



SUIVI STATION ST16 : EVOLUTION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS AU DROIT DU PORT DE COMMERCE (BAIE DU PRONY) - 2014 -



13 février 2015

CONTRAT DE CONSULTANCE
AEL - LEA

Contrat AEL/Vale-NC n° C3052 (PO E55911/0001)

***Suivi station St16 : Evolution géochimique des sédiments au
droit du port de commerce (Baie du Prony) - 2014 -***

Février 2014

Achard Romain

Haddad Laurent

Moreton Benjamin

Fernandez Jean Michel

Nombre de pages : 36

	N/Ref	V/Ref	
Identification	121205-VI-18	C3052 (PO E55911/0001)	
Titre complet	Suivi station St16 : Evolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony) - 2014 -		
Auteurs	Achard R, Moreton B, Le Grand H et Fernandez JM		
Résumé	<p>Le programme de travail ici présenté a été défini en accord avec les arrêtés ICPE-2008 relatifs à l'autorisation d'exploitation des installations industrielles et portuaires. Ce document rend compte du suivi annuel de la qualité de la composition géochimique des sédiments du port de Prony (point ST16) afin d'évaluer les impacts potentiels des activités industrielles sur cette qualité.</p> <p>Les paramètres physico-chimiques des sédiments montrent des évolutions le long de la carotte, notamment le pourcentage de fraction pélitique, la teneur en carbonates et la concentration en soufre.</p> <p>Les concentrations en métaux disponibles et les distributions des métaux évaluées par extractions sélectives dans les quatre premiers horizons sédimentaires, sont similaires aux précédentes campagnes de carottage réalisées en 2012 et 2013. Les teneurs de mercure dans les sédiments sont inférieures à 0,02 mg/kg de masse sèche limite de quantification).</p> <p>Pour la carotte St16, la fraction acido-soluble représente, par rapport aux concentrations totales, seulement 0,004 % du Fe ; 0,20 % du Cr ; 0,8 % du Ni, 1,15% du Zn, et 5,1 % du Co, par contre les proportions augmentent significativement pour Mn avec 42,3%.</p> <p>Les teneurs en soufre présentent une augmentation conséquente en surface et sub-surface, ces apports récents sont de plus en plus facilement remobilisables.</p>		
APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Achard R		28/10/2014
Vérificateur 1	Fernandez JM		18/11/2014
Vérificateur 2			
Approbateur(s)	Fernandez JM		24/11/2014
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR		DATE
V1.0	Rapport définitif		24/11/2014
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
Casalis C	Département environnement Vale-NC		

Ce rapport est cité comme suit :

Achard R., Fernandez JM, Moreton B, Haddad L., 2014. Suivi station St16 : Evolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony) – 2014-. Contrat AEL/Vale-NC n° C3052, 37p.

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION	7
2	OBJECTIFS	8
3	METHODOLOGIE	9
3.1	SITE D'ETUDE ET CONDITIONS DE CAROTTAGE	9
3.2	ECHANTILLONNAGE	10
3.3	PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET TECHNIQUES D'ANALYSES	10
4	RESULTATS ET INTERPRETATION	12
4.1	CARACTERISTIQUES PHYSIQUES	12
4.2	TAUX DE CARBONATES	13
4.3	GRANULOMETRIE DES PARTICULES	14
4.4	MINERALOGIE DES SEDIMENTS	15
4.5	COMPOSITION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS	15
4.5.1	Attaques totales	15
4.5.2	Extractions séquentielles (St16)	16
4.5.3	Composition en soufre	19
4.5.4	Composition en mercure	21
5	CONCLUSION	22
	REFERENCES	23
	LISTE DES FIGURES	24
	LISTE DES TABLEAUX	25
	LISTE DES ANNEXES	25

1 INTRODUCTION

Le programme de travail ici présenté a été défini en accord avec les arrêtés ICPE-2008 relatifs à l'autorisation d'exploitation des installations industrielles et portuaires.

Ce travail donne suite à l'étude de l'évolution géochimique des sédiments potentiellement impactés par l'activité portuaire et minière.

Ce document rend compte des résultats du programme de **suivi annuel 2014**.

2 OBJECTIFS

L'étude sédimentologique a été conduite au niveau de la station St16 (Figure 1), qui fait déjà l'objet de suivis physico-chimique de la colonne d'eau et des sédiments ainsi que des concentrations en métaux bio-disponibles (Contrats AEL/Vale-NC C3052).

Ces études complètent, d'une part, les travaux conduits en 2007 relatifs à la définition de l'Etat de Référence (Convention IRD/Goro-Ni n°1230) et 2009 (Convention IRD/Goro-Ni n°2285) et, d'autre part, le suivi triennal réglementaire (Contrat AEL/Vale-NC n°E20532, 2010) et annuel (Contrat AEL/Vale-NC E29928, 2012), spécifique du port de commerce.

Les objectifs du programme ici présenté étaient d'affiner le bilan en matière d'impact géochimique dans les sédiments de surface. Les précisions demandées portent sur les propriétés physico-chimiques des matrices sédimentaires, la distribution verticale du soufre, des métaux totaux et extraits séquentiellement dans ces sédiments.

3 METHODOLOGIE

RAPPEL : La méthodologie déployée dans le cadre de cette étude a été spécifiquement développée pour les niveaux de concentration à l'état de traces dans les milieux lagunaires tropicaux et les techniques ont été validées par des publications à comité de lecture. Les techniques analytiques estampillées NF ou ISO, ne sont pas directement applicables dans le contexte des milieux lagunaires de la Nouvelle-Calédonie. En outre, pour répondre spécifiquement aux objectifs annoncés, il a été nécessaire de mettre en œuvre des techniques de carottage adaptées pour individualiser les couches sédimentaires d'épaisseur centimétrique.

3.1 SITE D'ETUDE ET CONDITIONS DE CAROTTAGE

Les opérations de terrain ont été réalisées le 15 avril 2014 à bord du Slavko. Le carottage a été effectué sur la station St16, implantée au droit du Port de commerce de Vale-NC (Figure 1).

Le positionnement de la station a été relevé par GPS (Global Positioning System) et rapporté au référentiel universel WGS 84 (Tableau 1).

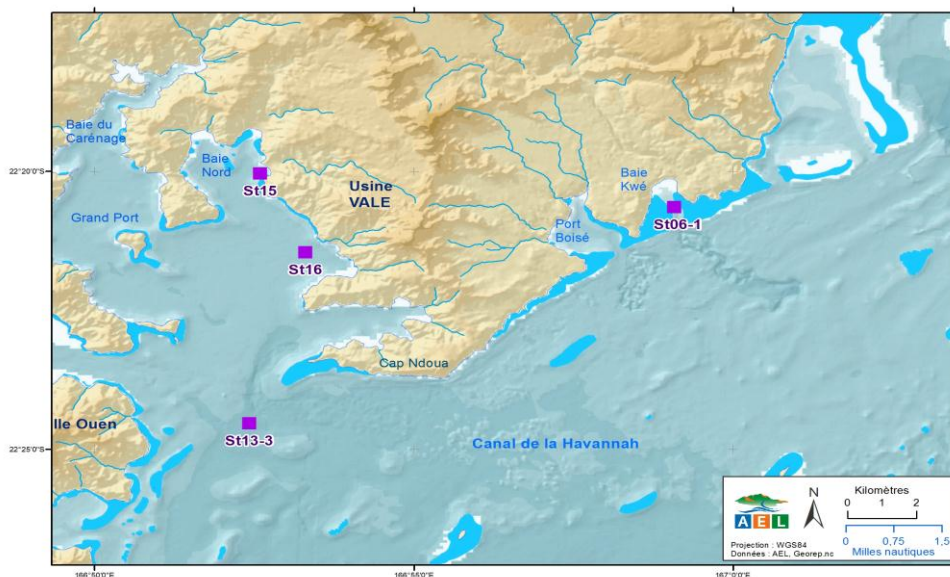


Figure 1 : Localisation du site de carottage St16 pour l'évaluation triennale de l'impact de l'exploitation minière et des conséquences géochimiques de l'activité portuaire sur les sédiments.

Tableau 1 : Localisation et principales caractéristiques des points de prélèvements St16. Dimension des carottes.

Date	Station	Longitude Est	Latitude Sud	Profondeur (m)	Longueur carotte (cm)
15/04/2014	St16	166°53.300	22°21.455.	42	23

Le travail de terrain a consisté à extraire des carottes sédimentaires avec un « *carottier-tube* » afin d'échantillonner, avec précision, les horizons centimétriques nécessaires aux études géochimiques.

3.2 ECHANTILLONNAGE

Une carotte de 33cm de profondeur a été extraite dans l'aire d'influence du complexe de l'usine de Vale-NC, et plus précisément au droit du port. Cette carotte vient compléter les informations obtenues lors de précédentes campagnes dans l'objectif de dresser un bilan par rapport à l'état initial.

Le prélèvement de la carotte a été effectué avec un carottier conçu pour les faibles profondeurs (< 50 m) afin que la mise en œuvre puisse s'effectuer à partir d'une embarcation à faible tirant d'eau. Le carottier est composé de tubes amovibles de 0,60 m ou 1,20 m de longueur pour un diamètre externe de 8 cm. Des tubes en plexiglass ont été utilisés afin de conserver l'intégrité géochimique des sédiments. Par ailleurs, ce type de carottier présente l'avantage d'assurer une très bonne conservation de l'interface « *eau-sédiments* ».

Après extraction, la carotte a été maintenue verticalement jusqu'à son découpage intégral en différents horizons d'une épaisseur égale à 1 cm. Les horizons de carotte échantillonnés ont été conditionnés dans des sachets en vinyle à usage unique (Whirl-pack), congelés puis lyophilisés.

Les opérations réalisées sur les quatre premiers horizons dans la colonne sédimentaire St16 sont les suivantes :

- Détermination de la concentration totale des métaux après attaque des sédiments par fusion alcaline et analyse par spectrométrie d'émission (ICP-OES) ;
- Détermination de la teneur en mercure selon la norme NF ENISO 17852 après minéralisation (NF EN 13346)
- Détermination de la minéralogie par diffraction des rayons X et analyse des populations de grains par granulométrie laser ;
- Analyse de la concentration en métaux associés aux différentes phases géochimiques composant les horizons. Cette étape a été conduite par extraction séquentielle (Tessier *et al.*, 1979 ; Quevauvillier *et al.*, 1997) adaptée aux milieux carbonatés, l'analyse ayant été effectuée par spectrométrie d'émission (ICP-OES).

La détermination de la fraction pélitique, l'analyse des teneurs en carbonates et en soufre (dont la concentration permet le suivi du niveau d'impact des opérations de déchargement) ont été réalisées sur les 10 premiers cm de la carotte sédimentaire.

Tous les échantillons de sédiments destinés au dosage des métaux ont été tamisés par voie humide afin de récupérer les fractions pélitiques (particules de diamètre inférieur à 40 μm) ; la fraction pélitique étant considérée de longue date, comme la fraction la plus réactive en matière d'échanges géochimiques avec les métaux (Mayer and Fink, 1979; Ackerman, 1980; Deely and Fergusson, 1994; He and Walling, 1996).

3.3 PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET TECHNIQUES D'ANALYSES



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

4 RESULTATS ET INTERPRETATION

4.1 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES

Les valeurs des paramètres physico-chimiques sont regroupées en Annexe 2.

L'observation visuelle de la carotte montre que les sédiments sont de couleur rouge-brun dans les premiers centimètres, puis la couleur passe progressivement à une dominante rouge-beige (des observations similaires ont été effectuées lors des campagnes de 2012 et 2013). Ce léger changement de couleur pourrait suggérer que les couches sédimentaires de surface sont potentiellement plus riches en particules terrigènes ou encore que le matériel a évolué lors de la diagénèse précoce. Ce mécanisme entraîne des modifications des paramètres physico-chimiques le long du profil sédimentaire induisant un changement de la spéciation des éléments (Rigaud *et al.*, 2011 ; Rigaud, 2011 ; Tessier *et al.*, 2011 ; Tessier, 2012 ; Stumm *et al.*, 1996).

Ce premier examen couplé aux analyses granulométriques (Figure 6) permet de constater que les sédiments sont de nature silto-argileuse (Shepard, 1954) ; fluides dans les premiers centimètres de la carotte (autour de 60% de teneur en eau ; Figure 2), ils se compactent progressivement vers le bas de la carotte jusqu'à rencontrer des niveaux plus pauvres en eau à partir de 10 cm de profondeur (43% de teneur en eau ; Figure 2) ; des observations similaires avaient été effectuées en 2013.

Les mesures de la densité humide mettent en évidence une tendance à l'augmentation des valeurs avec la profondeur, traduisant la compaction progressive des sédiments. Les valeurs sont comprises entre 1,33 et 1,60 g/cm³ (en 2013, les valeurs étaient comprises entre 1,22 et 1,58 g/cm³). Globalement, les densités les plus faibles se mesurent dans les premiers horizons, les plus élevées dans les derniers (Figure 2). Ces observations sont proches de celles effectuées en 2012 (Contrat AEL/Vale-NC, n°E29928) et 2013 (Contrat AEL/Vale-NC n° C3052 (PO E55911/0001)).

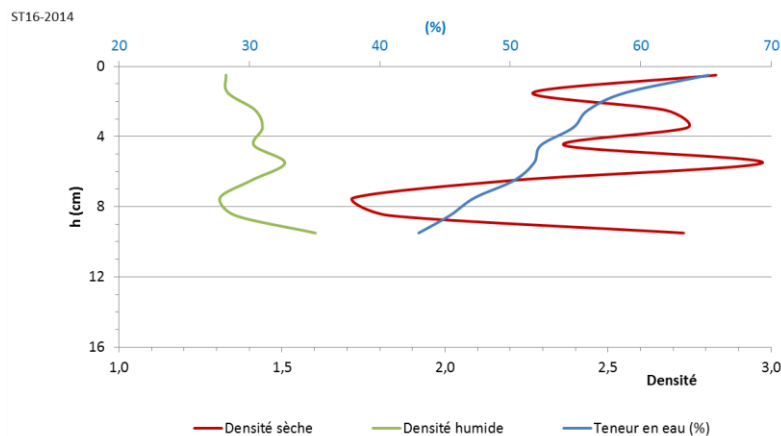


Figure 2 : Représentation graphique des densités sèche et humide ainsi que de la teneur en eau des sédiments de la carotte St 16.

La densité sèche des sédiments présente de fortes variations avec la profondeur et une tendance à la baisse semble se dessiner vers le bas de la carotte. Les densités sèches mesurées sont comprises entre 1,72 et 2,97 g/cm³ pour une valeur moyenne de 2,43±0,43 g/cm³ proche de celle de 2013 (2,23± 0,15 g/cm³).

4.2 TAUX DE CARBONATES

L'ensemble des données sur les teneurs en carbonates sont regroupées en Annexe 2.

Globalement, les sédiments de surface (0-1 cm) contiennent moins de débris carbonatés de fort diamètre (tests de micro-organismes marins) que les horizons plus anciens (9-10 cm), comme le montrent les observations au microscope optique (Figure 4) et l'évolution des teneurs en carbonates avec la profondeur (Figure 3). L'ensemble de ces analyses suggère une influence marine moins marquée dans les horizons les plus récents.

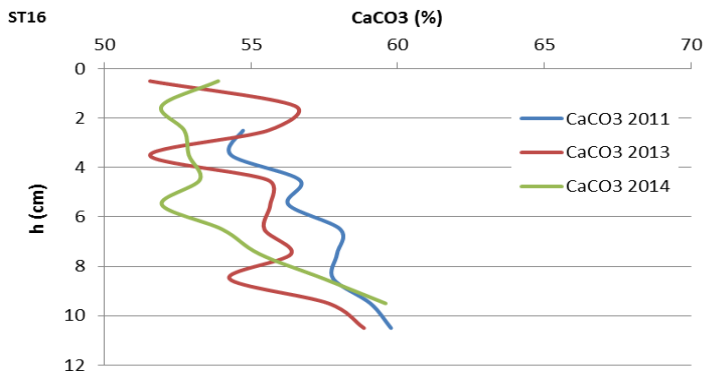


Figure 3 : Représentation graphique de l'évolution des pourcentages en carbonates dans les sédiments de la carotte St16 (Port de commerce de Valenciennes).

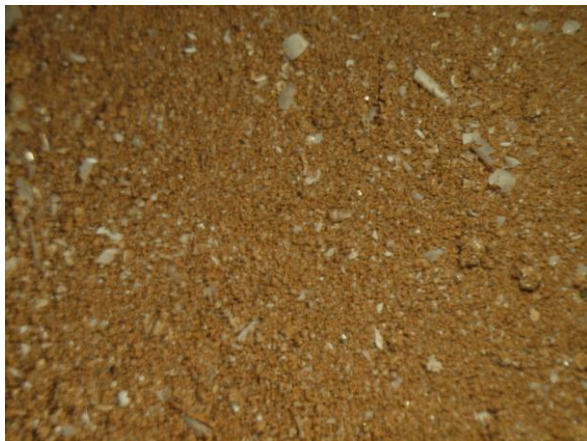


Figure 4 : Observations au microscope optique des fractions $\varnothing > 40 \mu\text{m}$ des horizons de surface (0-1 cm, photo de gauche) et du bas de la carotte St16 (9-10 cm, photo de droite) dans laquelle la proportion de débris carbonatés issus des micro-organismes marins est supérieure. Grossissement x 11,5.

4.3 GRANULOMETRIE DES PARTICULES

Les valeurs des paramètres granulométriques sont regroupées en Annexe 2.

Le pourcentage en fractions pélitiques (particules de $\varnothing < 40 \mu\text{m}$) des sédiments reste constant le long du profil vertical avec une moyenne de $91,6 \pm 2,7\%$ massique (Figure 5), ces résultats sont en accord avec la moyenne de $96,4 \pm 0,72\%$ massique calculée pour l'année 2013. Dans le détail, la distribution granulométrique est quasi similaire pour l'ensemble des quatre horizons bien que le premier horizon, le plus récent, présente des pourcentages d'argiles et de silts fins plus faibles par rapport aux autres horizons. Ces valeurs faibles s'expliqueraient par des agrégations, retrouvées dans la fraction 63-200 μm , qui ne se sont pas correctement désagrégées lors des analyses menées sur cet horizon.

Globalement, deux classes granulométriques sont majoritaires, la fraction argileuse (0,02 - 2 μm de \varnothing) qui représente entre 10,7 et 32,1% volumique et la fraction des silts fins (2-20 μm de \varnothing) qui est comprise entre 34,7 et 56,3 % volumique (Figure 6). Ce type de sédiment correspond à un sédiment de type silto-argileux selon la nomenclature de Shepard (1954).

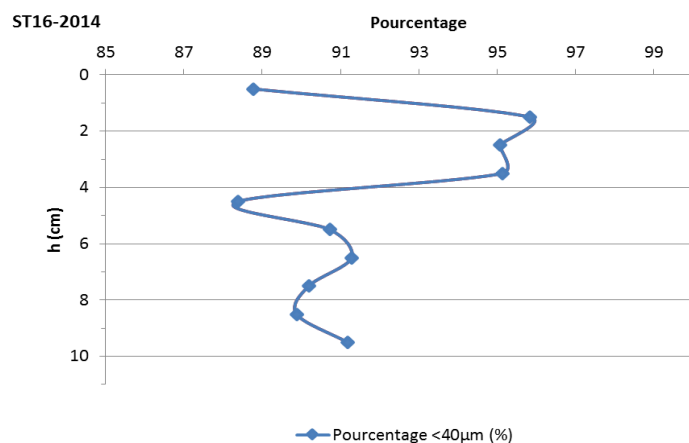


Figure 5 : Distribution de la fraction pélitique de la carotte St16.

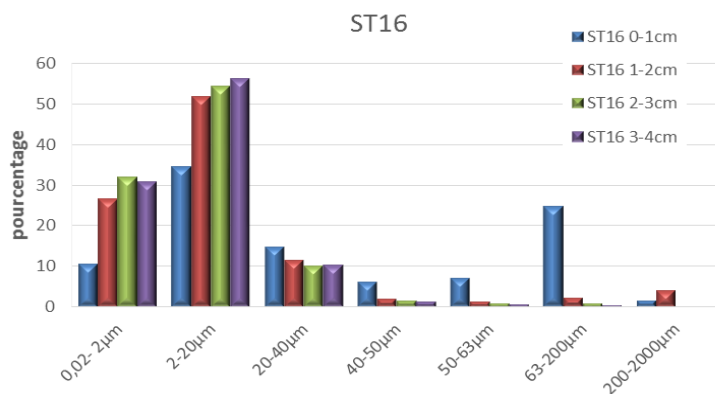


Figure 6 : Distribution granulométrique en pourcentage volumique pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm), (2-3 cm), (3-4 cm) de la carotte St16.

4.4 MINÉRALOGIE DES SÉDIMENTS

L'ensemble des diffractogrammes sont regroupés en Annexe 2.

Le Tableau 2 présente la composition minéralogique des quatre premiers horizons sédimentaires de la carotte St16. Les analyses réalisées par diffractométrie de rayons X (DRX) montrent que les sédiments contiennent des minéraux issus des apports terrigènes d'origine latéritique comme la goethite et les oxydes de fer.

A l'inverse, les minéraux comme la calcite, la calcite magnésienne et l'aragonite (constituant des coquilles d'invertébrés), qui sont majoritaires, mettent en évidence la prédominance de l'influence marine dans ces sédiments.

Les taux de carbonates mesurés (Figure 3) corroborent les observations minéralogiques et microscopiques.

Tableau 2 : Composition minéralogique des sédiments pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm), (2-3 cm), (3-4 cm) de la carotte St16.

HORIZON	MINÉRAL %					
	Mg-Calcite	Calcite	Aragonite	Goethite	Oxyde de fer (magnétite)	Kaolinite
0-1 cm	33	10	33	2	8	14
1-2 cm	29,7	15,8	34,7	7,9	2	9,9
2-3 cm	33,7	11,9	29,7	7,9	5	11,9
3-4 cm	29,7	17,8	27,7	6,9	5	12,9

4.5 COMPOSITION GÉOCHIMIQUE DES SÉDIMENTS

Les valeurs des paramètres géochimiques sont regroupées en Annexe 3.

4.5.1 Attaques totales

Les concentrations des différents éléments analysés sont relativement constantes dans les quatre premiers horizons, les Relative Deviation Standard (RSD) étant comprises entre 0,6 et 4,4%. Les concentrations totales de Ca, Cr, Co, Fe et Ni obtenues en 2014 pour les quatre premiers horizons sont proches de celles observées en 2013 bien que légèrement inférieures notamment pour Ca et Fe (Annexe 3). Ces variations s'expliqueraient par une légère variabilité spatiale induite par l'échantillonnage.

Toutefois, les ratios Ca/Fe obtenus pour cette carotte sont comparables à ceux de la carotte de 2013 (annexe 3), ils sont compris entre 2,38-2,44 et 2,59-2,76, respectivement pour la carotte 2013 et 2014. Ces ratios soulignent la dominance de l'influence marine et ils corroborent les analyses minéralogiques menées en DRX.

La matrice de proximité (coefficient de corrélation de Pearson) montre que Fe et Co possèdent des distributions géochimiques très proches ($R > 0,990$) ; des corrélations entre Co et Fe avait déjà pu être observées en 2012 et 2013 (Contrat AEL/Vale-NC n°E29928).

Des corrélations apparaissent aussi entre Co et Ni ($R = 0,872$), de même, pour Fe et Ni ($R = 0,919$). Ces corrélations traduisent l'influence très marquée des apports terrigènes : Fe, Ni et Co seraient potentiellement portés par les mêmes phases géochimiques dans les sédiments de la carotte St16. A l'opposé, les concentrations du calcium montrent des anti-corrélations pour Co et Fe ($R = -0,941$ et $R = -0,833$, respectivement ; Tableau 4).

Des ratios entre métaux (Co/Fe ; Ni/Fe et Mn/Fe, Annexe 3) ont été établis pour l'horizon de surface afin d'estimer l'évolution de la nature des apports en ST16 dans le temps. Les ratios sont relativement constants dans le temps (annexe 3), les apports métalliques seraient donc de même nature.

Tableau 3 : Statistiques descriptives des concentrations totales en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni dans les sédiments de la carotte St16.

Variable	Observations	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type	RSD %
Ca mg/kg	4	200 199	213 313	205 293	5 894	2,9
Co mg/kg	4	96	100	98	1,6	1,6
Cr mg/kg	4	3135	3384	3288	108	3,3
Fe mg/kg	4	77 348	78 558	77 996	501	0,6
Mn mg/kg	4	815	905	855	38	4,4
Ni mg/kg	4	1347	1394	1376	22	1,6

Tableau 4 : Matrice de similarité/dissimilarité (corrélation de Pearson) pour les concentrations en métaux et calcium dans les sédiments de la carotte St16.

	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Ca
Co	1					
Cr	-0,420	1				
Fe	0,990	-0,499	1			
Mn	0,407	-0,174	0,302	1		
Ni	0,872	-0,798	0,919	0,251	1	
Ca	-0,941	0,232	-0,883	-0,645	-0,701	1

4.5.2 Extractions séquentielles (St16)

Rappel : Compte tenu de la précision demandée en termes d'impact des activités portuaires dans le milieu marin, l'analyse de la concentration totale des métaux contenus dans les sédiments ne fournit qu'une information globale qui ne permet ni d'évaluer les niveaux de disponibilité de ces éléments chimiques, ni d'estimer les variations dues aux apports industriels de faibles intensités. Afin de suivre et/ou de différencier les impacts des sources terrestres et/ou anthropiques, l'analyse des différentes phases géochimiques qui composent le sédiment est amplement préférable. Les deux premières phases géochimiques (matière organique et carbonates) et leurs métaux associés fournissent surtout une évaluation de la fraction la plus facilement disponible pour les organismes vivants. Les deux dernières phases (oxydes et résidu) représentent des fractions dans lesquelles les métaux sont de moins en moins disponibles et peuvent être assimilées à des signatures géochimiques des apports terrigènes.

L'ensemble des extractions sélectives séquentielles ont été réalisées sur les quatre premiers horizons de la carotte sédimentaire St16 (quatre premiers centimètres).

Pour toutes les phases géochimiques extraites, les concentrations de chaque élément sont restées globalement du même ordre de grandeur que celles obtenues antérieurement, à l'exception de la concentration en Fe dans la phase organique (Tableau 5 et Tableau 6).

La distribution dans les sédiments est similaire pour les différentes campagnes, ce qui dénote d'une bonne reproductibilité compte tenu des variables introduites notamment par les opérations d'échantillonnage c'est-à-dire d'extraction de la carotte sur le terrain et de découpe des horizons sédimentaires (

Figure 7 et Figure 8).

Généralement pour les quatre horizons (

Figure 7 et Figure 8, Tableau 5 et Tableau 6), les métaux sont majoritairement contenus dans la phase résiduelle (phase la moins soluble qui est associée aux silicates et alumino-silicates) en particulier Co, Cr, Cu, Fe, Ni et Zn. Par contre, le Mn est davantage distribué entre les différentes phases et malgré les variations, il est majoritairement associé à la fraction acido-soluble (phase carbonatée). Le Cu serait principalement associé à la fraction résiduelle, la variabilité observée entre les différentes campagnes pour cet élément (notamment en 2012) serait générée par les faibles concentrations analysées pour cet élément.

La fraction de métal la plus labile ou disponible est déterminée par l'extraction à l'acide acétique/acétate de sodium. Cette fraction « acido-soluble » ne représente, par rapport aux concentrations totales, que 0,004 % du Fe ; 0,20 % du Cr ; 0,8 % du Ni, 1,15 % du Zn, et 5,1 % du Co, par contre les proportions augmentent significativement pour Mn : 42,3 %.

Remarque : Le cas du Mn est particulièrement intéressant car ce métal entre en jeu dans les réactions d'oxydo-réductions qui se déroulent le long de la colonne sédimentaire. En milieu oxydant, il peut se retrouver sous formes d'oxy-hydroxydes ou encore sous formes carbonatées et précipiter entraînant potentiellement (par adsorption, co-précipitation...) des métaux, par contre les métaux pourront être libérés dans le milieu lors de la dissolution de tels minéraux en conditions plus réductrices.

Tableau 5 : Valeurs des concentrations moyennes et écart-types pour Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn dans les phases organiques et carbonatées des sédiments de la carotte St16.

		METAUX DANS LA PHASE ORGANIQUE (mg/kg)								METAUX DANS LA PHASE CARBONATEE (mg/kg)							
		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
2014	Moyenne	1,13	42,6	0,40	0,53	6,2	0,78	<LQ	8 006	5,0	6,8	0,4	3,2	362	11,1	1,0	181 658
	Ecart-type	0,61	5,1	0,00	0,05	3,5	0,10	<LQ	480	0,5	0,2	0,1	0,3	35	0,5	0,1	5 838
2013	Moyenne	0,60	35,5	0,60	16,4	17,4	1,2	<LQ	12 991	6,2	7,7	0,6	19,0	363	11,4	1,1	180 957
	Ecart-type	0,10	2,8	0,03	11,9	4,7	0,2	<LQ	845	0,6	0,5	0,2	3,3	27	0,6	0,2	4 421
2011	Moyenne	0,44	36,6	0,50	3,0	20,8	1,2	<LQ	14 290	6,2	6,5	1,6	18,0	328	11,8	2,6	201 970
	Ecart-type	0,17	9,6	0,10	1,4	4,6	0,4	-	1 299	0,2	0,6	0,9	12,0	27	0,5	0,6	7 467
2010	Moyenne	0,65	36,9	0,30	6,3	11,4	0,6	<LQ	10 960	6,2	12,6	1,4	148	341	9,5	1,7	187 143
	Ecart-type	0,37	7,9	0,04	1,6	5,5	0,1	-	805	0,5	0,3	0,2	13	37	0,5	0,4	9 497

Tableau 6 : Valeurs des concentrations moyennes et écart-types pour Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn dans les phases réductibles et résiduelles des sédiments de la carotte St16.

		METAUX DANS LA PHASE REDUCTIBLE (mg/kg)								METAUX DANS LA PHASE RESIDUELLE (mg/kg)							
		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
2014	Moyenne	12,0	11,7	0,4	423	101	14,0	1,6	15 212	80,3	3 227	9,5	77 570	386	1 350	80,1	417
	Ecart-type	1,6	2,2	0,1	116	9	2,7	0,3	2 783	2,6	108	0,3	556	5	22	6,1	90
2013	Moyenne	19,5	21,7	<LQ	1138	118	23,0	2,8	2746	66,4	3 168	7,9	74 814	363	989	79,4	444
	Ecart-type	2,7	3,9	-	317	17	4,3	0,6	120	5,2	132	0,2	2 982	15	38	13,2	63
2011	Moyenne	11,4	11,6	<LQ	273	77	14,3	3,6	5 633	69,0	2 762	-	81 830	346	1 026	37	242
	Ecart-type	0,8	1,2	-	48	5	1,0	0,5	528	1,0	9	-	57	33	1	6	50
2010	Moyenne	7,2	7,4	0,7	205	70	8,0	1,1	8 746	47,8	1 955	7,0	32 688	232	734	42,6	284
	Ecart-type	1,4	1,3	0,1	69	11	1,1	0,2	1 206	7,5	240	1,1	2 023	37	119	5,3	43

<LQ: concentration inférieure à la limite de quantification

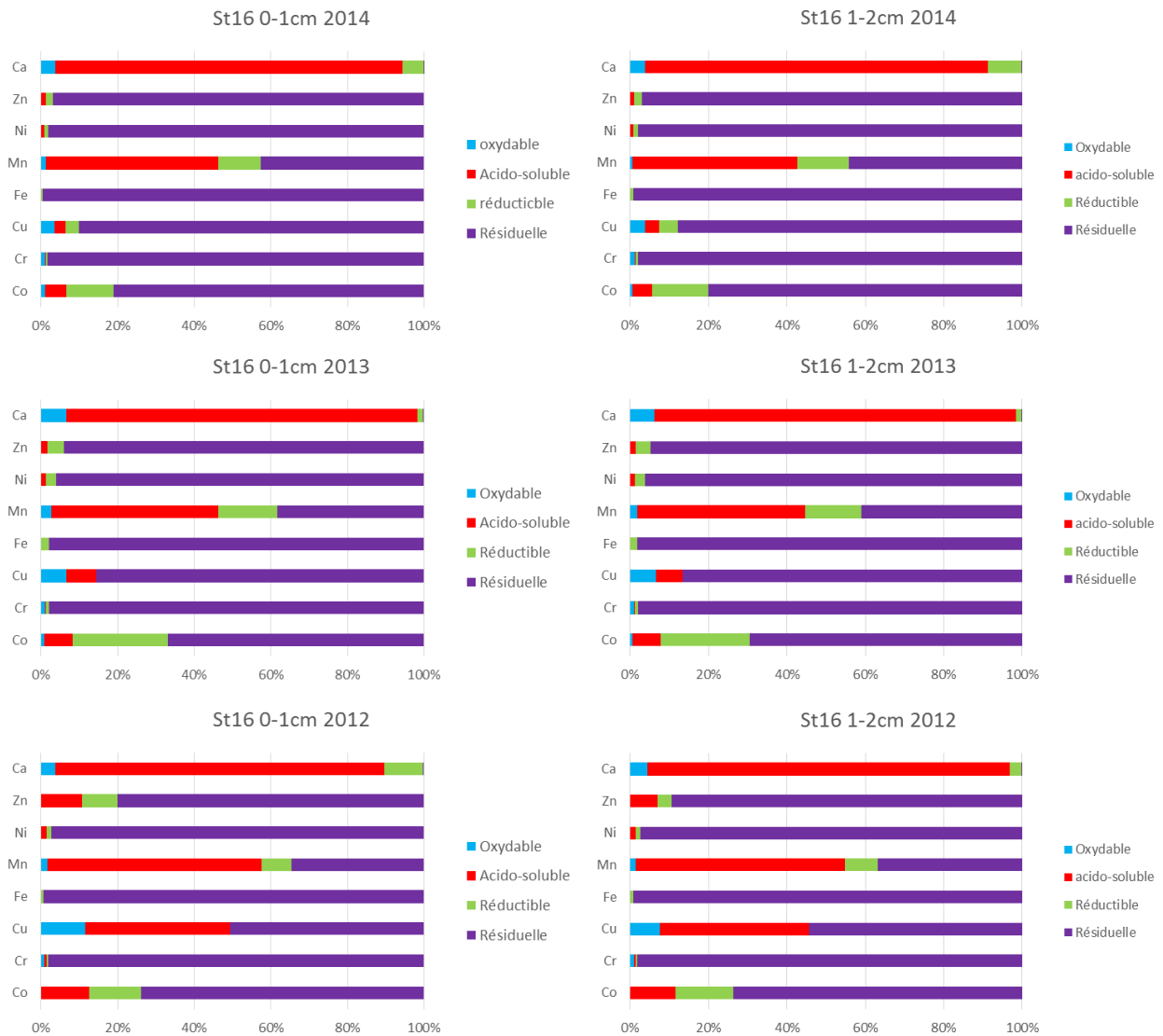


Figure 7 : Distribution des métaux entre les différentes phases du sédiment aux horizons 0-1 cm et 1-2 cm pour les campagnes de 2012, 2013 et 2014.

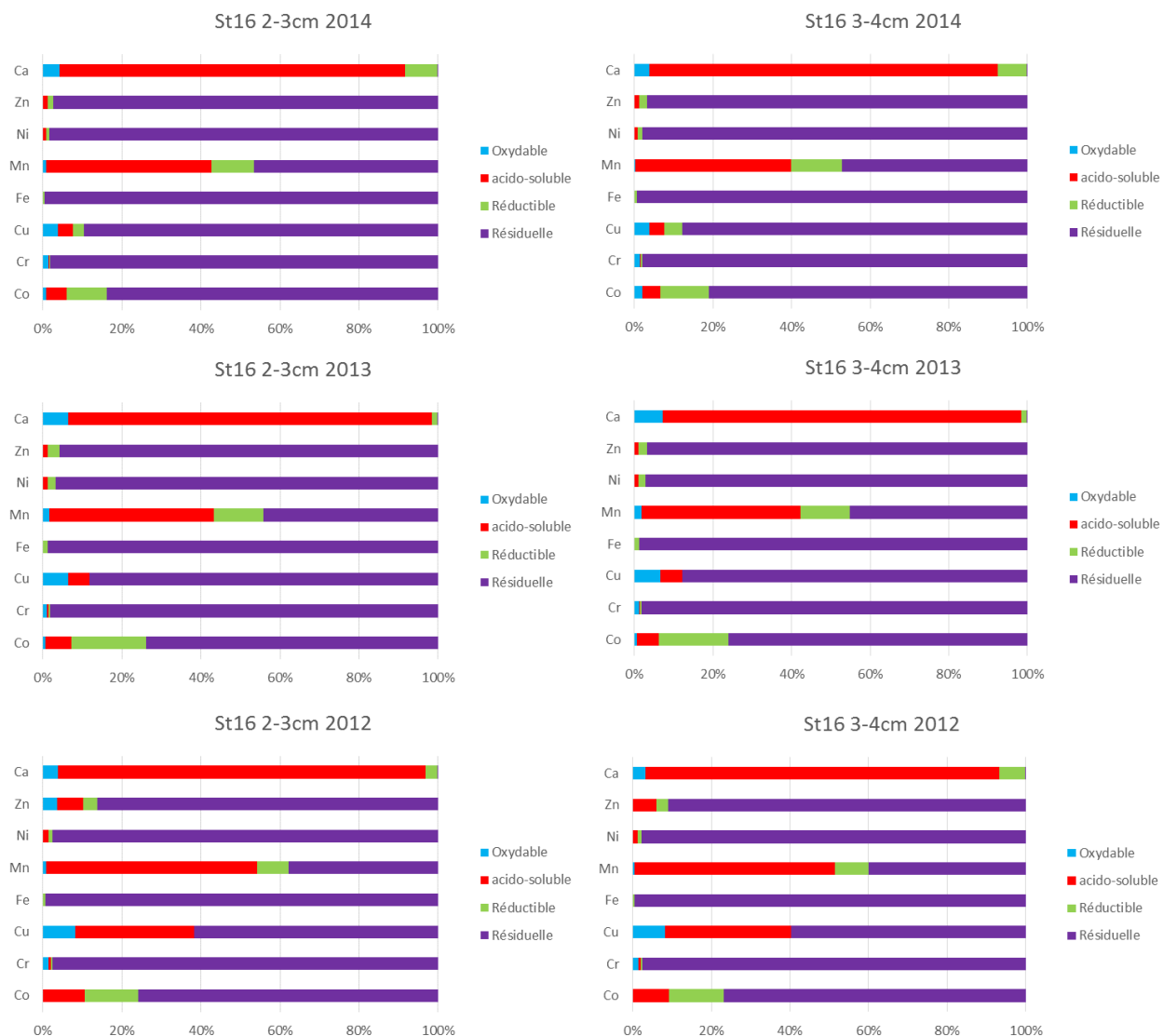


Figure 8 : Distribution des métaux entre les différentes phases du sédiment à l'horizon 3-4 cm pour les campagnes de 2012, 2013 et 2014.

4.5.3 Composition en soufre

D'une façon générale, les concentrations en soufre lixiviable et échangeable présentent une tendance à l'augmentation du fond vers la surface de la carotte sédimentaire (Figure 9). Pour cette campagne 2014, les teneurs en soufre lixiviable croissent de 1027 à 1688mg/kg, la fraction échangeable passant de 1250 à 1892 mg/kg.

Au vu de ces résultats, la disponibilité en soufre par solubilisation directe est moins élevée que la proportion extraite par attaque chimique ménagée. Toutefois, en 2013, les ratios [soufre échangeable] / [soufre lixiviable] tendaient à

diminuer dans les horizons récents (notamment à l'horizon 3-4 cm, Tableau 7), suggérant des apports de nature différente au cours du temps. Cette tendance n'est pas apparente pour le carottage de 2014.

Afin de déterminer si l'augmentation en soufre lixiviable et échangeable a pour origine un changement de la nature ou d'intensité dans les apports, il serait intéressant d'effectuer la mesure de soufre totale le long du profil sédimentaire et si possible d'effectuer la caractérisation exhaustive des eaux interstitielles (pH, Eh, EC, composition chimique). Ce travail permettrait d'approcher la spéciation de l'élément et ainsi comprendre les mécanismes responsables de sa mobilité ou de son piégeage.

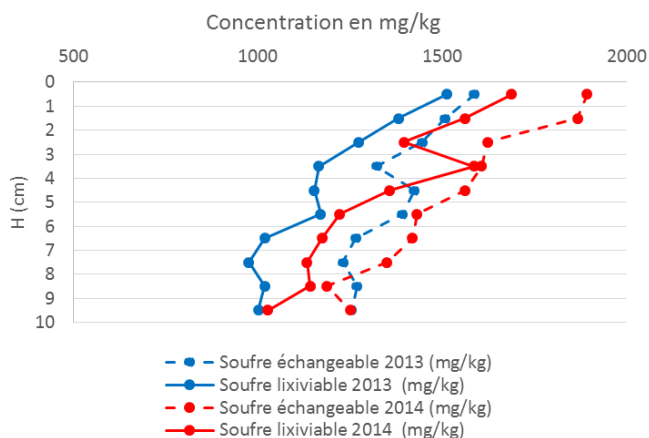


Figure 9 : Evolution des concentrations en soufre lixiviable et en soufre échangeable dans la fraction brute des sédiments de la carotte St16 en 2014 et comparaison des concentrations en soufre lixiviable et échangeable entre 2013 et 2014.

Tableau 7 : Ratio de la concentration de soufre échangeable sur la concentration de soufre lixiviable

Horizon (cm)	Ratio 2013	Ratio 2014
0-1	1,05	1,12
1-2	1,09	1,20
2-3	1,13	1,16
3-4	1,13	1,01
4-5	1,24	1,15
5-6	1,19	1,17
6-7	1,24	1,21
7-8	1,26	1,19
8-9	1,25	1,04
9-10	1,25	1,22

Par rapport aux résultats des carottages précédents (Contrat AEL/Vale-NC n° E20532, 2011 ; Contrat AEL/Vale-NC n°E29928, 2012), les valeurs de soufre échangeable et lixiviable demeurent du même ordre entre les différentes carottes, bien que des valeurs légèrement plus faibles ait été mesurées pour 2013 (Figure 10). Cette différence peut s'expliquer par la variabilité spatiale (positionnement) du prélèvement par carottage.

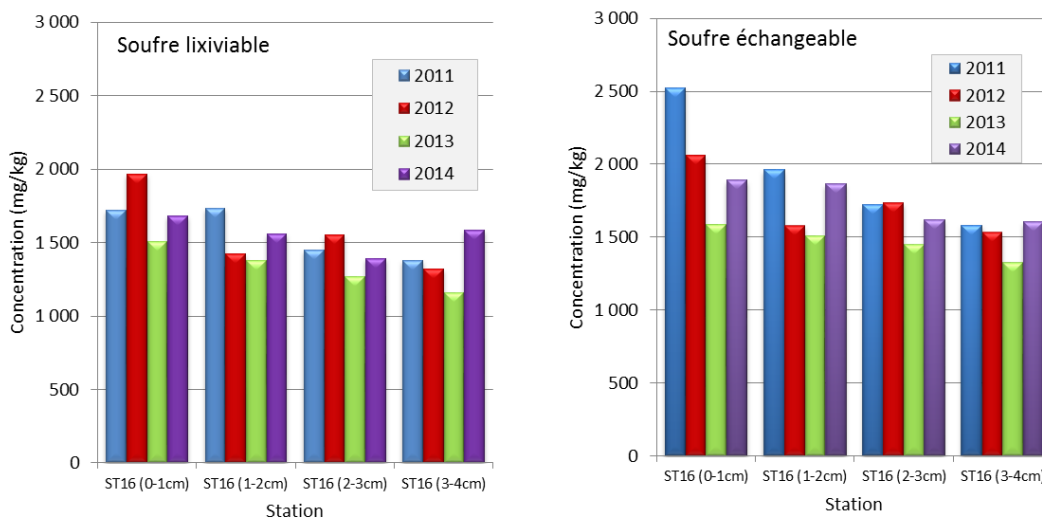


Figure 10 : Concentration en soufre lixiviable et échangeable (en mg/kg) dans les quatre premiers horizons dans les carottes St16 réalisées en 2011, 2012, 2013 et 2014.

4.5.4 Composition en mercure

Les analyses de mercure réalisées sur les quatre premiers horizons sédimentaires de la carotte ST16 ont montré des valeurs inférieures à la LQ, soit 0,02 mg/kg de sédiment sec (Tableau 8).

Tableau 8 : Composition en mercure en mg/kg de sédiment sec

Horizon (cm)	Hg en mg/kg
0-1	<LQ
1-2	<LQ
2-3	<LQ
3-4	<LQ

5 CONCLUSION

La caractérisation physico-chimique de la carotte sédimentaire St16 a montré que la fraction péltique (particule $\phi < 40\mu\text{m}$) était majoritaire dans les sédiments (88,4 à 95,8%). D'après la nomenclature de Shepard, ces sédiments sont de type silto-argileux.

Les horizons sédimentaires les plus récents présentent un léger appauvrissement en carbonates (54% pour l'horizon 0-1 cm) par rapport aux horizons profonds (59,6% pour l'horizon 9-10cm), cette observation corrobore les analyses des campagnes de carottages antérieurs.

Pour cette campagne 2014, les concentrations totales des métaux dans les quatre horizons restent constantes (exemple Ni) et elles présentent des valeurs proches de celles observées en 2013 (Annexe 3). De même pour le ratio Ca/Fe (annexe 3 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), les valeurs observées en 2013 et 2014 sont proches, avec des ratios Ca/Fe > 2,2 qui soulignent la dominance de l'influence marine. Les ratios de 2014 présentent des valeurs légèrement plus fortes par rapport à ceux de 2013, cette différence serait induite par la variabilité spatiale des sédiments in situ annexe 3).

Les extractions sélectives séquentielles réalisées sur les quatre premiers horizons de la carotte sédimentaire St16 montrent que les métaux présentent une distribution identique sur les différentes phases porteuses d'année en année (Contrat AEL/Vale-NC n° C3052-2013 Contrat AEL/Vale-NC n°E29928-2012 ; Contrat AEL/Vale-NC, n° E20532-2010). Seule la distribution de Fe a légèrement diminué dans la phase organique en 2014. Les extractions sélectives mettent en évidence que les métaux sont majoritairement contenus dans la phase résiduelle en particulier Co, Cr, Cu, Fe, Ni et Zn peu soluble. Par contre, le Mn est davantage distribué entre les différentes phases bien que majoritairement associé aux fractions carbonatée et résiduelle. La fraction acido-soluble représente seulement 0,004 % du Fe ; 0,20 % du Cr ; 0,8 % du Ni, 1,15% du Zn, et 5,1 % du Co, par contre les proportions augmentent significativement pour Mn avec 42,3%.

Les concentrations en soufre lixiviable et échangeable augmentent significativement dans les horizons les plus récents (0-3 cm), des observations similaires avaient été effectuées pour la campagne 2013.

REFERENCES

- Achard R., 2103. Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage; Rôle spécifique de la matière organique (Thèse USTV-INERIS).
- Ackermann F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of Estuarine and coastal sediments. *Environment technology letters*, vol. 1, pp 518-527.
- Deely J.M. & Fergusson J.E., 1994. Heavy metal and organic matter concentrations and distribution in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. *Sci. Total Environ.*, 153, 97-111.
- Dolbecq M, Le Grand H, Breau L et Fernandez JM, 2011. Suivi des taux d'accumulation dans la Rade du Nord, la Baie du Prony et l'Île Ouen (Nouvelle Calédonie). Contrat AE/Vale-NC n°E20532, 55p.
- Fernandez JM, Chevillon Ch, Dolbecq M, Legendre R, Belhandouz A, Lamoureux JP, 2007. Etat de référence : distribution superficielle des sédiments, flux sédimentaires et taux d'accumulation dans la Baie du Prony et dans la baie Kwé. Convention IRD/Goro-Ni n°1230, 55p.
- Mayer L.M. & Fink L.K., 1979. Granulometry dependence of Cr accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and coastal marine science*, II, pp. 491-503.
- Quevauviller, P., Rauret G., Jirapez-Sanchez, F., Rubiob, R., Ure, A., Muntaud, H.: Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment* 205, 223-234 (1997).
- Rigaud S., Dynamique et biodisponibilité des ETM dans les sédiments de l'étang de Berre. Thesis -Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III (2011)
- Robbins JA et Edgington DN, 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39, pp285-304.
- Shepard, F.P., 1954, Nomenclature based on sand-silt-clay ratios: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 24, p. 151-158
- Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters.* (1996)
- 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.
- Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S.: Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon Bay (France) *Mar.Pollut.Bull.*2011.07.022 (2011). 69. Rigaud, S., Radakovitch, O., Nerini, D., Picon, P., Garnier, J.M.: Reconstructing historical trends of Berre lagoon contamination from surface sediment datasets: Influences of industrial regulations and anthropogenic silt inputs. *Journal of Environmental Management* 92 (9), 2201-2210 (2011)
- Tessier, E.: Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Thèse USTV- Marine Nationale, 2012.
- Valette-Silver N.J., 1993. The use of sediments cores to reconstruct Historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments, *Estuaries*, Vol. 16, n°38, pp 577-588.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : LOCALISATION DU SITE DE CAROTTAGE St16 POUR L'ÉVALUATION TRIENNALE DE L'IMPACT DE L'EXPLOITATION MINIÈRE ET DES CONSÉQUENCES GEOCHIMIQUES DE L'ACTIVITÉ PORTUAIRE SUR LES SEDIMENTS.	9
FIGURE 2 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES DENSITÉS SÈCHE ET HUMIDE AINSI QUE DE LA TENEUR EN EAU DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.	12
FIGURE 3 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE L'ÉVOLUTION DES POURCENTAGES EN CARBONATES DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16 (PORT DE COMMERCE DE VALE-NC).	13
FIGURE 4 : OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE DES FRACTIONS $\varnothing > 40 \mu\text{m}$ DES HORIZONS DE SURFACE (0-1 CM, PHOTO DE GAUCHE) ET DU BAS DE LA CAROTTE St16 (9-10 CM, PHOTO DE DROITE) DANS LAQUELLE LA PROPORTION DE DÉBRIS CARBONATES ISSUS DES MICRO-ORGANISMES MARINS EST SUPÉRIEURE. GROSSISSEMENT X 11,5.	13
FIGURE 5 : DISTRIBUTION DE LA FRACTION PELTIQUE DE LA CAROTTE St16.	14
FIGURE 6 : DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE EN POURCENTAGE VOLUMIQUE POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM), (2-3CM), (3-4 CM) DE LA CAROTTE St16.	14
FIGURE 7 : DISTRIBUTION DES MÉTAUX ENTRE LES DIFFÉRENTES PHASES DU SEDIMENT AUX HORIZONS 0-1 CM ET 1-2 CM POUR LES CAMPAGNES DE 2012, 2013 ET 2014.	18
FIGURE 8 : DISTRIBUTION DES MÉTAUX ENTRE LES DIFFÉRENTES PHASES DU SEDIMENT À L'HORIZON 3-4 CM POUR LES CAMPAGNES DE 2012, 2013 ET 2014.	19
FIGURE 9 : ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SOUFRE LIXIVIABLE ET EN SOUFRE ÉCHANGEABLE DANS LA FRACTION BRUTE DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16 EN 2014 ET COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN SOUFRE LIXIVIABLE ET ÉCHANGEABLE ENTRE 2013 ET 2014.	20
FIGURE 10 : CONCENTRATION EN SOUFRE LIXIVIABLE ET ÉCHANGEABLE (EN MG/KG) DANS LES QUATRE PREMIERS HORIZONS DANS LES CAROTTES St16 RÉALISÉES EN 2011, 2012, 2013 ET 2014.	21

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : LOCALISATION ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES POINTS DE PRELEVEMENTS St16. DIMENSION DES CAROTTES.	9
TABLEAU 2 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES SEDIMENTS POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM), (2-3 CM), (3-4 CM) DE LA CAROTTE St16.	15
TABLEAU 3 : STATISTIQUES DESCRIPTIVES DES CONCENTRATIONS TOTALES EN CA, CO, CR, FE, MN ET NI DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.	16
TABLEAU 4 : MATRICE DE SIMILARITE/DISSIMILARITE (CORRELATION DE PEARSON) POUR LES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.	16
TABLEAU 5 : VALEURS DES CONCENTRATIONS MOYENNES ET ECART-TYPES POUR CA, CO, CR, CU, FE, MN, NI ET ZN DANS LES PHASES ORGANIQUES ET CARBONATEES DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.	17
TABLEAU 6 : VALEURS DES CONCENTRATIONS MOYENNES ET ECART-TYPES POUR CA, CO, CR, CU, FE, MN, NI ET ZN DANS LES PHASES REDUCTIBLES ET RESIDUELLES DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.	17
TABLEAU 7 : RATIO DE LA CONCENTRATION DE SOUFRE ECHANGEABLE SUR LA CONCENTRATION DE SOUFRE LIXIVIABLE.....	20
TABLEAU 8 : COMPOSITION EN MERCURE EN MG/KG DE SEDIMENT SEC	21

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : DESCRIPTION DES METHODES DE TRAITEMENTS ET D'ANALYSES DES ECHANTILLONS.

ANNEXE 2 : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES, GRANULOMETRIQUES ET MINERALOGIQUES. CALCULS DES TENEURS EN CARBONATES

ANNEXE – 1

Description des méthodes de traitement et d'analyses des échantillons

Dosage des carbonates

Les teneurs en carbonate sont déterminées par la méthode dite du « calcimètre de Bernard ». Cette méthode consiste en une attaque du sédiment par une solution d'acide chlorhydrique qui génère la formation de CO₂. Le volume de gaz est titré et la concentration en carbonate de calcium est déterminée par relation stœchiométrique.

Granulométrie

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est conduite sur la fraction < 2000 µm. La distribution de ces populations est réalisée par granulométrie laser (Malvern), après remise en suspension des sédiments, ajout d'agent dispersant (Pyrophosphates de Na/K) et agitation aux ultrasons.

Minéralogie (DRX)

Les espèces minérales ont été déterminées par diffraction de rayons X (DRX) sur des échantillons 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.

Dosage de la concentration totale des métaux

L'analyse de la concentration totale des métaux, contenus dans les horizons des différentes carottes, a été conduite par attaque totale des sédiments par fusion alcaline (voir protocole « *dosage des métaux dans les phases géochimiques* »). Après mise en solution, les métaux Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Ca ont été dosés par ICP-OES.

Dosage des métaux dans les phases géochimiques

Les étapes d'extractions séquentielles ont été conduites avec un protocole modifié de type Tessier et al. (1979) comprenant 4 phases géochimiques.

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

- **Formes oxydables** : Cette fraction représente les métaux liés à la matière organique et aux sulfures du sédiment. Leur extraction est conduite par un oxydant fort (H₂O₂, 110 vol) en milieu acide ;
- **Formes acido-solubles** : C'est une fraction facilement solubilisable par l'utilisation d'un acide faible tamponné en solution (CH₃COOH/CH₃COONH₄) qui attaque en particulier la matrice carbonatée du sédiment. Elle contient également des éléments très faiblement liés aux autres phases géochimiques ;

- **Formes réductibles** : Elles sont associées aux oxy-hydroxydes de fer et manganèse principalement. Leur extraction s'opère avec un agent réducteur puissant (NH_2OH , HCl) en milieu faiblement acide ;
- **Formes réfractaires** : Elles représentent les éléments métalliques fortement liés au constituant la matière minérale tels que les silicates et aluminosilicates. L'analyse des métaux réfractaires a été conduite après attaque de la matrice géochimique par fusion alcaline, selon le protocole en vigueur à l'IRD. Brièvement, il s'agit de faire réagir du tétraborate de lithium et du sédiment à haute température (1100°C) puis, après refroidissement partiel, de dissoudre les billes d'amalgame formées dans une solution acide (HCl).

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

Après mise en solution, les huit éléments suivants ont été analysés par ICP-OES : Ca, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn.

Dosage du soufre lixiviable

L'extraction du soufre lixiviable s'est faite par agitation mécanique de 1g de sédiment dans 100 mL d'eau ultrapure pendant 16 heures. Les échantillons ont ensuite été centrifugés à 3000 RPM puis filtrés à $0,45\ \mu\text{m}$ avant d'être analysés à l'ICP-OES.

Dosage du soufre échangeable selon la procédure d'extraction BCR

L'attaque a été conduite sur 1 g de sédiment sec avec 40 ml d'acide acétique 0,11 M pendant 16 h à température ambiante ; l'échantillon a ensuite été centrifugé à 1500 RPM pendant 20 minutes puis filtré à $0,45\ \mu\text{m}$ avant d'être analysé par ICP-OES.

ANNEXE – 2

Caractérisation physique, granulométrique et minéralogique. Teneurs en carbonates des sédiments de la carotte St16.

PARAMETRES PHYSIQUES DES SEDIMENTS

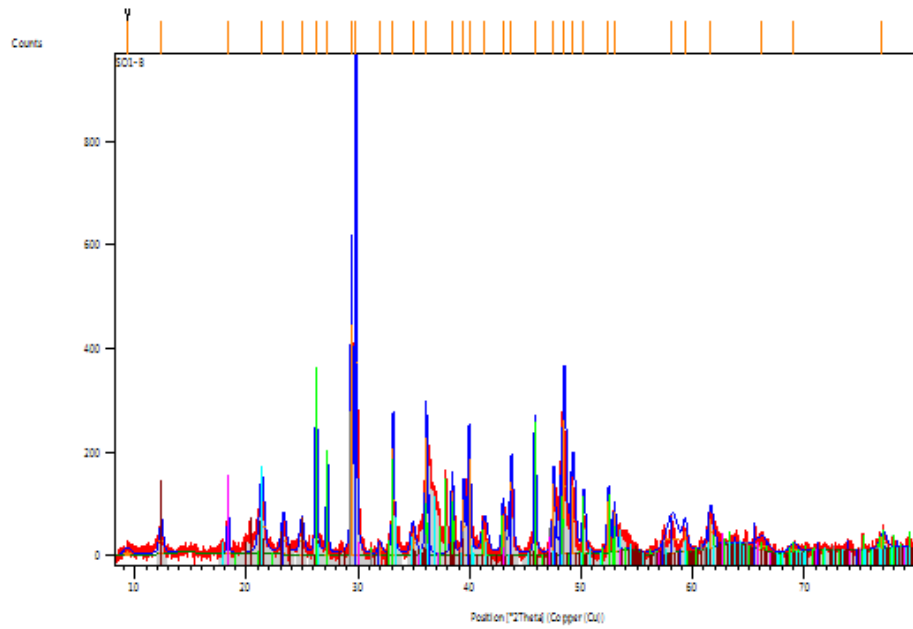
Carotte	Horizon (cm)	Densité sèche	Densité humide	Teneur eau (%)	Porosité (%)	CaCO ₃ (%)	% de fraction <40µm
St16	0-1	2,83	1,33	65,2	83,7	53,9	88,8
	1-2	2,27	1,33	58,8	75,8	52,0	95,8
	2-3	2,68	1,42	56,0	76,7	52,7	95,1
	3-4	2,74	1,44	54,8	76,3	52,9	95,1
	4-5	2,37	1,41	52,3	71,5	53,2	88,4
	5-6	2,97	1,51	51,8	75,6	52,0	90,7
	6-7	2,21	1,41	50,3	68,4	54,0	91,3
	7-8	1,72	1,31	47,3	59,8	55,3	90,2
	8-9	1,83	1,36	45,4	59,5	57,5	89,9
	9-10	2,73	1,60	43,0	66,6	59,6	91,2

COMPOSITION GRANULOMETRIQUE DES SEDIMENTS

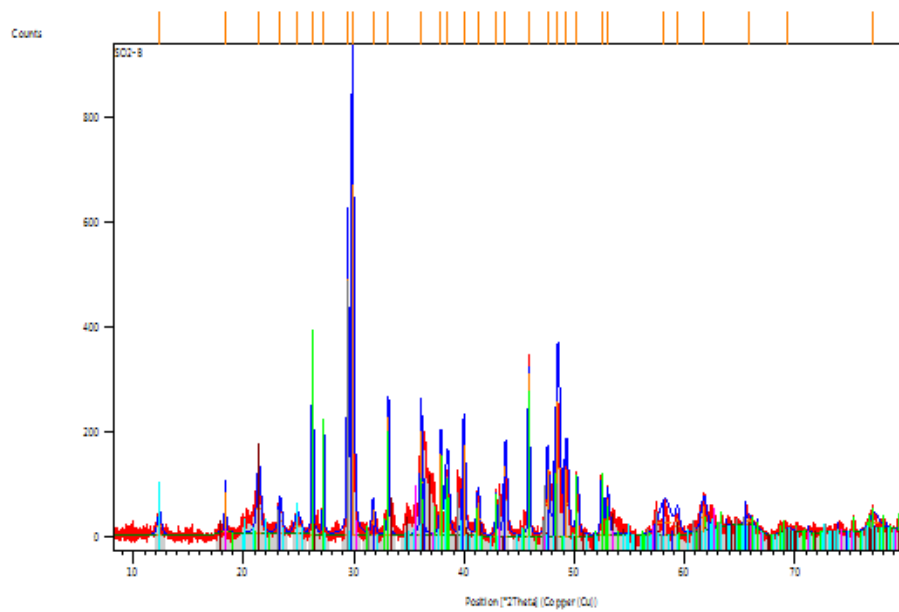
POURCENTAGE VOLUMETRIQUE ENTRE LES CLASSES GRANULOMETRIQUES									
Carotte	Horizon (cm)	0,02-2 µm	2-20 µm	20-40 µm	40-50 µm	50-63 µm	63-200 µm	> 200 µm	% fraction < 40µm
St16	0-1	10,7	34,7	14,8	6,2	7,2	24,9	0,0	73,6
	1-2	26,7	52,0	11,6	2,0	1,3	2,2	0,0	93,7
	3-4	32,1	54,4	10,1	1,5	0,9	0,9	0,0	99,1
	4-5	31,0	56,3	10,3	1,4	0,7	0,3	0,0	99,7

COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES SEDIMENTS

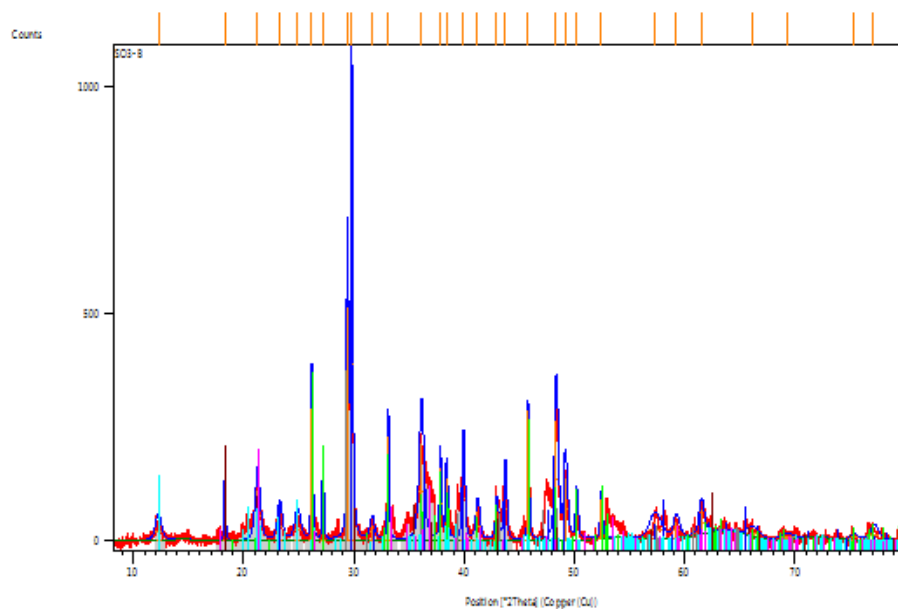
ST16 (0-1 cm)



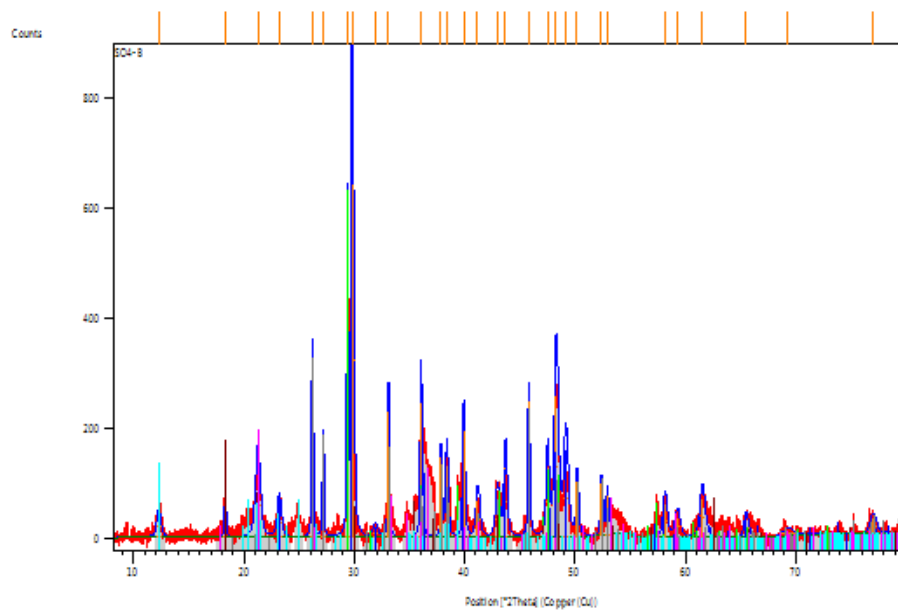
ST16 (1-2 cm)



ST16 (2-3cm)



ST16 (3-4 cm)



ANNEXE – 3

Résultats de calculs de concentration en métaux totaux, calcium. Résultats des extractions séquentielles de métaux, calcium et soufre, Ratio Ca/Fe dans les sédiments de la carotte St16.

COMPOSITION DES SEDIMENTS EN METAUX TOTAUX ET CALCIUM

STATION	DATE	HORIZON (cm)	Ca (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
St16	2013	0-1	220 145	113	3 725	92 674	1 092	1 570
		1-2	216 416	106	3 616	89 646	1 015	1 555
		2-3	221 361	105	3 627	90 667	991	1 559
		3-4	216 837	104	3 569	89 767	953	1 502
St16	2014	0-1	201 630	99	3 340	77 956	905	1 369
		1-2	206 031	99	3 135	78 123	860	1 394
		2-3	200 199	100	3 292	78 558	841	1 394
		3-4	213 313	96	3 384	77 348	815	1 347

Concentrations obtenues après attaque totale de la fraction pélitique ($\varnothing < 40 \mu\text{m}$) des sédiments.

RATIO CO/FE ; NI/FE ET MN/FE

horizon	Année	Ni/Fe	Co/Fe	Mn/Fe
0-1 cm	2014	0,0176	0,0013	0,0116
	2013	0,0169	0,0012	0,0118
	2012	0,0156	0,0011	0,0119
	2011	0,0192	0,0012	0,0130
	2011	ND	0,0010	0,0108

ND : non déterminé

RAPPORT CA/FE DANS LA CAROTTE St16

STATION	DATE	HORIZON (cm)	Ca /Fe
St16	2013	0-1	2,38
		1-2	2,41
		2-3	2,44
		3-4	2,42
St16	2014	0-1	2,59
		1-2	2,64
		2-3	2,55
		3-4	2,76

COMPOSITION DES SEDIMENTS EN SOUFRE EXTRACTIBLE

STATION	HORIZON (cm)	Soufre lixiviable 2014 (mg/kg)	Soufre échangeable 2014 (mg/kg)	Soufre lixiviable 2013 (mg/kg)	Soufre échangeable 2013 (mg/kg)
St16	0-1	1688	1892	1511	1586
	1-2	1561	1866	1380	1508
	2-3	1395	1622	1273	1444
	3-4	1585	1606	1164	1321
	4-5	1357	1562	1152	1424
	5-6	1221	1431	1169	1391
	6-7	1173	1419	1018	1264
	7-8	1133	1349	975	1230
	8-9	1141	1187	1018	1268
	9-10	1027	1250	1000	1253

Concentrations obtenues après digestion sélective du soufre sur la fraction pélitique des sédiments.

DISTRIBUTION DES METAUX ET CALCIUM SUR LES DIFFERENTES PHASES DES SEDIMENTS

MATIERE ORGANIQUE : concentrations en mg/kg										
Station	Campagne	Horizon (cm)	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2014	0-1	1,0	37,1	0,4	0,5	10,8	0,8	<0,75	7 534
		1-2	0,6	39,7	0,4	0,6	5,3	0,7	<0,75	7 666
		2-3	0,9	45,8	0,4	0,5	6,3	0,9	<0,75	8 521
		3-4	2,0	48,0	0,4	0,5	2,5	0,7	<0,75	8 304
St16	2013	0-1	0,7	31,8	0,6	19,2	24,2	1,3	<0,75	12 597
		1-2	0,56	34,9	0,6	1,5	17,0	0,9	<0,75	12 323
		2-3	0,56	37,1	0,6	14,6	14,1	1,1	<0,75	12 823
		3-4	0,56	38,3	0,6	30,3	14,2	1,4	<0,75	14 221
St16	2012	0-1	<0,3	22,0	1,0	2,0	13,7	<0,5	<0,75	7 622
		1-2	<0,3	22,2	0,6	1,2	10,1	<0,5	<0,75	7 788
		2-3	<0,3	31,4	0,9	4,6	7,3	0,7	2,3	8 605
		3-4	<0,3	34,5	0,9	<0,5	4,9	<0,5	<0,75	7 280
St16	2011	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		1-2	0,3	23,5	0,6	4,9	24,5	1,0	<LQ	15 777
		2-3	0,5	40,7	0,4	1,6	17,7	1,1	<LQ	14 841
		3-4	0,7	46,0	0,6	3,1	25,0	1,8	<LQ	13 759
St16	2010	0-1	0,3	25,4	0,3	8,1	21,1	0,6	<LD	9 968
		1-2	0,3	32,4	0,3	7,2	10,2	0,5	<LD	10 426
		2-3	0,7	39,4	0,3	4,9	9,7	0,5	<LD	11 376
		3-4	1,1	43,4	0,3	7,1	8,9	0,8	<LD	12 032

ND : analyses non réalisée par manque de matière.

<LQ : inférieur à la limite de quantification.

<LD : inférieur à la limite de détection.

Station	Campagne	Horizon (cm)	CARBONATES : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2013	0-1	5,6	6,7	0,3	2,9	408	11,2	0,9	182 582
		1-2	5,0	7,0	0,4	3,5	362	11,3	0,9	180 416
		2-3	5,2	6,7	0,4	3,3	353	11,5	1,0	174 753
		3-4	4,3	6,7	0,4	3,0	323	10,3	1,0	188 882
St16	2013	0-1	6,8	7,9	0,7	18,2	386	11,8	1,3	174 365
		1-2	6,65	8,2	0,6	23,8	385	11,9	1,1	182 923
		2-3	6,05	7,7	0,5	18,1	353	11,2	0,9	183 822
		3-4	5,45	7,1	0,5	16,0	330	10,7	1,0	182 720
St16	2012	0-1	9,4	13,7	3,3	19,1	436	15,8	6,5	171 610
		1-2	7,8	10,8	3,0	9,2	362	13,7	3,3	166 664
		2-3	9,9	14,7	3,3	11,6	466	17,9	4,0	206 423
		3-4	8,8	14,3	3,5	10,5	434	16,4	3,8	202 010
St16	2011	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		1-2	6,4	6,9	1,1	168	365	11,8	2,3	207 639
		2-3	6,2	6,4	1,1	185	325	12,4	2,1	197 813
		3-4	6,0	5,6	2,9	195	299	11,1	3,4	193 576
St16	2010	0-1	7,0	12,4	1,1	142	406	9,3	1,5	201 020
		1-2	6,1	12,7	1,3	154	337	8,8	2,2	181 260
		2-3	6,3	12,9	1,6	169	330	10,2	2,0	176 076
		3-4	5,7	12,9	1,4	138	325	9,7	1,3	190 463

ND : analyses non réalisées par manque de matière.

OXY-HYDROXYDES : concentrations en mg/kg										
Station	Campagne	Horizon (cm)	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2014	0-1	12	10,4	0,4	361	100	12,5	1,5	11 197
		1-2	14	14,5	0,5	570	112	17,0	1,9	17 554
		2-3	10	9,6	0,3	304	90	11,1	1,2	16 391
		3-4	12	12,2	0,5	455	104	15,4	1,6	15 705
St16	2013	0-1	22,3	25,9	<0,5	1 481	138,0	27,2	3,5	2 863
		1-2	21,2	24,3	<0,5	1 331	127,9	26,1	3,0	2 637
		2-3	17,5	18,8	<0,5	913	106,2	19,7	2,3	2 835
		3-4	16,9	17,9	<0,5	827	102,0	18,9	2,2	2 648
St16	2012	0-1	10,1	8,3	<0,5	467	61,9	11,8	5,6	20 002
		1-2	10,0	9,2	<0,5	467	57,2	12,0	1,7	5 458
		2-3	12,8	11,5	<0,5	529	69,0	14,7	2,3	6 926
		3-4	13,2	10,8	<0,5	432	72,0	14,9	2,0	14 851
St16	2011	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		1-2	11,0	11,6	<0,5	335	83,0	13,4	3,2	5 480
		2-3	10,5	10,0	<0,5	230	77,2	13,6	3,2	5 472
		3-4	11,8	11,9	<0,5	285	73,7	14,7	3,6	6 397
St16	2010	0-1	9,5	9,1	0,6	321	88,1	9,8	1,3	7 209
		1-2	6,7	7,1	0,7	163	69,2	7,5	1,2	10 066
		2-3	7,7	8,1	0,8	215	68,3	8,4	1,2	9 801
		3-4	6,3	6,6	0,6	169	62,4	7,5	1,0	7 974

ND : analyses non réalisée par manque de matière.

Station	Campagne	Horizon (cm)	RESIDU : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2014	0-1	80	3 286	10,0	77 592	386	1 344	72,9	317
		1-2	79	3 074	9,4	77 549	381	1 365	87,3	395
		2-3	84	3 230	9,4	78 250	392	1 370	81,8	534
		3-4	78	3 317	9,3	76 889	385	1 321	78,3	422
St16	2013	0-1	60,2	2 973	7,7	70 446	340	968	74	396
		1-2	64,8	3 214	7,8	76 181	369	997	74	413
		2-3	67,9	3 262	8,2	77 100	374	952	71	432
		3-4	72,6	3 226	8,0	75 529	368	1 039	99	537
St16	2012	0-1	55,3	2 322	4,4	65 431	270	1 004	48,2	532
		1-2	49,7	2 190	4,3	60 281	250	933	42,0	285
		2-3	71,0	2 229	6,8	82 780	331	1 316	53,6	296
		3-4	72,9	2 368	6,5	85 120	341	1 356	57,7	252
St16	2011	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		1-2	69,3	2 775	< LQ	81 874	299,1	1 027	45,4	183
		2-3	69,7	2 759	< LQ	81 884	352,6	1 026	36,2	293
		3-4	68,4	2 753	< LQ	81 782	374,6	1 026	37,1	220
		4-5	67,9	2 760	< LQ	81 778	357,3	1 025	30,5	271
St16	2010	0-1	39,5	1 731	5,7	29 745	192	593	39,2	267
		1-2	58,4	2 279	8,5	35 143	284	896	50,9	346
		2-3	47,9	1 780	7,1	33 097	226	736	41,5	239
		3-4	52,1	2 139	7,2	33 598	253	794	44,1	307

ND : analyses non réalisée par manque de matière.

Exceptionnellement pour la campagne 2011, les valeurs de concentrations dans la phase résiduelle sont issues du calcul :
« concentration en métaux totaux – somme des concentrations dans les 3 premières phases de l'extraction séquentielle ».