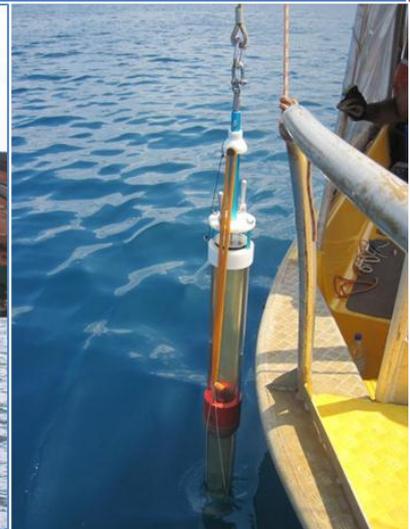




SUIVI STATION ST16 : EVOLUTION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS AU DROIT DU PORT DE COMMERCE (BAIE DU PRONY)

CAMPAGNE ANNUELLE 2016



*« Analyses des métaux dans
l'environnement et expertises »*

Rapport annuel
Campagne de
Février 2016

Photos de couverture AEL : Port de commerce de Vale-NC (à gauche) et carottier utilisé (à droite).

CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL-LEA

Convention n° C3052-Avenant n°1

**Suivi station St16 : Evolution géochimique des sédiments au droit
du port de commerce dans la baie du Prony
Campagne annuelle 2016**

Romain A., Haddad L., Kaplan H., Laurent A., Kumar-Roiné S., Fernandez JM.

	Ref AEL	Ref Client	
Identification	121205-VI-18	E87583	
Titre complet	Suivi station St16 : Evolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce dans la baie du Prony. Campagne annuelle 2016.		
Auteurs	Romain A., Haddad L., Kaplan H., Laurent A., Kumar-Roiné S., Fernandez JM.		
Résumé	<p>Dans le but de se conformer aux arrêtés ICPE 2008, Vale-NC a mis en place un programme de suivi pour un certain nombre de paramètres qui caractérisent la qualité des sédiments. Ce rapport rend compte du suivi annuel de la qualité de la composition géochimique des sédiments du port du Prony (station St16) afin d'évaluer les impacts potentiels des activités industrielles/portuaires sur cette qualité.</p> <p>La caractérisation physico-chimique des quatre premiers horizons sédimentaires de la carotte St16 a montré que la fraction pélitique ($\phi < 41\mu\text{m}$) compose quasi-exclusivement les premiers horizons sédimentaires. Cette fraction pélitique est majoritairement composée de calcite, d'aragonite et dans une moindre mesure, de goethite (influence terrigène).</p> <p>Pour la campagne de 2016, la moyenne des concentrations totales des métaux (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) dans les quatre horizons reste du même ordre de grandeur que celles mesurées depuis 2010. 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 2010-2015. La fraction de métal la plus labile ou bio-disponible (phase acido-soluble), ne représente toutefois, par rapport aux concentrations totales, que 0,01 % du Fe total ; 0,21 % du Cr total ; 0,55 % du Ni total ; 1,67 % du Zn total et 4,60 % du Co total et du Cu total. En revanche, les proportions augmentent significativement pour Mn (34,9 % du total) ; ces observations corroborent les résultats des précédentes missions de 2010 à 2015, exception faite pour le Cu et Zn, dont les valeurs sont variables en raison de leurs faibles concentrations proches de limites de quantifications.</p> <p>Les concentrations de soufre lixiviable et échangeable de premier horizon (0-1 cm) obtenues lors de cette campagne sont en augmentation depuis 2013. Elles sont semblables à celles recueillies en 2011.</p>		
APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Achard A.	RA	15/06/2016
Vérificateur 1	Kumar-Roiné S.	SKR	12/07/2016
Vérificateur 2	Fernandez JM.	JMFA	30/07/2016
Approbateur	Pousse Céline.	CP	19/12/2016
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR		DATE
V1.0	Rapport final		23/12/2016
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
Casalis C.	Département environnement Vale-NC		

Ce rapport est cité comme suit : Achard R., Haddad L., Kaplan H., Laurent A., Kumar-Roiné S., Fernandez JM. 2016. Suivi station St16 : Evolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce dans la baie du Prony. Campagne annuelle 2016. Contrat AEL/Vale-NC n° C3052-Avenant n°1, 34p.

TABLE DES MATIERES

- I. INTRODUCTION 6**
 - A. CONTEXTE 6
 - B. OBJECTIFS..... 6
- II. METHODOLOGIE 7**
 - A. SITE D’ETUDE..... 7
 - B. ECHANTILLONNAGE 7
 - C. PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES 8
- III. RESULTATS..... 9**
 - A. DESCRIPTION VISUELLE DE LA CAROTTE 9
 - B. DETERMINATION DU POURCENTAGE DE FRACTION PELTIQUE ET DE LA TENEUR EN CARBONATES..... 9
 - C. GRANULOMETRIE DES PARTICULES 10
 - D. MINERALOGIE DES PARTICULES 10
 - E. COMPOSITION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS..... 11
- IV. CONCLUSION 22**

I. INTRODUCTION

A. CONTEXTE

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 aux suivis de l'évolution géochimique des sédiments à la station St16, potentiellement impactés par l'activité portuaire et minière, conduits depuis 2010 ([Achard et al., 2015a](#)).

Ces études complètent également, les travaux conduits depuis l'état de référence en 2007, relatifs à la qualité des sédiments de surface et du taux d'accumulation ([Fernandez et al., 2007](#)).

Il est à noter que la station St16 fait également l'objet des suivis, (i) physico-chimiques de la colonne d'eau ([Kaplan et al., 2016](#)) et des sédiments de surface ([Achard et al., 2015b](#)) ainsi que, (ii) des concentrations en métaux bio-disponibles dans les organismes filtreurs ([Kumar-Roiné et al., 2016a](#)).

Ce rapport présente les résultats de la campagne de prélèvement de suivi annuel 2016 et décrit l'évolution géochimique des sédiments à St16.

B. OBJECTIFS

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.

Ces prélèvements permettent de compléter les séries temporelles acquises depuis 2010 afin de statuer sur l'impact ou non des activités industrielles sur la station St16, située au droit du port de commerce de Vale-NC.

II. METHODOLOGIE

A. SITE D'ETUDE

Les opérations de terrain ont été réalisées le 02 février 2016 à bord du Slavko. Le carottage a été effectué sur la station St16, implantée au droit du Port de commerce de Vale-NC (Tableau 1 et Figure 1).

Tableau 1 : Localisation et principales caractéristiques du point de prélèvement à la station St16 (référentiel WGS-84).

Station	Longitude	Latitude	Profondeur (m)	Longueur carotte (cm)
St16	166°53.300	22°21.455.	42	22

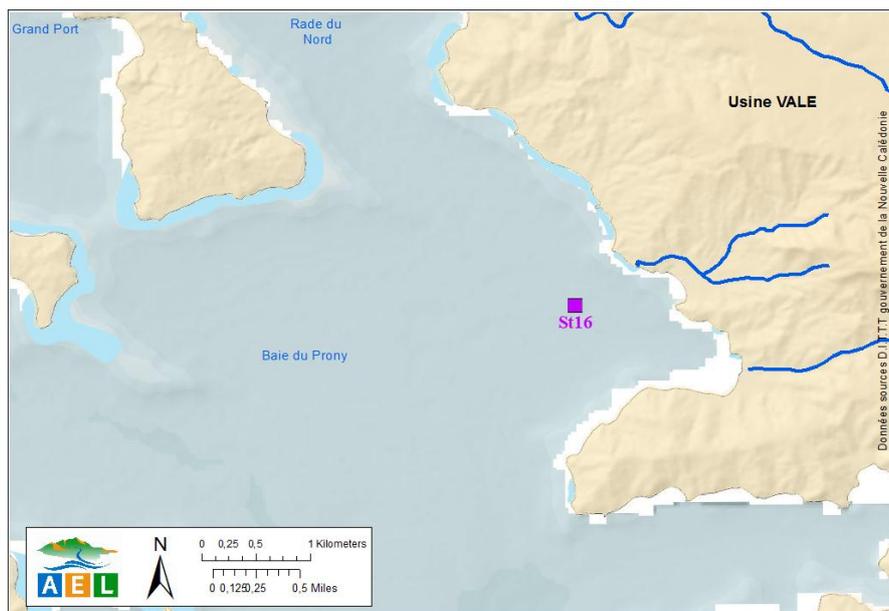


Figure 1 : Localisation des sites de carottage dont St16 pour l'évaluation annuelle de l'impact de l'exploitation minière et des conséquences géochimiques de l'activité portuaire sur les sédiments.

B. ECHANTILLONNAGE

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

Le prélèvement de la carotte (22 cm) 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 de longueur pour un diamètre externe de 8 cm. Des tubes en plexiglass

ont été utilisés afin de s'assurer (i) 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. L'étude, ici présentée, est focalisée sur les quatre premiers horizons (0-1, 1-2, 2-3 et 3-4 cm).

Les horizons de carotte échantillonnés ont été conditionnés dans des sachets en vinyle à usage unique (Whirl-pack®), congelés puis lyophilisés.

C. PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES

Tous les échantillons de sédiments ont été tamisés par voie humide afin de récupérer les fractions pélitiques (particules de $\emptyset < 41 \mu\text{m}$). La fraction pélitique est considérée de longue date, comme la fraction la plus réactive en matière d'échanges géochimiques avec les métaux (Mayer et Fink, 1979 ; Ackerman, 1980 ; Deely et Fergusson, 1994).

Après tamisage, les fractions pélitique des quatre horizons de la colonne sédimentaire St16 sont traitées pour les analyses suivantes :

- Les teneurs en carbonates et en soufre lixiviable et échangeable (dont la concentration permet le suivi du niveau d'impact des opérations de déchargement des calcaires au port de commencement de Vale-NC) ;
- Les populations de grains et la minéralogie des particules ;
- Les concentrations en métaux associés aux différentes phases géochimiques composant les horizons ;
- Les concentrations totales des métaux.

Les méthodes de traitements et d'analyses sont décrites plus amplement dans l'Annexe 1.

III. RESULTATS

A. DESCRIPTION VISUELLE DE LA CAROTTE

La carotte sédimentaire prélevée en St16 montre que les sédiments sont de couleur rouge-brun dans les premiers centimètres. L'observation au microscope optique a permis de constater, après séchage, la présence de nombreux débris coquillés dans la fraction supérieure à 41 μm (Figure 2). Ensuite, plus en profondeur, la couleur des sédiments passe très progressivement à une dominante rouge-beige. Des observations similaires ont été effectuées lors des campagnes 2013, 2014 et 2015.

Ce léger changement de teinte suggère 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 (Stumm *et al.*, 1996 ; Rigaud, 2011 ; Rigaud *et al.*, 2011 ; Tessier *et al.*, 2011 ; Tessier, 2012 ; Achard, 2013).



Figure 2 : Observation microscopique de la fraction supérieure à 41 μm de l'horizon sédimentaire 1-2 cm.

B. DETERMINATION DU POURCENTAGE DE FRACTION PELITIQUE ET DE LA TENEUR EN CARBONATES

Les résultats de pourcentage de fraction pélitique et de teneur en carbonates sont regroupés en Annexe 2.

Le tamisage des sédiments par voie humide a montré que les sédiments de surface sont majoritairement composés d'une fraction pélitique (particules de $\varnothing < 41 \mu\text{m}$), comprise entre 95,9 et 97,1 % de la masse totale. Ces résultats sont proches de ceux des années précédentes (Achard *et al.*, 2015a).

Comme pour les campagnes antérieures (Achard *et al.*, 2015a), la fraction pélitique des sédiments de la station St16 est majoritairement composée de carbonates à hauteur de 55,9 à 56,8 % de la masse totale.

C. GRANULOMETRIE DES PARTICULES

Les résultats de granulométrie laser sont regroupés dans l'Annexe 2.

Les analyses granulométriques réalisées sur la fraction pélitique des sédiments (Figure 3) permettent de constater que les sédiments sont de nature silto-argileuse (Shepard, 1954). En effet, pour l'ensemble des quatre premiers horizons, le mode principal est occupé par les silts fins (compris entre 57,8 et 64,3 % du volume total) et le second mode est représenté par la classe des argiles (20,2 et 26,5 % du volume total), observations similaires à celles effectuées lors de précédentes campagnes (Achard *et al.*, 2015a).

Remarque : 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 (spicules, batonnets, ...) aient pu traverser le tamis de 41 μm de seuil de coupure. Toutefois, ces particules représentent au maximum 6,7 % du volume total des particules, ce qui reste faible.

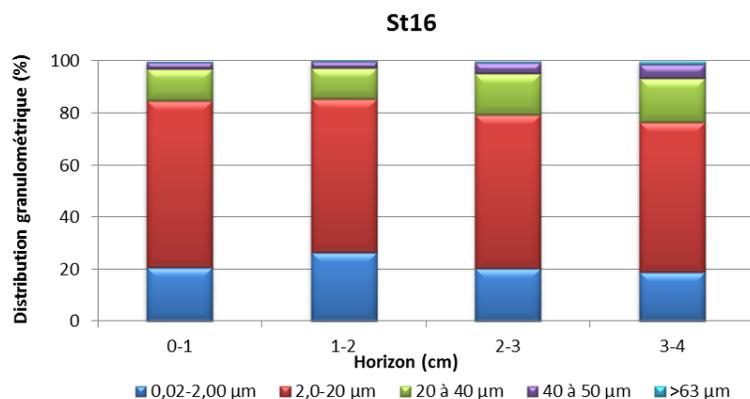


Figure 3 : Distribution granulométrique en pourcentage volumique sur la fraction pélitique des horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm et 3-4 cm de la carotte St16.

D. MINERALOGIE DES PARTICULES

Les résultats de l'étude minéralogique des particules (diffractogramme) sont regroupés dans l'Annexe 2.

Les analyses minéralogiques montrent que les fractions pélitiques des sédiments sont composées principalement de minéraux comme la calcite et l'aragonite représentant les apports marins. Des apports terrigènes d'origine latéritique sont aussi retrouvés à la station St16 sous forme de goethite (entre 13,6 et 18,4 %) (Tableau 2). La composition minéralogique pour cette campagne 2016 est en accord avec les résultats enregistrés pour les précédentes campagnes (Achard *et al.*, 2015a).

Remarque : les résultats de calcimétrie (55,9 et 56,8 % de la masse totale de l'échantillon) étayent la minéralogie bien que la diffractométrie montre que les carbonates (aragonite et calcite) représentent entre 81,5 et 86,4 % des minéraux cristallisés.

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	Calcite (%)	Aragonite (%)	Goethite (%)
0-1 cm*	60,5	24,8	14,8
1-2 cm	56,8	29,6	13,6
2-3 cm*	60,6	20,9	18,4
3-4 cm*	53,9	30,4	15,6

* : La somme des minéraux n'est pas de 100%, du fait de l'arrondissement des valeurs obtenues.

E. COMPOSITION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS

Les valeurs des paramètres géochimiques sont regroupées dans l'Annexe 3.

1. Attaques totales

Rappel : La concentration totale des éléments, contenue dans les différents horizons de la carotte sédimentaire, résulte de la somme des concentrations des phases géochimiques analysées par extractions séquentielles sélectives menées sur la fraction pélitique des sédiments.

Globalement, les concentrations moyennes de Co, Cr, Fe, Mn et Ni totales obtenues en 2016 pour l'ensemble des quatre premiers horizons sont du même ordre de grandeur que les valeurs enregistrées lors des dernières campagnes (2013, 2014 et 2015). Elles sont, cependant, en augmentation par rapport à celles obtenues en 2010, notamment pour le Fe et Ni dont les concentrations moyennes sont 2 fois plus élevées. Plus en détails, il est constaté que pour (Tableau 3):

- Calcium : la concentration moyenne obtenue en 2016 est plus forte que pour les campagnes 2013, 2014 et 2015 mais reste comparable à celle obtenue en 2010 ;
- Cobalt : les concentrations moyennes sont en constante augmentation depuis 2010. La concentration moyenne obtenue pour cette campagne est la plus haute à ce jour ;
- Chrome : les concentrations moyennes ont globalement augmenté entre 2010 et 2013 et depuis les valeurs ne varient que légèrement ;
- Fer : les concentrations moyennes ont augmenté brusquement dès la campagne de 2011 pour demeurer relativement stables sauf pour la campagne de 2015 ce qui correspond à la concentration maximale, à ce jour ;
- Manganèse : les concentrations moyennes ont augmenté progressivement entre 2010 et 2012 et depuis les valeurs varient légèrement ;
- Nickel : les concentrations moyennes ont quasiment doublé entre 2010 et 2012, et depuis les valeurs varient de manière significative autour de la valeur maximale ;

- Cuivre et Zinc : les concentrations moyennes demeurent très homogènes dans le temps.

Tableau 3 : Compilation des données moyenne \pm écart-type des concentrations en métaux et calcium totaux mesurées dans les fractions pélitiques ($\varnothing < 41 \mu\text{m}$), tous horizons sédimentaires confondus (0-1, 1-2, 2-3 et 3-4 cm), des carottes prélevées annuellement à St16 entre 2010 et 2016.

Statistique	Campagne	Métaux totaux (mg/kg ps)							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Moyenne		207 208	63,9	2 038	9,45	33 270	673	773	83,3
Ecart-type	2010	9 308	6,30	271	1,29	2 207	36,5	125	0,41
CV (%)		4	10	13	14	7	5	16	0
Moyenne		236 704	86,9	2 817	6,48	82 220	772	1053	86,2
Ecart-type	2011*	17 473	0,06	0,45	1,10	0,57	0,06	0,26	0,93
CV (%)		7	0	0	17	0	0	0	1
Moyenne		206 651	83,0	2 328	9,88	73 893	797	1182	87,8
Ecart-type	2012	20 860	13,7	86,1	1,56	12 400	87,5	218	3,18
CV (%)		10	17	4	16	17	11	18	4
Moyenne		100 446	92,8	3 234	9,54	75 988	862	1059	89,3
Ecart-type	2013	1 809	2,58	131	0,13	2 769	39,0	38,6	9,64
CV (%)		2	3	4	1	4	5	4	11
Moyenne		205 293	98,7	3 288	10,7	77 998	855	1376	85,8
Ecart-type	2014	5 894	1,53	108	0,26	501	38,0	22,4	4,08
CV (%)		3	2	3	2	1	4	2	5
Moyenne		173 808	92,8	2 786	11,5	98 526	717	1033	94,5
Ecart-type	2015	10 002	2,19	50,9	1,95	1 964	32,0	123	22,1
CV (%)		6	2	2	17	2	4	12	23
Moyenne		236 224	104	3 213	11,4	76 619	796	1434	84,6
Ecart-type	2016	14 902	2,23	52,9	0,32	1 361	32,8	47,0	0,50
CV (%)		6	2	2	3	2	4	3	1

CV : coefficient de variation ; * : pour la campagne de 2011, en raison de manque de matière, les concentrations des éléments n'ont pas pu être déterminées pour l'horizon 0-1 cm. Ainsi, les concentrations totales sont calculées sur les trois autres horizons (1-2, 2-3 et 3-4 cm).

Ces différentes observations semblent traduire l'hétérogénéité spatio-temporelle de la composition des couches de surface des sédiments. Cette hypothèse est appuyée par l'étude de matrice de relation. En effet, alors que pour le Co, Cr, et Ni les coefficients de similarité des concentrations massiques sont significatifs ($R^2 > 0,80$), soulignant par conséquence leur origine commune, pour les autres éléments, les coefficients faibles suggèrent l'existence de termes sources divers, notamment pour le calcium (Tableau 4).

Remarque : le suivi des densités de flux verticaux des particules a montré des résultats semblables à St15 (Rade Nord) suggérant que le terme source de Co, Cr et Ni serait le bassin versant drainé par le Creek du Rade Nord (Kumar-Roiné et al., 2016b).

Tableau 4 : Matrice de corrélation inter-éléments des concentrations de métaux et du calcium totaux obtenues dans les fractions fines ($\varnothing < 41 \mu\text{m}$), tous horizons sédimentaires confondus (0-1, 1-2, 2-3 et 3-4 cm), des carottes prélevées annuellement à St16 entre 2010 et 2016.

Métaux totaux								
Eléments	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Ca	1	-0,0001	-0,2270	-0,0570	-0,1059	-0,2151	0,2760	-0,1578
Co		1	0,8589	0,4597	0,7752	0,6698	0,8586	0,1236
Cr			1	0,2450	0,5909	0,6485	0,6765	0,0532
Fe					1	0,4127	0,5158	0,2948
Mn						1	0,6344	-0,0537
Ni							1	-0,1547

D'autre part, le calcul du ratio Ca/Fe montre des valeurs plus fortes pour cette carotte 2016 en comparaison aux années précédentes, ce qui suggère des apports de nature marine dont l'influence s'est accrue par rapport aux autres antérieures ; ils demeurent, toutefois, plus faibles qu'en 2010 (Tableau 5).

Tableau 5 : Ratio Ca/Fe obtenu sur les horizons sédimentaires de la carotte St16 pour les campagnes de 2010 à 2016.

Campagne	Horizon (cm)	Ca /Fe	Campagne	Horizon (cm)	Ca /Fe
2010	0-1	7,23	2014	0-1c	2,59
	1-2	5,70		1-2	2,64
	2-3	5,90		2-3	2,55
	3-4	6,22		3-4	2,76
2011	0-1	ND	2015	0-1	1,71
	1-2	3,12		1-2	1,66
	2-3	2,78		2-3	1,85
	3-4	2,73		3-4	1,84
2012	0-1	3,03	2016	0-1	3,23
	1-2	2,97		1-2	2,83
	2-3	2,67		2-3	3,10
	3-4	2,62		3-4	3,17
2013	0-1	1,38	-	-	-
	1-2	1,32		-	-
	2-3	1,31		-	-
	3-4	1,29		-	-

ND : valeur non déterminé en raison de manque de matière.

De plus, l'étude de l'évolution des concentrations en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni totales de 2010 à 2016, dans l'horizon sédimentaire de surface (0-1 cm ; Figure 4), a montré que :

- la concentration de Ca totale entre 2010 et 2013 avait tendance à diminuer, passant de 218 468 à 99 131 mg/kg ps, depuis, les concentrations augmentent. Ainsi, en 2016, une augmentation significative a été observée (251 912 mg/kg ps), si bien que c'est la plus forte concentration enregistrée depuis 2010 ;
- la concentration de Fe totale a rapidement augmenté entre 2010 et 2011 pour diminuer en 2012. Depuis, elle a atteint la plus forte concentration en 2015, pour baisser légèrement en 2016 ;

- les concentrations en Co, Cr et Ni totales ont eu tendance à augmenter entre 2010 et 2011, notamment le Ni (612 à 1600 mg/kg ps), pour diminuer en 2012. Depuis, elles ont globalement une légère tendance à l'augmentation ;
- La concentration en Mn total a eu tendance à progresser entre 2010 et 2011, puis a diminué en 2012 pour rester plus ou moins stable depuis.
- Les concentrations en Cu et Zn totales demeurent faibles, notamment le Cu, et restent stables notamment le Zn.

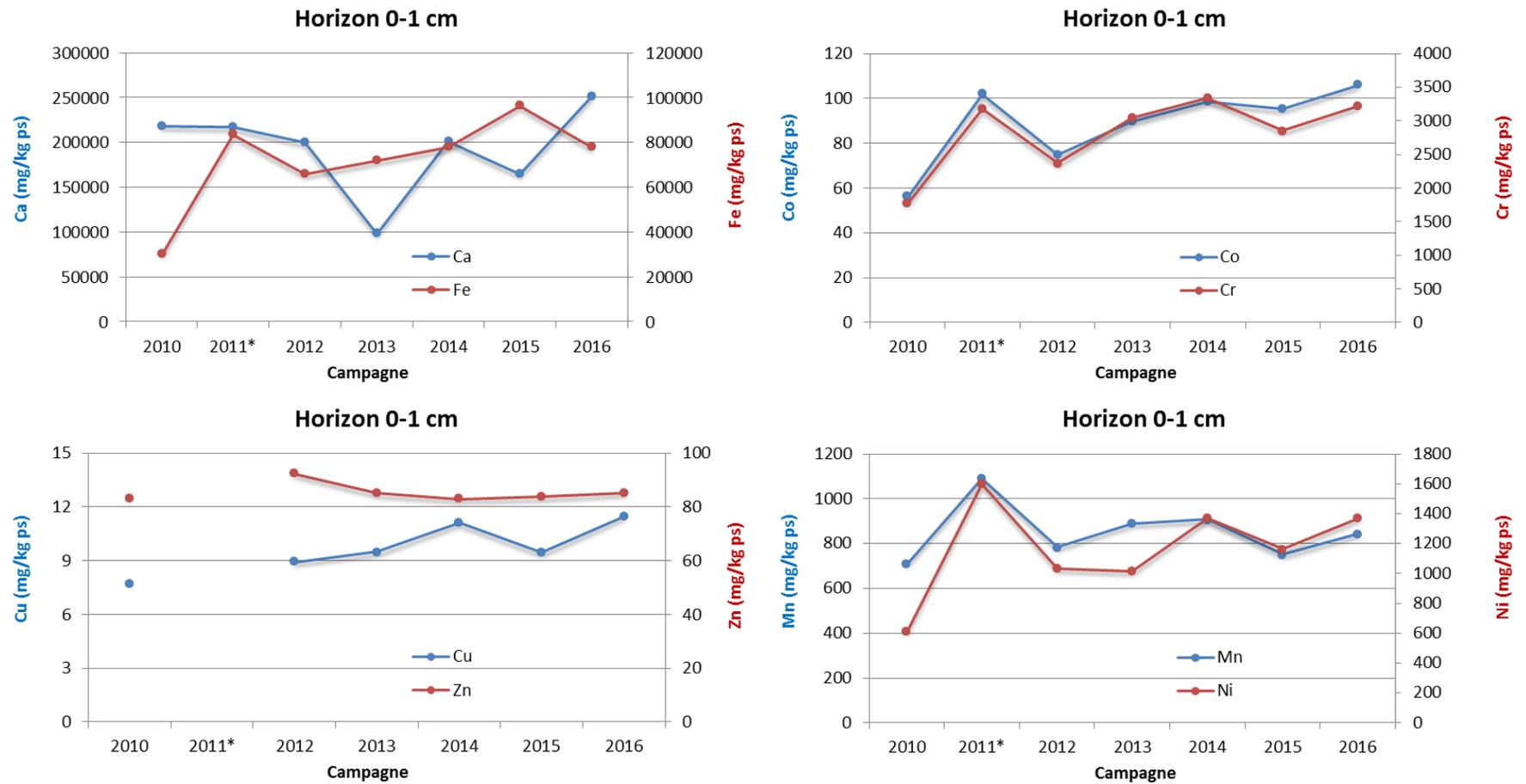


Figure 4 : Evolution des concentrations en métaux et calcium totales mesurées dans les fractions pélitiques ($\varnothing < 41 \mu\text{m}$) de l'horizon sédimentaire 0-1 cm de la carotte St16 pour les différentes campagnes annuelles de 2010 à 2016. (*) : pour la campagne de 2011, les concentrations totales de Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni, sont obtenues par analyse directe, aucune donnée n'existe pour le Cu et Zn.

2. Extractions séquentielles sélectives

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. 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 (oxydable et acido-soluble) et les métaux associés fournissent surtout une évaluation de la fraction la plus facilement disponible pour les organismes vivants. Les deux dernières phases (réductible et résiduelle) 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 a été réalisé sur les quatre premiers horizons centimétriques de la carotte sédimentaire St16. Les valeurs moyennes et écart-types de ces analyses, tous horizons sédimentaires confondus, pour les campagnes de 2010 à 2016 sont regroupés dans le Tableau 6.

Note : *pour le Cu et Zn, les concentrations obtenues sont très faibles et sont même parfois sous les limites de quantification. Ainsi, les études sur ces éléments sont ici présentées à titre indicatif et ne seront pas interprétées.*

Entre les campagnes, pour chaque élément dans chaque phase géochimique, des évolutions de concentrations sont constatées. Mis à part le fait que les concentrations les plus dispersées sont celles de Ca (dans les phases 1, 3 et 4) et Fe (dans les phases 1, 2 et 3), et dans une moindre mesure, celles de Co (dans la phase 1), aucune tendance particulière ne se dégage. En ce qui concerne les évolutions entre les phases, la matrice de corrélation confirme l'existence d'une relation négative entre les concentrations des phases 2 (carbonates) et 4 (matrice latéritique), pour les concentrations de Cr et Fe.

Selon les phases géochimiques extraites, les concentrations de chaque élément mesurées en 2016 demeurent globalement du même ordre de grandeur que celles obtenues antérieurement, indiquant une relative homogénéité spatio-temporelle des apports sédimentaires en St16. Toutefois, quelques légères variations sont constatées :

- La concentration en Ca dans la phase acido-soluble (associée aux carbonates) est plus forte en 2016 comparée aux autres campagnes, dont notamment celle de 2013 (Tableau 6). Cette valeur est en cohérence avec la concentration totale mesurée (Tableau 3). Cette observation explique également que les ratios de Ca/Fe obtenus en 2016 sont en augmentation, comparés à ceux de 2013, 2014 et 2015.
- La concentration en Fe dans la phase résiduelle est en légère baisse par rapport à celle obtenue en 2015 mais reste semblable à celles de 2012 à 2014 (Tableau 6). Ainsi, il est cohérent d'analyser une concentration en Fe dans les fractions oxydable et réductible plus basse comparativement à 2015.
- La concentration en Co dans la phase oxydable (associée aux matières organique) a fortement diminué par rapport à 2015 mais demeure à un niveau comparable à celles de 2010 à 2014 ; la plus forte concentration totale étant mesurée en 2016.

Ces observations indiquent que la répartition géochimique de Ca et Fe ainsi que de Co peuvent varier dans le temps.

Tableau 6 : Compilation des données moyenne \pm écart-type des concentrations en métaux et calcium totaux mesurées selon la phase oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle des fractions pélitiques ($\varnothing < 41 \mu\text{m}$), tous horizons sédimentaires confondus (0-1, 1-2, 2-3 et 3-4 cm), des carottes prélevées annuellement à St16 entre 2010 et 2016.

Statistique	Campagne	Phase 1 : OXYDABLE (mg/kg ps)								Phase 2 : ACIDO-SOLUBLE (mg/kg ps)							
		Ca	Co*	Cr	Cu*	Fe*	Mn	Ni	Zn*	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn*
Moyenne	2010	10 951	0,60	35,2	0,30	6,83	12,5	0,60	1,25	187 205	6,28	12,7	1,35	151	350	9,50	1,75
Ecart-type		929	0,38	7,93	0,00	1,36	5,77	0,14	0,00	10 965	0,54	0,24	0,21	13,9	38,0	0,59	0,42
Moyenne	2011	31 013	0,50	36,7	0,53	3,50	22,4	1,30	1,25	199 676	6,20	6,30	1,70	4,93	330	11,8	2,60
Ecart-type		10 774	0,20	11,8	0,12	1,25	4,08	0,44	0,00	7 214	0,20	0,66	1,04	0,95	33,7	0,65	0,70
Moyenne	2012	7 824	0,25	27,5	0,85	3,03	9	0,55	1,51	186 677	8,98	13,4	3,28	12,6	425	16,0	4,40
Ecart-type		562	0,00	6,39	0,17	1,05	3,79	0,1	0,53	20 433	0,90	1,77	0,21	4,44	44,2	1,74	1,43
Moyenne	2013	7 784	0,59	35,5	0,62	16,7	17,4	1,18	1,25	89 472	6,28	7,73	0,58	19	364	11,4	1,26
Ecart-type		454	0,06	2,85	0,03	11,5	4,74	0,22	0,00	2 190	0,60	0,46	0,10	3,34	27,1	0,56	0,03
Moyenne	2014	8 006	1,13	42,7	0,40	2,50	6,23	0,78	1,25	181 658	5,03	6,78	0,38	3,18	361	11,1	1,25
Ecart-type		480	0,61	5,1	0,00	0,00	3,45	0,1	0,00	5 838	0,54	0,15	0,05	0,28	35,1	0,53	0,00
Moyenne	2015	9 247	2,90	33,6	0,68	10,9	16,7	1,40	1,25	141 501	4,83	7,35	1,50	21,6	279	9,28	10,7
Ecart-type		279	0,70	2,23	0,10	4,25	4,28	0,14	0,00	7 228	0,35	0,37	0,88	10,9	19,2	0,63	18,9
Moyenne	2016	8 086	0,42	41,5	0,29	2,50	16,6	0,98	1,25	223 072	4,78	6,83	0,53	11,3	278	7,88	1,41
Ecart-type		200	0,03	5,35	0,03	0,00	4,11	0,05	0,00	14 907	0,54	0,26	0,05	1,96	16,4	0,71	0,32

Statistique	Campagne	Phase 3 : REDUCTIBLE (mg/kg ps)								Phase 4 : RESIDUELLE (mg/kg ps)							
		Ca	Co	Cr	Cu*	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca	Co	Cr	Cu*	Fe	Mn	Ni	Zn*
Moyenne	2010	8 763	7,55	7,73	0,68	217	72,0	8,30	1,26	290	49,5	1 982	7,13	32 896	239	755	79,0
Ecart-type		1 392	1,43	1,11	0,10	73,1	11,2	1,09	0,03	46,7	7,93	269	1,14	2 274	39,2	127	0,00
Moyenne	2011	5 783	11,1	11,2	0,25	365	78,0	13,9	3,33	232	69,1	2 762	4,00	81 847	342	1 026	79,0
Ecart-type		532	0,66	1,02	0,00	56,5	4,70	0,70	0,23	56,0	0,67	11,4	0,00	56,2	38,8	0,58	0,00
Moyenne	2012	11 809	11,5	10,0	0,25	474	65,0	13,4	2,90	341	62,2	2 277	5,50	73 403	298	1 152	79,0
Ecart-type		6 845	1,71	1,46	0,00	40,3	6,78	1,68	1,82	129	11,5	82,0	1,33	12 396	44,8	215	0,00
Moyenne	2013	2 746	19,5	21,7	0,43	1 138	119	23,0	2,75	445	66,5	3 169	7,93	74 814	363	1 023	84,0
Ecart-type		120	2,68	3,97	0,05	317	17,3	4,28	0,61	63,4	5,45	132	0,22	2 982	15,4	42,8	10,0
Moyenne	2014	15 211	12,0	11,7	0,43	423	101	14,0	1,56	417	80,6	3 227	9,53	77 570	386	1 350	81,8
Ecart-type		2 783	1,68	2,17	0,10	116	9,03	2,68	0,27	89,8	2,64	108	0,32	556	4,42	22,4	3,91
Moyenne	2015	22 084	15,3	13,7	0,43	664	105	16,6	3,50	975	69,8	2 731	8,93	97 830	317	1 005	79,0
Ecart-type		6 072	0,62	0,88	0,26	42,6	12,6	1,01	3,14	187	1,37	53,1	2,15	1 970	8,29	124	0,00
Moyenne	2016	4 150	19,4	20,5	0,70	348	101	22,3	2,90	916	79,1	3 145	9,90	76 257	401	1 403	79,0
Ecart-type		92,3	0,57	1,39	0,08	34,3	6,23	1,32	0,24	92,5	1,46	52,0	0,34	1 330	9,31	46,5	0,00

* Les colonnes peuvent présenter les valeurs des écart-types à zéro puis que les valeurs des concentrations mesurées étant en dessous de la limite de quantification ont été majorées au seuil de cette limite.

Les Figure 5 et Figure 6 présentent la distribution des éléments entre les différentes phases porteuses depuis 2010, tous les horizons sédimentaires confondus. Il s'avère que les phases 1 oxydable (associée aux matières organiques) et 3 réductible (associée aux oxy-hydroxydes) contiennent très peu d'éléments. Les fortes concentrations se sont observables plutôt dans les phases 2 acido-soluble (associée aux carbonates) et 4 résiduelle (minéraux latéritiques). Plus en détail, de 2010 à 2016, les métaux d'origine latéritique sont distribués soient :

- **quasi-exclusivement** dans la phase 4 résiduelle (phase la moins soluble composée de silicates et alumino-silicates). C'est le cas pour les concentrations de Cr (97 à 98 %), Fe (98 à 100 %) et Ni (97 à 98 %). Toutefois, pour le Fe, étant donné que cet élément entre dans la composition de la goéthite (identifiée en DRX), il aurait normalement dû principalement être extrait dans la fraction réductible (phase oxy-hydroxydées). Cette observation indique que la goéthite présente une résistance à l'utilisation de l'hydroxylamine (qui extrait plus aisément les hydroxydes qui sont moins bien cristallisés que les oxydes).
- majoritairement dans la **phase résiduelle et dans une moindre mesure dans la phase réductible**. C'est le cas pour Co dont 72 à 82 % de concentration totale est associée aux silicates et alumino-silicates et 12 à 21 % aux oxy-hydroxydées.
- **entre les différentes phases**, comme pour les concentrations de Mn, qui sont associées à la fois à la fraction résiduelle (35 à 45 %), comme les autres métaux d'origine latéritique, et à la fraction acido-soluble (35 à 53 % dans la phase assimilée aux carbonates) et dans une moindre mesure dans la phase réductible (8 à 15 %). Ce constat s'explique par le fait que le Mn est un élément clé dans les processus d'oxydo-réduction (notamment ceux de la diagénèse précoce).

Le Ca est très fortement (89%) présent dans la phase acido-soluble (carbonates). Le Cu et Zn sont mesurés principalement dans la fraction résiduelle (77 et 92 %). Cependant, pour ces deux derniers éléments, les valeurs sont sujettes à une plus forte incertitude en raison de leurs faibles concentrations mesurées.

En 2016, il faut souligner que, tous horizons sédimentaires confondus, la fraction de métal la plus labile ou disponible (acido-soluble), ne représente, par rapport aux concentrations totales, que 0,01 % du Fe total ; 0,21 % du Cr total ; 0,55 % du Ni total ; 1,67 % du Zn total et 4,60 % du Co total et du Cu total. A l'inverse, les proportions augmentent significativement pour Mn (34,9 % du total). Ces résultats se corroborent, à l'exception de Cu et Zn, où des variations fortes sont constatées depuis 2010.

Par ailleurs, d'un horizon à l'autre, les distributions des éléments (métaux et Ca) sur les différentes phases sont également quasi-identiques, ce qui indique une relative constance des apports sédimentaires à cette station. A titre d'exemple, la Figure 6 présente les distributions des métaux et du Ca dans l'horizon sédimentaire 0-1 cm des carottes sédimentaires entre 2010 et 2016. Mis à part le Cu et Zn, il y est observé une bonne reproductibilité des résultats compte tenu des variables introduites notamment par les opérations d'échantillonnage.

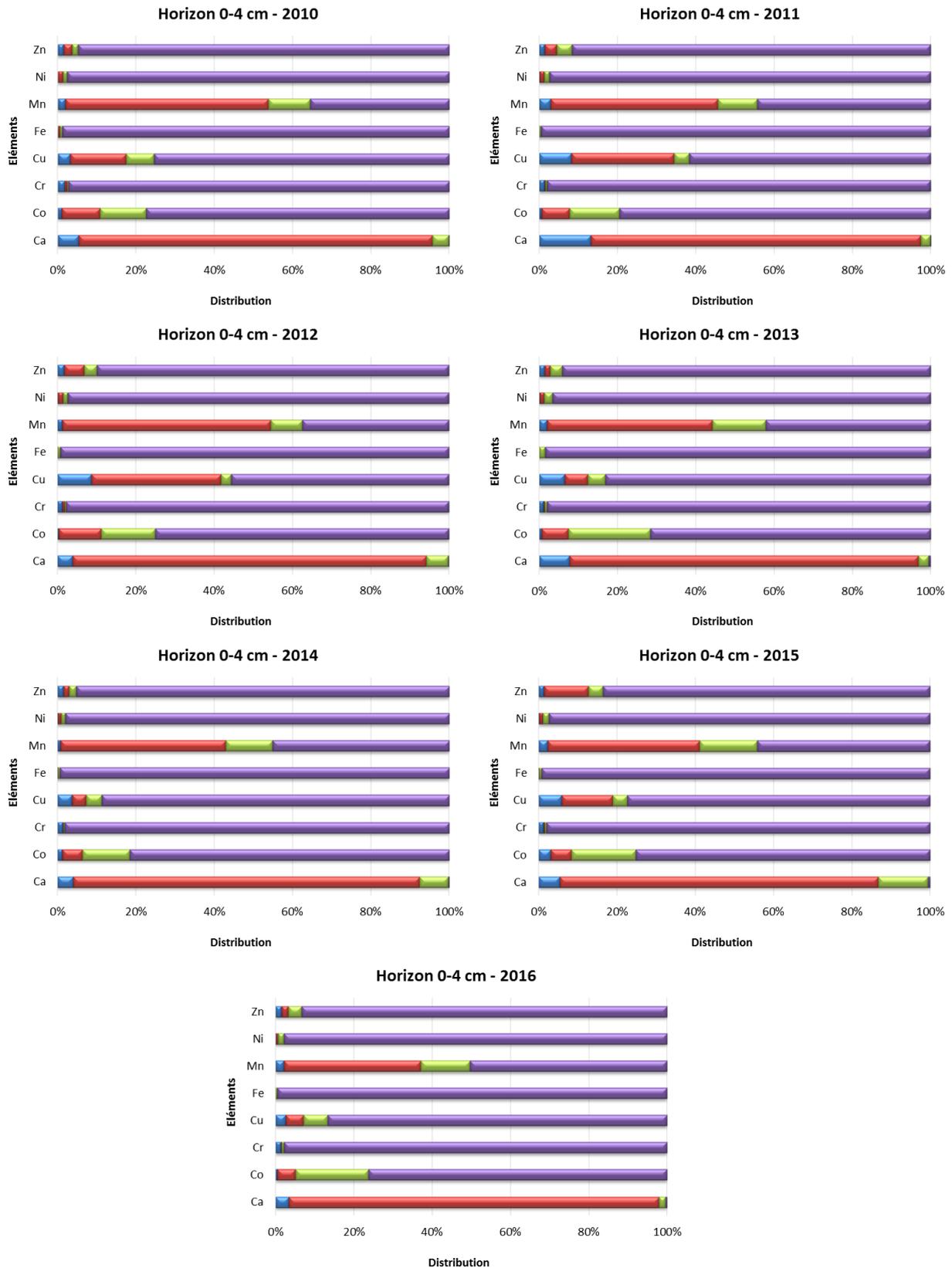


Figure 5 : Distribution des concentrations de Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn selon la phase oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle mesurées dans les fractions pélitiques ($\varnothing < 41 \mu\text{m}$), tous horizons sédimentaires confondus (0-1, 1-2, 2-3 et 3-4 cm), des carotte prélevées annuellement à St16 de 2010 à 2016. Les barres bleu représentent la phase oxydable ; rouge, la phase acido-soluble ; vert, la phase réductible ; mauve, la phase résiduelle.

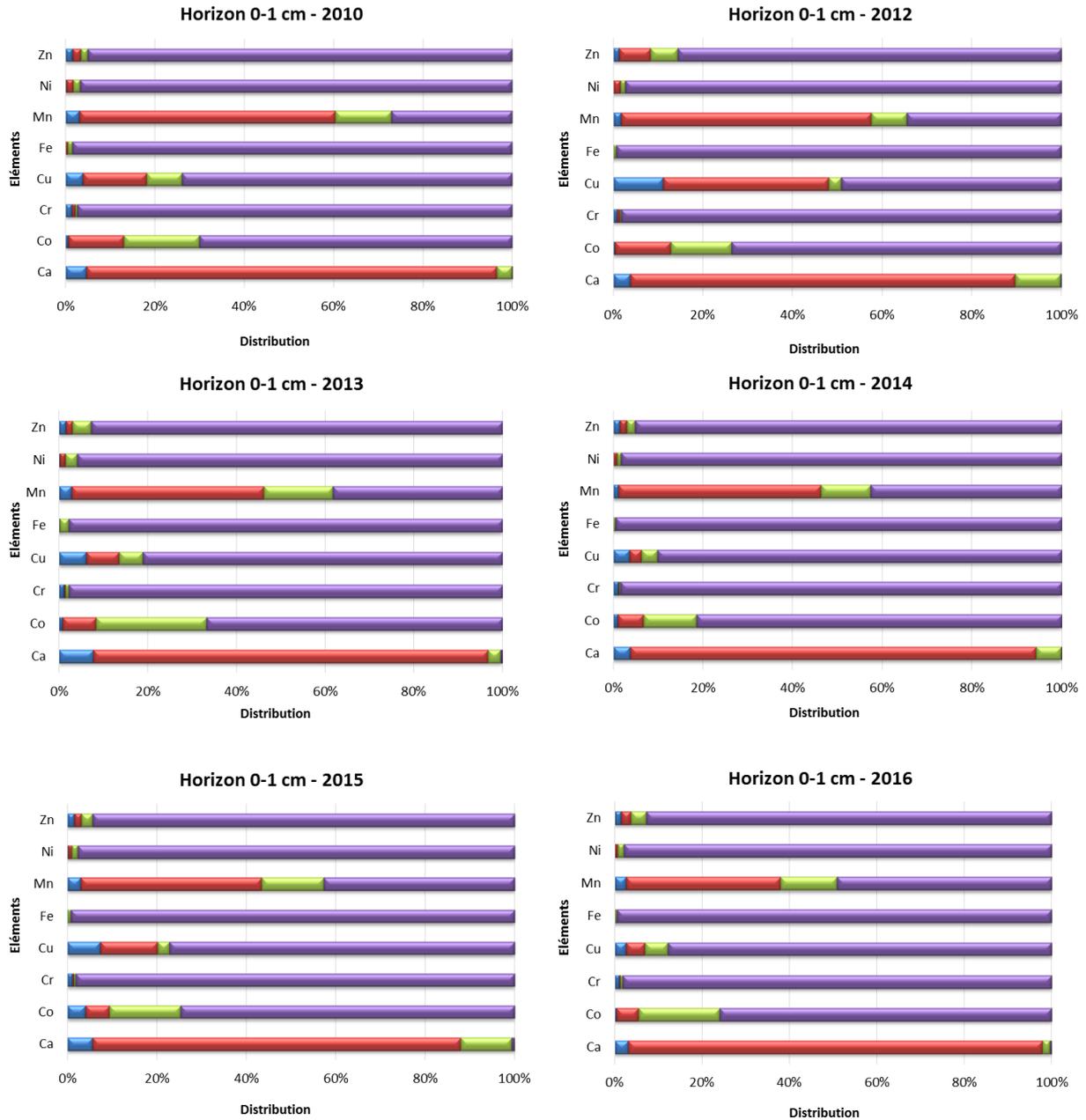


Figure 6 : Distribution des concentrations de Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn selon la phase oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle mesurées dans les fractions pélitiques ($\varnothing < 41 \mu\text{m}$) de l'horizon sédimentaire 0-1 cm des carottes prélevées annuellement à St16 de 2010 à 2016. Les barres bleu représentent la phase oxydable ; rouge la phase acido-soluble ; vert la phase réductible et mauve la phase résiduelle.

Remarque : Le cas du Mn est particulièrement intéressant car ce métal entre en jeu dans les réactions d'oxydo-réductions des couches sédimentaires. En milieu oxydant, il peut se retrouver sous formes d'oxy-hydroxydes 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.

3. Composition en soufre échangeable et lixiviable

Les concentrations de soufre lixiviable et échangeable de premier horizon (0-1 cm) sont de 1877 et 2492 mg/kg, respectivement. Ces valeurs sont en augmentation depuis 2013, après des maxima relevés en 2011 et 2012, notamment pour soufre échangeable.

Note : En 2015, un dragage de la zone portuaire de Prony a été réalisé pour évacuer différents matériaux comme les débris de charbon ou encore les résidus soufrés tombés accidentellement lors des transbordements. Cette opération a pu mettre en suspension une faible quantité de particules soufrées qui ont pu être entraînées vers le large, d'où les observations pour cette campagne 2016 à la station St16.

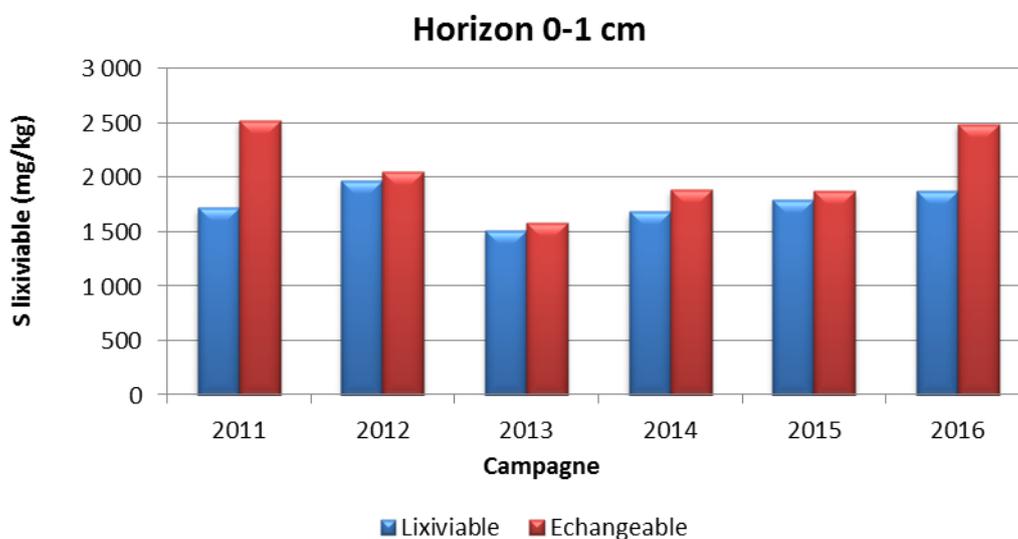


Figure 7: Concentrations en soufre lixiviable et échangeable dans l'horizon 0-1 cm de la carotte sédimentaire St16 de 2011 à 2016.

IV. CONCLUSION

Le suivi géochimique de la carotte sédimentaire en St16 a mis une nouvelle fois en évidence que la fraction pélitique (particule $\varnothing < 41 \mu\text{m}$) compose quasi-exclusivement les quatre premiers horizons sédimentaires. Cette fraction pélitique est majoritairement composée 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). La distribution granulométrique permet de constater que les sédiments sont de nature silto-argileuse (nomenclature de [Shepard, 1954](#))

Pour cette campagne 2016, même si de légères variations ont été observées selon l'élément considéré, la moyenne des concentrations totales des métaux (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) dans les quatre horizons reste du même ordre de grandeur depuis 2010.

La distribution des éléments sur les différentes phases porteuses établie à l'aide d'extractions sélectives séquentielles ont permis de constater une grande similarité de répartition des éléments entre les quatre premiers horizons sédimentaires et ce pour l'ensemble des campagnes de 2010 à 2016. 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 distribue plus entre les différentes phases bien que majoritairement associé aux phases carbonatées et résiduelles.

Les concentrations de soufre lixiviable et échangeable de premier horizon (0-1 cm) obtenues lors de cette campagne sont en sensible augmentation depuis 2013. Elles sont cependant semblables à celles recueillies en 2011.

REFERENCES

- Achard R. 2013. Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage : Rôle spécifique de la matière organique. Thèse de l'USTV-INERIS, pages 31-32.
- Achard R., Haddad L., Laurent A., Pluchino S., Kumar-Roiné S., Fernandez J.M. 2015a. Suivi station St16 : Evolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony) – Campagne annuel 2015. Contrat AEL/Vale-NC n° C3052, 34p.
- Achard R, Haddad L, Laurent A, Pluchino S, Fernandez J-M, 2015b. Qualité physico-chimique des sédiments marins : suivi réglementaire triennal – Campagne 2015. Contrat Vale-NC/AEL n° C3052, p 52.
- 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.
- Fernandez JM., Chevillon C., 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 (Rades Nord et Nord-est) et dans la baie Kwé. Contrat AEL/Vale-NC n° 1230, 55p.
- Fernandez JM, Moreton B, Le Grand H, Creuzil J, 2012. Suivi station St16 : Taux d'accumulation et évolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony) – Campagne 2011. Contrat AEL/Vale-NC n° E29928, 35p.
- Kaplan H., Laurent A., Hubert M., Moreton B., Kumar-Roiné S., Fernandez JM. 2016. Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. 1^{er} semestre 2016. Contrat AEL/Vale-NC n°3052-Avenant n°1, 90p.
- Kumar-Roiné S., Gilbert A., Laurent A., Fernandez J.M., 2016a. Suivi de la qualité éco-toxicologique (métaux) des eaux de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie par transplantation d'espèces bio-indicatrices. Campagne annuelle : Période d'avril à octobre 2015. Rapport AEL 041-VI-15-P, Vale-NC/AEL E78669/0001, 56 p.
- Kumar-Roiné S., Haddad ., Laurent A., Hubert M., Achard R., Fernandez JM. 2016b. Suivi des densités de flux verticaux des particules dans la Canal de la Havannah, la baie Kwé et la Rade Nord de Prony. Campagne 1^{er} semestre 2016. Période de mai – septembre 2016. Contrat AEL/Vale-NC n°3052-Avenant n°1, 34p.
- Mayer LM., Fink LK. 1979. Granulometry dependance of Cr accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 11 : 491-503.
- Quevauvillier P., Rauret G., Jtipez-Sanchez F., Rubiob R., Ure A., Muntau 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 de l'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., Mullet 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*, 10 : 2075-2086.

Tessier E. 2012. Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Thèse de l'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 MINIERE ET DES CONSEQUENCES GEOCHIMIQUES DE L'ACTIVITE PORTUAIRE SUR LES SEDIMENTS.....	7
FIGURE 2 : OBSERVATION MICROSCOPIQUE DE LA FRACTION SUPERIEURE A 41 µM DE L'HORIZON SEDIMENTAIRE 1-2 CM.....	9
FIGURE 3 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE EN POURCENTAGE VOLUMIQUE SUR LA FRACTION PELITIQUE DES HORIZONS 0-1 CM, 1-2 CM, 2-3 CM ET 3-4 CM DE LA CAROTTE ST16.	10
FIGURE 4 : ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTALES MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES (Ø < 41 µM) DE L'HORIZON SEDIMENTAIRE 0-1 CM DE LA CAROTTE ST16 POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES ANNUELLES DE 2010 A 2016. (*) : POUR LA CAMPAGNE DE 2011, LES CONCENTRATIONS TOTALES DE CA, CO, CR, FE, MN ET NI, SONT OBTENUES PAR ANALYSE DIRECTE, AUCUNE DONNEE N'EXISTE POUR LE CU ET ZN.	15
FIGURE 5 : DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS DE CA, CO, CR, CU, FE, MN, NI ET ZN SELON LA PHASE OXYDABLE, ACIDO-SOLUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES (Ø < 41 µM), TOUS HORIZONS SEDIMENTAIRES CONFONDUS (0-1, 1-2, 2-3 ET 3-4 CM), DES CAROTTE PRELEVEES ANNUELLEMENT A ST16 DE 2010 A 2016. LES BARRES BLEU REPRESENTENT LA PHASE OXYDABLE ; ROUGE, LA PHASE ACIDO-SOLUBLE ; VERT, LA PHASE REDUCTIBLE ; MAUVE, LA PHASE RESIDUELLE.	19
FIGURE 6 : DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS DE CA, CO, CR, CU, FE, MN, NI ET ZN SELON LA PHASE OXYDABLE, ACIDO-SOLUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES (Ø < 41 µM) DE L'HORIZON SEDIMENTAIRE 0-1 CM DES CAROTTE PRELEVEES ANNUELLEMENT A ST16 DE 2010 A 2016. LES BARRES BLEU REPRESENTENT LA PHASE OXYDABLE ; ROUGE LA PHASE ACIDO-SOLUBLE ; VERT LA PHASE REDUCTIBLE ET MAUVE LA PHASE RESIDUELLE.....	20
FIGURE 7: CONCENTRATIONS EN SOUFRE LIXIVIABLE ET ECHANGEABLE DANS L'HORIZON 0-1 CM DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE ST16 DE 2011 A 2016.	21

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : LOCALISATION ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU POINT DE PRELEVEMENT A LA STATION ST16 (REFERENTIEL WGS-84). 7

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. 11

TABLEAU 3 : COMPILATION DES DONNEES MOYENNE ± ECART-TYPE DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTAUX MESUREES DANS LES FRACTIONS PELTIQUES ($\varnothing < 41 \mu\text{M}$), TOUS HORIZONS SEDIMENTAIRES CONFONDUS (0-1, 1-2, 2-3 ET 3-4 CM), DES CAROTTES PRELEVEES ANNUELLEMENT A ST16 ENTRE 2010 ET 2016. 12

TABLEAU 4 : MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS DES CONCENTRATIONS DE METAUX ET DU CALCIUM TOTAUX OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES ($\varnothing < 41 \mu\text{M}$), TOUS HORIZONS SEDIMENTAIRES CONFONDUS (0-1, 1-2, 2-3 ET 3-4 CM), DES CAROTTES PRELEVEES ANNUELLEMENT A ST16 ENTRE 2010 ET 2016. 13

TABLEAU 5 : RATIO Ca/Fe OBTENU SUR LES HORIZONS SEDIMENTAIRES DE LA CAROTTE ST16 POUR LES CAMPAGNES DE 2010 A 2016. 13

TABLEAU 6 : COMPILATION DES DONNEES MOYENNE ± ECART-TYPE DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTAUX MESUREES SELON LA PHASE OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE DES FRACTIONS PELTIQUES ($\varnothing < 41 \mu\text{M}$), TOUS HORIZONS SEDIMENTAIRES CONFONDUS (0-1, 1-2, 2-3 ET 3-4 CM), DES CAROTTES PRELEVEES ANNUELLEMENT A ST16 ENTRE 2010 ET 2016. 17

ANNEXES

ANNEXE 1.....	28
ANNEXE 2.....	30
ANNEXE 3.....	33

ANNEXE 1

METHODOLOGIE

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 (fraction pélitique) 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.

GRANULOMETRIE

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est conduite sur la fraction de Ø<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.

MINERALOGIE (DRX)

Les espèces minérales ont été déterminées par diffraction de rayons X (DRX) sur les fractions pélitiques broyées. 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 METAUX

La concentration totale des éléments, contenue dans les différents horizons de la carotte sédimentaire, a été déterminée par addition des concentrations analysées lors des extractions séquentielles sélectives menées sur la fraction pélitique des sédiments (voir protocole « *dosage des métaux dans les phases géochimiques* »).

DOSAGE DES METAUX DANS LES PHASES GEOCHIMIQUES

Les étapes d'extractions séquentielles ont été conduites avec un protocole modifié de type [Tessier et al., 1979](#) et [Quevauvillier et al., 1997](#) comprenant 4 phases géochimiques. Cette méthode d'extraction est adaptée aux milieux carbonatés.

Pour chaque échantillon, 2 g de pélites ont été nécessaires pour extraire les métaux des 4 phases géochimiques qui sont :

- **La phase oxydable (Phase 1)** : Cette fraction représente les éléments 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 (Phase 2)** : 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 (Phase 3)** : Elles sont associées aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse principalement. Leur extraction s'opère avec un agent réducteur puissant (NH₂OH, HCl) en milieu faiblement acide ;

- **La phase résiduelle (Phase 4)** : Elle représente les éléments fortement liés aux constituants 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 béciers et ustensiles sont soit en PEHD ou en Teflon®.

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

Les limites de quantification (LQ en mg/kg ps) des métaux sont les suivantes :

Élément	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Phase 1, 2 et 3	0,25	0,5	0,25	2,5	0,25	0,5	1,25
Phase 4	4,0	1,0	1,0	-	2,0	2,0	79,0

DOSAGE DU SOUFRE LIXIVIABLE

L'extraction du soufre lixiviable s'est faite par agitation mécanique de 1 g de sédiment (fraction pélitique) dans 100 mL d'eau ultrapure pendant 16 h. Les échantillons ont ensuite été centrifugés à 3000 RPM pendant 15 minutes puis filtrés à 0,45 µm avant d'être analysés à l'ICP-OES.

DOSAGE DU SOUFRE ECHANGEABLE SELON LA PROCEDURE D'EXTRACTION BCR

L'attaque a été conduite sur 1 g de sédiment (fraction pélitique) 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 µm avant d'être analysé par ICP-OES.

TRAITEMENTS STATISTIQUES

L'usage des LQ permet de s'assurer du niveau de sensibilité des analyses mais a pour conséquence d'éliminer des données lors des traitements statistiques lorsque les métaux sont en très faibles concentrations. Avec des jeux de données peu denses, les concentrations moyennes sont alors artificiellement majorées. Dans cette étude, afin de se rapprocher de la réalité, les valeurs en dessous de la LQ sont majorées au seuil de limites respectives pour chaque élément.

ANNEXE 2

VARIABLES GEO-PHYSIQUES

Teneur en fraction pélitique et teneur en carbonates des sédiments des quatre premiers horizons de la carotte St16.

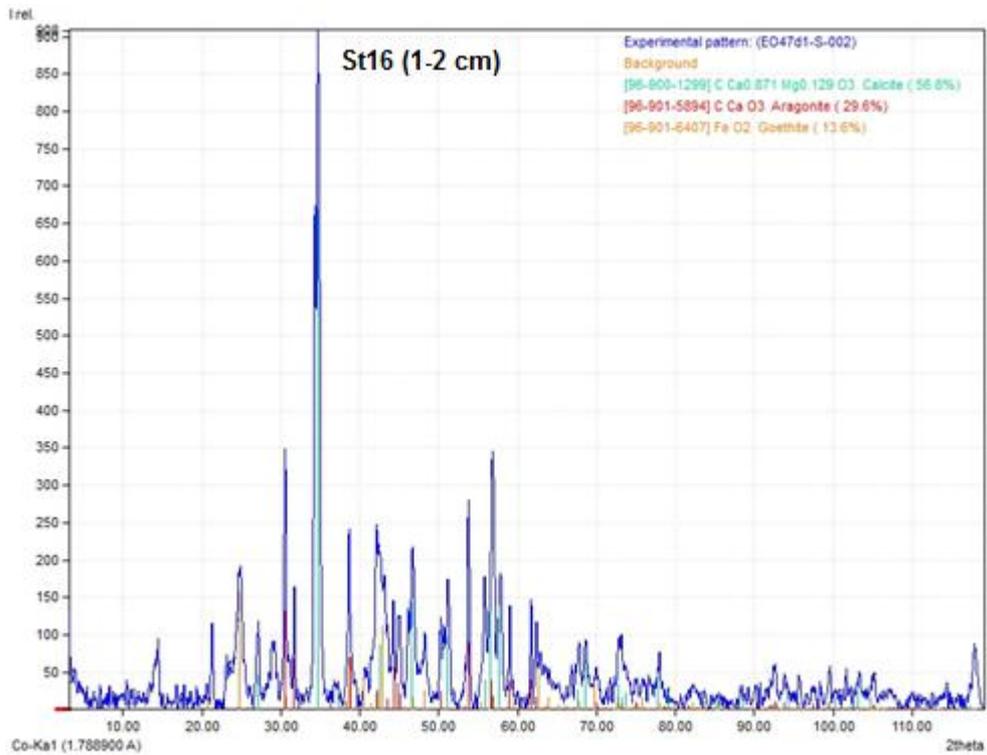
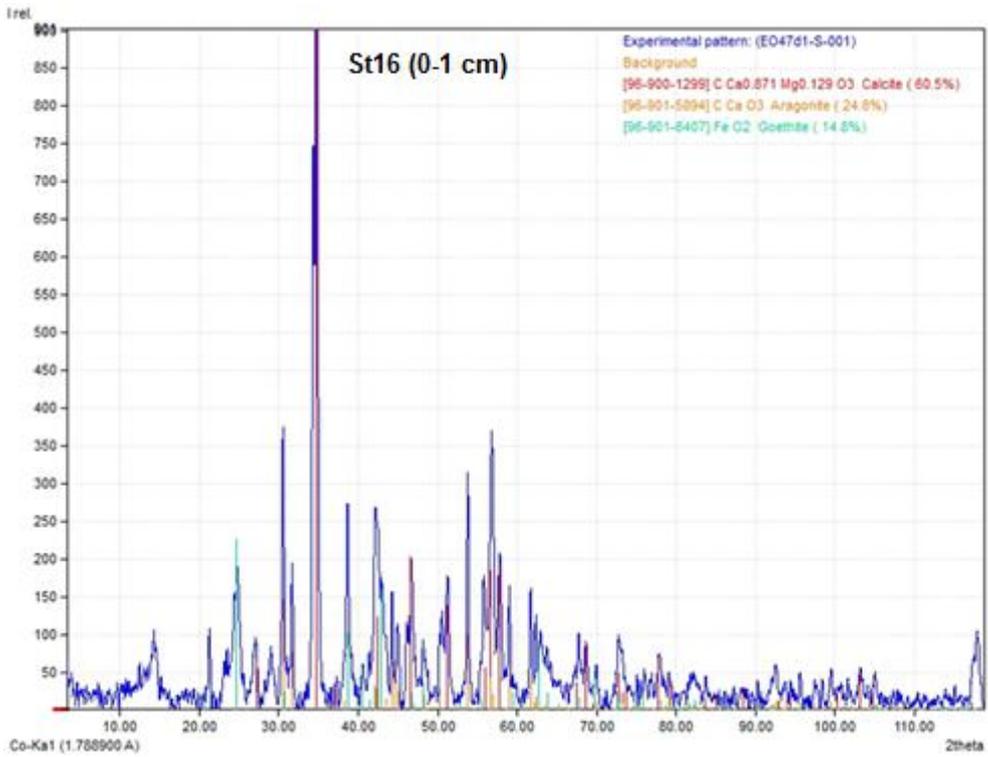
Station	Horizon (cm)	Teneur en CaCO ₃ (%)	Fraction pélitique (%)
St16	0-1	56,8	95,9
	1-2	55,9	97,0
	2-3	55,9	97,0
	3-4	56,2	97,1

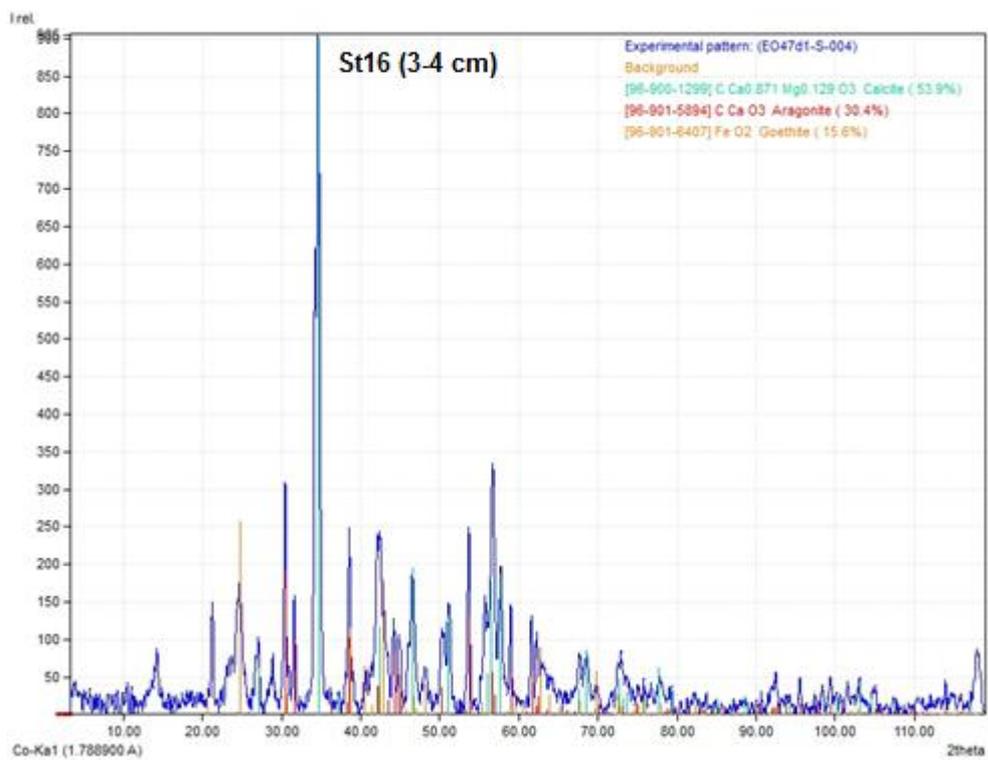
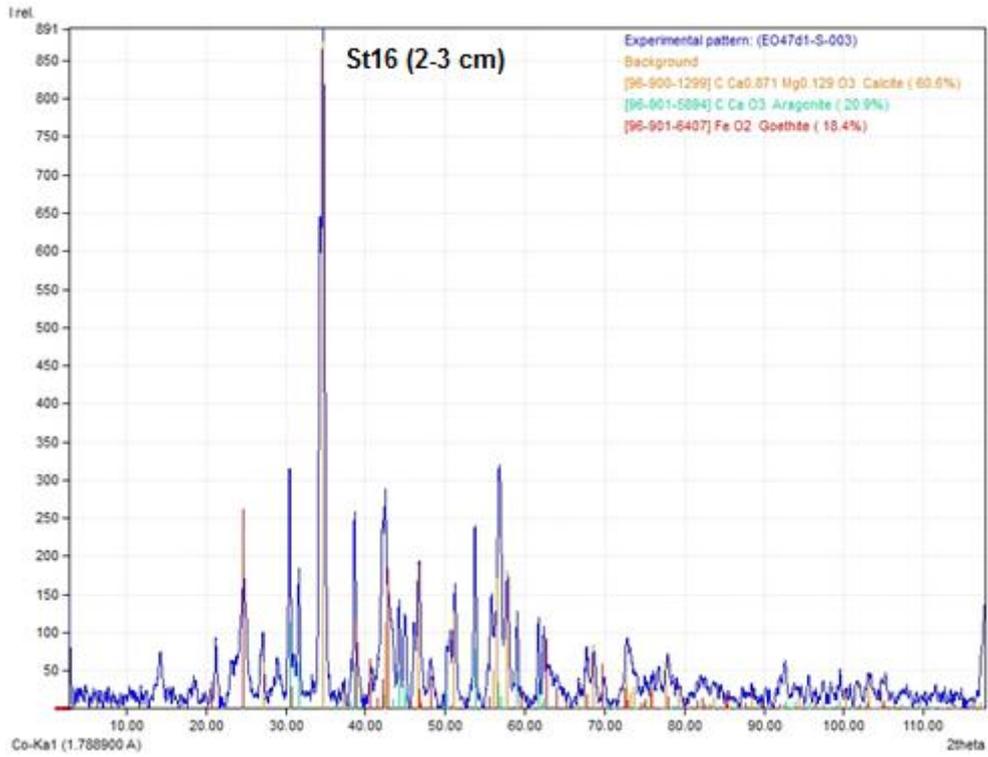
Distribution granulométrique des fractions pélitiques des sédiments des quatre premiers horizons de la carotte St16.

Station	Horizon (cm)	Pourcentage volumétrique					
		0,02-2 µm	2-20 µm	20-40 µm	40-50 µm	50-63 µm	>63 µm
St16	0-1*	20,7	64,3	12,1	1,73	0,90	0,38
	1-2*	26,50	58,9	11,8	1,77	0,86	0,17
	2-3*	20,2	59,3	15,8	2,72	1,49	0,55
	3-4*	18,8	57,8	16,8	3,34	2,14	1,19

* : La somme des classes granulométriques peut différer de 100 % dû à l'arrondissement des valeurs.

Composition minéralogique des fractions pélitiques des quatre premiers horizons de la carotte sédimentaire St16.





ANNEXE 3

PARAMETRES CHIMIQUES

Composition en métaux totaux et calcium total des fractions pélitiques des quatre premiers horizons de la carotte sédimentaire St16.

Station	Campagne	Horizon (cm)	Concentration totale (mg/kg)					
			Ca	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
St16	2016	0-1	251 912	106	3 215	77 915	842	1 370
		1-2	216 097	104	3 161	76 390	794	1 426
		2-3	240 040	104	3 191	77 356	783	1 473
		3-4	236 849	101	3 286	74 806	766	1 466

Composition en soufre lixiviable et échangeable des fractions pélitiques des quatre premiers horizons de la carotte sédimentaire St16.

Station	Horizon (cm)	Soufre Lixiviable (mg/kg)	Soufre Echangeable (mg/kg)
		2016	2016
St16	0-1	1877	2492
	1-2	1995	2901
	2-3	344*	1201
	3-4	1335	1947

* Cette valeur anormale, obtenue en dépit d'analyse à deux reprises, est fournie à titre indicatif et doit être vérifiée lors de la prochaine campagne.

Distribution des métaux et calcium sur les différentes phases géochimiques des fractions pélitiques des quatre premiers horizons de la carotte sédimentaire St16.

Station	Campagne	Horizon (cm)	Phase Oxydable : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2016	0-1	0,45	34,2	0,27	<2,50	22,2	1,04	<1,25	7 862
		1-2	0,41	40,9	0,29	<2,50	17,2	0,99	<1,25	7 984
		2-3	0,39	44,2	<0,25	<2,50	14,0	0,93	<1,25	8 305
		3-4	0,43	46,5	0,32	<2,50	13,1	0,95	<1,25	8 194

Station	Campagne	Horizon (cm)	Phase acido-soluble : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2016	0-1	5,33	7,20	0,48	9,57	297	8,42	1,90	238 877
		1-2	5,05	6,66	0,51	10,6	283	8,41	<1,25	202 990
		2-3	4,58	6,82	0,59	14,1	273	7,83	<1,25	226 687
		3-4	4,15	6,57	0,48	10,7	259	6,87	<1,25	223 736

Station	Campagne	Horizon (cm)	Phase réductible : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2016	0-1	19,7	19,5	0,65	363	109	21,0	3,13	4 284
		1-2	19,0	20,5	0,71	356	95,8	21,8	2,78	4 120
		2-3	20,1	22,4	0,79	376	95,6	24,1	3,08	4 073
		3-4	18,9	19,4	0,73	298	102	22,1	2,58	4 122

Station	Campagne	Horizon (cm)	Phase résiduelle : concentrations en mg/kg							
			Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2016	0-1	80,6	3 154	10,1	77 542	414	1 340	<79,0	889
		1-2	79,9	3 093	10,3	76 023	398	1 395	<79,0	1 003
		2-3	78,6	3 118	9,79	76 966	400	1 440	<79,0	974
		3-4	77,3	3 213	9,48	74 497	392	1 436	<79,0	797