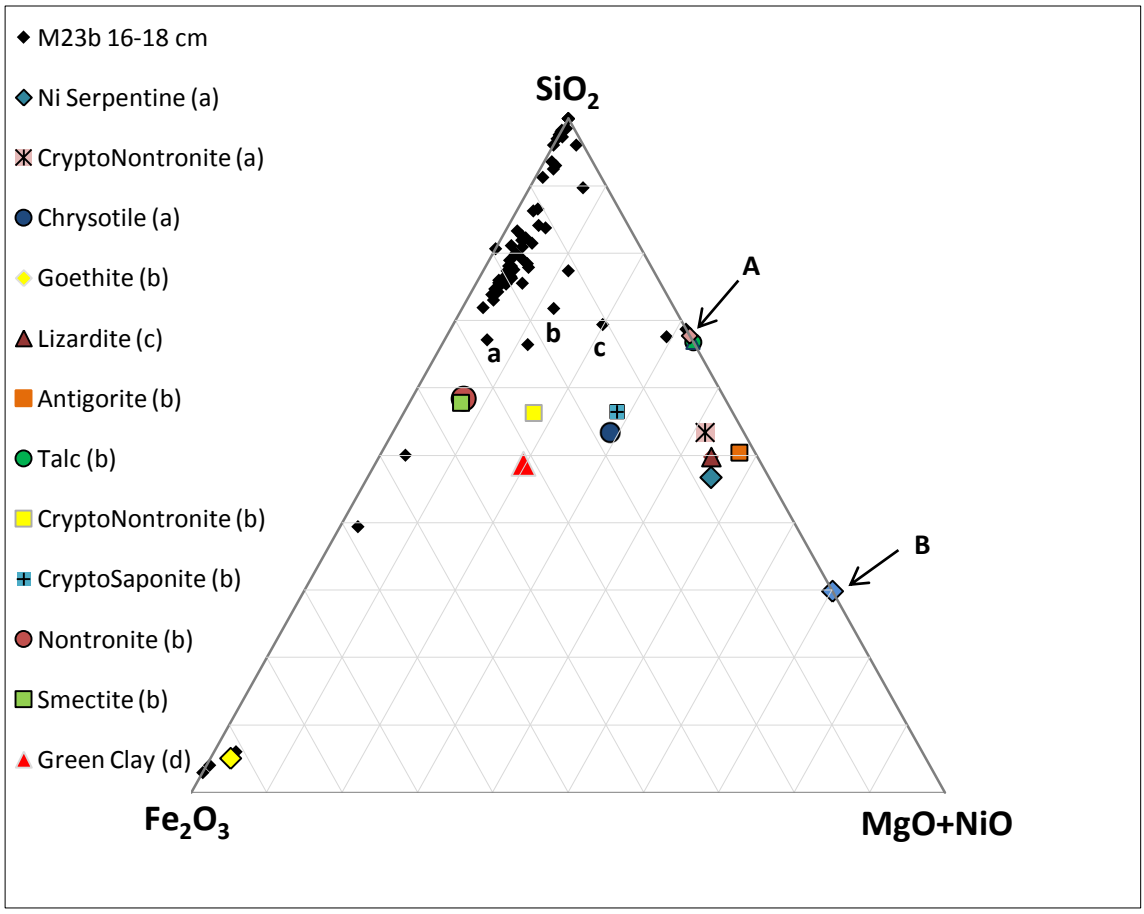


Figure 7: Ternary diagram for M23b 16-18 cm sample. Raw Data is presented in Table 2 of the Appendix. Reference data: (a): Fernandez *et al*., in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988). The letter A in this diagram indicates a clay mineral which formula is presented in Table 5. The letter B is the TEM analysis “M 16-18 4” found in Table 2 from Appendix.

Table 5: Half unit formula calculated for clay indicated as “A” in Figure 7. Raw data used for calculation is presented in Table 2 of the Appendix.

M 16-18 cm	Reference in Raw Data	Half Unit Formula
A	M16-18 17	$(Si_{4.06})O_{10}(Mg_{2.88})(OH)_2$

3.4.2. Bay impacted by mining: Boulari Bay (core St. B.)

3.4.2.1. St. B. 0-2 cm

St. B. 0-2 cm sample presents 55 EDX analyses plotted in Figure 8. This a sample that presents high content of Fe and the only one analyzed by EDX that presented Ni in mostly all analyzed particles. This element reaches a mass percentage of 6.4.

Figure 8 shows a different scenario than that of Maa Bay. Although most of the particles are concentrated in the Fe_2O_3 – SiO_2 axis, this time the particles here are not so enriched by Si. The majority is richer in Fe and several particles of goethite can be seen.

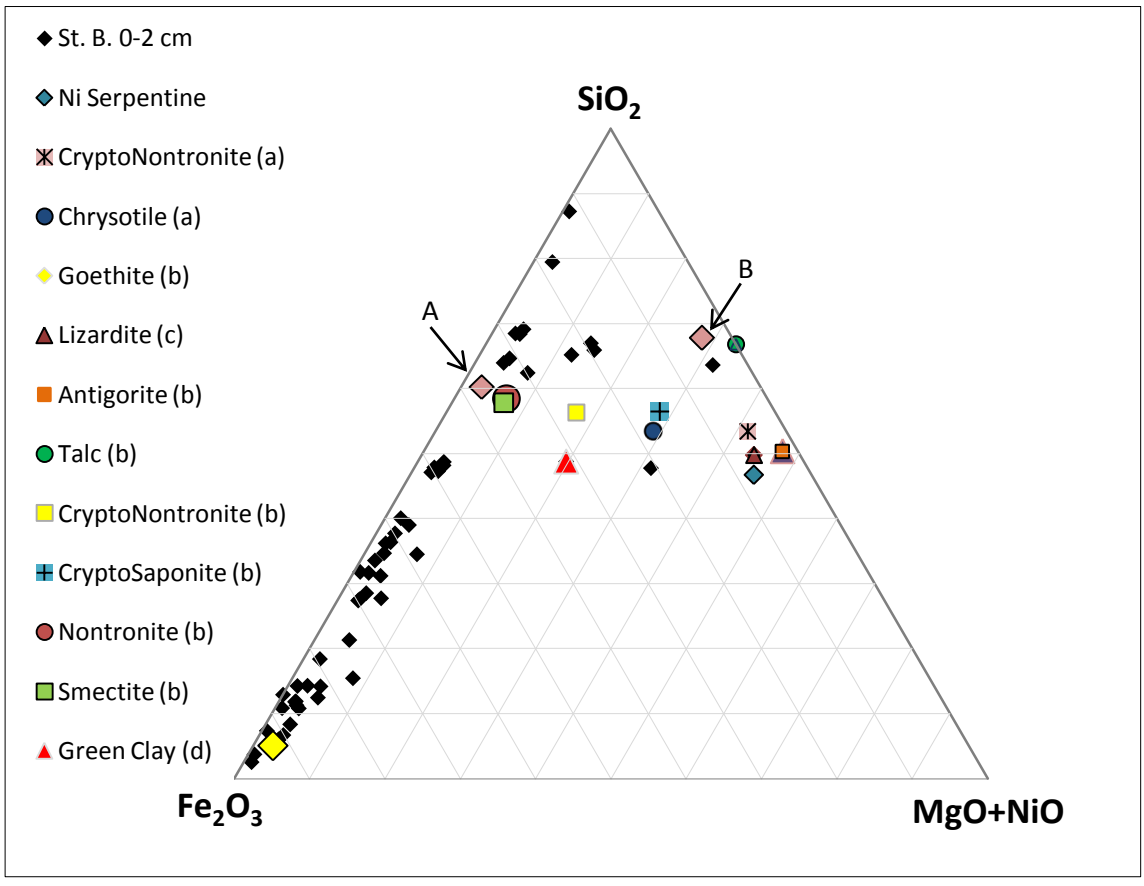


Figure 8: Ternary diagram for St. B. 0-2 cm sample. . Raw Data is presented in Table 3 of the Appendix. Reference data: (a): Fernandez *et al*., in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988). The letters A and B in this diagram indicates clay minerals which formulae are presented in Table 6.

Regarding the clays, we see that this sample contains particles with chemical composition more similar to those of the reference data. Some particles are found near nontronite and smectite. The particle identified by the letter "A" in the figure has its half

unit formula presented in Table 6. EDX also permitted to identify a particle attributed to letter "B" which structural formula can be found in Table 6.

We also observe some analyses that are located above cryptonontronite, but with a contain of Si that is a little bit higher.

For both "A" and "B" particles we present TEM images, respectively in the Figure 9 and the Figure 10. Table 7 and Table 8 show their chemical composition obtained by EDX. It is very important to notice that these two particles contain Ni in their composition. If we return to the Table 1 we observe that Ni is with the composition of talc. Here, however, particle "B" has in its composition a small amount of Ni (0.8%). This might indicate that Ni is being incorporated by the clays of Boulari Bay.

Table 6: Half unit formula calculated for clay indicated as "A"and "B" in Figure 8. Raw data used for calculation is presented in Table 3 of the Appendix.

B 0-2 cm	Reference in Raw Data	Half Unit Formula
A	B 0-2 43	$(Si_{4,17})O_{10}(Al_{0,48}Fe^{3+}_{0,75}Mg_{0,70}Ni_{0,04}Cr_{0,007})Ca_{0,02}\ K_{0,03}(OH)_2$
B	B 0-2 76	$(Si_{4.07})O10(Al_{0.12}Fe^{3+}_{0.09}Mg_{2.5}Ni_{0.01}Cr_{0.02})\ Ca_{0.01}K_{0.01}(OH)_2$

B 0 -2 cm (A)

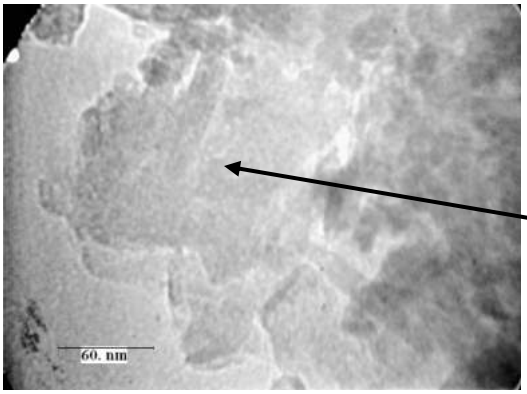


Figure 9: TEM image of particle B 0-2 cm (A) presented in Figure 8.

Table 7: Mass percentage of the elements obtained by EDX for clay B 0-2 cm (A) presented in Figure 8. This data is found in Appendix - Table 3 – as spectrum "B0-2.43".

Spectrum	Mass Percentage
Na	
Mg	6.80327
Al	10.39558
Si	46.60261
K	1.041389
Ca	0.35395
Ti	
Mn	
Fe	33.36165
Ni	0.824721
Cr	0.321399

B 0 -2 cm (B)

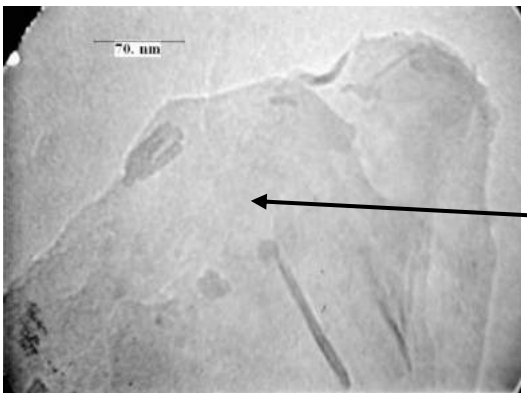


Figure 10: TEM image of particle B 0-2 cm (B) presented in Figure 8.

Table 8: Mass percentage of the elements obtained by EDX for clay B 0-2 cm (B) presented in Figure 8. This data is found in Appendix - Table 3 – as spectrum "B0-2.76".

Spectrum	Mass Percentage
Na	
Mg	31.11984
Al	3.25946
Si	58.35112
K	0.34475
Ca	0.183532
Ti	
Mn	
Fe	5.124794
Ni	0.298943
Cr	1.99639

3.4.2.2. St. B. 2-4 cm

76 EDX analyses of St. B. 2-4 cm sample are presented in Figure 11. Only 3 particles presented Ni in their composition (Table 4 in Appendix) with mass percentage of 2.2 or less).

Looking in Table 4 from Appendix, we see that several particles have small quantity of Mg in their composition or this element is absent. However, few particles are rich in Mg and they can have 40% of this element in their chemical composition.

Letters "A", "B" and "C" identified in Figure 11 are particles that have theirs structural formulae shown in Table 9. The particle analyzed and represented as "C" has also a TEM image and is shown in Figure 12.

"A" is found near smectite and nontronite. Several other particles are found in this region. We also observe that the particles go under a progressive enrichment by Fe until we see goethite particles at the bottom left of the graph. If we look to the opposite direction, we see that some particles are rich in Si, some of them being constituted almost exclusively by this element.

Near the clay cryptonontronite (b) we find only one point in the graph ("B"), a little bit richer in Si. Also richer in Si, we see the point "C" and two others that are located above cryptosaponite.

We also find in this sample some analyses corresponding to talc.

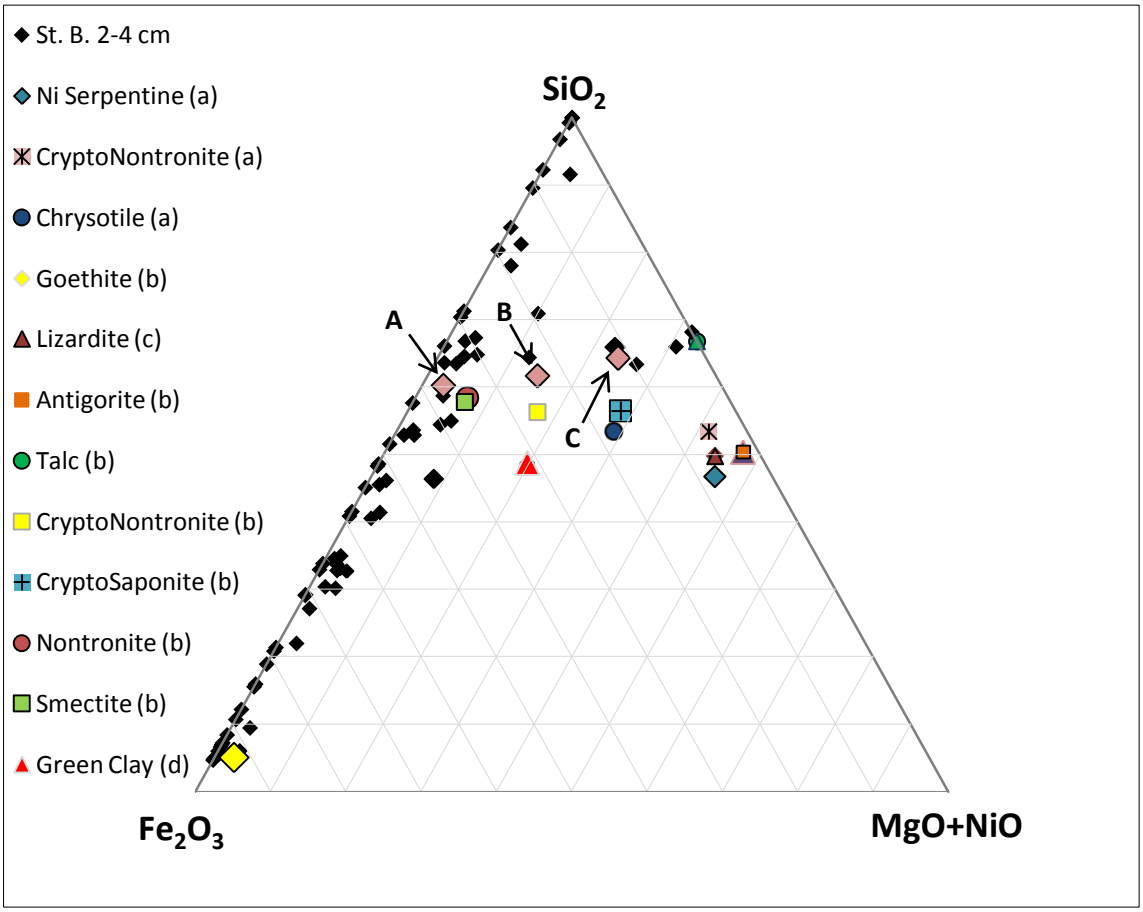


Figure 11: Ternary diagram for St. B. 2-4 cm sample. . Raw Data is presented in Table 4 of the Appendix. Reference data: (a): Fernandez *et al.*, in prep.; (b): Trescases (1975); (c): Manceau (1984); (d): Odin (1988)

Table 9: Half unit formula calculated for clay indicated as "A", "B" and "C" in Figure 11. Raw data used for calculation is presented in Table 4 of the Appendix.

B 2-4 cm	Reference in Raw Data	Half Unit Formula
A	B 2-4 3	$(Si_4)\ O_{10}\ (Al_{1,65}Fe^{3+}_{0,17})K_{0,06}(OH)_2$
B	B 2-4 56	$(Si_{4,01})O_{10}(Al_{0,46}Fe^{3+}_{0,58}\ Mg_{1,41}\ Cr_{0,02})(OH)_2$
C	B 2-4 54	$(Si_{3,97}\ Al_{0,03})O_{10}(Al_{0,25}Fe^{3+}_{0,27}\ Mg_{2,2})\ K_{0,02}(OH)_2$

B 2 -4 cm (B)

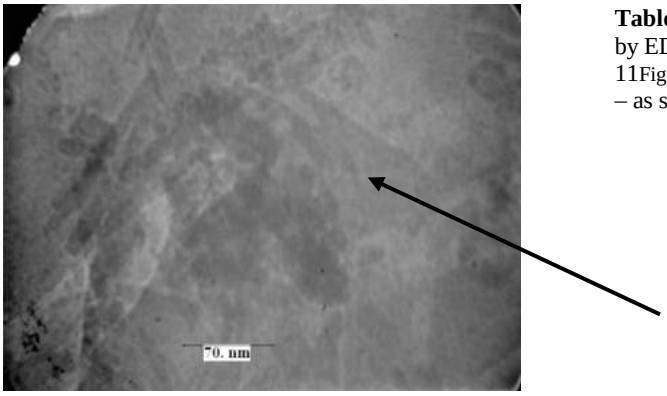


Figure 12: TEM image of particle B 2-4 cm (B) presented in Figure 8.

Table 10: Mass percentage of the elements obtained by EDX for clay B 2-4 cm (B) presented in Figure 11Figure 8. This data is found in Appendix - Table 3 – as spectrum "B2-4.56".

Spectrum	Mass Percentage
Na	
Mg	14.394
Al	10.44227
Si	47.19554
K	
Ca	
Ti	
Mn	
Fe	27.14992
Ni	
Cr	0.818271

4. Discussion

Each method used in this study was important to characterize the samples from New Caledonia. Results confirm that mining indeed have impacts over the sediments of Boulari Bay.

Boulari Bay presents in its sediments much higher concentration of Fe. Mn. Cr and especially Ni if compared to Maa Bay. If we combine this chemical information with the results from ^{210}Pb activity, we can assume that Ni mining possibly contributes with erosion and following sediment transportation of these elements to the lagoon. The maximum sedimentation rate calculated for Boulari Bay (1.24 cm.y^{-1}) is more than twice as high if compared to Maa Bay (0.56 cm.y^{-1}).

Another interesting detail we can observe is that the sediments from Maa Bay are less rich in clays than those from Boulari Bay. X-ray method showed diffractograms with clays peaks from Maa Bay less intense than those from Boulari. Serpentine and talc are the other types of clays identified in both location. However, talc is visibly less abundant in the M23b core. Regarding the serpentine, if we remind about the green pigment described by Odin (1998), easily destroyed by heating, we might assume that the clay identified in these diffractograms at around 7.2 Å do not correspond to the green clay. Moreover, we might say that it is important to observe that this green clay is

found preferentially in deeper layers of sediments (deeper than 20m) and it is never found in high quantities.

Goethite was only observed in the samples from the bay impacted by Ni mining. Aragonite peaks were identified in Maa Bay, indicating that the removal of carbonates in these samples was not efficient.

The same way as x-ray diffraction, EDX analyses indicates that the samples from Boulari Bay are richer in clays. In the ternary diagram plotted with analyses from the core M23b 12-14 cm did we see that no particle can be identified as one of the clays of the reference data. Most of the particles shows enormous amount of Si in their composition. The other sample from Maa Bay - M23b 16-18 cm - showed some talc particles. Both cores from this Bay showed a few points corresponding to goethite.

Boulari Bay sediments show a different behavior in the ternary diagram. More particles are found in the clay´s regions of the graph and can be compared to the reference data, especially smectite and talc. This result is coherent with the one from x-ray diffraction. Great number of particles from Boulari are very rich in Fe and several particles of goethite have been identified.

The St. B. 0-2 cm core have presented Ni in the composition of almost all the particles analyzed. This is a result of major importance within this study. To observe that Ni in being incorporated into the clays of a Bay that is affected by Ni mining can indicate two important things: a) clays can work as a sink to the metals transported into this Bay, minimizing negative impacts that mining activity have on the lagoonal environment of New Caledonia; b) neoformation is possible to occur in these sediments.

5. Conclusions

The Ni mining showed to have consequences over these lagoonal environments. Ni, Fe. Mn and Cr were found in much higher concentration in Boulari Bay. From the analysis of ^{210}Pb activity and the calculation of maximum sedimentation rate we can estimate that the sediments from the bottom of the cores from Maa Bay and Boulari Bay have been deposited within the range of 39 to 150 years and 27 to 150 years ago, respectively. According to Loucaides *et.al* (2004) and Michalopoulos and Aller (1995), neoformation can occur in period of time of less than 36 months. Combining this information with our results, we suggest that there was the necessary time to neoformation occur in the sediments here studied. The higher sedimentation rate in Boulari Bay suggests that the activity accelerates the processes of erosion in in

this area. By X-ray diffraction we identified that the clays present in the sediments of both sites are smectite, serpentine, talc and in less amount kaolinite. Intense peaks of goethite were shown in Boulari Bay´s diffractograms. By TEM analyses we could see that Boulari Bay´s sediments are richer in clays and in Fe oxides if we compare with Maa Bay. It has been shown that clays in Boulari Bay can incorporate Ni in their structure. With these results we conclude that clays in Boulari Bay could be acting as a sink to the metals transported to it and also that authigenic clays could be formed in this environment.

6. References

Ambatsian P.; Fernex F.. Bernant M.; Parron C.; Lecolle J. High metal inputs to close seas: the New-Caledonia Lagoon. Journal of Geochemical Exploration (1997) 59: 59-74.

Champness P. E.; Cliff G. and Lorimer G. W. Quantitative analytical electron microscopy of metals and minerals. Ultramicroscopy (1982) 8: 121-131.

Dalto A.G.. Grémare A.. Dinet A.. Fichet D. Muddy-bottom meiofauna responses to metal concentrations and organic enrichment in New Caledonia South-West Lagoon. Estuarine. Coastal and Shelf Science 67 (2006) 629-644.

DDEP – DATA DECAY EVALUATION PROJECT. LNELNHB/CEA – Table of radionuclide ^{210}Pb. Available from: <http://www.nucleide.org/ DEP_WG/ DDEPdata.htm > (updated 17th January 2012).

Elsass F. Transmission electron microscopy. Developments in Clay Science. Volume 1(2006) 939-963 Chapter 12.8.

Fernandez JM.; Ouillon S.; Chevillon C.; Douillet P.; Fichez R.; Le Gendre R. A. A combined modelling and geochemical study of the fate of terrigenous inputs from mixed natural and mining sources in a coral reef lagoon (New Caledonia). Marine Pollution Bulletin 52 (2006) 32-331.

Lanson B.; Bouchet A. Identification des minéraux argileux par diffraction des rayons x: apport du traitement numérique. Bull. Centres Rech.Explor.-Prod. Elf Aquitaine. 19. 1. (1995) 91-118.

Loucaides S., Michalopoulos P., Presti M., Koning E., Behrends T., Van Cappellen P. Seawater-mediated interactions between diatomaceous silica and terrigenous sediments: Results from long-term incubation experiments. Chemical Geology 270 (2010) 68-79.

Manceau, A., 1984. Localisation du nickel dans les phyllosilicates. Application aux minerais de Nouvelle Calédonie. Thèse de Spécialité, Université Paris 7.

Michalopoulos P.; Aller R.C. Rapid clay mineral formation in Amazon delta sediments: Alteration. authigenic clay formation. and storage. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol. 68. No. 5 (2004) 161–185.

Michalopoulos P.. Aller R.C. Rapid clay mineral formation in Amazon delta sediments: Reverse weathering and oceanic elemental cycles.

Migon C.; Ouillon S.; Mari X.; Nicolas E. Geochemical and hydrodynamic constraints on the distribution of trace metal concentrations in the lagoon of Nouméa. New Caledonia. Estuarine. Coastal and Shelf Science 74 (2007) 756-765.

Odin G.S. Green marine clays. Developments in sedimentology 45. Elsevier ; (1988).

Ouillon S.; Douillet P.; Lefebvre J.P.; Le Gendre R.; Jouon A.; Bonneton P.; Fernandez J.M.; Chevillon C.; Magand O.; Lefèvre J.; Le Hir P.; Laganier R.; Dumas F.; Marchesiello P.; Bel Madani A.; Andrefouët S.; Panché J.Y.; Fichez R. Circulation and suspended sediment transport in a coral reef lagoon: The south-west lagoon of New Caledonia. Marine Pollution Bulletin. 61 (2010) 269-296.

Pelletier. B. 23. Les minerais de nickel de Nouvelle-Calédonie - Bulletin de l'Union Française des Géologues (2003).

Sanchez-Cabeza J. A. and Ruiz-Fernández (2012). 21Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. Geochimica et Cosmochimica Acta 82. 183-2.

Schelske C. L.; Peplow A.; Brenner M. and Spencer C. N. (1994) Low-background gamma counting: applications for 21Pb dating of sediments. J. Paleolimnol. 1/2. 115–128.

Środoń J. S. Identification and quantitative analysis of clay minerals. Developments in Clay Science.Volume 1 (2006)765-787 Chapter 12.2.

Tazaki K. Clays. Microorganisms. and biomineralization. Developments in Clay Science.Volume 1 (2006)477-497 Chapter 9.

Trescases J.J., 1975. L'évolution geochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Formation des gisement nickélifères de Nouvelle-Calédonie. Mémoires O.R.S.T.O.M. 78, Paris, 259 p.

APPENDIX

Table of Contents

Table 1: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample M 12-14 cm. 32
Table 2: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample M 16-18 cm. 35
Table 3: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample B 0-2 cm. 37
Table 4: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample B 2-4 cm. 39

Table 1: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample M 12-14 cm.

M 12-14 cm	Mass Percentage										
Spectrum	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Ni**	**Cr**
M12-14 1		2.354	5.266	64.364	2.284	1.310			24.422		
M12-14 2			2.236	93.743			0.702		2.910		0.409
M12-14 3		2.202	25.909	48.188	3.237				20.463		
M12-14 4		2.112	10.865	56.185					30.838		
M12-14 5		3.044	17.408	57.084	2.704	2.915	2.353		13.770		
M12-14 6	2.787	1.498	34.171	50.267	5.239	1.455			4.582		
M12-14 7		2.210	24.174	53.972	3.433		1.032		15.179		
M12-14 8			69.292	27.893					2.364		0.452
M12-14 9		3.165	20.354	47.843					28.637		
M12-14 10		1.409	22.710	55.038	1.820	1.704	0.854		15.979		
M12-14 11		1.970	16.411	62.638	1.841	2.386			14.755		
M12-14 12		1.735	12.773	71.942	2.062	1.048	0.722		9.718		
M12-14 13			36.033	51.622	3.828				8.518		
M12-14 14		1.997	13.853	48.637	2.990	5.003			25.939		
M12-14 15		2.640	20.780	58.768	1.881	1.634			14.297		
M12-14 16	0.484	1.559	20.556	51.896	2.489	1.867	1.354		19.795		

M12-14 17		2.652	17.471	55.981	1.798	1.526	1.648	18.924		
M12-14 18			35.288	50.738	2.988	1.177		9.808		
M12-14 19		1.810	19.926	53.565	2.097	1.711		20.890		
M12-14 20		2.112	15.154	49.872	1.374	1.877	3.586	26.024		
M12-14 21	4.660	1.175	14.566	63.406	1.415	1.314		13.463		
M12-14 22	2.694	13.671	7.069	37.720		12.867	1.221	24.760		
M12-14 23		1.819	47.047	50.092				1.042		
M12-14 24			49.519	49.874				0.608		
M12-14 25	14.642		21.877	63.481						
M12-14 26			2.716	97.284						
M12-14 27	0.834	1.958	20.827	60.439	2.569			13.043		0.331
M12-14 28		1.140	13.263	29.623		18.104	1.547	34.707		
M12-14 29		3.596	26.170	56.875	6.449			6.910		
M12-14 30			3.262	95.040				1.698		
M12-14 31		1.866	17.445	54.203	2.770	2.770	2.472	18.475		
M12-14 32		2.237	17.432	53.182	2.202	3.119		20.497		
M12-14 33		1.141	8.573	21.419	1.358		60.197	7.312		
M12-14 34		4.488	11.817	59.697	2.976	1.407		19.615		
M12-14 35		2.862	19.899	56.373	3.194	1.761		15.910		
M12-14 36			3.358	18.202			57.957	20.483		
M12-14 37			21.586	53.735	1.950	3.608		19.120		
M12-14 38			27.591	57.384	5.031					
M12-14 39			3.342	94.819				1.839		
M12-14 40		3.439	14.402	60.405	1.529	1.758		18.467		
M12-14 41			2.523	96.719				0.758		
M12-14 42		2.123	18.479	54.370				25.028		
M12-14 43			37.309	52.380	10.310					
M12-14 44		1.663	18.549	51.443	2.774	3.129		17.466		
M12-14 45			3.041	96.570						0.389
M12-14 46		1.776	19.434	54.746	2.561	1.982		19.501		
M12-14 47		1.429	11.722	71.149	1.435	1.201	0.496	12.193		

M12-14 48		2.384	16.512	54.756		3.629		21.947	0.772
M12-14 49		4.098	20.038	45.683	2.836	1.869	2.729	22.747	
M12-14 50			4.975	90.930		0.427		3.668	
M12-14 51				0.849		0.233		51.414	0.254
M12-14 52			19.721	51.849				27.446	
M12-14 53		1.442	16.141	61.964		1.907		18.546	
M12-14 54		2.151	21.953	55.750	2.613			15.755	1.777
M12-14 55			2.215	3.273				90.184	3.472
M12-14 56			48.458	49.028				1.339	1.175
M12-14 57		2.172	16.751	57.302	2.387	1.761		18.376	1.251
M12-14 58	13.038		20.506	61.196				3.958	1.302
M12-14 59		16.996	2.958	44.414		19.169	0.413	16.050	
M12-14 60		1.250	17.354	43.731	2.291	1.498	9.129	24.747	
M12-14 61		2.176	21.539	53.556	3.136	1.411		18.182	
M12-14 62			18.439	58.361	22.370		0.524		0.306
M12-14 63		2.149	18.925	56.459	2.857	1.343		17.913	0.355
M12-14 64			21.269	55.325	1.715	1.635		20.056	
M12-14 65		2.522	12.689	68.056		1.433		14.565	0.734
M12-14 66	11.869	0.848	20.834	60.989	1.545			3.482	0.433
M12-14 67		1.732	39.913	49.477				8.877	
M12-14 68		2.036	14.482	53.921	1.486	2.862	1.671	23.542	
M12-14 69	13.016	0.619	21.861	62.839		1.127			0.538
M12-14 70		1.987	16.859	54.387	3.224	2.242	1.587	19.450	0.264
M12-14 71			1.442	97.713				0.417	0.428
M12-14 72			3.039	7.293		0.996	67.779	19.560	
M12-14 73			3.419	95.188				0.924	0.469
M12-14 74			3.976	95.043	0.981				
M12-14 75		2.158	21.412	51.105	2.449	2.240		20.635	
M12-14 76			6.152	86.831	1.358	0.362	1.546	3.296	0.455
M12-14 77		2.074	22.225	51.723	4.670	1.707		17.600	

Table 2: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample M 16-18 cm.

M 16-18 cm	Mass Percentage										
Spectrum	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Ni**	**Cr**
M16-18 1		1.945	6.828	81.659	2.113	0.817			1.165	1.778	3.325
M16-18 2		2.717	12.757	54.545		1.187	3.875		24.454		0.466
M16-18 3		2.835	18.684	56.797		0.827			20.505		0.352
M16-18 4			5.047	18.648						73.744	
M16-18 5		0.165	0.338	1.447					51.118		0.204
M16-18 6			3.109	96.369	0.331						0.191
M16-18 8			2.417	97.398							0.186
M16-18 9	10.144	1.474	20.897	59.972	1.299	0.667			5.548		
M16-18 10		11.515	13.621	52.773	1.747		2.068		17.617		0.380
M16-18 13			4.134	92.148					2.785		0.933
M16-18 14		2.832	24.837	52.096	4.636				15.049		0.551
M16-18 16			7.243	89.502					3.255		
M16-18 17		38.037		61.963							
M16-18 18		5.167	19.961	54.279	2.721	0.856			17.016		
M16-18 19		2.065	7.199	82.875			0.979		6.883		
M16-18 20		2.876	18.907	51.069	2.627	1.323			21.884		0.392
M16-18 21			5.085	90.724					4.192		
M16-18 22			4.425	91.972					3.397		0.206
M16-18 23		2.702	21.179	50.202	2.399	1.203	2.747		19.318		
M16-18 24		0.587	7.163	31.476		29.385	24.803		6.346		0.239
M16-18 25		3.596	19.699	54.434	2.908				19.363		
M16-18 26		3.115	16.052	37.013	1.503	6.331			23.352	4.002	
M16-18 27		2.014	15.057	31.380	1.511	6.747			35.188	3.944	1.505
M16-18 28		1.123	8.971	80.678	1.114		0.502		6.957		0.450
M16-18 29	0.032	2.373	16.988	48.852	2.331	1.060	2.076		25.742		0.545
M16-18 30		1.035	9.706	75.497	1.087	0.371	2.396		9.592		0.316

M16-18 31			26.429	59.780	12.136					1.655
M16-18 32			37.512	62.488						
M16-18 33		2.624	16.231	46.668		9.380	8.348	16.748		
M16-18 34		2.919	18.265	53.912	2.506			21.726		0.673
M16-18 35		2.440	23.084	54.445	4.394			15.118		0.519
M16-18 36		2.378	20.590	53.346	2.267	1.125	1.162	18.504		0.629
M16-18 37	1.399	2.511	20.289	51.616	1.997	1.008	1.447	16.399		2.416
M16-18 38		19.867	13.806	53.890				12.437		
M16-18 39				94.750						5.250
M16-18 40		1.836	12.220	28.167	2.821	9.219		39.567	3.911	1.069
M16-18 41		2.495	20.066	53.109	2.146			22.183		
M16-18 42		2.690	24.547	53.927	4.612			14.224		
M16-18 43	12.635		20.299	63.199				3.866		
M16-18 44		2.985	17.952	53.447	1.794	1.377	1.160	18.945		0.447
M16-18 45		0.584	3.707	93.319	0.600			1.409		0.380
M16-18 46			20.960	56.664	2.085			20.291		
M16-18 47		3.132	18.901	51.672	2.316	0.846	1.264	21.094		0.774
M16-18 48		2.986	31.897	48.881	5.469			10.316		0.451
M16-18 49		2.817	21.856	53.156	2.219			19.952		
M16-18 50		4.346	28.464	49.794	1.722			15.383		0.292
M16-18 51		1.988	9.038	23.045	0.633		33.195	32.102		
M16-18 52		0.680	4.713	90.372	0.379		0.610	2.991		0.255
M16-18 53		3.131	17.065	50.261	2.613	1.076	1.312	24.082		0.461
M16-18 54	2.672	3.613	24.354	51.569	2.359		0.908	13.308		1.216
M16-18 55		5.214	39.588	51.194				2.712		1.291
M16-18 56		2.906	16.988	58.778	1.204	1.229		18.896		
M16-18 57		5.590	20.056	53.595				19.442		1.317
M16-18 58		30.971	5.617	55.549	1.532			3.862		2.469
M16-18 59		4.861	15.140	44.940	6.284		0.600	27.221		0.953
M16-18 60		2.715	12.818	68.488	1.083	0.760		12.727		1.114
M16-18 62		35.896	1.924	58.456						3.724

M16-18 63		4.366	22.321	55.777	3.836			11.088		2.612
M16-18 64		1.448	17.663	60.203				16.334		4.352
M16-18 65				78.074						21.926
M16-18 66			17.823	55.926	23.041			1.470		1.740
M16-18 67		3.754	20.224	51.626	2.773	0.789		19.600		1.234
M16-18 68		3.936	18.146	55.055	4.318			17.205		1.340
M16-18 69		3.539	20.674	51.609	2.816			19.508		1.854
M16-18 71		1.951	12.013	25.449	1.333			56.194		3.060
M16-18 72		2.690	16.053	53.432	2.834			22.642		2.349
M16-18 73		1.669	33.922	50.751	1.686			10.118		1.853
M16-18 74		1.672	19.691	56.682	1.964			17.753		2.237
M16-18 75		2.440	18.776	48.134	2.466	0.865	2.424	22.624		2.271
M16-18 76			0.251	0.996				48.859		1.476
M16-18 77		2.188	16.253	57.424	1.928	1.187	0.822	15.446		2.389
M16-18 78		3.289	25.550	47.852	1.515			19.488		2.305
M16-18 79		34.908		59.546						5.546
M16-18 80	0.672	2.903	19.925	48.005	4.830			21.483		2.183

Table 3: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample B 0-2 cm.

B 0-2 cm					**Mass Percentage**					
Spectrum	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Ni**	**Cr**
B 02 18		5.997	8.948	23.001	0.689	0.731			58.326		1.347
B 02 19		0.662	9.108	20.612	1.021	0.606			65.345		0.828
B 02 20		2.293	12.436	30.916	3.346	0.161			48.272	0.749	0.963
B 02 22			1.819	8.418	1.162	1.376			84.898		1.126
B 02 23		1.767	17.879	44.658	4.359	0.905			27.279	1.756	0.548
B 02 24		0.420	2.660	5.358	0.388	0.641			84.814	2.929	1.540

B 02 26		2.564	4.791	0.333	0.565		89.492	0.685	0.925
B 02 27	0.202	6.419	6.792	0.419	0.549		82.599	0.689	1.340
B 02 28	1.380	18.016	29.742	0.625	0.414		47.512	0.938	0.699
B 02 29	0.330	3.932	3.801	0.215	0.693		86.990	2.618	0.594
B 02 30	0.731	7.505	11.437	0.890	1.015		73.882	1.295	1.540
B 02 31	12.033	5.769	52.240	1.031	0.252		27.163	0.704	0.506
B 02 32	0.539	3.429	7.462	0.076	0.156		85.094	2.180	0.769
B 02 33	0.343	4.296	4.305	0.094	0.180		86.521	2.939	0.794
B 02 34	2.248	23.811	37.538	6.227	0.541		28.353	0.784	0.379
B 02 35	0.336	3.947	3.654	0.063			88.265	1.865	1.398
B 02 36	0.523	8.316	6.709	0.288	0.192		79.919	2.601	0.823
B 02 37	1.018	5.001	9.241	0.484	0.268		79.343	3.410	1.042
B 02 38	0.962	11.013	26.660	0.910	0.357		57.621	1.042	1.122
B 02 39	0.959	6.455	9.124	0.676	0.133		79.391	1.495	1.272
B 02 40	1.040	38.277	43.649	0.374	0.168		14.840	0.940	0.675
B 02 41	0.306	31.857	33.319	0.418	0.109		30.612	2.148	1.081
B 02 42	2.774	16.302	45.139	0.949	0.025		32.543	1.315	0.890
B 02 43	6.803	10.396	46.603	1.041	0.354		33.362	0.825	0.321
B 02 46	0.773	6.799	25.183		0.350		63.265	1.961	0.382
B 02 47		3.117	2.842			67.833	25.198	0.417	0.325
B 02 48	2.158	2.814	3.229		1.484	62.805	23.922		1.626
B 02 50		11.926	58.475	1.740	6.177	1.595	4.276	6.466	
B 02 51	0.672	6.749	22.625	0.183	1.460		65.117	1.250	1.592
B 02 52	13.638	14.078	48.135	0.480	0.924	0.073	21.060	0.397	0.465
B 02 53	1.357	9.046	17.702	1.201	0.252	0.348	67.508	1.189	1.009
B 02 54	31.974	2.955	38.352	0.197	0.112	0.026	25.017	0.733	0.245
B 02 55	1.157	21.053	40.049	1.806	2.565	0.662	30.200		1.398
B 02 56	2.097	11.284	25.082	2.907	0.132	0.082	55.133	1.216	1.349
B 02 57	1.025	5.350	7.567	1.660	0.368	0.571	75.079	3.615	1.406
B 02 58	11.576	20.826	45.370	0.239	0.425		19.445	0.678	0.562
B 02 59	1.420	20.119	28.943	1.439	0.583	0.081	44.800	0.794	0.739

B 02 60	0.853	10.561	24.753	1.048		0.320	58.717	1.592	0.789
B 02 61	1.411	4.658	7.546		0.365	0.440	81.467	0.511	2.584
B 02 62	0.991	13.252	21.837	1.668	0.192	0.177	59.164	1.385	0.857
B 02 63		30.023	38.618	0.136	0.762		22.614	3.588	2.098
B 02 64	0.143	10.625	17.704	0.349	0.516	0.320	63.328	3.182	2.533
B 02 65		16.822	18.405	0.759	0.722		57.373	3.775	1.259
B 02 67	1.973	16.375	30.557	2.488	0.078	0.204	45.673	1.340	0.900
B 02 68	0.644	9.863	20.586	0.991	0.520	0.278	64.567	1.345	0.695
B 02 69	0.113	7.185	7.453		0.250	0.212	81.140	2.121	1.237
B 02 70	2.166	15.061	31.145	3.458	0.395	0.136	45.754	0.874	0.394
B 02 71	1.043	8.719	17.773	0.592	0.405	0.709	67.084	1.687	1.251
B 02 72	0.037	5.787	1.546	0.095	0.032	0.161	87.374	0.971	3.644
B 02 73	1.588	6.359	13.703	0.446	0.687		71.214	2.887	2.419
B 02 74	2.747	4.120	18.739	0.055	0.581	0.900	67.345	2.780	1.952
B 02 75	0.885	21.339	20.847	0.196	0.116	1.641	53.267	0.759	0.591
B 02 76	31.120	3.259	58.351	0.345	0.184		5.125	0.299	1.100
B 02 77	0.616	5.231	76.233	1.387			15.603	0.399	0.515
B 02 78		3.984	2.386	0.095	0.207	0.182	90.954	0.836	1.064
B 02 79	34.337	1.982	55.087		0.066		6.069	1.386	0.901
B 02 80	1.827	26.946	40.981	2.631	0.305		25.485	0.709	0.664

Table 4: Mass Percentage raw data from EDX Analysis for sample B 2-4 cm.

B 2-4 cm	**Mass Percentage**									
Spectrum	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Mn**	**Fe**	**Ni**	**Cr**
B2.4- 1		36.475	2.900	60.625							
B2.4- 2		5.962	13.037	39.538					41.463		
B2.4- 3			38.994	50.239	2.010				8.757		
B2.4- 4			3.300	93.886	1.744				1.070		
B2.4- 5		3.199	15.026	46.952					34.822		

B2.4- 6	3.409	9.977	51.040		1.571	33.063		0.939
B2.4- 7		8.455	23.082			67.510		0.953
B2.4- 8	2.126	29.620	35.607			32.647		
B2.4- 9		4.347	20.692			74.962		
B2.4- 10		5.784	12.714			81.502		
B2.4- 11		40.617	59.383					
B2.4- 12		13.294	33.593			53.113		
B2.4- 13	22.373		50.084		14.726	12.817		
B2.4- 14	0.976	13.069	22.388			62.240		1.327
B2.4- 15		31.704	42.300	9.969		15.477		0.549
B2.4- 16		2.726	4.732			90.664		1.877
B2.4- 17		2.983	86.199			10.818		
B2.4- 18	3.030	18.081	39.420		0.821	37.913		0.734
B2.4- 19	2.507	20.869	53.033	2.642	1.538	19.411		
B2.4- 20	1.342	18.942	28.954			50.227		0.535
B2.4- 21	0.871	8.104	14.351			73.811	1.517	1.346
B2.4- 22	1.933	13.167	30.900		1.103	51.664		1.234
B2.4- 23	7.673	12.527	32.479			47.320		
B2.4- 24	4.299	19.746	34.318	3.674		37.963		
B2.4- 25	1.749	10.325	20.326			67.599		
B2.4- 26		18.447	33.457	1.078		47.017		
B2.4- 27	8.060	26.290	44.256	1.377		17.780		
B2.4- 28		4.623	4.269			89.636		1.473
B2.4- 29		2.305	5.566			90.715		1.414
B2.4- 30		9.893	31.952			58.155		
B2.4- 31		7.472	19.533			71.091		1.904
B2.4- 32		4.512	6.904			86.132		2.452
B2.4- 33		2.251	3.924			91.750		2.075
B2.4- 34		3.340	4.520			90.250		1.890
B2.4- 35		4.365	8.009			86.260		1.366
B2.4- 36		19.817	45.382			34.801		

B2.4- 37			5.121	14.597					80.283			
B2.4- 38			3.301	95.939	0.760							
B2.4- 39		1.763	16.363	35.048	1.695	0.922			43.257			0.952
B2.4- 40		2.201	11.998	21.185	1.331	0.630			61.413			1.242
B2.4- 41		1.489	10.866	22.498	0.993	1.887			60.825			1.442
B2.4- 42			14.235	40.869					44.895			
B2.4- 43			1.994	3.138					92.856			2.011
B2.4- 44		1.202	9.839	48.204					39.809			0.946
B2.4- 45		35.941		59.734					4.325			
B2.4- 46		1.848	23.747	40.119	6.653				27.633			
B2.4- 47		3.920	27.953	39.607	0.934				27.587			
B2.4- 48	0.067	1.966	11.109	20.950		2.115			61.893			1.160
B2.4- 49			6.737	9.976					80.978			2.309
B2.4- 50			16.241	26.097					56.446			1.217
B2.4- 51			11.486	27.957				0.397	58.832			1.327
B2.4- 52		3.334	10.185	22.129					64.352			
B2.4- 53			39.592	60.408								
B2.4- 54		25.218	7.210	52.379	0.894				14.298			
B2.4- 55			7.625	10.277					80.999			1.099
B2.4- 56		14.394	10.442	47.196					27.150			0.818
B2.4- 57		11.239	14.615	46.466	2.319				25.361			
B2.4- 58		2.629	12.026	27.243	1.397				56.705			
B2.4- 59		1.481	10.009	21.943	0.655	1.317	1.255		62.506			0.835
B2.4- 60		2.027	10.982	19.367	0.645	0.656			63.674	1.133		1.015
B2.4- 61		29.765	3.183	54.507					12.545			
B2.4- 62			21.338	38.312		29.000			11.162			0.188
B2.4- 63			2.883	92.335					4.593			0.189
B2.4- 64		3.227	12.039	27.455	1.340	0.839			54.335			0.765
B2.4- 65		1.326	8.547	17.909	0.704				70.330			1.183
B2.4- 66		1.027	17.699	34.129	2.071				44.266			0.809
B2.4- 67		1.935	35.538	46.737	1.890				13.900			

B2.4- 68	8.562		17.468	44.133		1.735	27.743		0.359
B2.4- 69			7.382	57.088	0.570		34.391		0.569
B2.4- 70		0.396	4.633	6.129			85.351	2.225	0.895
B2.4- 71			4.247	2.980			90.751		2.022
B2.4- 72		2.465	32.455	44.344	17.066		3.232		0.439
B2.4- 73		3.061	2.608	52.627			41.703		
B2.4- 74			4.780	23.534			71.686		
B2.4- 75			10.161	13.290			75.495		1.054
B2.4- 76			13.884	33.116			53.000		
B2.4- 77		2.112	22.100	33.548			42.241		
B2.4- 78			14.489	33.497			52.013		
B2.4- 79		4.654	9.401	16.764	1.017		66.854		1.310
B2.4- 80		36.056		63.944					

2013

RENDU

Titre : ***Caractérisation de la pression par transplantation in-situ de bivalves bioaccumulateurs***

De : Stéphanie PLUCHINO, BRUNO ANDRAL, Shilpa KUMAR-ROINE ; Jean-Michel FERNANDEZ & Ludovic BREAU

Septembre 2013

ADIIP

(AMELIORATION / DEVELOPPEMENT D'INDICATEURS D'IMPACTS ET DE PRESSION)

Projet « ADIIP »	Renaud FICHEZ

Nombre de pages : 95

	N/Ref	
Identification		
Titre complet	***Caractérisation de la pression par transplantation in-situ de bivalves bioaccumulateurs***	
Auteurs	S.Pluchino, L.Breau, B.Andral, S.Kumar-Roiné, J.M. Fernandez	
Résumé	Le présent rapport présente les travaux menés depuis 2010 qui visent à élargir les connaissances sur les bioindicateurs de Nouvelle-Calédonie afin d'optimiser les réseaux de surveillance pour les impacts miniers. Trois espèces appartenant à la famille des bivalves ont été pressenties : le pétoncle *Bractechlamys vexillum, la moule Modiolus auriculatus, et l'huître perlière Pinctada maculata*. La méthode par transplantation croisée d'un site décontaminé vers un site contaminé et inversement a été ainsi réalisée afin d'établir les cinétiques d'accumulation et élimination des contaminants métalliques (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) et organiques par les **H**ydrocarbures **A**romatiques **P**olycycliques (HAP). La résistance en laboratoire de *bractechlamys vexillum*, n'a finalement pas été approuvée en raison du manque de robustesse à la manipulation. Les premières prospections pour *Modiolus auriculatus,* initialement ont révélé une faible répartition et abondance de cette espèce pour envisager une récolte suffisante à des fins d'expérimentations de transplantation. *P.maculata* introduite plus tardivement dans le programme a donc été sélectionnée comme espèce alternative. Les résultats ont montré une bonne adaptabilité de l'espèce à la méthode de transplantation. Cette première expérimentation réalisée sur des populations de *Pinctada sp* en Nouvelle Calédonie a permis de mettre en évidence son potentiel de bioaccumulation en Cu, Mn et Zn, sans toutefois atteindre l'équilibre avec le milieu au terme des 3,5 mois de transplantation, sur chaque site. Le Co et Pb ont été mesurés à des niveaux de concentration inférieurs aux limites de quantification, montrant que ces métaux ne sont pas accumulés par ces espèces dans les milieux étudiés. L'accumulation de As, Cd, et Cr n'a pas été vérifiée ; les cinétiques pour ces trois métaux ont été fortement influencées par le facteur de croissance/décroissance, en raison d'une faible et constante contamination des milieux environnants. Ni, pourtant à des concentrations élevées dans le milieu n'a pas montré des niveaux de concentration significatifs dans les chairs. Fe, par son caractère essentiel au niveau biologique (oligo-élément) n'a pas été accumulé également. Les résultats pour la famille des HAP ont été difficilement interprétables, ceux –ci demandent à être confirmer par des analyses complémentaires.	

APPROBATION			
FONCTION	**NOMS**	**VISA**	**DATE**
Rédacteur	S.Pluchino, B.Andral		01/08/2013
Vérificateur 1	S.Kumar-Roiné		26/09/2013
Vérificateur 2	J.M. Fernandez		30/09/2013
Approbateur(s)	J.M. Fernandez		07/10/2013

EVOLUTION		
VERSION	**DESCRIPTION DES MISES A JOUR**	**DATE**
V1.0	Rapport définitif	07/10/2013

COPIE - DIFFUSION	
NOM	**ORGANISME**
B Robineau	CNRT-Ni

Ce rapport est cité comme suit :

Pluchino S, Andral B, Kumar Roiné S, Fernandez JM, Breau L. 2013. Caractérisation de la pression par transplantation in-situ de bivalves bioaccumulateurs. Programme ADIIP, CNRT « Le nickel et son environnement (2009) », 95p.

TABLE DES MATIERES

1 CONTEXTE GENERAL ET OBJECTIF DE L'ETUDE 7

1.1 Compartiments physiques (abiotiques): 7

1.2 Compartiment biologique (biotique): 8

2 ETUDE ECOLOGIQUE ET PHYSIOLOGIQUE DES ESPECES SELECTIONNEES 10

2.1 criteres de selection d'un bioindicateur quantitatif 10

2.2 les bioindicateurs quantitatifs en Nouvelle-caledonie 10

2.3 Ecologique et physiologie de *Bractechlamys vexillum* 12

2.4 Ecologie et physiologie de *Modiolus auriculatus* 14

2.5 Ecologique et physiologie de *Pinctada maculata* 15

3 TRANSPLANTATION : PROTOCOLE EXPERIMENTAL 18

3.1 Espèce retenue 18

3.2 Transplantation et échantillonnage 18

3.2.1 Sites de transplantation 19

3.2.2 Mesures biométriques et constitution des lots 21

3.3 Dispositif de transplantation 22

4 TRAITEMENT DES ECHANTILLONS 24

4.1 Prétraitement des lots de bivalves 24

4.2 Paramètres analysés 25

4.2.1 Suivi physico-chimique du milieu environnant (facteurs abiotiques) 25

4.2.2 Suivi des facteurs biotiques 25

4.3 Traitement des résultats 26

5 CARACTERISTIQUES DES SITES ET SUIVI DE LA CROISSANCE DE PINCTADA 27

5.1 Paramètres abiotiques 27

5.1.1 Paramètres physico-chimiques des zones d'étude pour la transplantation 27

5.1.2 Teneurs métalliques de chaque site 28

5.1.2.1 Contrôle qualité des analyses des métaux dissous par ICP-OES 29

5.1.2.2 Teneurs métalliques dissoutes dans la colonne d'eau 29

5.1.2.3 Teneurs métalliques dans les sédiments 30

5.1.3 Conclusion 31

5.2 Paramètres biotiques 32

5.2.1 Biométrie 32

5.2.2 Mortalité 32

5.2.3 Indices de conditions physiologiques 33

5.2.4 Indice gonadique : étude du cycle de reproduction 34

5.2.5 Suivis de la croissance 35

5.2.6 En conclusion : 37

6 ETUDES DES CINETIQUES D'ACCUMULATION ET DE DECONTAMINATION CHEZ LE BIVALVE PINCTADA MACULATA 38

6.1 Contrôle qualité des analyses des métaux bioaccumulés par ICP-OES 38

6.2 Discussion sur les cinétiques d'accumulation /élimination 39

6.2.1 Généralités sur les mécanismes de capture et d'élimination des métaux 39

6.2.2 Généralisation des mécanismes de bioaccumulation 42

6.2.3 Discussion sur la bioaccumulation des métaux dans *P. maculata* 43

6.2.3.1 Cas de l'arsenic 47

1. Généralités 47
2. Résultats expérimentaux 47

6.2.3.2 Cas du cadmium 49

1. Généralités 49
2. Résultats expérimentaux 50

6.2.3.3 Cas du chrome 51

1. Généralités 51
2. Résultats expérimentaux 52
6.2.3.4 Cas du Fer 53
1. Généralités 53
2. Résultats expérimentaux 53
6.2.3.5 Cas du cuivre 54
1. Généralités 54
2. Résultats expérimentaux 55
6.2.3.6 Cas du Manganèse 55
1. Généralités 55
2. Résultats expérimentaux 55
6.2.3.7 Cas du Nickel 56
1. Généralités 56
2. Résultats expérimentaux 56
6.2.3.8 Cas du Zinc 57
1. Généralités 57
2. Résultats expérimentaux 57
6.2.3.9 Cas du cobalt 58
1. Généralités 58
2. Résultats expérimentaux 58
6.2.3.10 Cas du Plomb 58
1. Généralités 58
2. Résultats expérimentaux 59
7 Discussion 60
7.1 Résultats sur la bioaccumulation des Hydrocarbures (HAP) (IFREMER) 61
7.1.1 Concentrations en hydrocarbures dissous 61
7.1.2 Concentrations en hydrocarbures dans les sédiments 61
7.1.3 Cinétiques de bioaccumulation des hydrocarbures 62
8 CONCLUSION ET PERSPECTIVES 65
ANNEXE 1 : 75
ANNEXE 2.A 76
ANNEXE 3 : 80
ANNEXE 4 A: 93
ANNEXE 4 B: 94

1 CONTEXTE GENERAL ET OBJECTIF DE L'ETUDE

Le développement de l'industrie minière et le développement urbain sont responsables de contaminations chimiques avérées des systèmes côtiers et lagonaires en Nouvelle-Calédonie (Labrosse *et al*, 2000).

La principale méthode d'extraction du minerai utilisée en Nouvelle-Calédonie consistant au décapage des couches géologiques supérieures à ciel ouvert, pour atteindre les couches dont les teneurs en Ni demeurent exploitables (saprolites ou latérites), n'est pas sans danger pour l'environnement et plusieurs conséquences écologiques non négligeables résultent de ce procédé (Labrosse *et al*.2000) :

- la déforestation, la destruction d'habitats terrestres et la disparition d'espèces endémiques,
- l'accélération du lessivage et de l'érosion des sols et de là, l'augmentation de la quantité de particules métalliques dans les rivières,
- l'augmentation de la turbidité et de la sédimentation dans le lagon,
- l'augmentation des apports métalliques dans la zone côtière,
- l'augmentation de poussières atmosphériques.

L'apparition du nouveau procédé de traitement hydro-métallurgique basé sur l'extraction du Ni et Co par lixiviation à l'acide sulfurique, a accéléré la mise en place d'études d'impact (Fernandez *et al*, 2011) et de programmes de suivis environnementaux par l'application respective des codes de l'environnement de la province Nord et de la Province Sud adoptés respectivement fin 2008 et début 2009 et appliqués concrètement par les industriels au travers des arrêtés ICPE.

L'évolution de cette prise de conscience, et la nécessité de combler un lourd déficit d'informations sur les effets des polluants dans les milieux tropicaux et tout particulièrement dans le milieu marin ont permis d'aboutir à la rédaction, par de nombreux acteurs de l'environnement en 2011, du *« Guide pour le suivi de la qualité du milieu marin en Nouvelle-Calédonie »*, proposant une démarche générale pour la mise en place d'un suivi du milieu (Béliaff *et al*., 2011).

Le milieu marin constitue le réceptacle final de nombreux produits chimiques dont les éléments métalliques et les contaminants organiques, rejetés ou redistribués par les industries, l'agriculture et les communautés urbaines. Les zones estuariennes et côtières sous forte influence continentale, sont les plus touchées par cette contamination. Afin de connaître et de suivre l'évolution de la contamination chimique côtière, des programmes de recherche et de surveillance dans les différents compartiments de l'environnement marin tels que l'eau, les sédiments et les bioindicateurs ont été mis en œuvre. En fonction des objectifs à atteindre, le suivi de l'un et/ou l'autre de ces paramètres pourra être appliqué, la réalisation d'un suivi dans les trois matrices résidant en une réelle complémentarité des méthodes, chacune présentant ses avantages et ses inconvénients développés ci-dessous.

1.1 COMPARTIMENTS PHYSIQUES (ABIOTIQUES):

- Suivre la contamination métallique dans l'eau de mer reste difficile à bien des niveaux. Tout d'abord au niveau analytique, les métaux dissous dans l'eau de mer sont présents à l'état de trace avec des concentrations extrêmement faibles, de l'ordre de la dizaine de $ng.l^{-1}$, leur analyse nécessite donc des moyens techniques très sensibles et couteux. De plus, les procédures d'analyses comportent toujours le risque d'une contamination accidentelle lors des processus de prélèvement et de préparation des échantillons auxquels s'ajoutent des problèmes de représentativité de l'échantillonnage discret ; la variabilité du milieu ne confère que peu de signification à la mesure ponctuelle effectuée dans la colonne

d'eau et les concentrations métalliques sont associées à la position et à la profondeur des prélèvements dans la colonne d'eau.
Ces problèmes ont été majoritairement surmontés par la mise en place de méthodologie utilisation de techniques « ultra-propres » dans l'échantillonnage et par le développement analytique des méthodes par préconcentration pour les métaux dissous réduisant le nombre de manipulations et le temps (Moreton *et al*, 2009). Par ailleurs, depuis ces dernières années le développement de capteurs à gradient de diffusion (DGT: Diffusive Gradient in Thin films), technique robuste intégratrice, permet « d'échantillonner », *in situ* sans perturbation, les métaux labiles, c'est à dire les métaux cationiques libres et une partie des complexes dissous en milieu marin.

- L'analyse des contaminants dans les sédiments est plus aisée et moins coûteuse que dans l'eau de mer. En effet ces derniers sont considérés comme le réceptacle ultime des contaminants qui arrivent dans l'océan, les concentrations métalliques sont donc de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celles mesurées dans la matrice eau de mer (Hédouin, 2006). La détermination des métaux sous formes dissoutes ou particulaires dans la colonne d'eau ou associés aux sédiments demeure une technique efficace pour « photographier » à un instant *t* le niveau de contamination dans le milieu physique.

Si l'analyse reste incontournable à bien des égards, d'un point de vu écotoxicologique, la seule connaissance des concentrations en contaminants dissous dans l'eau de mer ou associés aux particules sédimentaires ne permet pas d'évaluer de manière précise l'importance de leur transfert dans le compartiment biologique où ils peuvent alors s'accumuler et/ou y induire des effets toxiques (Hédouin, 2006 ; Breau *et al*., 2009).

Ainsi, la manière la plus directe de quantifier la fraction biodisponible pour les organismes consiste à mesurer la bioaccumulation des éléments métalliques par les organismes (Hédouin, 2006).

1.2 COMPARTIMENT BIOLOGIQUE (BIOTIQUE):

La capacité des organismes marins de bioaccumuler dans leurs tissus mous une partie des contaminants chimiques (de plusieurs dizaines à plusieurs milliers de fois au-delà de la concentration du milieu), dont les métaux présents dans l'environnement sous forme dissoute et particulaires dans l'eau (sédiments en suspension ou déposés, et phytoplancton), permet d'être exploitée en utilisant ces organismes comme bioindicateurs. L'utilisation de bioindicateurs présente de multiples avantages tant au niveau analytique qu'au niveau de l'information obtenue ; les processus d'accumulation (et de dépuration) de l'organisme prennent un certain temps, ce qui élimine l'influence des variations instantanées et permet une préservation de l'information de la contamination sur de longues périodes. Les concentrations mesurées dans les tissus représentent, dans un cas idéal, une moyenne des fluctuations et permettent donc d'obtenir des informations intégrées dans le temps. Ces organismes bioaccumulateurs, et notamment certains bivalves, peuvent alors être utilisés en tant que **bioindicateurs quantitatifs** permettant la **détection** et **le suivi géographique et/ou temporel d'une contamination chimique**. Cette technique reconnue est largement mise en œuvre dans le cadre des réseaux de surveillance de l'environnement par la méthode de biosurveillance active par transplantation.

En revanche, l'accumulation des contaminants par ces bioindicateurs est la combinaison de processus complexes engageant des interactions entre la matière vivante (spécifique à un organisme), la physico-chimie caractéristique du milieu environnant et du contaminant, ce qui entraîne des interprétations souvent difficiles pour comprendre les mécanismes de bioaccumulation et nécessite de longs travaux pluridisciplinaires pour valider une espèce comme bioindicateur potentiel.

Les travaux précédemment conduits dans ce domaine en Nouvelle-Calédonie ont permis d'identifier plusieurs espèces fortement bioaccumulatrices de métaux et de valider l'utilisation de certaines d'entre elles, tels le bivalve *Isognomon isognomon,* l'algue brune *Lobophora variegata*, et la coque *Gafrarium tumidum* en tant que bioindicateurs quantitatifs de la contamination métallique d'origine minière dans le milieu marin côtier (Breau, 1999 ; Breau, 2003 ; Hédouin *et al*., 2008). Dans le cadre de cette validation, la méthodologie de la biosurveillance par transplantation en stations artificielles (cages) a été testée avec succès avec *I.isognomon* et *L.variegata* (; Hédouin *et al*, 2008 ; Breau *et al*, 2009 ; Breau *et al*, 2011).

Contrairement à la surveillance passive, pour laquelle les spécimens à analyser sont récoltés directement sur le site à surveiller quand ils y sont présents, la surveillance active par transplantation permet à l'expérimentateur de

choisir la localisation géographique exacte de la station à surveiller, d'obtenir le nombre souhaité de spécimens de taille et d'historique de vie homogène, et de fixer précisément la durée d'exposition de ces spécimens dans le milieu à surveiller. En raison de ces avantages, cette méthodologie de transplantation est particulièrement recommandée dans le cadre de suivis environnementaux et a fait l'objet d'une standardisation et d'une normalisation sur le plan international, avec l'édition de la norme ASTM E2122-02 « Standard Guide for Conducting In-situ Field Bioassays With Caged Bivalves » (ASTM, 2002).

Dans le cadre du Réseau RINBIO en Méditerranée, cette technique a été mise en œuvre avec succès à une large échelle spatiale, quelle que soit la nature de la typologie, en mer ouverte et en lagune. La méthodologie de traitement des données utilisant la relation « *indice de condition / concentration en contaminant* » a permis, notamment pour les métaux lourds, de s'affranchir du biais lié à la croissance des coquillages en ajustant les concentrations à un individu standard grâce à l'utilisation de modèles de bioaccumulation (Andral *et al*., 2004 ; Andral & Derolez, 2007 ; Andral & Orsoni, 2007 ; Andral & Tomasino, 2004, 2007).

Le programme ADIIP s'inscrit dans le prolongement direct des travaux menés localement depuis 1999 par l'unité de recherche UR 103 « CAMELIA » en collaboration avec le Laboratoire de Biochimie et Environnement Marins de l'Université de La Rochelle (actuellement UMR LIENSs) et le Laboratoire d'Environnement Marin de l'Agence Internationale pour l'Energie Atomique (Monaco) dans le domaine de l'identification et de l'étude *in situ* et *in vitro* d'organismes tropicaux bioaccumulateurs de contaminants chimiques.

Sur la base de ces travaux, le programme ADIIP a pour objectifs d'acquérir un ensemble de connaissances supplémentaires devant permettre :

- L'étude et la validation de nouvelles espèces bioindicatrices transplantables et réellement adaptées à différents types de milieux susceptibles d'être impactés par l'activité minière.
- D'examiner les potentialités de l'ensemble des bioindicateurs étudiés ou déjà validés, permettant de proposer ultérieurement ceux capables de conforter les meilleurs diagnostics des suivis environnementaux.
- De remplacer certains indicateurs pour des raisons de performance et/ou de coût.

Le projet proposé et coordonné par le laboratoire AEL sera réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'IRD Nouméa et le Laboratoire LER/PAC de l'IFREMER (La Seyne sur Mer). Ce dernier possède une solide expérience dans le domaine de l'utilisation de stations artificielles de moules pour le suivi de la qualité chimique des eaux côtières en Méditerranée (Réseau RINBIO et Programme MYTILOS - MYTIMED).

Le présent rapport concerne le **volet 2.1** relatif au développement d'indicateurs biologiques de la qualité des eaux, et a donc pour objectif d'évaluer la pertinence indicatrice de la contamination métallique et organique par les **H**ydrocarbures **A**romatiques **P**olycycliques (HAP) de trois espèces ; le pétoncle *Bractechlamys vexillum, la moule Modiolus auriculatus, et l'huître perlière Pinctada maculata*.

La méthode par transplantation en stations artificielles est appliquée. Brièvement, cette dernière consiste à prélever les organismes dans un milieu sain, de les immerger par lots dans un milieu contaminé et de les ré-immerger dans le milieu d'origine sur une période définie (3,5 mois/phase pour cette étude). La mesure des contaminants chimiques d'intérêt (métaux et HAP) accumulés dans les tissus des lots prélevés à des fréquences régulières permet d'établir les cinétiques d'accumulation et d'élimination de ces derniers, et d'analyser ainsi les propriétés bioindicatrices des espèces sélectionnées en s'appuyant parallèlement sur les variations des facteurs biotiques et abiotiques influençant les capacités de bioaccumulation.

Ce rapport est divisé en deux parties indépendantes, la Partie 1 constitue l'étude des capacités bioindicatrices de dix contaminants métalliques (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) *in situ* par transplantation croisée, rédigé par le laboratoire AEL. Le Partie 2 constitue l'interprétation des données sur les capacités de bioaccumulation *in situ* de 18 HAP (Naphtalène, Acénaphtylène, Acénaphtalène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo (a) anthracène, Chrysène, Benzo (b) fluoranthène, Benzo (k) fluoranthène, Benzo (a) pyrène, Indéno (1,2,3-cd) pyrène, Dibenzo (a,h) anthracène, Benzo (g, h, i) périlène, Flurène D10 et Pérylène D12), rédigé par l'IFREMER (Laboratoire LER/PAC).

2 ETUDE ECOLOGIQUE ET PHYSIOLOGIQUE DES ESPECES SELECTIONNEES

2.1 CRITERES DE SELECTION D'UN BIOINDICATEUR QUANTITATIF

Les critères de sélection d'un organisme susceptible d'être utilisé comme bioindicateur de contamination ont été décrits par de nombreux auteurs (Phillips ,1977 ; Rainbow, 1995) et repris dans la norme ASTM E2122-02 « Standard Guide for Conducting In-situ Field Bioassays With Caged Bivalves », et peuvent être résumés selon les points énoncés ci-dessous:

- être **identifiable facilement** et sans ambigüité au rang de l'espèce et être une **espèce dont la biologie et l'écologie sont bien connues ;**
- être **abondant** et largement **distribué**, pour autoriser des prélèvements réguliers et en quantité suffisante pour être statistiquement exploitable tout en ne causant pas de préjudice aux populations en place;
- être **facile** à **récolter** et à **manipuler** ;
- avoir une **durée de vie** suffisamment longue et pouvoir être **prélevé toute l'année** afin de pouvoir assurer un suivi dans le temps et prendre en compte la variabilité saisonnière;
- être **de taille suffisante** pour fournir la quantité de tissus nécessaire pour les analyses individuelles;
- être **résistant au stress** généré par les manipulations au cours de la récolte ou en laboratoire;
- être **tolérant aux variations** des conditions naturelles de l'environnement;
- être **sessile ou sédentaire** afin d'être représentatif d'une certaine localisation et d'intégrer les caractéristiques environnementales du site de prélèvement;
- l'organisme doit **concentrer le contaminant**, sans effet létal, aux concentrations rencontrées dans le milieu. Il doit exister une corrélation entre la teneur en contaminant dans l'organisme et la concentration dans le milieu, la concentration dans les tissus reflétant ainsi la biodisponibilité du contaminant dans le milieu **rapidité de réponse** aux concentrations de contaminants dans le milieu.

En pratique, il n'existe aucune espèce répondant à la totalité des critères cités précédemment. Les organismes sont donc sélectionnés selon l'ordre d'importance accordée à chaque critère, en tenant compte de la zone d'étude et des objectifs. Un suivi réalisé avec un unique bioindicateur ne permet pas de renseigner sur l'état global de contamination de l'écosystème. Il n'existe donc **pas de bioindicateur universel**, c'est pour cette raison qu'il est recommandé de travailler sur plusieurs espèces en parallèle afin d'estimer au mieux la biodisponibilité des métaux pour l'écosystème considéré. Les espèces les plus communément utilisées dans les programmes de biosurveillance sont les algues et les bivalves.

2.2 LES BIOINDICATEURS QUANTITATIFS EN NOUVELLE-CALEDONIE

L'utilisation d'organismes marins comme bioindicateurs des activités minières, en Nouvelle-Calédonie, a été franchie avec la thèse de L. Breau (2003) dans le cadre du Programme National Environnement Côtier (PNEC, France) qui a identifié des espèces benthiques bioaccumulatrices pour obtenir un premier bilan sur le degré de contamination du lagon. Les données sur les concentrations métalliques accumulées dans les organismes conjuguées aux données écologiques ont permis de sélectionner quatre espèces présentant un bon potentiel pour être utilisées comme bioindicateurs de contamination métallique en milieu lagonaire. Il s'agit des huîtres *Malleus regula* et *I. isognomon (ces deux espèces partagent la même niche écologique : grande ressemblance externe, même mode de vie, comportement de bioaccumulation relativement similaire pour les métaux d'origine minière)*, du Veneridae *Gafrarium tumidum* (grisette) et de la macroalgue brune *L. variegata*. Des expérimentations en conditions contrôlées de laboratoire et *in situ* sur ces espèces ont été poursuivies avec la thèse de L. Hédouin (2006) afin d'étudier les processus de bioaccumulation et d'élimination tissulaire des métaux ainsi que l'influence de divers facteurs biotiques et abiotiques sur ces processus.

Les expériences réalisées au cours de ces travaux ont montré la faisabilité (facilité de récolte, de manipulation), et l'utilité de ces organismes en tant que bioindicateurs fiables dans le cadre de biosurveillance passive et active. De plus, de par leurs caractéristiques éco-physiologiques, différents biotopes peuvent être suivis (milieu intertidal et/ou subtidal) ainsi que différentes sources potentielles de contamination (eau de mer, nourriture et sédiments).

Leur cycle de vie de quelques mois à plusieurs années et leur sédentarisme permettent de suivre les changements temporels des contaminants sur une échelle de temps relativement longue, et d'intégrer les effets épisodiques des variations des contaminants.

Depuis les espèces *I. isognomon* et *L. variegata* sont utilisées dans les réseaux de surveillance pour évaluer l'impact des activités minières de Nouvelle-Calédonie. *Gafrarium tumidum,* dont les capacités accumulatrices des métaux terrigènes ont été prouvées (Breau, 2003 ; Hédouin, 2006), n'ont pas fait l'objet d'essais supplémentaires dans les suivis environnementaux.

L'algue ***L. variegata*** très commune dans le lagon, les baies et les sites côtiers (substrats rocheux et coralliens), apparaît comme l'espèce, parmi celles étudiées, la plus indiquée en tant que **bioindicateur** de la **contamination dissoute** (Hédoin, 2006 ; Métian, 2008-a).

Le bivalve ***I. isognomon*** vivant sur ou sous les rochers, dans les crevasses ou les débris de coraux fixés par leur byssus au substrat, par son mode d'alimentation basé sur la filtration de larges volumes d'eau chargés en matières particulaires, permet de refléter la **contamination des métaux** présents sous formes **dissoutes et particulaire**s (sédiments, phytoplancton, matières en suspension) (Hédoin, 2006).

Toutefois le retour d'expérience sur l'utilisation de ces dernières, depuis plusieurs années, dans les programmes de biosurveillance active, visant à évaluer les impacts spatio/temporels des activités minières, permet de dégager les points suivants :

- Une importante mortalité et une disparition quasi-totale dans les cages de *L.variegata* à l'issu des trois mois de transplantation (période minimum), sur la plupart des campagnes réalisée à ce jour ; libérée de son substrat, elle semble facilement fragilisée et décomposée par les mouvements de houle, notamment, et également sujet au broutage par les poissons ;
- Une possible surestimation des concentrations observées est suspectée en raison des risques de contamination résiduelle de la surface des frondes, la méthode de rinçage, délicate, constitue une étape critique ;
- *I. isognomon* est quant à lui très résistant, l'inconvénient majeur de cette espèce réside en sa forme coquillière très particulière et variable, ne dépendant pas forcément de son âge, rendant plus difficile les caractérisations biométriques et par conséquent la sélection d'organismes homogènes ;
- L'abondance d'*I. isognomon* sur les sites de référence semble diminuer en conséquence des récoltes effectuées régulièrement pour la biosurveillance.

Ce programme vise donc à élargir les connaissances sur les bioindicateurs locaux afin d'optimiser les réseaux de surveillance pour les impacts miniers.

L'aptitude des bivalves à la bioaccumulation a été mise à profit à l'échelle internationale par Goldberg dès 1975, par l'utilisation des moules, sous le vocable « Mussel Watch » (Goldberg, 1975). Aujourd'hui, la moule est largement répandue dans les programmes de surveillance des zones tempérées de l'hémisphère Nord (RNO, RINBIO), et a été récemment développée dans les zones tropicales. Il est apparu donc très intéressant dans le cadre de ce projet, de proposer la moule tropicale ***Modiolus auriculatus***, généralement associée aux platiers littoraux sableux, dans un souci d'harmonisation scientifique et de comparaison éventuelle des suivis dans le pacifique.

Parmi les bivalves, les pectinidés forment numériquement, mais aussi pondéralement, une composante non négligeable des peuplements benthiques de Nouvelle-Calédonie. Ainsi le pétoncle ***Bractechlamys vexillum***, rencontré sur les fonds sableux de la plaine lagonaire et dont l'étude de la biologie et de l'écologie a déjà été initiée par l'IRD (Clavier *et al.*, 1989, Lefort et Clavier, 1992) a été identifié comme autre indicateur potentiel. Par ailleurs, de récentes missions de prospections dans le lagon proche de Nouméa ont permis d'identifier une autre espèce très abondante de la côte vers le récif, l'huitre ***Pinctada maculata***, cette dernière est aussi sélectionnée pour la suite de la présente étude.

2.3 ECOLOGIQUE ET PHYSIOLOGIE DE *BRACTECHLAMYS VEXILLUM*

Le bivalve *B. vexillum* (Figure 1) est un mollusque (invertébré) qui appartient à la famille des Pectinidae. L'opération « bionomie benthique » du programme LAGON (Richer de Forges, 1991) dont un bilan d'avancement a été publié (Richer de Forges & Hoffshir, 2000) permet d'accéder à l'ensemble des inventaires faunistiques et floristiques qualitatifs des espèces récoltées dans les zones littorales de la Nouvelle-Calédonie (non exhaustif). Ainsi, les Pectinidae font partie des familles de bivalves les plus observées (plus de 40% des stations de dragages) dans le lagon sud-ouest dont la fréquence a été évaluée à 57% et *B. vexillum* est une des espèces les plus abondantes (16.8%) (Richer de Forges, 1991), caractéristiques des fonds gris du milieu du lagon. Selon Clavier (1989), les fonds gris contiennent la plus grande biomasse macrobenthique par rapport aux fonds de baies envasés et elles sont quasiment absentes des fonds de sables blancs. D'un point de vue taxonomique, *B. vexillum* est une espèce dominante des structures benthiques par leurs biomasses et leurs densités.

Trente espèces de Pectinidae ont été recensées jusqu'à présent dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie (Dijkstra *et al*., 1990 ; Lefort 1994*). Mimachlamys gloriosa, **B. vexillum**, Mimachlamys senatoria et Juxtamusium coudeini* appartiennent aux espèces les plus communes. Cinq espèces présentent d'autre part un intérêt commercial, étant majoritairement ciblées pour la consommation humaine, *Amusium balloti, Annachlamys flabellata, **B.vexillum**, Comptopallium radula et M. gloriosa*. (Breau, 2003 ; Métian, 2008-b ; Thébault, 2005).

Elles ont donc logiquement fait l'objet d'études plus approfondies portant notamment sur leur répartition, sur leur biologie (reproduction, croissance, mortalité), et pour certaines d'entre elles, sur l'évaluation des stocks (Dijkstra *et al*., 1990; Lefort & Clavier 1992 ; Lefort, 1994), les études sur leur capacité de bioaccumulation restent très rares.

Au mieux de notre connaissance, seulement des études de bioaccumulation des métaux sur *C. radula* ont été publiées (Métian *et al.*, 2008-b). Les travaux conduits en laboratoire et complétés par des collectes sur deux sites montrant des niveaux de contamination différents (Baie Maa et Baie Sainte Marie) ont montré que *C.radula* était un indicateur potentiel de Ag, As, Cd, et Fe. En revanche les concentrations en Co, Cr et Ni mesurées dans les tissus n'ont pas montré une grande différence entre les deux stations. Les niveaux élevés, relevés pour les deux stations, comparés aux concentrations habituellement rencontrées, suggèrent que ces espèces benthiques, naturellement exposés à ces trois métaux originaires des sols latéritiques, n'accumulent plus le Co, Cr et Ni au-dessus d'un certain niveau. Des expériences de transplantation **dans la colonne d'eau** d'un site relativement « propre » vers un site très contaminé auraient pu confirmer ces hypothèses mais *C.radula* n'a pas fait l'objet d'études complémentaires.

Sur la base de ces données bibliographiques, l'intérêt s'est donc porté, ***B. vexillum,*** notamment par son caractère abondant et sa pertinence d'un point vu sanitaire**.**

Figure 1 : Représentation de l'espèce B. vexillum

D'après Lefort et Clavier (1992), l'indice gonadique de *B.vexillum* varie considérablement selon les mois. Il atteint un maximum en août, durant la saison fraîche, où un fort pourcentage de la population est à maturité. Durant l'été austral, à l'inverse, la valeur de l'indice gonadique est très faible ; les animaux présentant un début de gamétogénèse ou un état post-ponte. L'émission des gamètes est étalée sur toute l'année et aucune période de ponte n'est prééminente, elle peut varier d'une année sur l'autre.

Cette variation du cycle de reproduction de *B.vexillum* reste pénalisante pour les processsus de biaccumulation.

Dans le cadre de notre étude, la fréquence et la répartition du pétoncle *B. vexillum*, a été réalisée sur 7 plongées de prospection dans la zone lagonaire face à Nouméa. Les pétoncles vivant libres à la surface des sédiments, leur observation et leur récolte à la main s'avèrent relativement aisées. Cependant, malgré leur présence observée sur la plupart des stations prospectées, les densités relevées diffèrent fortement. Deux stations en particulier montrent des densités significatives, soit 450 indiv/100 m^2 et 60 indiv/100 m^2, et peuvent donc être sélectionnées comme sites de récolte. Cette espèce est rencontrée en taches denses, mais espacées les unes des autres par de vastes étendues vierges. Les foyers naturels de distribution prospectés sont représentés sur la carte suivante (Figure 2).

Malgré des critères favorables pour la sélection d'un bioindicateur (l'abondance, la facilité de récolte, la taille..), cette espèce n'a pu être sélectionnée comme candidate. En effet, sa résistance aux manipulations en laboratoire présente un réel handicap, une mortalité de masse a eu lieu avant la transplantation au laboratoire et le reste des effectifs vivants n'a pas résisté à la première semaine de transplantation.

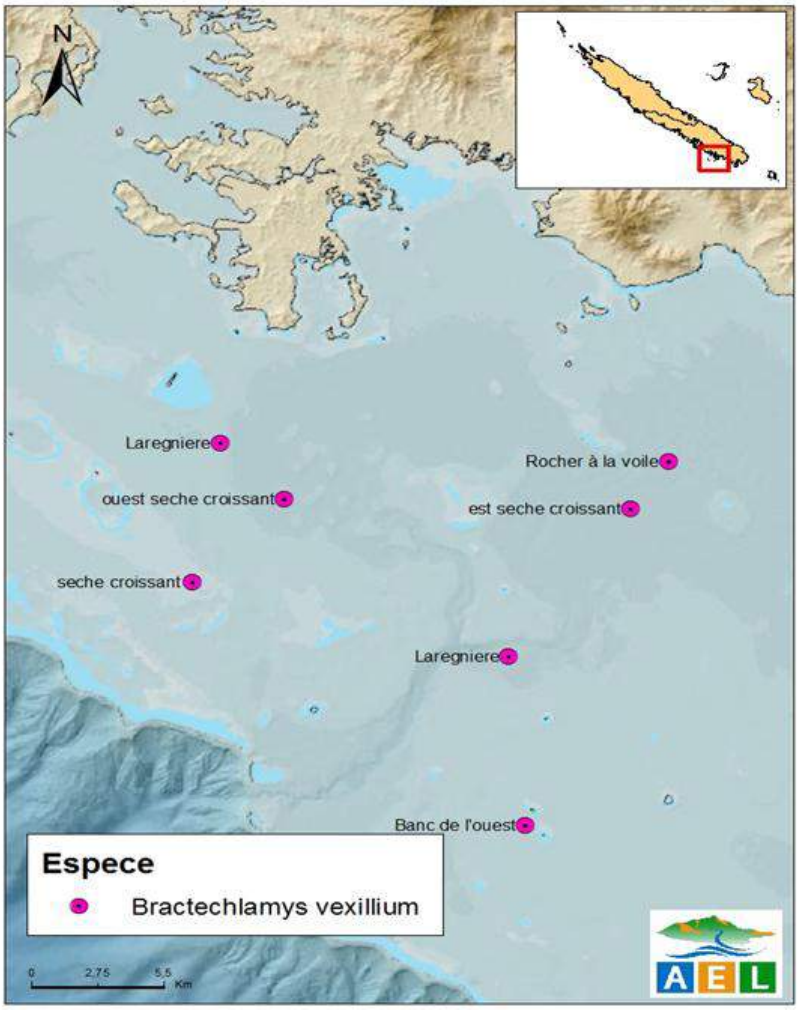


Figure 2 : Distribution des foyers naturels du pétoncle B. vexillum prospectés dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie

2.4 ECOLOGIE ET PHYSIOLOGIE DE *MODIOLUS AURICULATUS*

Le bivalve *M. auriculatus* (Figure 3) est un mollusque qui appartient à la famille des Mytilidae, genre Modiolus. Les Mytilidae sont connues pour présenter une grande tolérance à une large gamme de contaminants. Les moules représentent les principaux organismes intégrateurs de pollution, elles ont été et font toujours l'objet de nombreuses recherches en écotoxicologie soit dans leur biotope naturel soit dans les programmes de surveillance « Mussel Watch » (Golgberg, 1975).

Les Mytilidae, comprennent deux genres, Mytilus et Modiolus ; le genre Mytilus, et en particulier les espèces *Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*, espèces communes dans les zones tempérées de l'hémisphère nord, où la pollution est depuis longtemps une préoccupation (Directive Cadre sur l'Eau), ont fait l'objet de nombreuses études et sont largement utilisées dans les réseaux de surveillance (RINBIO, RNO) (Andral *et al.,* 2004, 2006, 2010).

Dans le genre Modiolus, certaines espèces tempérées sont connues depuis longtemps, telle que *Modiolus modiolus*, mais les espèces tropicales comme *M. auriculatus* ont été étudiées bien plus tardivement et ne sont pas utilisées à ce jour dans les réseaux de surveillance. Des études ont été initiées en Polynésie (Bourdelin, 1994) dont les conclusions ont montré que cette espèce présentait les qualités requises pour son utilisation comme bioindicateur de la santé des eaux lagonaires et poursuivies par l'IFREMER sur l'île de la Réunion dans le cadre du « programme MODIOLE » (2004-2008). Ce programme intégré dans le projet « Directive Cadre Eau Bon Etat », visait à adapter le modèle RNO métropolitain sur la moule, au contexte réunionnais par l'utilisation de cette espèce comme biointégrateur de pollution. Les résultats de ce programme ont permis également de confirmer les capacités bioaccumulatrices en polluants métalliques et organiques de *M. auriculatus* et de disposer d'une première photographie de la qualité des eaux côtières de l'île. Ces travaux font actuellement l'objet de publications.

En Nouvelle-Calédonie, aucune étude n'a été initiée sur cette espèce, seule une estimation de l'abondance lors des campagnes LAGON cités plus haut, est à disposition ; les Mytilidae ont été observées dans 23,1% des stations prospectées (Richer de Forges, 1991).

Les travaux conduits à Tahiti (F. Bourdelin, 1990, 1994) et par l'IFREMER dans « le programme MODIOLE », (Cambert *et al*., 2008) à la Réunion, ont mis en évidence les caractéristiques écophysiologiques, décrites pour cette espèce, ci-dessous :

- Leur cycle de vie est de 3 à 4 années ;
- Elles sont en abondance dans les zones riches en matière organique ; alimentation préférentielle de particules organiques en suspension ;
- Les zones les plus riches se situent à faible profondeur (0.5-1,3 m) dans des zones rarement exondées et bénéficiant d'un régime hydrodynamique modéré comme les platiers récifaux frangeants exposés à la mer ou les littoraux battus ;
- Elles sont fixées serrées les unes à côté des autres (« lits de moule ») ;
- Leur maturité sexuelle s'exprime entre19 et 20 mm (individus adultes) ;
- Leur taille moyenne est de 32 mm ;
- La ponte est annuelle pendant l'hiver austral et la période de repos sexuel au mois de mai ; la variation de température est un facteur essentiel du déclenchement de la ponte chez la modiole.

Figure 3: Représentation de *M. auriculatus*

Les observations dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie ont révélé que le biotope préférentiel de la moule *M. auriculatus* est un substrat sableux à sablo-vaseux situé dans la zone de balancement des marées, généralement recouvert d'herbiers de phanérogames. L'habitat en « lit de moule » n'est pas observé comme à Tahiti ou à la Réunion.

Quatre zones côtières accessibles par la terre dans la baie de Naia ont été sélectionnées puis prospectées à pied à marée basse ; la présence de modioles n'a finalement été observée que sur une seule zone dont l'estran n'est totalement découvert qu'aux plus faibles coefficients de marée (<0,40 m), limitant ainsi nettement le rendement de récolte (soit environ 30-35 indiv/h à deux personnes). La récolte des modioles doit être réalisée manuellement, sans râteau afin d'éviter la destruction de l'herbier présent ; les modioles n'étant pas visibles à la surface des sédiments et se rencontrant dans l'enchevêtrement des racines des herbes, leur récolte à deux reprises s'est avérée longue et fastidieuse.

Suite aux prospections réalisées, uniquement sur un seul site, il a été conclu que les critères d'abondance et de facilité de récolte n'étaient pas remplis pour *M. auriculatus*. Dans un premier temps, l'effort de collecte a donc été interrompu.

Depuis, suite à la découverte de nouveaux sites, des prospections complémentaires ont été réalisées. Des transects de 1 m^2 sur la plage de la Côte Blanche à Nouméa ont permis d'évaluer une densité moyenne de 30 individus/$m^{2,}$ ainsi sur une durée de deux heures environ, 180 individus ont été collectés à deux personnes (Figure). Une autre prospection est prévue prochainement à la plage de Ouano à 100 km de Nouméa et ciblée comme, potentiellement « site de référence » pour la collecte avant la transplantation.

Au regard de ces nouvelles informations, il est envisageable de poursuivre l'étude avec *M.auriculatus*.

2.5 ECOLOGIQUE ET PHYSIOLOGIE DE *PINCTADA MACULATA*

Au cours des prospections des pétoncles, une autre espèce de bivalve, une huître perlière de la famille des Pteriidae, *Pinctada maculata* (Figure 4) a été abondamment observée; sa présence en densités relativement fortes (290 indiv/100 m2) a été notée sur les deux stations sélectionnées comme sites de récolte pour les pétoncles. Comme les pétoncles, cette espèce s'observe et se récolte aisément à la surface des sédiments, où elle vive accrochée au pied des macroalgues. L'étude des foyers naturels de *Pinctada* a permis d'identifier des sites côtiers aussi bien que mi-lagonaires ou récifaux (Figure 5). Cette répartition conforte l'objectif qui est de développer un nouvel outil de surveillance avec une espèce qui soit présente dans divers milieux écologiques susceptibles d'être impactés par les contaminations chimiques.

Figure 4: Photos représentant l'huître perlière *P. maculata*.

Toutefois, au mieux de notre connaissance aucune étude éco-physiologique approfondie n'a été effectuée sur cette espèce, tandis que l'intérêt s'est porté sur une espèce voisine de plus grande taille, *Pinctada margaritifera*, huître reconnue pour l'élevage de perles en Polynésie (Pouvreau ,1999).

Cette dernière fait un bon candidat pour la mesure de la contamination chimique étant donné leur capacité de filtration : jusqu'à 25 L/h/g poids sec, vivant fixés ou suspendus dans une large gamme de profondeurs. Par ailleurs, elles possèdent une grande capacité d'adaptation à la pauvreté des milieux. Autre avantage recensé, leur cycle de reproduction est « continu ». En effet, grâce aux températures élevées (zone tropicale), la gamétogénèse est rapide, ce qui permettrait cinq phénomènes de reproduction par an chez les huîtres adultes. Par contre les émissions de gamètes ne représentent que 10% de la masse corporelle que l'on qualifie de pontes partielles (Pouvreau., 1999).

P. margaritifera a donc fait l'objet d'une étude de validation pour la mise au point d'un réseau de surveillance des polluants anthropiques dans les eaux lagonaires de Polynésie (Bernagout *et al*, 2012).

Dans le cadre de ce même projet, *P. maculata* faisant partie de la même cohorte, a été identifié comme un bioindicateur potentiel et a suivi parallèlement les mêmes expériences de transplantation. Cette étude a mis en évidence que, malgré une chute brutale de l'indice de condition au cours de la phase de contamination dans le Port de Papeete, des concentrations significatives dans les tissus de *P.maculata* ont pu être observées pour quatre métaux sur sept analysés (Cr, Cu, Fe et Zn). Les teneurs très faibles mesurées en Cd, Hg et Pb n'ont pu mettre en évidence un effet de bioaccumulation, ne signifiant pas forcément une mauvaise intégration de ces métaux ; les teneurs dans les sédiments ne montraient pas de contamination des sites étudiés pour ces métaux. *P.maculata* semble être également un bon bioaccumulateur des HAP, six HAP sur 16 analysés (naphtalène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, acénaphtylène et pyrène) ont révélé une cinétique de contamination/décontamination.

En revanche, *P.maculata* n'a pas été retenue pour des expériences ultérieures, en vue de la mise en place de réseau de surveillance du lagon de Polynésie, en raison d'une forte mortalité constatée pendant l'étude.

Dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie, les prospections conduites pour *P. maculata*, ont montré que cette espèce n'était peut-être pas dénuée d'intérêt. En effet, les observations ont révélé les caractéristiques suivantes :

- Elle est facilement identifiable à la surface des sédiments ce qui permet une récolte aisée, simplement manuelle par plongée sous-marine dans le lagon ou en apnée près des côtes ;
- Elle vit dans des milieux environnementaux variés, aussi bien dans les zones côtières aux eaux turbides que dans les zones récifales au fond clair ;
- Elle présente une grande résistance au transport et aux conditions de laboratoire ;
- La coquille très rigide est bordée par une dentelle très fragile facilement cassable.

Les dissections ont montré des stades de maturité sexuelle très variables entre les individus (de la gonade vide à la gonade prête à pondre).

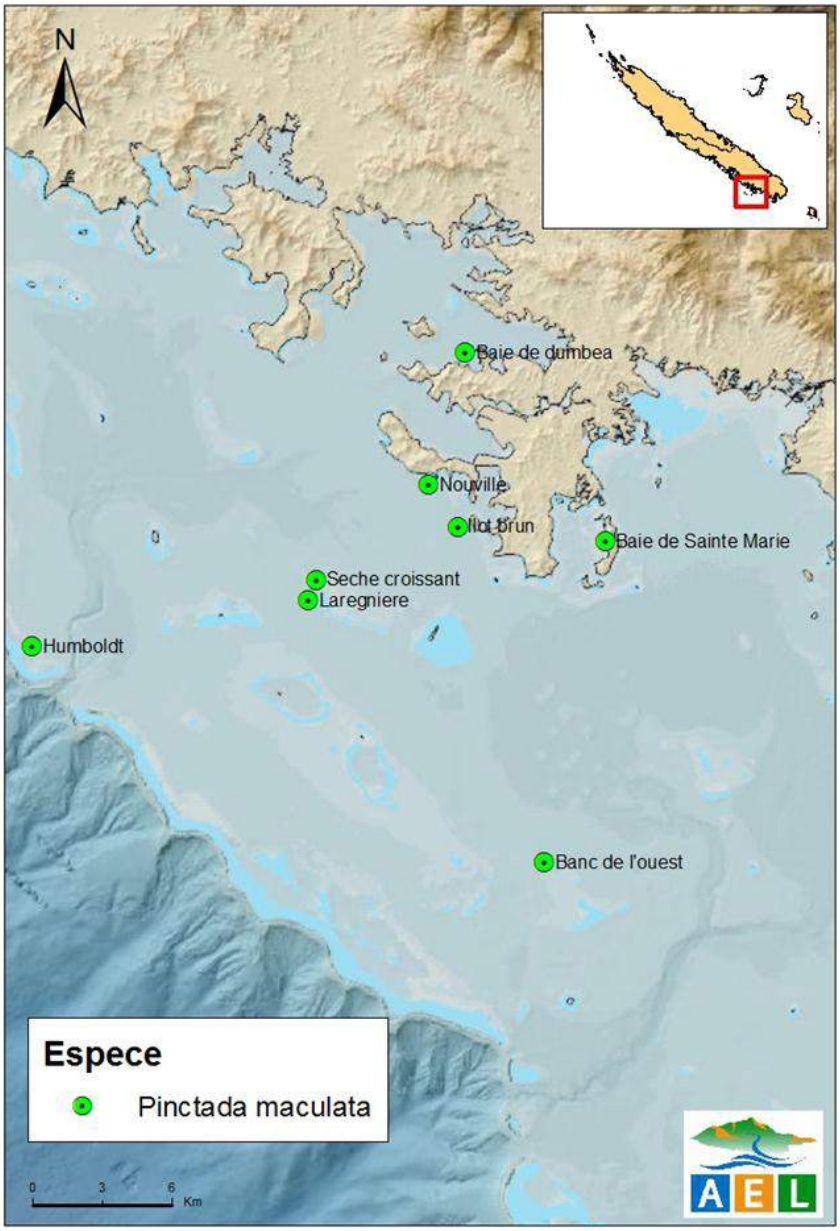


Figure 5: Distribution des foyers naturels de l'huître *P. maculata* dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie

3 TRANSPLANTATION : PROTOCOLE EXPERIMENTAL

3.1 ESPECE RETENUE

La réalisation en routine d'opérations de transplantation nécessite l'obtention d'un nombre important de spécimens ayant vécu dans des conditions environnementales similaires et ayant les mêmes caractéristiques biométriques; la récolte initiale doit donc impérativement être réalisée dans un site unique abritant une population significative afin de pouvoir puiser régulièrement dans le stock sans menacer cette population (Hédouin, 2006 ; Cassas, 2005). L'étude écologique des espèces, les étapes de prospection et d'identification des sites de récolte ont permis d'établir les trois points suivants:

- Modioles : de par leur mode de vie (enfouies dans les sédiments entre les racines des herbes) et les conditions de marée parfois pénalisantes, le rendement de récolte de cette espèce est apparu en premier lieu insuffisant pour envisager son utilisation en routine à grande échelle à partir du site de récolte initialement identifié et n'a donc pas été retenue pour l'étude expérimentale.

- Pétoncles : d'après les données de distribution précédemment établies ainsi que les prospections réalisées, cette espèce apparaît relativement commune sur les fonds sableux du lagon sud-ouest mais montre une répartition hétérogène, par poches. Trois stations abritant des populations de taille significative ont pu être identifiées comme des stations de référence pour les récoltes. En revanche, sa résistance aux manipulations en laboratoire n'est pas éprouvée.

- Pinctada : lors des prospections réalisées pour les pétoncles, cette troisième espèce, abondante et présentant de fortes densités a été découverte et sera utilisée comme espèce alternative pour l'étude expérimentale de transplantation. Sa répartition aussi bien en zones côtières sur les fonds envasés, qu'en milieu lagonaire et en zone récifal semble intéressante pour envisager son utilisation pour des campagnes de biosurveillance.

3.2 TRANSPLANTATION ET ECHANTILLONNAGE

L'objectif de l'étude est d'estimer les cinétiques de contamination/décontamination des tissus du bivalve par les différents polluants chimiques considérés. Pour les raisons précédemment évoquées, seule l'espèce *P. maculata* est étudiée.

Les espèces sont récoltées par plongée sur un site de référence lagonaire, entre l'ilot Larégnère et l'ilôt Signal (22°18, 6/166°19,38), ce site n'étant pas soumis à des apports fluviatiles, industriels ou urbains. Les spécimens prélevés sont stockés en glacière et traités en laboratoire avant transplantation. Les cinétiques d'accumulation (contamination) ont été réalisées pendant 3,5 mois par une transplantation des spécimens en milieu « pollué » sur la période du 30 mars au 5 juillet 2012 et à partir de cette date jusqu'au 11 octobre 2012 une relocalisation en milieu « non pollué » pendant 3,5 mois a permis d'établir les cinétiques d'élimination.

La fréquence des prélèvements et les analyses correspondantes sont décrites dans le planning en annexe 1.

3.2.1 Sites de transplantation

Deux sites ont été sélectionnés pour cette étude, l'un en zone supposée « polluée » dans le fond de baie de la Grande Rade (GR) et l'autre en zone considérée « non polluée » proche du site de récolte en milieu lagonaire, proche de l'Ilot Signal (IS), (Figure 6).

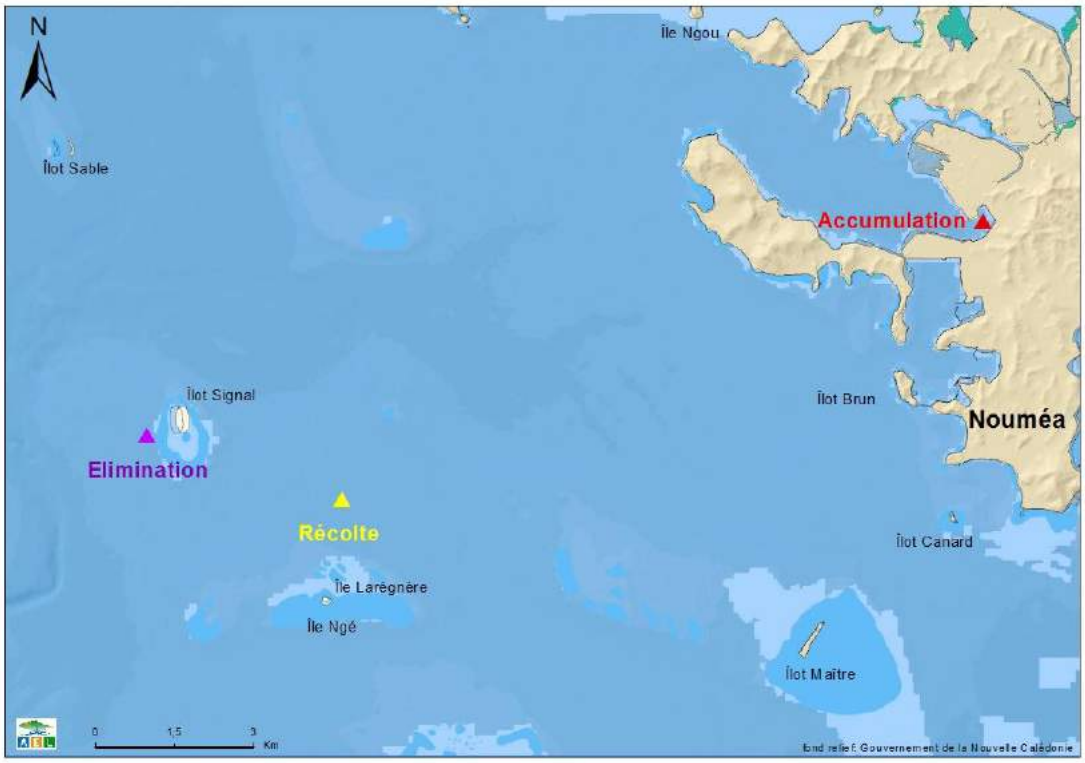


Figure 6 : Sites d'étude pour la récolte et la transplantation

- La station « polluée » (22°15,73 S/166°26.47 E) a été choisie dans le fond de baie de la Grande Rade (GR) (Figure 7), située en ville dans la presqu'île de Ducos devant la zone industrielle de la SLN. La profondeur est d'environ 4 mètres, cette station est caractérisée par un substrat sablo-vaseux de couleur noirâtre et par une eau turbide.

  Cette station est soumise à une combinaison d'influences anthropiques de sources différentes (Breau, 2003):

  - Aérosols rejetés par les cheminées des fours ;
  - Présence des scories de l'usine Doniambo de la SLN, à quelques mètres de la station ;
  - Rejets des eaux de scorification des résidus sortant des fours de la SLN ;
  - Rejets supposés d'effluents de l'usine Shell Pacifique ;
  - Axe routier important ;
  - Rejets domestiques directs des habitations bordant le bras de mer.

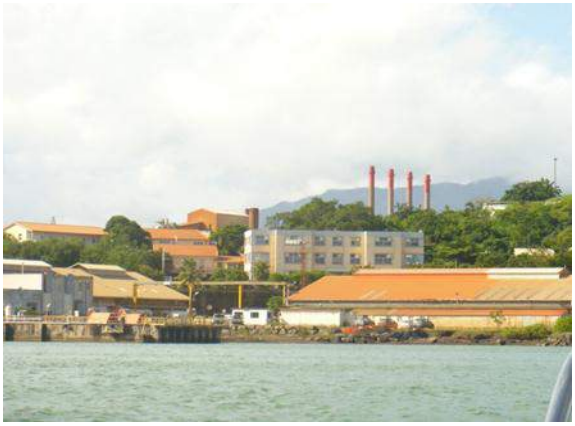


Figure 7: Photos représentant la Grande Rade, site choisi pour l'étude de l'accumulation

- La station « non polluée » (22°17,94/166°17,22) a été choisie en milieu de lagon, devant l'îlot Signal (IS) influencé par les eaux de la Passe de la Dumbéa (renouvellement de la masse d'eau) et à proximité d'une zone de réserve. Le site est caractérisé par une profondeur de 13 mètres, un fond composé de sables gris-blanc, et des eaux limpides (Figure 8).

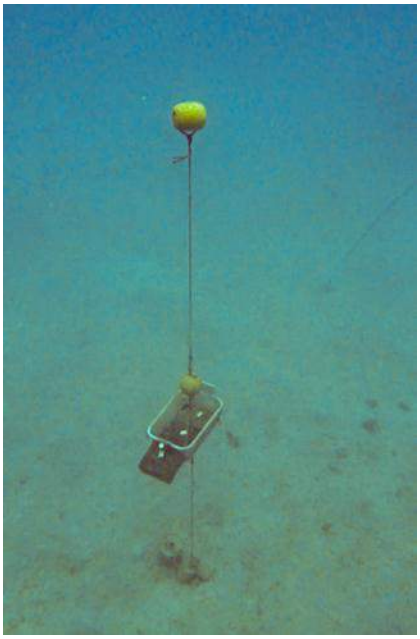


Figure 8 : Photos représentant le site de transplantation pour l'étude d'élimination à l'Ilôt Signal

Fichez et al., 2010 a montré que les concentrations en nutriments et en Chla (un proxy de la biomasse phytoplanctonique) suivent un ordre décroissant de Baie Saint Marie ≥ Grande Rade >Baie de Boulari >Sèche Croissant (site proche de ilot Signal). Ces auteurs ont également montré un gradient de turbidité entre ces différentes zones d'étude tel : Grande Rade > Baie de Boulari > Baie Saint Marie ≥ Sèche Croissant.

Des mesures de sels nutritifs réalisées en 2011, à la Grande Rade et dans la zone lagonaire de Séche Croissant (non loin de l'Ilôt Signal) ont enregistré des valeurs respectives en phosphore total et azote total de 0,35 ± 0,05 µmol/L ; 6,67± 2,24 µmol/L **(GR)** et 0,22 ± 0,12 µmol/L ; 3,42 ± 0,64 µmol/L **(Séche Croissant)**.

Ces études permettent de supposer que GR est un milieu à caractère plutôt eutrophique tandis que IS présente un caractère oligotrophe.

3.2.2 Mesures biométriques et constitution des lots

Tous les individus récoltés (434) ont été soigneusement brossés, et rincés à l'eau de mer puis transportés en glacière vers le laboratoire. L'ensemble des coquillages a été ensuite placé en dépuration (afin d'éliminer les matières ingérés), l'eau étant maintenue sous bullage pendant 48 heures.

Après dépuration, chaque bivalve a été épongé, nettoyé de leurs épibiontes et immédiatement pesé afin d'évaluer le poids frais total. Les bivalves sont ensuite répartis dans différents bacs d'élevage en fonction de la taille maximale de la coquille, mesurés au dixième de millimètre, à l'aide d'un pied à coulisse (Figure 9) ; la hauteur moyenne sur la totalité de la collecte (n=434) est estimée à 49,8 ± 9,2 mm. Cette étape permet de constituer les lots de transplantation par détermination de la structure de taille de la population dans le but de constituer des lots homogènes.

(a)

(b)

Figure 9 : (a) Illustration pour la mesure de la taille des bivalves ; (b) Illustration montrant la répartition des bivalves dans les bacs d'élevage en fonctions de la taille

De nombreux travaux de recherche ont montré l'existence de relations étroites entre les concentrations en métaux dans les chairs et la taille ou le poids des bivalves (reflétant globalement l'âge) vivant dans un même site (Bréau 2003, Bréau 2009, Casas 2005). Il est donc nécessaire de réduire autant que possible la variabilité entre spécimens, en ne sélectionnant que des bivalves de taille ou de poids proches. La comparaison des classes de tailles (Figure 10-a) montre une répartition homogène de la population $[51\text{-}57]_{mm}$, correspondant à une hauteur moyenne des individus sélectionnés pour la constitution des lots de 54,1 ± 1,9 mm (n=190).

Une analyse de variances « non paramétrique» (test de Kruskal-Wallis) a été réalisée afin de contrôler à postériori l'homogénéité de la taille entre les différents lots de bivalves transplantés (H_0 : hypothèse que les échantillons appartiennent à la même population, H_1 : les échantillons sont de populations différentes), aucune différence significative n'est détectée étant donné que la $p\text{-}_{value}$ =1 calculée est supérieure au niveau de signification seuil alpha de 0,05. L'hypothèse H_0 ne peut être rejetée (Figure 10-b).

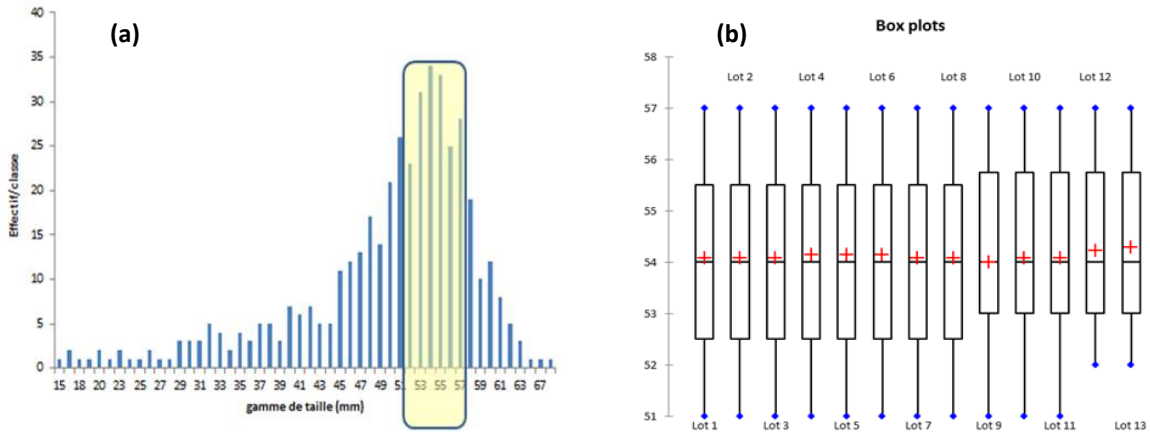


Figure 10 : (a) Structure de taille de la population de *Pinctada.sp* récoltée et sélection de la gamme des espèces à transplanter; (b) Variabilité des tailles pour les lots sélectionnés (chaque rectangle représente 50% des spécimens ; le trait représente la médiane ; la croix (+) représente la moyenne ; les barres la dispersion)

Initialement, treize lots d'un poids moyen de 26,32 ± 3,91 g : 1 lot témoin (T0), 6 lots pour la phase de contamination, 6 lots pour la phase de décontamination, composés de 14 ou 15 individus, ont été constitués (annexe 1). Les lots ont été ensuite répartis (annexe 1) dans les paniers référencés et stockés dans des glacières remplies d'eau de mer, sous bullage, préalablement à la transplantation (Figure 11). Le lot témoin a été traité et analysé afin d'évaluer les concentrations moyennes initiales en métaux.

Remarque *: Au cours de l'étude des paniers ont été perdus (lots 5 et 7) suite à la rupture d'une cage par le passage d'une barge. Cet incident a entraîné le réajustement des périodes de transplantation à 3,5 mois au lieu de 4 mois initialement prévus, pour les phases respectives de contamination et d'élimination. Ainsi, 5 lots ont été prélevés pour chaque phase*.

Figure 11 : Illustration pour la constitution des lots disposés par panier pour la transplantation

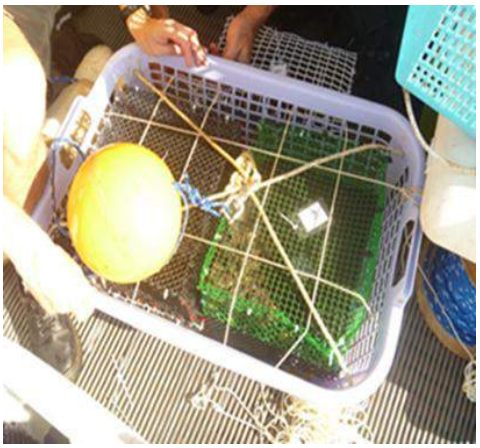
3.3 DISPOSITIF DE TRANSPLANTATION

Le dispositif de transplantation comprend une ligne de mouillage équipée de (Figure 12) :

- Deux cages (une pour la phase d'accumulation et l'autre pour la phase d'élimination) constituées de bacs en plastique rigide reliés entre eux par un bout et contenant chacun 5 paniers numérotés (lot de 14-15 bivalves) en plastique alimentaire ;
- Un flotteur relié à la cage supérieure pour assurer le maintien en pleine eau ;
- Un lest en béton pour assurer l'encrage.

Les deux cages ont été immergées à 5 m de profondeur, le 30 mars 2012 à la Grande Rade, fond de baie impactée par des activités anthropiques, grâce à l'intervention de plongeurs. Chaque panier (lot) est récupéré par plongée sous-marine, aux pas de temps suivants : 1, 2, 4, 8 et 14 semaines.

A l'issu de ces 14 semaines, le 5 juillet 2012, l'ensemble du dispositif est relevé par les plongeurs, la cage contenant les paniers de la phase d'élimination a été transférée et immergée par plongée sous-marine à 13 m de profondeur à la station lagonaire proche de l'Ilot Signal. Les paniers ont été relevés selon un même échéancier, à savoir au terme de 1, 2, 4, 8 et 14 semaines.



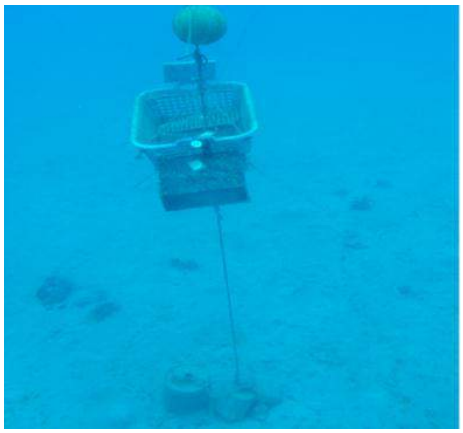


Figure 12 : Dispositif de transplantation

Simultanément à la récupération de chaque lot de bivalves, des prélèvements d'eau et des mesures physico-chimiques par sonde multi-paramétrique ont été réalisés, afin de caractériser l'évolution temporelle du milieu environnant (Tableau 1).

Des sédiments ont également été échantillonnés pour caractériser chacune des deux stations d'études (Tableau 1).

<u>Remarque</u> : Les cages sont brossées régulièrement par les plongeurs afin d'éliminer le fouling qui s'y installe. Ce biofouling est susceptible d'entraîner une réduction de la circulation d'eau au travers des cages, donc potentiellement entraver les apports en phytoplancton dont se nourrissent les bivalves.

Tableau 1 : Récapitulatif des expérimentations et analyses

Cinétique d'accumulation				**Prélèvements des échantillons**			**Paramètres analysés**		
Sites	Échéance	Semaine	Dates	Bivalve	Eau	Sédiment	Bivalve	Eau	Sédiment
Grande Rade	T0	**0**	30/03/2012	Immersion des cages			Métaux	Métaux dissous	Métaux
	T1	**T0+1 sem**	05/04/2012	lot 10	1+CTD	-	Arsenic (As)	Cobalt	Arsenic
	T2	**T0+2sem**	12/04/2012	lot 12	1+CTD	-	Cadmium (Cd)	Cuivre	Cadmium
	T4	**T0+4sem**	26/04/2012	lot 9	1+CTD	-	Cobalt (Co)	Manganène	Chrome
	T8	**T0+8sem**	25/05/2012	lot 3	CTD	-	Chrome (Cr)	Nickel	Cuivre
	T12	**T0+12 sem**	20/06/2012	-	1	1	Cuivre (Cu)	Fer	Nickel
	T14	**T0+14sem**	05/07/2012	lot 2	1+CTD	-	Fer (Fe)	Zinc	Plomb
Cinétique d'élimination				Changement de site			Manganène (Mn)	Paramètres physiques	Zinc
Ilôt Signal	T'0	**T0+14sem**	05/07/2012	-	1+CTD	1	Nickel (Ni)	Température, salinité	
	T'1	**T'0+1 sem**	12/07/2012	lot 6	1+CTD	-	Plomb (Pb)	Turbidité	
	T'2	**T'0+2sem**	19/07/2012	lot 4	1	-	Zinc (Zn)	Nutriments	
	T'4	**T'0+4sem**	02/08/2012	lot 8	1+CTD	-		Chlorophylle Totale	
	T'8	**T'0+8sem**	30/08/2012	lot 11	1+CTD	-		Chlorophylle A	
	T'14	**T'0+14sem**	11/10/2012	lot 1	1+CTD	-	18 HAP	18 HAP	18 HAP

4 TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

4.1 PRETRAITEMENT DES LOTS DE BIVALVES

Sur site, les lots prélevés (Figure 13) et rapidement brossés, ont été rincé en eau de mer puis transférés dans une glacière contenant de l'eau de mer.

De retour au laboratoire, l'eau de la glacière contenant les bivalves est mise sous bullage pendant la phase de dépuration (24 heures).

Les individus sont ensuite grattés, mesurés au pied à coulisse et pesés entiers après épongeage des coquilles sur papier absorbant. Les bivalves sont ouverts à l'aide d'un couteau à huître et disséqués .Les chairs sont détachées avec précaution de la coquille en séparant la gonade des autres tissus et en veillant à éliminer les byssus. La gonade isolée est pesée (poids frais gonade), puis rajoutée à l'ensemble des tissus pour la pesée du poids frais des chairs totales. Les chairs entières sont transférées dans des sachets individuels stériles référencés et congelés. Les coquilles sont également séchées et pesées (poids sec coquille) et conservées.

Figure 13 : Récupération des lots par plongée sous-marine

Pour la mesure des métaux, les échantillons sont ensuite lyophilisés au minimum 48 heures, écrasés et morcelés manuellement dans leur sachet, puis pesés afin d'obtenir les poids secs.

Une fraction de 500 mg de chaque individu du lot est ensuite minéralisée sous haute température et sous haute pression dans un four à micro-onde (destruction de la matière organique et libération des métaux associés) avec un mélange de 4 mL d'acide nitrique concentré (HNO_3 ; 65%) et 1 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 ; 30%) de qualité analytique.

Les solutions obtenues en fin d'attaque sont diluées dans 20 mL d'eau milli-Q puis stockées à 4°C jusqu'à leur analyse par ICP-OES, (méthode validée selon NF T 90-210 :2009), dans des flacons polyéthylène précédemment décontaminés et référencés.

4.2 PARAMETRES ANALYSES

4.2.1 Suivi physico-chimique du milieu environnant (facteurs abiotiques)

Différentes variables physico-chimiques ont été mesurées à chaque sortie de prélèvement (Tableau 1).

L'accumulation biologique des contaminants chimiques dépend de trois sources : l'eau, la nourriture et le sédiment. Les taux de transfert des métaux du milieu vers les organismes est fonction des concentrations présentes dans ces différentes sources mais l'influence de nombreux facteurs physico-chimiques et physiologiques en module l'importance. En effet, les facteurs comme le pH, la température et la salinité du milieu jouent un rôle essentiel puisqu'ils influent à la fois sur la forme des métaux (état de valence, degré de complexation, etc.) et donc sur leur biodisponibilité, mais également sur le métabolisme des espèces (croissance, reproduction, activité trophique, etc.) dont dépendent en partie les cinétiques d'accumulation et d'élimination des métaux. Ces facteurs environnementaux sont spécifiques d'un site et de surcroît varient dans le temps (Cassas, 2005).

- **La température, la salinité, la fluorescence (chlorophylle totale), et la turbidité** sont évaluées simultanément sur la hauteur de la colonne d'eau grâce à une sonde multiparamètre SBE19 (Sea-Bird). Ces paramètres constituent les descripteurs de base des masses d'eau.

- **La chlorophylle A** est analysée après filtration d'échantillons d'eau (filtres Whatman GF/F), afin d'estimer les apports nutritifs disponibles pour les bivalves transplantés. La qualité et quantité de la nourriture ingérée agissent sur la bioaccumulation directement en modifiant l'assimilation des métaux et la croissance des spécimens transplantés.

L'eau de mer contient en solution des combinaisons de tous les éléments chimiques engagés dans des réactions biogéochimiques contribuant aux différences de compositions des eaux marines (ions majeurs, matière organique, particules en suspension, etc.). De ce fait, le métal se trouve sous des formes physico-chimiques très diverses. L'ensemble des réactions de complexation entre un composé chimique et la totalité des ligands présents dans le milieu correspond au processus de spéciation. Cette dernière contrôle leur biodisponibilité donc la toxicité et l'assimilation des contaminants par les organismes marins. Evaluer les concentrations métalliques dans la colonne d'eau et dans les sédiments permet de **caractériser les milieux** étudiés et d'estimer, à priori, le niveau potentiel de concentration en contaminant qui peut être absorbé. Cette fraction ne représente qu'une partie seulement de la concentration totale présente dans le milieu et c'est cela que l'on nomme la « fraction biodisponible ».

- **Les concentrations en 6 métaux dissous** (Co, Cu, Fe, Mn Ni et Zn) dans l'eau prélevée à la profondeur des cages. Elles sont obtenues selon la méthode de préconcentration sur résines échangeuses d'ions (Moreton *et al*, 2009) et analysées par ICP-OES (Varian 730-ES).

- **Les concentrations en métaux** (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) **dans les sédiments** (1 prélèvement par site) sont déterminées après solubilisation par digestion acide, puis analyses par ICP-OES. Ces analyses ont été confiées au laboratoire de Rouen accrédité COFRAC (NF EN ISO 11885).

4.2.2 Suivi des facteurs biotiques

Les facteurs biotiques sont liés aux espèces : leur anatomie (taille, poids, surface de contact avec l'eau, etc.) et leur physiologie (respiratoire, digestive, reproductive, etc.). De nombreuses études ont montré que les concentrations en contaminants analysés dans les tissus pouvaient varier nettement entre des individus d'une même espèce provenant d'un même site, en raison des relations existant entre les mécanismes de bioaccumulation et de nombreux facteurs biotiques (l'âge, la taille, le taux de croissance, l'état reproducteur, l'état de santé global, le taux de filtration, le sexe…) (Boyden, 1977). L'existence de telles relations peut interférer avec les résultats des comparaisons, géographiques ou temporelles, des niveaux de concentrations en contaminants bioaccumulés.

Les principaux paramètres biotiques suivis à prendre en compte pour l'interprétation des cinétiques d'accumulation et de décontamination sont listés ci-dessous :

- **Grandeurs biométriques en poids** (poids frais total animal vivant, poids gonade, poids frais tissus totaux, poids sec tissus totaux**,** poids sec coquille) et **en taille** (longueur maximum de la coquille) ;
- **Calcul de la mortalité :** le rapport de la mortalité totale du lot au nombre de jours sur la station ;
- **Taux de croissance journalière (TCJ)**

$$\textbf{Équation 1 :}\ TCJ\ \textbf{(\%)} = \textbf{((Ln } V_f \textbf{-Ln } V_i\textbf{)*100) / (}T_f\textbf{-}T_i\textbf{)}$$

Avec **ln V**: logarithme népérien de la variable biométrique **V** (longueur ou poids frais total) mesurée à T_i (Vi) et T_f (V_f); $\mathbf{T_i}$: début de la transplantation; $\mathbf{T_f}$: fin de la transplantation.

- **Indices de conditions (IC)**

Les deux méthodes couramment utilisées sont retenues pour le calcul : IC_1 de *Lucas & Beninger (1985)* et IC_2 de *Lawrence & Scott (1982)*, obtenus selon les formules suivantes :

$$\textbf{Équation 2 : } IC_1 = \textbf{(PS / PC) *1000}$$

$$\textbf{Équation 3 : } IC_2 = \textbf{[PS / (}PF_{tot}\textbf{-PS)] *1000}$$

Avec **PS**: poids sec des chairs entières; **PC**: poids sec de la coquille; $\mathbf{PF_{tot}}$: poids frais total de l'animal vivant

- **Indice gonadique (IG)**

$$\textbf{Équation 4 : IG = (PG / PF) *100}$$

Avec **PG**: poids de la gonade ; **PF**: poids frais chairs

4.3 TRAITEMENT DES RESULTATS

Les paramètres biotiques et abiotiques sélectionnés pour cette étude (non exhaustifs) sont nécessaires pour l'interprétation et la comparaison des niveaux de concentrations métalliques dans l'organisme qui ne résultent pas des seuls critères de biodisponibilité. Ainsi les données obtenues sont discutées, corrélées et interprétées en s'appuyant sur des études statistiques au moyen du logiciel XL-Stat 2013.

Dans un premier temps, les données sont présentées et caractérisées, en s'appuyant sur la **statistique descriptive** (moyenne, médiane, quartile, variance, écart type, graphiques etc.), elles sont discutées et interprétées au moyen de la **statistique inférentielle** (ou inductive), qui permet de réaliser des prévisions à partir des mesures réalisées sur des échantillons représentatifs de la population étudiée.

Il est tout d'abord déterminé si les données à analyser répondent aux exigences de mise en œuvre des analyses de variance en vérifiant la normalité et l'homoscédacité des distributions étudiées (échantillons), en appliquant, respectivement, les tests de Shapiro-Wilk et de Fisher. Si ces hypothèses sont vérifiées le test de Student (petits échantillons $n<30$) ou une ANOVA pourront être appliqués, respectivement, pour la comparaison entre deux échantillons ou $n>2$ échantillons. Dans le cas contraire, les tests non paramétriques sont appliqués comme Mann-Withney (comparaison entre deux échantillons) ou Kruskal-Wallis (comparaison entre k échantillons).

Le risque de première espèce α est fixé indifféremment, pour tous les tests, à 0,05 (i.e. niveau de confiance à 95%).

5 CARACTERISTIQUES DES SITES ET SUIVI DE LA CROISSANCE DE PINCTADA

Dans ce chapitre sont présentés et analysés les résultats obtenus lors des expérimentations terrains dans le cadre de l'étude du processus de bioaccumulation des différents métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) chez l'espèce *P. maculata* sur deux sites d'études aux potentiels trophiques et aux caractéristiques géochimiques différentes. L'évolution physiologique (croissance) du bivalve, les caractéristiques environnementales de chacun des sites sont décrites dans le but d'interpréter les cinétiques de contamination et de décontamination des métaux.

5.1 PARAMETRES ABIOTIQUES

5.1.1 Paramètres physico-chimiques des zones d'étude pour la transplantation

Les mesures physicochimiques ont permis de caractériser les conditions ambiantes de chaque site (Figure 14 ; Figure 15). Les tableaux de résultats sont rassemblés en Annexe 3.

- **Température :** Sur le site GR (phase d'accumulation de l'expérience), la moyenne de la température de l'eau est de 25,1 ± 1,7 °C. La température ne cesse de diminuer sur la première période (changement de saison), elle évolue d'un maximum de 27,3 °C au début de l'expérience en avril (T0), à un minimum de 22,8 °C début juillet (T14). Une diminution de 4,5°C entre la fin de l'été austral et le début de l'hiver austral est à relever.

  Sur le site IS (phase de décontamination de l'expérience), entre T'0 et T'1, la température varie de 23,0 à 21,5 °C (chute de 1,5 °C). A partir de cette date elle ré-augmente jusqu'à 22,5 °C puis se stabilise en fin d'expérience (Figure 14-a).

- **Salinité :** La salinité moyenne enregistrée respectivement sur les deux sites est de 34,9 ± 0,5 PSU (GR) et de 35,6 ± 0,5 PSU (IS). Ces valeurs correspondent à la salinité de référence du milieu marin. Bien que le milieu lagonaire ouvert de IS révèle une salinité supérieure, la salinité reste relativement constante pour chaque période d'immersion (Figure 14-b).

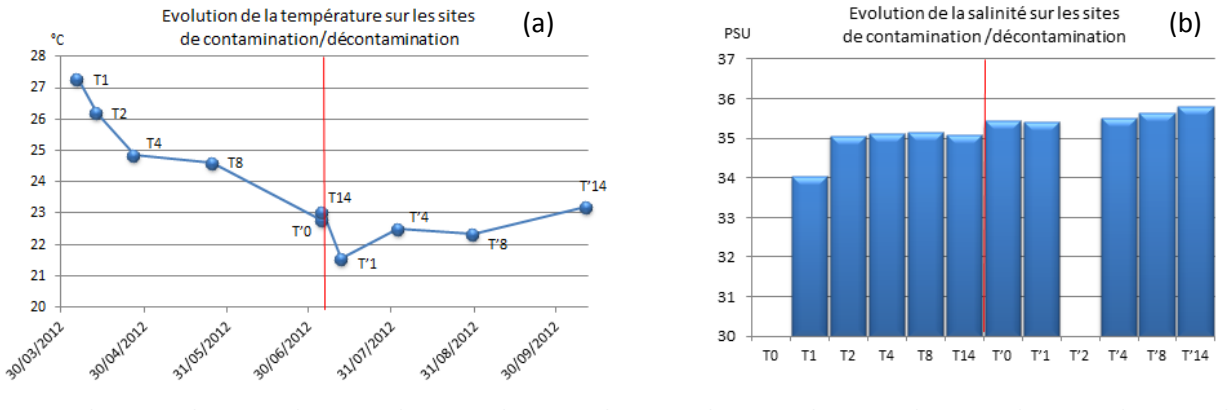


Figure 14 : Evolution de la température (a) et de la salinité (b) sur la période d'étude

- **Turbidité :** La turbidité constitue un paramètre pertinent pour évaluer la conséquence des apports en matière en suspension (susceptibles de modifier la spéciation des métaux), voire indirectement en nutriments (Béliaeff *et al.*, 2011). Une augmentation de la turbidité peut être constatée avec l'augmentation de la biomasse phytoplanctonique et l'accumulation de matériel organique détritique dans les couches turbides (néphéloïdes) de surface ou de fond.

  La turbidité quelle que soit la saison est relativement plus forte à GR avec une moyenne de 1,98 ± 0,54 NTU contre 0,50 ± 0,65 NTU à IS. En revanche, sur le site IS, on peut noter un pic à T'1 (1,66 NTU) pour ensuite se stabiliser jusqu'à la fin de l'expérience. Cette augmentation est probablement la conséquence d'une remise en suspension du matériel particulaire liée à une rotation globale des vents au secteur sud-ouest la semaine précédant le prélèvement (Figure 15-a).

V.1.2. Conditions trophiques ambiantes de chaque site

Les apports nutritifs, favorables pour la croissance des bivalves, ont été évalués en mesurant les teneurs en « *chlorophylletotal*e » par sonde multiparamétrique, et en « *chlorophylle A* », dans les échantillons d'eau de mer régulièrement prélevés à proximité des cages.

- **Chlorophylle-totale et Chlorophylle A :** La fluorescence totale estimée par sonde multiparamétrique est révélateur **en première approximation** de la biomasse phytoplanctonique totale (pigments chlorophylliens). La concentration en chlorophylle A (principal pigment photosynthétique des algues planctoniques dans la colonne d'eau) est un excellent estimateur de la biomasse phytoplanctonique, classiquement utilisée, pour fournir une bonne indication du statut trophique du milieu. Ces deux estimateurs de la biomasse phyto-planctonique mesurés régulièrement montrent une évolution des concentrations quasiment similaire sur toute la période de l'étude (Figure 15).

  Des différences très significatives sont observées entre les stations GR et IS avec des moyennes, respectives, de 0,71 ± 0,31 µg/L ; 0,08 ± 0,05 µg/L en chlorophylle-totale et de 1,38 ± 0,90 µg/L ; 0,22 ± 0,07 µg/L en chlorophylle A. Il apparaît également une chute de la biomasse chlorophyllienne de T8 à T14, correspondant également à une baisse plus importante de la température sur la même période (Figure 15-b). La densité phyto-planctonique diminue, en effet, en hiver.

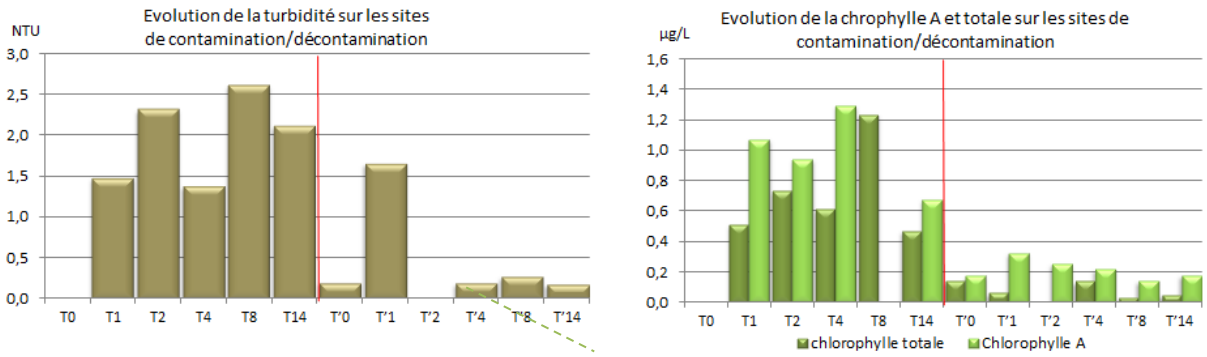


Figure 15: Evolution de la turbidité (a) et de la chlorophylle totale et chlorophylle A sur la période d'étude

5.1.2 Teneurs métalliques de chaque site

Il est clair, qu'au-delà des facteurs nutritifs, saisonniers et/ou physiologiques, le processus de bioaccumulation dépend du niveau de contamination du milieu.

5.1.2.1 Contrôle qualité des analyses des métaux dissous par ICP-OES

Les résultats du contrôle qualité concernant l'analyse des métaux dissous dans l'eau de mer sont indiqués dans le Tableau 2. Les concentrations de chaque élément mesurées dans un étalon de référence d'eau de mer, sont incluses dans l'intervalle de confiance encadrant les valeurs certifiées données par le fabricant (TDMA-61, *Environnement Canada*), et présentent de faibles erreurs relatives (de -0,8 à 9,5%). La fidélité de la méthode est estimée par le calcul du coefficient de variation (CV%) et varie de 0,0 à 1,4%. La méthode analytique de détermination des métaux dans l'eau par ICP-OES présente une très bonne justesse et fidélité.

Tableau 2 : Justesse des analyses des métaux dissous et limites de quantification

TMDA-61 (n3)	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Valeurs mesurées* (µg/L)	67,0±0,3	71,1±1,0	80,4±0,3	79,3±0,0	64,3±0,3	72,7±0,9
Valeurs certifiées **(µg/L)	**62,9±5,8**	**69,2±7,4**	**81,1±10,1**	**74,8±7,3**	**58,7±6,4**	**71,0±8,7**
Erreur relative (%)	6,5	2,7	-0,8	6,1	9,5	2,4
CV (%)	0,4	1,4	0,4	0,0	0,5	1,2
LQ (µg/L)	**0,01**	**0,02**	**0,04**	**0,01**	**0,04**	**2,0**

*: moyenne ±écart type (n=3) (en µg/L);**: moyenne ±intervalle de confiance à 95% (en µg/L)

5.1.2.2 Teneurs métalliques dissoutes dans la colonne d'eau

Les analyses des métaux dissous dans l'eau montrent clairement une différence significative entre les deux sites, avec une contamination métallique à GR conforme aux attendus (Figure 16). En effet, les concentrations moyennes, malgré une variabilité relative très élevée, se distribuent globalement selon l'ordre suivant :

Ni (3,49 ± 1,37 µg/L) > **Zn** (2,51 ± 2,74 µg/L)> **Fe** (0,91 ± 1,92 µg/L); **Mn** (0,74 ± 0,39 µg/L) > **Cu** (0,26 ± 0,22 µg/L) > **Co** (0,08 ± 0,02 µg/L) sur le site GR.

Sur le site IS, l'ordre est un peu modifié : **Ni** (0,20 ± 0,07 µg/L) > **Mn** (0,10 ± 0,05 µg/L); **Fe** (0,08 ± 0,01 µg/L) > **Cu** (0,04 ± 0,02 µg/L) > **Co** (0,01 ± 0,00 µg/L) > **Zn** (<LQ).

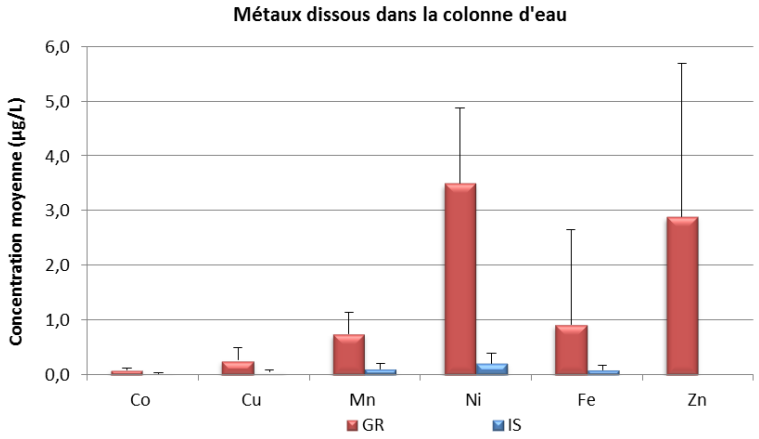


Figure 16: Comparaison des teneurs en métaux dissous dans le colon d'eau entre les sites GR (n=5) et IS (n=6).

Le calcul du **taux de métal** entre le site contaminé (GR) et le site non contaminé (IS) montre une contamination dominante selon l'ordre décroissant suivant : Ni (**1800%**) > Fe (**1140%) >** Co (**800%**) > Mn (740%) > Cu (**650%**) > Zn* (**251%**).

(*) Remarque : Les concentrations en Zn sur le site IS sont inférieures à la limite de quantification pour tous les prélèvements, le taux a été estimé en prenant LQ/2 soit 1µg/L pour ce site.

D'un point de vue évolution temporelle, les concentrations en métaux dissous mesurées régulièrement dans l'eau prélevée à proximité des cages peuvent montrer des variations selon la date de prélèvement et le métal considéré (Figure 17).

Sur le site de contamination GR, la concentration en Co, la plus faible des métaux mesurés, est constante sur toute la période. Certains éléments montrent une augmentation des concentrations à partir de T2 (Cu et Ni) ou T4 (Zn). Entre T1 et T14, les concentrations évoluent de 0,03 à 0,61 µg/L de 2,06 à 3,93 µg/L et de 1,04 (<LQ) à 7,31 µg/L, respectivement. Fe et Mn évoluent parallèlement avec des concentrations relativement constantes sur la période, marquée par un pic de concentration à T2.

Pour le site de décontamination, les niveaux de concentrations sont significativement inférieurs au site GR. Zn et Co, aux concentrations très faibles, sont constants sur toute la durée de l'expérimentation. Cu, Fe, Mn et Ni enregistrent également des concentrations très faibles mais à des niveaux plus élevés entre T'0 et T'4, prélèvement qui correspond au pic de turbidité observé entre T'1 et T'4 (Figure 15 et Figure 17).

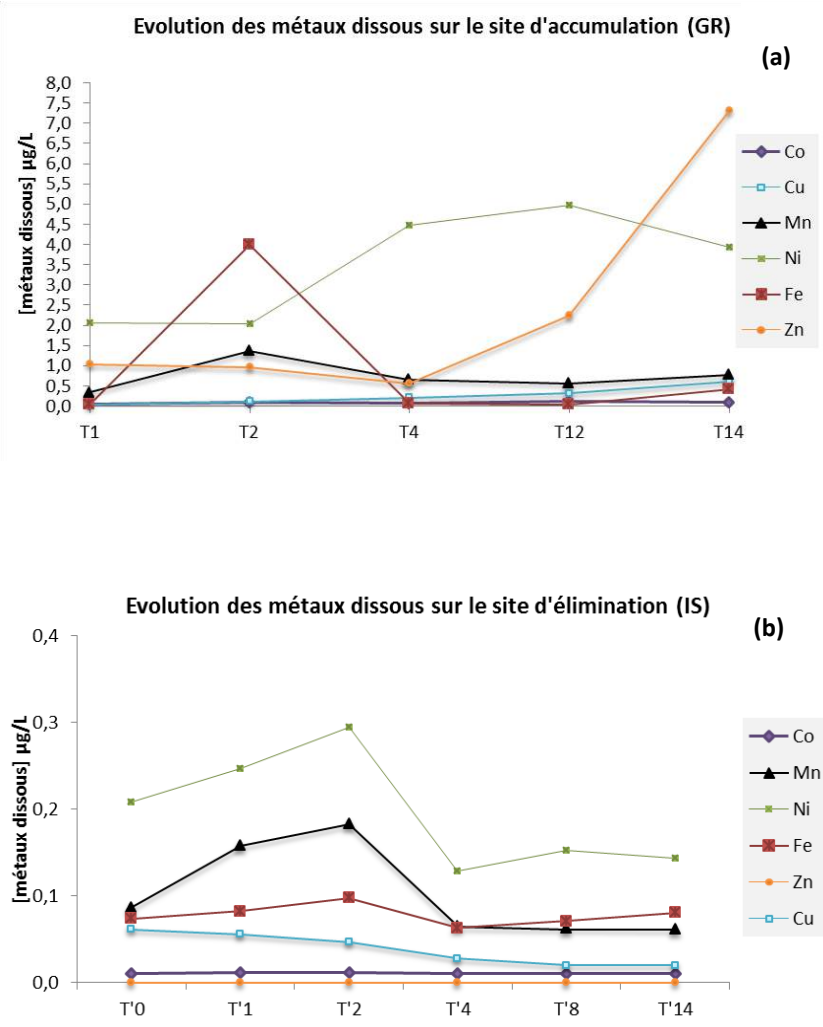


Figure 17 : Evolution temporelle des concentrations en métaux dissous pendant (a) la phase d'accumulation (b) et d'élimination.

5.1.2.3 Teneurs métalliques dans les sédiments

Les sédiments jouent le rôle d'un véritable vecteur de métaux vers les organismes, notamment benthiques. La biodisponibilité des métaux liés aux particules de sédiments est fortement dépendante du type de particules. En effet, les métaux adsorbés aux hydroxydes de Fe et de Mn, aux carbonates, à la Matière Organique (MO) et aux particules d'argile sont plus facilement échangeables (Hédouin, 2006). Cependant, du fait de la variété des types de sédiments et de la complexité de leur composition (complexe mélange de phases solides et liquides), les

liaisons chimiques des métaux liés aux particules sont diverses et la biodisponibilité est relativement difficile à prévoir (Cossa, 2006).

Dans le cadre de cette étude, la comparaison des concentrations en métaux dans les sédiments (Figure 18) montre clairement la contamination du site GR par rapport à IS sauf pour le Cd qui reste inférieur aux LQ sur les deux sites. Le site GR est fortement contaminé en Ni, Cr et Zn (Co, Fe et Mn n'ont pas été mesurés).

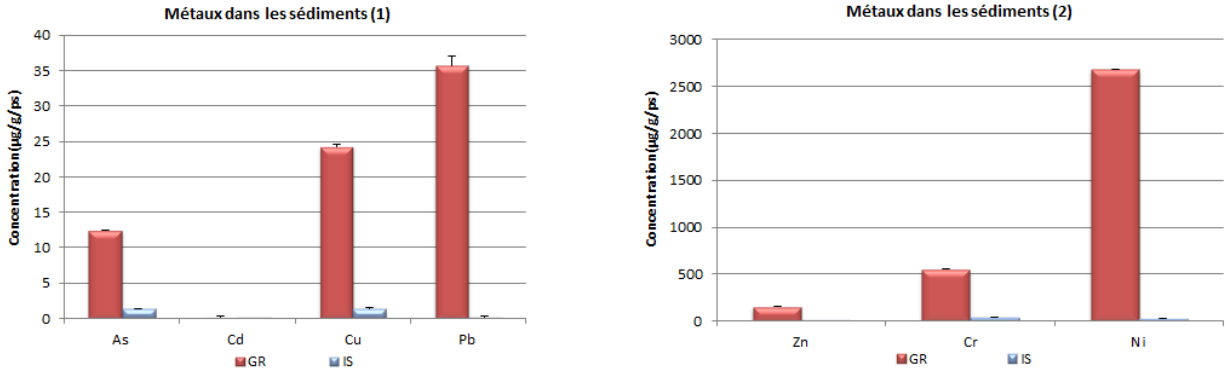


Figure 18 : Comparaison des teneurs en métaux dans les sédiments entre les deux sites d'étude (n=1)

5.1.3 Conclusion

L'effet des variations spatiales et temporelles des paramètres physico-chimiques vient d'être étudié en vue d'estimer les facteurs susceptibles d'influencer la biologie des organismes et par conséquent, les mécanismes de bioaccumulation. Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence les points suivants :

- Le changement de saison au cours de la phase d'accumulation est marqué par une différence de température de 4,5 °C entre le début et la fin de la période. Une baisse de la chlorophylle-totale et de la chlorophylle *A*, estimateurs de la qualité nutritive, suit parallèlement la baisse de température entre T8 et T14 qui marque le début de l'hiver austral ;

- Une chute de 1,5 °C entre T'0 et T'1 durant la phase d'élimination est à noter, parallèlement à un pic de turbidité enregistré à T'1 ;

→ Ces variations relatives au changement de saison et conditions environnementales sont à considérer sur les phénomènes du cycle biologique tels que la croissance, la nutrition, le cycle reproducteur etc…La température intervient directement sur la cinétique des processus biologiques.

- Le caractère supposé eutrophe du « site de contamination » (GR) par rapport au site IS de type oligotrophe est un facteur favorable pour une croissance plus importante des bivalves mais également une voie d'entrée plus rapide des contaminants ;
- Le calcul du taux de métaux dissous entre les deux sites révèlent une contamination à GR majoritaire en **Zn, Ni et Fe,** suivi **par le Mn, Co et Cu,** par rapport au site IS**.** La remise en suspension des particules, éventuelle, suite au pic de turbidité observé entre T'0 et T'1, semble avoir eu une répercussion sur les teneurs en métaux dissous dans la colonne d'eau entre T'0 et T'2 ;
- Les concentrations des métaux dans les sédiments montrent une contamination élevée sur le site GR pour tous les métaux sauf Cd (Co, Fe, Mn non mesurés), les plus fortes concentrations sont enregistrées pour Ni, Cr et Zn.

5.2 PARAMETRES BIOTIQUES

5.2.1 Biométrie

Toutes les grandeurs biométriques sont rassemblées dans les tableaux en annexe 2A et 2B.

5.2.2 Mortalité

Le tableau ci-dessous (Tableau 3) présente la liste des échantillons collectés pour chacune des deux stations avec les effectifs traités de chaque lot. Du 30/03/2012 au 05/07/2012, les spécimens ont séjourné en zone dite « contaminée » à **GR** ; du 05/07/12 au 11/10/2012 sur le site « non contaminé » à **IS**.

Tableau 3: Echantillons collectés de « P. maculata » pendant la transplantation

Lot	Echéance	Dates prélèvement	Total indiv transplantés*	Total indiv collectés	Mortalité	% Mortalité par jour
13	**T0**	**30/03/2012**	146	125	21	0,07
10	**T1**	05/04/2012	14	13	1	1,10
12	**T2**	12/04/2012	14	13	1	0,55
9	**T4**	26/04/2012	14	14	0	0,00
3	**T8**	25/05/2012	15	13	2	0,24
2	**T14**	05/07/2012	15	14	1	0,07
6	**T'1**	12/07/2012	15	12	3	0,20
4	**T'2**	19/07/2012	15	12	3	0,20
8	**T'4**	02/08/2012	15	9	6	0,32
11	**T'8**	30/08/2012	14	11	3	0,14
1	**T'14**	11/10/2012	15	14	1	0,03

(*) sans tenir compte des lots 5 et 7 perdus

Les lots d'individus sont restés entre 1 et 28 semaines en eau. Les valeurs de mortalité quotidienne, calculées par le ratio de la mortalité totale du lot au nombre de jours sur station, ont été utilisées pour faciliter la comparaison sur ces temps différents (Figure 19).

Le taux de plus forte mortalité quotidienne est atteint durant les quinze premiers jours de stabulation (entre 0,55 et 1,10%). La mortalité quotidienne s'est ensuite stabilisée entre 0,03 et 0,32 %/jour. La mortalité absolue la plus élevée de 40% est enregistrée sur le lot T'4 mais seulement de 7% sur le dernier lot relevé T'14 (immergé pendant 28 semaines). La mortalité quotidienne moyenne sur toute la période est de 0,07%/jour, ce qui révèle que l'espèce a globalement résisté aux changements de conditions et semble robuste. Ces observations contredisent la forte mortalité des études faites à Tahiti (Bernagout *et al.*, 2012).

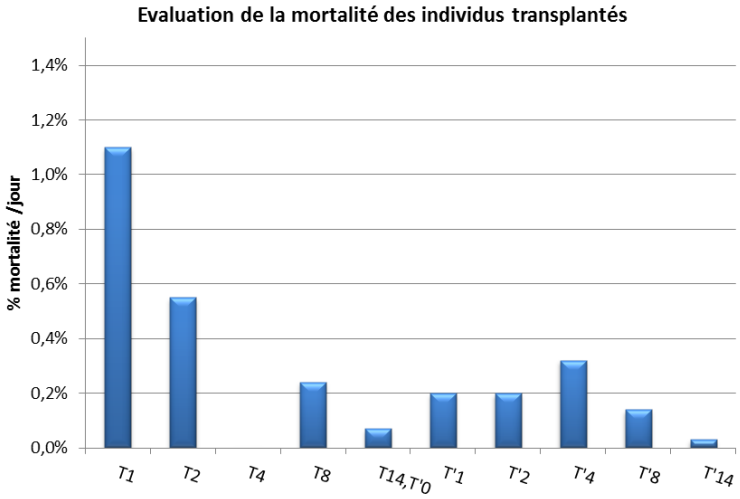


Figure 19: Mortalité quotidienne (en %/jour) des lots récoltés

5.2.3 Indices de conditions physiologiques

La condition physiologique (état de santé global) des espèces transplantées est approchée en étudiant la répartition de poids entre les tissus et la coquille. Dans cette optique, les indices de condition IC_1, IC_2 (*cf.§.IV.2.2*) sont calculés sur toute la période d'étude (Figure 20). Ces indices sont susceptibles de varier principalement selon le stade sexuel, le statut trophique du milieu (quantité et qualité de la nourriture disponible) et pourraient également diminuer sous l'effet d'une contamination chimique (Breau 2009), ce qui doit être vérifié.

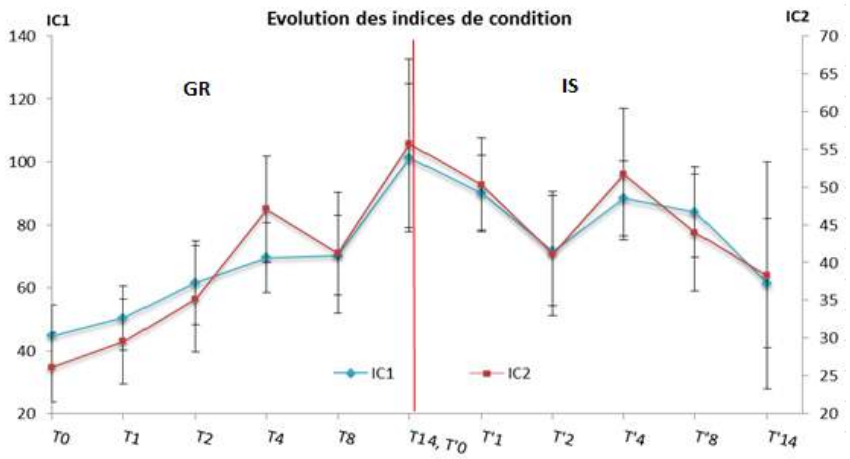


Figure 20 : Indices de condition physiologiques sur la période étudiée (n=15)

Les indices de conditions IC_1 et IC_2, suivent des tendances quasiment parallèles (Figure 20). Ils augmentent significativement (facteur 2,3) sur la période d'accumulation entre T0 et T14 (p-value $_{IC1}$ < 0,0001 et p-value $_{IC2}$ = 0,013) indiquant que les conditions environnementales régnant à proximité des cages sur le site de contamination (apports trophiques, fond de baie protégée de l'impact des houles, température…) sont propices au bon fonctionnement du métabolisme global des bivalves, malgré le changement de saison, et suggèrent l'absence d'effets toxiques de la contamination métallique (toxicité). Ainsi, les gains d'énergie métaboliques sont supérieurs aux pertes ce qui permet une mise en réserve lipidique pour la reproduction et se traduit par une croissance tissulaire supérieure à une croissance coquillière pour la période d'accumulation.

A partir du changement de site, une chute significative des indices est observée entre T'0 et T'2 (p-value $_{IC1}$ = 0,004 et p-value $_{IC2}$ = 0,003). La croissance tissulaire reprend entre T'2 et T'4 pour de nouveau chuter lentement jusqu'à

T'14 (significatif uniquement pour IC_1 ; p-value $_{IC1}$ = 0,005 et p-value $_{IC2}$ = 0,264). Les indices de condition moyens enregistrés sur la période d'élimination restent supérieurs à ceux des individus de la phase de contamination mais avec un ralentissement de la croissance en poids de chair (perte d'un facteur 1,4 entre T'0 et T'14).

La croissance tissulaire significative sur la première période et les perturbations constatées sur la seconde période sont probablement à corréler avec le cycle de reproduction évalué par l'indice gonadique qui suit.

5.2.4 Indice gonadique : étude du cycle de reproduction

Le profil de l'indice gonadique (IG) sur la période de transplantation montre en effet, une évolution corrélée (r=0,76) aux variations des indices de condition, observées précédemment (Figure 21).

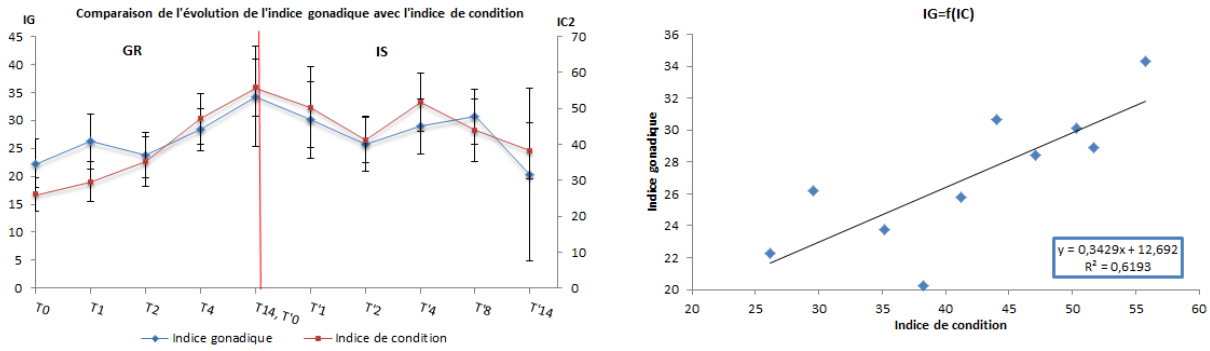


Figure 21 : Comparaison de l'indice gonadique avec l'indice de condition (IC2).

Remarque *: L'indice gonadique à T8 n'a pu être déterminé en raison d'une mauvaise température de conservation des échantillons dans l'armoire réfrigérée, les chairs étaient en décomposition ; la séparation de la gonade avec le reste des tissus n'a pu être faite.*

L'évolution croissante du poids tissulaire à GR de T0 à T14 s'explique donc par la mise en réserve des stocks lipidiques pendant la gamétogénèse (gonade pleine). En effet IG croit d'un facteur 1,5 sur la période d'accumulation (p_{value} < 0,0001), correspondant à une augmentation d'un facteur 3,6 en poids de gonade. Le changement de milieu à partir de T'0 montre une diminution de IG significative jusqu'à T'2 (p_{value} = 0,008) associée à une perte du poids de la gonade et des chairs, entraînant donc un affaiblissement des conditions physiologiques des individus. Le stress provoqué par le changement de milieu trophique conjointement à la chute de température de 1,5 °C entre T'0 et T'1, qui reste une variation non négligeable pour une zone tropicale, pourraient être les facteurs déterminants dans ce qui serait associé à une libération de gamètes. Un phénomène de réabsorption de la masse graisseuse pour compenser l'énergie dépensée à se nourrir dans un milieu appauvrit pourrait également expliquer cette variation de IG (-8%).

Les organismes semblent ensuite récupérer lentement des réserves, les indices gonadiques entre T'2 et T'8 ne montrant pas de variations significatives (p_{value} = 0,438). Entre T'8 et T'14 une autre diminution de IG plus marquée que la précédente est observée. En effet une variabilité très importante de IG au sein du dernier lot (T'14) est à relever, avec un coefficient de variation (CV%) de 76% tandis que les autres lots ont montré un CV moyen de 19%. Les grandeurs biométriques (annexe 2-bis) révèlent, en effet, une hétérogénéité importante du poids de cet organe, de la gonade vide à la gonade mature de 4,33 g. Cette observation prouve que certains individus ont pondu tandis que d'autres sont encore en maturation et prêts à pondre (ponte asynchrone). Ce nouveau phénomène de ponte avec des pertes totales de la gonade semblerait lié au cycle de reproduction.

Les deux baisses de IG (T'2 et T'14 ; Figure 21) ne semblent donc pas avoir la même origine, en l'absence d'étude physiologique avancée sur cette espèce il ne sera pas possible d'interpréter plus précisément ces variations.

5.2.5 Suivis de la croissance

Les suivis de poids frais (animal vivant), poids humide et poids sec de chair, de longueur de coquille ont été réalisés pour les deux sites sur toute la durée des cinétiques de contamination et de décontamination.

Les courbes de croissance moyennes sur la durée de l'expérimentation, (Figure 22) montrent des évolutions très similaires pour les quatre paramètres allométriques suivis (évolution des poids frais animal vivant, poids de chairs humides et sèches et des longueurs de coquille) et parallèles, globalement, à celles des indices de condition et gonadique.

Période de contamination :

Durant cette phase à GR, les variations des grandeurs allométriques enregistrées entre T0 et T14 sont respectivement : de **25,07 ± 2,67** g à **34,22 ± 4,89** g en poids frais animal entier ; de **4,26 ± 0,62** g à **10,11 ± 1,55** g en poids humides des chairs ; de **0,63 ± 0,10** g à **1,80 ± 0,37** g en poids sec de chairs, de **54,7 ± 1,7** mm à **62,4 ± 2,0** mm en taille de coquille. Les courbes de croissance, révèlent une croissance coquillière et pondérale des bivalves régulière, statistiquement significative à partir de T2 en poids sec de chairs (p-value < 0,0001) et de T4 en taille (p-value < 0,002), et sans perturbation particulière, malgré le changement saisonnier (baisse de la température). Le taux de croissance journalier, (TCJ) sur cette période (entre T0 et T14), est respectivement en poids frais de l'animal vivant et en taille de 0,31% et 0,13%.

Période de décontamination :

Durant cette seconde phase , les variations des grandeurs allométriques enregistrées entre T'0 et T'14 sont respectivement : de **34,22 ± 4,89** g à **29,48 ± 2,95** g en poids frais animal entier ; de **10,11 ± 1,55** g à **6,64 ± 1,42** g en poids humides de chairs (p-value <0,0001); de **1,80 ± 0,37** g à **1,07 ± 0,34** g en poids sec de chairs, de **62,4 ± 2,0** mm à **60,9 ± 3,5** mm en taille de coquille (variation non significative, p-value =0,164).

Les taux moyens de croissance journaliers (TCJ) en poids frais de l'animal entier et en taille, sur la période d'élimination (entre T'0 et T'14), sont respectivement de -0,15% et de -0,03% (décroissance non significative statistiquement) mais révèlent un ralentissement de la croissance, accentué par des chutes des indices de condition et/ou gonadique.

En effet, une décroissance tissulaire hautement significative est observée entre T'0 et T'2 (p-value $_{(ps)}$ < 0,0001), correspondant à une perte de poids de chairs (secs ou humides) de l'ordre de 30% (dont 8% associé à la gonade). Ensuite, la croissance reprend entre T'2 et T'4 (p-value $_{(ps)}$ =0,001) puis reste stable jusqu'à T'8 (p-value $_{(ps)}$ =0,790) et chute de nouveau pour les trois grandeurs allométriques de poids à T'14 (p-value $_{(ps)}$ = 0,007), parallèlement à l'indice gonadique et à l'indice de condition, tout en présentant des poids supérieurs à ceux du lot original (T0).

Une observation plus surprenante est la perte de coquille (-5%) entre T'1 et T'2 (significative avec p_{value} = 0,002), ce qui pourrait laisser penser qu'il y ait eu une différence de croissance entre les lots (en fonction de leur position dans la cage) mais ce constat reste peu probable car il n'y a pas de différence significative sur tous les autres lots.

Une autre hypothèse consisterait à envisager que les coquilles pourraient avoir été endommagées par frottement (dentelles aux extrémités très fragiles) du fait des mouvements de houle. Cette hypothèse pourrait, par ailleurs, expliquer le ralentissement de la prise de poids des chairs observé entre T'4 et T'8. L'énergie consommée serait donc utilisée pendant cette période pour recalcifier la coquille. Un grattage excessif des épibiontes au laboratoire sur ce lot pourrait être également une cause de cette variation. Toutefois en dehors de ce pic, la variation de taille moyenne sur toute la phase d'élimination n'est pas statistiquement significative et montre un ralentissement de la croissance coquillière par rapport à la phase d'accumulation.

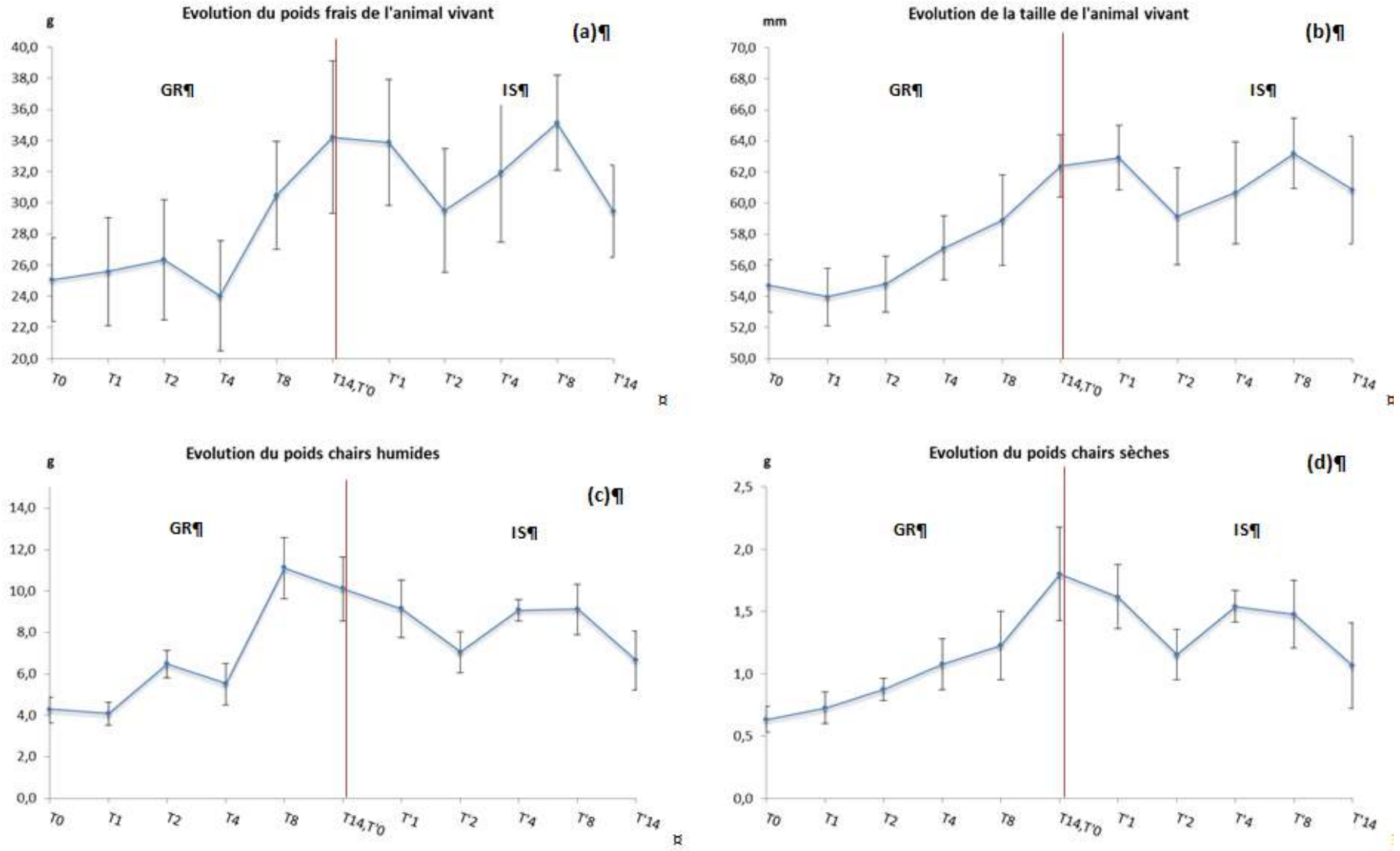


Figure 22 : Etude de la croissance moyenne (a) en poids frais animal vivant; (b) en taille de coquille; (c) en poids de chairs totales humides ; (d) en poids de chairs sèches

5.2.6 En conclusion :

Le premier enseignement est que l'organisme sélectionné a pu être transplanté sans encombre, avec une faible mortalité et en conservant des bonnes caractéristiques biométriques sur la durée de l'expérience.

L'effet de l'écosystème sur le déterminisme de la croissance des différentes populations de *Pinctada sp.* a été appréhendé par des mesures conjointes de la croissance (facteurs biotiques) et de paramètres environnementaux (facteurs abiotiques) sur les deux sites d'étude (GR et IS).

Ainsi dans notre étude, la croissance en poids et en taille observée en fonction du temps et des variables environnementales a été étroitement liée à la situation géographique et à l'expression du cycle reproductif de l'organisme.

De ce fait, les caractéristiques supposées eutrophiques du site GR ont permis une croissance tissulaire et coquillière très significative sur toute la période de contamination, non impactée par le changement saisonnier (chute de température). En revanche la transplantation sur le site IS, de type oligotrophe, a provoqué une chute soudaine du poids des chairs ; un amaigrissement tissulaire de l'organisme et un ralentissement de la croissance coquillière a été enregistré entre le début et la fin de cette période.

Ceci montre bien l'impact du milieu trophique et donc l'importance de la quantité en éléments nutritifs du milieu pour favoriser ou ralentir le développement de l'organisme.

Mais, à ce schéma de croissance, viennent se superposer les variations saisonnières liées au cycle de vie de l'organisme. En effet, chez les mollusques bivalves, les processus liés à la reproduction perturbent la croissance par une accumulation temporaire de réserves converties en gamètes puis expulsées lors de la ponte occasionnant une perte brutale de poids. Ces différentes étapes sont observables sur les deux sites ; par le stockage de réserves, dans un premier temps sur le site GR, et à l'utilisation de celles-ci dès le transfert sur le site IS, en relation avec l'interaction complexe entre la disponibilité en éléments nutritifs et la température, et en fin d'expérience l'expulsion des gamètes lors de la ponte due à l'état reproductif.

La combinaison de ces facteurs tels que la croissance, la disponibilité en nourriture, la reproduction causent ainsi des différences spatio-temporelles, ayant un impact direct sur les processus de bioaccumulation. En effet, la concentration en métaux est issue de deux composantes : la quantité métallique totale dans l'individu et le poids de cet individu. De ce fait, les changements du poids des tissus du bioindicateur peuvent affecter significativement les concentrations en métaux en « diluant » ou en « concentrant » simplement la masse totale du métal qu'ils renferment. Les facteurs allométriques vont donc agir d'une part sur les transferts de contaminants du milieu extérieur vers l'organisme et inversement (taux de filtration, d'ingestion et d'excrétion), mais aussi sur la concentration, puisque les variations de la masse se superposent à celle de la quantité de métal de l'organisme (Cassas, 2005).

6 ETUDES DES CINETIQUES D'ACCUMULATION ET DE DECONTAMINATION CHEZ LE BIVALVE PINCTADA MACULATA

Dans ce chapitre sont présentées et discutées les courbes de cinétiques d'accumulation et d'élimination, des métaux traces dans l'environnement marin (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn), dont la distribution de chacun, pendant la durée de l'expérimentation, est présentée par les graphiques « boîtes à moustaches de Tukey » en Annexe 4-B. Cette synthèse permettra de discuter la pertinence de l'espèce *P. maculata* comme potentiel bioindicateur vis-à-vis des contaminants métalliques.

6.1 CONTROLE QUALITE DES ANALYSES DES METAUX BIOACCUMULES PAR ICP-OES

Les données relatives au contrôle qualité de la méthode de minéralisation des tissus biologiques et des analyses chimiques par ICP-OES sont présentées dans le Tableau 4.

La justesse a été évaluée en comparant les résultats des échantillons mesurés et les valeurs certifiées de deux matériaux de référence DORM 3 et TORT 2 (Environnement Canada) traités comme des échantillons. Les concentrations moyennes mesurées sont globalement comprises dans l'intervalle de confiance certifié correspondant, avec des écarts relatifs majoritairement inférieurs à 10%.

La fidélité de la méthode est évaluée en étudiant la variabilité des concentrations de CRM mesurées en réplicat (n=5), elle est exprimée par le coefficient de variation (CV%). Globalement, les résultats montrent une bonne précision (CV% inférieur ou autour de 10%, excepté pour Zn, Pb et Cr). Les analyses de métaux réalisées dans les tissus sont considérées justes et fidèles.

Tableau 4: Justesse des analyses des métaux dissous et limites de quantification

CRM	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
DORM-3 (n=5)										
Valeurs mesurées*	7,66±0,31	0,30±0,02	0,21±0,01	1,60±0,09	15,0 ±0,6	330±30	2,87±0,07	1,22±0,16	0,30±0,07	47,7±13,7
Valeurs certifiées*	6,88±0,30	0,29±0,02	-	1,89±0,17	15,5±0,6	347±20	-	1,28±0,24	0,40±0,05	51,3±3,1
Erreur relative (%)	**11,3**	**3,4**	**-**	**-15,3**	**-3,2**	**-4,9**	**-**	**-4,7**	**-25,0**	**-7,0**
CV%	**4,0**	**6,7**	**4,8**	**5,6**	**4,0**	**9,1**	**2,4**	**13,1**	**23,3**	**28,7**
TORT 2 (n=5)										
Valeurs mesurées*	25,3±0,8	28,3±1,6	0,49±0,05	0,81±0,20	104±4	106±8	12,6±0,4	2,26±0,12	0,32±0,06	192±20
Valeurs certifiées**	21.6±1,8	26.7±0.6	0.51±0.09	0.77±0.15	106±10	105±13	13.6±1.2	2.50±0.19	0.35±0.13	180±6
Erreur relative (%)	**17,1**	**6,0**	**-3,9**	**5,2**	**-1,9**	**1,0**	**-7,3**	**-9,6**	**-8,6**	**6,7**
CV%	**3,2**	**5,6**	**10,2**	**24,7**	**3,8**	**7,5**	**-3,2**	**5,3**	**18,8**	**10,4**
LQ (µg/g poids sec)	**1,0**	**0,2**	**0,2**	**0,2**	**0,4**	**4,0**	**0,1**	**0,2**	nd	**10**

***moyenne ± écart type (n=5) (en µg/g poids sec ; ** moyenne ± intervalle de confiance (en µg/g poids sec)

6.2 DISCUSSION SUR LES CINETIQUES D'ACCUMULATION /ELIMINATION

6.2.1 Généralités sur les mécanismes de capture et d'élimination des métaux

Dans les milieux marins, les métaux sont présents sous différentes formes chimiques. Les éléments et composés chimiques inorganiques (carbonates, chlorures, hydroxydes, sulfures, oxydes, silicates, etc.) et organiques présents dans ces milieux constituent des ligands capables de complexer les ions métalliques. L'interaction entre les organismes vivants et le métal dépend, comme il a déjà été évoqué, entre autres de la forme sous laquelle ce dernier se trouve dans le milieu (fonction des facteurs abiotiques, paramètres physico-chimiques) et des capacités de l'espèce même à fixer le métal (fonction des facteurs biotiques) que l'on appelle la complexation avec **le ligand biotique** (Inéris, 2004).

Ainsi, les organismes vivants évoluent en présence des éléments métalliques. Certains métaux ont un caractère essentiel (fer, cuivre, zinc) aux processus biologiques (oligo-éléments). Les éléments métalliques ont la propriété de se fixer sur des protéines et ainsi modifier la structure moléculaire et le mode d'action de ces dernières. Les organismes sont capables, dans une certaine mesure, d'utiliser et de réguler les concentrations en métaux qui leur sont essentiels, lorsque cette dernière ne peut plus avoir lieu les effets toxiques apparaissent (Inéris, 2004).

Les métaux mesurés dans l'eau sont fréquemment qualifiés suivant les fractions dites dissoutes ou particulaires (Figure 23) et les concentrations sont variables selon les mers. Ces variations peuvent s'expliquer par les différences sur le temps de résidence des eaux et par les différences dans la production primaire. Par ailleurs, aujourd'hui, le degré d'industrialisation des pays avoisinants est une source majeure de métaux dans les milieux aquatiques.

Les concentrations dans les sédiments et dans les matières en suspension dépendent de la physico-chimie et de la granulométrie des particules solides. L'eau marine du large (par opposition aux zones côtières et estuariennes) est généralement peu chargée en matières en suspension (en surface il s'agit surtout de phytoplancton). Lors de bloom algaux, l'adsorption des polluants sur le phytoplancton peut-être importante et influencer en particulier la distribution des métaux (Inéris, 2004).

Les bivalves piègent les métaux via deux sources d'accumulation principales qui interagissent : l'eau de mer qui contient des éléments minéraux dissous et particulaires (voie directe), et la nourriture qui renferme des éléments complexés avec la matière organique (voie trophique).

L'importance de chaque source dans la bioaccumulation totale dépend de la concentration du métal dans chacune des voies et des aptitudes biologiques de l'organisme (ex. taux d'ingestion, taux de filtration, taux d'excrétion, fonction des barrières biologiques). La prise en compte de la concentration métallique dans chaque compartiment semble nécessaire à l'interprétation des phénomènes de bioaccumulation.

Note : La quantification des fractions particulaires des métaux n'a pas été prise en charge dans cette étude. Par ailleurs, un problème matériel (dysfonctionnement du voltamètre) n'a pas permis également de déterminer les concentrations en As, Cd et Cr(VI) dans la colonne d'eau.

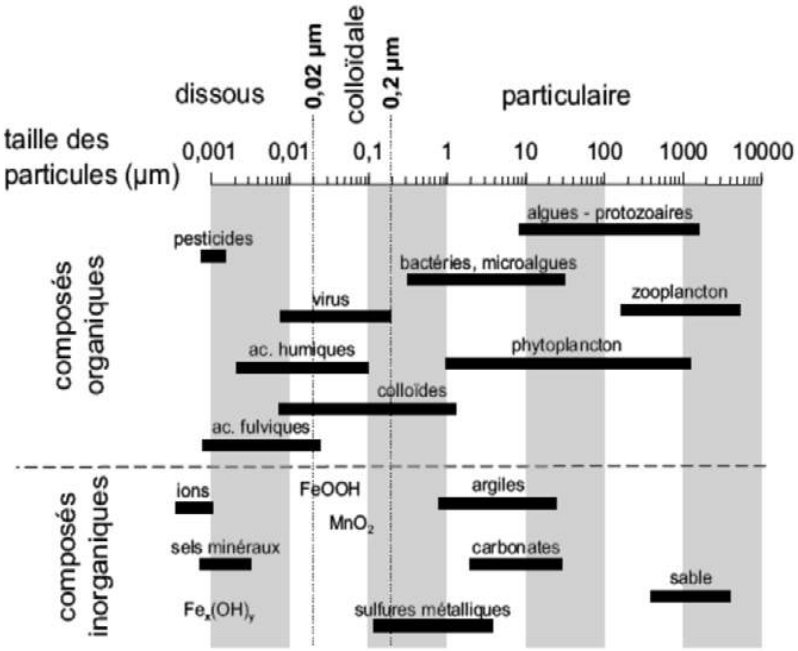


Figure 23 : Distribution en taille des différentes particules et colloïdes rencontrés dans le milieu aquatique (Strady, 2010).

Le métal sous forme d'ion libre (en particulier sous forme divalente) ou de complexes peu stables (facilement échangeable) sont souvent considérés comme les formes les plus disponibles et donc les plus toxiques, selon la théorie du modèle de l'ion libre (Campbell, 1995). De manière à s'accumuler et/ou provoquer un effet, le métal doit, avant tout, interagir avec une membrane biologique ; la nature hydrophile de ces espèces métalliques libres contraste du caractère lipophile de la barrière biologique que doivent franchir les métaux:

La prise en charge des métaux dissous par la membrane épithéliale des branchies (voie directe de contamination) constitue l'interface clé pour les mécanismes de transport transmembranaire et peut s'effectuer selon trois mécanismes généraux (Strady, 2010; Cassas, 2005):

- le transport facilité du cation par des transporteurs transmembranaires protéiques ou des canaux transmembranaires. Ce transport est considéré comme prédominant ;
- le transport facilité d'un complexe métallique anionique ;
- le transport passif par simple diffusion d'un complexe métallique lipophile ou à polarité réduite.

La prise en charge des métaux associés aux particules (voie trophique de contamination) nécessite plusieurs étapes (Strady, 2010; Cassas, 2005):

- l'ingestion de la particule ;
- la solubilisation du métal dans le tractus intestinal de l'organisme qui peut être facilitée par les nouvelles conditions du milieu, présentant un pH et des conditions d'oxydo-réduction très différentes ;
- le franchissement de la membrane digestive, selon les mêmes processus que les membranes épithéliales des branchies.

Toutes ces voies sont possibles pour un même métal et leur importance relative est fonction de la forme chimique sous laquelle le métal est dans le milieu. C'est la coexistence de ces mécanismes et la dynamique de la spéciation qui rend si complexe la notion de biodisponibilité.

Parallèlement aux étapes de pénétration et de répartition des contaminants au sein de l'organisme, de nombreux mécanismes physiologiques et biochimiques contribuent à les éliminer.

Tous les organismes aquatiques piègent des métaux en quantités importantes mais pour beaucoup d'espèces, l'excrétion des métaux accumulés n'est pas négligeable. Les quatre processus principaux sont: la défécation, la perte *via* la surface perméable, la désorption passive et les granules d'expulsion (Cassas, 2005). L'organe

d'excrétion des métaux est le rein. Les métaux stockés dans les granules peuvent être perdus à travers le tractus alimentaire sous forme de fèces. L'égestion par les fèces est le processus dominant pour la décontamination métallique. A cette voie principale *via* le rein s'ajoute la voie trans-tégumentaire, par synthèse du byssus ou de la coquille ou encore par les gamètes lors de la ponte.

Après la capture et l'excrétion des métaux, le troisième facteur déterminant l'accumulation des éléments traces est la séquestration des métaux absorbés dans les tissus. Plusieurs mécanismes existent incluant les piégeages des métaux et la séquestration d'éléments dans des granules ou dépôts insolubles. Après passage transmembranaire, les métaux se retrouvent dans l'hémolymphe des bivalves associés aux protéines circulantes et aux hématocytes. Après avoir franchi les structures biologiques, les contaminants, sous forme libre ou complexée, accèdent aux compartiments internes de l'organisme. Les processus d'accumulation dans les tissus sont extrêmement complexes. De nombreux facteurs vont intervenir tels que la stabilité des liaisons du produit chimique considéré avec les constituants sanguins, la vascularisation des organes, la structure et les propriétés des nombreuses barrières cellulaires (parois capillaires, membranes plasmiques, etc.), etc. Les mollusques accumulent principalement dans deux organes: l'hépatopancréas (réserve de glycogène) et le rein. Ces deux organes sont des sites d'accumulation de phosphates de calcium, et de magnésium ou de protéines de la famille **des métalloprotéines** pour lesquelles les éléments métalliques ont beaucoup d'affinité (Cassas, 2005 ; Strady 2010). Ces dernières jouent un rôle majeur de séquestration et de détoxication des métaux.

Le mollusque bivalve est utilisé comme un indicateur quantitatif de la contamination métallique. Sa forte capacité à interagir avec son écosystème et à bioaccumuler les métaux via la filtration de la colonne d'eau à des fins nutritionnelles et respiratoires en fait un excellent modèle biologique pour étudier la contamination métallique d'un environnement.

D'un point de vue anatomique (Figure 24), seuls les branchies et le manteau sont en contact avec le milieu environnant. Les branchies lamelleuses assurent une fonction nutritionnelle et respiratoire en pompant l'eau dans le milieu avec une intensité qui peut être fonction de la charge des particules en suspension, du temps d'immersion, de l'âge et de la période de ponte. Les cils vibratils des branchies vont ensuite amener les particules vers la bouche où elles sont ingérées. Avant cela, une partie du matériel particulaire est triée par les palpes labiaux et rejetée sous forme de pseudofecès dans un mucus, alors que la fraction organique du matériel est ingérée. La quantité ingérée dépend alors de l'efficacité de sélection. Le matériel ingéré passe dans l'oesophage et est ensuite digéré au niveau du stylet cristallin (condensé d'enzymes digestives) qui constitue la glande digestive. La partie non assimilée du matériel est alors rejetée sous forme de fecès. (Strady, 2010).

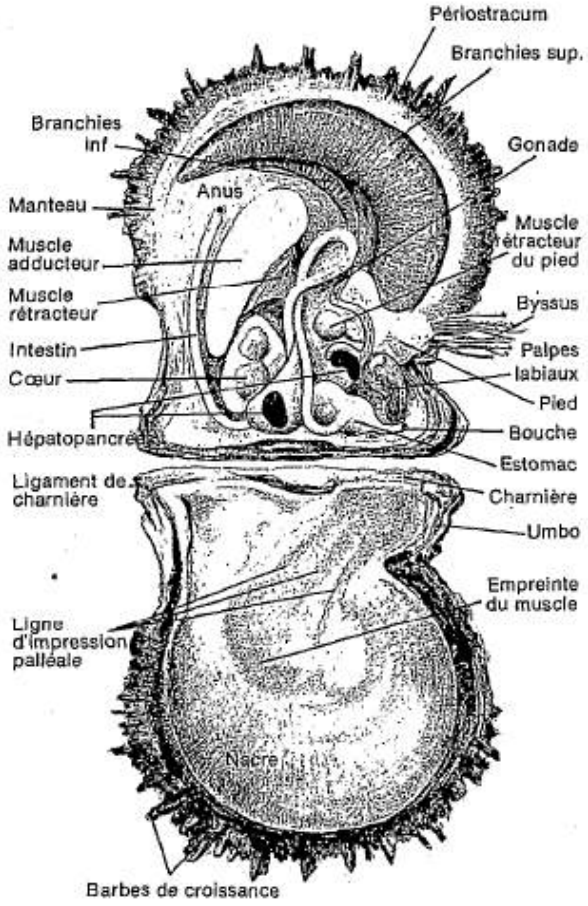


Figure 24 : Anatomie de l'huître perlière P. maculata (encyclopédie de la Polynésie http://horizon.documentation.ird.fr)

6.2.2 Généralisation des mécanismes de bioaccumulation

Pour résumer, la bioaccumulation est le processus par lequel un organisme vivant absorbe une substance à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il l'excrète ou la métabolise, dont l'approche scientifique se heurte à l'extrême complexité des mécanismes mis en jeu due à la diversité des caractéristiques de la contamination, des facteurs abiotiques et biotiques et de leurs interactions. Ainsi la bioaccumulation *via* plusieurs cheminements indépendants peut être décrite avec le modèle mathématique suivant :

$$\textbf{Équation 5 :}\ \frac{dCm}{dt} = \left[(\alpha_w\, FR.\, C_w) + \left(EA.\, IR.\, C_p\right)\right] - \left[(k_e + g) C_m\right]$$

Avec C_m : concentration en contaminant dans l'organisma (µg/g) ; Cw : concentration en contaminant dans l'eau (µg/mL) ; Cp : concentration en contaminant dans la nourriture (µg/g) ; α_w : efficacité d'assimilation *via* l'eau (s.u) ; FR : taux de filtration (h^{-1}) ; EA : efficacité d'assimilation *via* la nourriture ; IR : taux d'ingestion (h^{-1}) ; Ke : taux d'élimination (h^{-1}) ; g taux de croissance de l'organisme (h^{-1}).

Il est clair, que l'étude des cinétiques d'accumulation / élimination se base avant tout sur l'importance des niveaux de contamination des milieux sélectionnés pour l'étude. L'accumulation des éléments traces dans les organismes aquatiques résulte de la balance nette des processus de capture et d'excrétion. D'un point de vue théorique, il est donc possible de prévoir l'allure des cinétiques en fonction de la contamination des milieux en les schématisant de la manière suivante (Figure 25) :

D'un site peu contaminé à un site contaminé (situation 1): La première étape correspond à une entrée rapide des contaminants. Plus le milieu est contaminé, plus ce processus sera important. La concentration dans la chair

augmente de façon linéaire, l'organisme absorbe les métaux à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il les excrète. Peu à peu l'organisme se retrouve en « pseudo-équilibre chimique » avec son milieu. Cet état atteint, le flux d'entrée égale le flux de sortie (palier). Dans cette configuration l'allure de la cinétique est asymptotique.

Transplantation dans un milieu à contamination égale (situation 2 et 3): L'organisme se trouve déjà dans un état de « pseudo-équilibre chimique » pour lequel les entrées sont plus ou moins compensées par les sorties.

D'un site contaminé à un milieu peu contaminé (situation 4) : L'organisme se retrouve en surcharge métallique. Le flux de contaminants va de l'organisme vers le milieu, les entrées sont inférieures aux sorties.

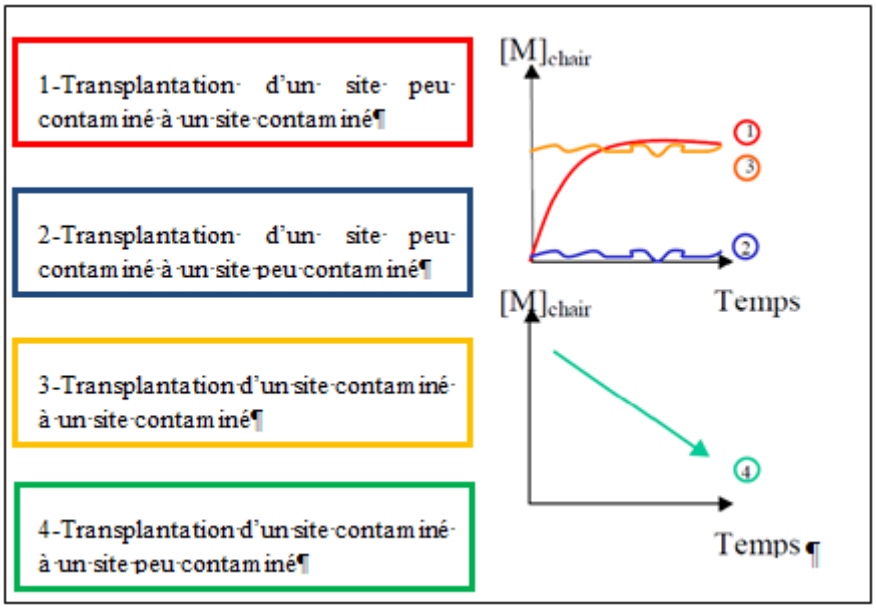


Figure 25 : Récapitulatif de l'effet des différentes transplantations possibles sur la concentration en métal [M] chez les bivalves (Cassas, 2005)

La structure électronique des métaux de transition leur confère des états d'oxydation variables permettant un enrichissement des liaisons chimiques. Ils possèdent une forte affinité pour les sites de complexation sur les macromolécules organiques (groupes azotés et soufrés). Ils sont aussi fortement complexés aux surfaces inorganiques via les groupes hydroxylés. Ils peuvent précipiter sous forme de carbonates et de sulfures, et coprécipiter sur des oxydes (en fonction du pH). Dans les milieux aquatiques, ils forment aussi des liaisons passives sur la biomasse non-vivante (biosorption), ce phénomène décrit l'enlèvement des métaux en solution, et s'oppose aux phénomènes de bioaccumulation (ou bioconcentration) qui décrivent les processus actifs d'absorption par les organismes vivants (champignons, bactéries, levures, phytoplancton, etc). (Cossa, 2007).

Ces réactions complexes avec les métaux conditionnent, comme nous l'avons déjà évoqué à plusieurs reprises, la spéciation de ceux-ci et donc leur biodisponibilité vis-à-vis du biote.

6.2.3 Discussion sur la bioaccumulation des métaux dans *P. maculata*

Les concentrations moyennes en métaux dans les tissus de Pinctada sp. sont rassemblées pour chaque lot en Annexe 4-A.

Les niveaux de concentrations moyens mesurés chez les Compartiments physiques (abiotiques): étudiés sur les deux sites sont les suivants :

Phase de contamination :

Pour As 53,8 ± 3,2 µg/g ps, pour le Cd 5,35 ± 1,71 µg/g ps, pour le Co < 0,20 µg/g ps, pour le Cr 2,12 ± 0,21 µg/g ps, pour le Cu 5,02 ± 0,89 µg/g ps, pour le Fe 168 ± 24 µg/g ps, pour le Mn 13,7 ± 6,8 µg/g ps, pour le Ni 2,65 ± 0,77 µg/g ps, pour le Pb 1,58 ± 0,37 µg/g ps, et pour le Zn 744 ± 118 µg/g ps.

Phase d'élimination :

Pour As 52,9 ± 5,5 µg/g ps, pour le Cd 5,06 ± 1,03 µg/g ps, pour le Co < 0,20 µg/g ps, pour le Cr 2,07 ± 0,27 µg/g ps, pour le Cu 4,76 ± 0,66 µg/g ps, pour le Fe 134 ± 18 µg/g ps, pour le Mn 20,8 ± 5,8 µg/g ps, pour le Ni 2,44 ± 0,96 µg/g ps, pour le Pb 2,40± 0,17 µg/g ps, et pour le Zn 982 ± 148 µg/g ps.

La comparaison des niveaux de concentrations des métaux analysés indique que ceux-ci varient très fortement d'un élément à l'autre, selon l'ordre suivant :

Zn > Fe> As > Mn > Cd, Cu > Ni, Cr, Pb > Co.

Ce classement et les niveaux de concentrations mesurés dans les tissus de pinctada correspondent exactement à ceux rencontrés pour l'espèce validée en Nouvelle-Calédonie *I. isognomon* sur les sites équivalents (Bréau, 2003 ; Bréau 2011).

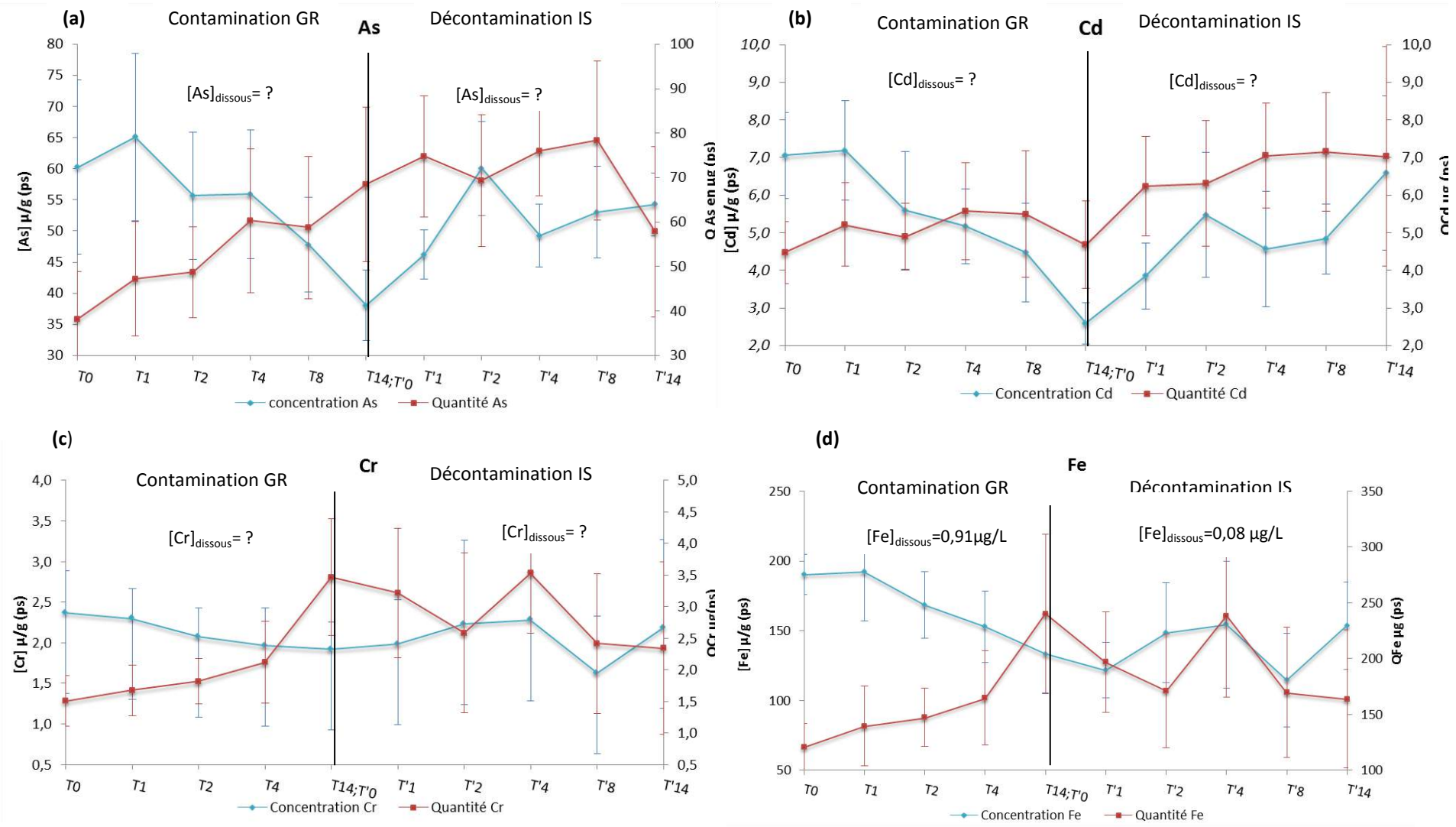
En revanche, ce classement diffère de celui des métaux dissous régulièrement mesurés sur la période de transplantation dans la colonne d'eau :

GR : Ni > Zn> Fe > Mn > Cu > Co ; **IS** : Ni > Mn > Fe > Cu> Co > Zn (pas de données pour As, Cd, Cr et Pb).

L'analyse des fractions particulaires des métaux pourrait éventuellement fournir une explication à ces différences. Toutefois, cette divergence dans les niveaux de concentrations mesurées dans les deux matrices est aussi la conséquence de la spéciation et donc de la biodisponibilité de chaque métal.

Remarque : *Suite à la perte du dispositif de transplantation à T+7 semaines, le lot T8 et la cage contenant les lots pour l'élimination ont été retrouvés dans les sédiments à T+8 semaines. Ainsi, la mesure des concentrations de certains métaux dans les chairs, notamment ceux d'origine terrigène, a montré qu'une contamination des tissus sur ce lot, s'était probablement produite. De ce fait les courbes correspondantes à la cinétique d'accumulation (Figure 26) ont été établies sans le point de mesure du lot T8 pour le Cr, Fe et Ni.*

De surcroît ce lot T8, avant dissection, a été mal conservé suite à un défaut de régulation de la température de l'enceinte thermostatée.


(a)
Contamination GR
As
Décontamination IS
[As]dissous= ?
[As]dissous= ?
[As] µ/g (ps)
Q As en µg (ps)
T0 T1 T2 T4 T8 T14;T'0 T'1 T'2 T'4 T'8 T'14
concentration As
Quantité As
(b)
Contamination GR
Cd
Décontamination IS
[Cd]dissous= ?
[Cd]dissous= ?
[Cd] µ/g (ps)
Concentration Cd
Quantité Cd
(c)
Contamination GR
Cr
Décontamination IS
[Cr]dissous= ?
[Cr]dissous= ?
[Cr] µ/g (ps)
Concentration Cr
Quantité Cr
(d)
Fe
Contamination GR
Décontamination IS
[Fe]dissous=0,91µg/L
[Fe]dissous=0,08 µg/L
[Fe] µ/g (ps)
QFe µg (ps)
Concentration Fe
Quantité Fe

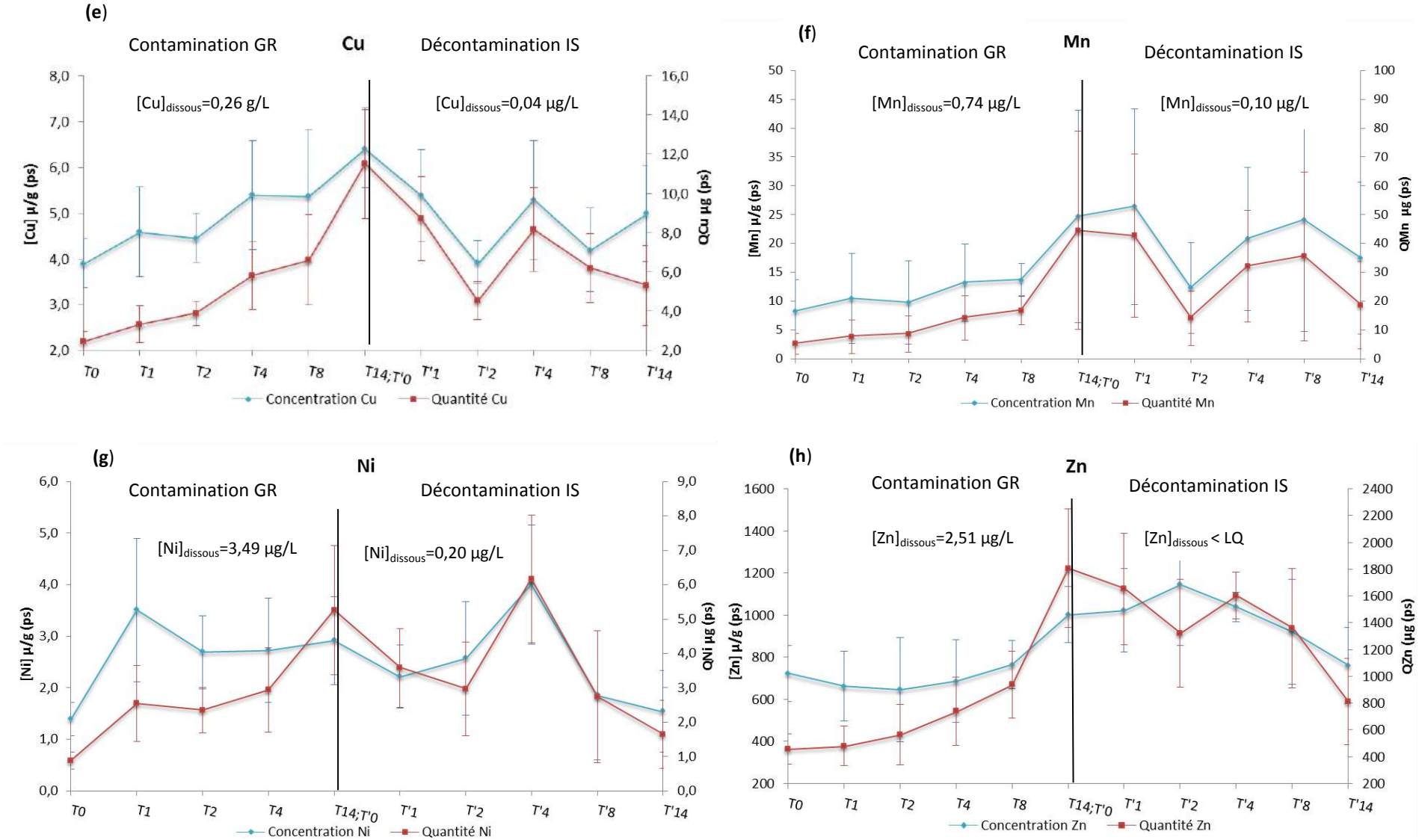


Figure 26 : Cinétiques d'accumulation et d'élimination sur la période de transplantation

6.2.3.1 Cas de l'arsenic

1. GENERALITES

L'As est présent dans les roches sédimentaires, celles-ci renfermant plus de 99 % de l'arsenic présent dans la croute terrestre sous forme de minerais. Il est un élément important dans le milieu marin par son niveau de présence 1000 fois plus élevé que le mercure.

L'érosion des roches, le lessivage des sols, les réactions d'oxydo-réduction et les précipitations entrainent une redistribution de l'As vers les compartiments aquatiques et atmosphériques.

L'activité humaine contribue également, notamment par l'injection de forts tonnages de As dans l'atmosphère (28 000 tonnes /an) qui provient des fumées émanant des industries de production d'As_2O_3 (anhydride arsénieux) et de la combustion de produits fossiles (charbons, pétroles, huiles, minerais de cuivre, plomb, zinc) et de l'agriculture. Toutefois, des sources naturelles d'émission d'arsenic existent telles que l'activité volcanique (17 150 tonnes /an) et l'activité biologique des végétaux et des bactéries (26 200 tonnes /an).

En ce qui concerne les organismes marins, ils contiennent des teneurs en As variables, mais souvent élevées lorsqu'on les compare à d'autres éléments ou polluants organiques. Chez les **mollusques bivalves** (moules, huîtres, coquilles Saint-Jacques,) des teneurs moyennes comprises entre 10 et 30 µg/g sont le plus fréquemment rencontrées, indépendamment des zones géographiques ou des espèces considérées**.**

La toxicité de l'As dépend surtout de la forme chimique sous laquelle celui-ci se présente. En effet, seules les formes inorganiques de l'As sont toxiques ; ces formes sont peu abondantes dans les algues, mollusques, crustacés et poissons qui entrent dans l'alimentation humaine. L'arsénobétaïne qui constitue près de 99% de l'arsenic présent chez les poissons n'est pas toxique. Il en est de même pour les arsénosucres qui entrent dans la composition des algues et des mollusques (Michel, 1993).

A titre indicatif la concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC) pour le compartiment eau de mer est fixée à 0,44 µg/L *www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2713*

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La courbe d'évolution temporelle de la concentration en As dans les chairs de *Pinctada sp* (Figure 26-a) montre une diminution statistiquement très différente (p_{value}= 0,0004) entre la concentration moyenne à T_0 de **60.2 ± 14,0** µg/g ps (avant transplantation) et la concentration à T14 de **38.0 ± 5,6** µg/g ps (fin de la phase d'accumulation). Sur le site IS, entre T'0 et T'2, un accroissement significatif de la concentration (p_{value}<0,0001) de **38,0 ± 5,6** µg/g ps à **60,1 ± 7,5** µg/g ps est observé. Ensuite, la concentration diminue et se stabilise jusqu'à la fin de l'étude autour d'une concentration moyenne de **52,2 ± 5,8** µg/g ps (p-value $_{T'4\text{-}T'14}$ = 0,232). L'écart entre la valeur initiale (T0) avant transplantation et la valeur (T'14) à la fin de l'élimination est statistiquement négligeable (p_{value} = 0,713).

L'évolution des courbes expérimentales d'accumulation/élimination telles que décrites ne répondent pas aux attendus en matière de transfert des métaux vers les organismes récepteurs (Figure 25). En effet, l'exposition des bivalves aux conditions de milieu d'un site contaminé (GR) devrait montrer une augmentation progressive des niveaux de concentration dans les chairs selon les mécanismes bien identifiés : a contrario, les concentrations mesurées entre T0 et T14 sont caractérisées par une diminution constante dans le temps. De la même manière, pour la phase d'élimination, une baisse des concentrations est logiquement attendue alors que sur le site IS, il est mis en évidence expérimentalement une tendance inverse : accroissement des concentrations dans un premier temps, puis stabilisation, bien que peu marquée.

Dans ce contexte et en l'absence de mesures effectuées dans la colonne d'eau (dysfonctionnement technique), il est possible d'envisager soit un faible niveau de contamination (ou disponibilité) de As dans le milieu, soit une interaction avec un mécanisme tiers, voire une combinaison des deux. En effet, u**ne corrélation inverse peut s'observer de façon générale entre la concentration en contaminants et le poids de chair, par effet dilution/concentration comme le montre** Cassas (2005)**.** Ainsi dans la mesure où l'organisme n'est pas soumis

au forçage de la contamination, une hypothèse consiste à se tourner vers un forçage de type physiologique qui devient prépondérant par rapport à celui de l'accumulation.

Dans le cas de As, cette corrélation est vérifiée (r^2=0,72) entre l'inverse de la concentration en As dans les tissus et l'évolution du poids des chairs (ps) (Figure 27). La cinétique d'accumulation décroissante est donc la traduction d'un phénomène de « dilution » dans les chairs en corrélation avec la croissance notable observée sur cette même période (facteur 2,9 environ). De la même manière, la cinétique croissante observée durant la phase d'élimination entre T'0 et T'14 est la traduction d'un phénomène de « concentration » dans les tissus dû à la perte de poids significative, comme il a été mesuré après la transplantation sur le site IS. Ce changement de site a induit un ralentissement de la croissance sur l'ensemble de la période (Figure 22).

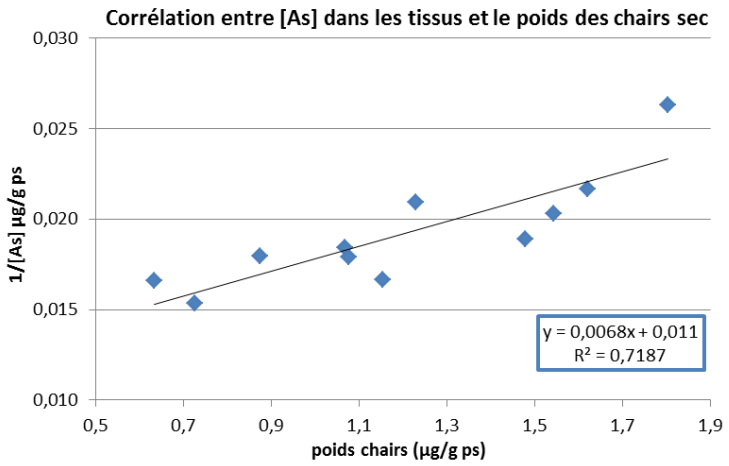


Figure 27 : Corrélation de la teneur en arsenic bioaccumulée avec l'évolution du poids des chairs (ps)

Par ailleurs, cette hypothèse semble étayée par l'augmentation linéaire de masse de As total dans les chairs en fonction du poids de chairs (Figure 26). En effet, une augmentation nette est établie, entre T0 (38,2 ± 10,7 µg ps) et T14 (68,6 ± 17,4 µg ps) et entre T'0 (68,6 ± 24,3 µg ps) et T'8 (78,4 ± 25,2 µg ps). A T'14, une perte de quantité totale de As est observée liée probablement au phénomène de ponte précédemment décrit qui entrainerait avec l'expulsion des œufs une fraction du métal concentré.

Bien que lente, une masse croissante en As dans les chairs est donc perceptible durant la phase de contamination en GR avec une augmentation entre T0 et T14 de 80%, au changement de site, la masse de As semblant atteindre un état de « pseudo-équilibre » autour de 71 ± 8 µg.

Ce phénomène d'accroissement lent de la masse totale de As dans les tissus montre que quelle que soit la prise de poids de l'organisme, une faible quantité de As continue d'être incorporée dans le temps. De ce fait, il est possible de supposer que les bivalves récoltés à la surface de sable gris (T0) seraient à priori exposés à une eau d'interface moins riche en As que la colonne d'eau de la station GR. En l'absence de valeurs analytiques, cette hypothèse peut être étendue aux eaux de la station IS où un équilibre chimique avec le milieu semble lentement se dessiner. Il est à noter que les concentrations en As sont relativement constantes dans la colonne d'eau et ce quel que soit le site. Les données acquises, dans plusieurs biotopes (vase, sable gris, sable blanc…), dans le cadre de suivis environnementaux réalisés depuis plusieurs années dans le lagon de Nouvelle-Calédonie, montrent des valeurs relativement homogènes autour de 1,2 µg/L.

Selon Michel (1993), il est difficile de rattacher les plus fortes teneurs bioaccumulées à d'éventuelles sources de pollution ; la teneur en As dans le milieu a moins d'importance, en matière de bioaccumulation, que la nature organique ou inorganique de l'arsenic présent. Il faut d'abord considérer que les formes d'As accumulées majoritairement par les organismes marins ne sont pas celles qui prédominent en solution dans l'eau de mer ou dans leur alimentation. Il a été constaté que l'accumulation de l'arseniate dissous par *Mytilus galloprovincialis* était un processus extrêmement lent et qui conduisait à des concentrations inférieures d'un

ou deux ordres de grandeur à celles rencontrées *in situ.* L'As inorganique dissous semble ne pas être directement bioaccumulable (processus très lent) avant d'avoir été transformé en espèce organique par le phytoplancton. Sanders *et al.*(1989) ont montré expérimentalement que *Crassostrea virginica* n'accumule pas l'arsenic inorganique dissous, mais incorpore une fraction de l'arsenic organique contenu dans le phytoplancton. Et le phytoplancton métaboliserait l'As d'autant plus facilement que l'on se trouve en milieu oligotrophe avec un déficit en phosphates (Michel, 1993). Partant d'une eau de mer contenant 0.5 à 1,0 µg/L d'arsenic total, le phytoplancton accumule 5 à 12 µg/L et les huîtres alimentées par cette nourriture présentent, après 28 jours, une contamination de 5,24 à 6,97µg/L. Ceci ne peut en aucun cas expliquer les teneurs parfois cinq fois plus élevées que l'on constate fréquemment dans les huîtres *in situ.* Dans le cas des mollusques, les formes organiques de l'arsenic participent probablement à cette contamination. Il faut donc s'attendre à des variations saisonnières importantes en fonction des rythmes biologiques ou des variations du régime alimentaire.

Les cinétiques d'accumulation/élimination d'As sont une bonne illustration de l'influence des facteurs allométriques (poids) sur les concentrations en métaux. En effet les concentrations dans les tissus ont montré une variabilité bien plus importante que les quantités. Ce phénomène est la traduction d'une croissance relativement grande à la station GR par rapport au taux et la vitesse d'accumulation, ce dernier est ainsi masqué par l'augmentation importante du poids (+186% ps). A la station IS, l'organisme semble atteindre progressivement l'équilibre avec les concentrations en As dissous, et par conséquent le forçage physiologique prime en concentrant l'As dans les chairs.

Dans l'hypothèse où la concentration en As dans la colonne d'eau soit effectivement faible et peu différente sur les deux sites étudiés, *pinctada sp* pourrait être un indicateur potentiel de l'As.

Il s'agira de vérifier cette hypothèse en complétant par des analyses de As dans les milieux respectifs de récoltes et de transplantations.

6.2.3.2 Cas du cadmium

1. GENERALITES

Peu répandu dans la croûte terrestre, mais largement répandu dans l'environnement, le Cd est obtenu comme sous-produit de raffinage à partir des minerais de zinc, de plomb et de cuivre, il est essentiellement présent sous forme d'oxyde, de chlorure et de sulfure. Environ 25000T/an sont injectées dans le monde, dont plus de la moitié serait libérée dans les rivières à cause de l'érosion des roches, et dans l'atmosphère lors de feux de forêt et d'émission volcanique.

La contamination en Cd est majoritairement de nature anthropique (accumulateurs, combustions des produits pétroliers, incinération des ordures, engrais phosphatés etc.).

Le Cd présente une forte toxicité pour la santé humaine, cet élément est classé comme substance prioritaire par la Directive Cadre sur l'Eau dont le seuil pour la consommation des mollusques est fixé à **5 µg/g ps** (CE 466/2001 et CE 221/2002). *http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/586*

En milieu marin il ne présente pas de toxicité aigüe mais provoque des effets sur le développement larvaire de certains organismes ; il est facilement bioaccumulable chez les moules, les huîtres et les poissons mais dénué d'utilité biologique (les teneurs dans les poissons sont 100 fois moindres que pour les mollusques, ce qui met en évidence que le cadmium n'est pas bioamplifié dans la chaîne alimentaire et diminue avec l'augmentation du niveau trophique). (Cossa et Lassus*,* 1989*)*

Des études, par marquage radioactif, ont mis en évidence la prépondérance de la voie dissoute par rapport à la voie particulaire et montre que seulement 1% de la quantité de Cd dans la chair de moules a pour origine la voie particulaire (Cassas, 2005). L'ion libre Cd^{2+} est la forme la plus disponible pour les mollusques (eau douce et salée) (voie directe de contamination par la membrane épithéliale des branchies). En revanche, le Cd fixé sur les ligands organiques ou inorganiques (e.g. Cl^-) peut former des complexes liposolubles et neutres susceptibles de traverser les barrières biologiques hydrophobes par simple diffusion et ce transport jouerait un rôle non négligeable chez les espèces marines. Les bivalves accumulent le cadmium principalement dans

l'hépatopancreas et dans le rein sous forme de dépôts dans les lysosomes. La voie majeure d'excrétion se fait *via* le rein (Cossa et Lassus, 1989).

Le Cd existe sous forme dissoute, colloïdale et particulaire dans les eaux naturelles. La spéciation du Cd varie beaucoup en fonction du pH et de la teneur en chlorures mais aussi de la salinité, le potentiel d'oxydo-réduction, la force ionique ainsi que des particules inorganiques en suspension, les ligands organiques etc...(Strady, 2010)

Il est rarement trouvé à l'état métallique Cd (0) (insoluble dans l'eau) dans l'environnement mais dans son état d'oxydation unique +II.

- Le Cd dans l'eau de mer se trouve essentiellement sous forme dissoute ; espèces libres (Cd^{2+}) et complexées avec des composés (ligands ou complexant) minéraux ou organiques. Ainsi, à pH=8, la quasi-totalité du Cd est présent sous forme Cd^{2+}. Plus la salinité augmente, plus la concentration en Cd^{2+} diminue. Pour des pH supérieurs à 8, le Cd précipite avec les carbonates. Sous l'action de la salinité, le Cd forme des complexes très stables avec les chlorures: les chloro-complexes ($CdCl_2$, $CdCl^+$, $CdCl_3^-$ et $CdCl_4$) ;
- Les formes colloïdales (de 450 à 1 nm) lorsqu'il se fixe à des oxydes de fer, de manganèse, des hydroxydes, des carbonates, des argiles ou de la matière organique colloïdale (acides humiques) ;
- Les formes particulaires (> 0,45 µm) se font par intégration du cadmium dans la structure cristalline de minéraux (bruit de fond géochimique), par liaison à une fraction d'origine organique (restes d'organismes, pelotes fécales), par précipitation avec différentes fractions minérales (carbonates, phosphates, oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse, sulfures) et par adsorption sur des phases de différentes natures (argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse). (Cossa et Lassus, 1989 ;Cossa et Boutier, 1989)

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La courbe d'évolution temporelle de la concentration en Cd dans les chairs (Figure 26-b) révèle de grandes similarités avec celle de As et ce pour les deux phases d'étude accumulation/élimination.

Une diminution significative à T14 ($p\text{-}_{value}$< 0,0001) est visible au cours de la cinétique d'accumulation avec des concentrations moyennes évoluant entre T0 et T 14 de **7,05 ± 1,15** µg/g ps (teneur supérieure au seuil CE) à **2,60 ± 0,55** µg/g ps, respectivement. A partir de T'0, le même phénomène d'augmentation de la concentration est observable sur la phase de décontamination (T'2) ; les concentrations moyennes passant de **2,60 ± 0,55** à **5,47 ± 1,66** µg/g ps ($p\text{-}_{value}$=0,001) pour ensuite se stabiliser et fluctuer autour d'une concentration moyenne de **5,35 ± 1,71** µg/g ps (p-value $_{T'2\text{-}T'14}$=0,126). La concentration finale T'14 (**6,59 ± 2,05** µg/g ps**)** n'est pas significativement différente de la concentration initiale T0 avant transplantation (p_{value} = 0,596).

*<u>Remarque :</u> La concentration de référence de **7,05 ± 1,15** µg/g ps, supérieure au seuil de consommation (**5 µg/g p.s**), est assez surprenante et reste à confirmer par des analyses complémentaires.*

A l'instar des phénomènes décrits pour As, ces observations révèlent que les fluctuations observées sont parfaitement corrélées avec les facteurs physiologiques de croissance, (dilution/concentration du métal en fonction de la variation du poids des tissus). Ici non plus, les mécanismes de bioaccumulation ne semblent prépondérants dans l'évolution des concentrations en Cd ; la corrélation inverse entre la concentration en Cd dans les tissus et l'évolution du poids des chairs sec (Figure 28) est vérifiée (r^2=0,72). Ce forçage physiologique reste dominant dans la mesure où la station GR n'est pas un site de référence pour la contamination en Cd au regard des teneurs bien inférieures aux limites de quantification obtenues dans les sédiments (< 0,1 mg/kg/ps) pour les deux sites, (contamination non vérifiée dans la phase dissoute).

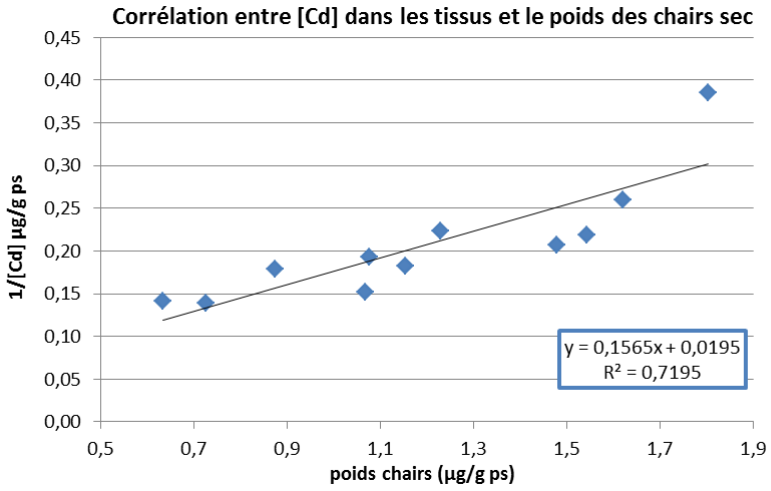


Figure 28 : Corrélation entre la teneur en Cd bioaccumulée et l'évolution du poids des chairs (ps)

La stabilité du Cd en terme de quantité, sur toute la durée de l'expérimentation, montre également que ce métal n'est pas accumulé au regard de sa faible concentration présupposée dans la colonne d'eau (les mesures enregistrées régulièrement dans les eaux du lagon sud et nord-ouest de Nouvelle-Calédonie, sont depuis 2010 inférieures aux limites de quantification).

Les quantités totales par individu, sur les deux sites GR et IS, sont respectivement de **5,1 ± 0,4** µg et **6,8± 0,4 µg.** A noter que la quantité de Cd sensiblement plus élevée à la station IS bien que cette différence soit peu significative. Cependant, il peut être supposé que les organismes transplantés dans des milieux à priori non contaminé, sont déjà en équilibre, ainsi les variations de poids dominent par un effet inverse sur la concentration.

Remarque : *Des cinétiques semblables ont été observées pour ce métal sur l'étude de cette espèce à Tahiti dont les teneurs étaient également supérieurs au seuil CE (facteur 10)* (Bernagout *et al.*, 2012).

6.2.3.3 Cas du chrome

1. GENERALITES

Il est largement distribué dans la croûte terrestre. Le principal minerai de Cr s'appelle la chromite ($FeCr_2O_4$). Le Cr fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4ème rang en tonnage extrait (1994) avec une production annuelle de plusieurs millions de tonnes. De ce fait, il est abondamment rejeté par l'industrie, aussi bien dans l'atmosphère que dans les eaux continentales, le réceptacle final de ces deux voies étant constitué par le milieu marin. Dans le cas particulier de la Nouvelle-Calédonie, le massif ultrabasique est caractérisé par des teneurs élevées (fond géochimique naturel) en Cr et l'exploitation des minerais de Ni favorise sa dispersion dans l'environnement. *www.**ineris.fr**/substances/fr/substance/getDocument/2739*

Le Cr existe sous plusieurs valences de -II à VI, mais c'est surtout à l'état trivalent ou hexavalent qu'il se trouve dans la nature. Le Cr trivalent (l'état le plus répandu) est principalement concentré dans les roches dont les péridotites qui en sont extrêmement riches (jusqu'à 3000mg/kg^{-1}). Au contraire, le Cr hexavalent, rare à l'état naturel, est la plupart du temps introduit dans l'environnement par les activités industrielles (Kierczak, 2007).

La solubilité du Cr^{6+} est importante alors que le Cr^{3+} à l'état libre est peu soluble et fortement adsorbé sur toutes les surfaces et est donc soustrait très rapidement de la colonne d'eau sous forme particulaire (non mobile). Cependant, la présence de matière organique dissoute induit fortement la formation de complexes stables en solution avec Cr^{3+} sous forme dissoute (ou sous forme colloïdale en milieu côtier) qui seraient insensibles à l'oxydation en milieu océanique, ce qui fait que la forme Cr^{3+}, bien que la moins stable du point de vue thermodynamique, pourrait être aussi répandue que la forme Cr^{6+}dans les eaux naturelles. Le Cr^{3+}est un oligo-élément essentiel pour les organismes intervenant dans le métabolisme des glucides et des lipides, tandis

que le Cr^{6+} est toxique (peu toxique dans l'eau salée) et provoque des anomalies dans le développement larvaire des bivalves (il est rapidement réduit en Cr^{3+}dans l'environnement).

En milieu océanique, le Cr est en forte teneur dans les sédiments, et l'incorporation importante de cet élément aux mailles d'aluminosilicate, ne montre pas une redistribution importante. Les concentrations dans les premiers millimètres sous l'interface eau-sédiment, les eaux interstitielles sont en général bien plus concentrées que celles trouvées dans la colonne d'eau. Les fortes teneurs dans ces couches de l'interface sont interprétées comme le résultat de la décomposition de matières organiques labiles avec libération concomitante de Cr^{3+}associé ou de Cr^{6+} incorporé à du matériel biogénique. Dans cette étape, le Cr^{3+} libéré serait oxydé catalytiquement en Cr^{6+} hautement soluble grâce à la présence de MnO_2 (catalyseur essentiel). Rapidement, dans les couches anoxiques du sédiment, il peut se produire de la même manière une libération de Cr^{3+}, mais étant donné sa faible solubilité et son aptitude à s'adsorber sur les particules, le Cr^{3+} libéré ne peut se maintenir très longtemps en phase dissoute. (Chiffoleau, 1994).

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les cinétiques d'accumulation/élimination du chrome ne suivent pas d'allure particulière (la concentration reste plus ou moins constante sur toute la durée des cinétiques autour de **2,07 ± 0,6** µg/g ps (Figure 26-c). Bien que des teneurs élevées dans les sédiments soient rencontrées à la station GR (552 mg/kg/sec) comparativement à IS (38,3 mg/kg/sec), aucune variation significative n'est détectée entre T0 et T'14 (p_{value} = 0,131). Les mesures de Cr(VI) et de Cr-total réalisées régulièrement depuis 2010, dans les eaux du lagon de Nouvelle-Calédonie dans le cadre des suivis environnementaux, révèlent des concentrations très faibles (de l'ordre de 0,15 à 0,50 µg/L) et relativement constantes de la côte vers le large. Ce constat pourrait expliquer l'absence de phénomène d'accumulation type tel que attendu. De surcroît, il est reconnu que Cr, contrairement à d'autres métaux ne se concentre pas fortement dans les tissus des invertébrés (Chiffoleau, 1994).

Pourtant si on raisonne en quantité totale de Cr dans les chairs, une accumulation non négligeable de 130% entre T0 (**1,51 ± 0,40** µg) et T14 (**3,47 ± 0,92** µg) est observée à la station GR, toutefois, sans atteindre l'équilibre au terme des 3,5 mois d'exposition (Figure 26-c). Sur le site IS, la cinétique d'élimination est plus irrégulière et les variations suivent les mêmes fluctuations que les courbes de croissance (ou indice de condition). Bien que la quantité de Cr mesurée entre T'0 et T'14 ne montre pas de variation significative, au regard des coefficients de variation relativement élevés (entre 27% et 58%), une perte de masse de 35% est évaluée, enregistrant une valeur moyenne de **2,93 ± 0,54** µg.

L'étude de la « quantité totale de Cr » par individu en fonction de la masse de celui-ci (Figure 26) montre qu'il se produit une sensible augmentation relativement en lien avec la prise de poids des organismes à la station GR, succédée d'une diminution relativement discontinue à la station IS. Cette évolution traduit a priori, une différence de concentration de ce contaminant, entre les deux milieux.

Les courbes des cinétiques d'accumulation/élimination de Cr traduisent encore une fois, d'une part, les effets des variations de poids dans la mesure où l'hypothèse avancée est une faible concentration de Cr dans l'eau, accompagnée d'un gradient décroissant entre les stations GR et IS et d'autre part, un phénomène de croissance/décroissance relativement fort et rapide.

Toutefois, le phénomène de dilution du Cr dans les chairs (perte de 19% en concentration) semble être compensé par une entrée plus significative de ce contaminant (+130%), comparativement à l'accumulation de l'As dont la quantité a augmenté de 80%, entrainant donc une dilution de ce métal plus importante (perte de 37% en concentration), par rapport à la croissance de 186%. Inversement la perte en masse pendant l'élimination a compensé l'effet de concentration dans les chairs. Dans ce cas, la corrélation inverse entre la concentration en Cr et le poids de chair n'a d'ailleurs pu être vérifiée (r^2= 0,30).

N.B : *L'étude réalisée sur cette même espèce à Tahiti avait révélé une accumulation du Cr dans les tissus mais la concentration de référence initiale avant transplantation était inférieure au niveau de concentration trouvé dans notre étude : concentration initiale de 1,3 µg/g ps pour arriver à une concentration maximale de 2,3 µg/g ps, valeur correspondant à notre teneur initiale avant transplantation (2,4 µg/g ps).*(*Bernagout et al., 2012)*

6.2.3.4 Cas du Fer

1. GENERALITES

Le Fe est le deuxième métal le plus courant après l'aluminium dans la lithosphère, il figure à la quatrième place des éléments de l'écorce terrestre (5% de son poids). Il est abondant dans les roches sous forme de silicates, d'oxydes et hydroxydes, de carbonates et de sulfures. La dégradation des péridotites s'effectue avec une étape de formation de gels silico-ferrugineux riches en hydroxydes de Fe qui ont la faculté d'adsorber d'autres métaux de transition. Ces gels subissent une décomposition structurelle les faisant évoluer vers une phase particulaire. La possibilité de désorption des métaux dans l'eau douce étant très limitée, le Fe et ses métaux associés poursuivent leur migration vers la mer.

Il est soluble à l'état d'ion ferreux (Fe^{2+}) et insoluble à l'état d'ion ferrique (Fe^{3+}). Il est facilement accumulé dans la matière vivante, il n'est pas considéré toxique (ou à des concentrations très élevées accidentelles), et il constitue un des oligo-éléments les plus essentiels et donc facilement métabolisé et régulé. Dans les mollusques, il est utilisé pour des fonctions respiratoires ou stocké dans les muscles sous forme de métalloprotéines.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La courbe d'évolution temporelle de la concentration en Fe dans les chairs (Figure 26-d) présente de remarquables similitudes avec celle de Cr. En effet, une décroissance significative de **190±14** à **133±28** µg/g ps entre T0 et T14 (p-value = 0,001). Il s'en suit à partir de T'0 jusqu'à T'14, des teneurs relativement constantes avec une moyenne de **134 ±18** µg/g ps ; aucune différence significative n'est observée pour les différents lots de la période d'élimination (p-value = 0,135).

Toutefois, comme pour le Cr, la cinétique de contamination exprimée en quantité totale de Fe dans les individus met en évidence une accumulation qui varie entre T0 (**121 ±21** µg) et T14 **(240 ±71** µg), soit une augmentation de +98%, sans atteindre l'équilibre. L'évolution de la masse de Fe chez les différents lots d'huîtres à la station IS montre globalement, en dehors de la perturbation à T'4, une sensible diminution de la quantité de Fe dans les tissus évaluée à une perte de 32%, pour arriver à une valeur finale de **163±62 µg** se rapprochant de la masse de référence à T0.

Bien que la différence de concentration en Fe dissous soit hautement significative entre les deux sites (facteur 12 environ), l'accumulation dans les tissus reste relativement faible. Ainsi, les facteurs physiologiques ont primé sur les facteurs environnementaux, et une corrélation inversement proportionnelle entre les teneurs de Fe dans les tissus et la croissance des chairs semble partiellement avérée (Figure 29 ; r^2=0,68).

Le fer constitue un des oligo-éléments les plus essentiels à la vie et participe à de nombreuses fonctions physiologiques, il est ainsi très facilement régulé, les fortes concentrations rencontrées dans le milieu environnant, n'ont pas une grande influence sur les mécanismes de bioaccumulation, et tout particulièrement en Nouvelle-Calédonie où ce métal est remarquablement abondant. En effet, même dans les zones dites de référence dont les concentrations en Fe sont considérées faibles dans le milieu, elles restent significativement élevées pour les besoins biologiques par rapport à d'autres pays.

NB : *L'étude sur cette espèce à Tahiti a montré les capacités de bioaccumulation du Fe avec une variation sur le site de contamination de 200 à 450 µg/g ps, suivi d'une décontamination immédiate sur le site de référence*.(Bernagout *et al*., 2012).

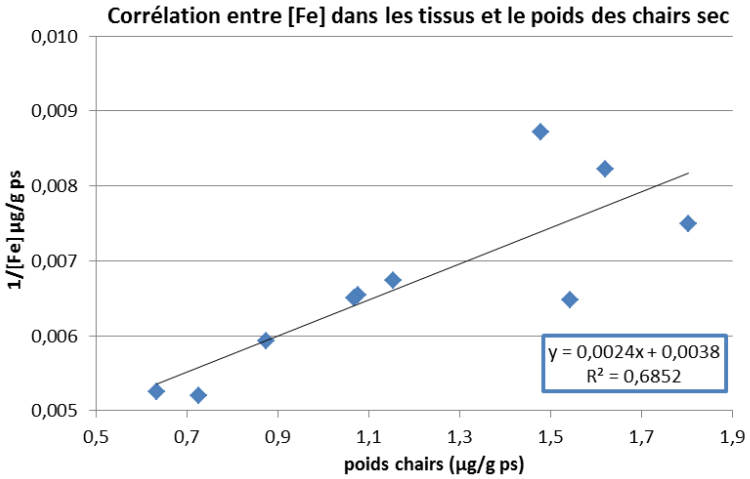


Figure 29 : Relation entre les concentrations moyennes en Fe bioaccumulées et l'évolution du poids des chairs (ps)

6.2.3.5 Cas du cuivre

1. GENERALITES

Le Cu existe à l'état natif et est extrait d'une grande variété de minerais. Il se rencontre surtout sous forme de sulfures CuS et Cu_2S dans la tétrahédrite et l'énargite, et sous forme d'oxydes. Le minerai le plus important est la chalcopyrite. La teneur en Cu dans les minerais varie de 0,5 à 5 %. Elle est de 0,01 % dans les roches volcaniques et de 0,0055 % dans les roches cristallines. Le Cu est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et de sa conductibilité électrique et thermique. Il est utilisé dans la métallurgie, dans la fabrication des alliages de bronze (avec étain), de laiton (avec zinc) ou de joaillerie (avec or et argent). Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, transformeurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile etc.

Le Cu est présent dans l'environnement de manière ubiquiste. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 mg/kg. Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Les principales sources anthropiques sont l'industrie du Cu et des métaux en général, l'industrie du bois, l'incinération des ordures ménagères, la combustion de charbon, d'huile et d'essence et la fabrication de fertilisants (phosphate). Dans les eaux, le Cu provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %), de la contamination par le sulfate de Cu (13 %) et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du Cu, même après traitement et peut-être à l'origine de perturbations au niveau des populations phytoplanctoniques.

Le Cu est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments). La toxicité vis à vis des organismes marins dépend de la forme chimique du Cu et de son état d'oxydation. Les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, dureté, teneurs en composés inorganiques) agissent sur le degré de dissociation entre les formes métalliques et ioniques. Le Cu complexé est moins toxique que le Cu à l'état ionique (*www.**ineris.fr**/substances/fr/substance/getDocument/2751*)

L'accumulation du Cu est régulée pour de nombreuses espèces aquatiques, par exemple, chez les mollusques, les crustacés, les poissons et les mammifères. Les entrées de Cu se font préférentiellement sous forme ionique (Cu^{2+}) par des protéines de transport membranaire. Les bivalves l'accumulent principalement dans l'hépatopancréas, les gonades et les branchies (Cassas, 2005).

L'ion Cu^{2+} forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques. Dans les milieux aqueux, le comportement du Cu est influencé par de nombreux processus:

- complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes $-NH_2$ et -SH, et dans une moindre mesure sur le groupe -OH) ou minéraux

- adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulaires,
- échange entre les sédiments et l'eau
- sa toxicité varie en présence de cations de compétition (Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}), présence des sels (OH^{-}, S^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-})
- Forme libre Cu^{2+} favorisé en milieu acide

L'oxyde cuivreux Cu_2O est insoluble dans l'eau alors que les formes $CuSO_4$, $Cu(OH)_2$ et $CuCl_2$ le sont, et correspondent donc à la fraction biodisponible la plus toxique. La majorité du Cu rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Dans l'eau, le Cu particulaire représenterait de 40 à 90 % du cuivre.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La courbe d'évolution temporelle de la concentration en Cu (Figure 26-e) montre une cinétique d'accumulation très proche des attendus. En effet, les concentrations augmentent de manière très significative sur le site GR entre T0 (**3,90 ± 0,50** µg.g ps**)** et T14 (**6,39 ± 0,85** µg/g ps) (p_{value} < 0,0001) dont les teneurs après 3,5 mois d'immersion ont presque doublé, sans atteindre, toutefois, l'équilibre. A partir de T'0 (changement de station) une chute significative est observée jusqu'à T'2 (p< 0,0001). Cette diminution drastique est la conséquence de la phase de décontamination à laquelle un mécanisme tiers est probablement associé. En effet, cette perte de Cu est également à rapprocher des perturbations des indices physiologiques (Figure 20 ;Figure 21 ; Figure 22) observée entre T'0 et T'2.

Remarque : *Cette observation, si elle est confirmée pourrait montrer que le Cu se concentre préférentiellement dans les gonades*

Une augmentation de la concentration ré-augmente en T'4, témoin de la recherche de l'équilibre chimique avec le milieu, et tend à se stabiliser (p=0,216 entre T'4 et T'14) à une concentration moyenne de **4,83 ± 1,08** µg/g ps, proche de la concentration initiale (**T0**).

Globalement, le processus d'accumulation de Cu est dans ce cas amplement prépondérant par rapport aux phénomènes physiologiques ; la corrélation inverse entre la concentration dans les tissus et le poids des chairs n'est effectivement pas vérifiée (r^2= 0,38 ; pente <0). En l'absence de pseudo-équilibre, ces résultats montrent que *Pinctada sp*. pourrait être un bon bioaccumulateur du Cu.

NB : *L'étude à Tahiti a révélé également la capacité de cette espèce à accumuler le Cu (les teneurs ont varié de 4,7 à 11,6 µg/g ps avec une décroissance significative sur le site de référence non contaminé) (Bernagout et al., 2012).*

6.2.3.6 Cas du Manganèse

1. GENERALITES

Il représente environ 0,1 % de la croûte terrestre. Le principal anion associé au Mn dans l'eau est le carbonate, le $MnCO_3$ étant peu soluble, il s'adsorbe généralement sur la matière en suspension ou le sédiment. Le Mn et ses dérivés sont très peu mobiles dans le sol et ne sont pas ou peu volatils. Il est présent dans l'environnement naturellement sous forme d'oxydes, de sulfates et de carbonates.

Des facteurs de bioconcentration (BCF) de 1 000, 5 000 et 10 000 ont été déterminés respectivement pour les poissons, les crustacés et les mollusques. (*www.**ineris.fr**/substances/fr/substance/getDocument/2797*)

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La cinétique de contamination du Mn (Figure 26-f) semble relativement proche de celle de Cu. En effet, l'augmentation de la concentration s'effectue progressivement et sans perturbations avec une accumulation seulement significative entre T8 et T14 (p_{value}= 0,021). La concentration varie de ps T0 (**8,24 ± 5,52** µg/g) à T14 (**24,70 ± 18,40** µg/g ps). Toutefois la période de 3,5 mois ne semble pas suffisante pour atteindre l'équilibre

avec le milieu. La courbe d'évolution temporelle exprimée en quantité de métal total, est parfaitement parallèle aux cinétiques exprimées en concentration et confirme l'accumulation tissulaire du Mn avec une augmentation de masse entre T0 et T14 de 751% correspondant à une variation de **5,23 ± 3,60** µg (ps) à **44,51**. **± 34,40** µg (ps)**.**

Sur le site IS, la cinétique de décontamination, est perturbée à T'2, parallèlement à une chute des indices de conditions physiologiques et gonadiques. Cette perturbation s'accompagne d'une perte de Mn dans les tissus, et semble ralentir le processus d'élimination**.** D'ailleurs la concentration (ou la quantité) moyenne de Mn enregistrée sur la période d'élimination reste supérieure à celle de l'accumulation, atteignant à T'14 la valeur de **17,46** ± **13,14 µg/g (ps).** Une importante variabilité intra-individuelle est observée, qui visiblement semble intrinsèque à ce métal (CV_{moyen} = 64 % avec un maximum de 80% sur la période de transplantation).

En l'absence d'équilibre chimique atteint proportionnellement aux concentrations du milieu, pour les deux cinétiques, on peut tout de même émettre l'hypothèse des capacités bioaccumulatrices du Mn chez *pinctada sp.*

6.2.3.7 Cas du Nickel

1. GENERALITES

Le Ni représente 0,009 % en poids de la croûte terrestre sous forme de minerais sulfurés dans les sous-sols ou silicatés en surface (Lapointe, 2009 ; *http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/cas/7440-02-0).*

En Nouvelle-Calédonie, les minerais de Ni sont de type oxydés dans les saprolites ou de type silicates dans la garniérite. L'altération naturelle de la roche-mère, l'érosion des sols par lessivage, les feux de forêt et les éruptions volcaniques sont les principales sources naturelles du Ni dans l'environnement et constituent le bruit de fond de ce métal. Les activités minières intenses du territoire calédonien (déforestation, effluents liquides, rejets atmosphériques, déchets solides : les scories) sont les sources anthropiques principales pour les milieux aquatiques. Il est à ce titre considéré comme l'un des contaminants les plus importants du fait de son exploitation.

Le devenir du Ni, comme pour la majorité des composants métalliques, dans les systèmes aquatiques dépend des paramètres physico-chimiques déjà énoncés comme le pH, la force ionique, [ligands] organiques ou inorganiques, particules solides, etc.(Lapointe, 2009)

Le Ni existe sous plusieurs degrés d'oxydation (0, +I, +II, +III, +IV, +VI). Dans les systèmes aquatiques, les espèces inorganiques du Ni sont principalement $NiCO_3$ et Ni^{2+} (un pH acide favorise la forme libre Ni^{2+}). Dans les eaux naturelles où le pH se situe entre 5 et 9, la forme dominante est l'ion divalent Ni^{2+} ($Ni(H_2O)_6^{2+}$). Dans cette gamme de pH, le Ni peut également s'adsorber sur la matière particulaire (oxydes de fer ou de manganèse) ou former des complexes avec des ligands organiques ou inorganiques (OH^-, SO_4^{2-}, Cl^- ou NH_3).En raison de sa configuration électronique, la cinétique de complexation de Ni est lente, ce qui influence certainement sa spéciation dans les eaux naturelles ainsi que les interactions entre les ligands et les autres métaux. Il a été démontré également que Ca^{2+} et Mg^{2+} (ainsi que Al^{3+} et Fe^{3+}dans une moindre mesure) sont des compétiteurs du Ni^{2+} pour les sites de complexation sur les substances humiques, ce qui résulte en de faibles complexes Ni^{2+}-$_{hum}$ labiles (Lapointe, 2009). Ainsi, dans les systèmes aquatiques où la matière organique dissoute (MOD) est élevée, ou que la [Ca^{2+}], ou [Mg^{2+}] ou [H^+] sont faibles, on peut s'attendre à ce que la Ni^{2+} libre soit faible, ce qui représenterait une faible biodisponibilité et toxicité pour les organismes.

Le Ni reste faiblement absorbé par les organismes marins et ne se bio-amplifie pas le long de la chaîne trophique. Le Ni n'est pas essentiel et toxique pour ces animaux mais en deçà d'un seuil limite il est toléré grâce à des mécanismes d'inhibition spécifiques à l'organisme.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les cinétiques d'accumulation/élimination du Ni (Figure 26-g) ne montrent pas d'allure particulièrement bien identifiable. La cinétique de contamination est marquée par une variation significative de 150% (p_{value} =0,001) entre T0 et T1. Ce profil pourrait illustrer, au regard des concentrations importantes de Ni dissous dans la station GR (**3,49 ± 1,37** µg/L), une entrée rapide du contaminant pour atteindre un pseudo-équilibre chimique.

Toutefois, par l'allure générale de la courbe relative à la quantité totale de métal dans les organismes (Figure 26), le comportement de Ni peut se rapprocher de celui de Fe voire Mn pour lesquels il semble exister une accumulation progressive de Ni. La phase de décroissance semble plus difficile à interpréter en raison d'un pic de concentration en T'4. Cependant, ce prélèvement qui altère les cinétiques d'élimination pour des éléments comme Fe, Cr, Cu, voire Zn, peut être le reflet d'un mécanisme particulier qui leur est commun ; hormis ce point, une phase d'élimination de Ni semble pouvoir se dessiner. Un certain profil d'accumulation/élimination est donc perceptible, en revanche les faibles niveaux de concentrations ou quantités de Ni mesurés dans les tissus confirment que Ni est faiblement accumulé par *Pinctada sp.* par rapport aux niveaux de concentrations rencontrées dans la colonne d'eau. En effet, des mesures effectuées pour *I.isognomon* transplantés pendant 4 mois à la Grande Rade avaient montré des valeurs accumulées dans les chairs de 13,2 ± 9,2 µg/g (ps) (Breau *et al*., 2009)

6.2.3.8 Cas du Zinc

1. GENERALITES

Le Zn est présent dans l'écorce terrestre, souvent associé au Pb et au Cd dans les minerais, avec une teneur variant de 4 à 20 %. Le minerai principal est la blende, sulfure de zinc (ZnS). Il est produit principalement suivant un procédé hydrométallurgique ou encore pyrométallurgique.

Le Zn est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers). Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer, etc. (*www.**ineris.fr**/substances/fr/substance/getDocument/2867*)

Le Zn principalement sous forme de sulfure (blende) est assez uniformément distribué dans les roches magmatiques (40 à 120 mg/kg). Sa concentration est un peu plus élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 mg/kg) et les schistes alors qu'elle est plus faible dans les roches mères sableuses.

Il entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émissions d'aérosols marins. Les apports anthropiques de Zn dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minerai, raffinages, galvanisation du fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures).

Le Zn est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments). Le Zn existe dans l'eau de mer sous diverses formes: ion hydraté ($Zn(H_2O)_n^{2+}$), Zn complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques) et Zn adsorbé sur de la matière solide. Le Zn est un métal essentiel, nécessaire, à la vie d'un grand nombre d'organismes, en quantité généralement faible. Le Zn est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme (besoins 15 mg/jour). Sa toxicité pour les organismes aquatiques n'en fait pas un contaminant prioritaire, bien qu'il agisse, à de fortes concentrations, sur la reproduction des huîtres et la croissance des larves. En termes de bioaccumulation il suit le même modèle que le cuivre (cf §. VI.2.2.5), préférentiellement sous forme ionique (Zn^{2+}) par des protéines de transport membranaire. Les bivalves accumulent ces deux métaux principalement dans l'hépatopancréas, les gonades et les branchies. (Cassas, 2005)

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

La cinétique de contamination du Zn (Figure 26-h) augmente progressivement et sans perturbations avec une accumulation seulement significative entre T8 et T14 (p_{value}= 0,004). La concentration varie de **723 ± 134** µg/g ps (T0) à **1002 ± 134** µg/g ps (T14). Il apparait que la période de 3,5 mois n'est pas suffisante pour atteindre l'équilibre avec le milieu. La courbe d'évolution temporelle exprimée en quantité de métal total par individu confirme l'accumulation tissulaire du Zn avec une augmentation de masse très significative entre T0 et T14 de 294% correspondant à une variation de **458 ± 112** µg (ps) à **1806**. **± 443** µg (ps)**.**

Sur le site IS, la cinétique de décontamination, bien qu'impacté à T'2, parallèlement à une chute des indices de conditions physiologiques et gonadique, est progressive et très clairement marquée en termes de quantité de métal. Cette décroissance se poursuit jusqu'à la recherche de l'équilibre chimique avec le milieu, en se

rapprochant de la concentration de référence (T0) dont les valeurs enregistrées respectivement en concentration et quantité de métal dans les tissus sont respectivement de **762 ± 180** µg/g (ps) (p_{value} = 0,903) et de **812± 180** µg (ps)**.** L'allure des courbes d'évolution du Zn dans les chairs reflète l'exposition des organismes à milieu contaminé et inversement, en accord avec les concentrations en Zn dissous (Figure 16 ; Figure 17). Les teneurs dans les sédiments confirment également le degré de contamination en Zn à GR par rapport à IS, avec les teneurs respectives de 154 mg/kg (ps) et < 5 mg/kg (ps).

Malgré l'absence d'équilibre chimique atteint proportionnellement aux concentrations du milieu, pour les deux cinétiques, il est tout de même possible de suggérer que *Pinctada sp* possède des capacités bioaccumulatrices du Zn.

6.2.3.9 Cas du cobalt

1. GENERALITES

Le Co est très peu présent dans la nature où il représente environ 0,002 % de la croute terrestre. Il est souvent associé au Ni, à l'argent, au Pb et au Cu. Il est un des composants de la garniérite. La poussière entraînée par les vents, par les éruptions volcaniques et les feux de forêt constituent les principales sources naturelles d'exposition. Les sources anthropiques, de faible quantité, sont principalement, les fumées des centrales thermiques, des incinérateurs ou des activités industrielles liées à l'extraction du minerai et aux processus d'élaboration.

En solution aqueuse, la forme stable du Co est l'ion Co^{2+}. L'ion Co^{3+} existe en solution aqueuse mais au sein de complexes (oxydes, sulfures, halogénures). Il est adsorbé en grande partie dans les sols et sédiments et peu disponible dans l'environnement, et le pH ainsi que la quantité de matière organique influencent sa distribution et sa solubilité (lessivage accrue dans les sols acides). Plus le pH est élevé, plus le Co est complexé, en particulier avec des carbonates, aux dépens du Co libre. L'adsorption du Co par les sédiments augmente elle aussi avec le pH. Un milieu acide favorise le Co sous forme libre. Les quantités de Co adsorbées sur les sédiments diminuent au profit du Co dissous et du Co précipité quand la concentration en matière organique augmente.

En faible quantité, il est un oligo-élément essentiel, constituant de la vitamine B_{12}. Il est trouvé dans les mollusques à de faibles concentrations de 1, 5 à 10 µg/g ps.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les niveaux de concentrations de Co dans les tissus sont équivalents ou inférieurs aux limites de quantification (0,20 µg/g.ps). Ces résultats sont en accord avec les concentrations en Co dissous qui est la concentration la plus faible enregistrée des éléments mesurés et montrant une différence très faible entre les deux sites (GR et IS). Par conséquent, le niveau de contamination ne semble pas suffisant pour induire une bioaccumulation significative ; l'organisme étant déjà en état de pseudo-équilibre avec le milieu. Ce qui ne signifie pas pour autant que *Pinctada .sp* est un mauvais intégrateur de ce métal mais que la variation de contamination entre les deux sites est trop faible pour induire un phénomène d'accumulation avéré. Une étude dans des milieux plus contaminés pourrait confirmer cette hypothèse. Ces résultats confirment à nouveau que le Co est souvent rencontré à des niveaux faibles chez les mollusques. (Breau, 2003 ; Breau 2011).

6.2.3.10 Cas du Plomb

1. GENERALITES

Le Pb est très souvent associé au zinc dans les minerais. Les minerais mixtes Pb-Zn représentent 70 % de la production minière de Pb, les minerais de Pb en représentent 20 %, et 10 % de la production de Pb proviennent d'une coproduction lors du traitement des minerais de cuivre, de zinc ou d'autres métaux. Le principal minerai du Pb est la galène (PbS) très souvent associé à la blende et à la pyrite. L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie.

Dans l'air, les émissions de Pb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques. Les apports de plomb à l'océan se font majoritairement par voie atmosphérique, la source principale étant encore à l'heure actuelle la combustion des carburants automobiles. Les teneurs dans les eaux côtières sont à peine plus élevées qu'en zone océanique à cause de l'ampleur de l'enlèvement dans les zones où les concentrations en matières en suspension sont fortes. Des eaux côtières, dont les teneurs sont inférieures à 50 ng/L peuvent être considérées comme non contaminées.

Dans les sédiments, le Pb peut être remis en solution par dégradation aérobie de la matière organique particulaire à laquelle il est associé. Cette solubilisation s'observe également en sub-surface par dissolution des oxydes de fer et de manganèse.

Le Pb est très toxique pour l'environnement et l'homme, il est classé substance prioritaire comme le Cd et l'Hg dans le cadre de la Directive Cadre Européenne, dont le seuil sanitaire réglementaire est de **7,5 µg/g ps**. Des effets sur la croissance de certaines espèces phytoplanctoniques ont été enregistrés à partir de 0,5 µg /L. Les invertébrés marins aux stades embryonnaires sont plus sensibles que les adultes.

Comme pour le Cd, la pénétration du Pb dans les cellules est le résultat principalement du transport sous forme dissoute Pb^{2+}. Incorporés dans l'organisme, les ions Pb^{2+} entrent en compétition avec les ions Ca^{2+}.

Le Pb existe sous trois formes essentielles: le Pb dissous, le Pb colloïdal et le Pb particulaire:

- Sous forme dissoute, les espèces dominantes dans l'eau de mer sont $PbCO_3$, $PbCl_2$ ou $PbCl^+$. Cette répartition ne prend pas en compte la matière organique dissoute et le fait que le Pb, dans l'eau de mer, se trouverait essentiellement sous forme de complexes organiques labiles.

- Aussi, le Pb présente une forte affinité pour la matière particulaire. A peine 10 % du Pb se trouve sous cette forme dans l'océan. L'adsorption du Pb sur la matière particulaire est fonction du pH et augmente avec ce dernier.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'interprétation des cinétiques d'accumulation et de décontamination du Pb est limitée par la technique de quantification de ce métal par ICP-OES. En effet, la limite de quantification instrumentale est évaluée proche de 2 µg/g (pour 0,5g de poids sec). Les teneurs enregistrées sur toute la durée de l'expérimentation sont proches de cette limite. Il n'y a aucune différence significative entre T0 et T14 (p_{value} = 0,385). La valeur moyenne enregistrée sur la période d'étude est de **1,95 ± 0,63** µg/g ps, est largement inférieure au seuil européen pour la consommation humaine fixée à **7,5 µg/g/ps** (CE 466/2001 et CE 221/2002).

La teneur dans les sédiments à GR montre pourtant une certaine contamination en Pb (35,7 mg/kg ps) par rapport à IS (<0,1 mg/kg ps). L'analyse complémentaire de Pb dissous serait nécessaire pour conclure que *Pinctada sp*. n'est effectivement pas un bioindicateur du plomb.

7 DISCUSSION

Pour résumer, les courbes de contamination et décontamination des contaminants métalliques chez Pinctada sp ont montré des comportements cinétiques différents, se heurtant à l'extrême complexité des mécanismes mis en jeux, due à la diversité des caractéristiques de la contamination, des facteurs écologiques, abiotiques et biotiques, pouvant se généraliser suivant les cas suivants :

Les cinétiques de contamination/décontamination de As, Cd, Cr, Fe, en particulier, ont mis en évidence l'importance du facteur poids (ou indice de condition) influençant directement la concentration du métal tissulaire et masquant les processus d'accumulation/élimination, dans ce cas minoritaire, par rapport à la forte et rapide croissance à la station GR des organismes ou le ralentissement de cette dernière à la station IS.

En effet, il a été montré qu'une relation significative existe entre l'indice de condition (IC) et la concentration en contaminants dans les tissus, lorsque les sites présentent des faibles contaminations (Andral, 2010), et donc des cinétiques plus lentes. L'organisme est ainsi peu soumis au forçage de contamination du milieu, c'est le forçage physiologique qui prime.

En admettant que le niveau de contamination en As, Cd et Cr des milieux étudiés (GR et IS) soit faible et peu différent entre ceux-ci, alors les cinétiques d'accumulation/élimination de ces métaux sont dominées par le cycle de vie de l'organisme, par un effet de « dilution/concentration » des contaminants dans la chair suivant l'illustration Figure 30 ; une corrélation inverse s'observe de façon générale entre la concentration et le poids de chair liée par la croissance sur la phase d'accumulation **(2)**, l'amaigrissement sur la phase d'élimination **(1)** et la ponte qui s'accompagne ou pas de sortie de ces métaux **(3)**.

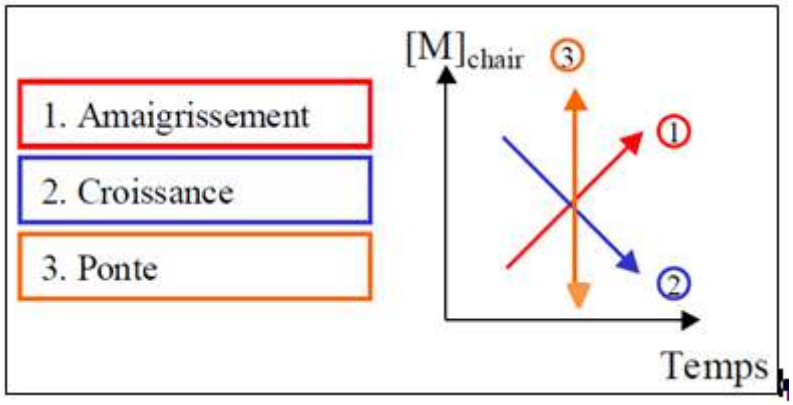


Figure 30 : Récapitulatif de l'effet des différentes variations de poids de l'organisme sur la concentration en métal [M]dans la chair (Cassas, 2005)

Les phénomènes de « dilution/concentration » dans les chairs ont été plus ou moins marqués en fonction de la quantité de métal absorbée. En effet la plus faible variation de concentration dans les chairs a été observée pour le Cr dont la quantité de métal absorbée a été la plus forte sur le site de contamination (+130%) s'accompagnant ainsi d'une baisse de la concentration de -20%, inversement la perte de métal sur la phase d'élimination a compensé la concentration dans les chairs. Par opposition, la cinétique du Cd, en équilibre chimique avec le milieu non contaminé, a montré la plus grande variation en concentration, avec une chute de -63% à GR.

La capacité bioindicatrice de ces métaux pour *Pinctada sp*. n'est donc pas validée dans le cadre de cette étude, qu'il s'agira de vérifier dans des milieux caractéristiques pour la contamination de ces métaux.

Les cinétiques d'accumulation/élimination du Fe présentent un cas particulier dans la mesure où le site de transplantation GR montre une contamination significative pour ce métal, pourtant l'accumulation de celui-ci est fortement influencée par les variations de poids comme pour les métaux précédant. La capacité de bioaccumulation du Fe n'est pas vérifiée, mais ce métal à un caractère essentiel sur le plan biologique et semble être utilisé et régulé comme la plupart des êtres vivants à de fortes concentrations.

En revanche, quand l'organisme passe d'un milieu peu contaminé (site de récolte) à un milieu contaminé, la première étape visualisée sur les courbes d'évolution des cinétiques, est l'entrée des contaminants, et la concentration en métaux dans la chair augmente de façon linéaire dans un premier temps, à la recherche de l'équilibre chimique. Dans ce cas le forçage environnemental est prédominant et faiblement perturbé par les forçages physiologiques. Dans un second temps parallèlement à cette augmentation l'organisme recherche peu à peu l'équilibre chimique avec son milieu, la concentration dans la chair atteignant une sorte d'équilibre dynamique (Cassas, 2005), où les entrées compensent plus ou moins les sorties de contaminants.

Les cinétiques croissantes de Cu, Mn, Zn et dans une moindre mesure pour Ni montrent clairement les contaminations propres à la Grande Rade. Toutefois l'entrée des contaminants se fait lentement, et globalement la variation des concentrations tissulaires pour ces métaux devient significative au bout d'un mois ou deux mois de transplantation, ce qui ne permet pas d'obtenir des courbes aux allures asymptotiques, comme il est généralement observé. Ainsi l'équilibre chimique à l'issu des 3,5 mois de transplantation n'est pas atteint. Bien que *Pinctada sp*. accumule ces métaux, sa réponse face à la contamination et donc sa sensibilité semble plutôt faible.

En passant du milieu contaminé au milieu peu contaminé, l'organisme se retrouve en surcharge métallique et les sorties de contaminants deviennent supérieures aux entrées. Toutefois les cinétiques de décontamination sont plus lentes, et l'organisme faiblement soumis au forçage de contamination, subit le forçage physiologique. Ceci s'observe bien sur le site IS pour Cu, Mn, Ni et Zn ; avec une perte plus rapide pour Cu. Les cinétiques d'élimination sont effectivement plus impactées par les conditions physiologiques en relation avec les perturbations enregistrées pour les indices de conditions physiologiques et gonadiques.

Les cinétiques du Co et Pb ont révélé des concentrations inférieures ou proches de la limite de quantification pour toute la durée de l'expérimentation, ne montrant pas de variation significative entre les différents lots prélevés. Au regard de la faible contamination et/ou disponibilité de ces métaux dans le milieu (à vérifier pour le plomb dissous), ces derniers n'ont pas été accumulés.

7.1 RESULTATS SUR LA BIOACCUMULATION DES HYDROCARBURES (HAP) (IFREMER)

Rappel : *Dans cette section le prélèvement T8 a été pris en considération. Toutefois il convient de rappeler que cet échantillon est susceptible d'avoir été pollué suite à la chute du panier à l'interface eau-sédiment de la station de contamination GR.*

7.1.1 Concentrations en hydrocarbures dissous

Les résultats obtenus avec les SBSE montrent que la majorité des composés analysés ne sont pas détectables par cette technique, les limites de détection étant cependant relativement basses.

Seuls trois composés ont été systématiquement retrouvés (grande rade et îlot signal) : naphtalène, benzothiophene, 2-méthylnaphtalène. Si les concentrations dans l'eau pour les deux derniers composés sont homogènes aux alentours respectivement de 3 et 10 ng/l, le naphtalène se démarque avec des concentrations beaucoup plus élevées dans la grande rade comprises entre 500 et 900 ng/l contre 10 à 20 ng/l à l'îlot signal.

7.1.2 Concentrations en hydrocarbures dans les sédiments

La mesure des contaminants dans les sédiments confirme la contamination de la Grande Rade par les HAPs. En matière de granulométrie si pour les deux échantillons 100 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm, la grande rade se différencie par des sédiments beaucoup plus fins puisque 54 % des particules ont un diamètre

inférieur à 63 µm contre 5 % à l'îlot signal, ce qui témoigne d'une capacité à adsorber les contaminants chimiques beaucoup plus importante. Ce résultat est également confirmé par un pourcentage de carbone organique total et d'aluminium plus important dans la grande rade (2,27 et 2.28 %) qu'à l'îlot signal (0,53 et 0,095 %).

Les concentrations en HAP sont particulièrement élevées dans la grande rade. Les niveaux pour la somme de 16 composés atteignant des concentrations de 177 mg/kg de sédiment sec contre 44 µg/kg à l'îlot signal.

Les concentrations mesurées dans la grande rade sont extrêmement surprenantes et si l'on se réfère à la bibliographie ont rarement été observées dans le milieu naturel et demanderaient à être confirmées par des prélèvements et des analyses complémentaires.

Ainsi en Méditerranée française une grille de qualité réalisée pour quelques composés de la famille des HAP, en particulier le fluoranthène qui est reconnu comme un très bon traceur de cette famille de contaminants, identifie un bruit de fond de l'ordre de 20 µg/kg ps. Des concentrations supérieures à 200 µg/kg sont observées sur des sites contaminés avec des maximums atteignant les 2000 µg/kg à proximité de grands ports.

Dans le cadre de cette étude la concentration en fluoranthène est de 58 800 µg/kg ps ce qui représente un niveau très important de contamination comparable à ceux trouvés dans des échantillons de fioul lourd échoués sur les côtes.

Ce constat est réalisé pour la majorité des composés : Benzo(a) anthracène (22400 µg/kg ps), Benzo(b) fluoranthène (15 300 µg/kg ps), Pyrène (45 600 µg/kg ps).

La caractérisation de l'origine des HAP accumulés dans les sédiments est peut-être approchée en étudiant le ratio phénanthène/anthracène versus fluoranthène /pyrène. En effet, un ratio Phe/An <10 et Fluo/Pyr>1 indique que la contamination par les HAP est due à des processus de combustion (origine pyrolytique), tandis qu'un ratio Phe/Ant >25 caractérise une pollution d'origine pétrochimique.

Sur le site de la baie de la grande rade Phe/Ant est de l'ordre de 5. Inversement le ratio Fluo/Pyr est de l'ordre de 1.3.

Ce résultat indiquerait donc une origine plutôt d'origine pyrolytique sur le site de la baie de la Grande Rade, mais devrait être confirmé en étudiant plus particulièrement les homologues alkylés de ces hydrocarbures.

7.1.3 Cinétiques de bioaccumulation des hydrocarbures

Les résultats sont interprétés selon deux axes :

- la somme des 16 molécules dosées qui permet de disposer de niveaux de référence en particulier par rapport à des réseaux nationaux comme le ROCCH en métropole ou le mussel watch aux Etats-Unis ;

- par molécule, pour celles qui donnent des résultats significatifs.

Il est cependant délicat dans le cas de cette étude prospective de comparer les résultats aux réseaux existants puisque dans leur grande majorité ces réseaux utilisent la moule ou l'huître comme organisme modèle.

Les comparaisons seront faites à titre informatif sans tirer de conclusion sur le potentiel de cette espèce «nouvelle» à bioaccumuler les HAPs.

En préambule, il faut toutefois préciser que l'Indice de Condition anormalement élevé de l'échantillon T+8 jours semble avoir une influence sur les niveaux de contamination mesurés en HAP. Ce résultat semble logique puisqu'il est également observé en métropole pour les composés organiques lipophiles qui ont généralement tendance à se bioaccumuler préférentiellement dans les tissus gras des individus. Un indice de condition élevé, donc un poids de chair plus élevé est en général corrélé avec une masse graisseuse plus importante.

Somme des 16 HAP (Figure 31**)**

Les niveaux sont globalement inférieurs à 100 µg/kg p.s à l'exception des échantillons T+8 de la phase de contamination et T+2 de la phase de décontamination qui dépassent les 300 µg/kg p.s.

Ces niveaux sont faibles par rapport aux données du ROCCH et très nettement inférieurs au seuil de 500 µg/g p.s déterminé par l'AFSCA, à l'occasion du naufrage de l'Erika, pour interdire la mise sur le marché des coquillages contaminés par les hydrocarbures.

Ces résultats témoignent donc d'une faible contamination des deux sites par les HAP à l'exception des deux pics précisés ci-dessus ce qui est très étonnant compte tenu des niveaux de contamination mesurés dans les sédiments de la grande rade. Par contre les résultats concordent globalement avec les niveaux mesurés dans l'eau par la technique des échantillonneurs passifs.

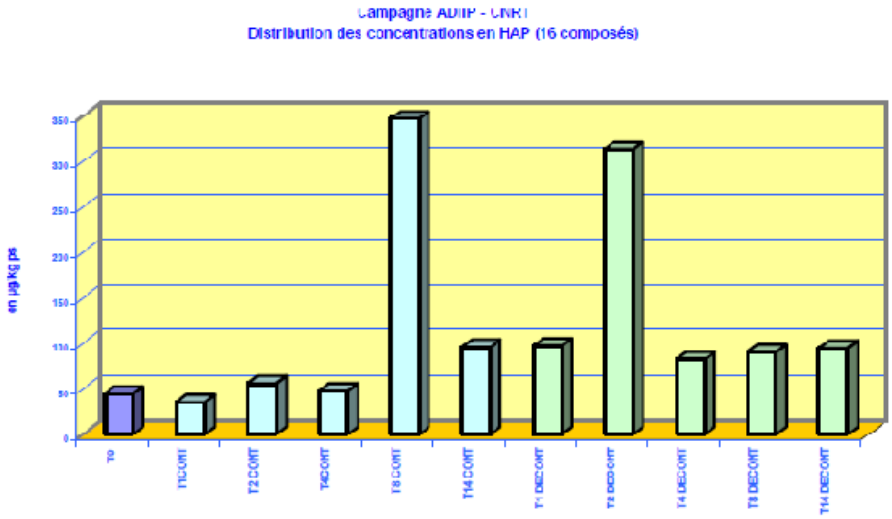


Figure 31 : Contamination des sites grande rade et îlot signal par les HAP

Le pic observé à T+8 semaine de la phase de contamination peut être expliqué par l'indice de condition du lot, par contre le pic enregistré au T+2 semaines de la phase de décontamination reste difficile à interpréter.

Fluoranthène (Figure 32**)**

Les niveaux sont du même ordre de grandeur que ce que l'on peut trouver dans la littérature pour des sites non contaminés, à l'exception également du T+8 de la phase de contamination et du T+2 de la phase de décontamination.

Le constat est le même que pour la somme des 16 composés et se retrouve pour la majorité des composés pour les concentrations mesurées dans les coquillages étaient supérieurs aux limites de détection analytiques (Benzo (a)anthracène, Pyrène, Benzo (b) fluoranthène…).

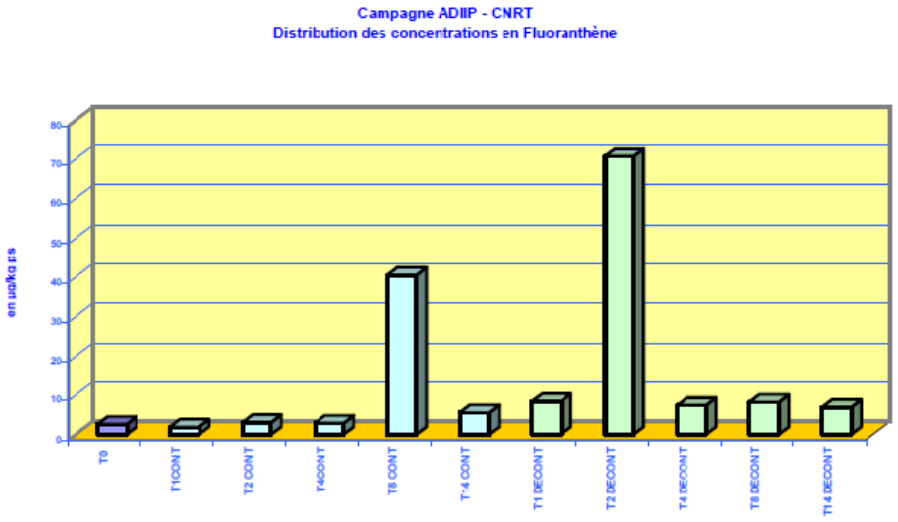


Figure 32 : Contamination des sites grande rade et îlot signal par le Fluoranthène

Naphtalène (Figure 33**)**

Le Naphtalène ainsi que le Phénanthrène n'observent pas les distributions faites pour les autres hydrocarbures.

En effet on ne retrouve pas les pics importants observés pour les échantillons T+8 de la phase de contamination et T+2 de la phase de décontamination. Par contre on observe des concentrations systématiquement plus élevées pendant la phase de décontamination pour l'îlot signal.

Ce résultat est étonnant compte tenu des faibles niveaux mesurés à la fois dans les sédiments et dans l'eau à cette station. Il mériterait d'être confirmé par de nouvelles analyses.

Globalement la variabilité des distributions selon les composés pour cette famille de contaminant n'est pas propre à cette expérimentation.

Sur les réseaux opérés avec des populations naturelles de coquillage ou des organismes transplantés la distribution des différents composés de la famille des HAP est généralement très hétérogène, c'est pourquoi les interprétations se font en général sur la somme des composés ou quelques marqueurs qui représentent des distributions plus stables comme le Fluoranthène.

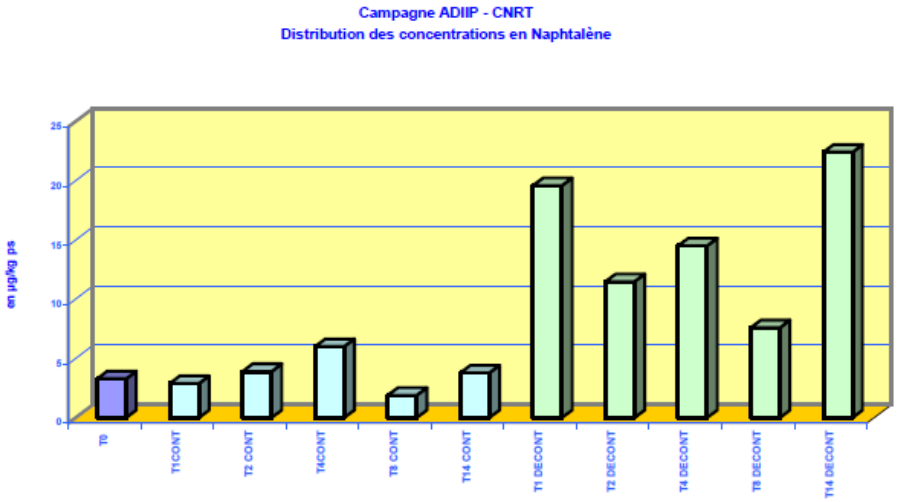


Figure 33 : Contamination des sites grande rade et îlot signal par le Naphtalène

8 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette étude était de développer des nouveaux bioindicateurs de la contamination métallique et organique en Nouvelle-Calédonie Trois espèces ont ainsi été pressenties; le pétoncle *bractechlamys vexillum*, la moule *modiolus auriculatus* et l'huître perlière, P*inctada. maculata.*

La résistance en laboratoire de *bractechlamys vexillum*, initialement proposée pour cette étude, n'a finalement pas été approuvée *en raison de manque de robustesse à la manipulation.* En effet, les échantillons récoltés ont subi de fortes mortalités avant la phase de transplantation, cette fragilité n'a donc pas permis de poursuivre les travaux avec cette espèce ;

Les premières prospections pour *Modiolus auriculatus,* initialement programmées pour cette étude, ont révélé une faible répartition et abondance de cette espèce pour envisager une récolte suffisante à des fins d'expérimentations de transplantation. A fortiori, ce déficit en individus a semblé compromettre son devenir comme indicateur pour les futurs programmes de surveillance ;

Une troisième espèce, *Pinctada. Maculata,* présentant de fortes densités de population a été découverte au cours des prospections réalisées pour cette étude et a donc été sélectionnée comme alternative pour poursuivre les présents travaux. Cette espèce répond aux premiers critères, à savoir, elle est suffisamment abondante, sédentaire, répartie dans les milieux écologiques variés (côte au large), facile à manipuler et résistante aux manipulations et aux conditions de contamination.

La démarche a consisté à tester la capacité bioaccumulatrice de *Pinctada. Maculata* selon la technique de la transplantation en stations artificielles. Cette méthode présente en particulier l'avantage de pouvoir réaliser un suivi intégré sur une période de temps bien définie et de durée significative tout en contrôlant l'homogénéité biologique initiale des organismes transplantés.

ROBUSTESSE PHYSIOLOGIQUE DE PINCTADA. MACULATA

Le premier enseignement positif est que l'organisme sélectionné a pu être transplanté sans encombre dans différents sites, avec une faible mortalité sur l'ensemble de l'étude. Les paramètres biométriques montrent que la croissance est importante et très rapide sur un site fortement influencé par l'activité anthropique (Grande Rade) mais riche en nutriments. Ce constat prouve que ces organismes n'ont pas été dans des conditions de stress biotique pénalisantes pour l'expérience. Toutefois, le changement d'environnement vers un milieu plus pauvre en nutriments semble générer une phase d'adaptation durant laquelle des perturbations physiologiques apparaissent occasionnant notamment des variations de poids auxquelles viennent s'ajouter les conséquences dues au cycle de reproduction qui est mal maitrisé.

L'intégration tardive de cette espèce dans le programme, n'a pas permis de réaliser une étude physiologique. Ainsi les cycles de reproduction ne sont pas connus et l'interprétation des pertes du matériel reproductif identifiées à T'2 et T'14 n'a pu être véritablement interprétée. En l'absence de ces informations il est difficile de prévoir également la meilleure période pour la transplantation. Toutefois la cinétique de contamination réalisée de mars à juillet n'a pas été perturbée par les facteurs environnementaux et/ou physiologiques, cette période serait à priori adaptée.

Les principaux aspects techniques et les problèmes éventuels liés à la préparation, à l'immersion des cages, à leur contrôle et leur entretien pendant la durée d'immersion, aux opérations de prélèvement et de traitement des échantillons ont été identifiés, validés ou demandent à être optimisés. Les axes d'amélioration concernent des aspects techniques comme les dispositifs immergés ou biologiques comme les protocoles de sélection des individus. :

En effet, afin de minimiser la variabilité analytique, il semble nécessaire de travailler sur de plus grands effectifs ; à Tahiti, les lots étaient composés de 160 individus pour minimiser le facteur de maturation gonadique (Bernagout, 2012).

BIOACCUMULATION DES METAUX

En termes de cinétiques, l'étude a montré, pour tous les métaux d'intérêt, que l'équilibre chimique n'était pas atteint au bout de trois mois et demi de transplantation pour cet organisme; dans l'éventualité d'études ultérieures sur cette espèce, les expérimentations nécessiteront des périodes de transplantation plus longues. En effet les cinétiques d'accumulation se sont avérées plutôt lentes, une période d'au moins 5 mois serait à envisager.

Par ailleurs, les études de transplantation réalisées sur des sites à contamination contrastée permettent de mettre en évidence les capacités bioaccumulatrices de ces organismes. Toutefois, il serait pertinent de compléter les expérimentations de transplantation le long d'un gradient de contamination afin de parfaire la compréhension de la réponse (linéarité) de *Pinctada. maculata*.

Concernant les éléments métalliques dans les tissus, il est possible de classer en trois groupes les différentes réponses d'accumulation de *Pinctada sp*. vis-à-vis de la contamination métallique :

1- Métaux en équilibre non accumulés

- Les cinétiques du Co et du Pb n'ont pu être interprétées du fait de leurs niveaux de concentrations très faibles dans les tissus. (< LQ) ; les concentrations pour ces métaux dans le milieu environnant étant trop faibles pour induire une accumulation quantifiable dans les tissus.

2- Effet du forçage physiologique sur la bioaccumulation

- Les cinétiques d'accumulation pour As, Cd, et Cr ont montré des comportements similaires, et la capacité de bioaccumulation pour ces métaux n'a pu être vérifiée en raison des variations physiologiques en relation avec la croissance ou la perte de poids (effet de « dilution » ou « concentration » du métal dans les tissus).

- La capacité de bioaccumulation pour Fe et Ni n'a pu être vérifiée également, bien que la Grande Rade soit un site caractéristique de la contamination pour ces métaux.

3- Métaux bioaccumulés → effet du forçage environnemental

- En revanche, *P. maculata* semble être un bioindicateur potentiel du Cu, du Mn et du Zn , bien que les cinétiques pour ces métaux soit lentes. L'équilibre chimique au bout de 3,5 mois n'ayant pas été atteint, des études complémentaires devront confirmer la capacité bioaccumulatrice de *Pinctada sp*. et déterminer les facteurs de bioconcentration pour ces métaux.

BIOACCUMULATION DES HAPS

Les résultats en termes de niveaux de contamination des HAPs sont par contre plus difficilement interprétables et soulèvent un certain nombre de questions.

Bien qu'il soit communément admis que les concentrations en composés dissous rendent difficile la mesure des HAPs dans l'eau par la technique des échantillonneurs passifs, ici les SBSE, les niveaux mesurés dans la grande Rade dans les sédiments atteignent des valeurs extrêmes qui demandent à être confirmées.

Si cela était le cas et même si la biogéochimie des HAPs est complexe, il est difficile de comprendre pourquoi de telles concentrations dans les sédiments ne seraient pas corrélées pour certains composés avec des concentrations élevées dans le compartiment de la colonne d'eau (compartiment dissous et particulaire) et dans le biote.

Dans le cas de cette étude il est donc important de confirmer les concentrations mesurées dans les sédiments avant de tirer des conclusions sur le potentiel de *Pinctada.sp* à bioaccumuler les HAPs.

Au niveau des résultats entre la phase de contamination et de décontamination, les résultats systématiquement supérieurs au T+8 de la phase de contamination et au T+4 de la phase de décontamination sont difficilement interprétables, à l'exception de celui de la phase de contamination qui pourrait être lié à l'indice de condition des coquillages.

Les niveaux plus élevés lors de la phase de décontamination (Naphtalène, Phénanthrène) sont par contre plus difficilement interprétables et devraient être confirmés par des expériences complémentaires.

Sous réserve de confirmer dans un premier temps les résultats obtenus dans les sédiments de la Grande Rade, les données obtenues lors de cette étude montrent que le biomonitoring des composés de la famille des HAPs pose un certain nombre de questions difficiles à expliquer avec le niveau de connaissances acquises grâce à cette expérience pilote.

Les contaminants mesurés dans un organisme indicateur est donc la résultante de processus impliqués à différentes échelles: à l'échelle du contaminant (nature du métal, taille molécule, spéciation chimique, biodisponibilité, etc.), à l'échelle de l'organisme récepteur (propriétés membranaires, voies d'entrée, voies de sortie, cycle de vie, filtration, nutrition, etc.) mais aussi à l'échelle de l'environnement intra et extracellulaire (température, conditions trophiques, contamination du milieu, etc.). L'étude de la contamination se heurte en permanence à cette complexité due à la diversité des facteurs abiotiques et biotiques mais surtout à leurs variations et interactions dans l'espace et le temps. Il paraît évident que les processus de bioaccumulation restent un domaine très complexe et pluridisciplinaire, les travaux conduits dans le cadre de ce programme ne seraient être suffisants pour conclure sur la validité de *p. maculata*, comme bon bioindicateur.

A ce stade des expériences complémentaires doivent être entreprises pour confirmer les résultats présentés ci-dessus et expérimenter la technique sur de nouvelles espèces, en particulier la modiole, qui est plus généralement utilisée pour le biomonitoring des contaminants compte tenu de ses capacités bioaccumulatrices.

Des informations complémentaires sur de nouveaux gisements de *modiolus auriculatus* permettent d'envisager, à ce jour, la poursuite de l'étude sur cette espèce.

Cette possibilité permettrait également de disposer de références bibliographiques pour l'interprétation des résultats ce qui n'était pas le cas pour cette étude.

REFERENCES

Andral.B et al, 2004.Monitoring chemical contamination levels in the mediterranean on the use of mussel caging. *Marine Pollution, 49:704-712.*

Andral.B et al, 2007 . Evaluation of chemical contamination in the Western Mediterranean using mussel transplants. 13th France-Japan Oceanography Symposium, "Global change : interactions mankind-marine environments" Marseille, France, September 8th -10th, 2008.

Andral.B, 2010. Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en méditerranée : résultats de la campagne 2009, Ifremer.

ASTM, 2002- E2122-02: Standard Guide for conducting in situ field bioassays with caged bivalves.American Society for Testing and Material-International,West Conshohoken, PA, United States, 30p.

Beliaff *et al*, 2011. Guide pour le suivi de la qualité du milieu marin en Nouvelle Calédonie. **Zoneco**, **CNRT Nickel.**

Bernagout.S, *et al*, 2012. Mise au point d'un réseau de surveillance des polluants anthropiques dans les eaux lagonaires de Polynésie française par l'utilisation de mollusques sentinelles. *Convention SEOM-Ifremer n°09/1217973/F,* rapport n° CP/RMPF/12.003, Tahiti, Polynésie française.

Bourdelin. F 1990. Premiers éléments de la dynamique des populations de *modiolus auriculatus* sur un récif frangeant de tahiti (Polynésie Françcaise). *Mémoire de DEA de l'Université Française du Pacififique*.

Bourdelin. F 1994, Biologie et écophysiologie de deux populations de modiolus auriculatus krauss (Mytilidae) de Tahiti: application à l'étude des pollutions chimiques des milieux lagonaires. *Thèse de Doctorat de l'Université française du Pacifique,* Papeete, France, 212p.

Boyden C.R, 1977. Effect of size upon metal content of shellfish. *J.Mar.Biol.Assoc.U.K*.57/675-714.

Breau. L, 1999. Etude préliminaire sur la bioaccumulation du nickel, du chrome et du cobalt chez trois espèces lagonaires : *Gafrarium tumidum, Hyrtios reticlata* et *Chaetodon speculum*. *Archives Sciences de la mer, Biologie marine*, n°4.IRD Nouméa. Septembre 1999, 33p.

Breau. L, 2003.Etude de la bioaccumulation des métaux dans quelques espèces marines tropicales : Recherche de bioindicateurs de contamination et application à la surveillance de l'environnement côtier dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie .*Thèse de Doctorat de l'Université de la Rochelle,* Spécialité « Océanologie Biologie et Environnement Marin », La Rochelle, France, 318 p.

Breau. L *et al*, 2003. Identification of two bivalves (Isognomon isognomon and Gafrarium tumidum) as potential biomonitors of metal contamination in the SW lagoon of New Caledonia. In: G.Richard (Editeur), *III ème Congrès des Sociétés Européennes de Macologie*; Les Mollusques dans la Recherche actuelle, La Rochelle, 24-27 juin 2003, p 46.

Breau. L *et al*, 2009. Développement de méthodes d'évaluation de la toxicité et analyse du risque de l'effluent pour l'environnement marin. *Rapport final du volet 2 « Ecotoxicologie », Programme « Etude sur le comportement, la dispersion et les effets biologiques des effluents industriels dans le lagon sud de la Nouvelle-Calédonie, 1ère partie et 2ème partie,* Convention de recherche IRD/Goro Nickel n° 1124, Nouméa.

Breau et al, 2011.Suivi de la qualité écotoxicolique des eaux de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie par transplantation bioindicateurs, *contrat d'expertise AEL-VALE 2011*.

Campbell.P, 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model, *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*.

Cassas.S, 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, Mytilus Galloprovincialis, en milieu méditerranéen. *Thèse de Doctorat de l'Université de Toulon,* Spécialité « Océanologie Biologique et Environnement Marin », France, 314 p.

Chiffoleau J.F, 1994. Le chrome en milieu marin ; biogéochimie et écotoxicologie, *Repères Océan n°8*, *http://archimer.ifremer.fr/doc/1994/rapport-1430.pdf*.

Clavier.J *et al, 1989.* Etude des bivalves dans le lagon de Nouvelle-Calédonie : *Rapport Sciences de la Mer, Biologie Marine, Conventions*, ORSTOM, Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 31p.

Cossa D *et al*, 1993. Le plomd en milieu marin; biogéochimie et écotoxicologie, *Repères Océan n°3*, *http://archimer.ifremer.fr/doc/1993/rapport-1449.pdf*

Cossa D. & Lassus P, 1989. Le cadmium en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER. N° 16. 111 p.

Cossa D. & Boutier B, 1989. ,. Le cadmium et le mercure. Rapport technique Ifremer, Réseau National d'Observation ,10 années de surveillance Volume n°IV, 115 p.

Cossa D, 2007. Les éléments traces en milieu marin : Assurance de la qualité des mesures, rôle et comportement géochimique et contamination, Rapport technique Ifremer.

Richer de Forges.B, 1991. Les fonds meubles des lagons de Nouvelle-Calédonie : génaralités et échantillonnages par dragages. *In :B.c. Richer de Forges [Ed]*, Le benthos des fonds meubles des lagons de Nouvelle –Calédonie, Vol.1, ORSTOM, Paris**.**

Richer de Forges.B, 2000. Base de données sur la biodiversité littorale de Nouvelle-Calédonie. Catalogue *Sciences de la mer, Biologie Marine,* IRD Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 56 p.

Dijkstra, H.H., Richer de Forges, B., Clavier, J., Lefort Y., 1990. Pectinidés des fonds meubles dans les lagons de Nouvelle-Calédonie et des Chesterfield. 2ème partie: systématique et biogéographie. Rossiniana 46, 3-10

Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal officiel des communautés européennes*.

Fernandez J.M. *et al*; **2011**. Impact de l'effluent de Vale NC en milieu marin, convention n° 110328-OE-03.

Fichez R, *et al* (2010) Biogeochemical typology and temporal variability of lagoon waters in a coral reef ecosystem subject to terrigeneous and anthropogenic inputs (New Caledonia), *Marine Pollution Bulletin*, 61, pp. 309–322

Goldberg E.D., 1975. The mussel watch-a first step in global monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 6:111**.**

H. Cambert *et al*., 2005, Programme Modiole. Suivi pilote des contaminants chimiques dans les organismes marins à la Réunion : étude de faisabilité d'un réseau de surveillance par la Modiole (2003-2006)*, Convention DIREN/ARVAM n° 2003/00 0002/037 et convention DOCUP 2000-2006/FEDER N°209050104203511, 21p*

Hédoin. L, 2006. Caractérisation d'espèces bioindicatrices pour la surveillance des activités minières et la gestion de l'environnement en milieu récifal et lagonaires : application au lagon de Nouvelle-Calédonie. *Thèse de Doctorat de l'Université de la Rochelle,* Spécialité « Océanologie Biologie et Environnement Marin », La Rochelle, France, 322 p.

Hédoin. L, 2007. Nickel bioaccumulation in bivalves from the New Caledonia lagoon: seawater and food exposure. Chemosphere, 66:1449-1457.

Hédoin. L *et al*, 2008. The tropical brown alga *Lophora variegata* as a bioindicator of minig contamination in the New Caledonia lagoon: a field transplantation study. *Marine Environmental Research*, 66.

Hédoin. L *et al*, 2010. Delineation of heavy metal contamination pathways (seawater, food and sediment) in tropical oysters from New Caledonia using radiotracer techniques**.** *Marine pollution Bulletin*, 61:542-553.

Inéris, 2004. Devenir et comportement des métaux dans l'eau:biodisponibilité et modèles BLM, *rapport technique*, convention DE n°CV0300081.

Inéris, 2005. Le zinc et ses dérivés. *www.**ineris.fr**/substances/fr/substance/getDocument/2867*

Inéris, 2005. Le Cadmium et ses dérivés**.** *http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/586*

Inéris, 2005. Le Chrome et ses dérivés**.** *www.**ineris.fr**/substances/fr/substance/getDocument/2739*

Inéris, 2005. Le Cuivre et ses dérivés. *www.**ineris.fr**/substances/fr/substance/getDocument/2751*

Inéris, 2006. Le Cobalt et ses dérivés. *http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/cas/7440-48-4/2*

Inéris, 2006. Le Nickel et ses dérivés**.** *http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/cas/7440-02-0*

Inéris, 2009. Biodisponibilité et spéciation, bilan sur les modèles BLM, *rapport final d'étude*, convention ONEMA-INERIS 2008**.**

Inéris, 2010. L'Arsenic et ses dérivés**.** *www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2713*

Inéris, 2012. Le Manganèse et ses dérivés**.** *www.**ineris.fr**/substances/fr/substance/getDocument/2797*

Kierczak.J, 2007. Spéciation solide du Nickel et du Chrome dans un site minier et industriel à usage agricole (Szklary, Pologne). *Thèse de Doctorat en cotutelle de l'Université de Limoges et de Wroclaw*, Spécialité « Matériaux-Minéraux ».

Labrosse. P *et al*, 2000. New Caledonia, In: C. Sheppard (Ed.), Seas at the Millennium: an environmental evaluation. *Elsevier Science*, Amsterdam, p 723-736.

Lapointe.D, 2009. Accumulation, répartition subcellulaire et effets du Nickel et du Thallium dissous ou d'origine alimentaire chez le Tête de Boule (Pimephales promelas). *Thèse de Doctorat de l'Université du Québec*, Spécialité « Sciences de l'eau », INRS, Centre de l'Eau Terre environnement.

Lefort Y., 1991. *Etude de la population de pectinidés du lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie*. Thèse de Doctorat, mention océanographie biologique, Université de Bordeaux I.

Lefort.Y, J.Clavier, 1992, Etudes des populations de bivalves pectinidés dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie*, Sciences de la mer, Biologie Marine, ORSTOM* Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 84p.

Lefort Y., 1994. Growth and mortality of the tropical scallops: *Annachlamys flabellate* (Bernardi), *Comptopallium radula* (Linne) and *Mimachlamys gloriosa* (Reeve) in South-West Lagoon of New Caledonia. *Journal of Shellfish Research* 13, 539-546 ;

Métian.M *et al*, 2008-a. The brown alga *Lobophora variegata*, a bioindicator species for surveying metal contamination in tropical marine environments. *Journal of Experimental Biology and Ecology*, 362: 49-54.

Métian.M. *et al*, 2008-b. Accumulation of nine metals and one metalloid in the tropical scallop *Comptopallium radula* from coral reefs in New Caledonia. *Environmental Pollution*, 152: 543-552.

Michel P, 1993. L'arsenic en milieu marin ; biogéochimie et écotoxicologie, *Repères Océan n°4*, *http://archimer.ifremer.fr/doc/1993/rapport-1448.pdf*.

Moreton *et al*, 2008. Development of a field Preconcentration /Elution unit for routine determination of dissolved metal concentrations by ICP-OES in marine waters: Application for monitoring of the New Caledonia Lagoon. Geostandards and Geoanalytical Research.

Newman.MC, Jagoe CH, 1994. Ligands and the bioavaibility of metals in aquatic environnements, Bioavaibility:physical, chemical and isotopic systematics,1994

Phillips. D.J.H, 1977. The use of biological indicator organisms to monitor trace metals pollution in marine and estuarine environments. A review. *Environmental Pollution* 13:281-317.

Pouvreau S, 1999. *Etude et modélisation des mécanismes impliqués dans la croissance de l'huître perlière, Pinctada margaritifera, au sein de l'écosystème conchylicole du lagon de l'atoll de Takapoto (Polynésie française)*. Thèse de Doctorat, mention Halieutique & Aquaculture, Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Rennes.

Rainbow P.S, 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment.*Marine Pollution Bulletin* 31, 183-192.

Règlement CE 466/2001 du 8 mars 2001 et **Règlement CE 221/2002** du 6 février 2002.

Sanders *et al*, 1989. Pathways of arsenic uptake and incorporation in estuarine phytoplankton and the filter feeding invertebrates *Eurytemora, Balanus* and *Crassostrea virginica. Mar. Biol.,* 103:319 325

Strady E, 2010. Mécanismes biogéochimiques de la contamination des huîtres *Crassostrea gigas* en Cadmium en baie de Marennes Oléron. Thèse de Doctorat, mention Géochimie & Ecotoxicologie, Université de Bordeaux I.

Thébault.J, 2005. La coquille de comptopallium radula (bivalvia ;pectinidae),archive eulérienne haute-fréquence de la variabilité de l'environnement côtier tropical (océan pacifique). Thèse de Doctorat, mention Océanologie Biologique, Unviversité de Bretagne Occidentale.

FIGURES :

Figure 1 : Représentation de l'espèce B. vexillum 12

Figure 2 : Distribution des foyers naturels du pétoncle B. vexillum prospectés dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie 13

Figure 3: Représentation de *M. auriculatus* 15

Figure 4: Photos représentant l'huître perlière *P. maculata*. 16

Figure 5: Distribution des foyers naturels de l'huître *P. maculata* dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie 17

Figure 6 : Sites d'étude pour la récolte et la transplantation 19

Figure 7: Photos représentant la Grande Rade, site choisi pour l'étude de l'accumulation 20

Figure 8 : Photos représentant le site de transplantation pour l'étude d'élimination à l'Ilôt Signal 20

Figure 9 : (a) Illustration pour la mesure de la taille des bivalves ; (b) Illustration montrant la répartition des bivalves dans les bacs d'élevage en fonctions de la taille 21

Figure 10 : (a) Structure de taille de la population de *Pinctada.sp* récoltée et sélection de la gamme des espèces à transplanter; (b) Variabilité des tailles pour les lots sélectionnés 21

Figure 11 : Illustration pour la constitution des lots disposés par panier pour la transplantation 22

Figure 12 : Dispositif de transplantation 23

Figure 13 : Récupération des lots par plongée sous-marine 24

Figure 14 : Evolution de la température (a) et de la salinité (b) sur la période d'étude 27

Figure 15: Evolution de la turbidité (a) et de la chlorophylle totale et chlorophylle A sur la période d'étude 28

Figure 16: Comparaison des teneurs en métaux dissous dans le colon d'eau entre les sites GR (n=5) et IS (n=6). 29

Figure 17 : Evolution temporelle des concentrations en métaux dissous pendant (a) la phase d'accumulation (b) et d'élimination. 30

Figure 18 : Comparaison des teneurs en métaux dans les sédiments entre les deux sites d'étude (n=1) 31

Figure 19: Mortalité quotidienne (en %/jour) des lots récoltés 33

Figure 20 : Indices de condition physiologiques sur la période étudiée (n=15) 33

Figure 21 : Comparaison de l'indice gonadique avec l'indice de condition (IC2). 34

Figure 22 : Etude de la croissance moyenne (a) en poids frais animal vivantl; (b) en taille de coquille; (c) en poids de chairs totales humides ; (d) en poids de chairs sèches 36

Figure 23 : Distribution en taille des différentes particules et colloïdes rencontrés dans le milieu aquatique 40

Figure 24 : Anatomie de l'huître perlière P. maculata (encyclopédie de la Polynésie http://horizon.documentation.ird.fr) 42

Figure 25 : Récapitulatif de l'effet des différentes transplantations possibles sur la concentration en métal [M] chez les bivalves (Cassas, 2005) 43

Figure 26 : Cinétiques d'accumulation et d'élimination sur la période de transplantation 46

Figure 27 : Corrélation de la teneur en arsenic bioaccumulée avec l'évolution du poids des chairs (ps) 48

Figure 28 : Corrélation entre la teneur en Cd bioaccumulée et l'évolution du poids des chairs (ps) 51

Figure 29 : Relation entre les concentrations moyennes en Fe bioaccumulées et l'évolution du poids des chairs (ps) 54

Figure 30 : Récapitulatif de l'effet des différentes variations de poids de l'organisme sur la concentration en métal [M]dans la chair (Cassas, 2005) 60

Figure 31 : Contamination des sites grande rade et îlot signal par les HAP 63

Figure 32 : Contamination des sites grande rade et îlot signal par le Fluoranthène 64

Figure 33 : Contamination des sites grande rade et îlot signal par le Naphtalène 64

Figure 34 : Profils CTD de la colonne d'eau effectués régulièrement au niveau des cages transplantées 90

Figure 35 : Variabilité des concentrations en métaux mesurées dans les chairs (ps) de *pinctada sp*. pendant l'étude de transplantation 95

TABLEAUX:

Tableau 1 : Récapitulatif des expérimentations et analyses 23

Tableau 2 : Justesse des analyses des métaux dissous et limites de quantification 29

Tableau 3: Echantillons collectés de « P. maculata » pendant la transplantation 32

Tableau 4: Justesse des analyses des métaux dissous et limites de quantification 38

Tableau 5 : Constitution des lots par classe de taille (mm) 75

Tableau 6 : Constitution des lots par poids frais (g) 75

Tableau 7 : Tableaux rassemblant les grandeurs biométriques pour les cinétiques d'accumulation 76

Tableau 8 : Tableaux rassemblant les grandeurs biométriques pour les cinétiques d'élimination 78

Tableau 9 : Paramètres physicochimiques déterminés dans la colonne d'eau par une sonde multiparamétrique (CTD) au cours des deux campagnes. 80

Tableau 10 : Teneur en chlorophylle a et phéopigments pendant la transplantation par filtration 91

Tableau 11 : Teneur en métaux dissous dans la colonne d'eau pendant la transplantation 92

Tableau 12 : Teneurs en métaux dans les sédiments (Laboratoire de Rouen) 92

Tableau 13 : Concentrations en métaux dans les tissus de (pinctada sp). 93

EQUATIONS:

Équation 1 : TCJ (%) = ((Ln V_f-Ln V_i)*100) / (T_f-T_i) 26

Équation 2 : IC_1 = (PS / PC) *1000 26

Équation 3 : IC_2 = [PS / (PF_{tot}-PS)] *1000 26

Équation 4 : IG = (PG / PF) *100 26

Équation 5 : $dCmdt = \alpha w\ FR.Cw\ + EA.IR.Cp - ke + gCm$ 42

ANNEXE 1 :

Constitution des lots pour la transplantation

Tableau 5 : Constitution des lots par classe de taille (mm)

Constitution des lots Classes de taille sélectionnées : 54 ± 3 mm

Longueur de coquille (mm)

N° indiv	Lot 1	Lot 2	Lot 3	Lot 4	Lot 5	Lot 6	Lot 7	Lot 8	Lot 9	Lot 10	Lot 11	Lot 12	Lot 13
1	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	52,0	52,0
2	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	51,0	52,0	52,0
3	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	53,0	53,0	53,0	53,0
4	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	52,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0
5	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0
6	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	53,0	54,0
7	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0
8	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0	54,0
9	54,0	54,0	54,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0
10	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0
11	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0
12	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0
13	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0
14	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0
15	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0	57,0					
Moy	**54,1**	**54,1**	**54,1**	**54,1**	**54,1**	**54,1**	**54,1**	**54,1**	**54,0**	**54,1**	**54,1**	**54,2**	**54,3**
Ecart type	**2,1**	**2,1**	**2,1**	**2,1**	**2,1**	**2,1**	**2,0**	**2,0**	**1,9**	**1,9**	**1,9**	**1,6**	**1,6**

Tableau 6 : Constitution des lots par poids frais (g)

PF tot (g) (animal vivant, après épongeage)

N° indiv	Lot 1	Lot 2	Lot 3	Lot 4	Lot 5	Lot 6	Lot 7	Lot 8	Lot 9	Lot 10	Lot 11	Lot 12	Lot 13
1	19,81	23,23	23,04	20,62	25,14	22,57	19,41	24,11	27,49	19,60	21,27	21,93	26,40
2	25,77	18,67	27,51	24,10	23,18	20,33	21,33	27,65	19,68	23,46	21,78	22,90	21,94
3	20,99	19,53	19,95	23,68	23,75	27,64	24,67	20,88	20,54	24,51	33,55	20,97	25,01
4	26,06	18,70	20,32	21,39	21,35	21,41	25,89	26,22	23,24	24,81	23,11	24,29	27,03
5	23,26	29,68	24,50	23,51	24,05	27,52	24,11	25,86	26,03	32,29	24,41	23,67	23,20
6	23,23	20,65	23,42	24,75	20,45	22,32	25,45	23,57	21,66	28,51	21,84	23,92	21,39
7	25,20	26,61	29,48	26,98	33,77	23,98	25,94	24,01	24,50	22,23	25,82	33,35	28,05
8	31,89	22,76	22,50	28,08	23,95	23,57	29,24	27,01	25,01	26,08	25,85	29,48	26,86
9	22,91	20,62	25,98	28,64	28,8	27,07	24,77	25,20	30,32	29,23	29,86	25,26	28,17
10	30,32	29,2	31,44	24,62	25,56	29,8	27,52	30,93	27,23	29,52	24,1	25,07	26,77
11	22,74	28,64	27,62	24,59	22,91	25,7	31,61	31,85	27,52	22,65	26,43	31,25	29,11
12	28,23	31,15	26,62	28,72	28,05	33,46	26,9	29,19	28,1	31,55	30,25	29,95	27,54
13	30,72	34,75	28,66	36,33	34,63	31,55	27,73	24,97	28,18	31,94	29,01	26,32	26,52
14	30,74	30,15	29,2	32,32	29,87	33,55	31,71	32,53	32,05	27,95	28,91	33,47	30,9
15	30,34	31,74	31,61	30,81	25,04	33,19	27,44	26,63					
Moy	**26,15**	**25,74**	**26,12**	**26,61**	**26,03**	**26,91**	**26,25**	**26,71**	**25,83**	**26,74**	**26,16**	**26,56**	**26,35**
Ecart type	3,97	5,40	3,73	4,27	4,20	4,57	3,32	3,27	3,61	3,99	3,71	4,17	2,67

ANNEXE 2.A

Mesures biométriques sur les lots de transplantation

Tableau 7 : Tableaux rassemblant les grandeurs biométriques pour les cinétiques d'accumulation

Longueur des valves (mm)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 13	lot 10	Lot 12	Lot 9	Lot 3	Lot 2
1	53,8	53,1	54,9	60,1	60,1	59,8
2	56,7	53,0	54,7	55,8	60,4	64,8
3	54,4	52,6	57,1	55,4	60,4	65,1
4	53,3	57,1	56,0	56,2	58,2	60,5
5	56,4	52,1	51,7	60,4	61,0	60,8
6	52,4	56,0	52,6	59,0	54,4	62,9
7	56,2	53,3	55,8,	54,4	61,0	61,7
8	52,1	55,5	54,0	58,5	60,8	63,4
9	55,7	56,0	56,2	57,4	61,0	63,6
10	53,9	55,0	52,8	55,2	54,0	59,9
11	56,3	50,5	56,1	55,6	60,2	64,7
12	55,4	53,6	56,5	54,7	60,0	64,5
13	56,4	53,7	-	57,7	60,3	59,6
14	52,6	-	-	59,2	52,8	62,5
MOY	54,7	54,0	54,8	57,1	58,9	62,4
Ecart type	**1,7**	**1,9**	**1,8**	**2,0**	**2,9**	**2,0**

Poids Frais total (g) animal vivant

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 13	lot 10	Lot 12	Lot 9	Lot 3	Lot 2
1	25,97	25,93	25,05	23,73	31,25	33,68
2	25,57	31,69	34,05	20,49	34,77	31,89
3	25,91	24,16	24,98	22,57	26,40	41,09
4	21,88	27,26	25,91	26,37	27,41	32,16
5	26,80	19,52	21,93	33,12	32,42	39,41
6	24,34	28,34	21,11	21,23	26,22	29,26
7	28,51	24,36	29,56	22,85	34,30	36,70
8	22,76	26,60	25,00	24,22	27,98	43,00
9	29,28	30,15	30,93	20,45	37,55	35,50
10	20,97	22,10	23,78	18,96	31,82	27,03
11	23,50	22,83	24,28	26,73	28,70	32,36
12	26,32	22,26	29,65	24,87	30,43	27,16
13	27,88	27,56	-	25,26	30,61	32,55
14	21,35	-	-	25,58	26,82	37,36
MOY	25,07	25,60	26,35	24,03	30,48	34,22
Ecart type	**2,67**	**3,47**	**3,87**	**3,54**	**3,46**	**4,89**

Poids Frais Gonade (g)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 13	lot 10	Lot 12	Lot 9	Lot 3	Lot 2
1	0,97	0,99	1,48	1,28	-	5,18
2	nd	0,95	1,50	1,44	-	4,28
3	0,87	1,29	1,85	1,13	-	2,55
4	1,23	1,32	1,64	1,59	-	2,96
5	1,11	1,07	1,67	2,51	-	1,95
6	0,97	0,98	1,38	1,57	-	3,39
7	0,84	0,80	1,68	1,44	-	3,09
8	0,76	0,82	1,69	1,81	-	percée
9	0,93	1,22	0,78	1,36	-	5,13
10	1,20	1,11	1,92	1,13	-	2,76
11	0,80	0,98	1,36	1,68	-	4,29
12	0,44	1,52	1,50	1,23	-	3,42
13	1,04	0,79	-	1,58	-	2,41
14	1,07	-	-	2,26	-	2,90
MOY	0,94	1,06	1,54	1,572		3,41
Ecart type	0,21	0,22	0,29	0,40		1,02

Poids Frais Chairs entières (g)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem*	T+14 sem
	lot 13	lot 10	Lot 12	Lot 9	Lot 3	Lot 2
1	5,18	4,54	6,24	5,13	11,42	9,77
2	4,88	4,00	6,08	4,71	12,82	11,76
3	4,98	3,78	7,00	3,62	8,84	12,41
4	4,05	4,35	6,59	5,04	9,62	8,40
5	5,07	3,52	5,84	7,27	11,10	7,14
6	4,37	4,34	6,11	5,12	9,48	10,09
7	4,26	3,61	6,22	4,96	10,65	10,33
8	3,53	3,86	8,15	6,32	13,38	12,29
9	3,84	5,49	5,78	5,45	13,36	10,48
10	4,27	4,25	6,91	5,11	11,26	8,26
11	3,74	3,77	6,05	5,54	10,17	11,02
12	3,01	4,21	6,54	5,18	11,11	9,69
13	4,12	3,30	-	6,63	12,40	9,03
14	4,32	-	-	7,18	9,83	10,89
MOY	4,26	4,08	6,46	5,52	11,10	10,11
Ecart type	0,62	0,56	0,66	1,00	1,46	1,55

Poids sec coquille (g)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 13	lot 10	Lot 12	Lot 9	Lot 3	Lot 2
1	14,77	14,87	13,27	16,15	17,82	17,85
2	14,74	18,84	19,82	14,32	17,47	15,66
3	13,91	13,94	13,72	12,30	15,17	22,04
4	14,57	15,39	14,35	16,61	15,66	16,81
5	13,70	10,36	12,74	17,39	17,28	24,70
6	14,40	16,72	11,57	14,76	15,18	14,20
7	14,72	14,28	16,63	15,22	19,03	20,05
8	12,41	15,23	13,48	15,78	16,09	23,10
9	17,32	15,90	18,17	13,69	21,80	17,52
10	11,94	12,91	12,50	12,17	18,90	13,63
11	14,41	13,15	13,19	19,61	16,72	16,78
12	15,48	12,40	16,48	17,82	17,20	13,98
13	18,38	16,59		15,43	15,77	18,62
14	11,30			16,07	15,01	20,52
MOY	14,43	14,66	14,66	15,52	17,08	18,25
Ecart type	**1,89**	**2,19**	**2,53**	**2,05**	**1,89**	**3,46**

Poids sec chairs lyophilisées (g)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 13	lot 10	Lot 12	Lot 9	Lot 3	Lot 2
1	0,80	0,82	0,98	1,12	1,23	1,68
2	0,72	0,71	0,82	1,03	1,20	2,09
3	0,70	0,73	0,87	0,72	1,07	2,66
4	0,53	0,81	0,88	1,02	0,67	1,33
5	0,78	0,58	0,87	1,47	1,28	1,27
6	0,61	0,80	0,79	0,91	1,12	1,62
7	0,67	0,61	0,73	0,90	1,72	1,98
8	0,49	0,58	1,05	1,26	1,23	2,19
9	0,58	0,98	0,81	0,96	1,26	2,10
10	0,64	0,79	0,99	0,96	1,52	1,47
11	0,57	0,67	0,86	1,10	-	1,86
12	0,46	0,83	0,84	0,99	-	1,71
13	0,63	0,54	-	1,21	-	1,56
14	0,70	-	-	1,43	-	1,72
Moy	0,63	0,73	0,87	1,08	1,23	1,80
Ecart type	**0,10**	**0,13**	**0,09**	**0,21**	**0,27**	**0,37**

(*) : Mauvaise conservation du Lot T+8 sem Chair en décomposition dissection impossible

ANNEXE 2.B

Mesures biométriques sur les lots de transplantation

Tableau 8 : Tableaux rassemblant les grandeurs biométriques pour les cinétiques d'élimination

Longueur des valves (mm)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 2	lot 6	lot 4	lot 8	lot 11	lo 1
1	59,8	65,7	60,7	63,1	60,8	57,3
2	64,8	64,4	58,1	62,4	62,3	62,9
3	65,1	62,7	62,8	60,2	66,2	60,9
4	60,5	63,6	62,9	61,9	63,2	60,6
5	60,8	61,1	54,6	60,2	61,0	52,5
6	62,9	66,7	60,8	63,4	59,1	61,2
7	61,7	60,3	56,8	61,5	63,3	65,6
8	63,4	60,5	55,3	61,0	64,4	57,3
9	63,6	61,0	61,8	52,5	66,3	61,0
10	59,9	62,0	55,1	-	64,9	61,4
11	64,7	64,4	58,8	-	63,8	60,6
12	64,5	62,8	62,0	-	-	65,0
13	59,6	-	-	-	-	60,6
14	62,5	-	-	-	-	65,0
MOY	62,4	62,9	59,1	60,7	63,19	60,9
Ecart type	2,0	2,1	3,1	3,3	2,3	3,5

Poids Frais total (g) animal vivant

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 2	lot 6	lot 4	lot 8	lot 11	lo 1
1	33,68	40,53	33,22	37,71	30,81	27,79
2	31,89	39,16	25,53	32,76	33,94	34,39
3	41,09	38,07	29,12	31,46	34,78	27,92
4	32,16	32,76	38,21	33,85	33,84	27,13
5	39,41	30,21	24,82	35,30	37,19	29,09
6	29,26	28,70	28,80	34,01	32,84	28,96
7	36,70	29,06	30,93	29,47	30,94	32,56
8	43,00	34,75	24,03	30,94	35,75	27,93
9	35,50	32,11	31,33	22,00	37,31	32,72
10	27,03	31,46	27,11	-	39,33	27,51
11	32,36	32,35	29,19	-	39,79	34,74
12	27,16	37,42	31,95	-	-	26,24
13	32,55	-	-	-	-	29,93
14	37,36	-	-	-	-	25,80
MOY	34,22	33,88	29,52	31,94	35,14	29,48
Ecart type	4,89	4,04	3,99	4,46	3,06	2,95

Poids Frais Gonade (g)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 2	lot 6	lot 4	lot 8	lot 11	lo 1
1	5,18	3,55	1,81	3,12	2,30	-
2	4,28	2,96	1,61	2,21	2,22	1,81
3	2,55	3,27	3,00	1,64	3,36	1,76
4	2,96	3,19	1,55	2,67	2,87	-
5	1,95	3,06	1,37	2,94	2,05	-
6	3,39	1,64	2,56	3,22	2,45	3,81
7	3,09	2,02	1,84	2,98	2,75	0,47
8	percée	3,44	1,55	2,70	4,21	0,81
9	5,13	1,07	1,08	2,23	2,84	1,11
10	2,76	3,16	1,77	-	3,03	1,72
11	4,29	2,91	1,92	-	2,71	1,59
12	3,42	2,97	1,91	-	-	1,89
13	2,41	-	-	-	-	1,37
14	2,90	-	-	-	-	4,33
MOY	3,41	2,77	1,83	2,63	2,80	1,878
Ecart type	1,02	0,77	0,51	0,52	0,60	1,18

Poids Frais Chairs entières (g)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 2	lot 6	lot 4	lot 8	lot 11	lo 1
1	9,77	12,45	6,79	9,49	7,78	4,92
2	11,76	9,62	6,64	8,81	8,16	8,12
3	12,41	8,92	8,38	8,12	9,18	7,25
4	8,40	9,97	7,32	9,89	9,84	5,18
5	7,14	8,49	5,77	9,28	7,83	5,25
6	10,09	7,41	9,25	9,08	7,35	8,11
7	10,33	7,23	7,03	9,36	9,13	7,04
8	12,29	9,18	5,99	8,70	10,06	6,25
9	10,48	7,99	7,16	8,92	9,59	6,89
10	8,26	9,25	6,11	-	11,17	5,36
11	11,02	9,98	6,87	-	10,27	5,27
12	9,69	9,08	7,21	-	-	7,57
13	9,03	-	-	-	-	5,99
14	10,89	-	-	-	-	9,71
MOY	10,11	9,13	7,04	9,07	9,12	6,64
Ecart type	1,55	1,38	0,98	0,51	1,21	1,42

Poids sec coquille (g)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 2	lot 6	lot 4	lot 8	lot 11	lo 1
1	17,85	22,35	18,15	19,66	16,44	16,99
2	15,66	22,06	12,97	18,54	16,55	19,05
3	22,04	20,74	14,71	16,03	16,07	16,56
4	16,81	17,75	21,04	17,15	16,84	18,65
5	24,70	15,45	14,28	18,21	20,27	17,27
6	14,20	15,55	14,64	17,55	15,88	17,29
7	20,05	14,78	18,24	14,40	16,17	19,39
8	23,10	18,96	13,55	17,08	17,14	16,65
9	17,52	17,30	17,42	19,68	18,39	16,16
10	13,63	15,22	15,62	-	21,12	17,81
11	16,78	17,55	18,82	-	19,34	15,25
12	13,98	19,25	17,97	-	-	21,37
13	18,62	-	-	-	-	15,84
14	20,52	-	-	-	-	16,28
MOY	18,25	18,08	16,45	17,59	17,66	17,47
Ecart type	3,46	2,64	2,49	1,70	1,84	1,65

Poids sec chairs lyophilisées (g)

	T0	T+1 sem	T+2 sem	T+4 sem	T+8 sem	T+14 sem
	lot 2	lot 6	lot 4	lot 8	lot 11	lo 1
1	1,68	2,27	1,10	1,63	1,14	0,64
2	2,09	1,70	1,14	1,55	1,31	1,22
3	2,66	1,53	1,52	1,28	1,42	1,11
4	1,33	1,69	1,16	1,66	1,59	0,72
5	1,27	1,65	0,99	1,63	1,18	0,77
6	1,62	1,29	1,55	1,59	1,08	1,57
7	1,98	1,29	1,09	1,66	1,73	1,23
8	2,19	1,56	0,91	1,43	1,66	0,87
9	2,10	1,47	1,07	1,47	1,53	0,98
10	1,47	1,65	0,96	-	1,88	0,90
11	1,86	1,77	1,25	-	1,75	0,83
12	1,71	1,56	1,11	-	-	1,24
13	1,56	-	-	-	-	0,96
14	1,72	-	-	-	-	1,88
Moy	1,80	1,62	1,15	1,54	1,48	1,07
Ecart type	0,37	0,26	0,20	0,13	0,27	0,34

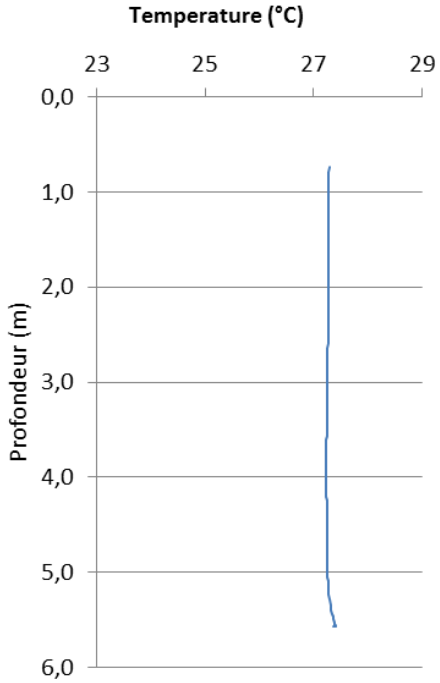
ANNEXE 3 :

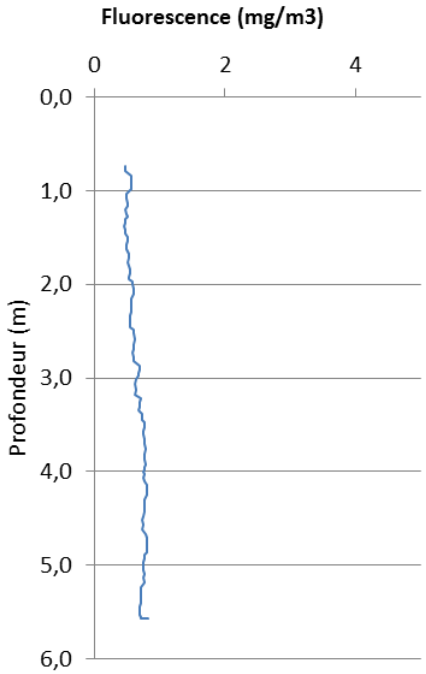
Tableaux rassemblant les paramètres environnementaux sur la période d'étude

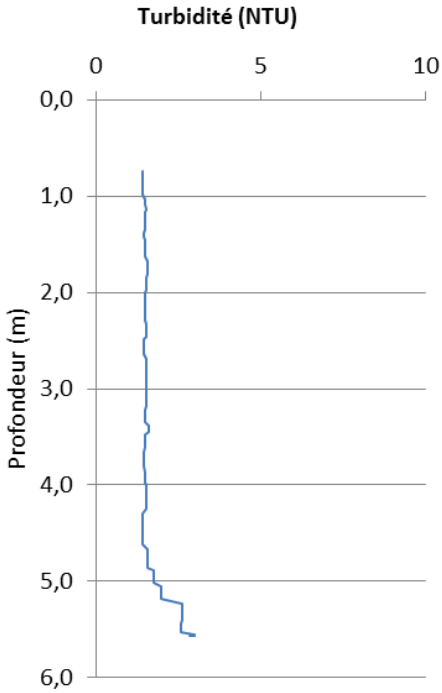
Tableau 9 : Paramètres physicochimiques déterminés dans la colonne d'eau par une sonde multiparamétrique (CTD) au cours des deux campagnes.

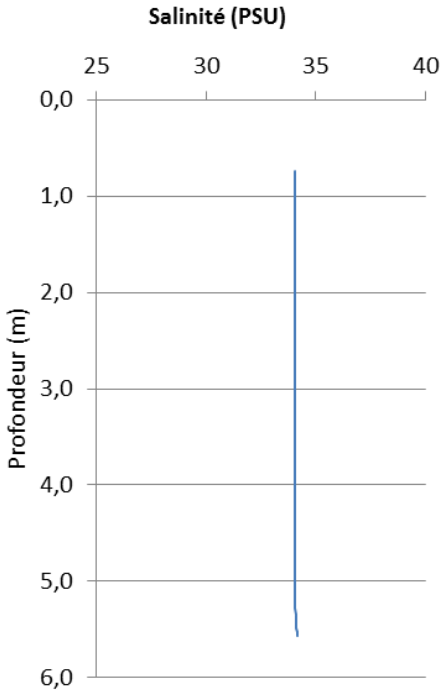
Date	Echéance	Température (°C)	Fluorescence (Chl a mg/m^3)	Turbidité (NTU)	Salinité (PSU)
30/03/2012	**T0**	-	-	-	-
05/04/2012	T1	27,27	0,51	1,48	34,04
12/04/2012	T2	26,18	0,73	2,32	35,06
26/04/2012	T4	24,84	0,61	1,38	35,11
25/05/2012	T8	24,60	1,23	2,62	35,16
05/07/2012	T14	22,76	0,47	2,12	35,08
05/07/2012	T'0	23,02	0,14	0,20	35,44
12/07/2012	T'1	21,54	0,06	1,66	35,43
19/07/2012	T'2	-	-	-	-
02/08/2012	T'4	22,50	0,14	0,19	35,53
30/08/2012	T'8	22,32	0,03	0,27	35,64
11/10/2012	T'14	23,20	0,05	0,18	35,81

05-04-12-GR

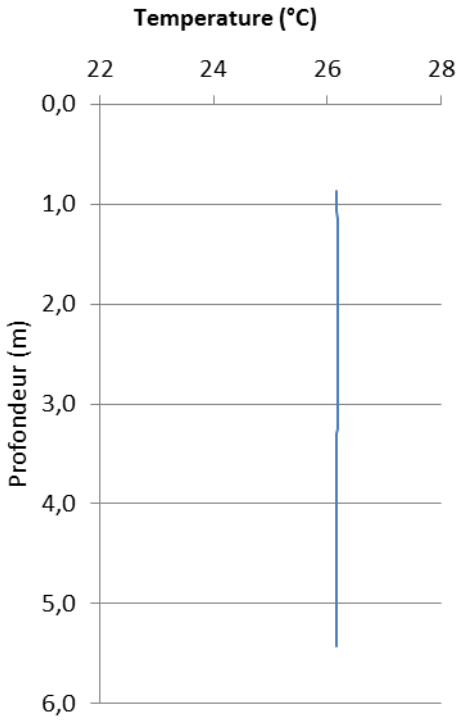

Temperature (°C)
23
25
27
29
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

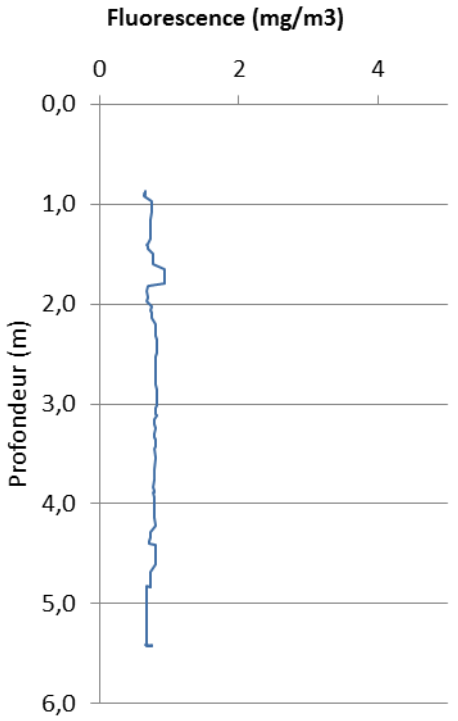

Fluorescence (mg/m3)
0
2
4
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

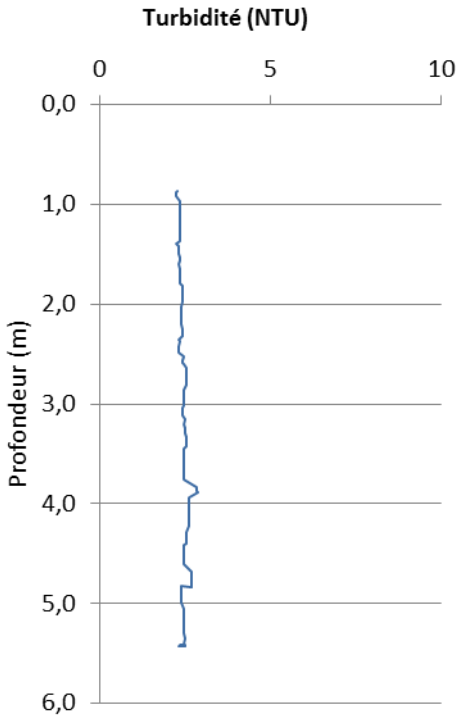

Turbidité (NTU)
0
5
10
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

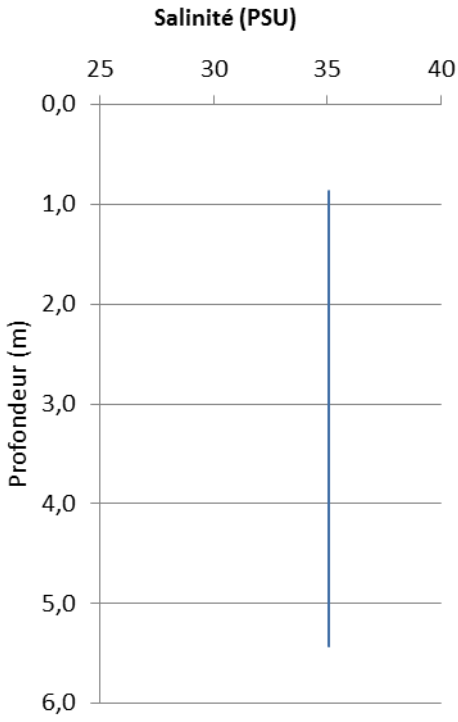

Salinité (PSU)
25
30
35
40
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

12-04-12-GR

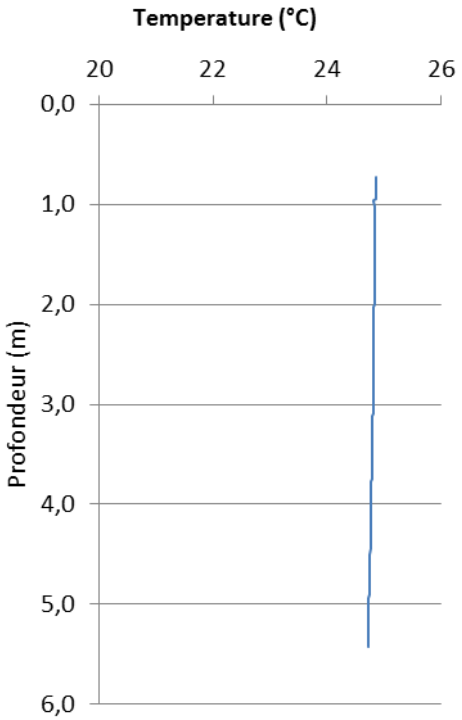

Temperature (°C)
22
24
26
28
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

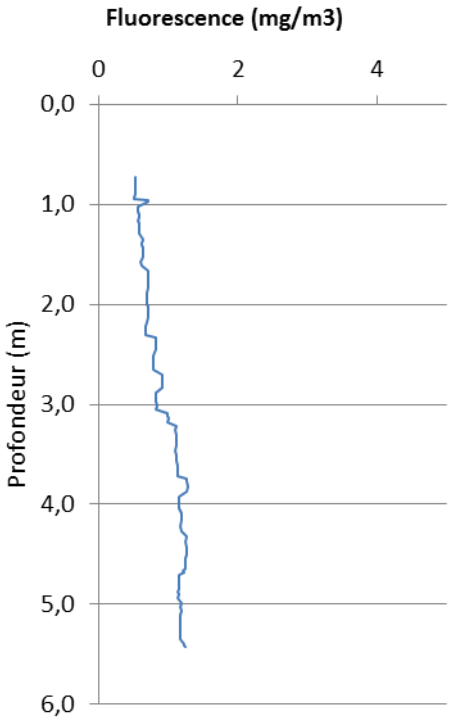

Fluorescence (mg/m3)
0
2
4
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

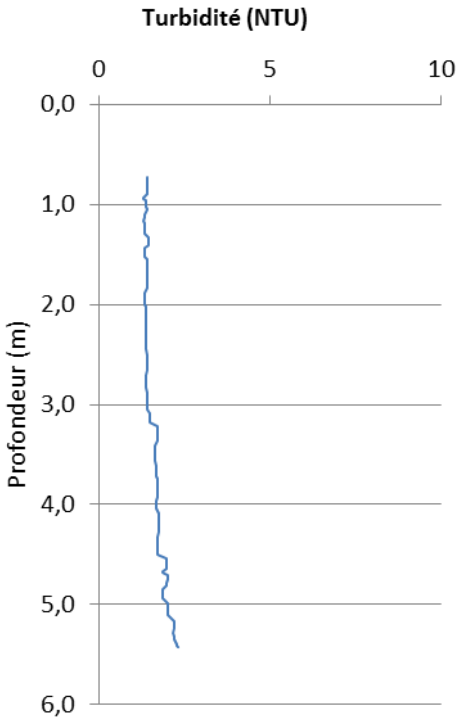

Turbidité (NTU)
0
5
10
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

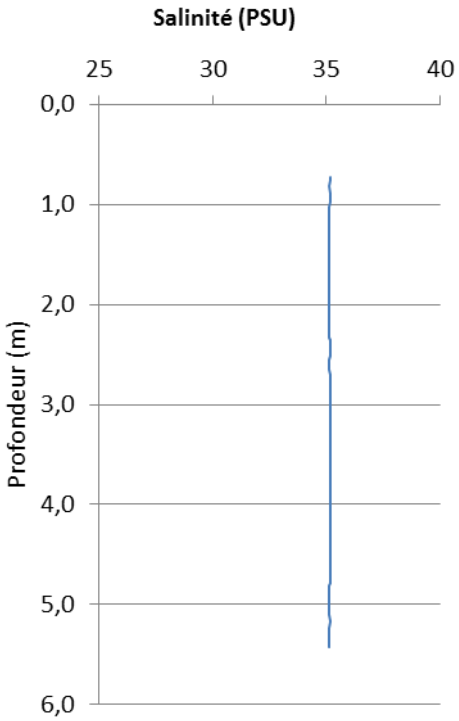

Salinité (PSU)
25
30
35
40
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

26-04-12-GR

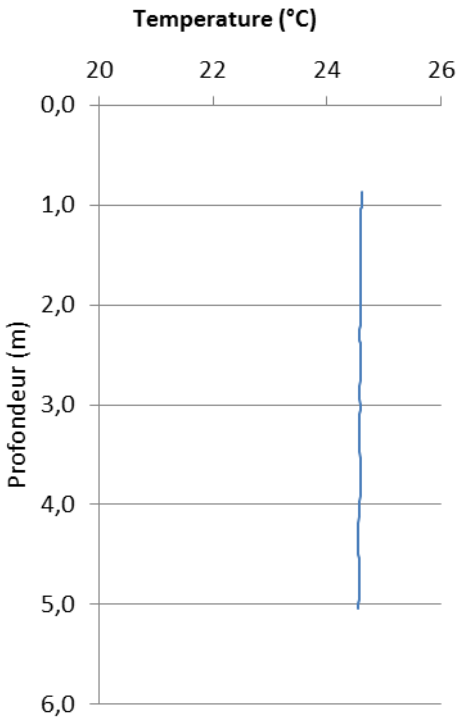

Temperature (°C)
20
22
24
26
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

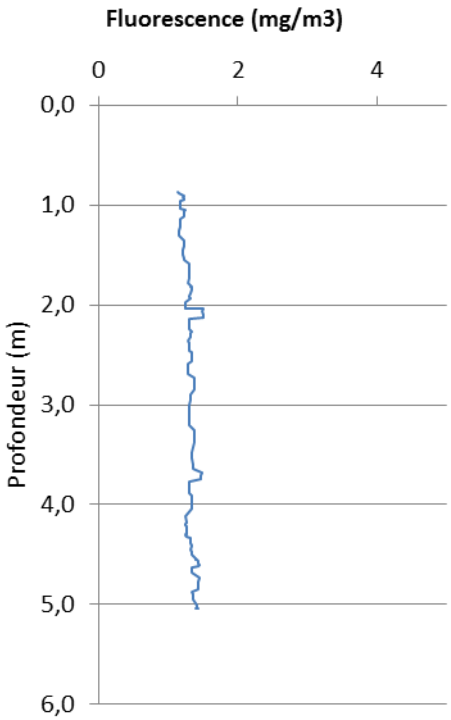

Fluorescence (mg/m3)
0
2
4
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

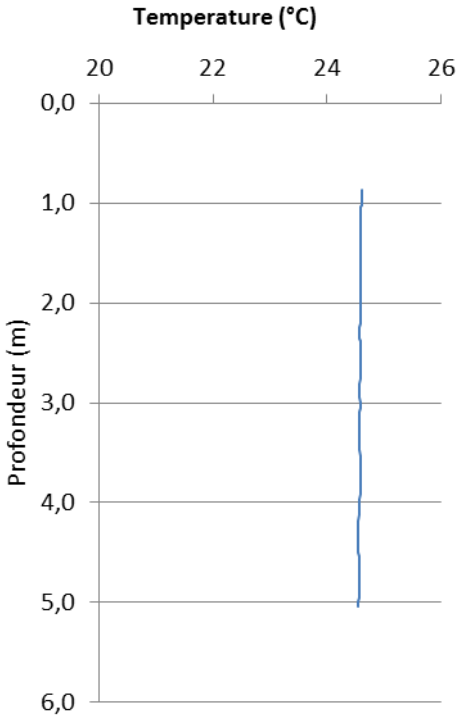

Turbidité (NTU)
0
5
10
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

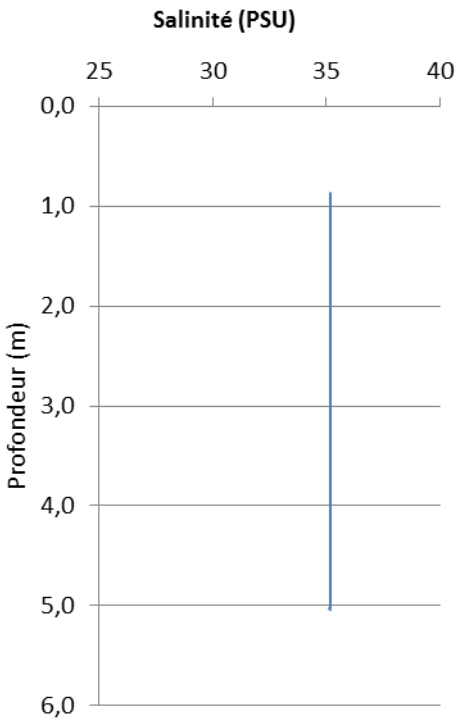

Salinité (PSU)
25
30
35
40
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

25-05-12-GR

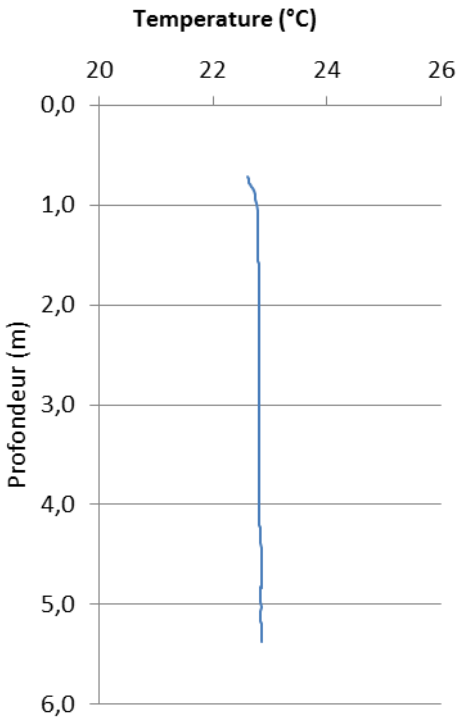

Temperature (°C)
20
22
24
26
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

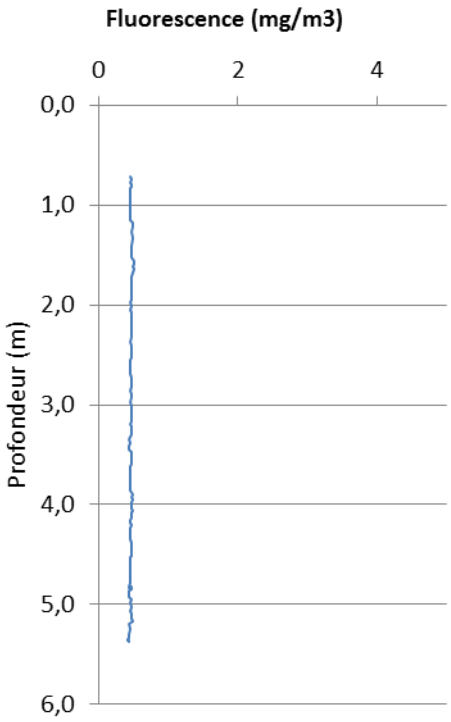

Fluorescence (mg/m3)
0
2
4
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

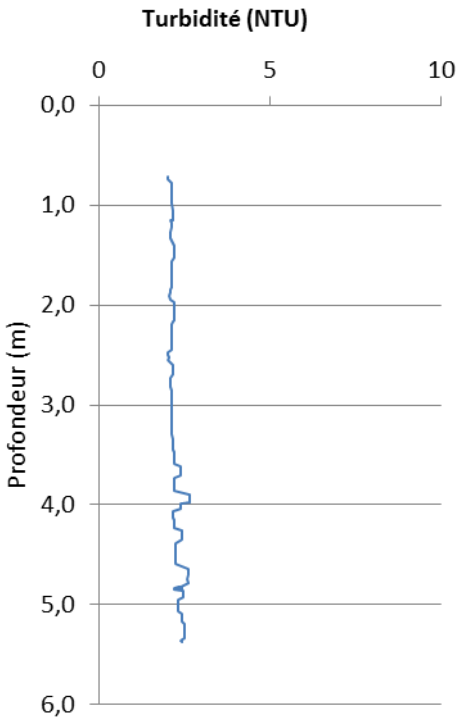

Temperature (°C)
20
22
24
26
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

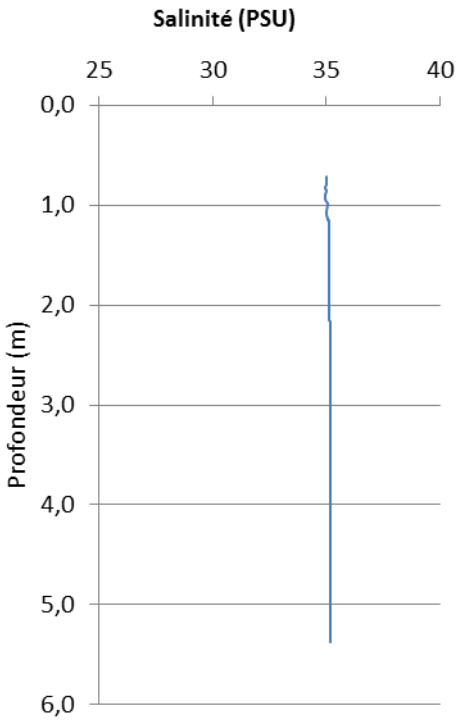

Salinité (PSU)
25
30
35
40
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

05-07-12-GR

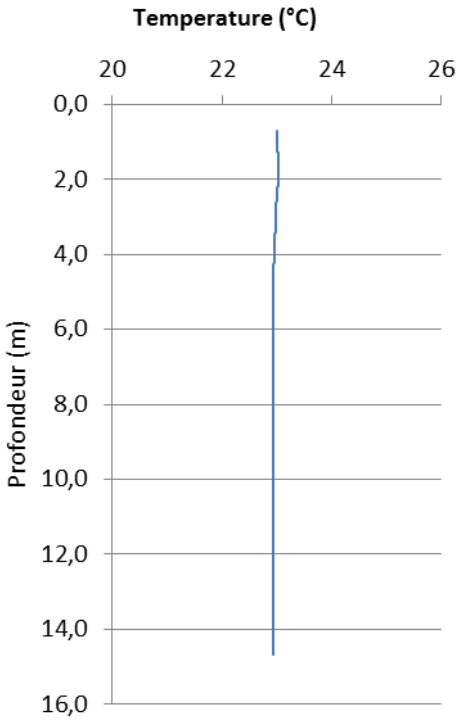

Temperature (°C)
20
22
24
26
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

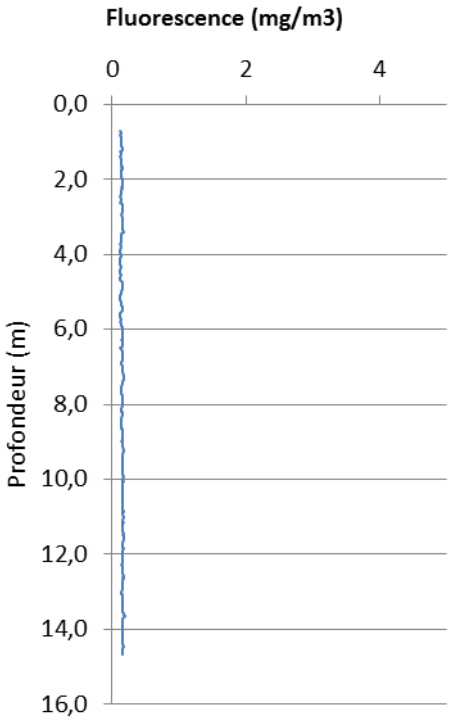

Fluorescence (mg/m3)
0
2
4
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

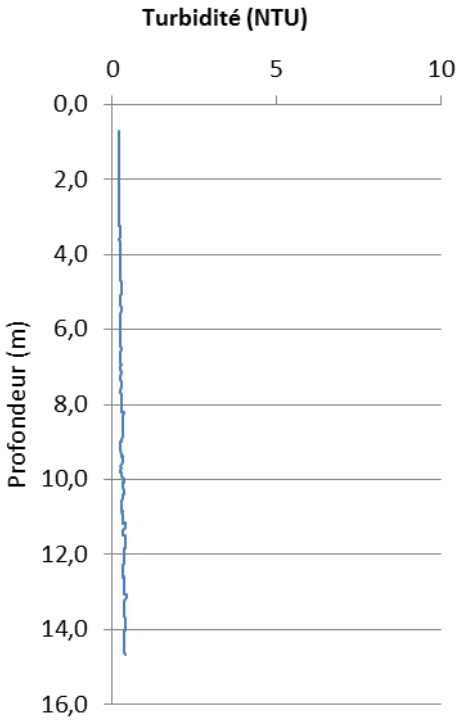

Turbidité (NTU)
0
5
10
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

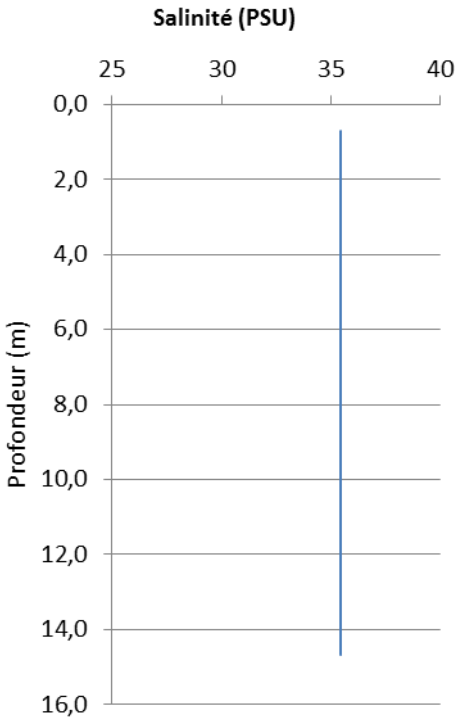

Salinité (PSU)
25
30
35
40
0,0
1,0
2,0
3,0
4,0
5,0
6,0
Profondeur (m)

05-07-12-IS

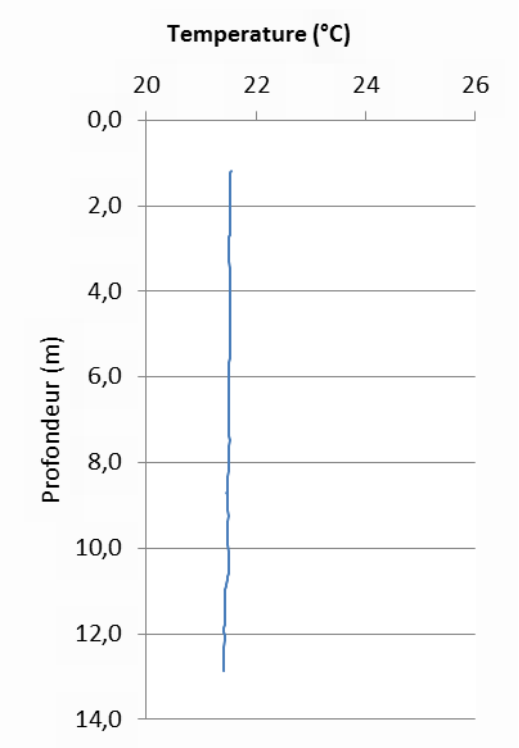

Temperature (°C)
20
22
24
26
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)

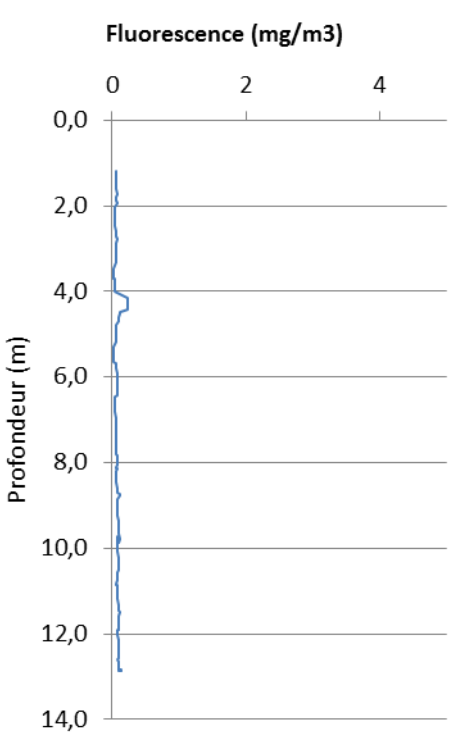

Fluorescence (mg/m3)
0
2
4
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)

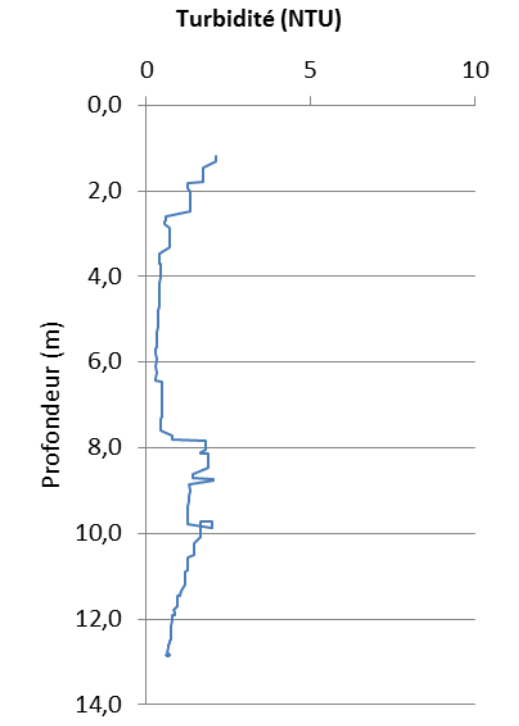

Turbidité (NTU)
0
5
10
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)

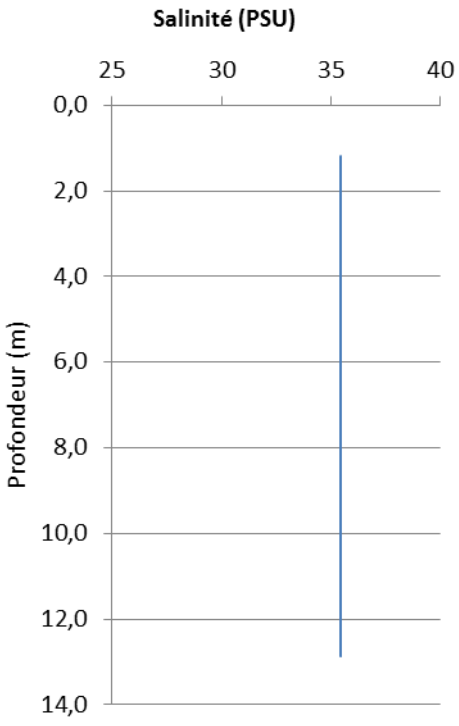

Salinité (PSU)
25
30
35
40
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)

12-07-12-IS

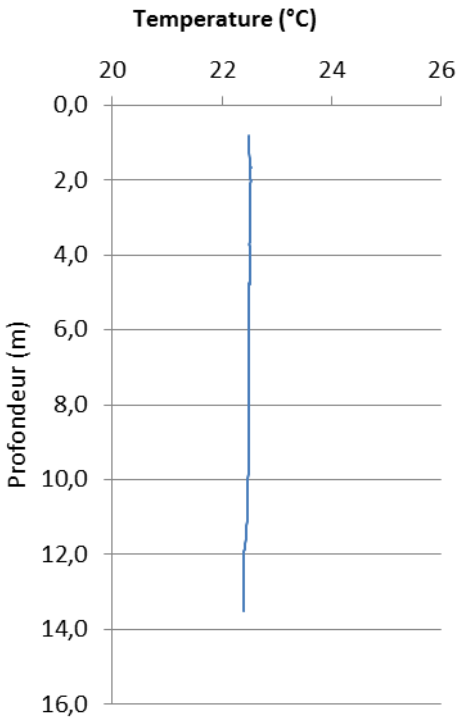

Temperature (°C)
20
22
24
26
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
Profondeur (m)

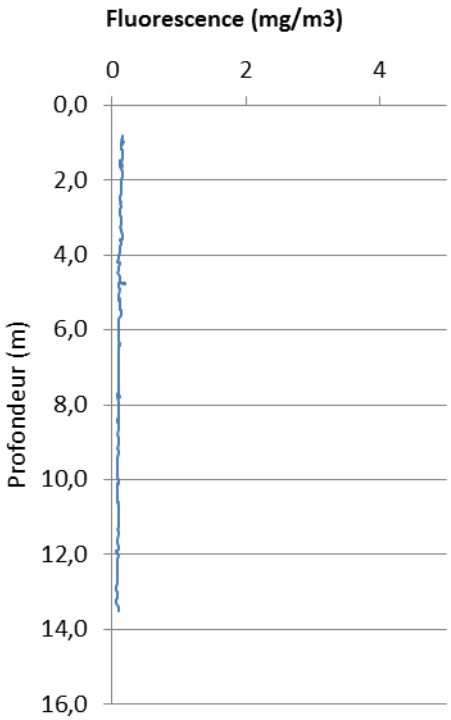

Fluorescence (mg/m3)
0
2
4
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
Profondeur (m)

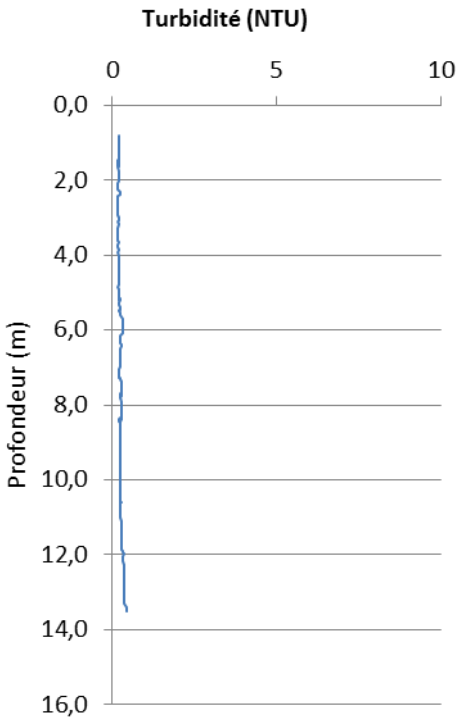

Turbidité (NTU)
0
5
10
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
Profondeur (m)

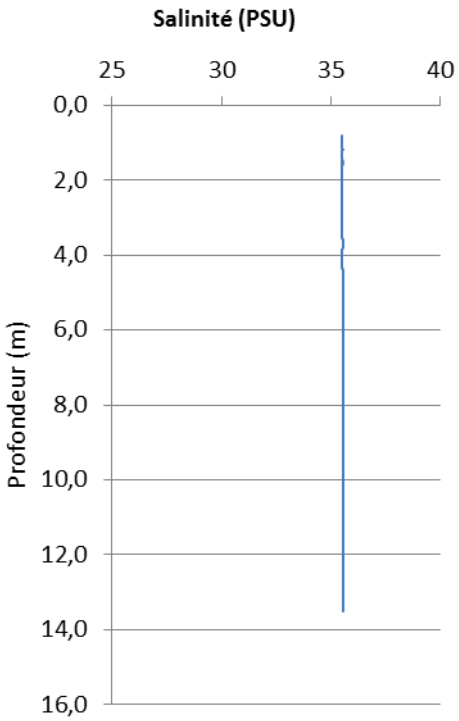

Salinité (PSU)
25
30
35
40
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
Profondeur (m)

02-08-12-IS

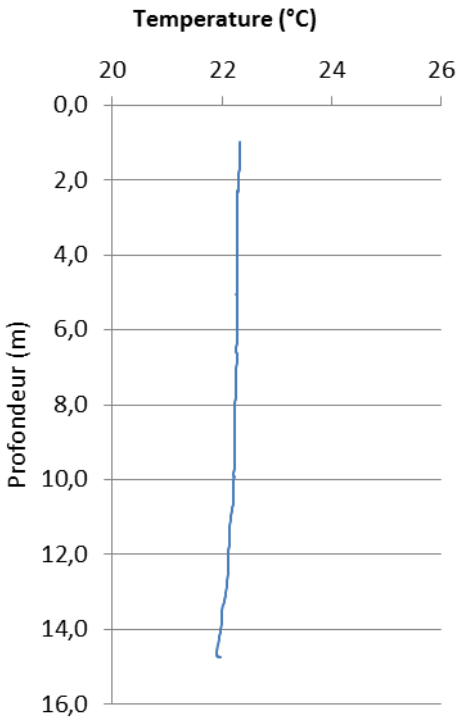

Temperature (°C)
20
22
24
26
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)

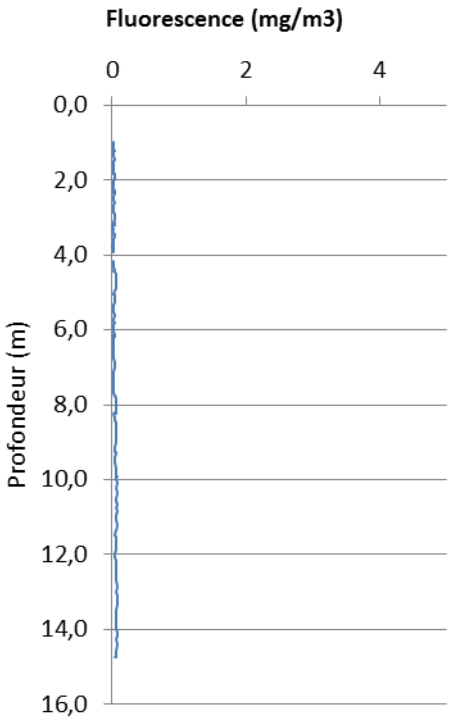

Fluorescence (mg/m3)
0
2
4
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)

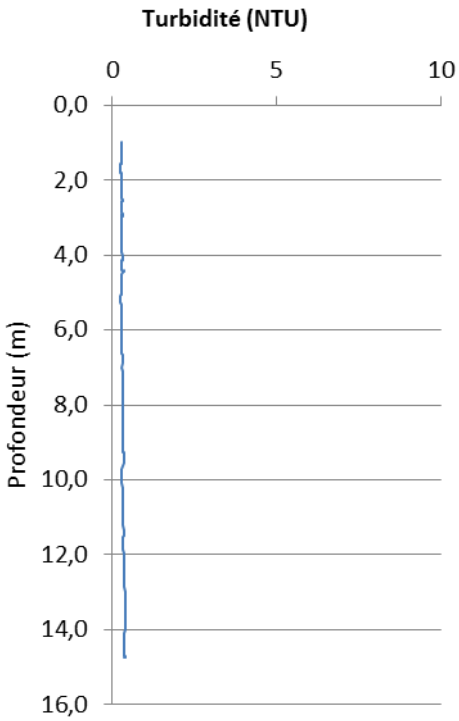

Turbidité (NTU)
0
5
10
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)

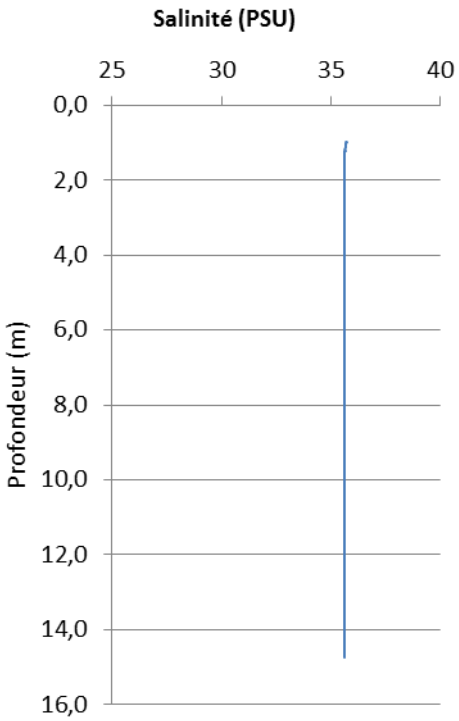

Salinité (PSU)
25
30
35
40
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)

30-08-12-IS


Temperature (°C)
20
22
24
26
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)


Fluorescence (mg/m3)
0
2
4
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)


Turbidité (NTU)
0
5
10
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)


Salinité (PSU)
25
30
35
40
0,0
2,0
4,0
6,0
8,0
10,0
12,0
14,0
16,0
Profondeur (m)

11-10-12-IS

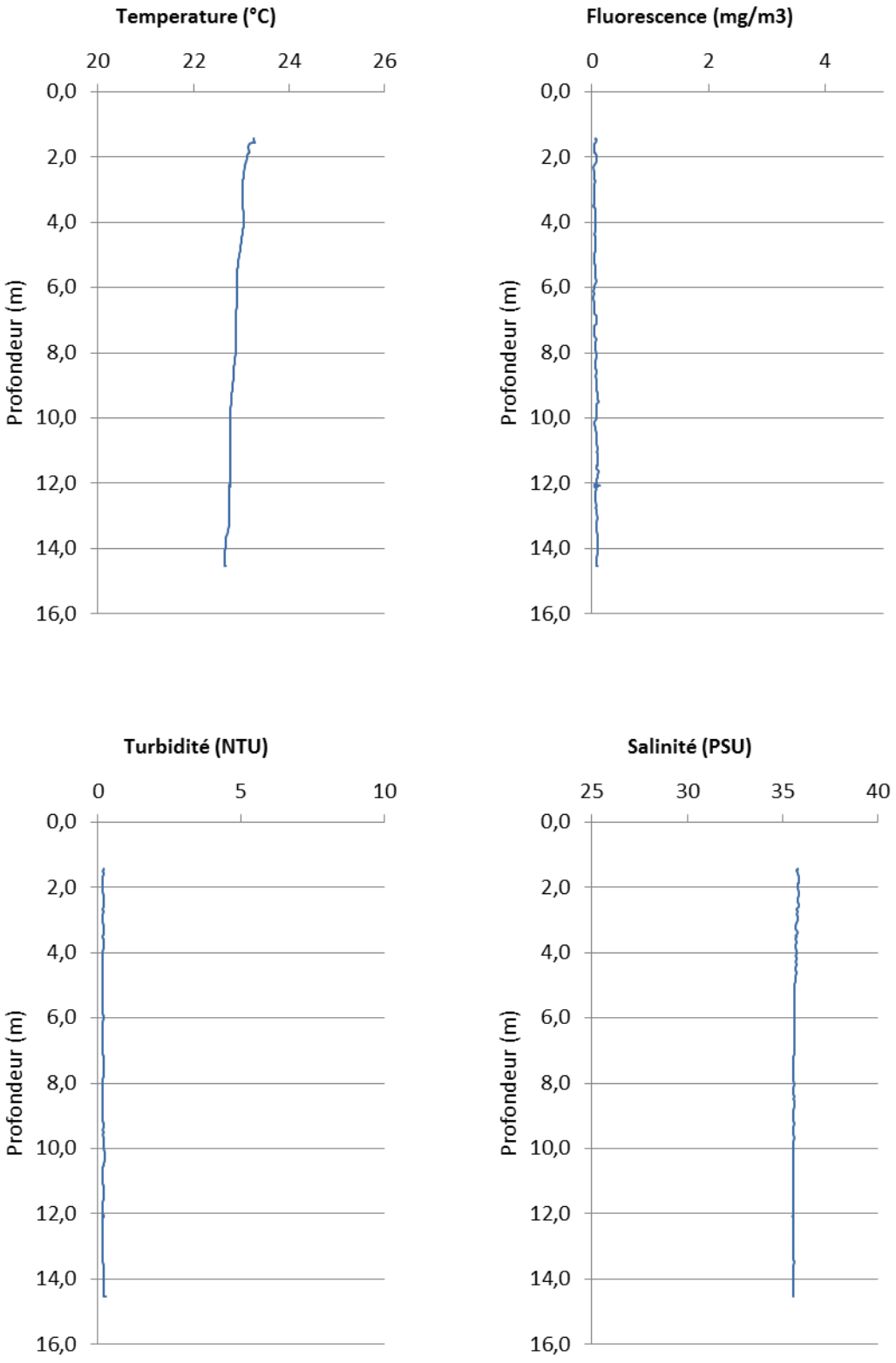


Figure 34 : Profils CTD de la colonne d'eau effectués régulièrement au niveau des cages transplantées

Tableau 10 : Teneur en chlorophylle a et phéopigments pendant la transplantation par filtration

Date	Echéance	FO/Fa	[Chl] (µg/L)	[Pheo] (µg/L)	%Pheo
30/03/12	**T0**	-	-	-	-
05/04/12	**T1**	1,703	1,070	0,335	23,82
12/04/12	**T2**	1,654	0,939	0,386	29,13
26/04/12	**T4**	1,694	1,291	0,425	24,787
25/05/12	**T8**	-	-	-	-
20/06/12	**T12**	1,748	2,937	0,688	18,99
05/07/12	**T14**	1,624	0,676	0,324	32,43
05/07/12	**T'0**	1,589	0,172	0,097	36,19
12/07/12	**T'1**	1,630	0,323	0,15	31,75
19/07/12	**T'2**	1,665	0,255	0,099	27,97
02/08/12	**T'4**	1,617	0,218	0,108	33,15
30/08/12	**T'8**	1,601	0,141	0,076	34,94
11/10/12	**T'14**	1,637	0,179	0,081	31,03

Tableau 11 : Teneur en métaux dissous dans la colonne d'eau pendant la transplantation

Date	Echéance	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)
30/03/12	**T0**	-	-	-	-	-	-
05/04/12	**T1**	0,056	0,032	<LQ	0,337	2,059	<LQ
12/04/12	**T2**	0,089	0,116	3,995	1,368	2,037	<LQ
26/04/12	**T4**	0,067	0,215	0,066	0,669	4,470	<LQ
25/05/12	**T8**	-	-	-	-	-	-
20/06/12	**T12**	0,117	0,319	0,046	0,562	4,980	2,239
05/07/12	**T14**	0,088	0,609	0,417	0,777	3,927	7,313
05/07/12	**T'0**	<LQ	0,062	0,074	0,087	0,208	<LQ
12/07/12	**T'1**	0,012	0,056	0,082	0,158	0,247	<LQ
19/07/12	**T'2**	0,012	0,047	0,097	0,183	0,294	<LQ
02/08/12	**T'4**	<LQ	0,028	0,063	0,064	0,128	<LQ
30/08/12	**T'8**	<LQ	<LQ	0,071	0,062	0,152	<LQ
11/10/12	**T'14**	<LQ	<LQ	0,081	0,061	0,144	<LQ

Tableau 12 : Teneurs en métaux dans les sédiments (Laboratoire de Rouen)

Sites	Date	As (µg/g ps)	Cd (µg/g ps)	Cr (µg/g ps)	Cu (µg/g ps)	Ni (µg/g ps)	Pb (µg/g ps)	Zn (µg/g ps)
GR	20/06/12	12,5	<0,1	552	24,2	2680	35,7	154
IS	05/07/12	1,4	<0,1	38,3	1,4	23,1	<0,1	<5

ANNEXE 4 A:

Concentrations en métaux mesurés dans les bivalves *P. maculata* pendant la transplantation

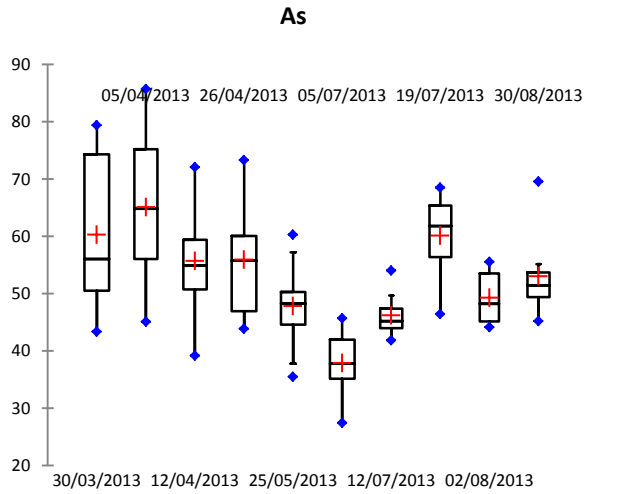
Tableau 13 : Concentrations en métaux dans les tissus de (pinctada sp).

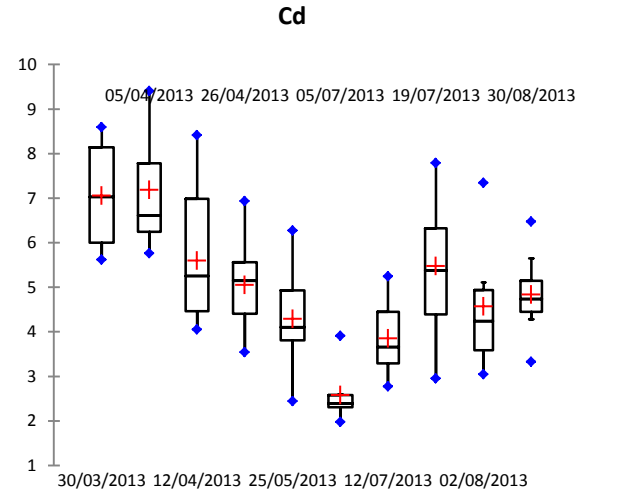
µg/g (ps)	As		Cd		Co		Cr		Cu		Fe		Mn		Ni		Pb		Zn	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
T0	60,2	14	7,05	1,15	<0,20	-	2,38	0,51	3,9	0,5	190	14	8,24	5,52	1,4	0,3	1,969	0,335	723	134
T1	65,1	13,5	7,18	1,32	0,23	0,06	2,31	0,36	4,6	1	192	35	10,46	7,79	3,5	1,4	1,218	0,434	662	166
T2	55,7	10,2	5,6	1,57	<0,20	-	2,08	0,35	4,5	0,5	168	24	9,76	7,22	2,7	0,7	1,258	0,153	647	247
T4	55,9	10,3	5,18	0,99	<0,20	-	1,97	0,46	5,4	1,2	153	25	13,17	6,7	2,7	1	1,255	0,149	687	196
T8	47,8	7,7	4,47	1,3	0,96	0,23	3,63	0,78	5,4	1,4	297	77	13,66	2,82	14,1	3,8	1,964	0,374	764	114
T14	38	5,6	2,6	0,55	<0,20	-	1,92	0,33	6,4	0,9	133	28	20,19	18,4	2,9	0,9	1,824	0,209	1002	134
T'1	46,2	4	3,85	0,88	0,23	0,04	1,99	0,54	5,4	1	122	20	26,4	16,94	2,2	0,6	2,75	0,289	1022	198
T'2	60,1	7,5	5,47	1,66	0,27	0,12	2,24	1,02	3,9	0,5	148	36	12,27	7,9	2,6	1,1	1,518	0,159	1145	288
T'4	49,2	5,1	4,57	1,54	0,26	0,06	2,29	0,58	5,3	1,3	154	45	20,78	12,41	4	1,2	2,54	0,569	1039	71
T'8	53	7,4	4,84	0,94	<0,20	-	1,63	0,69	4,2	0,9	115	34	24,04	19,31	1,9	1,3	2,384	0,164	920	249
T'14	54,3	5	6,59	2,05	<0,20	-	2,19	1,08	5	1	154	31	17,46	13,14	1,5	0,8	2,79	0,353	761	180

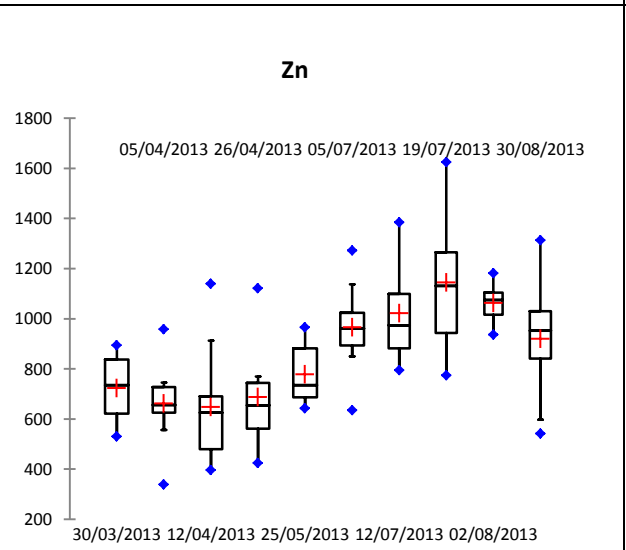
(*) : Echantillons contaminés

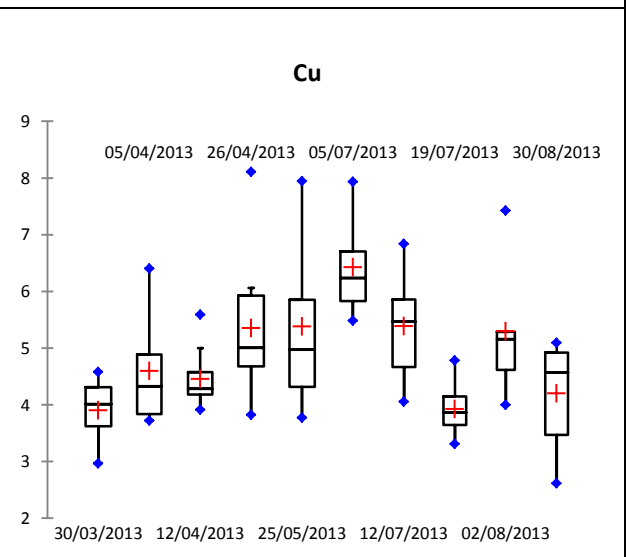
ANNEXE 4 B:

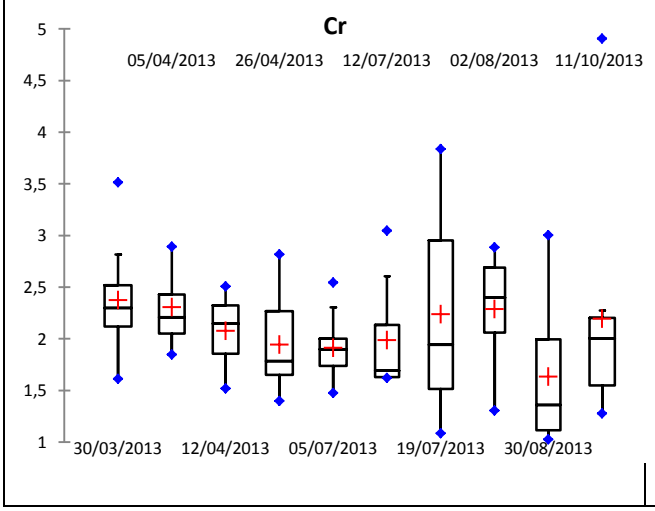
Représentation graphique (Box plots) de la variabilité des concentrations en métaux mesurées dans les bivalves *P. maculata* pendant la transplantation

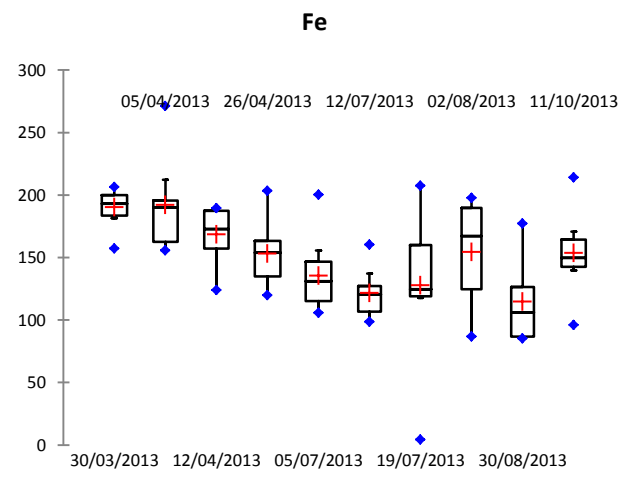












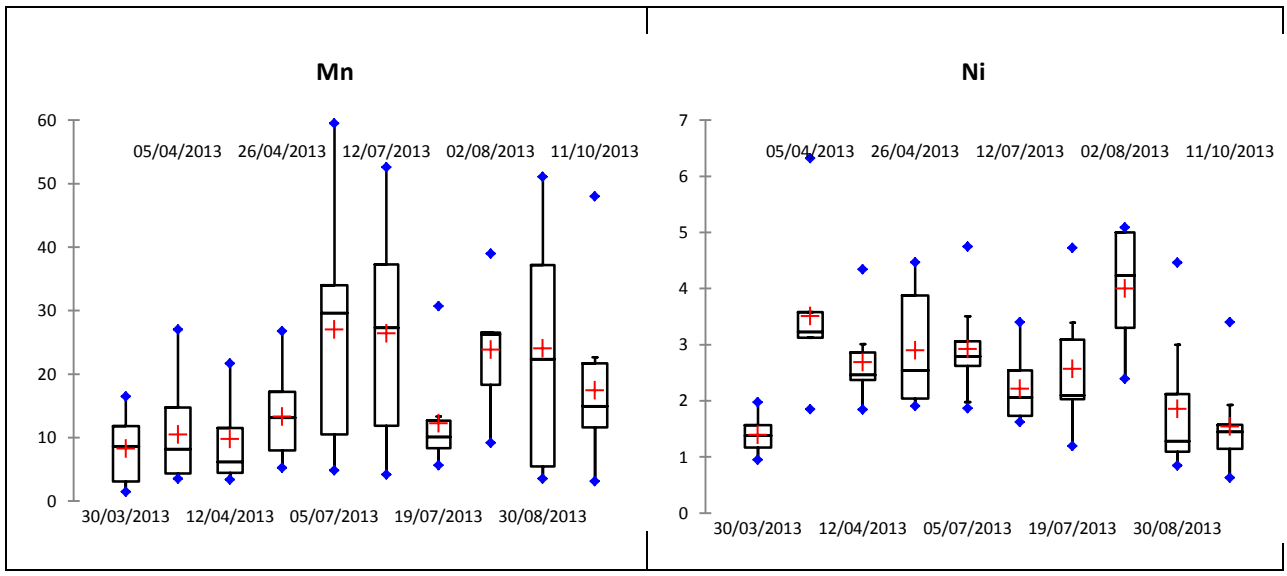


Figure 35 : Variabilité des concentrations en métaux mesurées dans les chairs (ps) de *pinctada sp*. pendant l'étude de transplantation (Chaque rectangle représente 50% des spécimens ; le trait interne représente la médiane ; la croix (+) représente la moyenne ; les points (♦) représentent les valeurs extrêmes)

2014

RENDU

Titre : Caractérisation de la pression par transplantation in-situ du bivalve bioaccumulateur *Modiolus auriculatus*

DE : STEPHANIE PLUCHINO,
JEAN-MICHEL FERNANDEZ

Juin 2014

ADIIP

(AMELIORATION / **D**EVELOPPEMENT D'**I**NDICATEURS D'**I**MPACTS ET DE **P**RESSION**)**

Projet « ADIIP »	Renaud FICHEZ

Nombre de pages : 37

	N/Ref	
Identification		
Titre complet	Caractérisation de la pression par transplantation in-situ du bivalve bioaccumulateur *Modiolus auriculatus*	
Auteurs	S.Pluchino, J.M. Fernandez	
Résumé	Les capacités de bioaccumulation de plusieurs contaminants métalliques de Nouvelle-Calédonie (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) ont été déterminées dans la moule *Modiolus auriculatus* par une première expérience de transplantation active, d'un site de référence (Plage de Ouano), pauvre en métaux vers des sites plus contaminés à la Grande Rade (GR1 et GR2). L'expérience a révélé, malgré son interruption, du fait d'une grande mortalité liée aux prédateurs, que la modiole présentait des capacités de bioaccumulation de la plupart des éléments métalliques étudiés, notamment en Co, Cr, Ni et Zn. L'ensemble des éléments analysés dans les chairs ont été, globalement, en relation avec les niveaux de contamination de l'environnement marin, des différents sites de transplantation.	

APPROBATION			
FONCTION	**NOMS**	**VISA**	**DATE**
Rédacteur	S.Pluchino		10/06/14
Vérificateur 1	C.Pousse		16/06/14
Vérificateur 2	J.M. Fernandez		26/06/14

EVOLUTION		
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE
V1.0	Rapport définitif	

COPIE - DIFFUSION	
NOM	ORGANISME

Ce rapport est cité comme suit : Pluchino S, Fernandez JM, 2014. Caractérisation de la pression par transplantation in-situ du bivalve bioaccumulateur modiolus auriculatus. Programme ADIIP, CNRT « Le nickel et son environnement (2009) », 37p

TABLE DES MATIERES

1 Contexte et objectif de l'étude 5

2 Modiolus auriculatus 6

2.1 Etat de l'art 6

2.2 Foyers naturels dans le lagon sud-ouest de nouvelle-caledonie 7

3 Matériel et méthode 8

3.1 Prélevement et conditionnement des echantillons 8

3.2 Traitement et analyses des echantillons 11

3.3 Traitement des résultats 12

4 Résultats 13

4.1 Sédiments 15

4.2 Suivi physico-chimique 16

4.3 Métaux dans les modioles 20

5 Discussion 25

5.1 Généralités 25

5.2 Capacites de bioaccumulation de la modiole 26

6 Conclusion 29

7 Références 31

8 Table des illustrations 33

9 Annexes 35

1 CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

Le présent rapport constitue un complément des travaux réalisés dans le cadre du programme ADIIP, volet 2.1, relatif au développement d'indicateurs biologiques de la qualité des eaux du lagon de Nouvelle-Calédonie. Il concerne une étude pilote sur les capacités de bioaccumulation de la moule tropicale *Modiolus auriculatus*, espèce qui avait été écartée des précédentes expérimentations *(Pluchino et al, 2013)*, en raison d'une trop faible répartition et abondance des foyers naturels supposées.

La connaissance d'un nouveau gisement a donc conduit à prolonger les travaux de ce programme avec *Modiolus auriculatus* suivant l'Avenant N°av2CNRT.ADIIP/IRD (26/08/13). En effet, les Mytilidés, comme la moule *Mytilus edulis* et/ou *Mytilus galloprovincialis* qui est largement répandue dans les programmes de surveillance des zones tempérées de l'hémisphère Nord (RNO, RINBIO), ont été récemment développée dans les zones tropicales. Il est donc apparu intéressant, dans le cadre de ce programme, de prolonger les études avec cette espèce, dans un souci d'harmonisation scientifique et de comparaison éventuelle des suivis à l'échelle duPacifique sud.

Pour rappel, le programme ADIIP (volet 2.1) a pour objectif d'acquérir un ensemble de connaissances supplémentaires devant permettre :

- L'étude et la validation de nouvelles espèces bioindicatrices transplantables et réellement adaptées à différents types de milieux susceptibles d'être impactés par l'activité minière ;
- D'examiner les potentialités de l'ensemble des bioindicateurs étudiés ou déjà validés, permettant de proposer ultérieurement ceux capables de conforter les meilleurs diagnostics des suivis environnementaux ;
- De remplacer certains indicateurs pour des raisons de performance et/ou de coût.

Les précédentes études de ce programme (*Pluchino et al., 2013*) avaient permis d'établir les conclusions et perspectives suivantes :

- La faible résistance aux manipulations en laboratoire du pétoncle, *Bractechlamys vexillum*, s'est traduite par une mortalité quasi-totale des individus collectés. Cette faiblesse n'a pas permis les expérimentations de transplantation ;
- L'huître perlière, *P.maculata* avait été sélectionnée comme espèce alternative et a montré une bonne adaptabilité à la méthode de transplantation. Les expérimentations réalisées sur *Pinctada sp* en Nouvelle Calédonie ont permis de mettre en évidence son potentiel de bioaccumulation en **Cu**, **Mn** et **Zn**, sans toutefois atteindre l'équilibre avec le milieu au terme des 3,5 mois de transplantation, sur chaque site. Le Co et Pb ont été détectés à des niveaux de concentration inférieurs aux limites de quantification, montrant que ces métaux ne sont pas accumulés par ces espèces dans les milieux étudiés. L'accumulation de As, Cd, et Cr n'a pas été vérifiée ; les cinétiques pour ces trois métaux ont été fortement influencées par la variabilité du facteur de croissance en raison du faible niveau de concentration en contaminants, des milieux étudiés. Ni, pourtant à des concentrations élevées dans le milieu marin de Nouvelle-Calédonie, n'a pas montré des niveaux de concentration significatifs dans les chairs. Fe, par son caractère essentiel dans les boucles bio-géochimiques (oligo-élément) n'a pas été accumulé également.
- Les résultats pour la famille des HAP ont été difficilement interprétables, ceux –ci demanderont à être confirmé par des analyses complémentaires.

La présente étude a comme objectifs d'étudier les capacités bioaccumulatrices des métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) de *modiolus auriculatus*, appliquées aux eaux lagonaires de Nouvelle-Calédonie, par biomonitoring actif (ou transplantation).

2 MODIOLUS AURICULATUS

2.1 ETAT DE L'ART

Le bivalve *M. auriculatus* (Figure 1) est un mollusque qui appartient à la famille des Mytilidae, genre Modiolus. Les Mytilidae sont connues pour présenter une grande tolérance à une large gamme de contaminants. Les moules représentent les principaux organismes intégrateurs de pollution, elles ont été et font toujours l'objet de nombreuses recherches en écotoxicologie soit dans leur biotope naturel soit dans les programmes de surveillance « Mussel Watch » (*Goldberg, 1975*).

Les Mytilidae, comprennent deux genres, Mytilus et Modiolus. Le genre Mytilus, et en particulier les espèces *Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*, espèces communes dans les zones tempérées de l'hémisphère nord, où la pollution est depuis longtemps une préoccupation (Directive Cadre sur l'Eau), ont fait l'objet de nombreuses études et sont largement utilisées dans les réseaux de surveillance (RINBIO, RNO) (Andral *et al.,* 2004, 2007, 2010).

Dans le genre Modiolus, certaines espèces tempérées sont connues depuis longtemps, telle que *Modiolus modiolus*, mais les espèces tropicales comme *M. auriculatus* ont été étudiées bien plus tardivement et ne sont pas utilisées à ce jour dans les réseaux de surveillance.

Cependant, des études initiées en Polynésie (*Bourdelin, 1990, 1994*) ont montré que cette espèce présentait les qualités requises pour son utilisation comme bioindicateur de la santé des eaux lagonaires. Par ailleurs, les expériences du programme « Modiole », intégré dans le projet « Directive Cadre Eau Bon Etat », ont visé à adapter le modèle RNO métropolitain sur la moule au contexte réunionnais. L'utilisation de *modiolus auriculatus* comme biointégrateur de pollution, a permis de confirmer les capacités bioaccumulatrices en polluants métalliques et organiques de cette espèce, puis de disposer d'une première photographie de la qualité des eaux côtières de l'Île.

En Nouvelle-Calédonie, aucune étude n'a été initiée sur cette espèce, seule une estimation de l'abondance lors des campagnes LAGON, est à disposition ; les Mytilidae ont été observées dans 23,1% des stations prospectées (*Richer de Forges, 1991*).

Les travaux conduits à Tahiti (*Bourdelin, 1990, 1994*) et à la Réunion (*Cambert et al., 2008*), ont mis en évidence les caractéristiques écophysiologiques de *Modiolus auriculatus*, suivantes :

- Un cycle de vie de 3 à 4 années ;
- Des foyers abondants dans les zones riches en matière organique avec une alimentation préférentielle de particules en suspension ;
- Les zones les plus riches se situant à faible profondeur (0,5-1,3 m) dans des zones rarement exondées et bénéficiant d'un régime hydrodynamique modéré comme les platiers récifaux frangeants exposés à la mer ou les littoraux battus ;
- Une fixation au substrat généralement en« lits de moule » ;
- Une maturité sexuelle à partir d'une taille comprise entre19 et 20 mm (individus adultes) ;
- Une taille moyenne de 32 mm ;
- Une ponte annuelle pendant l'hiver austral (mars-avril) avec une période de repos sexuel au mois de mai.

Figure 1: Représentation de *M. auriculatus*

2.2 FOYERS NATURELS DANS LE LAGON SUD-OUEST DE NOUVELLE-CALEDONIE

Les observations de *M. auriculatus* dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie, dont les principaux foyers identifiés sont listés ci-dessous, ont révélé que le biotope préférentiel de la moule est un substrat sableux à sablo-vaseux situé dans la zone de balancement des marées (zone intertidale), recouvert d'herbiers de phanérogames.

L'habitat en « lit de moule » n'est pas été observé comme à Tahiti ou à la Réunion mais en agrégats de quelques individus, l'ensemble des individus ne se trouvant pas accolés.

- **Baie de Naia** : Quatre zones côtières accessibles par la terre ont été prospectées à pied à marée basse ; la présence de modioles n'a finalement été observée que sur une seule zone dont l'estran n'est totalement découvert qu'aux plus forts coefficients de marée (<0,40 m), limitant ainsi nettement le rendement de récolte (soit environ 30-35 indiv/h à deux personnes).
- **Côte Blanche** (22°18,648'/166°27,484): Des transects de 1 m^2 (parcelles) sur la plage de la Côte Blanche à Nouméa ont permis d'évaluer une densité moyenne de 30 individus/m^2, ainsi sur une durée de deux heures environ, 180 individus ont été collectés à deux personnes.
- **Plage de Ouano** (21°52'16,15/165°49'25,09**)** : à 100 km au nord de Nouméa ce site constitue le gisement le plus abondant, et a été choisi comme « référence » pour la collecte des modioles compte tenu de son éloignement des activités anthropiques.

Les observations de terrain ont montré que les modioles se rencontraient dans l'enchevêtrement des racines dans les herbiers, enfouies aux deux tiers dans le sédiment. Elles s'accrochent par leur byssus aux débris de corail, de coquilles ou de graviers. Ce biotope conduit à une récolte longue et fastidieuse. La capture ne nécessite pas de matériel particulier, les modioles sont ramassées manuellement, en apnée à marée haute.

D'un point de vue écologique cet habitat leur permet de résister aux conditions d'hydrodynamisme (d'émersion et d'immersion) et de lutter contre la prédation (*Bourdelin, 1990*).

En l'absence d'études approfondies sur les mécanismes de reproduction, dans le cadre de ce projet on considèrera que *Modiolus auriculatus* présente les caractéristiques générales des Mytilidae ; l'évolution des gonades reste progressive et correspond généralement à l'augmentation des températures (*Cambert et al., 2008*). Les expériences réalisées à Tahiti (*Bourdelin, 1994*) et à la Réunion (*Cambert et al., 2008*) ont confirmé une ponte annuelle à l'approche de l'hiver austral (mars ou avril) avec une période de repos en mai. La variation de température demeurant un facteur essentiel du déclenchement de la ponte chez la modiole. Les nombreuses études conduites sur les moules du genre Mytilus ont également montré une ponte maximale durant l'hiver de l'hémisphère correspondant.

3 MATERIEL ET METHODE

3.1 PRELEVEMENT ET CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS

Environ 2000 modioles ont été récoltées sur le site de référence de Ouano, du 14/10/2013 au 16/10/2013, en prenant soin de ne pas arracher le byssus, pouvant compromettre leur survie lors du transport. Sur place elles ont été rincées et nettoyées de leur épiphytes, puis transportées en glacière jusqu'au laboratoire. Préalablement aux conditionnements des lots pour la transplantation, elles ont été conservées sous bullage, dans de l'eau de mer filtrée, régulièrement renouvelée avec l'eau de l'aquarium de Nouméa.

L'étude de la cinétique a été programmée sur 7 mois (5 mois de contamination et 2 mois d'élimination), selon le planning du Tableau 1, dans 5 stations artificielles (3 cages dans la colonne d'eau : Ref-eau ; GR1-eau, GR2-eau et 2 cages à la surface des sédiments : GR1-sed ; Ref-sed) disposées le long d'un gradient de contamination métallique (Figure 2 ; Figure 3).

Tableau 1 : Planning des prélèvements pour le suivi des cinétiques de contamination /décontamination

Collecte du 14/10/2013 au 16/10/2013					
Prélèvements contamination	**Echéance**	**Stations**	**Prélèvements décontamination**	**Echéance**	**Stations**
T0 (après stabulation)	28/10/2013	Ref eau	T'0	24/03/2014	-
T1= T0+1 mois	27/11/2013	GR1-eau	T'0,5=T'0+2 semaines	07/04/2014	GR1-eau
T2=T0+2 mois	16/12/2013	GR1-eau	T'1= T'0+1 mois	21/04/2014	Gr1-eau
T3=T0+3 mois	21/01/2014	GR1-eau GR1-sed GR2-eau Ref-eau Ref-sed	T'1,5= T'0+1,5 mois	05/05/2014	GR1-eau GR1-sed GR2-eau Ref-eau Ref-sed
T4=T0+4 mois	24/02/2014	GR1-eau	T'2=T'0+2 mois	19/05/2014	GR1-eau GR1-sed GR2-eau Ref-eau Ref-sed
T5=T0+5 mois	24/03/2014	GR1-eau GR1-sed GR2-eau Ref-eau Ref-sed			

Il a été réparti au sein de ces 5 stations 27 lots de 65 individus d'une taille moyenne de **39,38 ± 5,05 mm**. Afin de minimiser les effets de la taille (de l'âge) sur les niveaux de concentrations accumulés (*Boyden, 1977*), seulement les individus d'une longueur supérieure à 20 mm (individus matures) ont été sélectionnés en éliminant également les spécimens de plus de 60 mm.

Les individus de chaque lot ont un poids moyen de **6,6 ± 2,6 g**.

Un lot a été conservé pour mesurer les niveaux de concentrations métalliques (Tref) du site de collecte (Ouano).

Les autres lots (26) sont conditionnés dans des pochons réalisés avec du filet alimentaire en nylon et disposés dans des paniers en plastique rigide suivant la répartition suivante (Figure 2 ; Figure 3);

- Un premier dispositif comprenant deux cages est installé sur le site le plus contaminé, localisé au fond de baie de la Grande Rade (GR1). Il comprend une cage immergée dans la colonne d'eau (9 lots) et une autre déposée à la surface des sédiments (4 lots). Ce site, jouxtant la ville est située devant la zone industrielle de la SLN. Il est donc directement soumis à différentes pressions anthropiques d'origines industrielle et urbaine. Le substrat de la baie est caractérisé par des dépôts sablo-vaseux noirâtres anoxiques et des eaux turbides (Figure 7).
- Un second dispositif est installé en sortie de baie de la Grande Rade (**GR2**), ce site étant moins contaminé que GR1. Il comprend seulement une cage immergé dans la colonne d'eau (4 lots). Ce site est caractérisé par des fonds de vases grises et des eaux relativement claires (Figure 7).
- Le dernier dispositif est quant à lui immergé sur un site témoin (**IS**), proche de l'ilot Signal, éloigné de la côte, en zone lagonaire ouverte assurant un renouvellement des masses d'eau important (Douillet, 1998 ; Douillet et al, 2001). Ce dernier comprend une cage au sein de la colonne d'eau (4 lots) et une autre déposée à la surface des sédiments (4 lots). Ce site est également choisi pour le suivi de la phase de décontamination en vue de l'étude des cinétiques d'élimination. Ce dernier site est caractérisé par des fonds composés de sable gris-blancs et des eaux limpides (Figure 7).

Préalablement à la transplantation, l'ensemble de ces dispositifs a été, immergé pendant une semaine sur le site témoin (IS) afin de permettre aux bivalves d'éliminer les particules terrigènes (phase de stabulation).

Des sédiments de surface ont été prélevés sur les 4 stations d'étude (Baie de Ouano, Fond et sortie de Grande Rade, Ilot Signal) pour l'analyse des contaminants métalliques (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn).

Un suivi physico-chimique a également été programmé, lors de la mise en place et à l'occasion de chaque relevage des lots. Il a été réalisé :

- Des profils multiparamétriques sur toute la hauteur de la colonne d'eau (température, salinité, turbidité, chlorophylle totale et oxygène dissous) à l'aide d'une sonde SB19, (Seabird) ;
- Des prélèvements d'eau au niveau des cages, par bouteille Go-Flo, pour le suivi physico-chimique des métaux dissous (Co, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) et de la chlorophylle A (proxy pour l'estimation des apports en nutriments disponibles pour les bivalves transplantés).

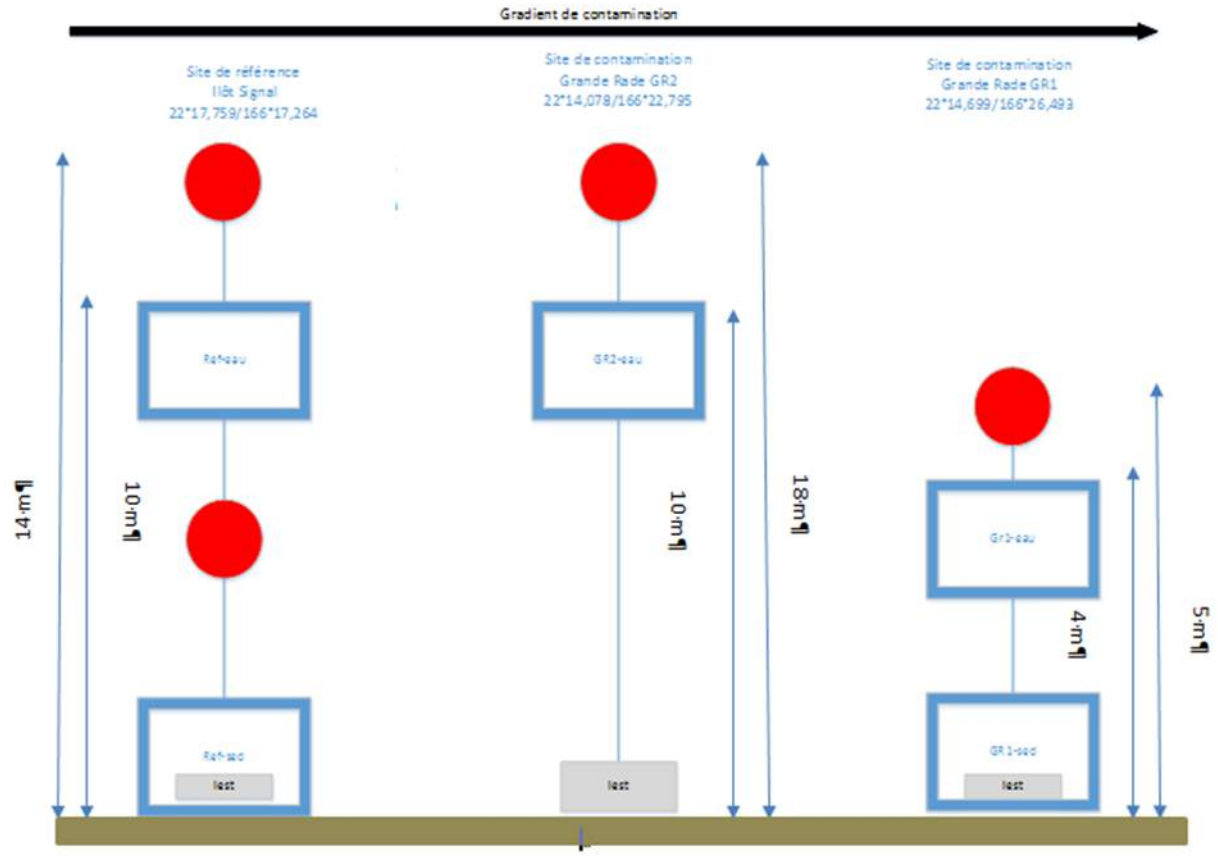


Figure 2 : Schéma représentant les dispositifs de transplantation sur le site de référence et les deux sites de contamination.

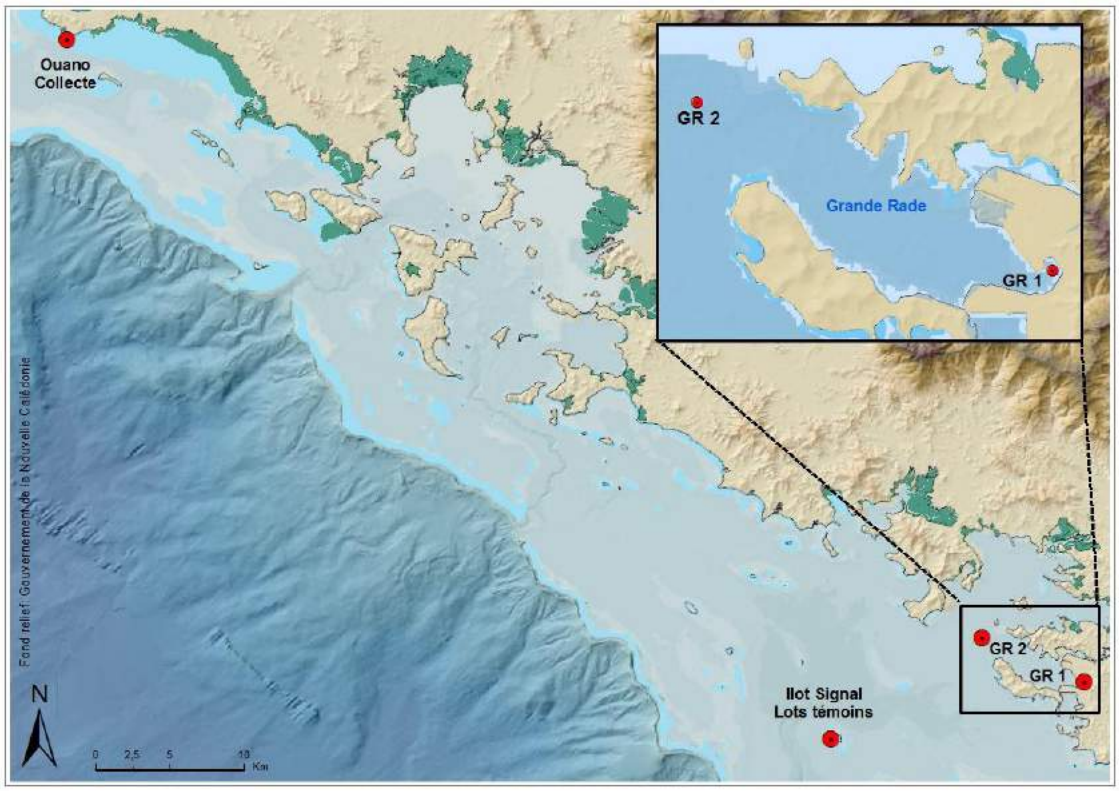


Figure 3 : Carte des 3 sites sélectionnés pour les expériences de transplantation de Modiolus auriculatus, Ilot Signal et Grande Rade, et localisation du site de collecte (Ouano) des bivalves.

3.2 TRAITEMENT ET ANALYSES DES ECHANTILLONS

A chaque relevage des lots, les bivalves sont brossés et rincés, puis transférés vers le laboratoire dans une glacière contenant de l'eau de mer

Note : *Les cages sont, à l'occasion de chaque relevage, brossées afin de limiter le dépôt de fouling.*

De retour au laboratoire, les bivalves sont conservés pendant 24 heures dans de l'eau de mer filtrée, mise sous oxygénation forcée par bullage d'air, pour éliminer le matériel particulaire ingéré.

Les individus sont ensuite grattés, mesurés au pied à coulisse et pesés entiers (poids animal vivant). Les bivalves sont disséqués, les chairs sont pesées (poids de chairs humides) et conservées dans des sachets stériles pour congélation. Un lot correspondant à un échantillon.

Les échantillons sont ensuite lyophilisés au minimum 48 heures, puis écrasés et morcelés manuellement dans leur sachet, et pesés (poids de chairs sèches). Trois aliquotes (triplicata) de 500 mg environ, de l'échantillon lyophilisé, sont minéralisés avec un mélange de 4 mL d'acide nitrique concentré (suprapur; 65%) et 1 mL de peroxyde d'hydrogène (30% qualité analytique), le tout placé à hautes température et pression dans un four micro-onde.

Les solutions obtenues en fin d'attaque sont diluées dans 20 mL d'eau milli-Q puis stockées à 4°C jusqu'à leur analyse par ICP-OES, (méthode validée selon NF T 90-210 :2009), dans des flacons polyéthylène précédemment décontaminés et référencés.

Les analyses de métaux dans les tissus sont validées par deux échantillons de contrôle qualité (échantillons certifiés DORM-3 et TORT-2) traités et analysés suivant la même méthode et dans la même série que les échantillons. Les biais estimés pour chaque élément sont inférieurs à la limite de tolérance fixée à 25% (excepté pour Cr TORT-2) (Tableau 2).

Tableau 2 Résultats analytiques du « Contrôle Qualité » pour l'analyse des métaux dans les chairs par ICP-OES

Elément	DORM-3			TORT-2		
	Analysé (µg/g ps)	Certifié (µg/g ps)	Biais %	Analysé (µg/g ps)	Certifié (µg/g ps)	Biais %
As	7,53	6,88±0,30	9,4	20,7	21,6±1,8	4,2
Cd	0,32	0,29±0,02	11,2	24,2	26,7±0,6	-9,2
Co	*	*	*	0,44	0,51±0,09	-14,3
Cr	1,80	1,89±0,07	-4,8	0,48	0,77±0,15	-38,1
Cu	14,3	15,5±0,63	-7,8	79,7	106±10	-24,8
Fe	325	347±20	-6,4	84	105±13	-19,9
Mn	*	*	*	10,5	13,6±1,2	-22,5
Ni	1,52	1,28±0,24	18,9	2,2	2,5±0,19	-12,9
Pb	0,40	0,40±0,05	1,6	0,43	0,35±0,13	22,2
Zn	55,3	51,3±3,1	7,8	167	180±6	-7,2

(*) Valeur non certifiée

Les échantillons d'eau de mer, pour la mesure des métaux dissous (Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn), sont immédiatement pré-concentrés sur lit de résines échangeuses d'ions, selon la méthode de Moreton et al. (2008) puis analysés par ICP-OES (Varian Vista 730-ES).

Les analyses sont validées par deux échantillons de « Contrôle Qualité » (échantillons certifiés Cass-5 et Nass-6) traités et analysés suivant la même méthode (*Moreton et al., 2008*) et dans la même série que les échantillons. Les biais estimés pour chaque élément sont inférieurs à la limite de tolérance fixée à 30% (Tableau 3).

En revanche les résultats ne sont pas validés pour le zinc en raison d'une contamination environnante trop élevée pour les niveaux de concentration recherchés. Les résultats ne seront donc pas présentés pour cet élément.

Tableau 3 : Résultats analytiques du « Contrôle Qualité » pour l'analyse des métaux dissous dans l'eau de mer par ICP-OES

Elément	CASS-5			NASS-6		
	Analysé (µg/L)	Certifié (µg/L)	Biais %	Analysé (µg/L)	Certifié (µg/L)	Biais %
Co	0,088 ±0,006	0,093*	5,4	<LQ	0,015*	-
Cu	0,267±0,021	0,371±0,028	-28,0	0,191	0,248±0,025	-22,9
Fe	1,00±0,04	1,40±0,11	-28,5	0,362	0,495±0,046	-26,9
Mn	2,56±0,04	2,56±0,20	0,1	0,554	0,530±0,050	4,4
Ni	0,296±0,02	0,322±0,022	-8,2	0,267	0,301±0,025	-11,4

(*) Valeur non certifiée

Les échantillons d'eau de mer pour l'analyse de la chlorophylle A sont filtrés et analysés selon la méthode d'Aminot et Kérouel (2004).

Les métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, et Zn) dans les sédiments, ont été analysés par ICP-OES après une étape de minéralisation par fusion alcaline des particules inférieures à 40µm et reprise des solutions d'attaque en milieu acide (acide chlorhydrique 5N) selon le protocole en vigueur à l'IRD.

L'analyse des métaux dans les sédiments est validée en intégrant un échantillon certifié (MESS-3) traité et analysé comme les échantillons (

Tableau 4).

Tableau 4 : Résultats analytiques du « Contrôle Qualité » pour l'analyse des métaux dans les sédiments par ICP-OES.

Elément	MESS-3		
	Analysé (µg/g ps)	Certifié (µg/g ps)	Biais %
As	<LQ	21,2±1,1	-
Cd	<LQ	0,24±0,01	-
Co	17,3	14,4±2,0	18,1
Cr	101,4	105±4	-3,4
Cu	29,5	33,9±1,6	-13,0
Fe	38825	43400±1100	-10,5
Mn	312	324±12	-3,7
Ni	37,0	47,0±2,2	-21,3
Pb	<LQ	21,1±0,7	-
Zn	117,0	159±8	-26,4

Les limites de quantifications de chaque méthode sont reportées dans les Tableau 8, Tableau 9 et Tableau 10 de l'Annexe.

3.3 TRAITEMENT DES RESULTATS

Bien que le nombre d'échantillons des différentes populations analysées soit faible (n=3), l'interprétation des données de bioaccumulation sera supportée par une analyse statistique ANOVA (la normalité des distributions étant vérifiée et l'effectif des populations étant équilibré).

Le risque de première espèce α est fixé indifféremment, pour tous les tests, à 0,05 (i.e. niveau de confiance à 95%).

4 RESULTATS

Le planning de prélèvement des échantillons, initialement prévu, (Tableau 1) n'a pu être respecté, en raison d'une très forte mortalité sur l'ensemble des sites au terme de trois mois de transplantation, et une **mortalité totale** au quatrième mois pour les stations du site **GR1**. Quelques lots restants ont pu être relevés au cinquième mois aux stations IS et GR2 pour constituer un lot unique T5. Le Tableau 5 récapitule les missions réalisées.

Cette mortalité massive semble être la conséquence d'une prolifération, d'une part, de vers plats, et d'autre part, de crabes qui ont colonisé les cages au terme des trois mois d'immersion (Figure 4). La moule, isolée de son habitat, semble être donc l'objet de plusieurs prédateurs.

Les expérimentations ont donc dû être redimensionnées en réduisant les temps d'exposition aux contaminants métalliques et en supprimant les études de décontamination. Dans ces conditions de mortalité, le suivi des facteurs physiologiques (poids, taille, indice de condition) ne pourront être présentés dans ce rapport.

Il s'agira, dans le cadre de cette étude préliminaire, malgré un jeu de données réduit de :

- Mettre en évidence une variation significative des concentrations dans les chairs en fonction de la durée d'immersion et du gradient de contamination ;
- Comparer les niveaux de bioaccumulation au contact des sédiments par rapport à ceux accumulés dans la colonne d'eau.

Tableau 5 : Planning des missions redimensionnées suite à la mortalité des modioles

Prélèvements contamination	Echéance	Stations
T0 (après stabulation)	28/10/2013	Ref eau
T1= T0+1 mois	27/11/2013	GR1-eau
T2=T0+2 mois	16/12/2013	GR1-eau
T3=T0+3 mois	21/01/2014	GR1-eau GR1-sed GR2-eau Ref-eau Ref-sed
T4=T0+4 mois	24/02/2014	GR1-eau
T5=T0+5 mois	24/03/2014	GR2-eau Ref-eau Ref-sed

Note : Les stations Ouano et IS sont respectivement citées dans le rapport comme la station de collecte et la station de référence.

Figure 4 : Photos représentant les prédateurs retrouvés dans les cages transplantées.

4.1 SEDIMENTS

La comparaison des niveaux de concentrations dans les sédiments des différentes stations étudiées permet d'établir, pour chaque élément, les observations suivantes (Figure 5):

- Les teneurs en **As** et **Cd** et **Pb** sont inférieures aux limites de quantification pour toutes les stations. A noter que les analyses réalisées par ICP-MS (technique plus sensible que ICP-OES), en 2013 (*Pluchino et al, 2013*), avaient permis de détecter respectivement pour les stations GR1 et IS des teneurs de 12,5 µg/g ps et < 0,1 µg/g ps en As, < 0,1 µg/g ps en Cd pour les deux stations et 36 µg/g (ps) et < 0,1 µg/g ps en Pb ;
- Les niveaux de concentrations en **Co Cr, N**i et **Zn** indiquent clairement des concentrations significativement plus élevées à GR1 par rapport à GR2 (facteur entre 3 et 5) et par rapport aux deux stations de référence (Ouano et IS) enregistrant toutes deux des niveaux équivalents pour ces métaux (sauf Co plus faible à IS). Il est intéressant de relever que ces teneurs sont aussi significativement plus élevés à GR2 comparativement à Ouano et IS, avec des facteurs de concentrations variant de 3 à 29 ;
- Les concentrations en **Mn** montrent des ordres de grandeur comparables aux stations Ouano (155 µg/g ps) et GR2 (209 µg/g ps) et plus élevés pour GR1 (495 µg/g ps). Dans les sédiments de la station IS, la concentration est bien plus faible (10 µg/g ps).
- Le **Cu** n'est détecté significativement qu'à la station la plus contaminée GR1 (22 µg/g ps), sur les autres sites (Ouano, GR2 et IS) la concentration de ce métal reste inférieure aux limites de quantification.
- Le **Fe,** caractéristique des sols latéritiques, est mesuré à des niveaux de concentration relativement élevés comparativement aux autres métaux. Ouano, GR2 et GR1, enregistrent des teneurs comprises dans l'intervalle [14.000-35.000 µg/g ps]. En revanche les sédiments de la station IS, de nature très carbonatée, sont bien plus pauvres en Fe avec seulement 1.490 µg/g ps.

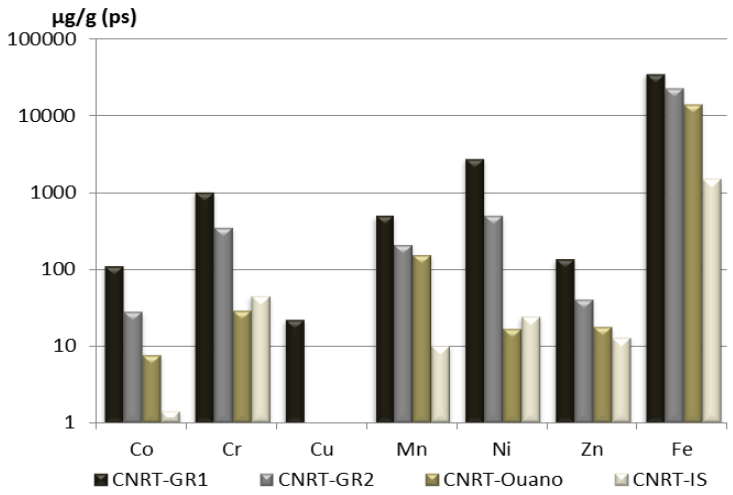


Figure 5 : Teneurs en métaux dans la fraction pélitique des sédiments des sites étudiés pour la transplantation de *Modiolus auriculat*

Sur l'ensemble des stations, les teneurs en métaux se distribuent globalement, dans les sédiments selon l'ordre caractéristique des milieux influencés par les apports latéritiques :

As ; Cd, Pb, Cu << Co < Zn < Mn < Cr <Ni <<<<Fe

Globalement, les taux de concentrations pour les métaux analysés, calculés par rapport au site de collecte (Ouano) peuvent être classés de la manière suivante :

- GR1: Fe (40%) > Mn (31%) > Zn (13%) > Co (7 %) > Cr (3%) > Ni (0,6%) ;
- GR2: Mn (74%) > Fe (61%) > Zn (44%) > Co (27 %) > Cr (8%) > Ni (3%) ;

- IS a globalement des niveaux de concentrations métalliques équivalents à Ouano, excepté pour Fe et Mn. Le choix de cette station comme témoin durant l'expérience de transplantation est donc pertinent.

Il apparait que le site de collecte (Ouano) est notamment appauvri en Ni, Cr, Co, et Cu par rapport au site de transplantation GR1 et dans une moindre mesure par rapport à GR2, excepté pour Cu absent de dernier. Au vu de ces résultats analytiques, l'accumulation de ces métaux dans les modioles devrait être plus importante pour le site GR1 que GR2, avec cependant une modulation en fonction de la disponibilité de chacun des métaux dans les deux milieux et de la sensibilité de réponse des organismes.

4.2 SUIVI PHYSICO-CHIMIQUE

Les mesures physico-chimiques ont permis de caractériser les conditions ambiantes de chaque site et leur évolution au cours des expérimentations.

- **Température :**

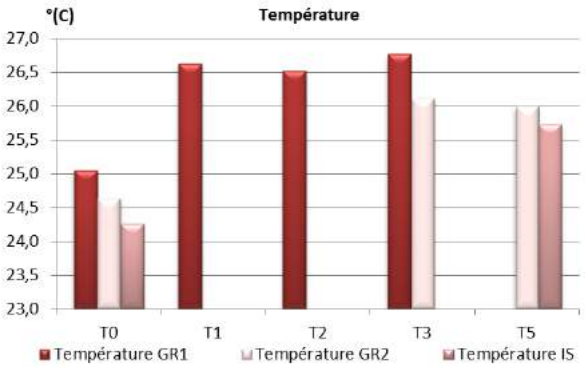
Pour les trois sites, elle évolue respectivement, de **25,05°C à 26,76 °C** (GR1), de **24,63 °C à 25,57 °C** (GR2) et de **24,26 °C à 25,73 °C** (IS). Une température plus faible à IS (lagon ouvert) est à relever (Figure 6-a).

A T0, la température la plus élevée est mesurée en fond de baie (GR1) et la plus fraîche au milieu du lagon (IS).

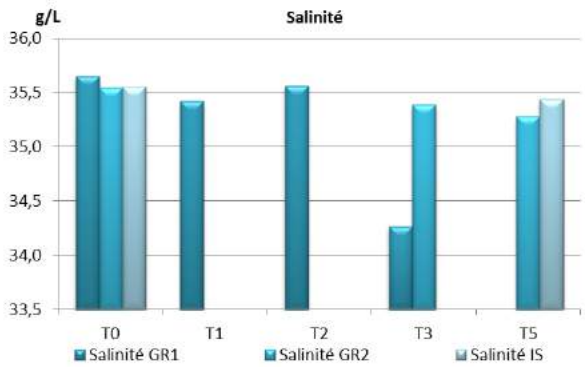
- **Salinité :**

La salinité enregistrée est globalement équivalente sur les trois sites avec des moyennes respectives de **35,23 ± 0,65** PSU (GR1), de **35,40 ± 0,13** (GR2) et de **35,50 ± 0,08** PSU (IS). La salinité reste relativement constante pour chaque période d'immersion (Figure 6-b), à noter une baisse à 34,27 le 20/01/2014 (T3) à GR1, probablement en raison d'un épisode pluvieux.

A T0, la salinité est relativement plus élevée en fond de baie (GR1) que dans les deux autres stations.



(a)



(b)

Figure 6 : Evolution et comparaison de la température (a) et de la salinité (b) entre les sites et pendant la durée de transplantation

- **Turbidité :**

La turbidité est notablement plus forte à GR1, comme attendu, avec une moyenne de **2,18 ± 0,93** NTU contre **0,74 ± 0,21** NTU à GR2 et **0,32 ± 0,35** à IS. A la station GR1, une baisse est enregistrée à T1 (Figure 7).

A T0, la turbidité est quasiment 5 fois plus élevée en fond de baie (GR1) qu'en sortie (GR2) et 8 fois par rapport à IS.

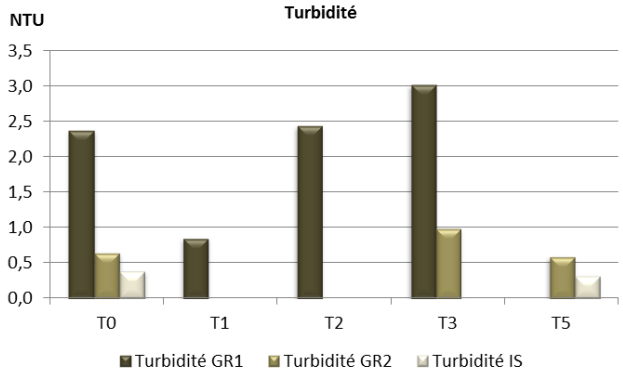


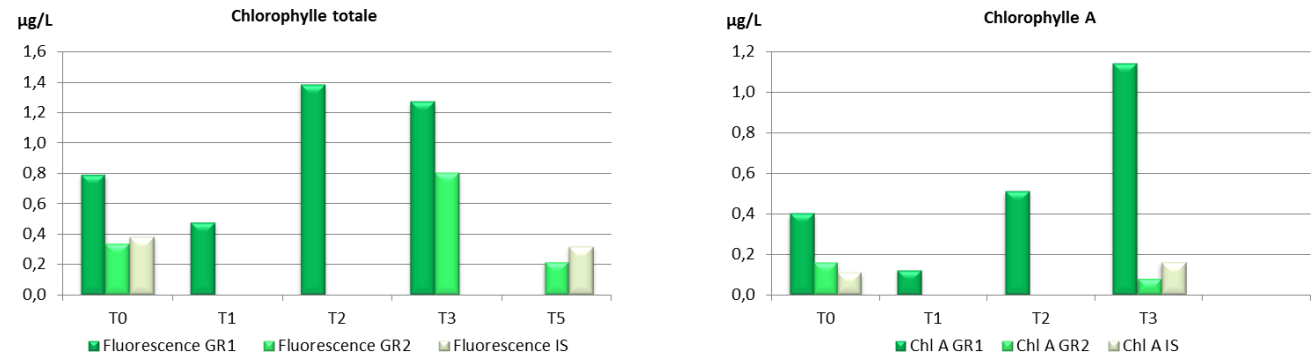
Figure 7 : Evolution et comparaison de la turbidité entre les sites et pendant la durée de transplantation.

- **Chlorophylle-totale et Chlorophylle A :**

Les apports nutritifs, favorables à la croissance des bivalves, ont été évalués en mesurant les teneurs en « *chlorophylle-totale* » par fluorescence (sonde multiparamétrique ; Figure 8a), et en « *chlorophylle A* », dans les échantillons d'eau de mer régulièrement prélevés à proximité des cages (Figure 8b).

La fluorescence-totale estimée par fluorescence est révélateur **en première approximation** de la biomasse phytoplanctonique totale. La concentration en chlorophylle A (principal pigment photosynthétique des algues planctoniques dans la colonne d'eau) est considérée comme un excellent estimateur (proxy) de la biomasse phytoplanctonique, classiquement utilisée, pour fournir une indication des conditions trophiques du milieu. Ces deux estimateurs de la biomasse phyto-planctonique, mesurés régulièrement, montrent une évolution des concentrations quasiment similaire sur toute la période de l'étude (Figure 8).

Des différences significatives sont observées entre GR1, et les sites GR2, IS avec des moyennes respectives, de **0,98 ± 0,42** µg/L (GR1); **0,45 ± 0,31** µg/L (GR2) ; **0,16 ± 0,31** µg/L en chlorophylle-totale et de **0,54 ± 0,43** µg/L (GR1) ; **0,12 ± 0,06** µg/L (GR2) ; **0,14 ± 0,04** µg/L (IS) en chlorophylle A. En revanche il n'apparait pas de différence très significative entre GR2 et IS. A noter, pour GR1, une chute de la biomasse chlorophyllienne à T1, coïncidant avec une baisse de la turbidité.



(a) (b)

Figure 8 : Evolution et comparaison de la biomasse chlorophyllienne entre les sites et pendant la durée de transplantation

- **Métaux dissous :**

Les concentrations en métaux dissous mesurées régulièrement dans l'eau prélevée à proximité de chaque cage varient selon la date de prélèvement, la station et le métal considérés (Figure 9).

Compte tenu des données disponibles, Les concentrations en Co, Ni et Mn semblent systématiquement plus élevées, d'un ordre de grandeur, à la station GR1 que sur les deux autres sites. Pour les deux autres métaux (Cu et Fe), la distribution spatiale est plus nuancée. Toutefois, en ce qui concerne le Fe disponible, les concentrations les plus élevées semblent être mesurée dans le milieu lagonaire ouvert (station IS). Par ordre d'importance, les concentrations sont dans les eaux sont les suivantes :

Site GR1 : Ni (4,72 ± 1,40 µg/L) > **Mn** (1,38 ± 0,78 µg/L) > **Co** (0,17 ± 0,06 µg/L) > **Cu** (0,15 ± 0,07 µg/L) > **Fe** (0,08 ± 0,03 µg/L);

Site GR2 : Ni (0,84 ± 0,28 µg/L) > **Mn** (0,28 ± 0,04 µg/L) > **Co** (0,05 ± 0,03 µg/L) ; **Fe** (0,05 ± 0,02 µg/L)> **Cu** (0,04 ± 0,04 µg/L);

Site IS: Ni (0,34 ± 0,10 µg/L) > **Mn** (0,19 ± 0,05 µg/L) > **Cu** (0,19 ± 0,29 µg/L)*> **Fe** (0,14 ± 0,08 µg/L) > **Co** (0,02 ± 0,01 µg/L);

*(*) **Remarque:** moyenne calculée entre T0, T3 et T5, avec une valeur anormalement élevée de Cu à 0,520 µg/L à T3, tandis que T0 et T5 sont très proches de la limite de quantification.*

Globalement, les niveaux de concentrations rencontrés sont conformes à ceux déjà mesurés lors de précédentes études conduites sur les mêmes sites (*Breau et al., 2009 ; Pluchino et al. 2013*).

La variabilité relative moyenne (CV%) des concentrations de chaque métal, sur la durée de l'étude et, tout site confondu, est de : 31% pour Ni, 32% pour Mn, 48% pour Co, 73% pour Cu et 45% pour Fe.

Malgré cette variabilité, la prise en compte des concentrations moyennes correspondant à chaque sortie montre clairement une différence très significative entre le site GR1 (le plus contaminé) et les deux autres sites (IS et GR2). En effet, sur la durée de l'étude, les concentrations moyennes en métaux dissous :

- les plus élevées sont systématiquement mesurées à GR1, à l'exception de Fe et de Cu (ce dernier anormalement élevé en T3 à la station IS).
- les plus faibles pour Co, Mn et Ni sont mesurées à la station IS.

Des niveaux de concentration quelque peu différents sont relevés entre le site GR2 (contamination intermédiaire) et IS (site témoin) pour Co, Mn et Ni.

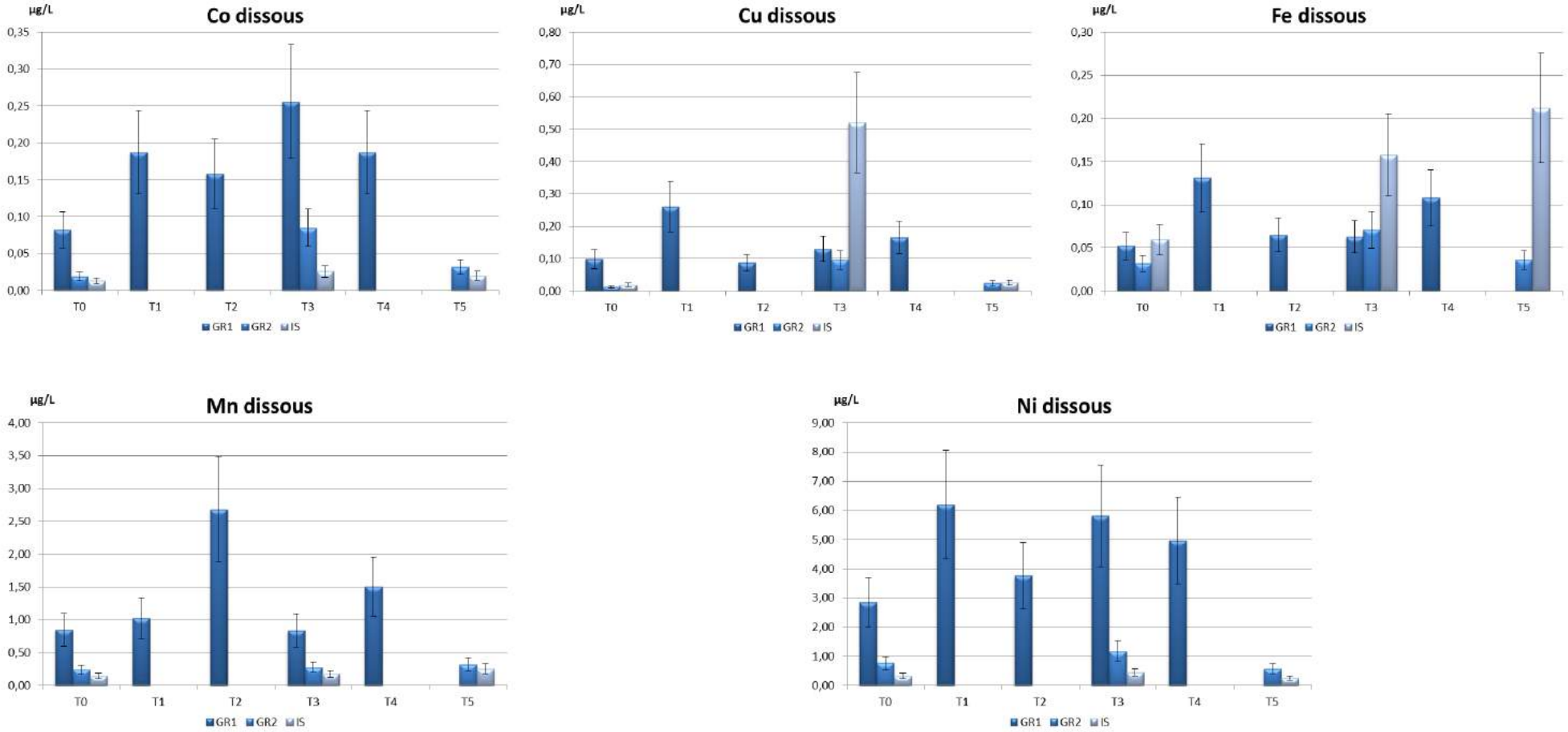


Figure 9 : Evolution et comparaison des métaux dissous entre les sites et pendant la durée de transplantation (incertitudes fixées à 30%)

De manière synthétique il est possible de conclure qu'exception faite de Fe, un gradient de contamination croissante selon l'ordre IS < GR2 < GR1 est confirmé dans le choix des sites sélectionnés pour l'étude, pour les principaux métaux d'origine latéritique.

Par ailleurs, par rapport aux concentrations moyennes mesurées en IS et GR2, les valeurs moyennes obtenues à la station GR1 sont respectivement :

- 14 et 5,6 fois supérieures pour Ni ;
- 7 et 5 fois supérieures pour Mn ;
- 7 et 3 fois supérieurs en Co.

Enfin, entre GR2 et IS les différences de concentrations moyennes sont relativement faibles, excepté pour Ni avec un facteur 2,5 fois plus élevé à GR2.

En GR1, d'un point de vue de l'évolution temporelle, pour ne relever que les évènements plus marquants, il est intéressant de noter une augmentation des concentrations de tous les éléments (excepté Mn) entre T0 et T1, suivie d'une baisse significative à T2 (moins marquée pour Co). L'évolution des concentrations de Mn reste relativement constante autour de 1 µg/L, marquée par un pic de concentration à T2 (2,6 µg/L).

4.3 METAUX DANS LES MODIOLES

La comparaison des concentrations moyennes des dix métaux analysés (As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn), sur chaque site, dans les chairs entières des modioles d'un même lot, après transplantation, indique que celles–ci varient très fortement selon l'élément considéré et décroissent globalement selon l'ordre suivant (en µg/g ps) : **Fe** (311 ± 160) > **As** (131 ± 32) > **Zn** (68,0 ±7,3) > **Ni** (33,3 ± 17,7) > **Mn** (10,9 ±3,3) > **Cu** (7,2 ± 2,3) > **Co** (4,9 ±1,8) > **Cd** (4,1 ± 0,9) > **Pb** (3,0 ± 1,6) > **Cr** (2,1 ± 1,6).

L'analyse de l'évolution temporelle et spatiale des différents métaux accumulés par les modioles transplantés (Figure 10), permet d'émettre pour chacun d'eux les remarques suivantes :

Arsenic : la concentration en As diminue significativement entre T0 et T3, pour toutes les stations étudiées (GR1 : p_{tuckey}<0,0001 ; GR2 : p_{tuckey} =0,001 ; IS : p_{tuckey} =0,0001). Les concentrations moyennes (µg/g ps) évoluent respectivement de **164,5 ± 9,1** (T0) à **97,5 ± 2,7**(GR1-eau), **126,7 ± 0,3** (GR2) et **96, 7 ± 10,8** (IS-eau). Les bivalves transplantées au contact des sédiments montrent la même diminution avec des concentrations à T3 de 131,3 ± 8,3 µg/g ps (GR1-sed) et 97,1 ± 5,0 µg/g ps (IS-sed).

Cadmium : L'évolution temporelle des teneurs en Cd est également marquée par une décroissance significative entre T0 et T3, mais seulement pour GR1 (p_{tuckey} =0,01), avec des concentrations évoluant de **4,3 ± 0,3 à 2,5 ± 0,1** µg/g ps.

En revanche les concentrations de Cd restent relativement constantes pendant la durée de l'étude sur les deux autres sites, avec des valeurs moyennes respectives de **4,3 ± 0,7** (GR2) et **4,7 ± 0,7** (IS) µg/g ps (IS : $p_{tuckey(T0-T5)}$=0,996 ; GR2 : $p_{tuckey(T0-T5)}$=0,097).

Cobalt : Il apparait sur le site le plus contaminé (GR1) une augmentation très significative (environ un facteur 2) de la concentration en Co, dès le premier mois de transplantation (p_{tuckey} =0,003), variant de **3,1 ± 0,6** (T0) à **6,5 ± 0,9** (T1) jusqu' à **8,3 ± 0,6** µg/g ps, en fin d'expérience (p_{tuckey}=0,0002 entre T0 et T3). Une variation significative, entre les lots respectivement prélevés à T1 T2 et T3, n'est en revanche statistiquement pas vérifiée ($p_{tuckey(T1-T3)}$=0,076 ; $p_{tuckey\ (T1-T2)}$=0,854).

La concentration moyenne au contact des sédiments de GR1-sed (**9,9 ± 1,2** µg/g ps), montre que l'accumulation est légèrement plus élevée que pour les bivalves de la colonne d'eau (GR1-eau).

En GR2, une faible augmentation de la concentration est observée à T+5 (p_{tuckey}=0,001), en restant significativement inférieure à celle de GR1 (p_{tuckey}=0,001) et proche de IS.

Sur le site témoin IS aucune variation statistiquement significative n'est enregistrée sur la période de transplantation (p_{tuckey}=0,257), tant dans la colonne d'eau (IS-eau) que dans les sédiments (IS-sed).

Chrome : La cinétique du chrome est marquée par une augmentation très significative entre T0 et T1 (p_{tuckey}=0,027), d'un facteur 5 environ (de **0,8 ± 0,1** à **4,2 ± 1,2** µg/g ps) à GR1-eau. Entre T2 et T3 la concentration dans les chairs diminue (**3,1 ± 0,2** µg/g ps) mais elle reste significativement différente de T0 (p_{tuckey}= 0,021).

Au contact des sédiments (GR1-sed), une variation des concentrations est également significative à T3 (**5 ± 0,2** µg/g ps) et plus élevée que pour les bivalves de la colonne d'eau (GR1-eau).

Avec un degré d'accumulation significativement plus bas qu'à GR1, les modioles transplantées à GR2 et IS, montrent une hausse des concentrations à T5 par rapport à T0 (GR2 : p_{tuckey}=0,032 ; IS : p_{tuckey}=0,032). En revanche aucune différence, ne peut être relevée entre les deux stations dont des concentrations moyennes respectives sont très proches : **1,6 ± 0,3** (GR2) et **1,3 ± 0,2** µg/g ps (IS) à T+5 (p_{tuckey}=0,243).

Cuivre : Une concentration doublée (p_{tuckey}=0,0002) est observée à T1 (de **6,7 ± 1,1** à **12,1±0,9** µg/g ps), pour le site GR1, qui se poursuit par une baisse de cette dernière jusqu'à T3 (8,1±0,4 µg/g ps) dont la variation par rapport à T0, devient non statistiquement significative (p_{tuckey}=0,223).

En revanche pour les sites GR2 et IS aucune variation des concentrations, d'un point de vu temporel (GR2 : p_{tuckey}= 0,162 ; IS : p_{tuckey}= 0,151) et spatial (p_{tuckey}=0,341) n'est observée entre T0 et T5. En revanche, les niveaux de concentration, autour de 5 µg/g ps, pour ces deux stations sont significativement inférieurs à ceux enregistrés au niveau du site le plus contaminé GR1 (GR2 : p_{tuckey}=0,015 ; IS : p_{tuckey}=0,003).

A la surface des sédiments (GR1 ; IS), il n'y a pas de différence observée dans les niveaux de concentrations par rapport à la colonne d'eau.

Fer : La station GR1 est marquée par deux pics de concentration à T2 et T3 dont la variabilité des mesures ne permet pas de valider statistiquement, une variation significative par rapport à T0 ($p_{tuckey\ (T0\text{-}T1)}$=0,225 ; $p_{tuckey\ (T0\text{-}T2)}$=0,353). En T3, la concentration chute véritablement pour revenir au niveau de celle enregistrée à T0. Pour les lots transplantés à GR2 et IS aucune variation des concentrations n'est également relevée sur la période d'étude (GR2 : p_{tuckey}= 0,454 ; IS : p_{tuckey}= 0,126).

Manganèse : La cinétique de contamination à GR1 est similaire à celle du Fe et Cu. Cette dernière est marquée par une augmentation de la concentration à T1 (de **10,7 ±1,8** à **16,1 ± 5,1** µg/g ps) restant, du fait d'une grande variabilité, non significative par rapport à T0 (p_{tuckey}= 0,336). A T2 la concentration n'est pas vraiment différente de T1 (p_{tuckey}= 0,962), puis chute à T3 sans être significative par rapport à T0 (p_{tuckey}= 0,992).

Excepté un pic de concentration à T5 pour GR2, l'accumulation de Mn dans la chair des modioles reste difficile à démontrer, pour ce site.

A IS, les deux lots prélevés, de concentrations identiques (p_{tuckey}= 0,831), montrent une baisse significative de Mn (de **10,7±1,8** à **5,9 ± 0,8** µg/g ps) dans les chairs par rapport à T0 ($p_{tuckey(T5)}$= 0,006 ; $p_{tuckey(T)3}$= 0,012).

Les cages à la surface des sédiments de GR1 et IS ne révèlent pas de différences en termes de bio-accumulation par rapport à celle au sein de la colonne d'eau.

Nickel : l'accumulation de Ni est très significative, dès la fin du premier mois d'immersion à GR1 (p_{tuckey}= 0,013), (de **22,4±5,1** à **48,8 ± 5,9** µg/g ps) ; les teneurs après 3 mois ayant presque triplé

(**59,9±3,3** µg/g ps). Pour autant, la concentration de Ni apparait relativement constante de T1 à T3 et ne montre pas de variation significative (p_{tuckey}= 0,831). L'accumulation au contact des sédiments de GR1-sed est plus élevée d'un facteur 1,5 environ par rapport à GR1-eau, avec une teneur à T3 de **87,5 ± 6,3** µg/g ps.

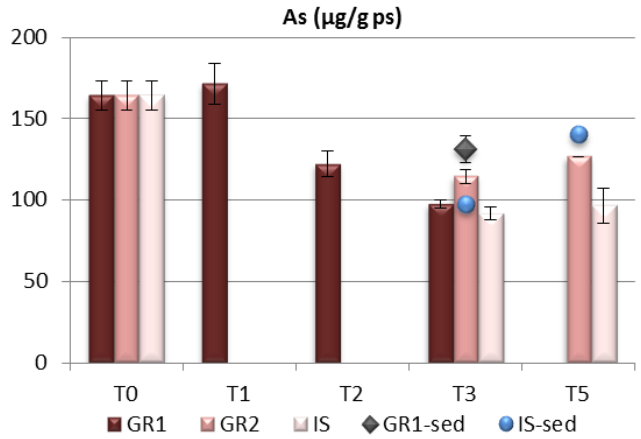
Les niveaux de concentration enregistrés à GR2 et IS sont très significativement différents de GR1 (GR2 : p_{tuckey}<0,0001 ; IS : p_{tuckey}<0,0001). Une légère augmentation est constatée en fin d'expérience (T+5) à GR2 bien que non significative statistiquement ($p_{tuckey(T0-T5)}$= 0,062), tandis qu'aucune variation temporelle n'est notée à IS ($p_{tuckey(T0-T5)}$=0,156).

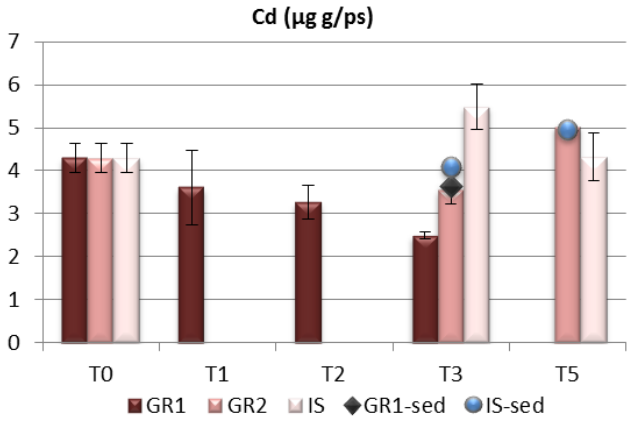
Plomb : A GR1, la variation de la concentration en Pb est relativement significative à T1, et très significative à T3 ($p_{tuckey(T0-T3)}$= 0,0002) avec une variation de **2,2±1,0** à **6,5 ± 0,6** µg/g ps. Et, curieusement la concentration en T2 n'est pas très différente de T0.

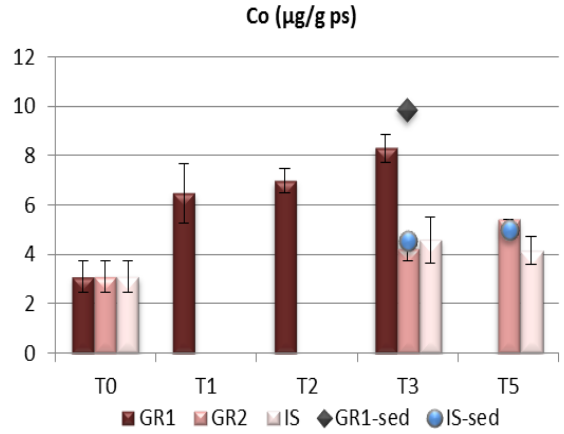
A GR2, une variabilité significative est observée entre les deux points de mesures (T3 et T5) tandis qu'à IS les concentrations sont constantes durant l'expérience.

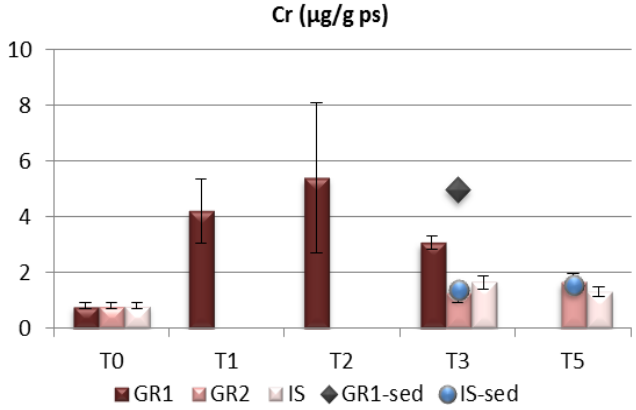
Zinc : la variation du Zn reste lente sur GR1 mais augmente significativement par rapport à T0 (de **61,3±8,2** à **82,6 ± 4,2** µg/g ps), en fin d'expérience (p_{tuckey}=0,009).

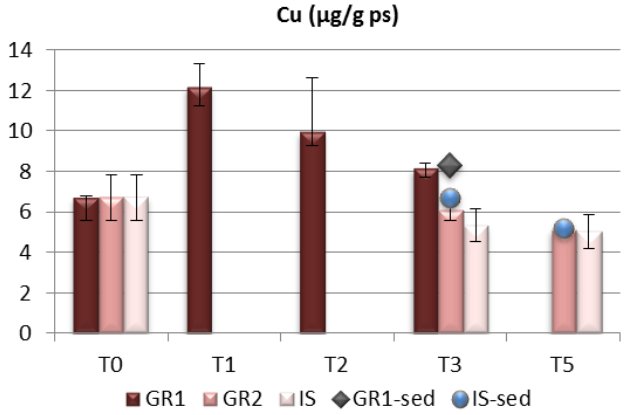
Sur les sites GR2 et IS, aucune variation n'est relevée par rapport à T0 (GR2 : $p_{tuckey(T0-T5)}$= 0,580 ; IS : $p_{tuckey(T0-T5)}$=0,996).

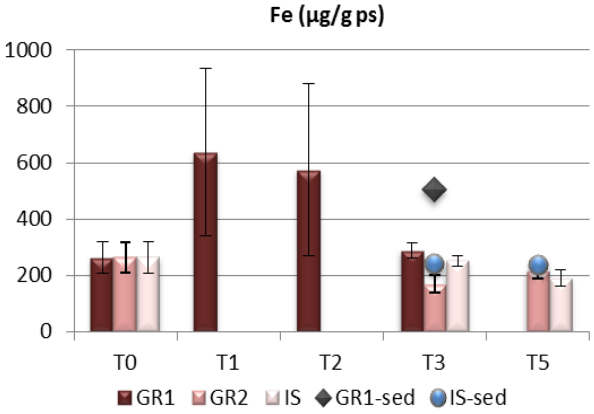

As (µg/g ps)
200
150
100
50
0
T0
T1
T2
T3
T5
GR1
GR2
IS
GR1-sed
IS-sed


Cd (µg g/ps)
7
6
5
4
3
2
1
0
T0
T1
T2
T3
T5
GR1
GR2
IS
GR1-sed
IS-sed


Co (µg/g ps)
12
10
8
6
4
2
0
T0
T1
T2
T3
T5
GR1
GR2
IS
GR1-sed
IS-sed


Cr (µg/g ps)
10
8
6
4
2
0
T0
T1
T2
T3
T5
GR1
GR2
IS
GR1-sed
IS-sed


Cu (µg/g ps)
14
12
10
8
6
4
2
0
T0
T1
T2
T3
T5
GR1
GR2
IS
GR1-sed
IS-sed


Fe (µg/g ps)
1000
800
600
400
200
0
T0
T1
T2
T3
T5
GR1
GR2
IS
GR1-sed
IS-sed

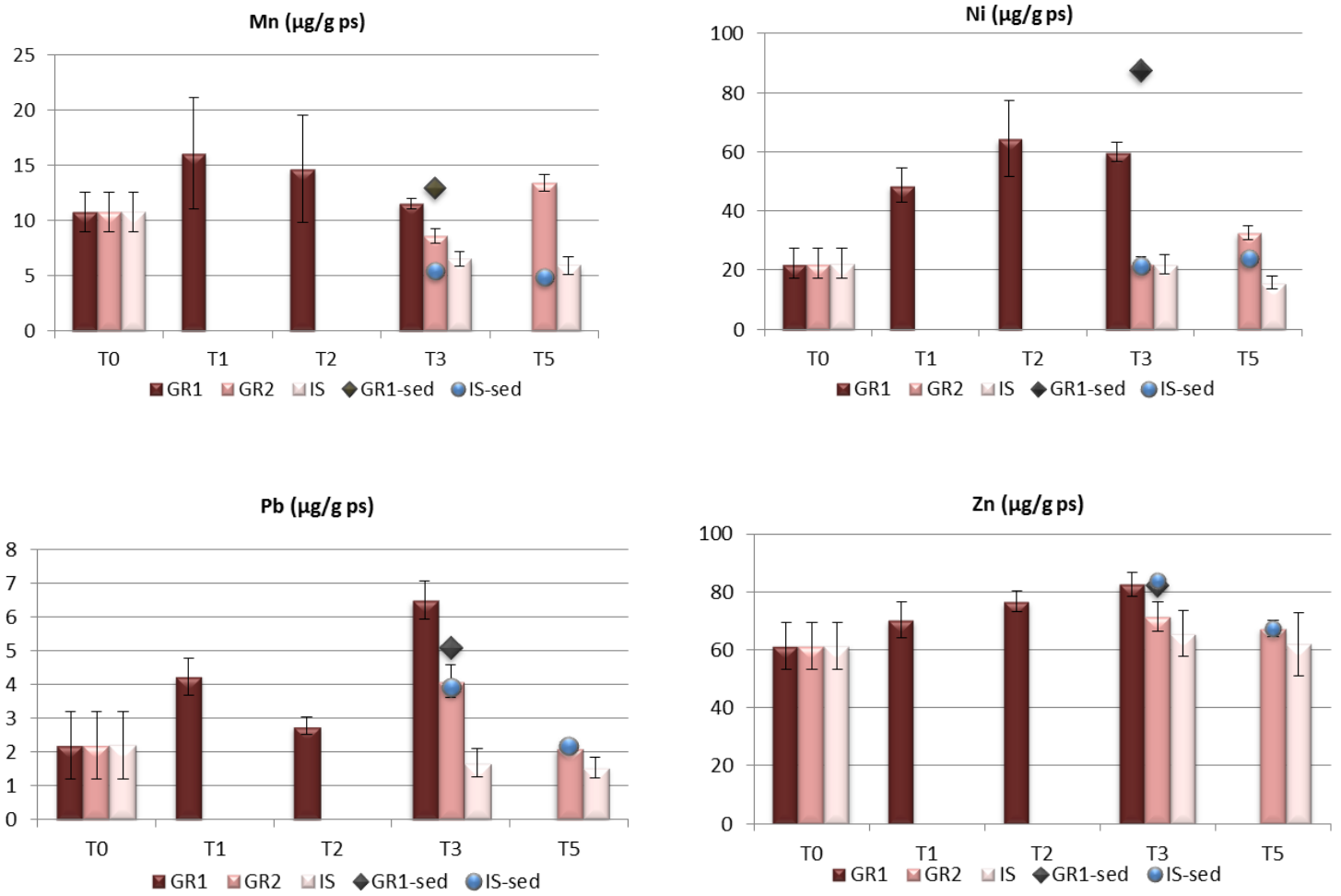


Figure 10 : Evolution temporelle et spatiale des concentrations en métaux incorporés par les modioles transplantées du site de référence (collecte) Ouano le long d'un gradient de contamination (GR1-eau, GR2, IS-eau) dans la colonne d'eau et dans les sédiments (GR1-sed ; IS-sed). Les valeurs de T0 correspondent à la concentration des bivalves collectées à Ouano, après stabulation. Les barres d'erreurs sont calculées sur l'écart type des analyses réalisées en triplicata.

5 DISCUSSION

5.1 GENERALITES

Cette expérience pilote réalisée sur les bivalves *Modiolus auriculatus* en Nouvelle Calédonie permet déjà de tirer quelques enseignements.

D'un point de vue technique, la modiole a montré une bonne résistance et aisance aux manipulations de laboratoire. En revanche l'adaptabilité de l'espèce à la méthode de transplantation reste limitée en raison de la mortalité massive observée au bout de trois mois d'immersion, liée à la prédation. Les expériences conduites à la Réunion (*Cambert et al., 2008*) avaient été également confrontées à une prolifération de vers plats dans les modioles, entraînant l'arrêt des essais à deux reprises.

Des expériences poursuivies, en saison fraîche et sur un plus grand nombre d'individus (en prévention des pertes) pourraient être préconisées ; le refroidissement des masses d'eau pourrait être un facteur réduisant la prédation comme, par exemple, par les vers plats et les crabes.

Bien que les courbes de croissance n'aient pu être établies en raison de l'hétérogénéité des lots prélevés, suite aux mortalités rencontrées sur la durée de l'expérience, les mécanismes d'incorporation ne semblent pas avoir été perturbés par les modifications éventuelles des conditions physiologiques, des modioles transplantées. Ces observations sont en accord avec celles déjà constatées à la Réunion dans le cadre du programme « Modiole » (*Cambert, 2008*).

Le calcul des coefficients de corrélation, entre les différents métaux assimilés, par les modioles (Tableau 6) montre que l'accumulation de Ni est fortement corrélée d'une part, aux métaux d'origine terrigène Co et Cr, et d'autre part à celle du Zn. Les cinétiques de Cr et Fe, inter-corrélées, le sont également avec celle de Mn.

Tableau 6 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les métaux assimilés par *modiolus auriculatus*

R^2 de Pearson	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
As	1									
Cd	0,83	1								
Co	-0,63	-0,62	1							
Cr	-0,32	-0,52	0,49	1						
Cu	0,25	-0,05	0,46	0,66	1					
Fe	0,06	-0,31	0,09	0,85	0,65	1				
Mn	0,11	-0,09	0,25	0,73	0,69	0,70	1			
Ni	0,11	-0,70	0,85	0,84	0,52	0,48	0,51	1		
Pb	-0,52	-0,63	0,75	0,15	0,16	-0,09	0,03	0,50	1	
Zn	-0,68	-0,52	0,92	0,34	0,30	-0,06	0,12	0,77	0,68	1

Les cinétiques de contamination révèlent, malgré l'arrêt prématuré de l'expérience, des résultats très positifs quant à la capacité accumulatrice des métaux chez *Modiolus auriculatus*.

En effet, les modioles récoltées sur un site exempt de contaminations métalliques avérées (Ouano) et transplantées sur des stations présentant un certain degré de contamination (GR1 et GR2) ont accumulé de manière significative la plupart des métaux étudiés. D'autre part, le degré d'incorporation des métaux peut être corrélé avec les niveaux de contamination caractéristiques de chaque site.

Les résultats présentés ci-dessus ont montré que le site de référence pour la collecte (Ouano), présentait des sédiments majoritairement « pauvres » en As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn. En revanche ces derniers contiennent des teneurs significatives en Fe et Mn, ces métaux étant présents de manière ubiquitaire en Nouvelle-Calédonie.

La concentration des différents éléments dans les sédiments indique clairement que GR1 est le site le plus contaminé, atteignant des niveaux élevés en **Co**, Cr, **Ni** et Zn comparativement aux sites de collecte (Ouano) et de référence (IS), et dans une moindre mesure, par rapport à GR2.

Pb et Cu, considérés comme des éléments spécifiques de l'anthropisation, ne sont quant à eux décelables que dans les sédiments de la Grande Rade (GR1).

Sur les différents sites de transplantation, les métaux dissous mesurés (Co, Cu, Fe, Mn, Ni) ont montré des niveaux de concentrations significativement élevés en **Ni**, Mn, et **Co** pour le site GR1, par rapport au site témoin IS. Les eaux de la station GR2 affichent des niveaux de concentration intermédiaires, mais relativement plus proches de IS que de GR1. Relativement présent à GR1, Cu dissous est enregistré à IS et GR2 avec des valeurs très proches des limites de quantification (excepté une valeur aberrante à IS).

5.2 CAPACITES DE BIOACCUMULATION DE LA MODIOLE

L'observation des profils de contamination permet de dégager trois groupes de métaux aux comportements de bioaccumulation similaires.

Sur le site le plus contaminé GR1, au regard des caractéristiques géochimiques énoncées, l'assimilation par les modioles de **Co, Ni** et **Cr** a été rapide (1 mois) et des plus significatives avec des concentrations finales qui ont globalement augmenté **de 3 à 4 fois** par rapport aux valeurs initiales ; la concentration de **Cr** ayant elle chuté à T3.

A titre de comparaison, le bivalve I*sognomon isognomon*, validé comme bioindicateur pour le lagon de Nouvelle-Calédonie, prélevé à la baie Mâa et transplanté à la Grande Rade (GR1), avait accumulé d'un facteur 2 (Co, Cr) à 7 (Ni) fois ces mêmes éléments (*Hédouin, 2006, 2010*), sur une période de 69 jours. Le mollusque *Gafrarium tumidum* (grisette), également prélevé à Ouano et transplanté dans le fond de baie de la Grande Rade pendant 69 jours, avait vu augmenter les concentrations dans sa chair d'environ 4 fois pour le Co, 17 fois pour le Cr et 14 fois pour le Ni (*Hédouin, 2010*). Les expériences de transplantation à la Grande Rade, menées sur l'huître perlière *Pinctada maculata (Pluchino et al., 2013)*, avaient montré une étroite relation de l'accumulation des métaux avec les conditions physiologiques (i.e croissance, ponte).

Remarque : *Pour cette espèce, la forte croissance des individus avait entraîné un phénomène de dilution des métaux dans les chairs et les variations de concentrations pour un certain nombre d'entre eux, n'avaient pu être que mal déterminées. Afin de réduire ces biais, liés au phénomène de dilution des métaux dans les chairs, les courbes de cinétique, ont été exprimées en masse cumulée de métaux plutôt qu'en concentration. Ainsi, l'accumulation de Cr (facteur 2), et de Ni (facteur 5) a été mise en évidence, tandis que la concentration en Co a été enregistrée inférieure à la limite de quantification sur la durée de l'expérience (3 mois).*

Sur le site GR2, l'augmentation des concentrations de Co, Ni (T5) et Cr (T3) avec des taux d'incorporation relativement moins forts qu'en GR1, tend à montrer qu'une linéarité existe dans la réponse du bivalve entre les concentrations enregistrées dans le milieu environnant et les teneurs observées dans les chairs.

Sur le site témoin IS, seule la concentration en Cr a augmenté dans les chairs ; une teneur plus élevée de

ce métal dans le milieu marin (sédiments), par rapport à Ouano est peut-être une explication.

En ce qui concerne **Zn**, les modioles de GR1 ont montré une forte affinité pour ce métal, détecté dans le milieu marin à des niveaux plus élevés pour ce site. La bioaccumulation de Zn est en revanche plus lente et plus faible (facteur 1,4 environ) que pour les métaux précédemment cités.

Les niveaux de concentration de Zn dans les modioles résidentes de la Baie de Ouano sont identiques à ceux précédemment observés chez les *Gafrarium tumidum (Hédouin, 2010)*, issus du même site (environ 60 µg/g ps) ; ces valeurs étant bien inférieures à celles généralement rencontrées chez les *Isognomon isognomon* de la baie Mâa (autour de 1000 µg/g ps). Sur le site GR2, la différence de contamination du milieu en Zn, par rapport au site de résidence (Ouano), ne semble pas suffisante pour induire une assimilation significative. De surcroît, les modioles du site témoin (IS) n'ont montré aucune variation de ce métal dans leurs tissus pendant l'expérimentation ; les niveaux de concentration en Zn dans les différents compartiments du milieu marin (eaux et sédiments) étant équivalents entre les deux sites de Ouano et Ilot Signal (IS) et peu différent de GR2.

Au même titre, que Co, Cr, Ni et Zn, il semblerait que les modioles accumulent **Pb** significativement au regard de la concentration triplée à T5 (GR1). Mais la valeur de T2 à la station GR1 ainsi que la variabilité des mesures observée pour GR2, laisse un doute sur les capacités réelles d'assimilation de ce métal.

Pour, **Cu**, **Fe** et **Mn**, les modioles semblent montrer, sur le site le plus contaminé (GR1), une réponse physiologique intense, avec un doublement des concentrations à T1 pour Cu et Fe. Mais ces trois éléments semblent également, à postériori être régulés.

Le Cu est en effet connu pour être souvent régulé par les organismes marins (*Cassas, 2005*). A titre d'information, les niveaux de concentration atteints dans la modiole, correspondent à ceux rapportés en 2010 [10-15 µg/g ps] sur le même site, au bout de 69 jours, dans *Isognomon isognomon* et *Gafrarium tumidum (Hédouin, 2010)*. Tandis que *Pinctada maculata* avait atteint une concentrationde 6,4 µg/g ps au terme de 3,5 mois d'exposition (*Pluchino et al., 2013*). Sur les sites GR2 et IS, globalement pauvres en Cu, les concentrations dans les chairs sont restées constantes.

Le Fe qui participe à de nombreuses fonctions physiologiques, est également très facilement régulé. Aucune variation temporelle et spatiale n'a été enregistrée comme significative pour ce métal. La géochimie du Fe est très complexe dans les eaux lagonaires et l'étude de la bioaccumulation de celui-ci ne semble pas, par ailleurs, avoir une réelle pertinence. De plus, il participe à de nombreux mécanismes physiologiques en tant qu'oligo-éléments essentiels de la production primaire.

L'augmentation du Mn dans les modioles, à GR1, est à priori liée avec les niveaux de Mn dissous, rencontrés dans le milieu (donc disponible pour les organismes). Mais la variabilité des concentrations au sein des lots T1 et T2, puis la chute de cette dernière à T3 ne permet pas de vérifier les capacités réelles de bioaccumulation de ce métal par les modioles. Par ailleurs, les expériences de transplantation, avec *Isognomon isognomon* et *Gafrarium tumidum*, réalisées par *Hédouin (2010)*, à la Grande Rade, n'avaient pas mis en évidence de variations significatives des concentrations par rapport aux sites de résidence. Il semblerait que les bivalves exposés au Mn, très présent dans les sols calédoniens (latérite et garniérite) et par conséquent dans les sédiments, y compris sur le site de résidence (Ouano), aient pu développer des mécanismes physiologiques particuliers vis-à-vis de ce métal.

Fortement intercorrélée ($r^2_{pearson}$=0,83), l'évolution de **As** et **Cd** dans les tissus des modioles, révèle une décroissance significative de ces métaux à la station GR1. Pour les sites GR2 et IS, As décroît également, tandis que la concentration en Cd reste constante. Au regard des teneurs bien inférieures aux limites de quantification obtenues dans les sédiments, les sites étudiés ne sont pas caractérisés par une contamination en As et Cd, pourtant les profils de contamination font apparaitre qu'une fraction de ces métaux serait plus disponible sur le site résident Ouano.

En effet les concentrations des populations de modioles collectées à Ouano affichent des concentrations relativement élevées en As (165 µg/g ps), comparativement aux niveaux généralement rencontrés dans

les *Isognomon isognomon* résidents de la baie Mâa -(60 µg/g ps).

Un niveau élevé d'As dans les tissus de *Grafrarium tumidum* résident du site de collecte (Ouano), avait déjà été souligné par *Hédouin et al. (2009*) et confirmé par les mêmes auteurs en 2010 (*Hédouin et al., 2010*) ; la transplantation croisée de ces bivalves , entre le site de référence (Ouano) et le site contaminé, dans la Grande Rade, avait clairement montré une décroissance de la concentration en As dans les chairs. Inversement, l'immersion à Ouano des populations résidentes de la Grande Rade, avait entraîné une bioaccumulation significative. Il a été ainsi suggéré que la principale voie d'assimilation de As pour ces organismes soit la nourriture (*Sanders et al.1989, Hédouin et al., 2010*). La similitude des profils de contamination, obtenus avec *Modiolus auriculatus,* semble également révéler le potentiel de cet organisme à refléter l'état de contamination en As (forme physico-chimique).

Comparativement à As, le Cd est enregistré à des faibles concentrations dans les chairs. Les modioles n'ont pas accumulé ce métal, en rapport aux très faibles concentrations rencontrées dans les sédiments, même sur le site GR1 (<0,1 µg/g ps) anthropisé. La décroissance de la concentration dans les chairs observé à GR1, comme pour As, semble démontrer une autre source de disponibilité de ce métal sur le site résident. Ces différences pourraient être expliquées par le fait que les moules, enfouies dans les sédiments, se nourrissent principalement de particules organiques à l'interface eau–sédiment (*Hédouin, 2010*). D'ailleurs, les modioles transplantées à la surface des sédiments de GR1, révèlent une décroissance de As et Cd de moindre importance comparativement à celles immergées dans la colonne d'eau (Figure 10).

L'étude des taux d'incorporation chez *Modiolus auriculatus* permet de conclure à ses capacités bioaccumulatrices pour des métaux d'origine terrigène tels que Co, Cr, Ni dont le suivi est primordial pour la surveillance de la qualité du milieu marin en Nouvelle-Calédonie. De surcroît, cette espèce semble montrer aussi des capacités intéressantes pour les métaux indicateurs des activités anthropiques (Cu, Pb, Zn).

L'interruption de l'expérience à GR1, ne permet pas de confirmer de manière claire que l'équilibre bio-géochimique ait été atteint. Toutefois, pour ces contaminants métalliques, trois mois sont communément admis pour la famille des Mytilidae (*Andral, 2010, Cambert, 2008*).

En effet, avec les modioles de Ouano, les concentrations du Co, Cr, Mn, Ni et Zn semblent se stabiliser après un mois d'exposition sur un site dont la contamination est significative (GR1) ; pour des niveaux de contamination faible, comme à GR2 et IS, la stabilité nécessitant, à priori, plus de temps (3 à 5 mois).

En ce qui concerne les stations de transplantation disposées à la surface des sédiments, elles n'apportent pas d'informations supplémentaires sur les taux d'incorporation des métaux, bien qu'il ait été relevé pour l'accumulation de Co, Cr, Fe, Ni des niveaux de concentration plus élevés que dans la colonne d'eau.

6 CONCLUSION

Les premiers résultats de transplantation active, sur les moules tropicales *Modiolus auriculatus*, en Nouvelle-Calédonie, permettent de considérer ces organismes comme, potentiellement, des bons intégrateurs des éléments traces métalliques (Co, Cr, Ni, et Zn), comme cela avait déjà été conclu, sur la base des expériences de Tahiti (*Bourdelin, 1994*) et de la Réunion (*Cambert et al., 2008*)

Toutefois ces expériences ne sauraient être suffisantes pour valider la modiole comme bioindicateur, ces études devant être approfondies par une meilleure connaissance de la physiologie de cet organisme spécifiquement en Nouvelle-Calédonie, afin de prévoir la période optimale pour la transplantation et appréhender l'influence des paramètres physiologiques (croissance, reproduction…) sur les cinétiques d'accumulation/élimination des contaminants. Les cinétiques d'élimination n'ayant pu être réalisées, suite à la mortalité massive des individus, les capacités d'élimination des métaux accumulés devront faire l'objet d'études complémentaires.

La pertinence des espèces bioaccumulatrices utilisées comme bioindicateur étant liée à l'existence d'une corrélation entre la teneur en contaminants dans l'organisme et la concentration de l'eau environnante, la concentration dans les tissus reflétant ainsi la biodisponibilité du contaminant dans le milieu. Dans le cadre de cette étude les données demeuraient insuffisantes pour établir des relations robustes.

La **faible répartition des gisements** (aujourd'hui découverts) et la **mortalité massive** rencontrée pour cette espèce restent, cependant, des **facteurs limitants** des programmes de surveillance à grande échelle qu'il faut prendre en compte et tenter de résoudre.

Le programme ADIIP avait pour objectif de poursuivre les travaux conduits, depuis 2009, en Nouvelle-Calédonie sur le développement d'organismes tropicaux bioaccumulateurs. A l'issu de ces deux années d'études et des travaux antérieurs (*Breau 2003 ; Breau, 2009 ; Hédouin, 2006 ; Hédouin, 2010*), il est intéressant de dresser une synthèse des avantages et limites identifiées vis-à-vis des paramètres idéaux d'un organisme bioindicateur en Nouvelle-Calédonie.

Le Tableau 7 montre qu'aucune des espèces ne présente 100% des critères attendus, d'où la pertinence de sélectionner plusieurs indicateurs répondant aux différentes contraintes des suivis environnementaux.

Parmi les espèces étudiées en Nouvelle-Calédonie, le clam *Gafrarium tumidum* accumule la plus large gamme de contaminants et présente le plus grand nombre de critères pour la sélection d'un bioindicateur, dont la principale limite reste liée à sa petite taille rendant plus difficile l'échantillonnage et les manipulations en laboratoire. Vivant enfoui dans les sédiments, sa récolte est moins aisée et sa résistance pour des transplantations dans la colonne d'eau n'a pas été testée. Ce bioindicateur n'a jamais été utilisé dans des programmes de suivis environnementaux.

Les autres bivalves (Isognomon isognomon, Pinctada maculata, Modiolus auriculatus ont montré des capacités de bioaccumulation sur des gammes plus ou moins étendues en fonction de l'espèce et /ou du métal, mais essentiellement sur des sites dont la contamination a déjà atteint un certain niveau, les différentes expériences ont souvent montré que sur des sites faiblement contaminés par rapport à leur site de résidence, l'accumulation restait difficile à observer (de même pour *Gafrarium tumidum*).

Les limites, propres à chacun d'eux, étant principalement :

- Pour *isognomon isognomon* ; son utilisation régulière pour les suivis du lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie, entraînant une diminution des foyers sur le site de référence (Baie Maa)

et de certaines cohortes. L'approvisionnement de cette espèce dans le futur peut constituer un facteur limitant. Cette diminution des effectifs ajoutée à sa forme coquillière très particulière (indépendante de son âge) rend plus difficile les caractérisations biométriques et par conséquent la sélection d'organismes homogènes ;

- La modiole, de par sa faible abondance supposée, et sa récolte assez fastidieuse ne permet pas à ce stade d'envisager des suivis à grande échelle, en Nouvelle-Calédonie. De plus, la méthode de transplantation semble limitée par la prédation, responsable d'une grande mortalité, tant que des expérimentations complémentaires, notamment en saison fraiche n'auront été conduites.
- Les premiers essais réalisés sur l'huître perlière *pinctada maculata* ont montré que l'interprétation des résultats de contamination chimique devait impérativement tenir compte de leur taux de croissance. Sa capacité à accumuler une large gamme de contaminants n'a pas été vérifiée et nécessite également d'autres expériences de confirmation pour certains d'entre eux. En revanche elle présente les plus grands avantages en termes de récoltes (facilement identifiable et largement distribuée dans le lagon, de la côte au récif), de manipulation en laboratoire (résistante, grande taille qui facilite les manipulations et les analyses), et sa transplantation est aisée (caractérisation biométrique facile, très faible mortalité).

Tableau 7 : Synthèse des avantages et limites des bivalves identifiés comme bioindicateurs de la contamination métallique du lagon de Nouvelle-Calédonie

	Abondance	Echantillonnage simple	Protocole analytique simple	Transplantation simple	Capacités de bioaccumulation
Isognomon isognomon	***	***	**	***	***
Gafrarium tumidum	****	**	**	***	****
Pinctada maculata	****	****	****	****	**
Modiolus auriculatus	*	**	***	**	***

7 REFERENCES

Aminot.A & Kérouel.R, 2004. Hydrologie des ecosystèmes marins. Paramètres et analyses. Ed.Ifremer, 336p**.**

Andral.B et al, 2004.Monitoring chemical contamination levels in the mediterranean on the use of mussel caging. *Marine Pollution, 49:704-712.*

Andral.B et al, 2007 . Evaluation of chemical contamination in the Western Mediterranean using mussel transplants. 13th France-Japan Oceanography Symposium, "Global change : interactions mankind-marine environments" Marseille, France, September 8th -10th, 2008.

Andral.B, 2010. Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en méditerranée : résultats de la campagne 2009, Ifremer.

Bourdelin. F 1990. Premiers éléments de la dynamique des populations de *modiolus auriculatus* sur un récif frangeant de tahiti (Polynésie Françcaise). *Mémoire de DEA de l'Université Française du Pacifique*.

Bourdelin. F 1994, Biologie et écophysiologie de deux populations de modiolus auriculatus krauss (Mytilidae) de Tahiti: application à l'étude des pollutions chimiques des milieux lagonaires*. Thèse de Doctorat de l'Université française du Pacifique,* Papeete, France, 212p*.*

Boyden C.R, 1977. Effect of size upon metal content of shellfish. *J.Mar.Biol.Assoc.U.K*.57/675-714.

Breau. L, 1999. Etude préliminaire sur la bioaccumulation du nickel, du chrome et du cobalt chez trois espèces lagonaires : *Gafrarium tumidum, Hyrtios reticlata* et *Chaetodon speculum*. *Archives Sciences de la mer, Biologie marine*, n°4.IRD Nouméa. Septembre 1999, 33p.

Breau. L, 2003.Etude de la bioaccumulation des métaux dans quelques espèces marines tropicales : Recherche de bioindicateurs de contamination et application à la surveillance de l'environnement côtier dans le lagon sud-ouest de la Nouvelle-Calédonie .*Thèse de Doctorat de l'Université de la Rochelle,* Spécialité « Océanologie Biologie et Environnement Marin », La Rochelle, France, 318 p*.*

Breau. L *et al*, 2009. Développement de méthodes d'évaluation de la toxicité et analyse du risque de l'effluent pour l'environnement marin. *Rapport final du volet 2 « Ecotoxicologie », Programme « Etude sur le comportement, la dispersion et les effets biologiques des effluents industriels dans le lagon sud de la Nouvelle-Calédonie, 1ère partie et 2ème partie,* Convention de recherche IRD/Goro Nickel n° 1124, Nouméa.

Cassas.S, 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, Mytilus Galloprovincialis, en milieu méditerranéen. *Thèse de Doctorat de l'Université de Toulon,* Spécialité « Océanologie Biologique et Environnement Marin », France, 314 p.

Goldberg E.D., 1975. The mussel watch-a first step in global monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 6:111**.**

Cambert.H *et al*., 2008, Etude pilote pour la mise en place d'un outil de biomonitoring en milieu marin dans le cadre de la mise en place de la Directive Cadre Eau à la Réunion. Programme Modiole (2004-2008).

Douillet P., 1998. Tidal dynamics of the south-west lagoon of New Caledonia: observations and 2D numerical modelling. Oceanologica Acta, 21 (1), 69-79.

Douillet P., Ouillon S., Cordier E., 2001. A numerical model for fine suspended sediment transport in the south-west lagoon of new Caledonia. Coral Reefs 20, 361-372.

Hédouin. L, 2006. Caractérisation d'espèces bioindicatrices pour la surveillance des activités minières et la gestion de l'environnement en milieu récifal et lagonaires : application au lagon de Nouvelle-Calédonie. *Thèse de Doctorat de l'Université de la Rochelle,* Spécialité « Océanologie Biologie et Environnement Marin », La Rochelle, France, 322 p.

Hédouin. L *et al*, 2009. Trends in concentrations of selected metalloid and metals in two bivalves from the coral reefs in SW lagoon of New Caledonia. *Ecotoxycology and Environnemental Safety 72*, 372-381**.**

Hédouin. L *et al*, 2010. Validation of two tropical marine bivalves as bioindicators of mining contamination in New Caledonia

lagoon: Field transplantation experiments. *Water Research*, 483-496**.**

Moreton *et al*, 2008. Development of a field Preconcentration /Elution unit for routine determination of dissolved metal concentrations by ICP-OES in marine waters: Application for monitoring of the New Caledonia Lagoon. Geostandards and Geoanalytical Research**.**

Richer de Forges.B, 1991. Les fonds meubles des lagons de Nouvelle-Calédonie : généralités et échantillonnages par dragages. *In :B.c. Richer de Forges [Ed]*, Le benthos des fonds meubles des lagons de Nouvelle –Calédonie, Vol.1, ORSTOM, Paris**.**

Règlement CE 466/2001 du 8 mars 2001 et Règlement CE 221/2002 du 6 février 2002.

Sanders *et al*, 1989. Pathways of arsenic uptake and incorporation in estuarine phytoplankton and the filter feeding invertebrates *Eurytemora, Balanus* and *Crassostrea virginica. Mar. Biol.,* 103:319 325

8 TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURES :

Figure 1: Représentation de *M. auriculatus* 7

Figure 2 : Schéma représentant les dispositifs de transplantation sur le site de référence et les deux stations du site de contamination. 10

Figure 3 : Carte des 3 sites sélectionnés pour les expériences de transplantation de Modiolus auriculatus, Ilot Signal et Grande Rade, et localisation du site de collecte (Ouano) des bivalves. 10

Figure 4 : Photos représentant les prédateurs retrouvés dans les cages transplantées. 14

Figure 5 : Teneurs en métaux dans la fraction pélitique des sédiments des sites étudiés pour la transplantation de *Modiolus auriculat* 15

Figure 6 : Evolution et comparaison de la température (a) et de la salinité (b) entre les sites et pendant la durée de transplantation 16

Figure 7 : Evolution et comparaison de la turbidité entre les sites et pendant la durée de transplantation. 17

Figure 8 : Evolution et comparaison de la biomasse chlorophyllienne entre les sites et pendant la durée de transplantation 18

Figure 9 : Evolution et comparaison des métaux dissous entre les sites et pendant la durée de transplantation (incertitudes fixées à 30%) 19

Figure 10 : Evolution temporelle et spatiale des concentrations en métaux incorporés par les modioles transplantées du site de référence (collecte) Ouano le long d'un gradient de contamination (GR1-eau, GR2, IS-eau) dans la colonne d'eau et dans les sédiments (GR1-sed ; IS-sed). Les valeurs de T0 correspondent à la concentration des bivalves collectées à Ouano, après stabulation. Les barres d'erreurs sont calculées sur l'écart type des analyses réalisées en triplicata. 24

TABLEAUX:

Tableau 1 : Planning des prélèvements pour le suivi des cinétiques de contamination /décontamination 8

Tableau 2 Résultats analytiques du « Contrôle Qualité » pour l'analyse des métaux dans les chairs par ICP-OES 11

Tableau 3 : Résultats analytiques du « Contrôle Qualité » pour l'analyse des métaux dissous dans l'eau de mer par ICP-OES 12

Tableau 4 : Résultats analytiques du « Contrôle Qualité » pour l'analyse des métaux dans les sédiments par ICP-OES. 12

Tableau 5 : Planning des missions redimensionnées suite à la mortalité des modioles 13

Tableau 6 : Coefficients de corrélation de Pearson entre les métaux assimilés par *modiolus auriculatus* 25

Tableau 7 : Synthèse des avantages et limites des bivalves identifiés comme bioindicateurs de la contamination métallique du lagon de Nouvelle-Calédonie 30

Tableau 8 : Limites de quantification de la méthode de dosage des métaux dissous 35

Tableau 9 : Limites de quantification de la méthode de dosage des métaux dans les sédiments 35

Tableau 10 : Limites de quantifications de la méthode de dosage des métaux dans les tissus biologiques 35

Tableau 11 : Concentrations en métaux dans les sédiments des sites étudiés pour la transplantation ... 35

Tableau 12 : Concentrations en métaux dans les chairs µg/g (poids sec) des lots de modiolus auriculatus transplantés dans les sédiments 35

Tableau 13 : Concentrations en métaux dans les chairs (µg/g poids sec) des lots de modiolus auriculatus transplantés dans la colonne d'eau..... 36

9 ANNEXES

Tableau 8 : Limites de quantification de la méthode de dosage des métaux dissous

LQ (µg/L)	Co 228.615	Cu 327.394	Fe 238.204	Mn 257.610	Ni 231.604
LQ dans l'échantillon (*)	0,01	0,04	0,04	0,01	0,02

(*) Pour un facteur de concentration de 250 environ

Tableau 9 : Limites de quantification de la méthode de dosage des métaux dans les sédiments

LQ (µg/g ps)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
LQ dans l'échantillon *	25	10	10	20	20	20	10	10	30	nd

(*) Pour une masse de 0,1 g d'échantillon dans 0,1 L ; nd = non déterminé

Tableau 10 : Limites de quantifications de la méthode de dosage des métaux dans les tissus biologiques

LQ (µg/g ps)	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
LQ (dans échantillon*	1	0,1	0,2	0,1	0,2	2	0,1	0,4	1	10

(*) pour 0,5 g d'échantillon dans 20 mL

Tableau 11 : Concentrations en métaux dans les sédiments des sites étudiés pour la transplantation

µg/g ps	Ouano plage	GR1	GR2	IS
As	<25	<25	<25	<25
Cd	<10	<10	<10	<10
Co	7,6*	110	28	1,4*
Cr	29	1012	344	45
Cu	<20	22	<20	<20
Fe	14002	35147	22719	1490
Mn	155	495	209	10
Ni	17	2764	495	24
Pb	<30	<30	<30	<30
Zn	18	135	41	13

*

Tableau 12 : Concentrations en métaux dans les chairs µg/g (poids sec) des lots de modiolus auriculatus transplantés dans les sédiments

	As (µg/g)	Cd (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g
CNRT-RefOuano (1)	172,7	3,70	2,6	0,7	6,5	294,9	7,4	19,4	1,2	55,5
CNRT-RefOuano (2)	154,5	3,76	2,4	0,6	6,3	310,5	6,5	18,5	1,0	51,4
CNRT-RefOuano (3)	163,9	4,34	3,3	1,0	10,1	373,8	7,9	25,0	1,34	63,7
Moyenne	**163,7**	**3,9**	**2,7**	**0,8**	**7,6**	**326,4**	**7,3**	**21,0**	**1,2**	**56,8**
Ecart type	**9,1**	**0,4**	**0,5**	**0,2**	**2,1**	**41,8**	**0,7**	**3,5**	**0,2**	**6,3**
CNRT-T+3 -IS-sed (1)	101,2	4,32	5,0	1,4	7,3	262,5	6,0	23,8	4,42	91,7
CNRT-T+3-IS-sed(2)	98,6	4,22	4,6	1,3	6,6	226,4	5,5	21,1	3,80	83,0
CNRT-T+3 -IS-sed(3)	91,5	3,71	4,0	1,5	6,4	236,8	5,0	19,7	3,61	77,6
Moyenne	**97,1**	**4,1**	**4,5**	**1,4**	**6,7**	**241,9**	**5,5**	**21,6**	**3,9**	**84,1**
Ecart type	**5,0**	**0,3**	**0,5**	**0,1**	**0,5**	**18,6**	**0,5**	**2,0**	**0,4**	**7,1**
CNRT-T+3 -GR1sed (1)	135,2	3,60	10,2	4,8	8,3	495,0	12,7	85,0	5,13	81,4
CNRT-T+3 -GR1sed(2)	136,9	3,91	10,8	5,1	8,8	528,5	13,8	94,7	5,70	87,6
CNRT-T+3 -GR1sed(3)	121,8	3,38	8,6	5,0	7,9	482,8	12,4	82,7	4,43	77,1
Moyenne	**131,3**	**3,6**	**9,9**	**5,0**	**8,3**	**502,1**	**13,0**	**87,5**	**5,1**	**82,0**
Ecart type	**8,3**	**0,3**	**1,2**	**0,2**	**0,4**	**23,7**	**0,8**	**6,3**	**0,6**	**5,3**
CNRT-T+5 -IS-sed (1)	138,4	4,72	4,7	1,5	5,8	232,0	5,1	24,7	2,26	66,8
CNRT-T+5-IS-sed(2)	123,7	4,57	5,3	1,7	5,1	270,1	4,3	22,3	2,10	73,8
CNRT-T+5 -IS-sed(3)	158,6	5,61	4,9	1,5	4,7	210,9	5,3	25,4	2,18	61,9
Moyenne	**140,2**	**5,0**	**5,0**	**1,6**	**5,2**	**237,7**	**4,9**	**24,1**	**2,2**	**67,5**
Ecart type	**17,5**	**0,6**	**0,3**	**0,1**	**0,5**	**30,0**	**0,5**	**1,6**	**0,1**	**6,0**

Tableau 13 : Concentrations en métaux dans les chairs (µg/g poids sec) des lots de modiolus auriculatus transplantés dans la colonne d'eau

	As (µg/g)	Cd (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)
CNRT-T0 (1)	159,9	4,50	3,7	0,9	7,9	326,6	11,1	28,1	1,95	70,2
CNRT-T0 (2)	158,5	3,90	2,5	0,7	5,6	239,0	12,3	18,6	1,35	54,0
CNRT-T0 (3)	174,9	4,48	3,1	0,8	6,6	224,1	8,8	20,4	3,31	59,7
Moyenne	**164,5**	**4,3**	**3,1**	**0,8**	**6,7**	**263,2**	**10,7**	**22,4**	**2,2**	**61,3**
Ecart type	**9,1**	**0,3**	**0,6**	**0,1**	**1,1**	**55,4**	**1,8**	**5,1**	**1,0**	**8,2**
CNRT-T+1 -GR1 (1)	176,9	3,98	7,4	4,5	13,1	605,0	21,9	55,3	4,86	76,3
CNRT-T+1-GR1 (2)	180,3	4,22	6,9	2,9	12,0	356,1	12,6	43,6	4,00	70,7
CNRT-T+1 GR1 (3)	157,1	2,62	5,1	5,2	11,3	947,4	13,7	47,4	3,86	63,8
Moyenne	**171,4**	**3,6**	**6,5**	**4,2**	**12,1**	**636,1**	**16,1**	**48,8**	**4,2**	**70,2**
Ecart type	**12,5**	**0,9**	**1,2**	**1,2**	**0,9**	**296,9**	**5,1**	**5,9**	**0,5**	**6,2**
CNRT-T+2 -GR1 (1)	126,7	3,58	7,5	4,0	9,3	409,3	12,1	56,8	2,56	77,6
CNRT-T+2-GR1 (2)	113,0	2,83	6,6	8,5	10,6	926,7	20,2	79,2	3,06	72,9
CNRT-T+2 GR1 (3)	126,9	3,39	6,7	3,7	9,9	385,9	11,7	57,2	2,71	79,6
Moyenne	**122,2**	**3,3**	**7,0**	**5,4**	**9,9**	**574,0**	**14,7**	**64,4**	**2,8**	**76,7**
Ecart type	**7,9**	**0,4**	**0,5**	**2,7**	**0,7**	**305,7**	**4,8**	**12,8**	**0,3**	**3,4**
CNRT-T+3 -GR1eau (1)	100,3	2,59	8,9	3,3	8,6	313,6	12,1	63,6	7,16	87,5
CNRT-T+3 -GR1eau (2)	94,9	2,42	8,1	3,1	7,8	290,1	11,4	58,4	6,17	79,8
CNRT-T+3 -GR1eau (3)	97,4	2,47	7,9	2,8	8,1	262,1	11,2	57,7	6,18	80,6
Moyenne	**97,5**	**2,5**	**8,3**	**3,1**	**8,1**	**288,6**	**11,6**	**59,9**	**6,5**	**82,6**
Ecart type	**2,7**	**0,1**	**0,6**	**0,2**	**0,4**	**25,8**	**0,5**	**3,3**	**0,6**	**4,2**
CNRT-T+3 -GR2eau (1)	119,3	3,65	4,8	1,1	6,7	174,4	9,2	24,2	4,62	77,2
CNRT-T+3 -GR2eau (2)	113,3	3,85	4,1	1,6	5,8	198,7	8,7	22,7	3,97	70,3
CNRT-T+3 -GR2eau (3)	110,6	3,18	3,8	1,0	5,8	137,7	7,9	19,4	3,69	67,1
Moyenne	**114,4**	**3,6**	**4,2**	**1,2**	**6,1**	**170,3**	**8,6**	**22,1**	**4,1**	**71,5**
Ecart type	**4,4**	**0,3**	**0,5**	**0,3**	**0,5**	**30,7**	**0,7**	**2,5**	**0,5**	**5,2**
CNRT-T+5 -GR2eau (1)	126,5	5,1	5,41	1,9	5,2	231,9	13,9	34,4	2,1	69,34
CNRT-T+5 -GR2eau (2)	126,9	5,0	5,43	1,4	5,0	195,7	12,9	31,1	2,1	65,31
Moyenne	**126,7**	**5,0**	**5,4**	**1,6**	**5,1**	**213,8**	**13,4**	**32,7**	**2,1**	**67,3**
Ecart type	**0,3**	**0,0**	**0,0**	**0,3**	**0,1**	**25,6**	**0,7**	**2,3**	**0,0**	**2,9**
CNRT-T+3 -IS-eau (1)	95,0	5,90	5,4	1,6	6,1	270,1	7,1	25,0	2,08	71,8
CNRT-T+3-IS-eau (2)	87,3	4,90	3,6	1,9	4,5	235,8	5,8	18,5	1,22	56,6
CNRT-T+3 -IS-eau (3)	92,8	5,67	4,8	1,4	5,4	245,3	6,6	22,4	1,71	68,2
Moyenne	**91,7**	**5,5**	**4,6**	**1,6**	**5,3**	**250,4**	**6,5**	**22,0**	**1,7**	**65,5**
Ecart type	**4,0**	**0,5**	**0,9**	**0,2**	**0,8**	**17,7**	**0,7**	**3,3**	**0,4**	**7,9**
CNRT-T+5 -IS-eau (1)	106,9	4,89	4,8	1,4	6,0	225,2	6,8	18,0	1,87	73,8
CNRT-T+5-IS-eau (2)	85,4	3,79	3,7	1,1	4,3	170,6	5,1	13,6	1,27	52,8
CNRT-T+5 -IS-eau (3)	97,6	4,29	4,0	1,3	4,8	178,4	5,9	15,8	1,47	59,2
Moyenne	**96,7**	**4,3**	**4,2**	**1,3**	**5,0**	**191,4**	**5,9**	**15,8**	**1,5**	**61,9**
Ecart type	**10,8**	**0,5**	**0,6**	**0,2**	**0,8**	**29,5**	**0,8**	**2,2**	**0,3**	**10,8**

2013

RENDU

Titre : Tests écotoxicologiques et impact des activités d'extraction minière sur le milieu marin : Bases scientifiques et techniques de la surveillance

De : Jocelyn SENIA, François GALGANI

Septembre 2013

ADIIP

(AMELIORATION / DEVELOPPEMENT D'INDICATEURS D'IMPACTS ET DE PRESSION)

Projet « ADIIP »	Renaud FICHEZ

Sommaire

1. Introduction. 4

1.1. Contexte : écotoxicologie et surveillance 4
1.2. Problématique et approche d'étude 5
1.3. Objectifs et principe de l'étude. 6

2. Méthodologie. 7

2.1. Matériels biologiques et significativité environnementale. 7
2.1.1. Bivalves. 7
2.1.2. Echinodermes (oursins). 10
2.2. Matériel contaminant et échantillons 12
2.2.1. Colonne d'eau compartiment dissous : solutions métalliques. 12
2.2.2. Minerais et roches natives caractéristiques 12
2.2.3. Compartiment sédimentaire : sédiments marins. 14
2.3. Outil d'analyse : tests de toxicité embryolarvaire. 14
2.3.1.Traitement des échantillons pour élevage embryolarvaire en conditions contaminantes 14
2.3.2.Obtentions d'œufs de bivalves et d'échinodermes fraîchement fécondés. 16
2.3.3. Elevages en conditions contaminantes et point final de l'analyse. 16
2.3.4. Détermination et définitions des anomalies morphologiques embryolarvaires. 18
2.3.5. Traitements statistiques et expressions des données 19

3. Résultats. 21

3.1. Faisabilité technique 21
3.2. Résultats des toxicités des métaux, minerais et sédiments par espèces 23
3.3. Effets toxiques de 7 métaux élémentaires et seuils dans la colonne d'eau. 24
3.3.1. Toxicité(CE50) des 7 métaux élémentaires et intercalibration des sensibilités. 24
3.3.2. Seuils de toxicité et d'innocuité des métaux dissous. 26
3.4. Effets toxiques des minerais et sédiments marins 27
3.4.1. Toxicité (DE50) des 5 minerais et 3 sédiments marins (DE50) et intercalibration des sensibilités. 27
3.4.2. Expression simplifiée de la toxicité des sédiments et mise et relation par les PRN (Pourcentage de Risque Net d'anomalies). 30
3.5. Synthèse des résultats d'intercalibration des espèces néocalédoniennes/référence 34
3.5.1. Validation de la batterie d'espèces néocalédoniennes : faisabilité, intecalibraion, sensibilité. 34
3.5.2. Mode d'expression de la donnée 34

4. Discussion 35

4.1.Rapport Toxicité / Contamination 35
4.2. Représentation ponctuelle des toxicités et cartographie des zones d'impact 36
4.3.Avantages 38
4.3.1. Simplicité/compréhension. 38
4.3.2. Représentativité environnementale 38
4.3.3. Compartiments d'étude et substances toxiques. 38
4.3.4. Validité spatiale 38
4.3.5. Validité temporelle. 39
4.3.6. Capacités opérationnelles 40
4.3.7.Recommandations d'utilisation des bioessais 40

5. Conclusion 41

6. Références bibliographiques. 42

7. Annexes 44

7.1. Annexe 1 : coordonnées de prélèvements des stations sédiments marins. 45
7.2. Annexe 2 : résultats complets sur le bénitier *Tridacna maxima*. 46
7.3. Annexe 3 : résultats complets sur l'huître de palétuvier *Saccostrea cucullata rhizophora* 46
7.4. Annexe 4 : résultats complets sur le pétoncle *Bractechlamys vexillum* 47
7.5. Annexe 5 : résultats complets sur le pétoncle *Mimachlamys gloriosa* 47
7.6. Annexe 6 : résultats complets sur l'oursin *Diadema setosum* 47
7.7. Annexe 7 : résultats complets sur l'oursin *Echinometra mathaei* 48

1. Introduction.

1.1. Contexte : écotoxicologie et surveillance

Le volet CNRT ADIIP Ecotoxicologie-Bioessais s'inscrit dans une démarche internationale de développement de l'écotoxicologie et en particulier des tests de toxicité sur embryons d'invertébrés marins, qui ont permis d'initier ces dernières années des programmes de surveillance du milieu marin, appliqués aux impacts industriel, urbains, agricoles et portuaires.

Ces réseaux utilisent des données originales d'effet biologique d'un échantillon ou d'une substance, plus que de sa concentration, afin de considérer l'effet toxique réellement ressenti par les plus sensibles des animaux marins : les embryons et larves de bivalves (coquillages) et échinodermes (oursins).

En Amérique du Nord, ces tests de toxicité sont utilisés depuis les années 60 et standardisés par la norme ASTM E724-98 (ASTM, 2004a) pour les bivalves, et par la norme ASTM E1563-98 (ASTM, 2004b) pour les échinodermes.

En Europe, les instances intergouvernementales telles que le ICES/CIEM (Conseil International pour l'Exploration de la Mer), OSPAR (Convention Oslo-Paris pour la protection du milieu marin en Atlantique Nord-Est), le TGD (Technical Guidance Document) (ECB, European Chemicals Bureau, 2003), sont relayées au niveau national par des institutions telles que l'INERIS, l'IFREMER ou l'Institut Pasteur pour recommander ou opérer des réseaux de suivi de la toxicité en milieu marin.

Ces tests sont par ailleurs réglementaires en France dans le cadre des dragages ou des matériaux à immerger suivant l'arrêté interministériel du 14 Juin 2000, et intégrés au logiciel d'évaluation des risques GEODRISK (Groupe GEODE/IFREMER, Alzieu. C, 2001).

En 2002, les tests de toxicité sur embryons d'huître ont été intégrés au Réseau de Suivi Lagunaire (RSL, IFREMER, 2003) pour l'évaluation des toxicités sur l'ensemble des lagunes du Languedoc-Roussillon, puis étendu à l'ensemble des lagunes méditerranéennes en 2005 (Galgani *et al*, 2009).

En 2009, les tests de toxicité sur embryons de bivalves ont fait l'objet d'une normalisation AFNOR (Norme AFNOR XP T90-382, 2009).

Au niveau de la Nouvelle-Calédonie, c'est l'INERIS qui préconise en 2002, la réalisation d'études toxicologiques dans l'étude des risques environnementaux liés à la création du projet Goro Nickel (INERIS, 2002).

En 2003, après des études préliminaires, les recommandations sont d'adapter les espèces utilisées au contexte néocalédonien, afin de caractériser les effets toxiques aigües et chroniques liés au rejet d'effluent de l'industrie du nickel, dans une logique de surveillance sur le long terme des activités minières sur le milieu marin (INERIS, 2003).

De 2007 à 2009, l'UR 103 Camélia de l'IRD, s'attacha à l'initiation de la mise au point des tests de toxicité sur des espèces locales dans un but de prédiction des effets de l'effluent liquide de l'usine de Goro-Nickel (IRD, 2009).

Le volet ADIIP Ecotoxicologie-Bioeassais du CNRT Nickel, réalisé entre 2011 et 2013, vient donc en finalité de développement technique, dans une logique de mise au point d'outil de suivi des impacts et pressions sur le milieu marin, dans le contexte de l'exploitation minière en Nouvelle-Calédonie, prenant en compte les spécificités locale d'espèces et de variétés de minerais et de sédiments marins.

1.2. Problématique et approche d'étude

L'étude de la toxicité d'un échantillon provenant du milieu naturel, eau ou sédiment, repose sur la présence d'un cocktail de substances potentiellement toxiques pouvant provoquer un effet biologique négatif sur la biocénose environnante.

Le potentiel toxique considéré dans cette étude, correspond aux toxicités globales de la partie biodisponible des contaminants présents dans l'eau de mer, ou observables dans la colonne d'eau après remise en suspension du sédiment lors d'épisodes climatiques intenses tels que tempêtes, cyclones ou brassages par hélices et dragages.

Les impacts immédiats éventuels sur les animaux marins peuvent aller de la mort des embryons et larves (plus sensibles que les adultes) de bivalves ou d'oursins (les plus sensibles) jusqu'à des mortalités ponctuelles massives inexpliquées sur des adultes d'espèces résistantes comme le mulet.

Ce risque toxique provient de la capacité des contaminants (en particulier les métaux et composés organiques hydrophobes) à s'adsorber et/ou à se complexer avec les particules en suspension qui coprécipitent ensuite, sous l'action de variations de la salinité (interfaces eaux douces/eaux marines, cas des mangroves et lagon calédonien), transférant ainsi les contaminants de la colonne d'eau vers le sédiment (Tarbouriech, 2001).

Le compartiment sédimentaire agit donc comme un réservoir en contaminants dans lequel leurs concentrations peuvent être de plusieurs ordres de magnitudes supérieures à celles observables dans la colonne d'eau (Livett, 1988) et dans lequel leur durée de vie peut atteindre plusieurs dizaines d'années (Alzieu, 2001).

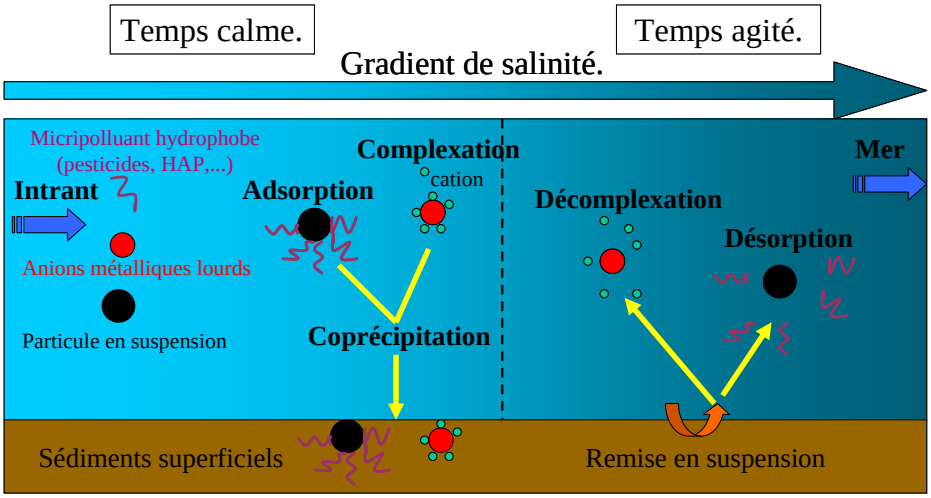


Figure n°1: Biogéochimie générale des contaminants en milieu côtier

D'autre part, de la capacité du sédiment superficiel (2 premiers cm) à être remis en suspension sous l'effet d'événement climatique important, de lessivage des sols décapés, de chargements miniers ou lors de dragages. Les sédiments ou minerais ainsi remis en suspension, peuvent restituer à la colonne d'eau environnante, une fraction importante de l'ensemble des contaminants initialement présents, par désorption et relargage (Alzieu, 2001) en milieu oxique. Il y a ainsi création des phénomènes de pics de toxicité que l'on peut considérer comme maximums en comparaison des toxicités observables dans l'eau proche du sédiment en temps normal.

Deux approches d'étude sont envisageables en fonction du point de vue :

Le point de vue chimique tend à caractériser la présence de tel ou tel contaminant et d'en déterminer les concentrations, alors que le point de vue écotoxicologique vise à déterminer l'effet biologique de l'échantillon sur une espèce de référence caractéristique du milieu étudié, en s'affranchissant des paramètres de contamination (Senia *et al*, 2003 et Galgani *et al*, 2009).

C'est cette approche écotoxicologique que nous nous proposons de mettre en œuvre à travers une batterie de tests utilisant 6 espèces d'invertébrés marins du lagon de Nouvelle-Calédonie dans une méthode d'analyse sensible et peu coûteuse, à haute signification environnementale.

1.3. Objectifs et principe de l'étude.

Le but du volet Ecotoxicologie Bioessais est de finaliser et de valider la création d'un test de toxicité en milieu marin spécifique du lagon de Nouvelle-Calédonie et de sa diversité, capable de détecter les effets toxiques aigües et sub-chroniques et de les mettre en relation pour disposer d'un outil d'évaluation et d'aide à la gestion du risque toxique, appliqué en particulier à l'exploitation minière en Nouvelle-Calédonie.

Dans cette optique nous proposons :

- un test de développement embryolarvaire normalisé AFNOR utilisant les embryons comme « sonde d'analyse » par étude des anomalies et malformations provoquées pendant leur développement.

- une gamme de 6 espèces d'invertébrés marins tropicaux de Nouvelle-Calédonie, de deux ordres différents, 4 bivalves et 2 échinodermes, intercalibrés avec l'huître de référence, selon le protocole normalisé AFNOR,

-d'étudier les toxicités de 7 métaux dans la colonne d'eau par utilisation de métaux élémentaires dissous dans de l'eau de mer pure, et d'en tirer les seuils d'innocuité et de toxicité

- d'étudier les minerais et le compartiment sédimentaire dans ses 2 premiers cm sous forme d'élutriat (surnageant d'agitation du sédiment dans de l'eau de mer non toxique) simulant une remise en suspension en milieu oxique : prise en compte de l'effet global des contaminants présents, des interactions entre composés et de leurs biodisponibilités,

- de disposer d'un outil de surveillance et d'aide à la gestion du risque toxique par des résultats sous forme cartographique intégrée.

2. Méthodologie.

2.1. Matériels biologiques et significativité environnementale.

La batterie de tests de toxicité de développement embryolarvaire emploi 6 espèces d'invertébrés marins indigènes du lagon de Nouvelle-Calédonie plus une, dite de référence, employé par l'IFREMER et l'Institut Pasteur depuis plusieurs années dans des projets d'évaluation du risque toxique associé aux métaux, hydrocarbures et pesticides.

Le choix des espèces néocalédoniennes est basé sur leur représentativité environnementale et sur la présomption de sensibilité par analogie aux espèces utilisée en milieu tempéré. Les invertébrés marins reproductibles en laboratoire les plus sensibles sont les bivalves et les échinodermes dont les oursins.

Afin de sélectionner une batterie d'espèces locales, une étude bibliographique des inventaires sous-marins à été réalisée au préalable par l'IRD (IRD, 2009), et est basée sur les taux d'occurrences des espèces d'invertébrés recensées. Ce sont ces espèces qui ont été reprises et complétées dans la présente étude. Il est à noté que la consommation ou non de ces espèces par les populations, est toujours un atout supplémentaire bien que les tests toxicologiques sur le développement embryolarvaire des invertébrés marins à vocation environnementale (impact sur la biocénose marine) et non de santé humaine.

2.1.1. Bivalves.

2.1.1.1. Huître creuse *Crassostrea gigas* (espèce de référence norme AFNOR)

Figure n°2: L'huître creuse *Crassostrea gigas*

Cette huître est originaire du japon mais depuis son introduction en Europe, elle a colonisé les milieux estuariens, littoraux marins, lagunaires, au détriment des espèces indigènes européennes telle que l'huître plate. Elle n'est présente que dans les zones intertidales. C'est l'huître la plus cultivé et la plus consommée, d'où un intérêt majeur quant à son utilisation comme organisme test. L'aspect filtrant n'est pas ici pris en compte car c'est l'embryon, avant le début de nutrition, qui est « le capteur d'analyse » du test de toxicité. Les géniteurs utilisés pour les tests de toxicité son maturés en écloserie et sont utilisés depuis une quinzaine d'année par l'IFREMER et l'Institut Pasteur.

2.1.1.2. Huître de palétuvier *Saccostrea cucullata rhizophora*.

Figure n°3: L'huître de palétuvier *Saccostrea cucullata rhizophora*

Cette huître calédonienne possède plusieurs noms scientifiques selon les références et les époques de description. *Saccostrea cucullata rhizophora* et présente dans la zone intertidale des mangroves et est fixée aux racines des palétuviers *Rhizophora sp.* sous influence directe des rivières alimentant les mangroves. Comme *C.gigas* sa cousine, elle accepte de forte dessalures et le développement des embryons est correcte jusqu'à 20 g/L de sel dans l'eau (résultats obtenus dans la présente étude mais non présentés). Elle jouit d'une très forte renommée auprès des consommateurs calédoniens de par ses qualités gustatives, d'où son choix pour la batterie de test au détriment de l'huître de roche moins appréciée. Les stocks naturels sont en forte régression depuis une vingtaine d'année par l'impact des activités humaines sur le milieu et/ou par surpêche. Elle ne doit pas être confondue avec la « pintadine » noire, en matte et sur le fond sous les racines de palétuviers souvent improprement appelée huître de palétuvier. De par les difficultés d'approvisionnement en individus provenant de zones non impactées, les géniteurs utilisés dans cette étude proviennent du Diahot par achat auprès d'un pêcheur professionnel.

2.1.1.3. Bénitier *Tridacna maxima*.

Figure n°4 : Le bénitier *Tridacna maxima*

Ce bénitier est actuellement le plus commun. Il est à moitié encastré dans le substrat, corail vivant ou dalle corallienne et montre une remarquable variété de couleurs, d'où son intérêt pour le marché aquariophile en particulier. Il est aujourd'hui consommé par raréfaction des autres espèces de bénitiers. Sa distribution est très large et va de la côte (hors influence des rivières), jusqu'à la pente externe pour des profondeurs allant de 0 à 10 m.

Tridacna maxima est le bénitier le plus étudié en Nouvelle-Calédonie et qui rassemble donc le maximum d'informations scientifiques disponibles.

Les géniteurs utilisés dans cette étude proviennent de la baie Maa et du récif Senez par prélèvement délicat au marteau/burin en apnée.

Figure n°5: Prélèvement en apnée marteau/burin du bénitier *T.maxima*

2.1.1.4. Bénitier *Hippopus hippopus*.

Figure n°6: Le bénitier rouleur *Hippopus hippopus*

Hippopus hippopus est le bénitier rouleur de platier ou bénitier-popinée ou bénitier-salade, à la différence du bénitier rouleur du large *Tridacna derasa*. C'est le seul bénitier capable de vivre sur le dessus des platier de récifs frangeant et on le trouve du dessus de la limite des basses eaux jusqu'à une quinzaine de mètres de profondeur, de la côte au récif externe. Sa facilité de pêche à pied et son fort rapport de poids chair/coquille font qu'il à autrefois été le plus consommé et que les stocks existants hors réserves sont faibles, particulièrement en Province Sud.

Les géniteurs proviennent de la tribu de Tiari en Province Nord, par acquisition auprès d'un pêcheur professionnel et rapatriement sur Nouméa en ULM.

2.1.1.5. Pétoncle *Mimachlamys gloriosa.*

Figure n°7: Le pétoncle *Mimachlamys gloriosa*

Le pétoncle *Mimachlamys gloriosa ou « clap-clap rouge »* vit du tombant des récifs frangeant jusqu'au fond de baie et milieu du lagon pour des profondeurs allant de 3 à 18 m. Il est fixé à la base de coraux, éponges ou algues, ou bien directement posé sur le fond. Il à fait l'objet de pêche commerciale pendant les années 90 par ramassage en bouteille pour quelques licences attribuées.

Ses stocks ont fortement décru ces quelque dernières années. 2 projets d'élevage commerciaux sont actuellement en cours.

Les géniteurs de cette étude proviennent d'une zone située à proximité de la Pointe Aurentio à Païta. Il est à noté que cette zone été particulièrement riche en 2007-2008 et que la population à drastiquement chutée lors des collectes 2011-2012. Les coquilles des individus morts étaient présentes en grande quantité sans traces de perceurs ou de cassures de becs de poisson, ni présence de prédateurs (poulpes, langoustes) et à proximité de projets immobiliers sans que la relation est été établie.

2.1.1.6. Pétoncle *Bractechlamys vexillum.*

Figure n°8: Le pétoncle *Bractechlamys vexillum*

Bractechlamys vexillum, ou « clap clap blanc » vit uniquement en fond de baie et milieu de lagon sur des profondeurs moyennes de 12 m, directement sur le fond sablo-vaseux souvent associé à *Mimachlamys gloriosa*, avec qui il partage les mêmes activités de pêche, de tentative d'élevage commerciaux, et de raréfaction décrites pour *M. gloriosa*. Ils ont été prélevés comme géniteurs sur la même zone de la Pointe Aurentio. Les 2 pétoncles et *B. vexillum* en particulier, ont la capacité de fuir un prédateur par une forte activité valvaire faisant un jet à réaction et pouvant faire des sauts planés dans l'eau de plus de 10m, d'où la difficulté d'évaluation des causes des fortes mortalités constatées dans cette zone sur ces 2 espèces. De plus le faible état de concrétion des coquilles fait penser à une mort soudaine où la fuite ne fut d'aucune utilité.

Figure n°9: Fortes mortalités inexpliquées de *B. vexillum* au large de la pointe Aurention, Païta.

2.1.2. Echinodermes (oursins).

2.1.2.1. Oursin *Diadema setosum*.

Figure n°10: L'oursin diadème *Diadema setosum*

Didema setosum ou oursin diadème, et bien connu de tous les utilisateurs du lagon par ses long pics noirs venimeux et cassants. Il est distribué du frangeant jusqu'à l'intérieur du récif barrière pour des profondeurs allant 1 à 15 m. Il ne fait pas l'objet de pêche connue en Nouvelle-Calédonie alors qu'il est très pêché ailleurs dans le pacifique (Wallis et Futuna, Polynésie…).

Les géniteurs utilisés dans cette étude proviennent de la baie Maa et la collecte se fait en apnée avec 2 paires de gants et après une tonte *in situ* des piquants aux ciseaux pour une manipulation plus aisée.

2.1.2.2. Oursin *Echinometra mathaei*.

Figure n°11: L'oursin *Echinometra mathaei*

Echinometra mathaei est un petit oursin aux piquants souvent roses ou mauves, au corps (test) robuste et qui se cache entre les blocs rocheux ou à la base des coraux. Il est présent des récifs frangeants jusqu'au récif barrière mais uniquement dans le zone intertidale. Aucune activité de pêche ou de consommation n'est connue. Son prélèvement pour utilisation comme géniteur s'est fait en apnée en baie Maa au marteau/burin dans les rochers, avec précaution pour ne pas le casser.

2.1.2.3. Eau de mer de référence non toxique.

La qualité de celle-ci revêt une importance majeure dans la conduite du test car elle sert de témoin positif de culture des embryons et à la dilution des contaminants et sédiments.

Le prélèvement doit se faire le jour même de son utilisation. Elle est prise au large de la passe de Dumbéa avec contrôle de salinité afin de s'affranchir des apports terrigènes et anthropiques. Elle est prélevée sous la surface afin d'éviter le film de surface contenant la matière organique en décomposition et les dépôts d'aérosols. Cette eau peut être conservée plusieurs semaines au noir et à 4°C après filtration stérilisante 0,22µm.

Figure n°12: Filtration stérilisant de l'eau de référence

2.2. Matériel contaminant et échantillons

2.2.1. Colonne d'eau compartiment dissous : solutions métalliques.

7 métaux aux potentiels toxiques ont été considérés dans cette étude. Il s'agit de chlorures de cuivre (référence toxique, témoin négatif), de manganèse, de nickel, de cobalt, de chrome, de zinc et de mercure.

Tous les ions métalliques testés, Cu 2+, Mn 2+, Ni 2+, Co 2+, Cr VI, Zn 2+ et Hg 2+ ont été choisis associés à des chlorures, non toxiques et fortement présents dans l'eau de mer afin de ne tester que l'effet de l'ion métallique.

Le chrome utilisé est sous forme de trioxide afin de tester la forme CrVI, seule forme soluble du chrome.

Les solutions stocks sont réalisées en eau distillée ultra pure titrant 1g/L en ion métallique, permettant une bonne stabilité de stockage et maintient en solution, avant dilution en eau de mer de référence pour atteindre les concentrations cibles des gammes testées.

Figure n°13: Solutions stocks d'ions métalliques à 1g/L

En l'absence d'autre substances ou de particules > 0.22µm dans l'eau de mer de référence, on considère que la quasi totalité des ions métalliques en solution sont biodisponibles sous cette forme dissoute.

Un sous échantillonnage de chaque solution contaminante métallique à été envoyé à l'IFRERMER et l'Institut Pasteur pour le test d'intercalibration avec l'huître de référence *Crassostrea gigas*.

2.2.2. Minerais et roches natives caractéristiques

Afin de caractériser les effets toxiques potentiels des apports terrigènes des activités minières d'extraction, de stockage et de chargement des minerais sur milieu marin par ruissellement et

lixiviation, 5 roches natives ou minerais bruts caractéristiques des zones d'exploitation minière de nickel ont été obtenues grâce à la collaboration du géologue Emmanuel Fritsch de l'IRD UMR 206 et de son équipe.

Il s'agit de trémolite amiantifère, de chromite, de garniérite globale, de latérite de transition à manganèse et de latérite nickélifère (échantillon composite caractéristique de la fraction exploitée).

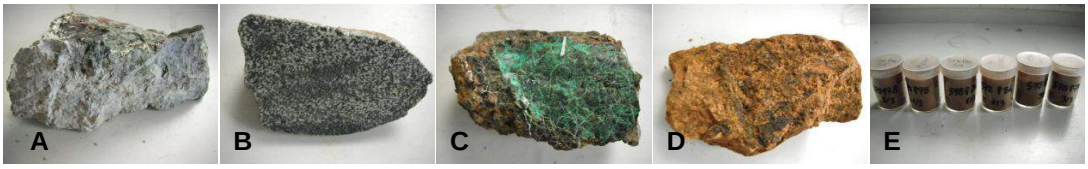


Figure n°14: Minerais bruts et roches natives avant broyage <63 µm : A) Trémolite amiantifère, B) chromite, C) garniérite saprolitique globale, D) latérite de transition à manganèse, E) latérite nickélifère composite.

La provenance de ces échantillons environnementaux est connue mais non mentionnée dans cette étude, afin de ne considérer que l'aspect caractéristique général et typique des minerais globaux et roches natives (comm pers, Emmanuel Fritsch IRD UMR 206).

Bien que la trémolite amiantifère ne soit pas un minerai exploité, elle est régulièrement mise à nue voire excavée lors des opérations de décapage des sols et d'ouverture de route. L'amiante et sont cortège métallique associé ont d'ailleurs fait l'objet d'études écotoxicologiques sur le développement embryolarvaire de l'huître *Crassostrea gigas* sur le site de Canari en Corse (Galgani et Senia, 2004).

Afin de les caractérisés, ces roches natives et minerais ont ensuite été broyés et réduits à une fraction granulométrique <63 µm permettant de réaliser les dosages chimiques des principaux éléments et oxydes métalliques contenus par analyse XRF (laboratoire NiLab Pouembout), ainsi que d'utiliser les échantillons lors des tests toxicologiques sous une forme standardisée entre eux et comparable aux échantillons de sédiments marins vaseux (< 63 µm).

Une partie de chaque minerai broyé < 63 µm a été envoyée à l'IFREMER Corse F. Galgani pour les tests d'intercalibration, ainsi qu'à l'Institut pasteur.

		Oxydes métalliques	NiO	CoO	Fe2O3	MgO	SiO2	Cr2O3	Al2O3	MnO	CaO	CuO	ZnO	Sommes des métaux		
		Méthode	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	A	B	C
		Min Detection	7 ppm	8 ppm	12 ppm	115 ppm	46 ppm	8 ppm	20 ppm	9 ppm	14 ppm	4 ppm	3 ppm	NiO+CoO	NiO+CoO+Cr2O3	Cuo+Zn0
		Unité	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	%	%	ppm
Sondage	Echantillon	Litho														
IRD	Chromite	SAP	0,188	0,015	11,2	24,8	13,8	33,908	8,16	0,19	0,02	<lim	198	**0,204**	**34,11**	**198**
IRD	Garniérite	SAP	0,622	0,017	8,7	38,3	40,8	0,358	0,04	0,11	0,04	10	45	**0,639**	**0,997**	**55**
IRD	Latérite à Mn	LAT	1,385	0,488	71,0	0,3	2,2	3,630	4,34	2,40	0,01	57	587	**1,873**	**5,503**	**644**
IRD	Latérite à Ni	LAT	0,709	0,024	76,2	0,4	1,0	4,031	5,95	0,34	0,01	95	372	**0,733**	**4,764**	**467**

Tableau n°1: Caractérisation chimique des roches natives et minerais.

Il est à noté que la trémolite amiantifère n'a pu être caractérisée car le broyage et la manipulation n'est pas homologuée dans le laboratoire NiLab. Nous l'avons donc broyée au mortier et tamisé sous 63 µm en utilisant les EPI nécessaire (masque approprié lunettes, gants, combinaison jetable suivie d'une douche personnelle poussée).

Le classement des minerais contenant le plus de métaux toxiques selon les types de somme A, B ou C du tableau n°1 est donné dans le tableau ci après.

Sommes des métaux toxiques		Minerais bruts			
A	NiO+CoO	latérite Mn>	latérite Ni>	garniérite>	chromite
B	NiO+CoO+Cr2O3	chromite>	latérite Mn>	latérite Ni>	garniérite
C	Cuo+Zn0	latérite Mn>	latérite Ni>	chromite>	garniérite

Tableau n°2: Classement décroissant des minerais selon les sommes A, B et C des métaux toxiques totaux.

2.2.3. Compartiment sédimentaire : sédiments marins.

Afin de valider la batterie de tests de toxicité sur le compartiment sédimentaire et d'en évaluer le potentiel toxique et discriminatoire, des sédiments en place ont été prélevés à la benne Van Veen, dispatchés en un lot pour analyse sur les espèces néocalédoniennes par AQUABIOTECH, et un autre lot pour les tests sur l'huître de référence à l'IFREMER Corse et l'Institut Pasteur. Après prélèvement, ils sont conservés au maximum 4 mois à l'abri de l'air de et de la lumière à 4°C pour éviter une oxydation et un changement dans les équilibres chimiques contrôlant les phénomènes d'adsorption et de complexassions des ions métalliques en particulier.

3 sédiments instrumentés par AEL dans les autres volets de ADIIP étaient contractuels : STB en baie de Boulari, STM en baie de Sainte Marie, et STT d'ans l'anse du Tyr entre la SLN et l'hôpital Gaston Bourret.

Un supplément de 78 stations de sédiments marins à été réalisé, dont 68 sur le Grand Nouméa de Dumbéa au Mont Dore, 5 stations dans la baie de Prony et de l'usine de Goro Nickel et 5 stations à Vavouto près de l'usine de KNS.

Les résultats de Prony et de Vavouto ne seront pas présentés dans cette étude.

Les 68 stations du Grand Nouméa ont été analysées par l'IFREMER et l'Institut Pasteur sur l'huître de référence. Aux vues des ces résultats, 5 stations supplémentaires ont été incluses dans les tests de toxicité sur les espèces du lagon de Nouvelle-Calédonie, pour leur diversité d'effet toxiques constatés, regroupée en 3 zones : Nouméa, l'estuaire de la Dumbéa et l'estuaire de la Coulée au Mont Dore, portant ainsi à 8 les échantillons sédimentaires pour l'intercalibration des espèces tropicales calédoniennes.

L'ensemble des coordonnées GPS et descriptions des stations sédiments sont présentés dans l'Annexe 1, p 45.

2.3. Outil d'analyse : tests de toxicité embryolarvaire.

2.3.1. .Traitement des échantillons pour élevage embryolarvaire en conditions contaminantes

2.3.1.1. Solutions métalliques : colonne d'eau fraction dissoute.

Les solutions d'ions métalliques à 1 g/L sont diluées dans de l'eau de mer de référence non toxique stérilisée par filtration à 0.22µm afin d'obtenir 5 concentration par dilution de raison 2, centrée sur les concentrations cibles obtenues lors des premiers essais à l'IRD sur les espèces préliminaires du lagon calédonien (IRD, 2009)

2.5 ml de chaque concentration sot ensuite distribués dans les cuves d'une microplaque d'élevage embryolarvaire, à raison de 5 réplicats par concentration, plus 5 réplicats de témoin de culture positive en eau de mer de référence non toxique. Soit 6 concentrations, témoin compris pour un total de 30 réplicats par métal.

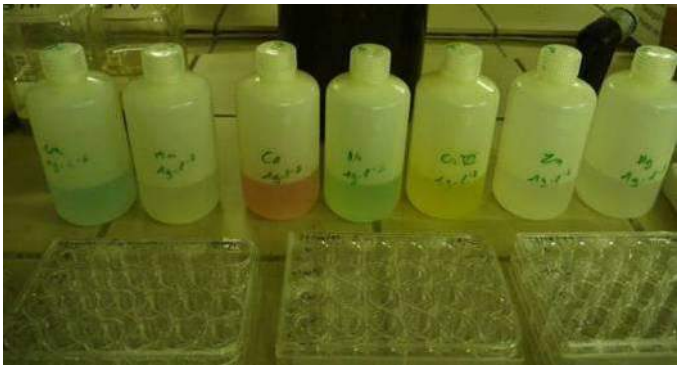


Figure n°15: Microplaques de culture prêtes pour introduction des œufs

Dans le cas du test de référence ces dilutions sont réalisées par des dilutions de raison 10 classiquement utilisées dans le cadre d'analyses en aveugle.

Les microplaques de culture sont ainsi prêtes à être inoculées avec des œufs fraîchement fécondés.

2.3.1.2. Extraits de minerais ou de sédiments (élutriats) : analyse du compartiment sédimentaire.

Les minerais et sédiment marins sont agités dans de l'eau de mer de référence non toxique (ratio massique de 1 pour 5) pendant huit heures avant huit heures de décantation.

Le surnageant de décantation (élutriat) est récupéré et forme la base de l'échantillon analysé. Cet extrait de sédiment est ensuite dilué (raison 2) en eau de mer de référence pour obtenir 5 dilutions tests allant de 100% d'élutriat à 6.25% d'extrait de sédiment ou minerais.

Ces dilutions sont ensuite distribuées dans les puits d'une microplaque stérile de culture à raison de 5 réplicats par dilution, plus 5 réplicats témoins en eau de mer pure.

Figure n°16: Agitation des sédiments et minerais, puis décantation de l'élutriat.

Ce traitement d'échantillon simule une remise en suspension en milieu oxique tel qu'on peut l'observé au pire, à proximité du fond, lors d'épisodes climatiques intenses, de dragages, de brassage par hélices de remorqueurs, de déversement de minerais à la mer ou par lixiviation des sols, pouvant provoquer des mortalités massives des animaux marins

Il provoque le relargage de la fraction des contaminants potentiellement toxique et prend en compte de l'effet global des contaminants présents, des interactions entre composés (adsorptions, complexassions, oxydation) et de leurs biodisponibilités.

2.3.2. Obtentions d'œufs de bivalves et d'échinodermes fraîchement fécondés.

Les géniteurs de bivalves et d'échinodermes sont prélevés à leur période de maturité théorique.

Au laboratoire, ils sont stimulés afin de provoqué l'émission des gamètes mâles et femelles séparément.

Les stimulations des bivalves sont basées sur des chocs thermiques et celles des oursins sur des chocs osmotiques, classiquement décrit en aquaculture et employées lors des essais préliminaires par l'IRD (IRD, 2009).

Figure n°17: Pontes oursin femelle et mâle, ponte bénitier femelle.

Après les pontes, les œufs et les spermatozoïdes sont mélangés afin d'obtenir une fécondation correcte et homogène, jusqu'à l'apparition des globulaires polaires, témoins visuels d'une fécondation effective.

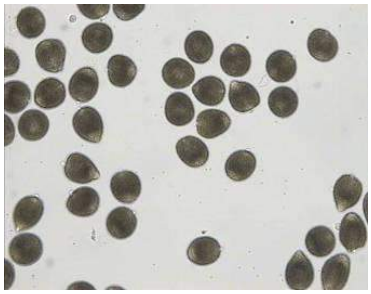


Figure n°18: Fécondation (globules polaires) homogène.

Après évaluation des taux de fécondation et comptages des concentrations en œufs dans les volumes de fécondation, les œufs sont distribués à la micropipette dans les puits des microplaques de culture préparées avec les dilutions contaminantes et les témoins positifs de culture en eau de référence.

2.3.3. Elevages en conditions contaminantes et point final de l'analyse.

Le point de départ d'analyse est l'embryon, et le point final est la larve au stade D obtenue en 48 h car ce stade est le plus sensible (His.E *et al*, 1999).

Pour les bivalves et les oursins, 300 œufs fraichement fécondés sont introduit dans chaque cuve-réplicat rempli à 2,5 mL de la dilution contaminante. Les microplaques ainsi préparées sont mise en développement dans une enceinte thermorégulée à 27°C + ou – 1 °C pendant 48 h jusqu'aux stades de larve D pour les bivalves et de plutéus pour les oursins.

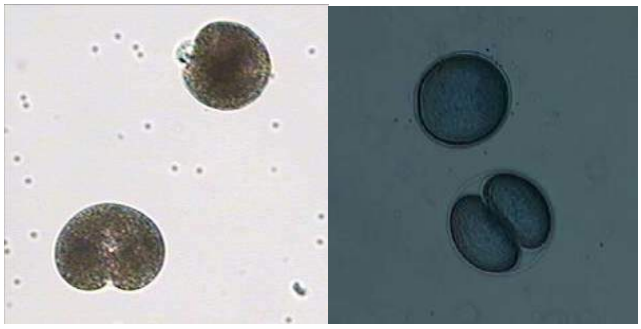


Figure n°19: Œufs fécondés et première division cellulaire chez les bivalves et les oursins

Figure n°20: Etapes du développement embryolarvaire normal chez les bivalves.

Après incubation, les larves sont fixées au formaldéhyde 40%. Celles-ci décantent et le comptage sous microscope de 100 larves (comptage aléatoire sur les 300 inoculées) par cuve permet d'en tirer le taux d'anomalies. Les résultats sont regroupés en tableaux pour chaque concentration.

Pour un échantillon, ce sont 5 réplicats de six concentrations représentant 9000 embryons cultivés pour 3000 effectivement pris en compte après observation microscopique.

La détermination de ces taux dépend fortement des définitions des larves normales et des larves anormales.

2.3.4. Détermination et définitions des anomalies morphologiques embryolarvaires.

Les effets toxiques se manifestent selon deux niveaux de précocité :

- toxicités aigües : pour des effets provoqués par des expositions courtes de l'ordre de la seconde ou minute. C'est le cas lorsque les œufs fécondés ne se divisent pas ou que leur division est bloquée après quelques segmentations. Ce sont les toxicités les plus fortes.
- Toxicités sub-chroniques : pour des effets obtenus par des expositions de l'ordre de l'heure ou la journée. C'est le cas des anomalies intervenant pendant la succession de phases de transformations embryolarvaires, aboutissant à des malformations morphologiques ou des retards de développement.

2.3.4.1. Anomalies chez les bivalves.

Les larves de bivalves considérées normales sont définies exhaustivement par les deux valves de la coquilles formant un D parfait, associées à un vélum (masse de chair du futur manteau) parfaitement en place comme représenté dans le figure n°21.

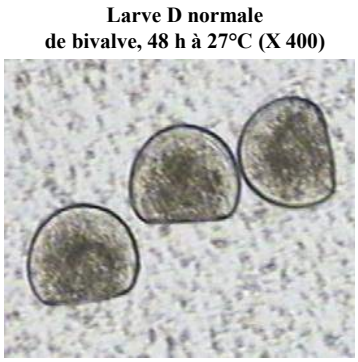


Figure n°21: Larves D normales de bivalves

Toutes les autres formes de larves seront considérées comme anormales. Plusieurs cas particuliers se démarquent : barre du D convexe, encoche sur une des valves, développement externe du vélum, irrégularité morphologique générale et blocage à un stade de développement antérieur au stade D.

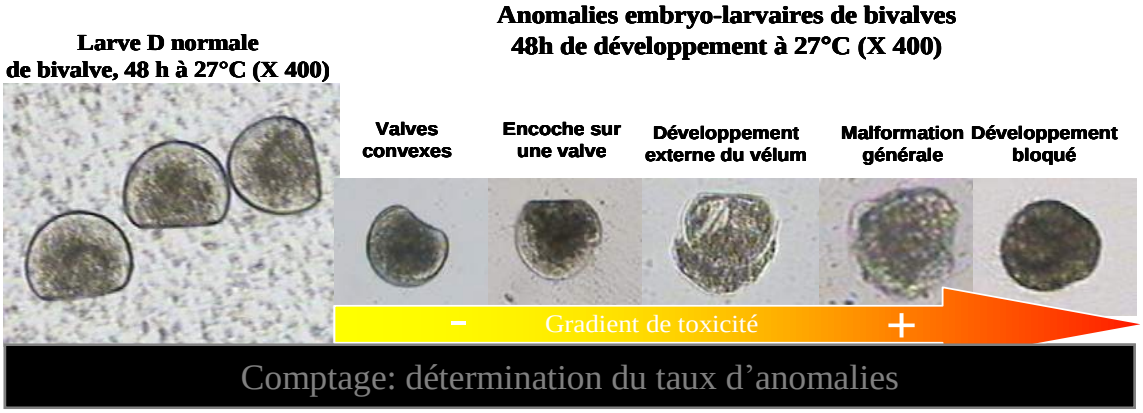


Figure n°22: Anomalies larvaires chez les bivalves et gradient de toxicité associé

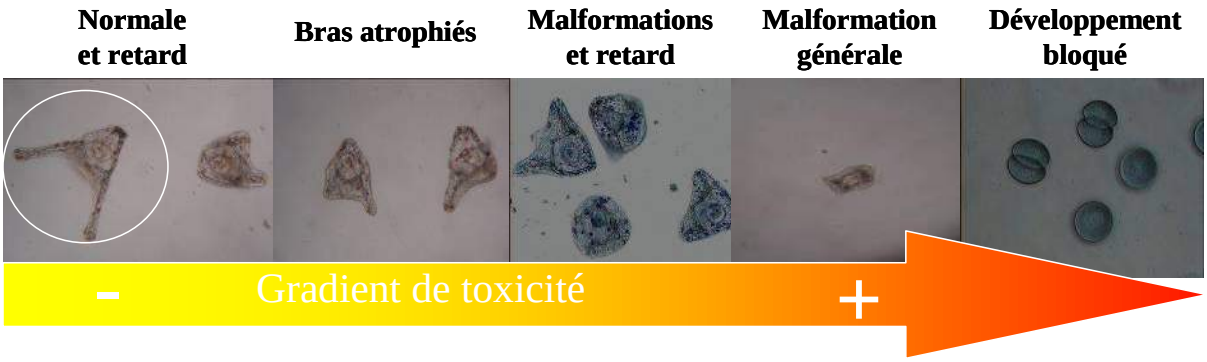
2.3.4.2. Anomalies chez les oursins.

Chez les oursins la larve pluteaus normale est définie par la figure n°22

Larve pluteus normale d'oursin, 48 h à 27°C (X 400)

Figure n°23: Pluteus d'oursin normale

Les anomalies de développement embryolarvaire chez les oursins sont définies et référencées dans la figure n°23.



Anomalies embryo-larvaires d'oursin 48 h de développement à 27°C (X 400)

Figure n°24: Anomalies chez les oursins et gradient de toxicité associé

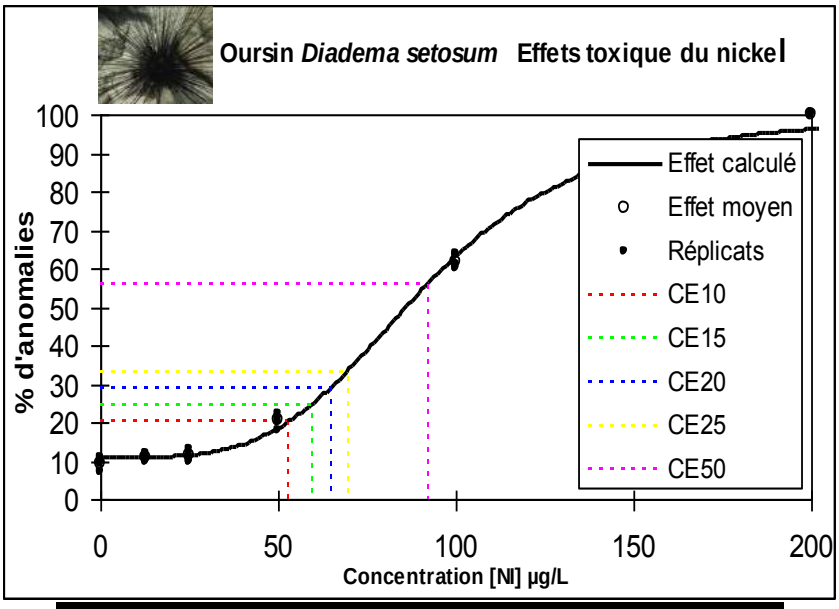
2.3.5. Traitements statistiques et expressions des données

2.3.5.1. Logiciel de régression non linéaire spécifique des effets toxiques : REGTOX

Afin de traiter les données statiques obtenues après comptage au microscope, on utilise un logiciel spécialisé en toxicologie : REGTOX.

Pour un échantillon, 3000 embryons et larves sont effectivement pris en compte après observation microscopique.

Le tableau de données brutes est introduit dans le logiciel de régression non linéaire REGTOX, le paramètre effet maximum est fixé à 100% (car on ne peut pas constater plus de 100% d'anomalies), l'intervalle de confiance est fixé à 95%, le calcul des valeurs de CE ou DE 50, 25, 20, 15 et 10 % est sélectionné et 500 itérations sont demandées suivant la méthode de Hill.



Témoin	CE10	CE15	CE20	CE25	CE50
10,8	52,6	59,2	64,6	69,5	91,7

Figure n°25: Exemple de calcul de toxicité et expression en CE par REGTOX

Pour chaque échantillon, la valeur de toxicité retenue sera la plus forte CE ou DE calculée comprise entre 0% et 100%. Pour une même classe de CE ou DE, plus le pourcentage est faible, plus l'échantillon est toxique.

Dans certains cas, les paramètres CE ou DE ne peuvent pas être calculés car la variation d'effet mesurée est trop faible. Ces échantillons seront considérés comme non toxiques.

2.3.5.2. Expressions en Concentrations Effectives (CE) et Dilutions Effectives (DE).

Les Concentrations Effectives, CE10, CE15 et CE50 sont les concentrations en ion métallique contaminant nécessaires pour obtenir respectivement 10%, 15% et 50% d'anomalies de développement embryolarvaire par rapport à l'effet observé dans les témoins.

De même, les DE10, DE15 et DE50 sont les Dilutions Effectives d'un échantillon environnemental, capables de provoquer respectivement 10%, 15% et 50% d'anomalies par rapport au témoin.

Elles sont calculées en fonction de toutes les concentrations testées sur un même échantillon et permettent la mise en relation des données par classes de CE (His.E et *al* 1999).

Pour les comparaisons d'effets toxique des métaux et des dilutions d'échantillons environnementaux, les CE50 et DE50 offrent plus de précision dans le calcul car situées au niveau du point d'inflexion du saut de toxicité. Elles sont utilisées de manière internationale pour comparer la toxicité de différents contaminants ou d'échantillon environnementaux entre eux.

Au sein d'une même classe de CE, la toxicité relative des substances ou des échantillons est donnée par la concentration en contaminant : plus celle-ci est faible, plus la toxicité est forte.

2.3.5.3. Expression en Pourcentage de Risque Net (PRN).

La toxicité d'un échantillon environnemental (eau de mer ou extrait de sédiment) est exprimée sous la forme d'un Pourcentage de Risque Net (PRN) donné par la relation :

PNR= [(P100%-P0%)*100]/(100-P0%)

(équation d'Abbot dans Emmens, 1948 ;Finney, 1971 ; His *et al* 1999).

Seuls les pourcentages d'anomalies mesurés pour la concentration maximum en élutriat (P100%) et pour le témoin (P0%) sont pris en compte dans ce calcul. Le PNR correspond donc au taux d'anomalies maximum mesuré dans l'extrait d'échantillon pur, corrigé du taux d'anomalies mesuré dans le témoin.

Ce mode d'expression de la toxicité permet la mise en relation des données, toutes exprimées dans la même unité (% anomalies). Ce mode de traitement des données permet de représenter les résultats sous forme de ligne d'isotoxicité par kriegeage à l'aide du logiciel Surfeur.

2.3.5.4. Seuils de toxicité avérée et d'innocuité

Selon Woelke,1966, un échantillon peut être considéré comme toxique pour une variation minimum d'effet de 15% par rapport au témoin (soit une CE15 ou DE15 calculable). Ce seuil de toxicité à été fixé et utilisé comme référence depuis 1966 (His.E *et al*, 1999).

La CE15 ou DE15 peuvent donc être considérées comme les concentrations et dilutions seuils à parti desquelles, un effet toxique avéré est provoqué causant au moins 15 % d'anomalies par rapport au témoin. Si on soustrait l'incertitude de 5 % inhérente à la méthode de calcul (intervalle de confiance de 95 %) on obtient un effet toxique sur les populations de 10 %.

De la même manière, pour des concentrations en contaminant ou en élutriat d'échantillons environnementaux, inférieures ou égales aux CE10 ou DE10, on assure l'innocuité de ces substances ou métaux, garantissant le développement normal de 95 % des populations.

3. Résultats.

3.1. Faisabilité technique

La faisabilité des tests de chacune des 6 espèces d'invertébrés marins de Nouvelle-Calédonie dépend principalement de la capacité à obtenir des individus géniteurs matures à une période prévisible, permettant de réaliser des pontes et fécondations correctes pour disposer d'embryons à exposer à des contaminants.

Dans ce sens des espèces maturant l'été avaient été choisies : benitier *T. maxima*, huître de palétuvier *S. c. rhizophora* et les oursins *D. setosum* et *E. mathaei*.

Afin de pouvoir réaliser des tests de toxicité toute l'année, 3 espèces maturant dans le milieu naturel l'hiver tropical ont été sélectionnées : bénitier *H. hippopus*, pétoncles *M. gloriosa* et *B. vexillum*.

Espèces d'été.

Toutes les espèces d'été étudiées ont montré une très bonne faisabilité quant à la possibilité de prélèvement d'individus mature du milieu naturel. Aucun problème de ponte n'a été constaté, les géniteurs répondant rapidement aux stimulations en laboratoire et les qualités de gamètes et développement normal des embryons étant très bonnes.

3 séries d'analyses métaux dont une comprenant en plus les minerais/sédiments ont été obtenues sur le bénitier *Tridacna maxima*.

2 séries d'analyses métaux dont une associées aux minerais/sédiments ont put être obtenu sur l'huître de palétuvier *Saccostrea cucullata rhizophora*, et les oursins *Diadema setosum* et *Echinometra mathaei*.

Pour toutes les espèces d'été, la période de maturité naturelle dans le milieu s'étale sur 6 mois, de fin Octobre à fin Mars.

Espèces d'hiver tropical

Pour cette période, les conditions météorologiques n'ont pas permis l'obtention d'individus matures naturellement, apte à fournir des pontes massives.

En effet, les stimuli naturels de déclanchement des pontes sont des épisodes climatiques intenses, tels que fortes pluies, vent et agitation de la colonne d'eau, provoquant des différences de températures dans les masses d'eaux, induisant les pontes. Or, les maturités mensuelles optimales sont associées aux phases de nouvelles lunes qui elles-mêmes régissent les cycles climatiques.

Pour les mois de Juin, juillet et Août 2011 et 2012, toutes les sorties programmées avec les moyens navigants IRD ont été annulées au dates programmées précédant les nouvelles lunes, pour cause systématique de rafales de vent > 25 knts.

Dès le retour de conditions météo autorisant les sorties en mer, les campagnes de prélèvement ont été effectuées, mais dans tous les cas, les animaux avaient réagi aux stimuli du milieu et émis leurs gamètes avant prélèvement. En conséquence, aucune série d'analyse n'a pu être obtenue sur les espèces d'hiver en 2011 et 2012.

Figure n°26 : Pétoncles avec gonade vide après tempête.

Lors des phases préliminaires de mise au point des tests de toxicité à l'IRD 2007-2009, deux séries d'analyses de la toxicité des métaux avaient été obtenues sur le pétoncle *Mimachlamys gloriosa* et une sur le pétoncle *Bractechlamys vexillum*. Se sont donc ces séries qui sont prise en compte dans les résultats de toxicité associés aux 7 métaux élémentaires considérés.

Les cycles de maturité naturelle des espèces d'hiver ne permettent pas la réalisation de tests de toxicité en routine avec une programmation fiable en raison des aléas climatiques ne permettant pas la collecte d'individus matures dans de bonnes conditions de sécurité à la mer.

Toutes les espèces d'été (bénitier *T. maxima*, huître de palétuvier *S. c. rhizophora*, les oursins *D. setosum* et *E. mathaei*), ont montré une très bonne faisabilité quant à la programmation et à la réalisation de tests de toxicité de qualité, utilisant des individus matures du milieu naturel sur une période s'étalant de fin Octobre à fin Mars.

Remarque

Afin de tenter de s'affranchir des conditions météorologique ne permettant pas des sorties dans le lagon en sécurité, le lot de géniteurs de 22 bénitiers *Hippopus hippopus*, provenant de la tribu de Tiari, a été introduit dans la réserve de l'îlot Canard, sur le sentier marin du CIO avec l'autorisation de la Province Sud.

Le but était de disposer d'un lot facilement accessible pour multiplier les essais de ponte.

Après seulement un mois, plus aucun des 22 bénitiers n'était présent dans la zone alors qu'ils avaient été disposés dans une dépression fermée de la dalle corallienne, ne leur permettant pas d'être emporté par la houle. Aucune coquille n'a été retrouvée alors qu'une prédation naturelle les aurait laissé sur place ou à proximité. Nous en concluons donc un vol en réserve probable.

Figure n°27 : tentative de ponte et introduction en réserve du bénitier *Hippopus hippopus*.

3.2. Résultats des toxicités des métaux, minerais et sédiments par espèces

L'ensemble des résultats de chaque jeu d'analyse par espèce néocalédoniennes et de référence, sont présentés en annexes et ce pour tous les métaux, minerais et roches natives ainsi que pour les 8 sédiments en intercalibration. Les 116 courbes de toxicité obtenues ne sont pas représentées, mais les données exploitables CE10 CE15, CE50, DE50 et PRN y figurent.

Résultats complets du bénitier *Tridacna maxima* : Annexe 2, p 45.

Résultats complets de l'huître de palétuvier *Saccostrea cucullata rhizophora* : Annexe 3, p 46.

Résultats complets du pétoncle *Bractechlamys vexillum* : Annexe 4, p 46.

Résultats complets du pétoncle *Mimachlamys gloriosa*: Annexe 5, p 47

Résultats complets de l'oursin *Diadema setosum* : Annexe 6, p 47

Résultats complets de l'oursin *Echinometra mathaei* : Annexe 7, p 48

3.3. Effets toxiques de 7 métaux élémentaires et seuils dans la colonne d'eau.

3.3.1. Toxicité(CE50) des 7 métaux élémentaires et intercalibration des sensibilités.

Pour indication, les données statistiques exprimées dans cette partie (toxicité, seuils toxiques et seuils d'innocuité), sont issues de l'observation microscopique des anomalies de développement embryolarvaires de **252 000 embryons** cultivés en conditions contaminantes et effectivement **observés un par un**.

Les **valeurs d'effets toxiques CE50** (**C**oncentration **E**ffective **50** % d'anomalies) obtenues pour **chaque série d'analyse** sur chaque espèce de bivalves et d'oursins, ont été **moyennées** et comparées aux intervalles donnés par l'espèce de référence pour une intercalibration des effets constatés et des sensibilités relatives.

3.3.1.1. Toxicité des métaux sur les embryons de bivalves.

On rappelle que **plus une CE50 est faible, plus l'effet toxique est fort**, car c'est la concentration en métal provoquant **50% d'anomalies** sur le développement embryolarvaire.

Toxicité (CE50) de 7 métaux sur le développement embryolarvaire de 4 bivalves de NC									Test d'intercalibration
AQUABIOTECH									IFREMER/Institut Pasteur
Echantillons	Espèces tropicales de bivalves indigènes du Lagon de Nouvelle-Calédonie								Espèce de Référence milieu tempéré
Métaux élémentaires dissous	Bénitier *Tridacna maxima*		Huître de palétuvier *Saccostrea cucullata rhizophora*		Pétoncle *Mimachlamys gloriosa*		Pétoncle *Bractechlamys vexillium*		Huître creuse *Crassostrea. gigas*
Classement Toxicités générales décroisantes	CE50 moy (n=3)	S	CE50 moy (n=2)	S	CE50 moy (n=2)	S	CE50 moy (n=1)	S	CE50
Cu (µg/L)	17,8	-	14,4	-	14,5	-	6,9	=	6,8
Hg (µg/L)	6,6	=	14,5	=	3,1	=	-		1<CE50<10
Ni (µg/l)	110	=	291	=	25,7	+	12,5	+	100<CE<1000
Zn (µg/L)	200	-	157	=	66,3	=	42,7	=	10<CE50<100
Co (µg/L)	227	=	2500	-	1180	=	123	=	100<CE<1000
CrVI (mg/L)	1,7	=	9	=	2,915	=	1,12	=	1<CE50<10
Mn (mg/L)	3,1	=	22	=	13	=	1,52	=	>1
	CE50	Valeurs calculées par régression non linéaire REGTOX dans la gamme testée							
	CE50	Valeurs extrapolées par régression non linéaire RGTOX hors gamme testée							
		S	Senisibilité bivalves NC/ espèce ref (protocoles communs norme AFNOR)						
		--	CE50 NC > 3 x limite CE50 ref						
		-	1,5 x limite CE50 ref <CE50 NC< 3 x limite CE50 ref						
		=	0,5 x limite CE50 ref <EC50 NC< 1,5 x limite CE50 ref						
		+	0,5 x limite CE50 ref <CE50 NC< (limite CE50 ref)/3						
		++	CE50 NC < (limite CE50 ref)/3						

Tableau n°3: Effets toxiques des métaux sur les bivalves et intercalibration

Les effets du **cuivre** ont été placés en premier car c'est la **référence toxique internationale** en toxicologie.

Pour **toutes les espèces néo-calédoniennes** ainsi que pour **l'espèce de référence** les toxicités relatives des métaux sont dans l'ordre décroissant : **Cu / Hg > Ni > Zn > Co > CrVI > Mn**, ce qui démontre une **bonne corrélation de sensibilité des espèces locales** face à l'huître de référence, les toxicités relatives des différents métaux étant les mêmes pour toutes les espèces, référence comprise.

Les sensibilités relatives des espèces calédoniennes face aux métaux donnent dans l'ordre croissant de sensibilité : **huître de palétuvier < bénitier< pétoncle *M.glorisa* < pétoncle *B.vexillum*.**

Considérant la faible faisabilité des tests te toxicité obtenu sur les deux espèces de pétoncles (difficulté d'obtention des géniteurs matures en fonction des aléas climatiques**), on retiendra le bénitier *Tridacna maxima***, plus sensible que l'huître de palétuvier pour la conduite de tests de toxicité en routine.

Remarque :

L'huître de palétuvier vit dans les mangroves et est soumise aux apports réguliers des cours d'eau et de l'ensemble des contaminants drainés par ceux-ci, d'où une relative résistance de cette huître, constatée ici, en comparaison des bénitiers et pétoncles vivant dans des zones d'influences uniquement marines.

En contre partie, l'huître de palétuvier ***Saccostrea cucullata rhizophora***, peut être une bonne candidate pour de futurs programmes de recherche des **mécanismes de résistance et de détoxification des contaminants,** en particulier métalliques.

3.3.1.2. Toxicité des métaux sur les embryons d'oursins

.

Toxicité (CE50) de 7 métaux sur le développement embryolarvaire de 2 échinodermes de NC					Test d'intercalibration
AQUABIOTECH					IFREMER/Institut Pasteur
Echantillons	Espèces tropicales d'échinodermes indigènes du Lagon de Nouvelle-Calédonie				Espèce de Référence milieu tempéré
Métaux élémentaires dissous	Oursin *Diadema setosum*		Oursin *Echinometra mathaei*		Huître creuse *Crassostrea. gigas*
Classement Toxicités générales décroisantes	CE50 moy (n=2)	S	CE50 moy (n=2)	S	CE50
Cu (µg/L)	5,2	=	15,3	-	6,8
Hg (µg/L)	17,8	=	13,7	=	1<CE50<10
Zn (µg/L)	29,7	=	32,4	=	10<CE50<100
Ni (µg/l)	74,9	=	62,5	=	100<CE<1000
Co (µg/L)	477	=	1050	=	100<CE<1000
CrVI (mg/L)	0,969	=	1,205	=	1<CE50<10
Mn (mg/L)	48,0	=	79,1	=	>1

CE50	Valeurs calculées par régression non linéaire REGTOX dans la gamme testée
CE50	Valeurs extrapolées par régréssion non linéaire RGTOX hors gamme testée
S	Senisibilité oursins NC/ espèce ref (protocoles communs norme AFNOR)
--	CE50 NC > 3 x limite CE50 ref
-	1,5 x limite CE50 ref <CE50 NC< 3 x limite CE50 ref
=	0,5 x limite CE50 ref <EC50 NC< 1,5 x limite CE50 ref
+	0,5 x limite CE50 ref <CE50 NC< (limite CE50 ref)/3
++	CE50 NC < (limite CE50 ref)/3

Tableau n°4: Effets toxiques des métaux sur les oursins et intercalibration

Pour les **2 espèces d'oursins et l'espèce de référence**, les sensibilités faces aux métaux donnent dans l'ordre des toxicités décroissantes, **Cu > Hg > Zn > Ni > Co > CrVI > Mn.**

Les sensibilités des oursins aux métaux par rapport à l'huître creuse sont donc tout à fait cohérentes et respectent le même ordre de classement de toxicité des 7 métaux testés.

Parmi les **2 espèces d'oursins évaluées**, *Didema setosum* montre une **plus grande sensibilité généra**le et une **meilleure corrélation avec le test d'intercalibration**, bien que les valeurs de toxicité des métaux sur les 2 espèces d'oursins soient très proches, excepté pour le cobalt, où *D.setosum* se montre environ 2 fois plus sensible que *E mathaei*.

Ces **deux espèces d'oursins** ayant montré une très bonne faisabilité quant à la collecte d'individus mature à des périodes théoriques prévisibles ainsi que dans leur cohérence et sensibilité sur les métaux en comparaison du test normalisé, elles sont toutes les deux **envisageable pour la réalisation de tests de toxicité en routine.**

3.3.1.3. Synthèse des résultats de toxicité des métaux et intercalibration des espèces

Toutes les espèces de bivalves et d'oursins de Nouvelle-Calédonie sont corrélées à la sensibilité de l'huître de référence et donnent dans l'ordre décroissant des effets toxiques : **Cu/Hg > Zn > Ni > Co > CrVI > Mn** avec dans l'ensemble, **plus de sensibilité** pour les espèces locales que celle de référence, en particulier **pour les oursins**.

Le bénitier ***Tridacna maxima*** **est l'espèce de bivalve retenue pour la conduite de tests de toxicité de routine** aux vues de la faisabilité et de sa sensibilité, bien que *Bractechlamys vexillum* soit le plus sensible des bivalves testé sur les métaux**..**

Parmi les oursins, ***Diadema setosum*** est le plus sensible à la contamination métallique bien qu'***Echinometra mathaei*** ait des valeurs comparables. Ces **deux espèces** étant **envisageables** et à peu près équivalentes pour la conduite de **tests de toxicité en routine**.

3.3.2. Seuils de toxicité et d'innocuité des métaux dissous.

3.3.2.1. Seuils de toxicité (CE15) des métaux dissous biodisponibles

Selon Woelke, 1966, un échantillon peut être considéré comme toxique pour une variation minimum d'effet de 15% par rapport au témoin (soit une CE15 calculable).

Ce seuil de toxicité à été fixé et utilisé comme référence depuis 1966 (His.E *et al*, 1999).

La CE15 peut donc être considérée comme la concentration et seuil à parti de laquelle, un effet toxique avéré est provoqué causant au moins 15 % d'anomalies par rapport au témoin.

Si on soustrait l'incertitude de 5 % inhérente à la méthode de calcul (intervalle de confiance de 95 %) on obtient un **effet toxique avéré sur les populations de 10 %,** biais méthodologiques compris.

Pour un maximum de représentativité environnementale et une prise en compte statistique la plus étendue possible, les données, pour chaque métal, sont moyennées sur les 6 espèces néocalédoniennes, regroupant 12 séries d'analyses.

Seuils de toxicité (CE15) de 7 métaux sur le développement embryolarvaire de 6 invertébrés marins de Nouvelle-Calédonie							
Contaminent	**Espèces tropicales d'invertébrés marins indigènes du Lagon de Nouvelle-Calédonie**						**Evaluation des seuils**
Métaux élémentaires dissous	**Oursin** *Diadema setosum*	**Oursin** *Echinometra mathaei*	**Bénitier** *Tridacna maxima*	**Huître de palétuvier** *Saccostrea cucullata rhizophora*	**Pétoncle** *Mimachlamys gloriosa*	**Pétoncle** *Bractechlamys vexillium*	**Concentrations en contaminents biodisponibles à partir de laquelle un effet toxique avéré est détecté**
Classement Toxicités générales décroisantes	**CE15 moy (n=2)**	**CE15 moy (n=2)**	**CE15 moy (n=3)**	**CE15 moy (n=2)**	**CE15 moy (n=2)**	**CE15 moy (n=1)**	**CE15 moy (6 espèces)**
Hg (µg/L)	**14,7**	**10,7**	**5,4**	**12,5**	**1,9**	**-**	**9,0 µg/L**
Cu (µg/L)	**3,4**	**13,6**	**16,4**	**12,2**	**12,5**	**4,7**	**10,5 µg/L**
Zn (µg/L)	**19,6**	**23,1**	**159**	**115**	**38,7**	**27,3**	**63,8 µg/L**
Ni (µg/l)	**54,1**	**43,4**	**97**	**148**	**13,8**	**43,4**	**66,6 µg/L**
Co (µg/L)	**269**	**782**	**180**	**1390**	**721**	**93**	**573 µg/L**
CrVI (mg/L)	**0,74**	**0,678**	**1,4**	**2,45**	**2,48**	**1,03**	**1,5 mg/L**
Mn (mg/L)	**13,9**	**13**	**2,9**	**10**	**8,7**	**0,9**	**8,2 mg/L**
			CE15	Valeurs calculées par régression non linéaire REGTOX dans la gamme testée			
			CE15	Valeurs extrapolées par régréssion non linéaire RGTOX hors gamme testée			

Tableau n°5: Concentrations seuils en métaux induisant des toxicités avérés pour 6 espèces néocalédoniennes

Dans les conditions de test, avec des anions métalliques considérés comme biodisponibles associés à des chlorures non toxiques, et de l'eau océanique pure de référence, on obtient les concentrations décrites dans le tableau n°5, seuils d'effet toxique sur le développement embryolarvaire de 6 invertébrés marins du lagon de Nouvelle-Calédonie.

Elles sont données à titre indicatif en raison des interactions possibles dans le milieu naturel, avec d'autres éléments, le fer en particulier (IRD, 2009), modifiant l'effet toxique des contaminants métalliques pour une concentration donnée.

3.3.2.2. Seuils d'innocuité des métaux dissous biodisponibles.

En suivant le même principe utilisé pour la définition des seuils d'effets toxiques avérés suivant les CE15 de chaque métal, on considère les CE10 obtenues sur toutes les séries d'analyses des 6 espèces du lagon de Nouvelle-Calédonie testées.

Seuils d'innocuité (CE10) de 7 métaux sur le développement embryolarvaire de 6 invertébrés marins de Nouvelle-Calédonie							
Contaminent	**Espèces tropicales d'invertébrés marins indigènes du Lagon de Nouvelle-Calédonie**						**Evaluation des seuils**
Métaux élémentaires dissous	**Oursin** *Diadema setosum*	**Oursin** *Echinometra mathaei*	**Bénitier** *Tridacna maxima*	**Huître de palétuvier** *Saccostrea cucullata rhizophora*	**Pétoncle** *Mimachlamys gloriosa*	**Pétoncle** *Bractechlamys vexillium*	**Concentrations en contaminents biodisponibles sans effet toxique avéré**
Classement Toxicités générales décroisantes	**CE10 moy (n=2)**	**CE10 moy (n=2)**	**CE10 moy (n=3)**	**CE10 moy (n=2)**	**CE10 moy (n=2)**	**CE10 moy (n=1)**	**CE10 moy (6 espèces)**
Hg (µg/L)	**14**	**10**	**5,1**	**12**	**1,6**	**-**	**8,5 µg/L**
Cu (µg/L)	**3,1**	**13,2**	**16,0**	**11,6**	**12,1**	**4,3**	**10,1 µg/L**
Zn (µg/L)	**17,6**	**21,3**	**154**	**10,6**	**33,6**	**24,2**	**43,6 µg/L**
Ni (µg/l)	**49,9**	**39,5**	**99,5**	**123**	**11,8**	**11,8**	**55,9 µg/L**
Co (µg/L)	**232**	**723**	**170**	**1190**	**677**	**86**	**513 µg/L**
CrVI (mg/L)	**0,398**	**0,583**	**1,36**	**1,8**	**2,38**	**1,01**	**1,255 mg/L**
Mn (mg/L)	**10,7**	**8,6**	**3,6**	**10,7**	**7,75**	**0,812**	**7,027 mg/L**
			CE10	Valeurs calculées par régression non linéaire REGTOX dans la gamme testée			
			CE10	Valeurs extrapolées par régression non linéaire RGTOX hors gamme testée			

Tableau n°6: Concentrations seuils en métaux n'induisant pas de toxicités avérés pour 6 espèces néocaledoniennes

Les concentrations (CE10) en métaux élémentaires biodisponibles données dans le tableau n°6, sont les concentrations pour lesquelles on constate 10 % d'anomalies par rapport au témoin en eau de mer de référence. Elles sont indicatives mais garantissent l'**innocuité de ces métaux pour 95% des populations d'embryons** en développement, intégrant le biais méthodologique maximum dans les conditions du test.

3.4. Effets toxiques des minerais et sédiments marins

3.4.1. Toxicité (DE50) des 5 minerais et 3 sédiments marins (DE50) et intercalibration des sensibilités.

On rappelle que les minerais et sédiments marins ont été testés **sous forme d'élutriat**, c'est-à-dire d'extrait aqueux d'échantillon contenant la fraction relargable des contaminants **potentiellement toxique**, intégrant les phénomènes géochimiques de sorption/désorption, complexassion/décomplexassion, oxydation/réduction, intervenant lors du **passage des contaminants du compartiment sédimentaire vers la colonne d'eau,** tels qu'observables en cas de remise en suspension des sédiments par une dépression tropicale, un dragage, une hélice ou par déversement dans la mer de minerais et lessivage des sols.

La **DE50** est la Dilution Effective provoquant **50 % d'anomalies** sur les embryons et larves.

Plus une DE50 est faible, plus l'échantillon d'origine est toxique.

DE50 > 1 : pas d'effet toxique détecté

DE50 <1 : effet toxique détecté.

3.4.1.1. Toxicité (DE50) des minerais et sédiments sur les bivalves

Toxicité (DE50) de 5 minerais et de 3 sédiments marins sur le développement embryolarvaire de 2 bivalves de Nouvelle-Calédonie					Test d'intercalibration
AQUABIOTECH					IFREMER/Institut Pasteur
Echantillons	**Espèces tropicales de bivalves indigènes du Lagon de Nouvelle-Calédonie**				Espèce de Référence milieu tempéré
Minerais, roches et sédiments marins	**Bénitier** *Tridacna maxima*		**Huître de palétuvier** *Saccostrea cucullata rhizophora*		**Huître creuse** *Crassostrea. gigas*
Facteur de dilution d'extrait d'échantillon provoquant 50% d'anomalies	**DE50**	**S**	**DE50**	**S**	**DE50**
Garniérite saprolitique	**0,49**	**++**	**1,33**	**=**	**DE50>1**
Chromite	**0,69**	**+**	**5**	**=**	**DE50>1**
Trémolite amiantifère	**0,77**	**+**	**5,23**	**=**	**DE50>1**
Latérite nickèlifère	**0,41**	**++**	**14,7**	**=**	**DE50>1**
Latérie à manganèse	**0,5**	**+**	**7975**	**=**	**DE50>1**
Sed Anse su Tyr	**0,5**	**=**	**0,64**	**=**	**0,5<DE50<1**
Sed Baie de Boulari	**3,2**	**=**	**7,72**	**=**	**DE50>1**
Sed Baie de St Marie	**3,3**	**=**	**1,18**	**=**	**DE50>1**
	DE50	Valeurs calculées par régression non linéaire REGTOX dans la gamme testée			
	DE50	Valeurs extrapolées par régression non linéaire RGTOX hors gamme testée			
		S	Senisibilité bivalves NC/ espèce ref (protocoles communs norme AFNOR)		
		--	DE50 NC > 0,5 x limite DE50 ref		
		-	0,85 x limite DE50 ref <DE50 NC< 0,5 x limite DE50 ref		
		=	0,85 x limite DE50 ref <DE50 NC< 0,85 x limite DE50 ref		
		+	0,85 x limite DE50 ref <DE50 NC< 0,5 x limite DE50 ref		
		++	DE50 NC < 5 x limite DE50 ref		

Tableau n°7: Effets de minerais et sédiments marins sur les bivalves et intercalibration

Pour les **minerais** globaux, l'huître de référence n'a étonnement pas été sensible tout comme l'huître palétuvier, sa cousine locale (DE50 > 1) confirmant la présomption de résistance de l'huître de palétuvier observée sur les métaux élémentaires.

Au contraire, les embryons du bénitier ***Tridacna maxima***, ont montré des gradations dans les effets toxiques (DE50 < 1) des ces échantillons, classant les 3 plus fortes toxicités en ordre décroissant : **latérite Ni>garniérite>latérite Mn**.

Pour les **sédiments marins**, la toxicité de l'anse du Tyr obtenue sur *l'huître de référence*, est aussi détectée par les deux bivalves de Nouvelle-Calédonie, avec des DE50 de 0.5 et 0,64, respectant l'intervalle d'intercalibration.

L'innocuité des sédiments da la baie de Boulari et de la baie de Sainte Marie étant confirmée sur les 2 espèces de bivalves néocalédoniens et le test de référence (DE50 > 1 : pas d'effet).

Dans tous les cas, le bénitier ***Tridacna maxima*** à été nettement plus sensible que l'huître de palétuvier, ce bivalve étant donc **retenu pour la réalisation de tests de toxicité en routine** sur les **minerais et sédiments**.

3.4.1.2. Toxicité (DE50) des minerais et sédiments sur les oursins.

Toxicité (DE50) de 5 minerais et 3 sédiments marins sur le développement embryolarvaire de 2 échinodermes de Nouvelle-Calédonie					Test d'intercalibration
AQUABIOTECH					IFREMER/Institut Pasteur
Echantillons	Espèces tropicales d'échinodermes indigènes du Lagon de Nouvelle-Calédonie				Espèce de Référence milieu tempéré
Minerais, roches et sédiments marins	Oursin *Diadema setosum*		Oursin *Echinometra mathaei*		Huître creuse *Crassostrea. gigas*
Facteur de dilution d'extrait d'échantillon provoquant 50% d'anomalies	DE50	S	DE50	S	DE50
Garniérite saprolitique	0,33	++	0,07	++	DE50>1
Chromite	0,42	++	0,45	++	DE50>1
Trémolite amiantifère	0,47	++	0,35	++	DE50>1
Latérite nickèlifère	0,47	++	0,12	++	DE50>1
Latérie à manganèse	0,26	++	0,24	++	DE50>1
Sed Anse su Tyr	0,27	+	0,23	++	0,5<DE50<1
Sed Baie de Boulari	76,1	=	12,8	=	DE50>1
Sed Baie de St Marie	76,7	=	0,2	=	DE50>1

DE50	Valeurs calculées par régression non linéaire REGTOX dans la gamme testée	
DE50	Valeurs extrapolées par régression non linéaire RGTOX hors gamme testée	
	S	Senisibilité oursins NC/ espèce ref (protocoles communs norme AFNOR)
	--	DE50 NC > 0,5 x limite DE50 ref
	-	0,85 x limite DE50 ref <DE50 NC< 0,5 x limite DE50 ref
	=	0,85 x limite DE50 ref <DE50 NC< 0,85 x limite DE50 ref
	+	0,85 x limite DE50 ref <DE50 NC< 0,5 x limite DE50 ref
	++	DE50 NC < 5 x limite DE50 ref

Tableau n°8: Effets de minerais et sédiments sur les oursins et intercalibration

Pour les **minerais bruts**, les deux espèces d'oursins de Nouvelle-Calédonie ont été plus sensibles (DE50 < 1) que l'huître de référence (DE50 > 1)

Echinometra mathaei est plus sensible au roches et minerais que *Diadema setosum* avec des DE50 plus faibles, excepté pour la chromite bien que les valeurs soient très proches (respectivement 0.45 et 0.42) et donc à peu près équivalentes mais très nettement plus sensible sur la garniérite (DE50 =0.07).

Pour l'oursin ***E.mathaei***, le classement décroissant des **3 minerais** testés les plus **toxiques** donne : **garniérite > latérite Ni > latérite à Mn**

Pour les sédiments marins, la toxicité de l'anse du Tyr obtenue sur l'huître de référence, est aussi détectée par les deux oursins, avec des valeurs très groupées entre *E. mathaei* et *D. setosum* (DE50 de 0.27 et 0.23).

L'innocuité des sédiments da la baie de Boulari et de la baie de Sainte Marie étant confirmée sur les 3 espèces en intercalibration (DE50 nettement > 1 sauf Sainte Marie *E. mathaei).*

On **valide** donc l'utilisation des 2 oursins *Diadema setosum* et ***Echinometra mathaei* ,** en particulier ce dernier, pour la conduite de **tests de toxicité en routine sur les minerais ou sédiments marins,** selon l'expression en DE50.

3.4.1.3. Synthèse des résultats de toxicité des minerais et sédiments marins et intercalibration des espèces

Le **bénitier *Tridacna maxima*** et l'**oursin *Echinometra mathaei***, ont montré des gradations d'effets similaires dans la détection des effets toxiques des échantillons environnementaux, bien que l'huître de référence n'y ai pas été sensible,

Pour ces **deux espèces, les 3 minerais les plus toxiques** pour leurs embryons sont dans l'ordre décroissant : **garniérite/ latérite Ni > latérite Mn**

Pour les **sédiments marins**, l'effet toxique de l'échantillon de l'anse du Tyr est **corrélé** sur l'**huître de référence, le bénitier *Tridacna maxima* et l'oursin *Echinometra methaei***, celui-ci étant plus sensible.

De, même, **l'innocuité des deux autres sédiments** est confirmé dans les **tests de référence et sur bivalves et oursins tropicaux**.

On **valide** donc l'utilisation du **bénitier *Tridacna maxima*** et des **deux oursins**, en particulier ***Echinometra mathaei***, pour les **tests de toxicité en routine sur les minerais et sédiments marins** selon l'expression des résultats par les DE (Dilutions Effectives).

Remarque :

Tous les minerais et roches natives associées à leur cortège métallique, ont montré des toxicités détectées dans les conditions de tests et de traitement des échantillons sur les 4 espèces locales (dans une moindre mesure sur l'huître de palétuvier/minerais).

Seules les DE50 ont ici été exprimées, afin d'évaluer le potentiel des espèces néocalédoniennes, à ressentir les effets toxiques d'échantillons environnementaux et leur sensibilités relatives.

Les DE10 par ailleurs, calculées, permettent de connaître la concentration ou la dilution nécessaire à l'innocuité des apports à la mer sur les espèces les plus sensibles du milieu marin.

Mais la diversité des minerais provenant des différents sites d'extraction, de stockage et de traitement de l'industrie du nickel, du chrome et du cobalt, leur spécificité de composition et d'interaction géochimique, la biodisponibilité ou non des métaux, leur antagonisme ou synergie toxique, aboutissant à une toxicité ou innocuité du minerai, fait que les DE10 obtenues sur les échantillons testés ne sont pas présentées des cette étude et méritent un intérêt au cas par cas, en fonction d'un minerai et d'une zone d'impact éventuelle.

3.4.2. Expression simplifiée de la toxicité des sédiments et mise et relation par les PRN (Pourcentage de Risque Net d'anomalies).

3.4.2.1. Toxicité des sédiments marins communs ADIIP plus 5 stations supplémentaires par méthode simplifiée (PRN) et intercalibration.

Le choix des points supplémentaires d'analyses des sédiments pour l'intercalibration des espèces et la validation de l'expression des résultats sous forme simplifiée (PRN), à été faite après une première analyse par l'IFREMER sur les 68 points sédiments supplémentaires réalisés sur l'huître de référence dans la zone du Grand Nouméa. Ces points ont été sélectionnés pour la diversité et la gradation des effets toxiques obtenus sur 3 zones de natures différentes.

On rappelle que **plus le P**ourcentage de **R**isque **N**et (**PRN%**) **est élevé plus la toxicité est forte**.

L'avantage de ce type d'expression des résultats de toxicité est une mise en relation directe des effets observés sur une seule concentration en extrait de sédiment (extrait pur à 100%) en évitant le calcul complexe par régression non linéaire.

Les représentations cartographiques des effets en sont simplifiées mais les calculs d'innocuité (DE10) ne sont pas calculés.

3.4.2.1..1 Toxicité (PRN%)°de 8 sédiments marins sur 2 bivalves de Nouvelle Calédonnie et intercalibration.

Effets toxiques: Pourcentage de Risque Net (PRN % d'anomalies/témoin) de 8 sédiments marins sur le développement embryo-larvaire de 2 bivalves de Nouvelle-Calédonie						Test d'intercalibration
AQUABIOTECH						IFREMER/Institut Pasteur
Echantillons		Espèces tropicales de bivalves indigènes du Lagon de Nouvelle-Calédonie				Espèce de Référence milieu tempéré
Extraits purs de sédiments marins (crème de de surface) = fraction biodisponible relarguée des contaminents.		Bénitier *Tridacna maxima*		Huître de palétuvier *Saccostrea cucullata rhizophora*		Huître creuse *Crassostrea. gigas*
Classement par zones	Types de conatminents éventuels	PRN %	S	PRN %	S	PRN %
Points communs AQUABIOTECH/IFREMER instrumentés CNRT/AEL						
Nouméa						
STT Anse su Tyr	Industriel , minier, urbains, portuaires(antifoulings)	79,6	=	95,8	+	77,2
STM Baie de St Marie	Urbains	7,6	=	5,2	=	0
Zone Boulari La Coulée						
STD MD4 Boulari rivière	minier ancien (métaux), agricoles (pesticides), urbains (eau usées, hydrocarbures, pesticides, médicaments)	92,2	=	95,8	=	98,6
STB Baie de Boulari		12	=	11,6	=	1,9
Zone estuaire Dumbéa						
NC2 Limite ext Parc Ostréicole	minier ancien (métaux), agricoles (pesticides), industriels (tous), urbains (eau usées, hydrocarbures, pesticides, médicaments)	92,2	=	84	=	93,2
NC2' Baie Hoff		36,6	=	25	=	29,6
NC3 Echangeur Panda (travaux)		29,3	=	19,4	=	20
NC4 Mangrove sous influence effluent Pt Dorade		12,4	=	8	=	7
			S	Senisibilité bivalves NC/ espèce ref (protocoles communs norme AFNOR)		
			--	PRN NC < PRN ref-50		
			-	PRN ref-15 <PRN NC< PRN ref-50		
			=	PRN ref-15 <PRN NC< PRN ref +15		
			+	PRN ref +15<PRN NC< PRN ref+50		
			++	PRN NC > PRN ref+50		

Tableau n°9: Effets de 8 sédiments marins sur les bivalves et intercalibration

<u>Zone de Nouméa</u>

Les effets toxiques de STT constatés sur l'huître de référence sont également détectés sur le bénitier et l'huître de palétuvier avec des valeurs de PRN similaires (PRN respectifs de 77,2, 78,8 et 86,8 % d'anomalies embryolarvaire). De même l'absence de toxicité de STM sur le test IFREMER est corrélée par les très faibles valeurs obtenues sur le bénitier et l'huître de palétuvier (PRN respectifs de 7, 12,4 et 8% d'anomalies sur les embryons).

<u>Zone du Mont Dore, La Coulée</u>

Pour la zone du Mont Dore, un fort effet toxique est observé sur STD dans la rivière, pour les 3 espèces (référence PRN=88.8% et calédoniennes PRN= 82.2% et 95.8%) alors que peu d'effets ont été obtenus sur les 3 tests pour STB.

<u>Zone estuaire de la Dumbéa</u>

Les 3 tests (référence, et calédoniens) montrent les mêmes gradations d'effets toxiques avec des valeurs équivalentes donnant dans l'ordre décroissant des toxicités, NC2>NC2'>NC3>NC4.

L'ensemble des sensibilités et des valeurs obtenues entre l'huître de référence et les bivalves calédoniens témoigne de la cohérence de ces espèces pour l'évaluation du risque toxique des sédiments par expression des résultats sous forme de PRN en particulier le bénitier ***Tridacna maxima***.

3.4.2.1..2 Toxicité (PRN%)°de 8 sédiments marins sur 2 oursins de Nouvelle Calédonie et intercalibration.

Effets toxiques: Pourcentage de Risque Net (PRN % d'anomalies/témoin) de 8 sédiments marins sur le développement embryo-larvaire de 2 échinodermes de Nouvelle-Calédonie						Test d'intercalibration
AQUABIOTECH						IFREMER/Institut Pasteur
Echantillons		Espèces tropicales d'échinodermes indigènes du Lagon de Nouvelle-Calédonie				Espèce de Référence milieu tempéré
Extraits purs de sédiments marins (crème de de surface) Fraction biodisponible relarguée des contaminents.		Oursin *Diadema setosum*		Oursin *Echinometra mathaei*		Huître creuse *Crassostrea. gigas*
Classement par zones	Types de conatminents éventuels	PRN %	S	PRN %	S	PRN %
Points communs AQUABIOTECH/IFREMER instrumentés CNRT/AEL						
Nouméa						
STT Anse su Tyr	Industriel , minier, urbains, portuaires(antifoulings)	89,5	+	90,2	+	77,2
STM Baie de St Marie	Urbains	5,4	=	11,2	=	0
Zone Boulari La Coulée						
STD MD4 Boulari rivière	minier ancien (métaux), agricoles (pesticides), urbains (eau usées, hydrocarbures, pesticides, médicaments)	89,5	=	90,2	=	98,6
STB Baie de Boulari		4,4	=	5,6	=	1,9
Zone estuaire Dumbéa						
NC2 Limite ext Parc Ostréicole	minier ancien (métaux), agricoles (pesticides), industriels (tous), urbains (eau usées, hydrocarbures, pesticides, médicaments)	89,5	=	90,2	=	93,2
NC2' Baie Hoff		46	+	53	+	29,6
NC3 Echangeur Panda (travaux)		38	+	33	=	20
NC4 Mangrove sous influence effluent Pt Dorade		16	=	19	=	7
			S	Senisibilité oursins NC/ espèce ref (protocoles communs norme AFNOR		
			--	PRN NC < PRN ref-50		
			-	PRN ref-15 <PRN NC< PRN ref-50		
			=	PRN ref-15 <PRN NC< PRN ref +15		
			+	PRN ref +15<PRN NC< PRN ref+50		
			++	PRN NC > PRN ref+50		

Tableau n°10: Effets de 8 sédiments marins sur les oursins et intercalibration

Pour tous les échantillons testés dans les 3 zones différentes, les gradations d'effets toxiques obtenus sur l'huître de référence ont été également détectées par les 2 espèces d'oursins du lagon calédonien confirmant ainsi leur validité quant à leur utilisation pour la conduite de test de toxicité sur les sédiments marins. L'expression des résultats sous forme de PRN donne une bonne cohérence sur les sensibilités relatives avec des PRN proches.

3.4.2.1..3 Synthèse des résultats de toxicité (PRN) des sédiments marins et intercalibration.

Sur les 8 sédiments provenant des 3 zones différentes échantillonnées, les 2 bivalves et les 2 oursins calédoniens ont montré des valeurs de PRN très proches de celles obtenues lors du test de référence, validant ainsi l'utilisation des espèces locales et de l'expression de la toxicité sur forme de PRN pour la simplification de mise en relation des données de toxicité des sédiments marins.

Le bénitier *Tridacna maxima* et les deux oursins *Diadema setosum* et/ou *Echinometra mathaei* sont donc retenus pour les tests de toxicité en routine sur les sédiments marins pour une expression simplifiée par le PRN.

3.4.2.2. Toxicité (PRN) de 68 sédiments du Grand Nouméa sur l'huître de référence Crassostrea gigas.

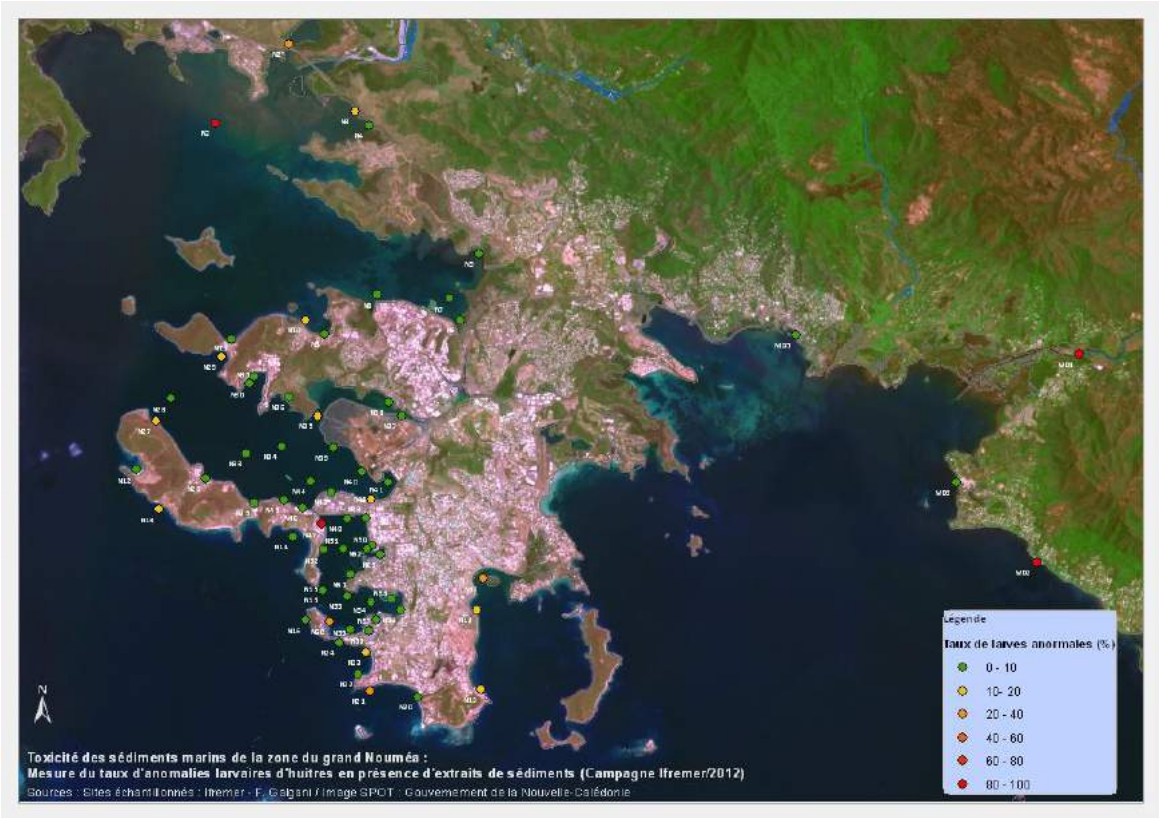


Figure n°28: Effets (PRN%) des sédiments marins du Grand Nouméa sur l'huître de référence

Suite à la mission de prélèvement de 68 stations sédiments marins organisée conjointement par IFREMER/AQUABIOTECH en 2012, des tests de toxicités ont été réalisés sur l'huître de référence *Crassostrea gigas* par l'IFREMER et l'Institut Pasteur.

Les résultats sont exprimés en PRN (Pourcentage de Risque Net) qui est le taux d'anomalies de développement embryolarvaire sur les huître obtenu après culture des embryons dans un extrait de sédiment contenant la fraction relargable biodisponible potentiellement toxique de l'ensemble des différents contaminants initialement présents dans l'échantillon.

On y voit les différences d'effets toxiques des sédiments en fonction des zones et des effluents à proximité des points de prélèvements et donne à titre indicatif, une idée de l'intérêt de **l'utilisation des tests de toxicité des sédiments à grande échelle**, maintenant transposable directement aux espèces du lagon néocalédonien validées dans cette étude : **le bénitier *Tridacna maxima* et les oursins *Diadema setosum* et/ou *Echinometra mathaei*.**

3.5. Synthèse des résultats d'intercalibration des espèces néocalédoniennes/référence

3.5.1. Validation de la batterie d'espèces néocalédoniennes : faisabilité, intecalibraion, sensibilité.

Toutes les espèces de bivalves et d'oursins de Nouvelle-Calédonie sont corrélées à la sensibilité de l'huître de référence et donnent dans l'ordre décroissant des effets toxiques :

Cu/Hg > Zn > Ni > Co > CrVI > Mn pour les métaux,

garniérite/ latérite Ni > latérite Mn pour les minerais

forte toxicité Sed anse du Tyr, pas de toxicité baies de St Marie et Boulari.

Dans l'ensemble, les espèces locales sont plus sensibles que celle de référence, en particulier pour les oursins.

Le bénitier *Tridacna maxima* et les oursins *Diadema setosum* et *Echinometra mathaei* ressortent systématiquement comme **les 3 espèces les plus adaptées** aux vues de leur faisabilité, intercalibration et sensibilité, sur les métaux, élémentaires, les minerais et les sédiments marins validant ainsi leur utilisation pour la **conduite de tests de toxicité opérationnels de routine**.

3.5.2. Mode d'expression de la donnée

Pour une substance contaminante (métal, pesticide, hydrocarbure, molécule x…) les CE50 permettent la mise en relation des sensibilités et effets relatifs entre eux.

Les CE10 et CE15 permettent de déterminer les seuils de concentration d'innocuité ou de toxicité avérée de cette substance.

Pour un échantillon environnemental d'eau de mer ou de sédiment marin, les DE 10, DE15, et DE50 permettent de connaître les dilutions nécessaires à l'innocuité d'un rejet liquide ou d'un sédiment en place.

Pour une mise en relation cartographique directe du potentiel toxique, l'expression suivant les PRN est la plus adaptée et permet d'étendre la surveillance à une zone étendue d'impact éventuel.

4. Discussion

4.1. Rapport Toxicité / Contamination

En milieu tempéré, il est admis (Alzieu, 2001) que le rapport entre la contamination (concentration en substance toxique) et son effet toxique sur les organismes marins (malformations des embryons), ne peut être envisagé en directe en raison de la problématique des **phénomènes géochimiques complexes** intervenant dans les sédiments et lors du passage des contaminants du sédiment vers la colonne d'eau.

En particulier : précipitation/remise en solution, adsorptions/désorption, complexassion/decomplexassion, oxydation/réduction, antagonisme ou synergie toxique, aboutissant à des **variations de biodisponibilité et donc d'effets toxiques réels** pour une même concentration en micropolluant.

On à vu que **la méthode de traitement des échantillons** employées (élutriats de sédiments), permet une simulation des conditions environnementales aboutissant à un extrait de sédiments contenant la fraction relargable potentiellement biodisponible et toxique des contaminants, en **intégrant l'ensemble des phénomènes géochimiques complexes** décrits plus haut.

Dans le but d'évaluer le rapport toxicité/contamination dans le cas spécifique de la Nouvelle-Calédonie et de l'exploitation minière, on tente d'établir une relation entre les effets toxiques des minerais testés et la contamination (caractérisation chimique des oxydes de métaux contenus dans les minerais) par **comparaison des classements de toxicité** des minerais sur les 2 espèces néocalédoniennes retenues, et les **classements des sommes de métaux toxiques** totaux dans les échantillons.

Classement décroissant en toxicité des minerais sur embryons d'invertébré marins de Nouvelle-Calédonie :

Garniérite / latérite Ni > latérite Mn

Sommes des métaux toxiques		Minerais bruts			
A	NiO+CoO	latérite Mn>	latérite Ni>	garniérite>	chromite
B	NiO+CoO+Cr2O3	chromite>	latérite Mn>	latérite Ni>	garniérite
C	Cuo+Zn0	latérite Mn>	latérite Ni>	chromite>	garniérite

Tableau n°11: Classements des minerais par type de somme en métaux toxiques totaux.

Dans le **classement des minerais** provoquant le plus **d'effets sur les embryons** d'invertébrés marins de Nouvelle-Calédonie, **la garniérite arrive toujours en tête** alors qu'en fonction de la **caractérisation chimique**, elle arrive **dernière** ou avant dernière selon les types de sommes considérées.

A l'opposé, la **latérite à manganèse contient le plus de métaux toxiques** selon les classements A et C et est 2° pour le classement B alors qu'elle est **systématiquement classée dernière pour ses effets toxiques** sur les 2 espèces locales retenues.

Les variations de concentration en oxydes de métaux de ces minerais, diffèrent essentiellement par les teneurs en fer et en manganèse (*cf.* 2.2.2 Méthode Minerais). La présence et les quantités de ces 2 métaux étant donc suspectées dans le jeu des interactions géochimiques, [en particulier complexassion et formation d'hydroxydes influant sur les biodisponibilités et effets toxiques des contaminants métalliques des minerais (IRD, 2009)].

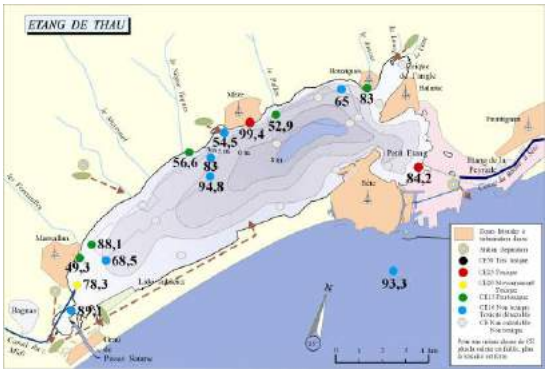
On voit donc dans le cas calédonien, tous comme dans les milieux tempérés, que le passage de la **contamination (**concentration totale) **vers l'effet pour l'environnement** (déformation des embryons) n**'est pas envisageable** en direct et que **la connaissance des effets environnementaux** de tel ou tel minerais ou sédiment marin, **nécessite la conduite de test de toxicité** pour en connaître l'impact éventuel sur la biocénose environnante.

4.2. Représentation ponctuelle des toxicités et cartographie des zones d'impact

Deux approches de représentation graphique des données de toxicité sont envisageables.

Elles sont exposées dans la figure n°29 sur le cas des toxicités des sédiments de l'étang de Thau obtenues par bioessais dans le cadre du Volet n°16 du **R**éseau de **S**uivi des **L**agunes (**RSL**) en 2002 (Senia et Galgani, 2003). On signale par ailleurs que ce Réseau de Suivi des Lagunes et le cas d'étude en milieu tempéré le plus proche des conditions lagonaires calédoniennes tropicales en ce qui concerne les apports anthropiques (sels nutritifs/eutrophisation, contaminants/toxicité) à un milieu semi fermé (RSL IFREMER, 2003).

Résultats : étang de Thau. Représentation ponctuelle de la toxicité globale des sédiments. Concentrations Effectives (CE).



Étang de Thau : cartographie de la toxicité globale des sédiments.

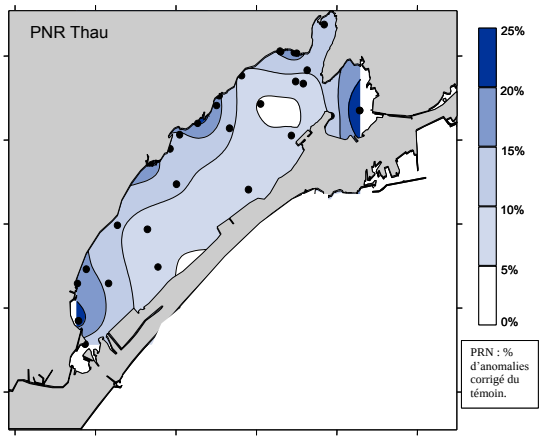


Figure n°29 : Représentation ponctuelle et cartographie de la toxicité des sédiments de l'étang de Thau

La première est une représentation ponctuelle des CE ou DE obtenues, représentatives uniquement du point de prélèvement associé qui ne peut être étendue en l'état aux zones non échantillonnées. Cette représentation graphique est cependant bien adaptée aux effets toxiques absolus obtenus sur un effluent pur, un matériau de dragage ou à immerger.

La deuxième optique est une **représentation cartographique** permettant la mise relation directe des résultats obtenus sous forme simplifiée de PRN (Pourcentage de Risque Net).

Cette méthode dite de kriegeage (interpolation relative des résultats est association à une localisation GPS) nécessite au moins 30 stations échantillonnées pour une validation, statistique correcte.

Elle permet l'obtention de **lignes d'isotoxicité donnant un résultat visuel** et comparatif des impacts de différents apports et **d'en mesurer les extensions géographiques** relatives.

Cette représentation cartographique des zones d'effets, est **l'outil ultime d'évaluation du risque toxique** associé à une zone réceptrice, permettant une focalisation des moyens sur les zones prioritaires.

Elle est à destination des gestionnaires privés, publiques, utilisateurs des zones marines et grand publique, en permettant **d'un seul coup d'œil** sur une carte, d'avoir une **compréhension globale des risques toxiques** d'une zone d'impact éventuelle.

Aide à l'interprétation, cas d'étude.

Dans le cas de cette présente étude, une représentation ponctuelle des toxicités mesurées sur 4 sédiments marins de l'estuaire la Dumbéa vis-à-vis de l'huître de référence *Crassostrea gig*as à été obtenue (figure n°30), et est mise en relation avec un cas de représentation cartographique des toxicités réalisé sur le milieu marin récepteur des effluents de l'industrie de l'extraction de l'amiante et de son cortège de métaux associés (Galgani et Senia, 2004).

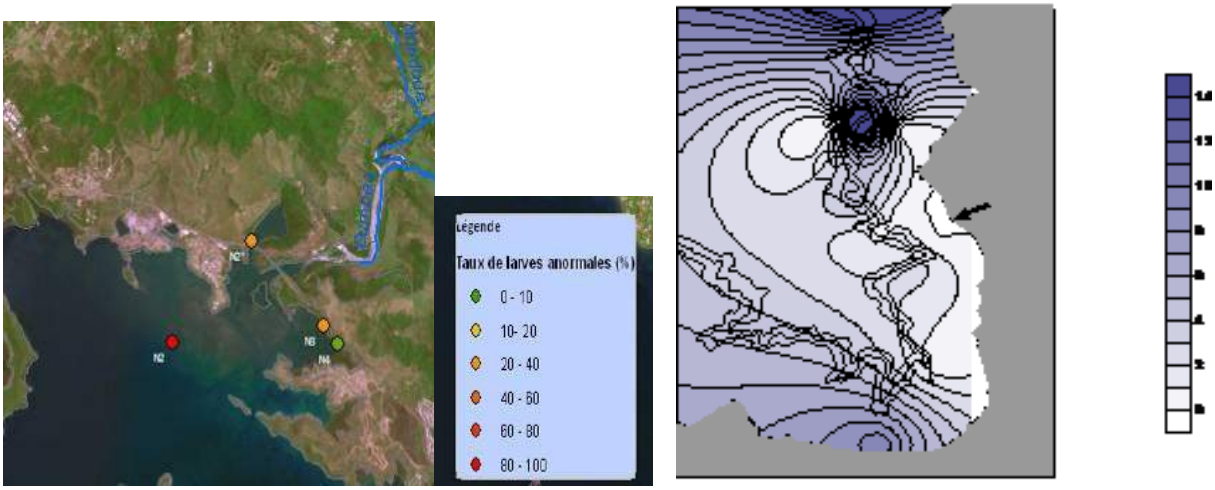


Figure n°30 : Représentation ponctuelle des toxicités des sédiments de l'estuaire de la Dumbéa et interprétation comparative avec un le rejet de l'usine d'amiante de Canari en Corse

Dans le cas de **l'estuaire de la Dumbéa** les trois sources potentielles de contaminants sont la rivière de la Dumbéa (NC2'), les travaux sur l'échangeur Panda (NC3) et le rejet d'effluent urbains de le pointe à la Dorade (NC4). Or la plus **forte toxicité** est obtenue sur le point de prélèvement **le plus éloigné** de ces trois sources (NC2).

Dans le cas de l'usine d'amiante de Canari en Corse, le rejet industriel et figuré par la flèche sur le trait de côte.

Tous comme dans le cas de l'estuaire de la Dumbéa, les **toxicités maximales** ne sont pas obtenues au point du **rejet industriel** mais **au nord et au sud de celui-ci**.

Dans ces deux cas, l'hydrogéologie de la zone influe sur les toxicités attendues.

Pour Dumbéa, la rivière et le jeux des marées font que les matière terrigènes fixant les contaminants potentiels se déposent en dehors du chenal sous l'action conjuguée des variations de salinité et des zones de calme hydrologique aboutissant au dépôts de particules fines dans la zone naturelle d'extension du platier du delta de la rivière.

De même, dans le cas de l'usine d'amiante, la présence d'un canyon sous-marin et de deux gyres courantologiques dus au trait de côte, empêchent la sédimentation des particules fines dans l'axe

du rejet et favorisent leur accumulation dans des zones de calme situées au nord et au sud de l'exutoire industriel (Galgani *et al*, 2004).

On voit donc bien dans ces **comparaisons d'exemples**, **l'aide à l'interprétation et à la compréhension** apportée par une **cartographie des zones d'effet**, corrélé aux autres données disponibles sur le milieu, ainsi qu'à **l'évaluation des extensions géographiques des zones impactées**.

4.3. Avantages

4.3.1. Simplicité/compréhension.

La simplicité du test de toxicologie sur les embryons d'invertébrés marins, permet une bonne compréhension des effets toxiques réels pour les décideurs, industriels, collectivités et grand public, sans nécessité d'un bagage scientifique, indispensable pour décrypter les conclusions d'études chimiques ou statistiques.

En effet, la notion d'anomalies sur le développement des embryons et accessible à tous et permet une bonne compréhension de l'évaluation du risque toxique par un effet visuel (malformations) des impacts sur la vie marine.

4.3.2. Représentativité environnementale

De par le choix des espèces d'invertébrés marins représentatives de l'ensemble du lagon de Nouvelle-Calédonie (bénitier, oursins, largement distribués), ainsi que par leur sensibilité (détection des effets sur quelques µg/L) et par le traitement des échantillons (élutriats) permettant d'intégrer l'ensemble des phénomènes géochimiques complexes régissant la toxicité d'un échantillon du milieu, les bioessais de toxicité offrent une représentativité environnementale optimale au regard de la contamination.

4.3.3. Compartiments d'étude et substances toxiques.

Les tests de toxicité peuvent s'appliquer à de l'eau de mer, une substance pure par mise en solution ou à effluent liquide pour en déterminer les valeurs absolues de seuils d'innocuité ou de toxicité, ainsi que pour une valeur de toxicité relative permettant la cartographie des zones d'effets.

De même ces tests sont applicables sur des sédiments marins dans le cadre de suivis opérationnels de zones d'impact ou soumises à des dragages, ou des matières solides destinées à un apport dans le lagon de Nouvelle-Calédonie.

Dans les deux cas, les phénomènes influant sur les biodisponibilités des micropolluants sont pris en compte.

On souligne ici que la démarche de validation des tests de toxicité en milieu marin tropical appliqués aux métaux dans le cadre de l'exploitation minière du Nickel soutenue par le CNRT, est directement transposable à l'étude des effets toxiques d'autre contaminants tels que les pesticides, hydrocarbures, médicaments, par ailleurs déjà validés sur l'huître de référence par la norme AFNOR XP T90-382.

4.3.4. Validité spatiale

Sous forme de représentation ponctuelle des valeurs seuils de toxicité/innocuité des sédiments, la validité spatiale est faible et ne concerne que la prise d'échantillon.

Par opposition, la représentation cartographique des toxicités relatives des sources en contaminants et l'extension géographiques des zones d'impact, offrent une très grande validité spatiale, appréciable dans la prise en compte du risque toxique.

4.3.5. Validité temporelle.

La validité temporelle est à considérée suivant le compartiment d'étude et l'aspect précoce de la détection d'effet.

Pour une eau de mer ou un effluent liquide, la validité temporelle est de quelques heures, par raison des variations dans les masses d'eux (marée, vent, pluies,...) et dans les pics de phases d'activités de production industrielle conduisant à un effluent liquide plus ou moins chargé.

Au niveau du sédiment, la validité temporelle, dépend de la prise d'échantillon : en général on travail sur les deux premiers centimètres susceptibles d'être remis en suspension. A ce niveau la représentativité dans le temps et de l'ordre d'une à deux années en fonction des taux de sédimentations des zones étudiées.

La détection des effets toxiques intervient sur des embryons et des larves permettant l'évaluation des effets aigües et sub-chroniques à des concentrations plus faibles que celles impactant les adultes. On obtient donc des données ou des seuils permettant une gestion des apports avant effet à grande échelle sur les espèces marines, au contraire des suivis par comptage d'espèces en plongée, qui détectent les effets après mortalité des adultes.

Le test dur deux jours, et les résultats sont disponibles sous une semaine, permettant une réaction rapide à un problème éventuel.

On à donc une très bonne validité temporelle, modulable et donnant un résultat d'effet toxique précoce aigüe et sub-chronique, associée à une grande représentativité spatiale et environnementale.

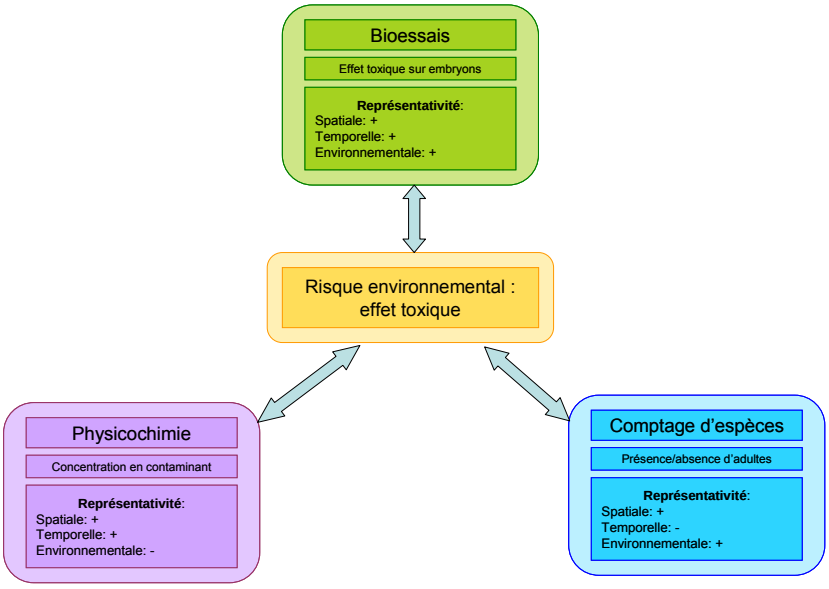


Figure n°31 : Risque toxique et comparaison des types de suivis

4.3.6. Capacités opérationnelles

Pour une période allant de fin Octobre à fin Mars, la capacité est de 2 tests par mois avec, pour chaque test, 20 échantillons liquides ou solides, pour des calculs de seuils de concentrations ou dilutions toxiques/non toxiques (CE15 et CE10, DE15 et DE10), ou 100 échantillons d'une zone d'étude pour une cartographie (PRN) des zone d'effets et de leur extension (lignes d'isotoxicité).

4.3.7. Recommandations d'utilisation des bioessais

Aux vues des avantages de représentativité et de sensibilité des bio-essais utilisant les embryons de bénitier et/ou d'oursins, nous recommandons leur intégration dans l'évaluation des risques toxiques par :

- un suivi ponctuel des apports au milieu marin (rivière, effluent, matériaux à immerger ou à draguer) avec calcul des concentrations ou dilutions assurant l'innocuité pour les organismes (CE10 et DE10), à réaliser suivant les périodes sèche/humide, pic de production/stand-by,

- un état de référence complété d'un suivi annuel des variations du potentiel toxique des sédiments d'une zone d'impact (30 station min) par une cartographie des zones d'effets relatifs (PRN) et de leurs extensions géographiques,

- la transposition directe de la démarche de cette étude vers l'évaluation des toxicités et des seuils pour les pesticides, hydrocarbures, médicaments et autres substances toxiques potentielles.

5. Conclusion

La quantité de tests sur espèces locales et les intercalibrations réalisés, permettent de valider le test de toxicité embryolarvaire sous une forme normalisable, dans le contexte spécifique du lagon de la Nouvelle-Calédonie.

Toutes les espèces locales évaluées sur la diversité de métaux, de minerais et de sédiments testés, sont corrélées aux niveaux de toxicité et sensibilités obtenues sur l'huître de référence.

Le bénitier *Tridacna maxima* pour les bivalves et les oursins *Diadema setosum* et *Echinometra mathaei* pour les échinodermes, sont les plus sensibles, représentatives et faisables de ces espèces dans le cadre de tests en routine appliqués à la surveillance du risque toxique sur le milieu marin.

Les données originales d'effets obtenues sous forme de CE10 et DE10 permettent de connaitre les concentrations ou dilutions d'un échantillon d'eau, de sédiments, de minerais ou d'une substance, ne provoquant pas d'effet pour l'environnement.

L'expression du risque toxique simplifiée sous forme de PRN, complétée par une mise relation cartographique avec lignes d'isotoxicité, permet de disposer d'un outil intégré d'évaluation et d'interprétation des potentiels toxiques relatifs des sédiments, et de leur suivi dans le temps permettant une focalisation des moyens sur les zones d'effets biologiques éventuels avérés.

L'étude ADIIP Ecotoxicologie-Bioessais du CNRT Nickel aboutit donc sur un outil environnemental de suivi du risque toxique des activités de l'industrie minière en Nouvelle-Calédonie, applicable à grande échelle, faisant un lien directe entre recherche fondamentale, application technique et méthode opérationnelle ,dans un contexte de développement scientifique et industriel international.

6. Références bibliographiques.

AFNOR XP T90-382, 2009. Norme pour la qualité de l'eau - Bio indicateur de la toxicité potentielle de milieux aqueux – Détermination de la toxicité potentielle d'échantillons aqueux sur le développement embryolarvaire de bivalves. 6 p.

ALZIEU. C. (2001). Dragages et Environnement Marin. *Editions IFREMER*. 223p.

ASTM, 2004a. E724-98 (Reapproved 2004): Standard Guide for conducting Static Acute Toxicity Tests with embryos of four species of saltwater Bivalve Molluscs. *American Society for Testing and Material*, West Conshohoken, PA, United States, 21p.

ASTM, 2004b. E1563-98 (Reapproved 2004): Standard Guide for conducting Static Acute Toxicity Tests with Echinoids embryos, *American Society for Testing and Material*, West Conshohoken, PA, United States, 22p.

IRD 2009, IRD UR 103/Goro Nickel : Développement de Méthodes d'Evaluation de la Toxcité et Analyse du Risque Chimique de l'Effluent pour l'Environnement Marin. *Breau. L, Senia. J, Pangrani. A, Garcia. K, Debanay. J.P*, 2009. Etude sur le comportement, la dispersion et les effets biologiques des Effluents Industriels dans le Lagon Sud de la Nouvelle-Calédonie. Volet 2 « Ecotoxicologie », convention de recherche n°1124. 117p.

ECB-European Chemicals Bureau, 2003. Technical Guidance Document on Risk Assessment (TGD), Part II. European Commission- Joint Research Center, Institute for Health and Consumer Protection, Ispra, Italy, 203p + appendix.

EMMENS, C.W. (1948). Principles of biological assays. *Chapman and Hall, London*.205p.

FINNEY, D. J. (1971). Probits analysis. 3rd edn. p 1-133. Camgridge University Press. Cambridge, England.

GALGANI. F, HIS. E & SENIA. J, 2004. Evaluation de la toxicité globale des sédiments de la côte occidentale du cap corse soumis à un rejet d'amiante par un bio essai : développement larvaire de l'huître creuse *Crassostrea gigas* en présence d'élutriats de sédiments. Rapport interne IFREMER, 5 pages

GALGANI. F, SENIA. J, GUILLOU. J.L, LAUGIER. T, MUNARON. D, ANDRAL. B, GUILLAUME. B, COULET. E, BOISSERY. P, BRUN. L, BERTRANDY. M.C, 2009.Assessment of the Environnemental Quality of French Continental Mediterranean Lagoons with Oyster Embryo Bioassay, Arch Environ Contam Toxicol DOI 10.1007/s00244-009-9302-2, 11 p.

HIS. E, BEIRAS. R, & SEAMAN. M. (1999). The Assessment of Marine Pollution – Bioassays with Bivalve Embryos and Larvae. *Advances in Marine Biology, volume 37, 1-178*. Academic Press , London, 178p.

IFREMER, 2003. RSL, Réseau de Suivi Lagunaire du Languedoc-Roussillon : Bilan des résultats 2002. Rapport RSL-03/2003, 523 p

INERIS, 2002. Analyse critique du dossier de demande d'autorisation du Projet Goro Nickel. *H.baroudi, J. Bureau, J.P. Pineau, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques*, INERIS-DRC-02-39575. DESP-R04a, Août 2002, 29p.

INERIS, 2003. Analyse critique de l'acceptabilité du niveau de rejet de manganèse dans le milieu marin-Rapport Final, Goro Nickel. H.Baroudi, J. Bureau, C. Collin, *Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques*-Direction des Risques Chroniques, INERIS-DRC-03-53097/DESP-R02, décembre 2003, 37p + annexes.

SENIA. J, GALGANI. F, 2003. Evaluation de la réponse toxique globale des sédiments dans les lagunes languedociennes. Volet n°16 RSL, Réseau de Suivi Lagunaire du Languedoc-Roussillon : Bilan des résultats 2002. Rapport RSL-03/2003, 523 p

LIVETT. E. A. (1988). Geochimical monitoring of atmospheric heavy metal pollution : theory and applications. *Advances in Ecological Research* 18. 65 – 177.

TARBOURIECH. L. (2001). Rapport de stage IFREMER, direction de l'Environnement et de l'aménagement Littoral, laboratoire côtier de Sète. 85p.

WOELKE C. E., 1967. Measurement of water quality with the Pacific oyster embryo bioassay. *Water Quality Criteria, ASTM STP* **416**, Am. Soc. Testing Mats, 112-120.

7. Annexes

7.1. Annexe 1 : coordonnées de prélèvements des stations sédiments marins.

Prélèvements sédiments Grand Nouméa			
16/02/2012			
Nouméa exterieur			
N° Station	**Description**	**S WGS 84**	**E WGS 84**
N1	Ref Ilot Signal pointe recif Ouest	22 18 164	166 17 384
N2	Baie de Dumbéa Nakutakoin Limite Nord Parc à Huîtres	22 11 307	166 24 349
N2'	Chenal Dumbéa envasement Nord amont Pont Nakutakoin	22 10 341	166 25 247
N3	Baie de Dumbéa exutoire Zac Panda	22 11 160	166 26 061
N4	Baie de Dumbéa Fond de Baie Pointe à la Dorade	22 11 330	166 26 227
N5	Fond de Baie de Koutio arroyo sortie STEP Koutio	22 12 911	166 27 569
N6	Rivière Salée sortie nord	22 13 716	166 27 346
N7	Ancien dépotoir Véolia milieu	22 13 459	166 27 207
N8	Remblai en cours	22 13 410	166 26 333
N9	Baie de Tindu face exutoire Eau Pluviales	22 13 889	166 25 687
N10	Baie de Tindu exutoire STEP Tindu	22 13 721	166 25 454
N11	Depôt péltolier Baie de Dumbéa	22 13 949	166 24 552
N12	Nouville exterieur Kunedu Beach	22 15 552	166 23 381
N13	Nouville exterieur CHS	22 16 038	166 23 662
N14	Nouville exterieur Prison	22 16 370	166 25 300
N15	Chenal Nord entrée port Nouméa Petite Rade	22 17 025	166 25 660
N16	Ilot Brun Marine Nationale face zone exercice incendie	22 17 393	166 25 456
N17	Baie de St Marie fond entre ilot artificiel et côte Ouest	22 16 884	166 27 619
N18	Baie de St Marie mise à l'eau des pêcheurs	22 17 266	166 27 547
N19	Baie de St Marie Ecole de Voile face resto	22 18 241	166 27 603
N20	Anse Vata Est face exutoire lagunage hyppodrome	22 18 330	166 26 821
N21	Anse Vata Ouest intererieur darse Fun Beach	22 18 264	166 26 242
N22	Baie des Citrons Sud face pompage Aquarium	22 18 058	166 26 099
N23	Baie des Citrons Nord face Fiesta	22 17 787	166 26 196
N24	Baie des Citrons face buses Marine Nationale	22 17 663	166 25 867
N° Station	**Grande Rade**	**S WGS 84**	**E WGS 84**
N25	Nouville face Senat Coutumier	22 15 962	166 24 824
N26	Nouville face Fac	22 15 656	166 24 235
N27	Nouville face pointe de la sortie Nord Ouest	22 14 956	166 23 624
N28	Milieu Grande Rade axe Pointe sortie/depôt pétrolier	22 14 682	166 23 806
N29	Baie de Koumourou dépôt pétrolier	22 14 170	166 24 426
N30	Baie de numbo côte Nord face Carénocean	22 14 499	166 24 761
N31	Baie de Numbo fond face SMSP	22 14 406	166 24 831
N32	Baie de Numbo pointe sud derrière duc d'albe Ouest cimenterie Holcim		
N33	Milieu Grande Rade axe Numbo/Fac	22 15 354	166 24 734
N34	Milieu Grande rade axe sortie SLN/senat coutumier	22 15 272	166 25 160
N35	SLN chenal de sortie angle dépôt scories	22 14 893	166 25 597
N36	SLN chenal de sortie baie de Indu	22 14 662	166 25 256
N37	SLN chenal de sortie limite navigable face dépôt Pacific Pétroleum	22 14 892	166 26 632
N38	SLN chenal de sortie face rejet urbain rue de Papeete	22 14 722	166 26 472
N39	SLN dépôt de scories Angle Sud Ouest	22 15 285	166 25 795
N40	SLN Port industriel minéralier	22 15 575	166 26 148
N41	Anse du Tyr milieu entrée SLN rejet urbains face Hôpital	28 15 709	166 26 462
N42	Anse du Tyr quai des remorqueurs	22 15 905	166 26 258
N43	Port autonome bout du quai Ouest face buses d'évacuation	22 15 823	166 25 775
N44	Port autonome Large	22 15 689	166 25 514
N45	Quai des pêcheurs face STEP	22 15 927	166 25 192
N46	Quai des pêcheurs face Pescana/Navimon	22 16 016	166 25 420
	Petite Rade		
N° Station	**Baie de la Moselle**	**S WGS 84**	**E WGS 84**
N47	Nouville Plaisance interieur port	22 16 219	166 25 648
N48	Quai Ballande face duc d'albe Musée maritime	22 16 150	166 25 963
N49	Quai Ferry Face Bingo rejet urbain	22 16 142	166 26 196
N50	Quai Ferry face CMI/STIL	22 16 480	166 26 268
N51	Mileu axe CMI/quai des Charboniers	22 16 515	166 25 912
N15	Chenal Nord entrée port Nouméa Petite Rade	22 17 025	166 25 660
N52	Quai des Charboniers	22 16 533	166 25 672
N61	Mouillage Moselle milieu	22 16 834	166 26 005
N62	Port Moselle SODEMO entrée	22 16 516	166 26 204
N63	Port Moselle SODEMO milieu	22 16 584	166 26 368
N° Station	**Baie de l'Orphelinat**	**S WGS 84**	**E WGS 84**
N53	Pointe de l'artillerie face Etat Major	22 17 094	166 25 959
N54	Milieu du mouillage Orphelinat	22 17 172	166 26 255
N55	Port du Sud interieur	22 17 131	166 26 508
N56	Ancre de Marine face rejet urbain	22 17 270	166 26 614
N57	Port Brunelet SODEMO inetrieur	22 17 387	166 26 313
N58	Marina CNC interieur	22 17 517	166 26 229
N59	Marine Nationale Orphelinat	22 17 508	166 26 006
N60	Marine Nationale Ilot Brun interieur	22 17 409	166 25 745
N° Station	**Mont Dore**	**S WGS 84**	**E WGS 84**
MD1	Plum lotissment	22 16 473	166 37 849
MD2	Vallon d'OR mise à l'eau	22 16 682	166 34 391
MD3	Déchetterie	22 15 709	16 633 407
MD4	La Coulée Ouest du pont	22 14 136	166 34 915
MD5	Boulari SODEMO port interieur	22 13 899	166 31 448

7.2. Annexe 2 : résultats tcomplets sur le bénitier *Tridacna maxima*.

Test Espèce indigène NC													Test référence
Bénitier *Tridacna maxima*													Huître *Crassostrea gigas*
Echantillon	IRD						AQUABIOTECH						IFREMER
Série d'analyse	*T.m* 1			*T.m* 2			*T.m* 3			*T.m* moy (n=3)			*C.g* ref
Métaux élémentaires dissous	CE10	CE15	CE 50	CE10	CE15	CE50	CE10	CE15	CE 50	CE10	CE15	CE 50	CE50
Cu (µg/L)	14,6	14,9	16	22,5	22,8	23,7	11	11,5	13,6	16,0	16,4	17,8	6,8
Ni (µg/l)	168	153	162,5	54,5	56,17	62,9	76	81	103,6	99,5	96,7	109,7	100<CE<1000
Co (µg/L)	253	260	287	121	134	200	137	147	194	170	180	227	100<CE<1000
CrVI (mg/L)	2,2	2,25	2,65	0,944	0,99	1,16	0,936	0,98	1,147	1,36	1,4	1,7	1<CE50<10
Zn (µg/L)	150	158	194	198	207	248	113	112,5	160	154	159,2	200,7	10<CE50<100
Hg (µg/L)	6,8	7,05	8,17	-	_	_	3,3	3,7	5,1	5,1	5,4	6,6	1<CE50<10
Mn (mg/L)	1,7	1,78	1,9	2,5	1,17	1,56	6,5	2,79	4,25	3,6	2,9	3,1	>1
Extraits de minerais typiques (Facteur de dilution)									DE50				DE50
Garniérite saprolitique									0,49				DE50>1
Chromite									0,69				DE50>1
Trémolite amiantifère									0,77				DE50>1
Latérite nickélifère									0,41				DE50>1
Latérite à manganèse									0,5				DE50>1
Extarit de sédiments marins contractuels et instrumentés AEL (Facteur de dilution)									DE50				DE50
STT Anse du Tyr									0,5				0,5<DE50<1
STB Baie de Boulari									3,2				DE50>1
STM Baie de Sainte Marie									3,3				DE50>1
Extrait de sédiments marins supplémentaires PRN % (Pourcentage de Risque Net sur extrait non dilué)									PRN % anomalies/témoin				
1 Anse du Tyr STT									79,6				77,2
2 Baie de Boulari STB									12				1,9
3 La coulée Rivière STD									92,2				98,6
4 Baie de St Marie STM									7,8				0
5 Dumbéa NC2									92,2				93,2
6 Dumbéa NC2'									36,6				29,6
7 Dumbéa NC3									29,3				20
8 Dumbéa NC4									12,4				7
Valeurs calculées par régressin non linéaire REGTOX dans la gamme testée													
Valeurs extrapolées par régressin non linéaire REGTOX hors gamme testée													

7.3. Annexe 3 : résultats complets sur l'huître de palétuvier *Saccostrea cucullata Rhizophora*

Test Espèce indigène NC										Test référence
Huître de palétuvier *Saccostrea cucullata rhizophora*										Huître *Crassostrea gigas*
Echantillon	AQUABIOTECH									IFREMER
Série d'analyse	*S. c. r* 1			*S. c. r* 2			*S. c. r* moy (n=2)			*C.g* ref
Métaux élémentaires dissous	CE10	CE15	CE50	CE10	CE15	CE 50	CE10	CE15	CE 50	CE50
Cu (µg/L)	12,1	12,6	14,7	11,1	11,8	14,1	11,6	12,2	14,4	6,8
Ni (µg/l)	123	143	252	123,6	152	330	123	148	291	100<CE<1000
Co (µg/L)	1,22	1,45	2,8	1,16	1,33	2,19	1,19	1,39	2,5	100<CE<1000
CrVI (mg/L)	2,1	3,2	14,5	1,47	1,7	3,5	1,8	2,45	9	1<CE50<10
Zn (µg/L)	111,7	121,5	167	99,5	108	147,3	106	115	157	10<CE50<100
Hg (µg/L)	12,4	13,0	15	11,6	12	13,9	12	12,5	14,5	1<CE50<10
Mn (mg/L)	4,3	6,8	39	11,5	13,1	22	7,9	10,0	30,5	>1
Extraits de minerais typiques (Facteur de dilution)						DE50				DE50
Garniérite saprolitique						1,33				DE50>1
Chromite						5				DE50>1
Trémolite amiantifère						5,23				DE50>1
Latérite nickélifère						14,7				DE50>1
Latérite à manganèse						7975				DE50>1
Extarit de sédiments marins contractuels et instrumentés AEL (Facteur de dilution)						DE50				DE50
STT Anse du Tyr						0,64				0,5<DE50<1
STB Baie de Boulari						7,72				DE50>1
STM Baie de Sainte Marie						1,18				DE50>1
Extrait de sédiments marins supplémentaires PRN % (Pourcentage de Risque Net sur extrait non dilué)						PRN % anomalies/témoin				
1 Anse du Tyr STT						95,8				77,2
2 Baie de Boulari STB						5,2				1,9
3 La coulée Rivière STD						95,8				98,6
4 Baie de St Marie STM						11,6				0
5 Dumbéa NC2						84				93,2
6 Dumbéa NC2'						25				29,6
7 Dumbéa NC3						19,4				20
8 Dumbéa NC4						8				7
Valeurs calculées par régressin non linéaire REGTOX dans la gamme testée										
Valeurs extrapolées par régressin non linéaire REGTOX hors gamme testée										

7.4. Annexe 4 : résultats complets sur le pétoncle *Bractechlamys vexillum*

Test Espèce indigène NC				Test référence
Pétoncle Bractechlamys vexillum				Huître *Crassostrea gigas*
Echantillon	IRD			IFREMER
Série d'analyse	*B.v 1*			*C.g* ref
Métaux élémentaires dissous	CE10	CE15	CE 50	CE50
Cu (µg/L)	4,3	4,7	6,9	6,8
Ni (µg/l)	11,8	12	12,5	100<CE<1000
Co (µg/L)	86	92,7	123,2	100<CE<1000
CrVI (mg/L)	1,01	1,03	1,12	1<CE50<10
Zn (µg/L)	24,2	27,3	42,7	10<CE50<100
Hg (µg/L)	-	-	-	1<CE50<10
Mn (mg/L)	0,812	0,927	1,52	>1

7.5. Annexe 5 : résultats complets sur le pétoncle *Mimachlamys gloriosa*

Test Espèce indigène NC										Test référence
Pétoncle *Mimachlamys gloriosa*										Huître *Crassostrea gigas*
Echantillon	IRD									IFREMER
Série d'analyse	*M.g* 1			*M.g 2*			*M.g* moy (n=2)			*C.g* ref
Métaux élémentaires dissous	CE10	CE15	CE50	CE10	CE15	CE 50	CE10	CE15	CE 50	CE50
Cu (µg/L)	11,9	12,4	14,4	12,2	12,6	14,7	12,1	12,5	14,55	6,8
Ni (µg/l)	12	14,1	26,1	11,6	13,6	25,3	11,8	13,85	25,7	100<CE<1000
Co (µg/L)	680	680	1140	673	762	1220	677	721	1180	100<CE<1000
CrVI (mg/L)	2,39	2,49	2,92	2,36	2,47	2,91	2,38	2,480	2,915	1<CE50<10
Zn (µg/L)	34,9	40	67,4	32,3	37,4	65,2	33,6	38,7	66,3	10<CE50<100
Hg (µg/L)	1,6	1,9	3,1	1,6	1,86	3	1,6	1,9	3,1	1<CE50<10
Mn (mg/L)	6,5	7,4	12,2	9	9,9	13,7	7,75	8,7	13,0	>1

Valeurs calculées par régressin non linéaire REGTOX dans la gamme testée

Valeurs extrapolées par régressin non linéaire REGTOX hors gamme testée

7.6. Annexe 6 : résultats complets sur l'oursin *Diadema setosum*

Test Espèce indigène NC										Test référence
Oursin *Diadema setosum*										Huître *Crassostrea gigas*
Echantillon	AQUABIOTECH									IFREMER
Série d'analyse	*D.s* 1			D.s 2			*D.s* moy (n=2)			*C.g* ref
Métaux élémentaires dissous	CE10	CE15	CE50	CE10	CE15	CE 50	CE10	CE15	CE 50	CE50
Cu (µg/L)	2,8	3,15	5,16	3,3	3,7	5,3	3,1	3,43	5,23	6,8
Ni (µg/l)	47,1	49,2	58,1	52,6	59,1	91,7	49,9	54,15	74,9	100<CE<1000
Co (µg/L)	208	242	431	255	296	523	232	269	477	100<CE<1000
CrVI (mg/L)	0,581	0,626	0,827	795	0,853	1,11	398	0,740	0,969	1<CE50<10
Zn (µg/L)	12,1	13,3	18,5	23	26	40,9	17,6	19,65	29,7	10<CE50<100
Hg (µg/L)	4,4	4,8	6,6	23,5	24,6	28,9	14,0	14,7	17,8	1<CE50<10
Mn (mg/L)	9,9	10,3	12	11,4	17,4	84	10,7	13,9	48	>1
Extraits de minerais typiques (Facteur de dilution)						DE50				DE50
Garniérite saprolitique						0,33				DE50>1
Chromite						0,42				DE50>1
Trémolite amiantifère						0,47				DE50>1
Latérite nickélifère						0,47				DE50>1
Latérite à manganèse						0,26				DE50>1
Extarit de sédiments marins contractuels et instrumentés AEL (Facteur de dilution)						DE50				DE50
STT Anse du Tyr						0,27				0,5<DE50<1
STB Baie de Boulari						76,1				DE50>1
STM Baie de Sainte Marie						76,7				DE50>1
Extrait de sédiments marins supplémentaires PRN % (Pourcentage de Risque Net sur extrait non dilué)						PRN % anomalies/témoin				
1 Anse du Tyr STT						89,5				77,2
2 Baie de Boulari STB						4,4				1,9
3 La coulée Rivière STD						89,5				98,6
4 Baie de St Marie STM						5,4				0
5 Dumbéa NC2						89,5				93,2
6 Dumbéa NC2'						46				29,6
7 Dumbéa NC3						38				20
8 Dumbéa NC4						16				7
Valeurs calculées par régressin non linéaire REGTOX dans la gamme testée										
Valeurs extrapolées par régressin non linéaire REGTOX hors gamme testée										

7.7. Annexe 7 : résultats complets sur l'oursin *Echinometra mathaei*

Test Espèce indigène NC										Test référence
Oursin *Echinometra mathaei*										Huître *Crassostrea gigas*
Echantillon	AQUABIOTECH									IFREMER
Série d'analyse	*E.m* 1			*E.m* 2			*E.m* moy (n=2)			*C.g* ref
Métaux élémentaires dissous	CE10	CE15	CE50	CE10	CE15	CE 50	CE10	CE15	CE 50	CE50
Cu (µg/L)	14,5	14,8	16	11,8	12,4	14,6	13,2	13,6	15,3	6,8
Ni (µg/l)	36,5	41	64,1	42,5	45,8	60,8	39,5	43,4	62,5	100<CE<1000
Co (µg/L)	777	831	1070	669	733	1030	723	782	1050	100<CE<1000
CrVI (mg/L)	0,587	0,705	1,4	0,579	0,651	1,01	0,583	0,678	1,205	1<CE50<10
Zn (µg/L)	21,6	24,7	41,5	21	21,4	23,3	21,3	23,1	32,4	10<CE50<100
Hg (µg/L)	11,7	12,3	14,5	8,3	9,1	12,8	10	10,7	13,7	1<CE50<10
Mn (mg/L)	7,5	9,2	19,7	9,6	16,8	138,4	8,6	13,0	79,1	>1
Extraits de minerais typiques (Facteur de dilution)						DE50				DE50
Garniérite saprolitique						0,07				DE50>1
Chromite						0,45				DE50>1
Trémolite amiantifère						0,35				DE50>1
Latérite nickélifère						0,12				DE50>1
Latérite à manganèse						0,24				DE50>1
Extarit de sédiments marins contractuels et instrumentés AEL (Facteur de dilution)						DE50				DE50
STT Anse du Tyr						0,23				0,5<DE50<1
STB Baie de Boulari						12,8				DE50>1
STM Baie de Sainte Marie						0,2				DE50>1
Extrait de sédiments marins supplémentaires PRN % (Pourcentage de Risque Net sur extrait non dilué)						PRN % anomalies/témoin				
1 Anse du Tyr STT						90,2				77,2
2 Baie de Boulari STB						11,2				1,9
3 La coulée Rivière STD						90,2				98,6
4 Baie de St Marie STM						5,6				0
5 Dumbéa NC2						90,2				93,2
6 Dumbéa NC2'						53				29,6
7 Dumbéa NC3						33				20
8 Dumbéa NC4						19				7
Valeurs calculées par régressin non linéaire REGTOX dans la gamme testée										
Valeurs extrapolées par régressin non linéaire REGTOX hors gamme testée										

CNRT "Nickel et son environnement"

Tome Nickel et Environnement