



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

RAPPORT ANNUEL - 2015



Rapport

Campagne de
mars 2015



03 décembre 2015

Evolution géochimique des sédiments à St16

Photo de couverture AEL : Port de commerce de Vale-NC (février 2007)

CONTRAT DE CONSULTANCE

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

Suivi station S16 : Evolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony)

Rapport 2015

Achard R., Haddad L., Laurent A., Pluchino S., Kumar-Roiné S., Fernandez J.M.

Nombre de pages : 34

	N/Ref	V/Ref	
Identification	121205-VI-18	C3052	
Titre complet	Suivi station St16 : Evolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony) - Rapport 2015		
Auteurs	Achard R., Haddad L., Laurent A., Pluchino S., Kumar-Roiné S., Fernandez J.M.		
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>La caractérisation physico-chimique des quatre premiers horizons sédimentaires de la carotte ST16 a montré une nouvelle fois que la fraction pélitique ($\phi < 41\mu\text{m}$) était quasiment exclusive. Cette fraction pélitique est de nature silto-argileuse selon la nomenclature de Shepard, elle est majoritairement composée de minéraux d'origine marine (à savoir la calcite et l'aragonite) et dans une moindre mesure de goethite (minéraux terrigène).</p> <p>Entre 2010-2015, à l'horizon de surface (0-1 cm), les concentrations totales en métaux latéritiques (Co, Cr, Fe et Ni) sont en hausse tandis que celle du Ca a diminué, suggérant une progression, toute somme relative, des apports terrigènes à la station ST16.</p> <p>La distribution des éléments sur les différentes phases porteuses est similaire d'un horizon à l'autre et elle est identique à celles observées lors des carottages effectués entre 2010-2014. Par contre, les teneurs en soufre présentent une augmentation conséquente à la surface des sédiments. Ces apports récents en soufre semblent de plus en plus facilement disponibles, ils soulignent l'impact probable du déchargement de cristaux de soufre au niveau du port.</p>		
APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Achard R.		26/09/2015
Vérificateur 1	Achard R.		29/09/2015
Vérificateur 2	Kumar-Roiné S.		26/10/2015
Approbateur(s)	Fernandez J.M.		12/11/2015
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE	
V1.1	Version initiale corrigée	03/12/2015	
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
Casalis C.	Département environnement Vale-NC		

Ce rapport est cité comme suit : Achard R., Haddad L., Laurent A., Pluchino S., Kumar-Roiné S., Fernandez J.M. Suivi station St16 : Evolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony) – Rapport annuel 2015. Contrat AEL/Vale-NC n° C3052, 34p

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	6
Objectifs	7
Méthodologie	8
Site d'étude et conditions de mouillages	8
Echantillonnage	9
Paramètres physiques, géochimiques et analyses	9
RESULTATS ET INTERPRETATION	10
Principales caractéristiques	10
Granulométrie des particules	11
Minéralogie des particules	11
Composition géochimique des sédiments	12
Attaques totales	12
Extractions séquentielles (St16)	14
Composition en soufre	18
Conclusion	19
REFERENCES	20
LISTE DES FIGURES	21
LISTE DES TABLEAUX	22
LISTE DES ANNEXES	23
Annexe 1	24
Annexe 2	26
Annexe 3	29

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 (Contrat AEL/VALE-NC C2445, 2010-2012).

Ce document rend compte des résultats du programme de **suivi annuel 2015 des sédiments de la station St16**.

OBJECTIFS

L'étude géochimique des horizons sédimentaires les plus récents a été conduite au niveau de la station St16 (Figure 1), qui fait déjà l'objet des suivis, (i) physico-chimiques de la colonne d'eau et des sédiments (Contrats AEL/Vale-NC n° C3052) ainsi que, (ii) des concentrations en métaux bio-disponibles dans les organismes filtreurs depuis 2010 (Contrat AEL/Vale-NC n°C2466).

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 des sédiments de surface (Contrat AEL/Vale-NC n° E20532, 2010) et le suivi annuel spécifique du port de commerce (Contrat AEL/Vale-NC E29928, 2012).

L'objectif du programme est d'affiner annuellement le bilan en matière d'impact géochimique dans les sédiments de l'aire portuaire. Les précisions demandées portent sur les propriétés physico-chimiques des matrices sédimentaires, la distribution verticale du soufre, des métaux totaux et les extraits fractionnés dans ces sédiments.

METHODOLOGIE

SITE D'ETUDE ET CONDITIONS DE MOUILLAGES

Les opérations de terrain ont été réalisées le 17 mars 2015 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).

Le travail de terrain a consisté à extraire une carotte sédimentaire avec un « *carottier-tube* » afin d'échantillonner finement des horizons centimétriques nécessaires aux études géochimiques.

Tableau 1 : Localisation et principales caractéristiques du point de prélèvement à la station St16.

Date	Station	Longitude Est	Latitude Sud	Profondeur (m)	Longueur carotte (cm)
17/03/2015	St16	166°53.300	22°21.455.	42	26

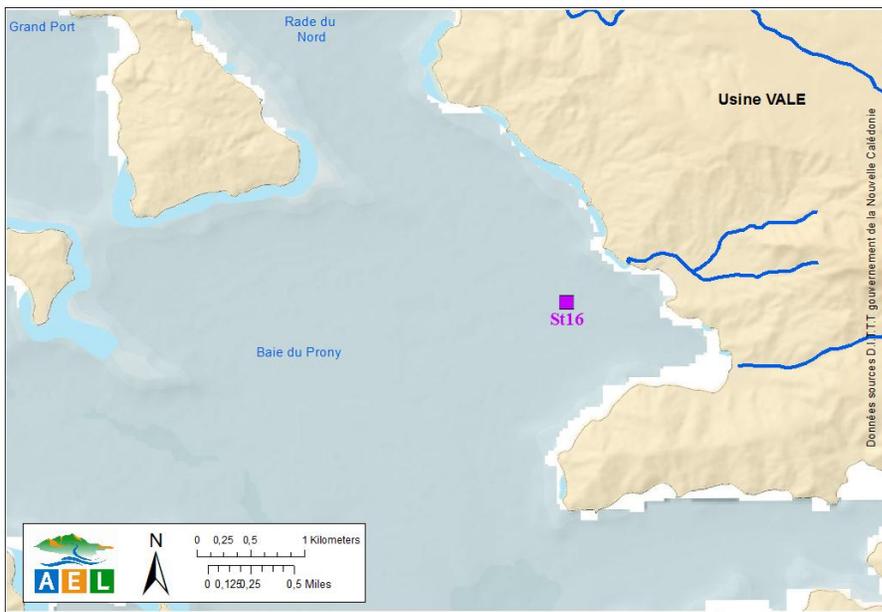


Figure 1 : Localisation des sites de carottage dont St16 pour l'évaluation annuelle de l'impact de l'exploitation minière et des conséquences géochimiques de l'activité portuaire sur les sédiments.

ECHANTILLONNAGE

Une carotte de 26 cm de profondeur a été extraite dans l'aire d'influence du port de commerce du complexe de l'usine de Vale-NC.

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 1,20 m de longueur pour un diamètre externe de 8 cm. Des tubes en plexiglass ont été utilisés afin de (i), s'assurer visuellement de la qualité physique du prélèvement et (ii), de 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 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. L'étude, ici présentée, est focalisée sur les quatre premiers horizons.

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 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).
- Analyses 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 $\text{Ø} < 41 \mu\text{m}$) ; la fraction pélitique étant considérée de longue date, comme la fraction la plus réactive en matière d'échanges géochimiques avec les métaux (e.g. Mayer et Fink, 1979; Ackerman, 1980; Deely et Fergusson, 1994).

PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES

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

RESULTATS ET INTERPRETATION

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES

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 (Figure 2), puis la couleur passe progressivement à une dominante rouge-beige (des observations similaires ont été effectuées lors des campagnes de 2013 et 2014). 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 (e.g>. Stumm *et al.*, 1996 ; Rigaud, 2011 ; Rigaud *et al.*, 2011 ; Tessier, 2012 ; Tessier *et al.*, 2011 ; Achard, 2013;).

Le tamisage des sédiments par voie humide a montré que les sédiments de surface sont majoritairement composés d'une fraction péltique (particules de $\varnothing < 41 \mu\text{m}$), comprise entre 97,4 et 99,0 % de la masse totale (Tableau 2).

En ce qui concerne la teneur en eau des sédiments, celle-ci décroît du haut vers le bas de la carotte, passant de 64,3 % pour l'horizon 0-1 cm à 57,5 % pour l'horizon 3-4 cm, ce qui traduit la compaction progressive des particules déposées (Tableau 2).

Finalement, les fractions péltiques des sédiments de la carotte sont principalement constituées de carbonates, avec des teneurs comprises entre 50,0 et 60,1 % de la masse totale (Tableau 2).



Figure 2 : Photographie du haut de la carotte sédimentaire de la station St16.

Tableau 2 : Principales caractéristiques physico-chimiques des quatre premiers horizons de la carotte St16

Carotte	Date	Horizon (cm)	Teneur eau (%)	Teneur en CaCO3 (%)	% de fraction de $\phi < 41 \mu\text{m}$
St16	2015	0-1	64,3	52,1	98,8
		1-2	61,2	60,1	98,2
		2-3	60,2	50,0	97,4
		3-4	57,5	52,2	99,0

GRANULOMETRIE DES PARTICULES

Les résultats de granulométrie laser sont regroupés en Annexe 2.

Les analyses granulométriques réalisées par granulométrie laser sur la fraction pélitique des sédiments (Figure 3) permet de constater que les sédiments sont de nature silto-argileuse (Shepard, 1954). En effet, pour l'ensemble des quatre premiers horizons, le mode dominant est composé par la classe des silts fins (compris entre 54,2 et 59,2 % du volume total) et le mode secondaire est représenté par la classe des argiles (comprises entre 25,0 et 29,3 % du volume total). Ces observations sont similaires à celles effectuées en 2013 et 2014.

L'observation de particules de diamètre supérieur à 40 μm serait due à des artefacts de mesures liés à la diffusion multiple et à l'absorption laser des particules ou encore au fait que des particules de formes allongées aient pu traverser le tamis de 41 μm de seuil de coupure. Il faut noter que ces particules représentent au maximum 6,3 % du volume total des particules, ce qui reste faible.

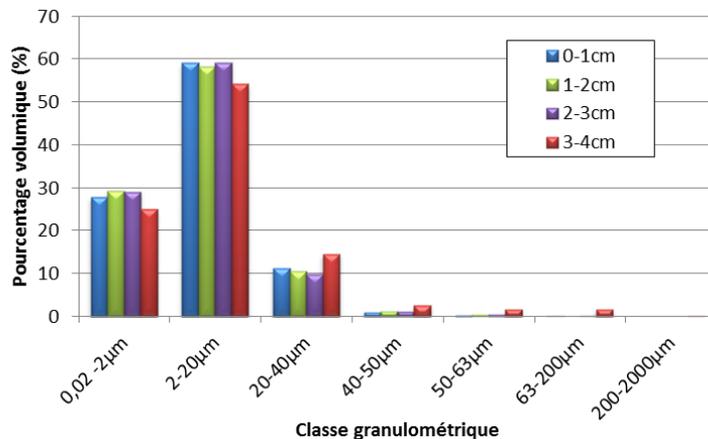


Figure 3 : Distribution granulométrique en pourcentage volumique pour les horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3cm, 3-4 cm de la carotte St16.

MINERALOGIE DES PARTICULES

L'étude minéralogique des particules des quatre premiers horizons sédimentaires a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) dont les diffractogrammes sont regroupés en Annexe 2.

Le Tableau 3 reprend la composition minéralogique des quatre premiers horizons sédimentaires de la carotte St16. Les analyses DRX montrent que les sédiments contiennent des minéraux issus des apports terrigènes d'origine

latéritique comme la goethite, à hauteur de 16,5 à 21,2 %. Par contre, les minéraux comme la calcite, et l'aragonite (constituant des coquilles d'invertébrés) sont largement majoritaires et mettent en évidence la prédominance de l'influence marine des apports sédimentaires à la station St16. Ces résultats corroborent les résultats de calcimétrie qui ont enregistré des teneurs en carbonates comprises entre 50,0 et 60,1 % (Annexe 2).

La composition minéralogique pour cette campagne 2015 est en accord avec les résultats enregistrés pour les précédentes campagnes de 2013 et 2014.

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

HORIZON	Calcite (%)	Aragonite (%)	Goethite (%)
0-1 cm	58,7	22,3	19,0
1-2 cm	54,9	23,9	21,2
2-3 cm	59,1	24,4	16,5
3-4 cm	58,3	23,3	18,4

COMPOSITION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS

Les valeurs des paramètres géochimiques sont regroupées en Annexe 3.

Attaques totales

D'une part, la moyenne des concentrations totales de Ca, Cr, Co, Fe et Ni obtenues en 2015 pour les quatre premiers horizons est du même ordre de grandeur que les valeurs enregistrées en 2013 et 2014 (Tableau 4). Plus en détails, il est constaté que les concentrations moyennes des quatre premiers horizons en Ca, Co, Cr, Mn et Ni, pour cette carotte de 2015, sont légèrement plus faibles que pour les carottes de 2013 et 2014. A l'inverse, la composition moyenne en Fe est un peu plus élevée par rapport aux campagnes précédentes (Tableau 4). Ces deux derniers points expliquent le fait que les ratios Ca/Fe (compris entre 1,66 et 1,85) obtenus pour cette campagne 2015 sont légèrement plus bas que ceux observés en 2013 et 2014 (Annexe 3). Ainsi ces observations suggèrent que l'influence terrigène semblerait quelque peu plus marquée pour les quatre horizons sédimentaires étudiés pour cette carotte 2015.

D'autre part, l'étude de l'évolution des concentrations totales en Ca, Cr, Co, Fe, Mn et Ni, analysées entre 2010 et 2015, dans l'horizon sédimentaire de surface (0-1 cm, Figure 4), a montré que la concentration totale de Ca entre 2010 et 2015 a diminué (passant de 218464 mg/kg en 2010 à 173808 mg/kg en 2015) tandis que les concentrations en Co, Cr, Fe et Ni ont eu tendance à augmenter, seule la concentration en Mn n'a pas présenté de tendance claire. Ces observations semblent aussi indiquer que depuis 2010, les apports terrigènes sédimentés à la station ST16, soient en légère progression.

Tableau 4 : Statistiques descriptives des concentrations moyennes en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni des quatre premiers horizons sédimentaires de la carotte St16 prélevés en 2013, 2014 et 2015.

Campagne	Variable	Minimum (mg/kg)	Maximum (mg/kg)	Moyenne (mg/kg)	Ecart-type (mg/kg)	RSD %
2013	Ca	216 416	221 361	218 690	2 440	1,1
	Co	104	113	107	4	3,8
	Cr	3 569	3725	3 634	66	1,8
	Fe	89 646	92 674	90 689	1 400	1,5
	Mn	953	1 092	1 013	59	5,8
	Ni	1 502	1 570	1 547	30	2,0
2014	Ca	200 199	213 313	205 293	5 894	2,9
	Co	96	100	98	1,6	1,6
	Cr	3135	3384	3288	108	3,3
	Fe	77 348	78 558	77 996	501	0,6
	Mn	815	905	855	38	4,4
	Ni	1347	1394	1376	22	1,6
2015	Ca	164 954	185 514	173 808	10 002	5,8
	Co	90	95	93	2,1	2,2
	Cr	2 728	2 850	2 786	51	1,8
	Fe	96 622	100 244	98 526	1 963	2,0
	Mn	675	748	717	32	4,5
	Ni	867	1 161	1 032	123	11,9

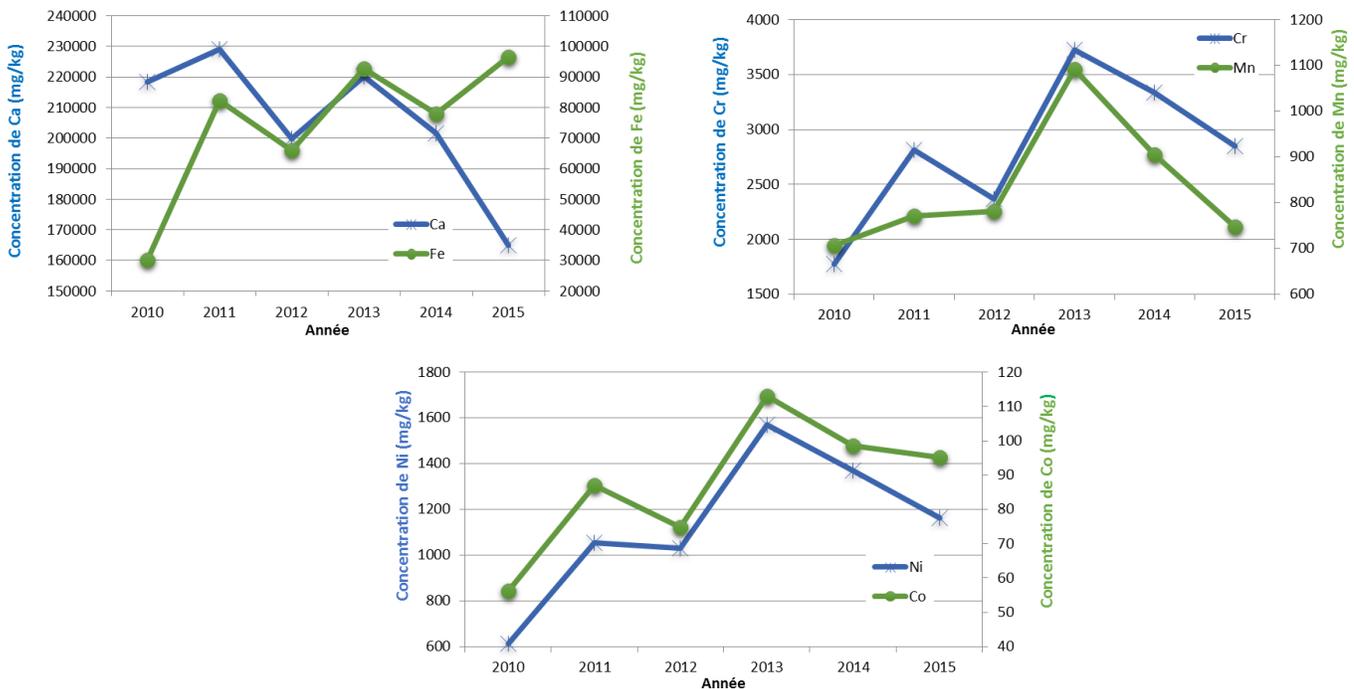


Figure 4 : Evolution des concentrations totales en Ca, Fe, Cr, Mn et Ni dans l'horizon sédimentaire de surface (0-1 cm), analysées à la station St16 entre 2010 et 2015. Pour la campagne de 2011, les données relatives à l'horizon 0-1 cm n'étant disponibles, les données de l'horizon 1-2 cm ont donc été prises en compte.

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 assimilés à des signatures géochimiques des apports terrigènes.

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

Pour toutes les phases géochimiques extraites, les concentrations de chaque élément demeurent globalement du même ordre de grandeur que celles obtenues antérieurement (Tableau 5, Tableau 6, Figure 5), à l'exception de légères différences qui sont les suivantes :

- Les concentrations de Fe, Mn et Ni ont été plus basses dans la phase oxydable (matière organique) en 2014 par rapport à 2013 et 2015 ;
- La concentration en Ca dans la phase acido-soluble (associée aux carbonates) est légèrement plus basse en 2015 comparée à 2013 et 2014 (Tableau 5), ce qui peut s'expliquer par le fait que la concentration totale en Ca en 2015 est plus faible (Tableau 4) ;
- La concentration en Fe dans la phase réfractaire (minéraux résiduels) est légèrement plus forte en 2015 par rapport à 2013 et 2014, ce qui peut s'expliquer par le fait que la concentration totale en Fe en 2015 est plus forte.

Les distributions des métaux et du Ca sur les différentes phases sont proches d'un horizon à l'autre, de plus, il est observé que ces distributions sont quasiment identiques à celles observées lors des années précédentes. À titre d'exemple, la Figure 5 présente les distributions des métaux et du Ca dans les quatre premiers horizons des carottes sédimentaires prélevées en 2014 et 2015, 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. Généralement pour les quatre horizons, les métaux d'origine latéritique sont majoritairement contenus dans la phase résiduelle (phase la moins soluble qui est associée aux silicates et alumino-silicates) en particulier Co, Cr, Fe et Ni. 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 assimilée aux carbonates) et à la fraction résiduelle. Le Cu est principalement associé à la fraction résiduelle, la variabilité apparente observée entre les différentes campagnes pour cet élément aurait pour origine les faibles concentrations analysées (qui sont donc sujettes à une plus forte incertitude) pour cet élément.

Il faut souligner que la fraction de métal la plus labile ou biodisponible (phase acido-soluble) est obtenue par l'ajout d'acide acétique/acétate de sodium. Cette fraction « acido-soluble » ne représente toutefois, par rapport aux concentrations totales, que 0,02 % du Fe total ; 0,27 % du Cr total ; 1,07 % du Ni total et 5,36 % du Co total, par contre les proportions augmentent significativement pour Mn : 41,27 % (ces observations sont très proches de celles effectuées en 2014).

Un historique de la distribution des métaux entre les différentes phases porteuses pour l'horizon sédimentaire de surface (0-1 cm) à la station St16, est présenté dans la Figure 6 pour la période 2010 à 2015. Globalement, la distribution des éléments sur les phases porteuses, a très peu varié depuis 2010, soulignant une relative constance dans la nature des apports sédimentaires selon les éléments considérés (Co, Cr, Fe et Ni proviennent des massifs latéritiques tandis que Ca est d'origine marine).

Remarque : Le cas du Mn est particulièrement intéressant car ce métal entre en jeu dans les réactions d'oxydo-réductions qui concernent la colonne sédimentaire. En milieu oxydant, il peut se retrouver sous formes d'oxyhydroxydes ou encore sous formes carbonatées qui peuvent 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 OXYDABLE (mg/kg)								METAUX DANS LA PHASE ACIDO-SOLUBLE (mg/kg)							
		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
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
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
2015	Moyenne	2,9	33,6	0,7	10,9	16,7	1,4	<5	9 248	4,8	7,4	1,5	21,6	279	9,3	<5	141 501
	Ecart-type	0,7	2,2	0,1	4,2	4,3	0,1	-	278	0,4	0,4	0,9	10,9	19,6	0,6	-	7 228

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
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
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
2015	Moyenne	15,3	13,7	0,6	664	105	16,6	<5	22 084	69,8	2 731	12,0	97 830	317	1 005	<5	975
	Ecart-type	0,6	0,9	0,3	42,9	13,0	1,0	-	6 072	1,3	53,1	-	1 970	8,3	124	-	187

<LQ: concentration inférieure à la limite de quantification

- : impossibilité de fournir une valeur



Figure 5 : Distribution des métaux entre les différentes phases du sédiment aux horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm et 3-4 cm pour les campagnes de 2014 et 2015.

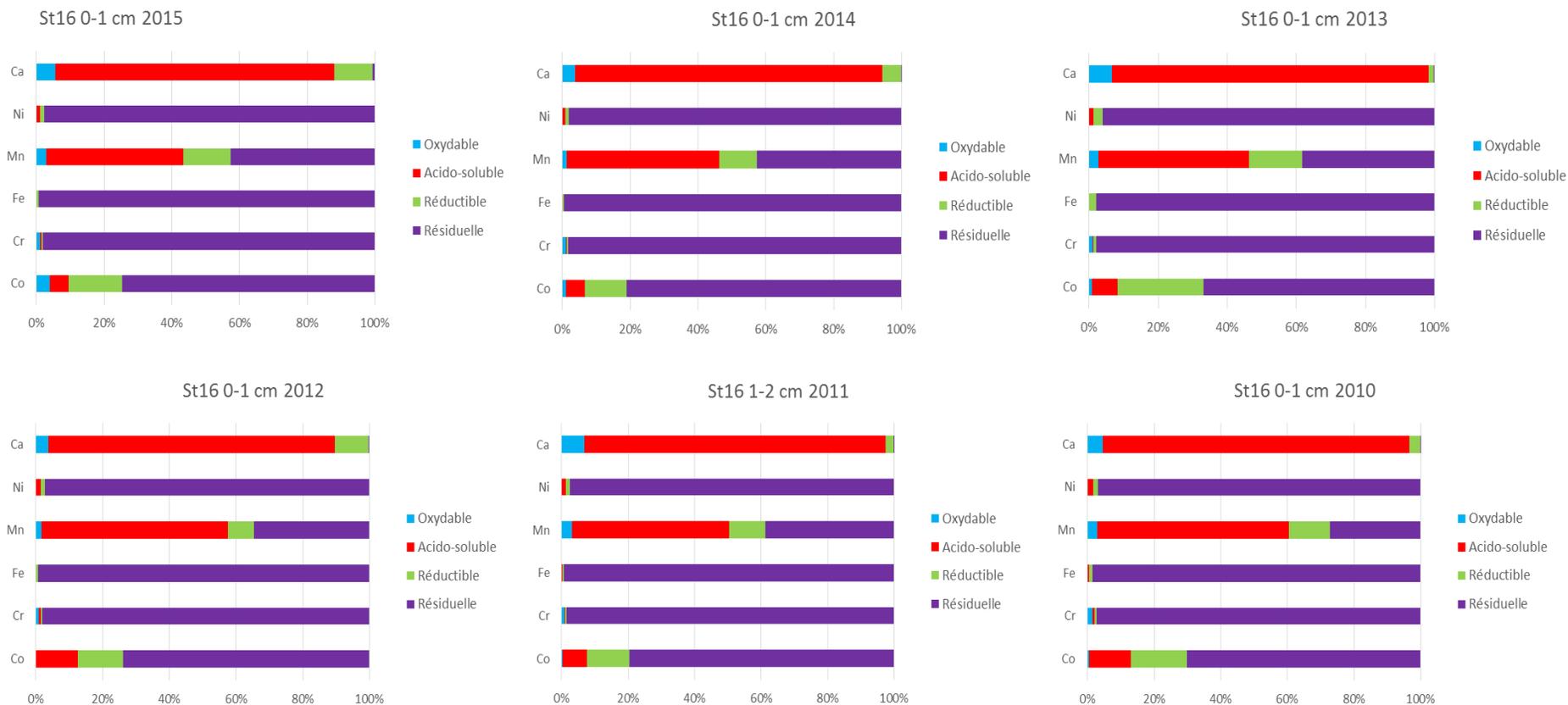


Figure 6 : Historique de la distribution des métaux entre les différentes phases du sédiment à l'horizon 0-1 cm pour la période 2010 et 2015. Pour l'année 2011, les données proviennent de l'horizon 1-2 cm puisque les données relatives à l'horizon 0-1 cm ne sont pas disponibles.

Composition en soufre

D'une façon générale, pour cette campagne de 2015, comme pour les campagnes de 2013 et 2014, les concentrations en soufre lixiviable et échangeable des premiers horizons présentent une tendance à l'augmentation du fond vers la surface de la carotte sédimentaire (Figure 7). En effet, pour cette campagne 2015, les teneurs en soufre lixiviable croissent de 1390 (horizon 2-3 cm) à 1801 mg/kg (horizon 0-1 cm), et la fraction échangeable passe de 1587 (horizon 2-3 cm) à 1875 mg/kg (horizon 0-1 cm).

De plus, la disponibilité en soufre par solubilisation directe (soufre lixiviable) est moins élevée que la proportion extraite par attaque chimique à l'acide acétique (soufre échangeable). Toutefois, pour cette carotte de 2015, comme pour celle de 2013, les courbes du soufre lixiviable et celles du soufre échangeable montrent une tendance à se rejoindre soulignant ainsi qu'une partie du soufre est de plus en plus facilement mobilisable. Cette tendance n'était pas clairement apparente pour le carottage de 2014 (Figure 7).

Note : Afin de déterminer si l'augmentation en soufre lixiviable et échangeable a pour origine un changement dans la nature ou l'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.

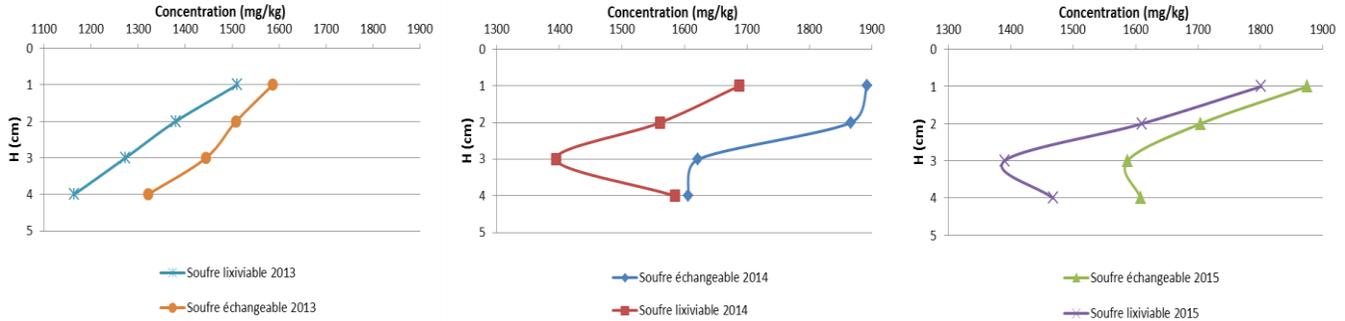


Figure 7 : Concentrations en soufre lixiviable et en soufre échangeable dans les horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3cm, 3-4 cm de la carotte sédimentaire St16 en 2013, 2014 et 2015.

CONCLUSION

La caractérisation physico-chimique de la carotte sédimentaire St16 a montré une nouvelle fois que la fraction pélitique (particule $\varnothing < 41 \mu\text{m}$) est largement majoritaire dans les quatre premiers horizons sédimentaires. D'après la nomenclature de Shepard (1954), la fraction pélitique de ces sédiments est de type silto-argileuse.

Les quatre premiers horizons sédimentaires sont majoritairement composés de minéraux d'origine marine (à savoir la calcite et l'aragonite) et dans une moindre mesure de goethite (issue des apports terrigènes d'origine latéritique).

Pour cette campagne 2015, la moyenne des concentrations totales des métaux (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) dans les quatre horizons reste du même ordre qu'en 2013 et 2014, même si de légères variations ont été observées selon l'élément considéré.

Les ratios Ca/Fe calculés pour 2015 sont quelque peu plus bas qu'en 2013 et 2014, suggérant une influence terrigène en augmentation. De plus, en se focalisant sur l'horizon de surface (0-1 cm) pour la période de 2010 à 2015, il a été constaté que la concentration en Ca a diminué tandis que celles des métaux Co, Cr, Fe et Ni (signatures latéritiques) ont augmenté, ces observations corroboreraient une progression des apports terrigènes à la station St16.

Les extractions sélectives séquentielles ont permis d'établir la distribution des éléments sur les différentes phases porteuses. Les distributions sont similaires d'un horizon à l'autre et elles sont quasiment identiques à celles observées lors des carottages effectués pour la période de 2010 à 2015. Ces observations suggèrent que la nature des apports en St16 est constante selon les éléments considérés. Les métaux latéritiques (Co, Cr, Fe et Ni) sont principalement contenus dans la phase résiduelle et donc très peu disponibles. Par contre, le Mn se répartit entre les différentes phases bien que majoritairement associé aux phases carbonatées et résiduelles.

Les concentrations en soufre lixiviable et échangeable augmentent significativement dans les horizons les plus récents (observations similaires à 2013 et 2014). De plus, comme pour la carotte de 2013, les concentrations en soufre lixiviable et échangeable deviennent comparables dans l'horizon de surface soulignant qu'une partie du soufre est de plus en plus facilement disponible. Ces dernières observations soulignent l'impact anthropique à la station St16 généré par les opérations de déchargement des cristaux de soufre au niveau du port.

REFERENCES

- Achard R (2013). Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage : Rôle spécifique de la matière organique. Thèse USTV-INERIS, pages 31-32.
- Ackermann F (1980). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of Estuarine and coastal sediments. *Environment Technology Letters*, 1: 518-527.
- Deely JM, Fergusson JE(1994). Heavy metal and organic matter concentrations and distribution in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. *Science of Total Environment*, 153 : 97-111.
- Mayer LM Fink LK (1979). Granulometry dependence of Cr accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 11 : 491-503.
- Quevauviller P, Rauret G, Jtipez-Sanchez F, Rubiob R, Ure A, Muntaud H, (1997). Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205 : 223- 234.
- Rigaud S (2011). Dynamique et biodisponibilité des ETM dans les sédiments de l'étang de Berre. Thèse Université Paul Cézanne.
- Rigaud S, Radakovitch O, Nerin, D, Picon P, Garnier JM, (2011). Reconstructing historical trends of Berre lagoon contamination from surface sediment datasets: Influences of industrial regulations and anthropogenic silt inputs. *Journal of Environmental Management* 92 :2201- 2210.
- Shepard FP (1954). Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24 :151-158.
- Stumm W, Morgan JJ (1996). *Aquatic Chemistry:chemical equilibria and rates in natural waters*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022P
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M, (1979). Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844-851.
- Tessier E, Garnier C, Mullot J, Lenoble V, Arnaud M, Raynaud M, Mounie, S (2011). Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon Bay (France). *Marine Pollution Bulletin*, 2011.07.022.
- Tessier E, (2012). Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Thèse USTV- Marine Nationale.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : LOCALISATION DES SITES DE CAROTTAGE DONT St16 POUR L'ÉVALUATION ANNUELLE DE L'IMPACT DE L'EXPLOITATION MINIÈRE ET DES CONSÉQUENCES GÉOCHIMIQUES DE L'ACTIVITÉ PORTUAIRE SUR LES SÉDIMENTS.	8
FIGURE 2 : PHOTOGRAPHIE DU HAUT DE LA CAROTTE SÉDIMENTAIRE DE LA STATION St16.....	10
FIGURE 3 : DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE EN POURCENTAGE VOLUMIQUE POUR LES HORIZONS 0-1 CM, 1-2 CM, 2-3CM, 3-4 CM DE LA CAROTTE St16.....	11
FIGURE 4 : ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS TOTALES EN Ca, Fe, Cr, Mn ET Ni DANS L'HORIZON SÉDIMENTAIRE DE SURFACE (0-1 CM), ANALYSÉES À LA STATION St16 ENTRE 2010 ET 2015. POUR LA CAMPAGNE DE 2011, LES DONNÉES RELATIVES À L'HORIZON 0-1 CM N'ÉTANT DISPONIBLES, LES DONNÉES DE L'HORIZON 1-2 CM ONT DONC ÉTÉ PRISE EN COMPTE.	13
FIGURE 5 : DISTRIBUTION DES MÉTAUX ENTRE LES DIFFÉRENTES PHASES DU SÉDIMENT AUX HORIZONS 0-1 CM, 1-2 CM, 2-3 CM ET 3-4 CM POUR LES CAMPAGNES DE 2014 ET 2015.....	16
FIGURE 6 : HISTORIQUE DE LA DISTRIBUTION DES MÉTAUX ENTRE LES DIFFÉRENTES PHASES DU SÉDIMENT À L'HORIZON 0-1 CM POUR LA PÉRIODE 2010 ET 2015. POUR L'ANNÉE 2011, LES DONNÉES PROVIENNENT DE L'HORIZON 1-2 CM PUISQUE LES DONNÉES RELATIVES À L'HORIZON 0-1 CM NE SONT PAS DISPONIBLES.....	17
FIGURE 7 : CONCENTRATIONS EN SOUFRE LIXIVABLE ET EN SOUFRE ÉCHANGEABLE DANS LES HORIZONS 0-1 CM, 1-2 CM, 2-3CM, 3-4 CM DE LA CAROTTE SÉDIMENTAIRE St16 EN 2013, 2014 ET 2015.	18

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : LOCALISATION ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU POINT DE PRELEVEMENT A LA STATION St16.....	8
TABLEAU 2 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES QUATRE PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE St16	11
TABLEAU 3 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES SEDIMENTS POUR LES HORIZONS 0-1 CM, 1-2 CM, 2-3 CM, 3-4 CM DE LA CAROTTE St16.....	12
TABLEAU 4 : STATISTIQUES DESCRIPTIVES DES CONCENTRATIONS MOYENNES EN CA, Co, Cr, Fe, Mn ET Ni DES QUATRE PREMIERS HORIZONS SEDIMENTAIRES DE LA CAROTTE St16 PRELEVES EN 2013, 2014 ET 2015.....	13
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.	15
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.....	15

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1	24
ANNEXE 2	26
ANNEXE 3	29

ANNEXE 1

Description des méthodes de traitements 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 < 41 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 Ca, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn 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 qui sont :

- **La phase oxydable** : Cette fraction représente les métaux liés à la matière organique et aux sulfures des sédiments. Leur extraction est conduite par un oxydant fort (H₂O₂) en milieu acide ;

- **La phase acido-soluble** : C'est une fraction facilement solubilisable par l'utilisation d'un acide faible tamponné en solution ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 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 ;
- **La phase résiduelle** : Elle représente les éléments métalliques fortement liés au constituant de 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 1 g de sédiment dans 100 mL d'eau ultrapure pendant 16 h. 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 min 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.

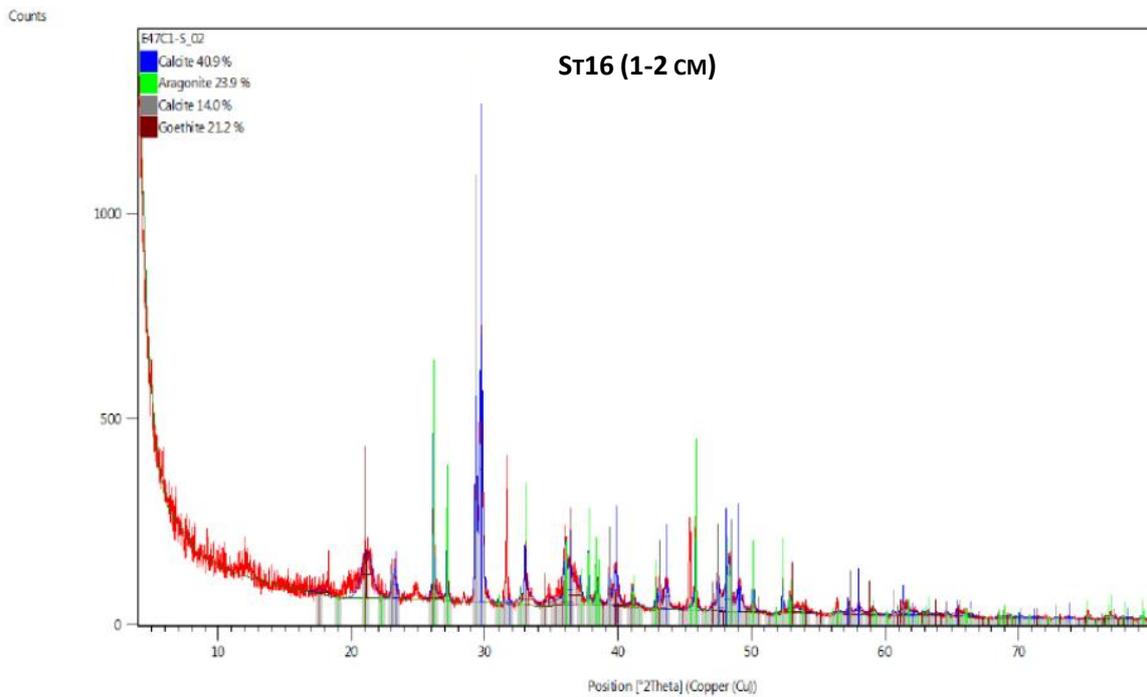
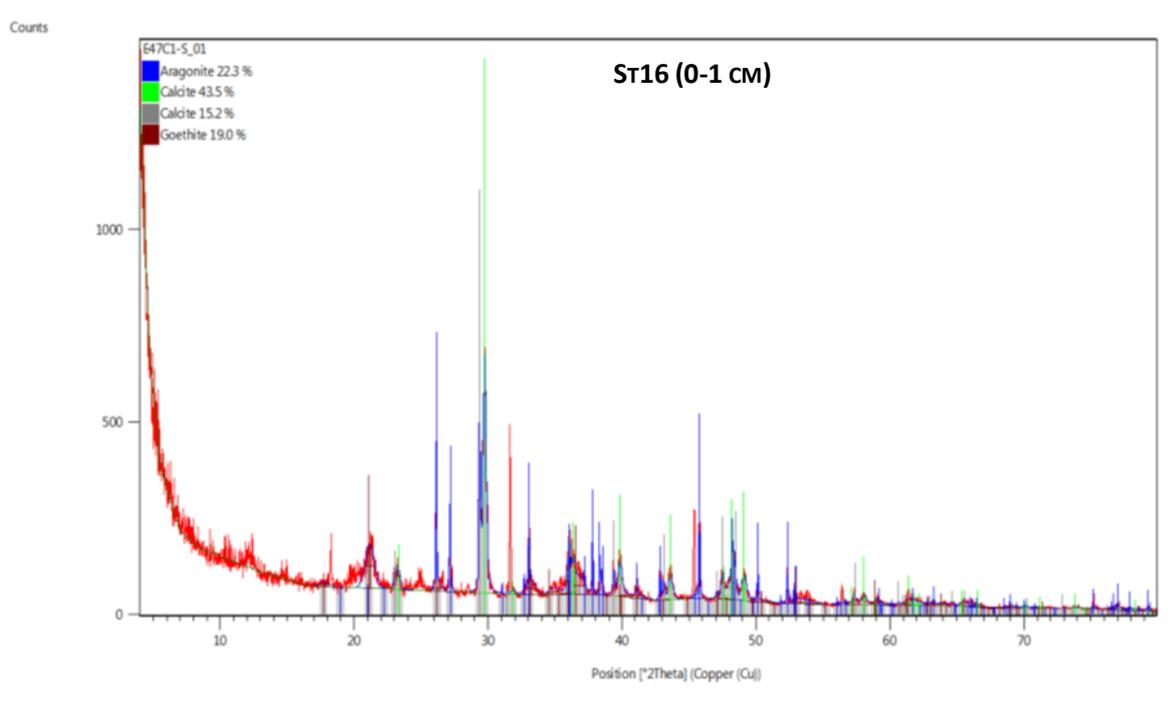
Paramètres physiques des sédiments

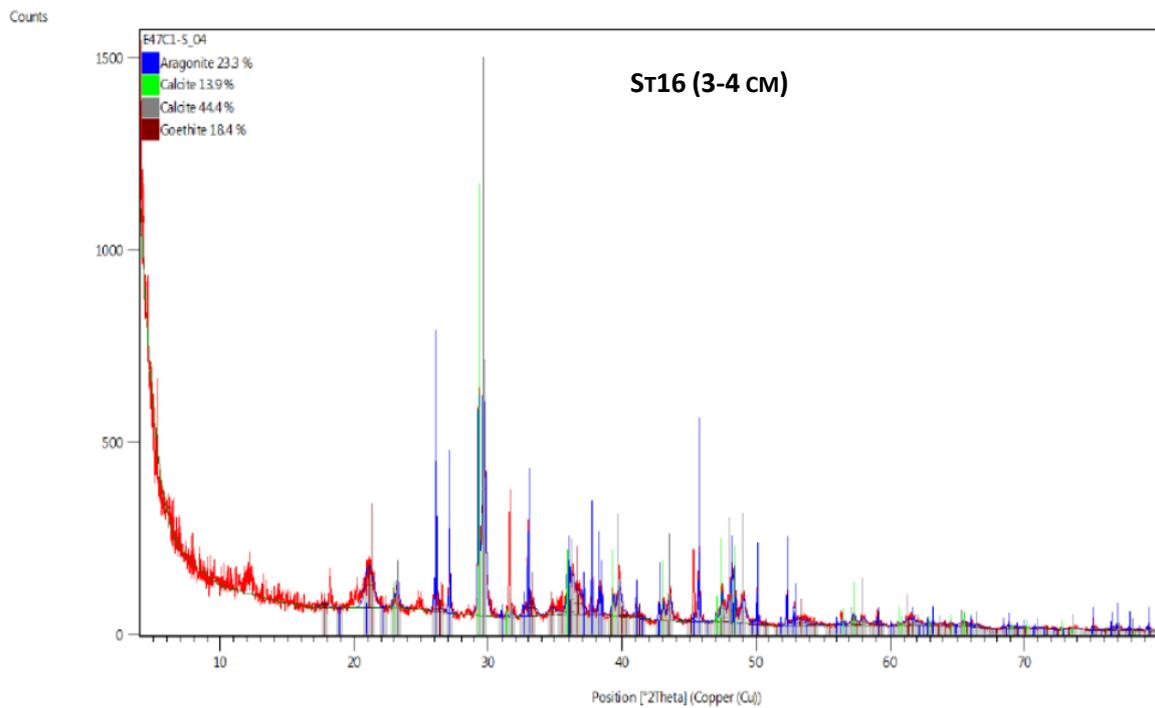
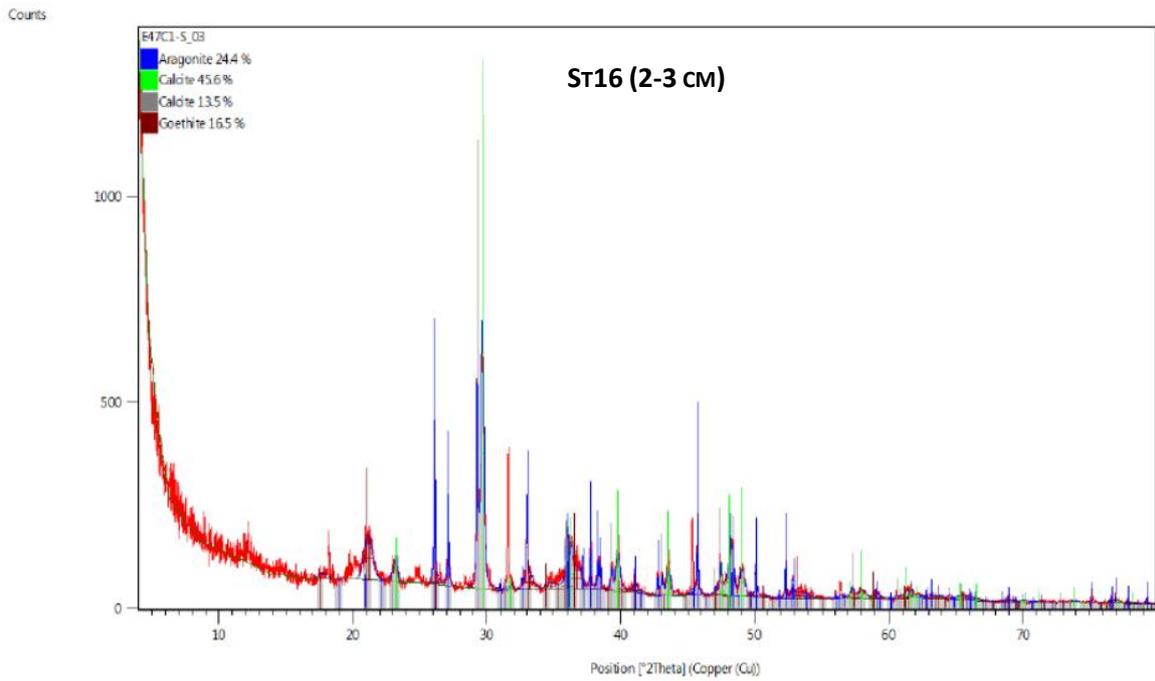
Carotte	Date	Horizon (cm)	Teneur eau (%)	Teneur en CaCO ₃ (%)	% de fraction de $\phi < 41 \mu\text{m}$
St16	2015	0-1	64,3	52,1	98,8
		1-2	61,2	60,1	98,2
		2-3	60,2	50,0	97,4
		3-4	57,5	52,2	99,0

Composition granulométrique des sédiments

Carotte	Date	Horizon (cm)	Pourcentage volumétrique					
			0,02-2 μm	2-20 μm	20-40 μm	40-50 μm	50-63 μm	>63 μm
St16	2015	0-1	27,9	59,2	11,4	1,1	0,4	0,0
		1-2	29,3	58,4	10,5	1,3	0,5	0,0
		3-4	29,1	59,3	9,8	1,2	0,5	0,1
		4-5	25,0	54,2	14,6	2,7	1,8	1,8

Composition minéralogique des sédiments





ANNEXE 3

**Résultats de calculs de concentration en métaux totaux et calcium.
Résultats des extractions séquentielles de métaux, calcium et soufre.**

Ratio Ca/Fe dans les sédiments de la carotte St16.

Composition des sédiments en métaux totaux et calcium total

Station	Date	Horizon (cm)	Variable (mg/kg)					
			Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
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
St16	2015	0-1	164 954	95,1	2 850	96 622	748	1 162
		1-2	166 031	92,5	2 796	100 196	735	1 072
		2-3	185 514	93,3	2 769	100 244	711	867
		3-4	178 731	90,1	2 728	97 042	675	1 029

Ratio 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
St16	2015	0-1	1,71
		1-2	1,66
		2-3	1,85
		3-4	1,84

Composition des sédiments en soufre lixiviable et échangeable

Station	Horizon (cm)	Soufre Lixivable (mg/kg)			Soufre Echangeable (mg/kg)		
		2013	2014	2015	2013	2014	2015
St16	0-1	1511	1688	1801	1586	1892	1875
	1-2	1380	1561	1610	1508	1866	1704
	2-3	1273	1395	1390	1444	1622	1587
	3-4	1164	1585	1468	1321	1606	1608

Distribution des métaux et calcium sur les différentes phases des sédiments

Station	Campagne	Horizon (cm)	Phase Oxydable : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
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
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	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	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	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	2015	0-1	3,8	32,5	0,7	11,0	22,3	1,5	<5	9 175
		1-2	2,9	31,0	0,6	12,3	17,8	1,4	<5	9 152
		2-3	2,1	35,2	0,6	5,1	14,0	1,2	<5	9 012
		3-4	2,8	35,7	0,8	15,2	12,8	1,5	<5	9 651

ND : analyses non réalisées par manque de matière.

<LQ : inférieur à la limite de quantification.

<LD : inférieur à la limite de détection.

Station	Campagne	Horizon (cm)	Phase acido-soluble : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
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
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	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	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	2014	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	2015	0-1	5,2	7,8	1,2	29,1	303	10,0	<5	135 916
		1-2	4,7	7,1	0,9	24,9	277	8,8	<5	139 716
		2-3	5,0	7,0	2,8	5,4	279	9,6	<5	152 086
		3-4	4,4	7,5	1,1	27,0	255	8,7	<5	138 287

ND : analyses non réalisées par manque de matière.

Station	Campagne	Horizon (cm)	Phase réductible : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
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
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	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	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	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	2015	0-1	15,1	13,2	<0,3	672	104	16,0	<5	18 874
		1-2	14,9	13,1	<0,3	616	123	15,6	<5	15 953
		2-3	16,2	13,5	0,8	718	92	17,1	<5	23 663
		3-4	14,9	15,0	0,4	649	101	17,8	<5	29 844

ND : analyses non réalisées par manque de matière.

Station	Campagne	Horizon (cm)	Phase résiduelle : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
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
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
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	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	2014	0-1	80,3	3 286	10,0	77 592	386	1 344	72,9	317
		1-2	79,4	3 074	9,4	77 549	381	1 365	87,3	395
		2-3	84,3	3 230	9,4	78 250	392	1 370	81,8	534
		3-4	78,2	3 317	9,3	76 889	385	1 321	78,3	422
St16	2015	0-1	71,2	2 796	<10	95 910	319	1 134	<200	989
		1-2	70,0	2 745	<10	99 543	317	1 046	<200	1 210
		2-3	70,0	2 713	12	99 515	326	839	<200	753
		3-4	67,9	2 670	<10	96 351	306	1 001	<200	949

ND : analyses non réalisées 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 »