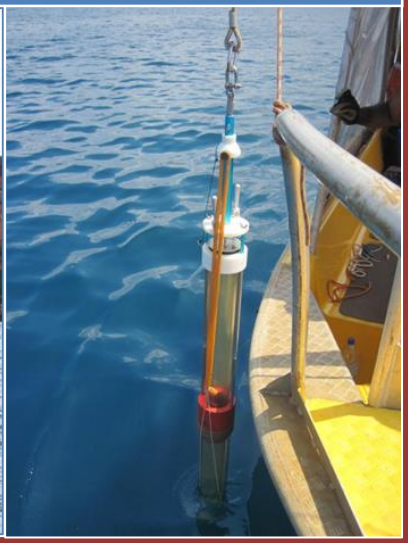
SUIVI STATION ST16 : EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE ET GEOCHIMIQUE DE LA COLONNE D'EAU ET DES SEDIMENTS RECENTS

CAMPAGNE 2017



« Analyses des métaux dans l'environnement et expertises »

Rapport annuel

Campagne de

2017

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

CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL-LEA

Proposition technique et commerciale AEL 138-VI-17-P

Suivi station St16 : Evolution physico-chimique et géochimique d'eau et des sédiments récents

Campagne 2017

Kaplan H., Kumar-Roiné S., Laurent A., Moreton B., Drouzy M., Fernandez JM.

Nombre de pages : 51

	Ref AEL	Ref Client
Identification	138-VI-17-P	E98084/0002+0003
Titre complet	Suivi station St16 : Evolution physico-chimique et géochimique de la colonne d'eau et des sédiments récents. **Campagnes 2017.**	
Auteurs	Kaplan H., Kumar-Roiné S., Drouzy M, Laurent A., Moreton B, Fernandez JM, Pluchino S.	
Résumé	Dans le but de se conformer au plan de suivi règlementaire du milieu marin, il a été mis en place un programme de suivi pour un certain nombre de paramètres qui caractérisent la qualité des eaux et des sédiments. Cette étude fait partie du suivi mis en place après la réalisation de « l'Etat de référence » de la qualité physico-chimique et géochimique de la colonne d'eau et de la couverture sédimentaire récente dans la zone sous influence portuaire à la station St16. Ce programme de surveillance du milieu marin est réalisé trimestriellement depuis 2007 pour la colonne d'eau et annuellement depuis 2010 pour la couverture sédimentaire récente. Pour la colonne d'eau, cette étude met en évidence la légère influence des apports en eaux douces et matières terrigènes sur la qualité physico-chimique des masses d'eaux et leurs concentrations en métaux dissous sur la station St16. L'étude des concentrations des métaux dissous (Co, CrVI, Mn, Ni et Cu) mesurées depuis le début des campagnes trimestrielles à la station St16 n'a dégagé aucune tendance particulière au fil des années. L'évolution de ces concentrations, est à relier à l'ensemble des phénomènes hydro-climatiques naturels et anthropiques tels que les précipitations, la marée ou la force/direction du vent, l'intensité du débit des creeks et les activités des installations minières. Les concentrations obtenues lors des campagnes trimestrielles de 2017 restent toutefois, dans les mêmes ordres de grandeur que celles mesurées depuis le début des campagnes. Pour la couverture sédimentaire récente, la caractérisation physico-chimique des quatre premiers horizons de la carotte a montré que les sédiments sont composés quasi-exclusivement de fraction pélitique (Ø < 41µm). Ils contiennent de la Calcite et de l'Aragonite (influence océanique) et, dans une moindre mesure de la Goethite (influence terrigène). Toutefois, les caractérisations géochimiques montrent que les concentrations réductibles, résiduelles et totales de Co, Cr, Fe, Mn et Ni mesurées en 2017 sont supérieures à celles de 2010 ce qui suggère un accroissement des apports terrigènes. Cette progression n'a pourtant pas de conséquence sur la fraction disponible (oxydable + acido-soluble) sauf pour le Mn dont les concentrations labiles sont à la hausse pour la première fois depuis 2010. Cette observation devrait néanmoins être reconfirmée lors des prélèvements à venir. Les concentrations de S lixiviable et échangeable mesurées lors de cette campagne sont quant à elles semblables à celles recueilles en 2011.	

APPROBATION			
FONCTION	**NOMS**	**VISA**	**DATE**
Rédacteurs	Kaplan H. et Kumar-Roiné S.	HK/SKR	05/11/2017
Vérificateur 1	Kumar-Roiné S.	SKR	10/01/2018
Vérificateur 2	Pousse Céline.	CP	10/01/2018
Approbateur	Fernandez JM.	JMFA	11/01/2018

EVOLUTION		
VERSION	**DESCRIPTION DES MISES A JOUR**	**DATE**
V1.0	Rapport final	11/01/2018

COPIE - DIFFUSION	
NOM	**ORGANISME**
Casalis C	Vale-NC, Département Environnement

Ce rapport est cité comme suit : Kaplan H., Kumar-Roiné S., Laurent A., Moreton B., Drouzy M., Fernandez JM. 2017. Suivi station St16 : Evolution physico-chimique et géochimiques de la colonne d'eau et des sédiments récents. Campagnes 2017. Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P/E98084/000, 51p.

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION 6
A. CONTEXTE 6
B. OBJECTIFS 6
II. METHODOLOGIE 7
A. SITE D'ETUDE 7
B. ECHANTILLONNAGE 8
C. PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES 8
D. CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET HYDRODYNAMIQUES DES PRELEVEMENTS 9
III. RESULTATS 12
A. COLONNE D'EAU 12
B. COUVERTURE SEDIMENTAIRE RECENTE 21
IV. CONCLUSION 35

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 la qualité de la colonne d'eau et des sédiments récents carottés à la station St16, potentiellement impactés par les activités portuaire et minière, conduites, respectivement, depuis 2007 et 2010 (Kaplan *et al*., 2017a ; Kaplan *et al*., 2017b ; Achard *et al*., 2016).

Il est à noter qu'en complément la station St16 fait également l'objet de suivis depuis 2007 relatifs à (i) la qualité des sédiments de surface (Achard *et al*., 2015) et (ii) le taux d'accumulation (Achard *et al*., 2014) ; ainsi que, (ii) les concentrations en métaux bio-disponibles dans les organismes filtreurs (Kumar-Roiné *et al.,* 2017).

Ce rapport présente une synthèse pour 2017 concernant les résultats obtenus à station St16 :

- Les 4 campagnes de suivi trimestriel de la colonne d'eau ; et
- La campagne de suivi annuel des sédiments récents.

Note : *Le réseau du suivi de la colonne d'eau s'exerce sur un total optimisé à 14 stations à fréquence semestrielle (Kaplan* et al*., 2017a ; Kaplan* et al*., 2017b) et parmi ces 14 stations, deux faisaient l'objet d'un suivi trimestriel, à savoir la station St15 (Prony Creek Baie Nord) et St16 (zone portuaire de la Baie du Prony). Depuis cette année, seule la station St16 est échantillonnée trimestriellement. Par ailleurs, l'étude a débuté plus tardivement que les années précédentes pour des raisons administratives. Ainsi les dates des campagnes de prélèvement d'eau de mer sont décalées par rapport aux années précédentes.*

B. OBJECTIFS

L'objectif de ce programme est d'affiner le bilan d'impact de l'aire portuaire sur la colonne d'eau et la couverture sédimentaire récente à la station St16. Pour cela des séries temporelles sont analysées pour chacune des matrices.

Les précisions demandées portent sur:

- Les propriétés physico-chimiques de la colonne d'eau ainsi que les concentrations en métaux dissous et en hydrocarbures ;
- Les propriétés physico-chimiques de la couverture sédimentaire ainsi que la distribution verticale des métaux totaux et fractionnés et du soufre.

II. METHODOLOGIE

La méthodologie détaillée des différentes étapes de prélèvement, traitement et d'analyses est décrite dans l'Annexe 1.

Note *: Ces techniques de prélèvement, de conditionnement, de traitement et d'analyses sont spécifiques et reconnues pour l'analyse en milieu marin et saumâtre.*

A. SITE D'ETUDE

Les opérations d'échantillonnage concernent la station St16 (Tableau 1 et Figure 1) située au droit du port de commerce de Vale-NC. Cette station a fait l'objet d'un état de référence en 2007 pour la qualité de sa colonne d'eau et en 2010 pour la qualité des sédiments permettant de statuer l'impact ou non des activités industrielles.

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

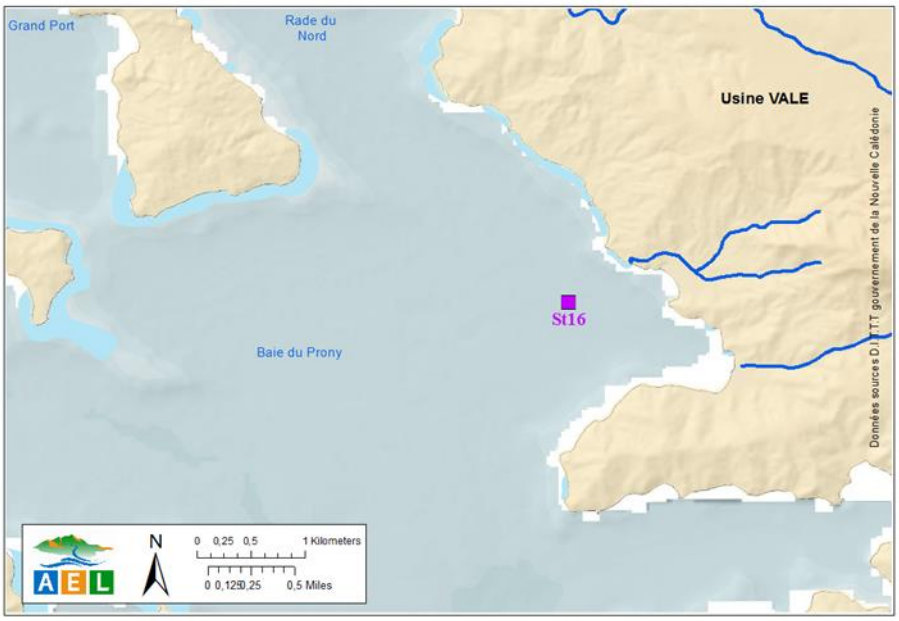


Figure 1: Localisation géographique de la station de prélèvement St16.

B. ECHANTILLONNAGE

1. Colonne d'eau

Les échantillonnages de la colonne d'eau se sont déroulés en quatre fois; deux campagnes semestrielles (20 avril et 09 août 2017) à bord du Slavko (Casy Express) et deux campagnes trimestrielles (04 mai et 28 septembre 2017) à bord, respectivement, du Slavko et du Raira (Soproner). La campagne d'avril représente l'échantillonnage de la « saison humide » et celle d'août de la « saison sèche ».

Les prélèvements d'eau effectués par bouteille « Goflo®, Metal-Free » ont été réalisés sur les 3 profondeurs suivantes :

- sub-surface (-3 m) ;
- mi-profondeur ;
- proximité du fond (environ 3 m).

2. Couverture sédimentaire récente

Les opérations de terrain ont été réalisées le 15 septembre 2017 à bord du Slavko qui 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 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 Whirl-Pack®, congelés puis lyophilisés.

C. PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES

1. Colonne d'eau

Les opérations suivantes ont été réalisées :

- profils multiparamétriques avec la sonde CTD (Seabird, modèle SBE19) afin de déterminer la salinité, la température, la turbidité et la fluorescence dans la colonne d'eau ;
- prélèvements d'eau pour la détermination du pH, de MES (Matière en suspension), et des concentrations en magnésium (Mg^{2+}) et sulfates (SO_4^{2}-), et pour la station St16 uniquement, carbonates (CO_3^{2-}) ;

- prélèvements d'eau pour l'analyse des hydrocarbures totaux ;
- prélèvements d'eau à des fins d'analyse des métaux dissous : cobalt (Co), chrome hexavalent (Cr^{VI}) et chrome total (Cr-total), cuivre (Cu), manganèse (Mn), nickel (Ni) et zinc (Zn).

2. Couverture sédimentaire récente

Tous les échantillons de sédiments ont été tamisés par voie humide afin de récupérer les fractions pélitiques (particules de Ø < 41 µm). 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 ; Ackermann, 1980 ; Deely et Fergusson, 1994).

Après tamisage, les fractions pélitiques des quatre horizons de la couverture sédimentaire récente de la 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 commence 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.

D. CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET HYDRODYNAMIQUES DES PRELEVEMENTS

Les conditions météorologiques et hydrodynamiques ont potentiellement une influence sur la valeur des paramètres physico-chimiques des eaux. Afin de restituer chaque prélèvement dans ce contexte, les conditions météorologiques de chaque campagne de la colonne d'eau comprennent les hauteurs des précipitations quotidiennes et la vitesse des vents pendant les campagnes et la semaine précédant celle-ci tandis que les heures d'arrivée aux stations ont été reportées sur des marégrammes pour constituer les conditions hydrodynamiques.

Les données météorologiques proviennent de la station météorologique de l'Usine Vale-NC (référence n° 98817104 ; Goro Usine) et sont retranscrites dans la Figure 2 et Figure 3. Les données liées aux marées sont obtenues sur le site du Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM) (Figure 4).

Les campagnes trimestrielles d'août et de septembre ont été conduites pendant des cycles de vive-eau, respectivement, à marée descendante et à l'étale de haute mer. Les prélèvements de la campagne d'avril et mai ont été réalisés à marée montante pendant un cycle de morte-eau.

A l'exception du mois d'avril, peu de précipitations ont été relevées lors des autres campagnes.

		Date des campagnes 2017			
Conditions météorologiques générales		**20 avril**	**04 mai**	**09 août**	**28 septembre**
La semaine précédant la campagne		ESE - 11 ± 2 m/s	SE - 13 ± 3 m/s	SE - 9 ± 2 m/s	ESE - 11 ± 1 m/s
		3,48 mm	12,7 mm	8,98 mm	1,36 mm
Pendant la campagne		SE – 17 m/s	E – 16 m/s	SO – 12 m/s	SSE -10 m/s
		102,7 mm	16,1 mm	11,8 mm	0 mm

Figure 2: Conditions météorologiques générales 5 jours avant et durant les 4 campagnes de prélèvement d'eaux de 2017 à St16.

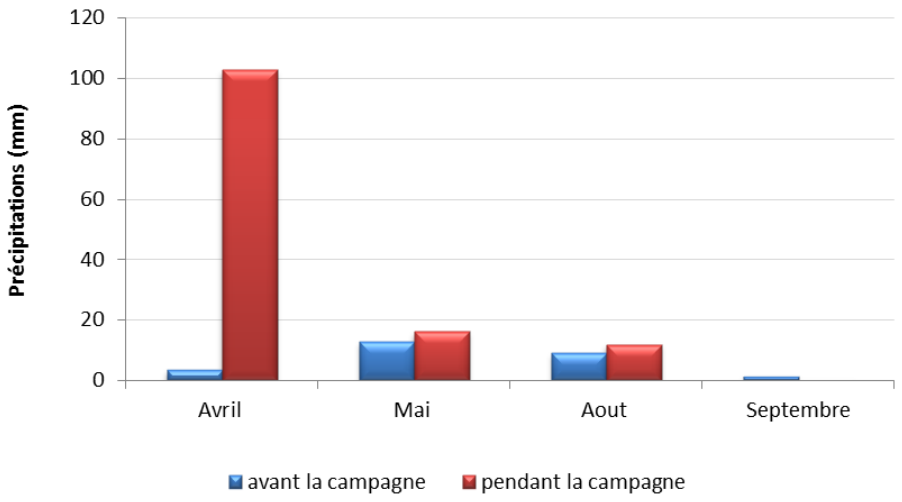


Figure 3: Cumul des précipitations 5 jours avant et durant les 4 campagnes de prélèvement d'eaux de 2017 à St16.

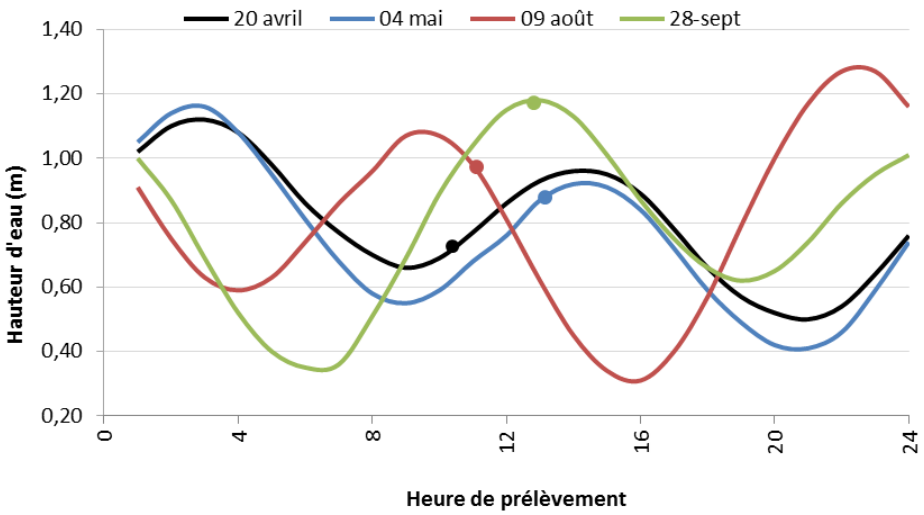


Figure 4: Marégrammes et heures d'échantillonnage d'eaux lors de 4 campagnes de prélèvement en 2017 à St16.

III. RESULTATS

A. COLONNE D'EAU

1. Structure des masses d'eau

Rappel *: Les mesures de température, salinité, fluorescence et turbidité sont nécessaires pour déterminer la stratification verticale des masses d'eau. En milieux côtier et estuarien, la salinité est un traceur des apports d'eaux douces. La turbidité est définie comme étant la « réduction de transparence d'un liquide due à la présence de substances non dissoutes » (Aminot et Kérouel, 2004) ; elle est le reflet de la charge particulaire dans l'eau. En milieux côtier et estuarien, la turbidité peut indiquer l'existence d'apports en particules provenant des rivières, d'une remise en suspension de dépôts sédimentaires ainsi que de blooms planctoniques. La fluorescence permet d'estimer la concentration en pigments chlorophylliens et donc de quantifier globalement la biomasse phytoplanctonique (Aminot et Kérouel, 2004).*

Remarque : *Les relevés physico-chimiques effectués lors de la campagne d'août ne sont pas complets. Un problème technique est survenu rendant impossible l'acquisition des données sur l'ensemble de la colonne d'eau. Le capteur de turbidité n'a enregistré aucune valeur exploitable.*

Les profils de température, fluorescence, salinité et turbidité et les valeurs statistiques mesurées lors de ces campagnes sont reportées, respectivement, dans la Figure 5 et l'Annexe 2.

TEMPERATURE

Les différences de températures entre les différentes campagnes sont nettement visibles ce qui met en évidence l'influence saisonnière de la température au sein de la colonne d'eau. Les températures moyennes entre la saison chaude (avril) et la saison fraiche (août) ont une différence de 2,9 °C. Les profils de température sont assez stables sur l'ensemble de la colonne d'eau à l'exception de la campagne de septembre avec une différence de moins 1,21 °C entre le haut et le bas de la colonne d'eau.

SALINITE

Les profils de salinité des campagnes d'avril et de mai sont semblables avec une légère augmentation de la salinité avec la profondeur. Ces profils ont été pris lors des marées montantes. *A contrario*, en septembre, à marée haute, une stratification des masses d'eau est visible sur les 23 premiers mètres de la colonne d'eau. L'apport d'eaux douces provenant des creeks (Rade Nord) provoque une légère diminution de la salinité en surface. De par sa profondeur et sa position, la station St16 est influencée autant par les apports d'eaux douces des creeks de la baie que par les courants océaniques.

FLUORESCENCE

Les valeurs de fluorescence relevées en mai sont nettement plus élevées que celles relevées lors des autres campagnes. Elles s'intensifient entre 5 et 10 m de la surface pour diminuer régulièrement jusqu'en bas de la colonne d'eau. En avril, le profil de fluorescence est stable. En septembre, la fluorescence augmente régulièrement jusqu'au fond atteignant les valeurs des relevés de septembre. Le temps de résidence de l'eau

de mer, plus long dans la Baie du Prony, peut favoriser l'augmentation de la productivité primaire, comme le montre la forte fluorescence observée en mai.

TURBIDITE

Les profils de turbidité de chacune des campagnes sont assez semblables à l'exception du profil d'avril pour lequel une couche turbide est visible entre 30 et 40 m de profondeur, le profil ayant été pris lors d'une marée montante. Lors des campagnes de mai et de septembre, la couche turbide ne s'observe que dans les cinq derniers mètres de profondeur. Les courants ont un impact sur le temps de résidence de l'eau de mer dans la Baie du Prony, ainsi on remarque la présence de néphéloïde benthique à marée haute.

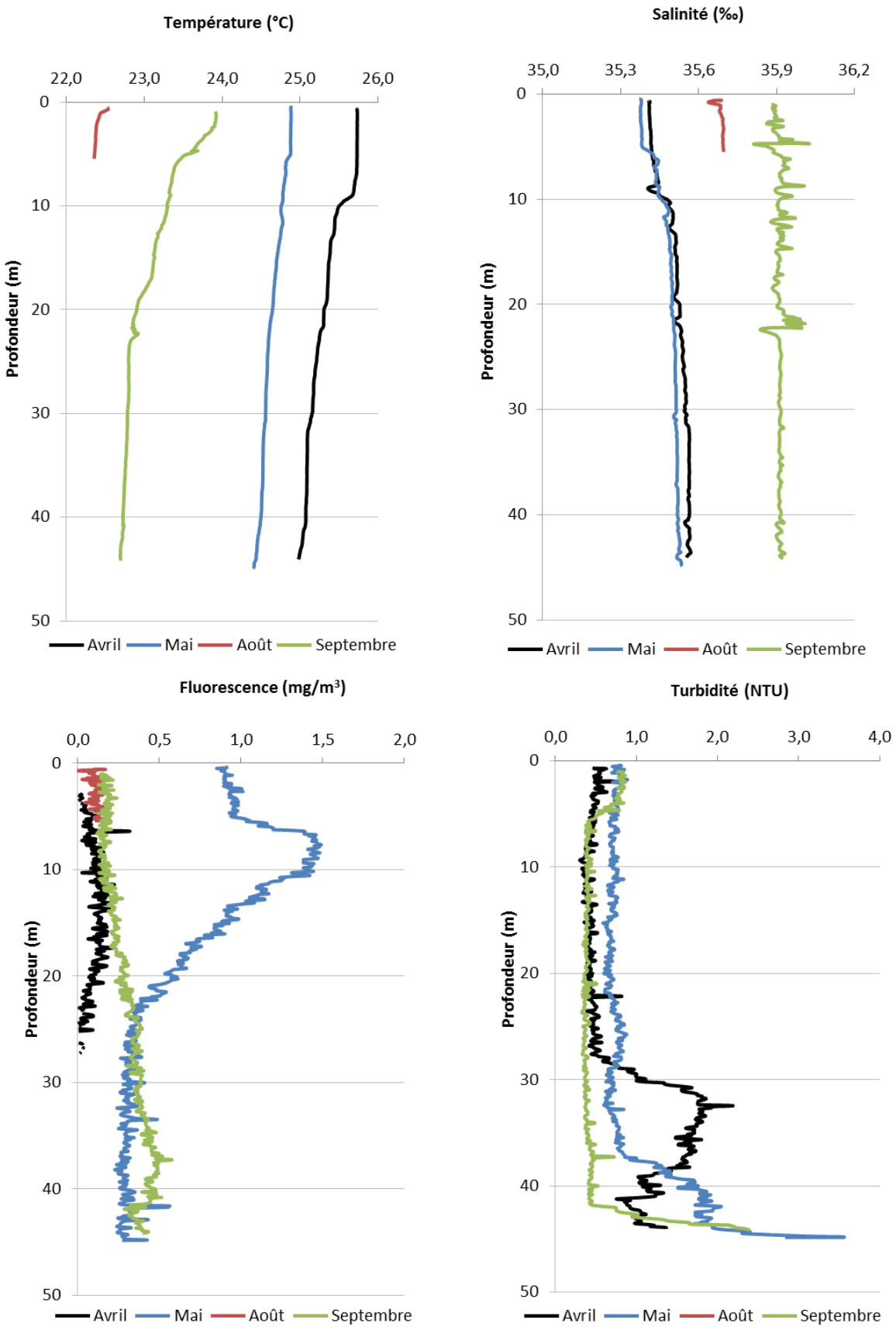


Figure 5: Profils de température, salinité, turbidité et fluorescence à St16 lors des 4 campagnes de 2017.

2. Détermination du pH

Les résultats d'analyse des ions Mg^{2+} et SO_4^{2-} et des valeurs de pH mesurées à la station St16 lors des campagnes de 2017 sont regroupés dans le Tableau 2

Les concentrations de Mg^{2+} et SO_4^{2-} ainsi que les valeurs de pH ne présentent pas de différence entre les campagnes à l'exception des valeurs de Mg^{2+} qui sont légèrement plus élevées en septembre.

Tableau 2: Concentration en ions (Mg^{2+}) et sulfates (SO_4^{2-}) et valeurs du pH mesurées aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) à St16 lors des 4 campagnes de 2017.

		St16		
Campagne	**Niveau**	**Mg^{2+} (mg/L)**	**SO_4^{2-} (mg/L)**	**pH**
Avril 2017	S	1407	2905	8,2
	M	1428	2775	8,2
	F	1434	2850	8,2
Mai 2017	**S**	1446	2955	8,2
	M	1422	2900	8,2
	F	1429	3020	8,2
Août 2017	S	1617	2755	8,2
	M	1493	2575	8,2
	F	1602	2720	8,2
Septembre 2017	S	1689	3065	8,2
	M	1716	2990	8,2
	F	1651	2955	8,2
Moyenne		**1528**	**2872**	**8,2**
Ecart-type		**117**	**143**	**0,0**
CV (%)		**8**	**5**	**0**

3. Matières en suspension

Les résultats des concentrations des MES à la station St16 pour les campagnes de 2017 sont regroupés dans le Tableau 3.

Rappel *: La mesure des matières en suspension (MES) est importante dans les milieux côtier et estuarien car elle reflète l'importance des apports terrigènes et de la remise en suspension de sédiments sous l'influence des conditions météorologiques (vent, pluie…). Les MES influencent également la production primaire: une charge particulaire élevée peut en effet modifier l'épaisseur de la couche euphotique (*Aminot et Kérouel, 2004*). En milieux côtier et estuarien, ces valeurs peuvent varier de 0,5 à 5 mg/L (*Aminot et Kérouel, 2004*).*

L'étude des MES met en évidence une légère hétérogénéité des résultats en fonction des niveaux de profondeur pour les campagnes d'avril et de mai. En revanche, leur présence est assez homogène aux 3 niveaux de profondeur aux campagnes d'août et de septembre.

La concentration moyenne des particules fines en suspension est proche en avril et en août (0,495 ± 0,447 mg/L et 0,402 ± 0,034 mg/L, respectivement) mais très hétérogène dans leur répartition verticale. En effet, en avril les MES sont concentrées au fond de la colonne d'eau, cette observations est confirmée par le profil de

turbidité. En mai, la concentration moyenne de MES est la plus importante (0,689 ± 0,199 mg/L) et les particules sont présentes essentiellement à mi-profondeur.

Les conditions météorologiques peuvent influencer la charge en MES au sein de la colonne d'eau. Ainsi, le peu de vent et précipitations relevés lors des campagnes d'août et de septembre montrent une faible remise en suspension des particules fines ce qui expliquerait l'homogénéité verticale des MES mesurées lors de ces deux campagnes.

Tableau 3: Concentration des MES mesurées aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) à St16 lors des 4 campagnes de 2017.

Campagne	Niveau	MES (mg/L)
Avril	S	0,299
	M	0,179
	F	1,007
Mai	S	0,512
	M	0,905
	F	0,651
Août	S	0,413
	M	0,364
	F	0,429
Septembre	S	0,133
	M	0,165
	F	0,163
Moyenne		**0,435**
Ecart-type		**0,291**
CV (%)		**67**

4. Concentrations en carbonates

Les résultats d'analyse des CO_3^{2-} mesurés à la station St16 lors des campagnes de 2017 sont reportés dans le Tableau 4.

Les concentrations de carbonates mesurées entre les campagnes sont proches. Toutefois, les campagnes de mai et d'août sont celles qui présentent un écart à la moyenne plus important et identique avec 2,56 ± 0,32 meq/L.

Ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur que les moyennes obtenues lors des campagnes de 2013 à 2016 (2,43 ± 0,24, 2,37 ± 0,33, 2,55 ± 0,06 et 2,55± 0,37 meq/L, respectivement) (Le Grand *et al.*, 2013c 2014c et 2015c) (Kaplan *et al.*, 2016). Les valeurs de carbonates sont ainsi très stables en inter-campagne et inter annuellement.

Tableau 4: Concentrations des ions carbonates (CO_3^{2-}) mesurées aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) à St16 lors des 4 campagnes de 2017.

Campagne	Niveau	Carbonates (meq/L)
Avril	S	2,35
	M	2,43
	F	2,35
Mai	S	2,73
	M	2,18
	F	2,76
Août	S	2,73
	M	2,18
	F	2,76
Septembre	S	2,54
	M	2,60
	F	2,64
Moyenne		**2,52**
Ecart-type		**0,22**
CV (%)		**9**

5. Hydrocarbures totaux

L'analyse des prélèvements de la station St16 n'a pas mis en évidence de concentrations en hydrocarbures totaux supérieures à la limite de quantification de la méthode (< 0,09 mg/L) en 2017.

6. Métaux dissous

Les résultats d'analyse des métaux dissous de la station St16 des campagnes de 2017 sont regroupés dans les Figure 6 et dans l'Annexe 3. Les valeurs statistiques sont fournies dans le Tableau 5.

Note : *pour le Cu et Zn, excepté une valeur de concentration mesurée, tous sont sous les limites de quantification. Ainsi, les études sur ces éléments sont ici présentées à titre indicatif et ne seront pas interprétées.*

Une seule valeur de Cu (0,03 µg/L) et de Zn (1,22 µg/L) ont été quantifiables lors de la campagne de mai en surface. Ces valeurs restent proches de la limite de quantification. Le Pb est décelable en surface en mai et en août et à mi-profondeur en septembre.

Le Co a été détecté à chaque campagne en surface, et à mi profondeur uniquement en août et en septembre.

Les concentrations de Cr(VI), Mn et Ni présentent une distribution verticale remarquée avec des valeurs plus importantes en surface notamment pour les campagnes d'avril et mai correspondant aux premiers mètres de la légère dessalure visible. Les concentrations de mi- profondeur et fond, quant à elles, sont comparables. Ainsi, ces métaux sont révélateurs des apports terrigènes. Par comparaison, les concentrations de Cr-total ne présentent pas de tendance particulière et demeurent relativement stables entre les campagnes avec 0,244 ± 0,044 µg/L.

Tableau 5 : Concentrations en métaux dissous (moyennes, écart-types et valeurs extrêmes) mesurées aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) confondus à St16 lors des 4 campagnes de 2017.

	St16							
Eléments (µg/L)	**Co**	**CrVI**	**Cr-total**	**Cu**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**
Min	<0,027	0,122	0,178	<0,025	0,054	0,071	<0,100	<1,00
Max	0,047	0,340	0,303	0,029	0,263	0,281	0,408	1,22
Moyenne	0,034	0,203	0,244	0,025	0,117	0,173	0,148	1,018
Ecart-type	0,009	0,058	0,044	0,001	0,066	0,068	0,106	0,063
CV (%)	26	29	18	5	56	39	72	6

Il semblerait que les fortes précipitations de la campagne d'avril (102,7 mm) auraient pu influencer cette ordonnance de concentrations de Cr(VI), Mn et Ni. Toutefois, elles n'expliquent pas les valeurs élevées obtenues pour la campagne de mai où la pluviométrie (16,1 mm) a été faible (Figure 3).

Les concentrations des métaux dissous Co, $Cr^{(VI)}$, Cu, Mn et Ni mesurées lors des campagnes de suivi de la station St16 réalisées depuis 2007 sont regroupées dans la Figure 7 et Tableau 6. Sur chaque série de données, selon la profondeur (surface, mi-profondeur et fond), a été appliquée une courbe de tendance correspondant à une régression linéaire simple afin d'examiner l'évolution des concentrations des métaux dissous au fils des années (Figure 7 et Tableau 6).

Il en ressort que les concentrations obtenues lors de cette campagne sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées lors des campagnes précédentes, et par conséquent, restent comprises dans le bruit de fond géochimique de ces métaux. Les droites de régression ne montrent aucune tendance avérée pour l'ensemble des éléments étudiés au fil des années. En effet, les coefficients de pentes obtenus pour les différentes droites sont tous très faibles pour dégager des tendances statistiques (Figure 7 et Tableau 6).

Cependant, comme cela a été observé en 2017 pour les métaux latéritiques, la série temporelle montre que les concentrations moyennes et écart-types sont plus importants en surface qu'à mi-profondeur et au fond de la colonne d'eau où ils demeurent comparables. Ces observations soulignent que les concentrations de ces métaux demeurent au fils d'années plus élevées et plus variables dans les eaux de surface. En effet, toutes les concentrations maximales de Co, Cr^{VI}, Mn et Ni ont été relevées dans les eaux de surface, mesurées soit lors des campagnes de mars 2011 (Cr^{VI} et Ni) soit celle de mai 2013 (Co et Mn). En ce qui concerne le Cu, les concentrations moyennes et écart-types peuvent être variables aux 3 niveaux de profondeur. Hormis, deux valeurs exceptionnelle en octobre 2008 et mai 2013 mesurées, respectivement, en surface et à mi- profondeur, les concentrations en Cu mesurées restent faibles et difficiles à interpréter (Figure 7 et Tableau 6).

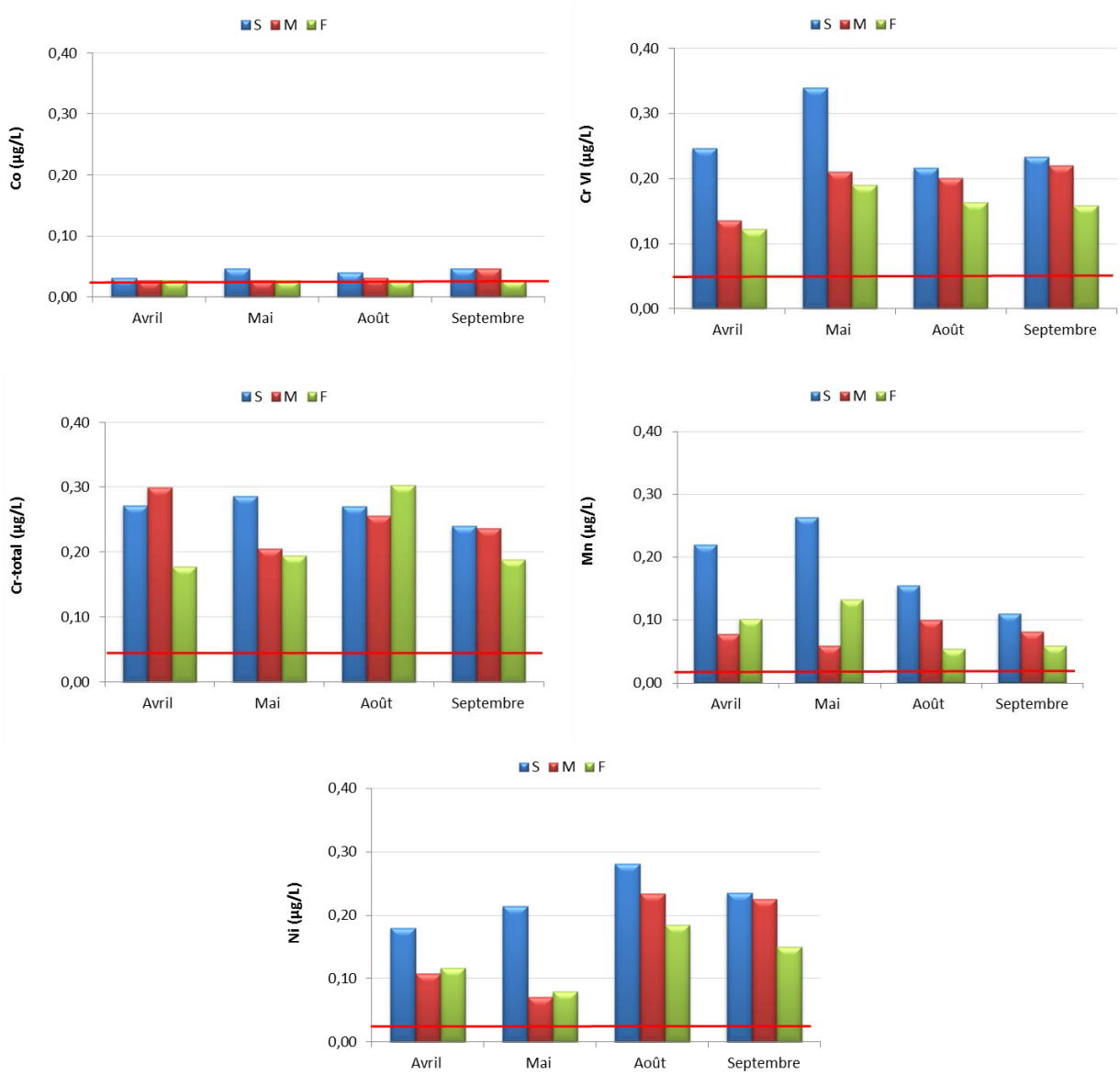
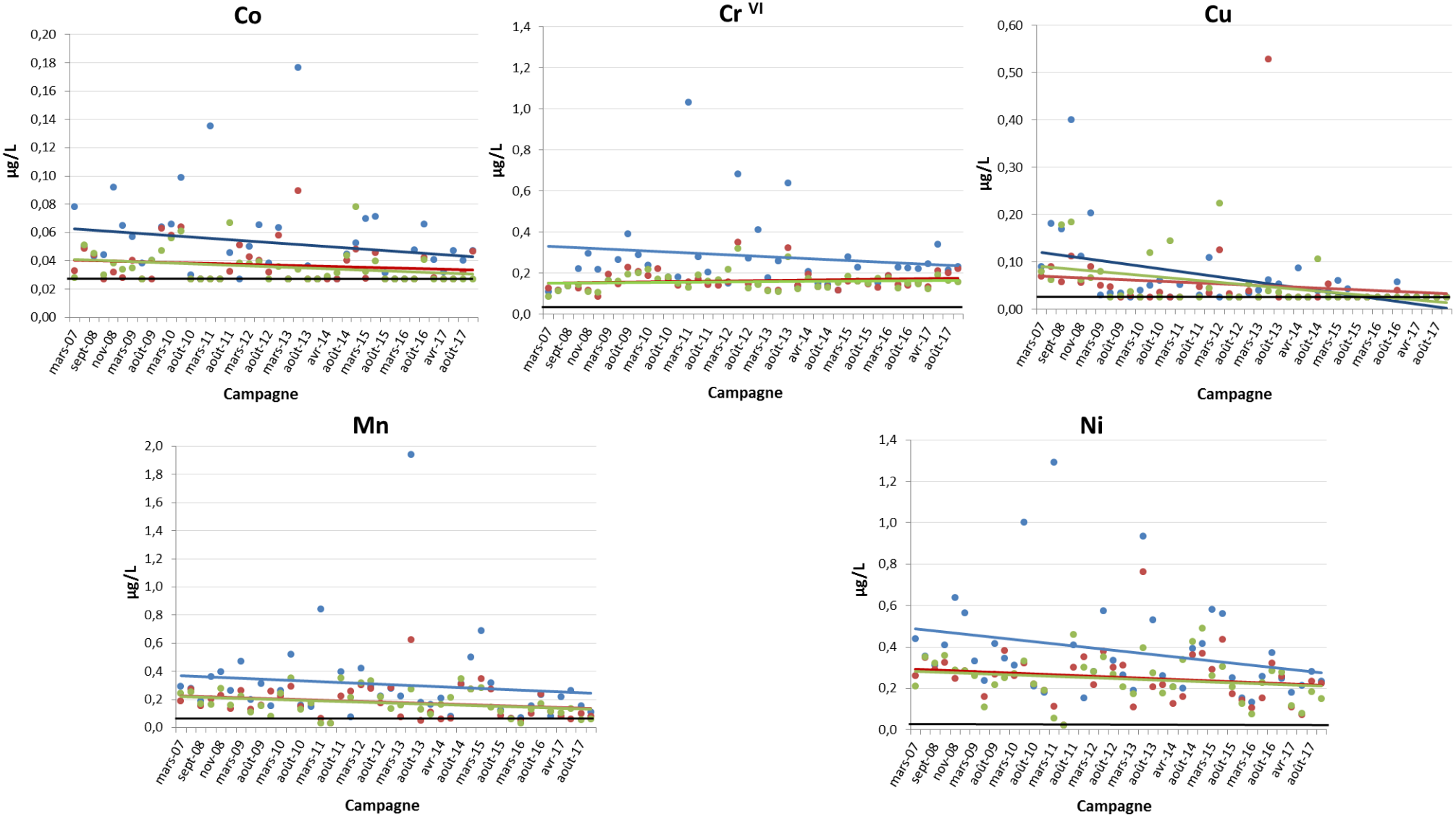


Figure 6: Concentrations en métaux dissous (Co ; CrVI ; Crtotal ; Mn et Ni) mesurées aux trois niveaux de profondeurs échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) à St16 lors des 4 campagnes de 2017. (Les lignes rouges correspondent aux limites de quantification respectives de ces métaux : 0,027 ; 0,050 ; 0,050 ; 0,028 et 0,022 µg/L).

Tableau 6: Moyenne et écart-type (m ± e), coefficient de variation (CV) et équation de régression linéaire (y) obtenu pour chaque niveau (S: surface; M: mi-profondeur; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2017 à St16.

Niveau	Statiques	Co	Cr^{VI}	Cu	Mn	Ni
S	m ± e (µg/L)	0,053 ± 0,030	0,285 ± 0,248	0,065 ± 0,086	0,307 ± 0,309	0,381 ± 0,241
	CV (%)	57	87	134	101	63
	y	-0,0005x+ 0,0631	-0,0023x + 0,334	-0,003x + 0,124	-0,0031x + 0,3733	-0,0052x + 0,4939
M	m ± e (µg/L)	0,037 ± 0,014	0,164 ± 0,051	0,052 ± 0,080	0,180 ± 0,115	0,253 ± 0,125
	CV (%)	38	31	155	64	49
	y	-0,0002x+ 0,0405	0,0005x+ 0,1528	-0,001x + 0,0717	-0,0022x + 0,2283	-0,0018x + 0,2929
F	m ± e (µg/L)	0,036 ± 0,012	0,160 ± 0,044	0,052 ± 0,050	0,175 ± 0,092	0,247 ± 0,106
	CV (%)	34	28	95	53	43
	y	-0,0003x+ 0,0411	0,0003x+ 0,1533	-0,002x + 0,0935	-0,0023x + 0,22249	-0,0017x + 0,2839

Figure 7: Concentrations de Co, Cr^{VI}, Cu, Mn, Ni dissous mesurées à la station St16 (S: surface en blue ; M: mi-profondeur en rouge ; F: fond en vert) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2017, accompagnées de leurs courbes de tendances respectives.



Les conditions météorologiques, notamment les précipitations, pouvant avoir une influence sur les concentrations en métaux dissous, le cumul des précipitations avant (5 jours) et pendant les campagnes ont été reportés depuis 2007 (Figure 8). Par cette étude, il est constaté que les précipitations n'influencent pas systématiquement les concentrations des métaux. Par exemple, les fortes pluviométries de novembre 2012 et avril 2017 (> 100 mm) n'ont pas de conséquence particulière sur les concentrations mesurées tandis qu'en mars 2011 et mai 2013 les concentrations maximales ont été relevées avec une pluviométrie plus faible (<30 mm) (Figure 8 et Figure 7). Cette hausse semble liée à un ensemble de mécanismes difficilement explicables en l'état actuel (direction et force de vents, marées, intensité du débit d'eau douce dans la Baie, contribution des activités portuaires et de l'usine,..).

Remarque : *aucune périodicité des précipitations ne peut être mise en évidence de manière bien définie depuis 2007, mais elles se caractérisent plutôt par une très ample variabilité temporelle. En effet, les taux sont, soit nuls ou se distinguent par une très forte pluviométrie tant, pour les semaines précédant les campagnes que durant celles-ci.*

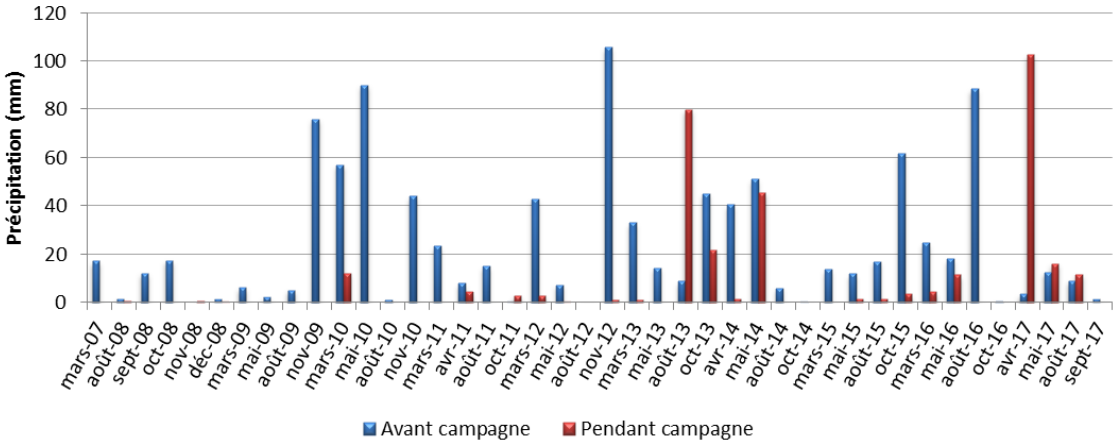


Figure 8:Cumul des précipitations avant les campagnes (5 jours) et pendant les campagnes de prélèvement effectuées à St16 entre 2007 et 2017 (Données météorologiques enregistrées à la station d'observation « Goro Usine »).

B. COUVERTURE SEDIMENTAIRE RECENTE

1. Détermination du pourcentage de fraction pélitique et de la teneur en carbonates

Les résultats de pourcentage de fraction pélitique (particules de Ø< 41 µm) et de teneur en carbonates des quatre premiers horizons centimétriques de la carotte sédimentaire St16 sont regroupés en Annexe 4.

Le tamisage des sédiments par voie humide a montré que les sédiments de 4 horizons de la carotte sont majoritairement composés des fractions pélitiques avec une moyenne 94,8 ± 0,9 % de la masse totale. Ces résultats sont proches de ceux des années précédentes (Tableau 7).

Comme pour les campagnes antérieures (Tableau 7), les teneurs en carbonates des fractions pélitiques des 4 horizons de la carotte sédimentaire se distribuent entre 50,4 et 52,4 % avec une moyenne de 51,3 ± 0,9 %.

Tableau 7 : Compilation des pourcentages de fraction fine (Ø < 41 µm) et des teneurs en carbonates obtenus (moyennes et écart-types) dans les fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

St16		
Campagne	**% Ø < 41 µm**	**Carbonate (%)**
2010	ND	ND
2011	98,5 ± 0,3	54,5 ± 0,3
2012	90,3 ± 4,6	51,8 ± 5,3
2013	96,8 ± 0,8	53,8 ± 2,6
2014	94,3 ± 3,8	52,9 ± 0,8
2015	98,4 ± 0,7	53,6 ± 4,5
2016	96,7 ± 0,6	56,2 ± 0,4
2017	***94,8 ± 0,9***	***51,3 ± 0,9***

ND : non déterminé

2. Granulométrie des particules

Les résultats de granulométrie laser des quatre premiers horizons centimétriques de la carotte sédimentaire St16 sont regroupés dans l'Annexe 4.

Les fractions pélitiques de 4 horizons de la carotte sédimentaire sont de nature silto-argileuse (Shepard, 1954) (Figure 9). En effet, le mode principal est occupé par les silts fins (2,0-20 µm ; moyenne de 66,0 ± 1,1 % du volume total) tandis que le second mode est représenté à la fois par la classe de silts moyens (20-40 µm ; 13,9 ± 1,7 % du volume total) et la classe des argiles (0,02-2,00 µm ; 13,5 ± 2,0 % du volume total).

Ces observations restent similaires à celles effectuées lors de précédentes campagnes; le mode principal demeure la classe des silts fins avec toutefois, quelques évolutions dans la classe des argiles (Tableau 8).

Remarque : *la mesure de particules de Ø > 41 µm dans les échantillons tamisés à 41 µm peut être le résultat d'un artéfact du mode de calcul employé en granulométrie laser par le passage de particules de formes allongées (paillettes) à travers la maille au moment du tamisage. Ces particules représentent au maximum 8 % du volume total des particules, ce qui reste faible.*

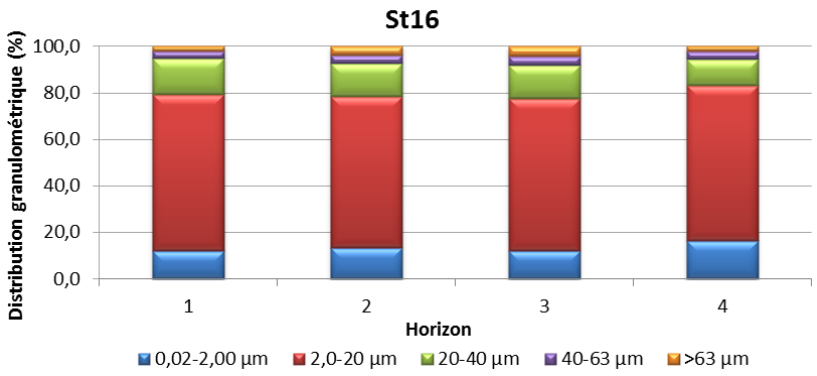


Figure 9 : Distribution granulométrique en pourcentage volumique sur la fraction pélitique des horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm et 3-4 cm de la carotte St16.

Tableau 8 : Compilation des données de la distribution granulométrique obtenues (moyennes ± écart-types) dans la fraction fine des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

St16					
Campagne	**Distribution granulométrique (%)**				
	0,02 à 2,00 µm	**2,0 à 20 µm**	**20 à 40 µm**	**40 à 63 µm**	**>63 µm**
2010	ND	ND	ND	ND	ND
2011	12,4 ± 3,0	64,2 ± 4,0	18,4 ± 4,9	4,5 ± 1,8	0,6 ± 0,3
2012	28,7 ± 4,8	48,2 ± 4,9	13,4 ± 3,3	4,9 ± 1,7	4,8 ± 2,6
2013	30,8 ± 2,9	54,3 ± 2,8	12,8 ± 1,4	2,1 ± 0,6	0,0 ± 0,0
2014	25,1 ± 9,9	49,4 ± 9,9	11,7 ± 2,2	5,3 ± 5,4	8,5 ± 12,2
2015	27,8 ± 2,0	57,8 ± 2,4	11,6 ± 2,1	2,4 ± 1,4	0,5 ± 0,8
2016	21,6 ± 3,4	60,1 ± 2,9	14,1 ± 2,5	3,7 ± 1,3	0,6 ± 0,4
2017	***13 ,5 ± 2,0***	***66,0 ± 1,1***	***13,9 ± 1,7***	***3,5 ± 0,4***	***3,1 ± 1,0***

ND : non déterminé

3. Minéralogie des particules

Les résultats de l'étude minéralogique des particules des quatre premiers horizons centimétriques de la carotte sédimentaire St16 sont regroupés dans l'Annexe 2.

Les fractions pélitiques des 4 horizons de la carotte sédimentaire 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, Gibbsite et Lizardite sur l'ensemble de la carotte, et plus particulièrement dans l'horizon 0-1 cm (Tableau 9).

Remarque : *La différence en fraction carbonatée observée entre les teneurs en Calcite, d'une part, mesurée par DRX semi-quantitative, d'autre part, calculée par relation stœchiométrique à partir des concentrations en Ca (considérées comme étant exclusivement sous forme de CaCO3 dans le contexte du sud calédonien), s'expliquerait par le fait que la DRX semi-quantitative caractérise seulement les minéraux cristallisés (Chaurrand, 2007 ; Achard, 2013) dont les proportions somment 100% . Ce mode de calcul ne tient pas compte des phases amorphes de certains de ces minéraux, ce qui peut majorer le pourcentage des carbonates.*

Tableau 9 : Composition minéralogique de la fraction fine des horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm, 3-4 cm de la carotte sédimentaire à St16.

St16					
Horizon	**% Calcite**	**% Aragonite**	**% Goethite**	**% Gibbsite**	**% Lizardite**
0-1 cm	28	29	4	24	16
1-2 cm	33	38	13	6	9
2-3 cm	46	34	6	3	12
3-4 cm	37	30	10	5	18

4. Composition géochimique des sédiments

Les valeurs des concentrations en métaux (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) et en éléments majeurs (Ca et S) dans les fractions fines des quatre premiers horizons centimétriques de la carotte sédimentaire St16 analysées par analyse totale et par analyse d'extraction séquentielle sélective sont regroupées dans l'Annexe 5.

Note : *pour le Cu et Zn, les concentrations obtenues sont très faibles et sont même parfois sous les limites de quantification. Ainsi, l'étude de ces éléments est présentée à titre indicatif, ils ne seront pas interprétés.*

ATTAQUES TOTALES

Rappel : *La concentration totale des éléments, contenue dans les différents horizons de la carotte sédimentaire, résulte de la somme des concentrations des 4 phases géochimiques analysées par extractions séquentielles sélectives menées sur la fraction pélitique des sédiments.*

Pour la présente campagne, les concentrations de Ca demeurent relativement stables le long de la carotte sédimentaire. Pour le Co, Cr, et Ni voire Fe, en dépit de faibles écart-types mesurés, on constate toutefois, une augmentation progressive des concentrations de la surface au fond de la carotte, comme le montre la Figure 10.

Entre les différentes campagnes à St16, à l'exception de Co, Cr et Ni, les autres éléments ont une évolution spécifique; leurs concentrations ne présentent pas de tendance similaire dans le temps ni sur la verticale (Figure 10). Ces différentes observations sont appuyées 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 (Tableau 11). Les comparaisons montrent également que les concentrations totales en métaux latéritiques Co, Cr, Fe, Ni et notamment Mn en 2017 sont supérieures à celles enregistrées en 2010 pour l'état de référence quel que soit l'horizon de la carotte (Figure 10). Bien que cela ne soit pas systématique, cette augmentation est constatée depuis 2013. En revanche, les concentrations de Ca demeurent plus stables dans le temps sauf en 2013 et 2015 où les concentrations les plus basses ont été enregistrées (Tableau 12).

Tableau 10 : Concentrations en métaux et calcium totaux obtenues (moyennes, écart-types et valeurs extrêmes) dans les fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire à St16.

	St16							
Eléments (mg/kg ps)	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Zn**
Min	201 622	94	2 858	12,5	68 647	1 046	1 282	110
Max	209 932	108	3 763	13,7	80 482	1 094	1 499	297
Moyenne	205 426	102	3 482	13,1	75 585	1 069	1 396	158
Ecart-type	3 554	6	420	0,5	5 483	23	101	93
CV (%)	2	6	12	4	7	2	7	59

Tableau 11 : Matrice de corrélation inter-éléments des concentrations de métaux et du calcium totaux obtenues dans les fractions fines, tous horizons sédimentaires confondus (0-1, 1-2, 2-3 et 3-4 cm), des carottes prélevées annuellement entre 2010 et 2017 à St16.

	St16							
Eléments(mg/kg ps)	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Zn**
Ca	1	0,0470	-0,1471	0,0727	-0,1188	-0,0397	0,3158	0,0657
Co		1	0,8668	0,5458	0,7429	0,6402	0,8787	0,2261
Cr			1	0,4307	0,5414	0,6927	0,7249	0,2695
Fe				1	0,2404	0,5048	0,5311	0,3177
Mn					1	0,2717	0,4962	0,1334
Ni						1	0,6456	0,2698

Tableau 12 : Compilation des concentrations en métaux et calcium obtenues (moyennes et écart-types) obtenues dans les fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

Campagne	**Métaux totaux (mg/kg ps)**							
	Ca	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Zn**
2010	207 208 ± 9 308	63,9 ± 6,30	2 038 ± 271	9,4 ± 1,3	33 270 ± 2 207	673 ± 36,5	773 ± 125	107 ± 0,4
2011*	222 483 ± 5 763	86,9 ± 0,06	2 817 ± 0	6,3 ± 1,1	82 220 ± 0	772 ± 0,06	1053 ± 0	110 ± 0,9
2012	206 651 ± 20 860	83,0 ± 13,7	2 328 ± 86	9,8 ± 1,6	73 892 ± 12 399	797 ± 87,5	1182 ± 218	112 ± 3,2
2013	100 446 ± 1 809	92,8 ± 2,58	3 234 ± 131	9,5 ± 0,2	75 988 ± 2 769	862 ± 39,0	1059 ± 37	108 ± 0,7
2014	205 293 ± 5 894	98,7 ± 1,53	3 288 ± 108	10,7 ± 0,3	77 996 ± 501	855 ± 38,0	1376 ± 22	107 ± 0,3
2015	173 808 ± 10 002	92,8 ± 2,19	2 786 ± 51	11,5 ± 2,0	98 526 ± 1 964	717 ± 32,0	1033 ± 123	119 ± 22,1
2016	236 224 ± 14 902	104 ± 2,23	3 213 ± 53	11,4 ± 0,3	76 617 ± 1 361	796 ± 32,8	1434 ± 47	109 ± 0,5
2017	***205 426 ± 3554***	***102 ± 6***	***3482 ± 420***	***13,3 ± 0,5***	***75 585 ± 5 483***	***1069 ± 23***	***1396 ± 101***	***150 ± 98***

* : 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).

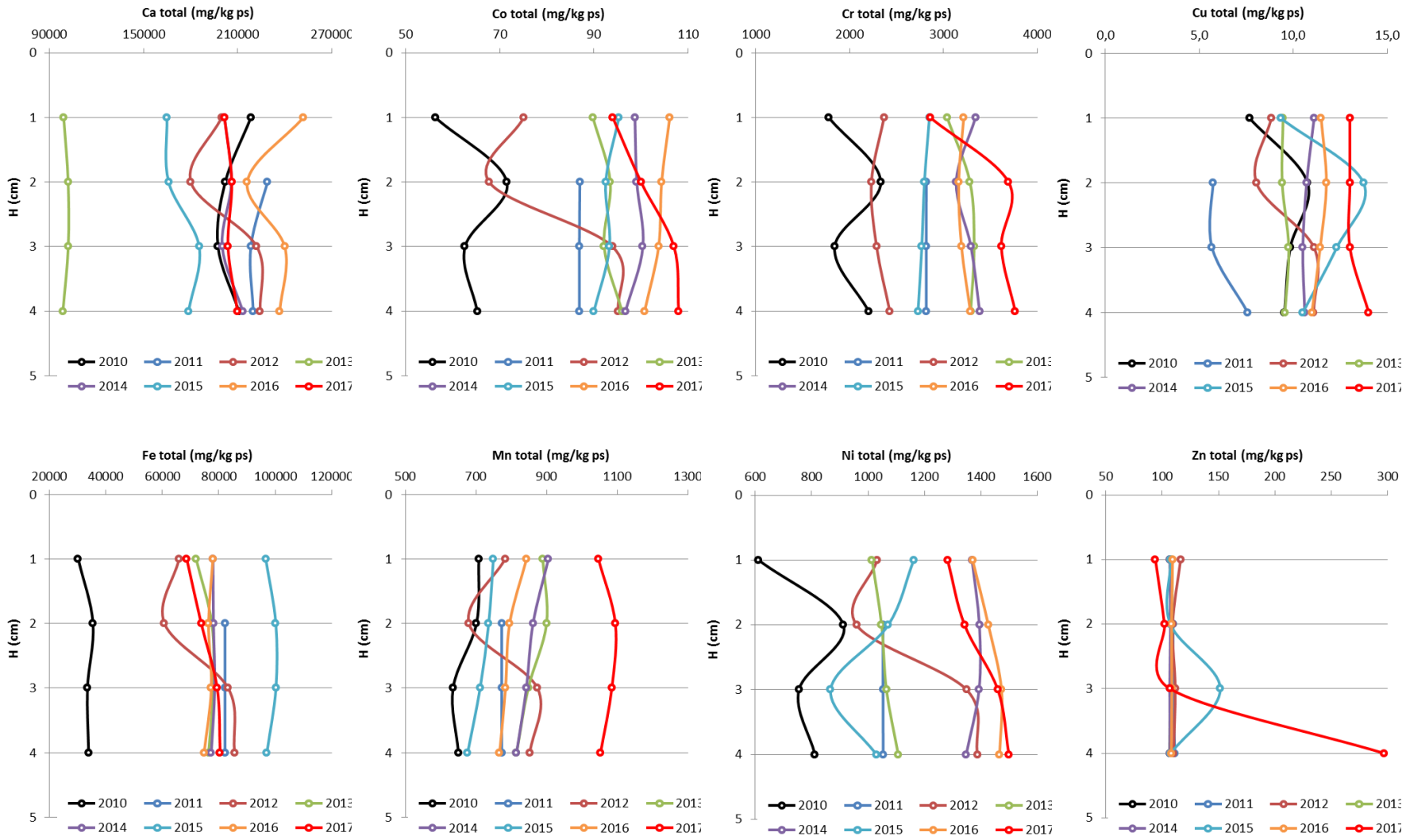


Figure 10 : Evolution des concentrations en métaux et calcium totales mesurées dans les fractions pélitiques sur la longueur de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

D'autre part, le calcul du ratio Ca/Fe montre des valeurs plus faibles pour la carotte 2017 en comparaison à celle de 2010 (Figure 11). Cela suggère un accroissement des apports terrigènes par rapport à l'état de référence. Ils demeurent, toutefois, plus forts en 2013 et 2015, campagnes où les concentrations de Ca relevées ont été particulièrement faibles (Tableau 12).

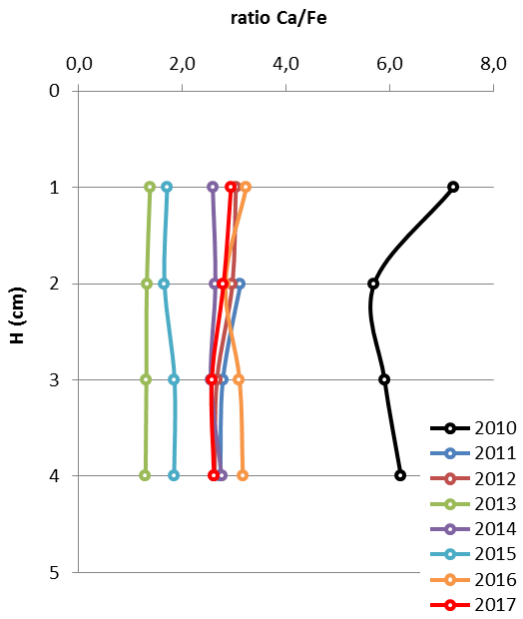


Figure 11 : Evolution des ratios Ca/Fe mesurés dans les fractions pélitiques sur la longueur de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

EXTRACTIONS SEQUENTIELLES SELECTIVES

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 naturelles 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 d'apports terrigènes.*

Comme le montre le Tableau 13 et Figure 12, le Ca est très fortement présent (89 %) dans la phase acido-soluble tandis que les métaux d'origine latéritique sont distribués soit **quasi-exclusivement** dans la phase résiduelle (Cr : 98 %, Fe : 99 % et Ni : 98 %) soit **répartis** entre les phases acido-solubles (Mn : 43 %), réductibles (Co : 15 % et Mn : 10%) et résiduelles (Co : 80 % et Mn : 46 %).

Tableau 13 : Concentrations en métaux et calcium obtenues (moyennes, écart-types et valeurs extrêmes) dans les fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire à St16 et la distribution des concentrations selon les phases géochimiques.

Phase: Oxydable (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Zn**
Min	5 022	0,191	23,3	0,217	0,500	5,6	0,649	1,25
Max	5 674	0,261	37,5	0,255	0,500	10,4	0,681	1,25
Moyenne	5 373	0,211	28,7	0,237	0,500	8,5	0,66	1,25
Ecart-type	239	0,002	3,2	0,019	0,005	1,4	0,02	0,00
CV (%)	4	1	11	8	1	17	3	<1
Distribution (%)	3	<1	1	2	<1	1	<1	1
Phase : Acido-soluble (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Zn**
Min	179 979	3,788	6,17	0,93	4,11	429	7,28	1,25
Max	187 522	4,239	6,46	1,13	5,13	489	7,83	1,78
Moyenne	183 379	3,93	6,26	1,00	4,63	461	7,57	1,38
Ecart-type	3 314	0,21	0,13	0,09	0,43	25	0,23	0,27
CV (%)	2	5	2	9	9	5	3	19
Distribution (%)	89	4	<1	8	<1	43	1	1
Phase : Réductible (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Zn**
Min	15 851	14,1	15,8	1,17	567	93	15,6	4,13
Max	16 196	16,7	22,3	1,52	903	113	19,9	8,20
Moyenne	16 092	15,8	19,3	1,36	765	103	18,5	5,43
Ecart-type	164	1,2	2,7	0,16	145	10	2,0	1,86
CV (%)	1	8	14	12	19	9	11	34
Distribution	8	15	1	10	1	10	1	4
Phase : Résiduelle (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	**Ca**	**Co**	**Cr**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Zn**
Min	494	76,1	2 812	10,1	68 075	459	1 258	103
Max	653	87,8	3 701	10,8	79 723	525	1 471	290
Moyenne	583	82,3	3 428	10,5	74 815	496	1 369	150
Ecart-type	78	5,7	415	0,3	5 403	32	99	94
CV (%)	13	7	12	3	7	6	7	62
Distribution	<1	80	98	80	99	46	98	94

Ainsi, les fortes concentrations en éléments sont observables principalement dans la phase acido-soluble (associée aux carbonates) et la phase résiduelle (matrice latéritique) tandis qu'elles sont peu présentes dans la phase réductible (associée aux oxy-hydroxydes). En revanche, aucun élément n'est associé à la phase oxydable (associée aux matières organiques).

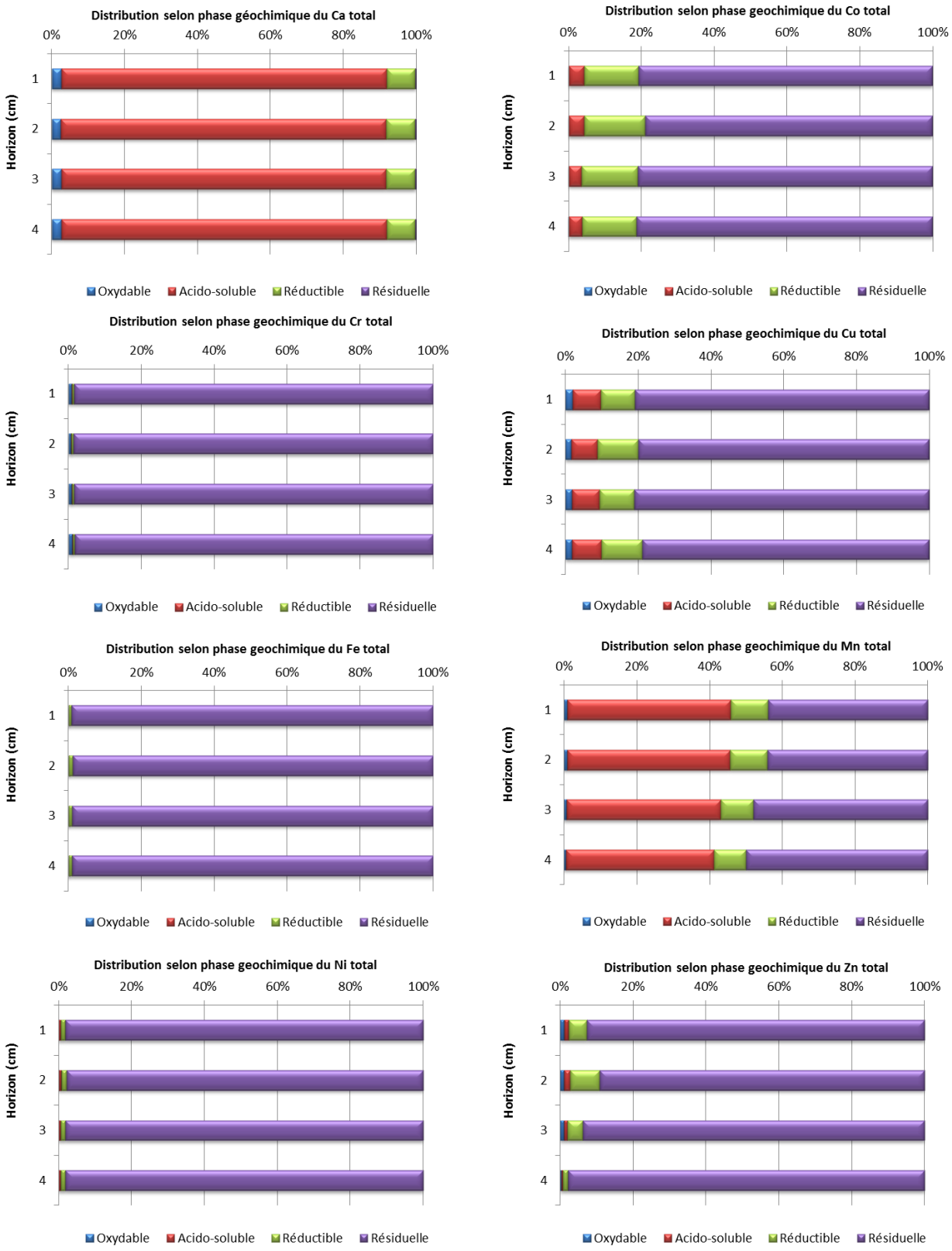


Figure 12 : Evolution de la distribution des concentrations en métaux et calcium totales mesurées dans les fractions pélitiques sur la longueur de la carotte sédimentaire selon les 4 phases géochimiques (oxydable, acido-souble, réductible et résiduelle) à St16.

Par conséquent, tous horizons sédimentaires confondus, la fraction de métal la plus labile ou disponible (oxydable + acido-soluble) ne représente, par rapport aux concentrations totales, que environ 4 % du Co total, 1 % du Cr total et 1 % du Ni total ; pour Fe le pourcentage est inférieur au pourcent. A l'inverse, les proportions augmentent significativement pour Mn (environ 44 % du total), cet élément serait ainsi plus disponible pour les organismes vivants (Tableau 13 ; Figure 12).

Entre les différentes campagnes à St16, les concentrations moyennes de Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni montrent des évolutions notables (Tableau 14). Parmi les 4 phases, par rapport aux concentrations enregistrées en 2010, celles obtenues en 2017 sur la longueur de la carotte sont :

- **Phase oxydable** : comparables sauf pour le Ca et Fe qui présentent des concentrations légèrement plus faibles.
- **Phase acido-soluble** : plus faibles sauf pour le Ca qui présente des concentrations comparables et le Mn des concentrations plus élevées.
- **Phase réductible** : en forte hausse sans exception.
- **Phase résiduelle** : également en forte hausse, notamment celles de Mn.

Ainsi, de 2010 à 2017, les évolutions de concentrations dans les phases réductibles et résiduelles sont particulièrement avérées (Tableau 14). Ces indices suggèrent l'accroissement des apports terrigènes à St16. Cette progression a eu pour conséquence d'augmenter les concentrations totales en métaux latéritique (Figure 10) et de baisser les ratios Ca/Fe (Figure 11) en 2017. Cependant, en dépit de ces variations, la fraction dite disponible aux organismes vivants (phase oxydable + acido-soluble) de Co, Cr, Fe, et Ni reste sans impact ; les concentrations enregistrées sont soit semblables (Co et Ni), soit diminuent (Cr et Fe) par rapport à la campagne de 2010 (Figure 13).

Le Mn quant à lui présente un cas particulièrement intéressant. Comme pour le Co, Cr, Fe et Ni, les concentrations des fractions réductibles et résiduelles du Mn et dont du Mn total est en augmentation et cela depuis 2013. Toutefois, le Mn est le seul métal parmi le cortège latéritique dont les concentrations acido-solubles et disponibles augmentent (Figure 14). L'échantillonnage de la carotte étant sujet aux variabilités spatiales, cette tendance observée pour la première fois devra être confirmée par les prélèvements à venir.

Remarque : *Le Mn 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 par précipitation, entraînent par adsorption des métaux. Par contre en conditions plus réductrices et/ou plus acides, les métaux pourront être restitués dans le milieu, lors de la dissolution respective des oxy-hydroxydes et des carbonatés.*

Pour les concentrations de Cr et Fe la matrice de corrélation montre l'existence d'une relation négative ($R^2 < -0,80$) entre les concentrations de la fraction acido-soluble et celles de la fraction résiduelle (données non représentées), ce qui semble indiquer que ces deux éléments ont un même comportement géochimique et par conséquent, l'apport de ces éléments à St16 serait d'une provenance terrigène unique ou prépondérante.

Tableau 14 : Compilation des concentrations en métaux et calcium obtenues (moyennes et écart-types) selon les phases oxydable, acido-souble, réductible et résiduelle obtenues dans les fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

Campagne	Phase 1 : OXYDABLE (mg/kg ps)							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
2010	10 951 ± 929	0,578 ± 0,383	35,2 ± 7,9	0,293 ± 0,043	6,83 ± 1,36	12,5 ± 5,8	0,600 ± 0,141	< 1,25
2011	16 792 ± 2 611	0,479 ± 0,200	36,7 ± 11,8	0,511 ± 0,079	3,18 ± 1,67	22,4 ± 4,1	1,30 ± 0,44	< 1,25
2012	7 824 ± 562	0,217 ± 0,019	27,5 ± 6,4	0,850 ± 0,173	2,06 ± 1,78	9,00 ± 3,79	0,550 ± 0,100	< 1,25
2013	7 784 ± 454	0,590 ± 0,060	35,5 ± 2,9	0,615 ± 0,025	16,4 ± 11,9	17,4 ± 4,7	1,18 ± 0,22	< 1,25
2014	8 006 ± 480	1,13 ± 0,61	42,7 ± 5,1	0,329 ± 0,019	0,52 ± 0,03	6,23 ± 3,45	0,775 ± 0,096	< 1,25
2015	9 247 ± 279	2,90 ± 0,70	33,6 ± 2,2	0,675 ± 0,096	10,9 ± 4,3	16,7 ± 4,3	1,40 ± 0,14	< 1,25
2016	8 086 ± 200	0,420 ± 0,026	41,5 ± 5,4	0,283 ± 0,035	< 0,50	16,6 ± 4,1	0,975 ± 0,050	< 1,25
2017	***5 373 ± 280***	***0,211 ± 0,034***	***28,7 ± 6,4***	***0,237 ± 0,016***	***< 0,50***	***8,49 ± 2,25***	***8,49 ± 2,25***	***< 1,25***
Campagne	**Phase 2 : ACIDO-SOLUBLE (mg/kg ps)**							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
2010	187 205 ± 10 965	6,28 ± 0,54	12,7 ± 0,2	1,35 ± 0,21	151 ± 14	350 ± 38	9,50 ± 0,59	1,75 ± 0,42
2011	199 676 ± 7 214	6,20 ± 0,20	6,30 ± 0,66	1,69 ± 1,04	4,92 ± 0,93	330 ± 34	11,8 ± 0,7	2,58 ± 0,70
2012	186 677 ± 20 433	8,98 ± 0,90	13,4 ± 1,77	3,28 ± 0,21	12,6 ± 4,4	425 ± 44	16,0 ± 1,7	4,40 ± 1,43
2013	89 472 ± 2 190	6,28 ± 0,60	7,73 ± 0,46	0,58 ± 0,01	19,0 ± 3,3	364 ± 27	11,4 ± 0,6	1,28 ± 0,05
2014	181 658 ± 5 838	5,03 ± 0,54	6,78 ± 0,15	0,38 ± 0,05	3,18 ± 0,28	361 ± 35	11,1 ± 0,5	< 1,25
2015	141 501 ± 7 228	4,83 ± 0,35	7,35 ± 0,37	1,50 ± 0,88	21,6 ± 10,9	279 ± 19	9,28 ± 0,63	10,7 ± 18,9
2016	223 072 ± 14 907	4,78 ± 0,54	6,83 ± 0,26	0,53 ± 0,05	11,3 ± 2,0	278 ± 16	7,88 ± 0,71	1,41 ± 0,32
2017	***183 379 ± 3 314***	***4,78 ± 0,54***	***6,26 ± 0,13***	***1,00 ± 0,09***	***4,63 ± 0,42***	***462 ± 25***	***7,57 ± 0,23***	***1,38 ± 0,27***
Campagne	**Phase 3 : REDUCTIBLE (mg/kg ps)**							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
2010	8 763 ± 1 392	7,55 ± 1,43	7,73 ± 1,11	0,675 ± 0,096	217 ± 73	72,0 ± 11,2	8,30 ± 1,09	1,26 ± 0,03
2011	5 783 ± 532	11,1 ± 0,7	11,2 ± 1,0	<0,125	365 ± 57	78,0 ± 4,7	13,9 ± 0,7	3,35 ± 0,23
2012	11 809 ± 6 845	11,5 ± 1,7	10,0 ± 1,5	<0,125	474 ± 40	65,0 ± 6,8	13,4 ± 1,7	2,90 ± 1,82
2013	2 746 ± 120	19,5 ± 2,7	21,7 ± 4,0	0,425 ± 0,050	1 138 ± 317	119 ± 17	23,0 ± 4,3	2,75 ± 0,61
2014	15 211 ± 2 783	12,0 ± 1,7	11,7 ± 2,2	0,425 ± 0,096	423 ± 116	101 ± 9	14,0 ± 2,7	1,56 ± 0,27
2015	22 084 ± 6 072	15,3 ± 0,6	13,7 ± 0,9	0,363 ± 0,319	664 ± 43	105 ± 13	16,6 ± 1,0	3,50 ± 3,14
2016	4 150 ± 92	19,4 ± 0,6	20,5 ± 1,4	0,700 ± 0,082	348 ± 34	101 ± 6	22,3 ± 1,3	2,90 ± 0,24
2017	***16 092 ± 164***	***15,9 ± 1,2***	***19,4 ± 2,7***	***1,36 ± 0,16***	***765 ± 145***	***103 ± 10***	***18,6 ± 2,0***	***5,43 ± 1,87***
Campagne	**Phase 4 : RESIDUELLE (mg/kg ps)**							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
2010	290 ± 47	49,5 ± 7,9	1 982 ± 269	7,13 ± 1,14	32 896 ± 2 274	239 ± 39	755 ± 127	< 103
2011	232 ± 56	69,1 ± 0,7	2 762 ± 11	< 4,00	81 847 ± 56	342 ± 39	1 026 ± 1	< 103
2012	341 ± 129	62,2 ± 11,5	2 277 ± 82	5,50 ± 1,33	73 403 ± 12 396	298 ± 45	1 152 ± 215	< 103
2013	445 ± 63	66,5 ± 5,5	3 169 ± 132	7,93 ± 0,22	74 814 ± 2 982	363 ± 15	1 023 ± 43	< 103
2014	417 ± 90	80,6 ± 2,6	3 227 ± 108	9,53 ± 0,32	77 570 ± 556	386 ± 4	1 350 ± 22	< 103
2015	975 ± 187	69,8 ± 1,4	2 731 ± 53	8,93 ± 2,15	97 830 ± 1 970	317 ± 8	1 005 ± 124	< 103
2016	916 ± 93	79,1 ± 1,5	3 145 ± 52	9,90 ± 0,34	76 257 ± 1 330	401 ± 9	1 403 ± 47	< 103
2017	***583 ± 78***	***82,3 ± 5,7***	***3 428 ± 415***	***10,5 ± 0,3***	***74 815 ± 5 403***	***497 ± 32***	***1 369 ± 99***	***143 ± 94***

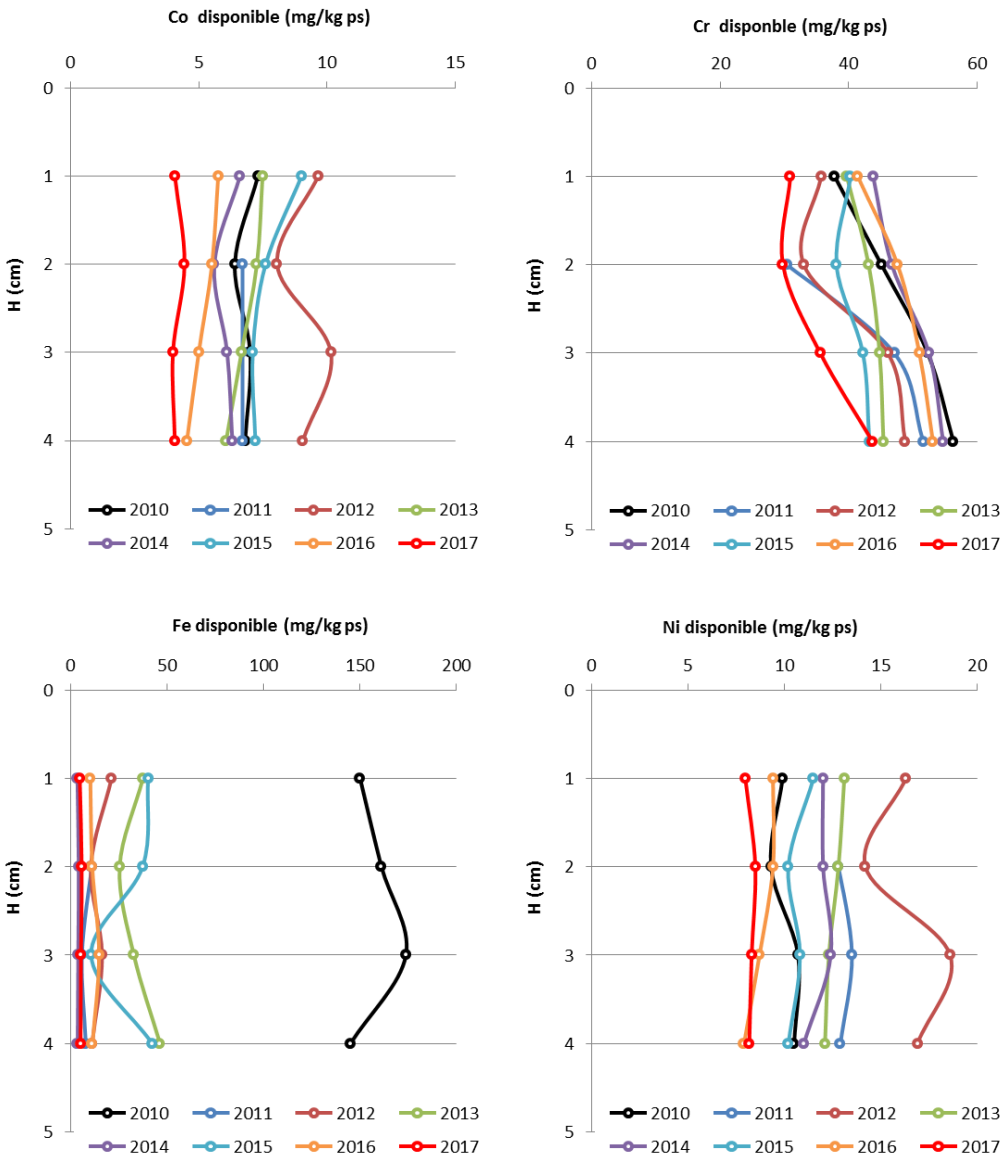


Figure 13 : Evolution des concentrations en Co, Cr, Fe et Ni disponibles mesurées dans les fractions pélitiques sur la longueur de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

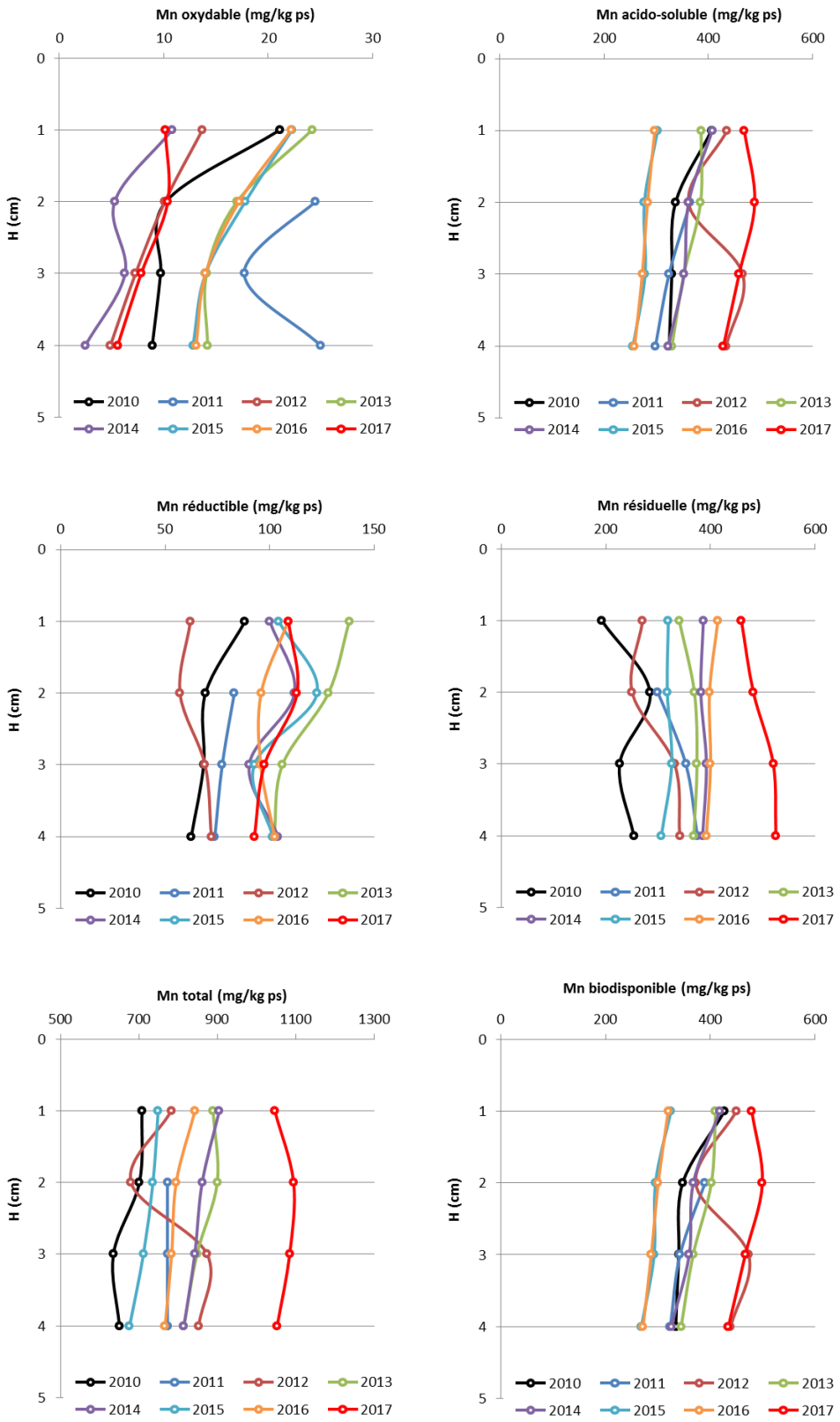


Figure 14 : Evolution des concentrations en Mn total et selon les phases géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle et biodisponible) mesurées dans les fractions pélitiques sur la longueur de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

5. Composition en soufre échangeable et lixiviable

Contrairement aux métaux latéritiques, les concentrations en S echangeable et lixiviable diminuent avec la profondeur de la carotte sédimentaire comme le montre la Figure 15.

Ce décroissement perdure depuis 2011, date de la campagne de l'état de référence pour ce paramètre. Les comparaisons montrent également que les concentrations de ces deux formes de S demeurent très stables entre les différentes campagnes en dépit des variations des concentrations de la campagne de 2016; ces variations ne pouvant pas être expliquées dans l'état (Figure 15 et Tableau 15).

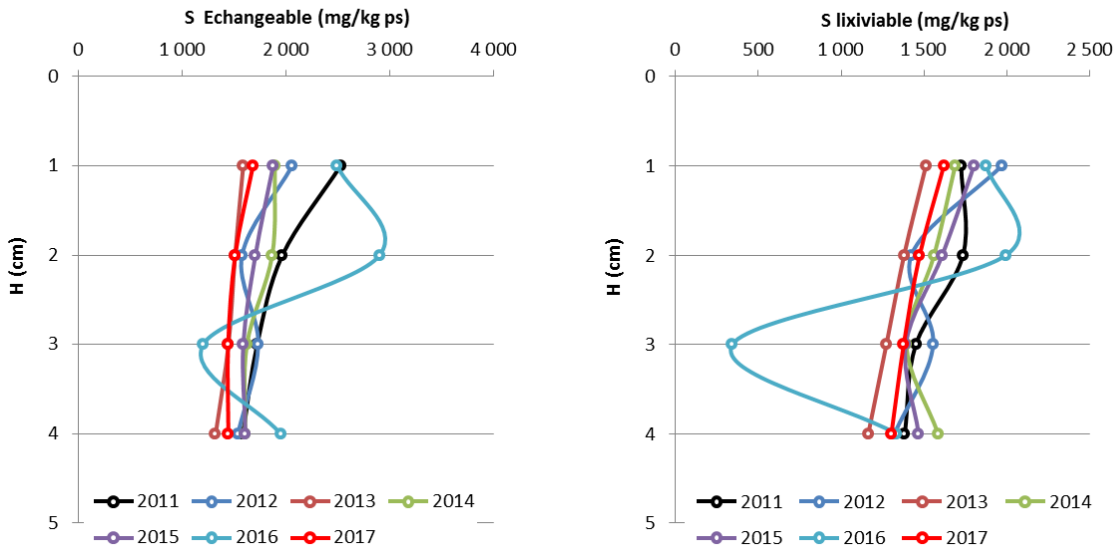


Figure 15: Concentrations en S échangeable et lixiviable mesurées dans les fractions pélitiques sur la longueur de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

Tableau 15 : Compilation des concentrations en S échangeable et lixiviable (moyennes et écart-types) obtenues dans les fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire lors des différentes campagnes à St16.

Campagne	Soufre (mg/kg ps)	
	Echangeable	Lixiviable
2011*	1 948 ± 416	1 574 ± 229
2012	1 725 ± 238	1 567 ± 295
2013	1 465 ± 112	1 332 ± 327
2014	1 746 ± 154	1 557 ± 262
2015	1 694 ± 131	1 567 ± 267
2016	2 135 ± 735	1 388 ± 812
2017	***1 518 ± 113***	***1 443 ± 282***

* : pour la campagne de 2011, en raison de manque de matière, les concentrations du S n'ont pas pu être déterminées pour l'horizon 0-1 cm. Ainsi, la moyenne est calculée sur les trois autres horizons (1-2, 2-3 et 3-4 cm).

IV. CONCLUSION

Pour la colonne d'eau : La qualité physico-chimique des masses d'eaux de la station St16 est sous influence des apports terrigènes de la Baie du Prony dont l'importance semble varier en fonction de la saison et de l'intensité des facteurs météorologiques et hydro-climatiques. La variation des concentrations de MES et des concentrations en métaux dissous Co, Mn et Ni quant à elles seraient moins reliées aux facteurs météorologiques ; les panaches latéritiques à cette station, seraient conditionnés par un ensemble de mécanismes qu'il n'est pas encore possible d'expliciter (direction et force de vents, marées, contribution des activités portuaires et de l'usine,..). Les niveaux de concentrations des éléments majeurs, du pH, des carbonates et des hydrocarbures de la station St16 ne montrent pas de tendance particulière pour l'année 2017.

L'évolution temporelle des concentrations en métaux dissous ne dessine pas de tendances particulières entre les différentes campagnes. La majorité des concentrations de Cr^{VI}, Mn et Ni mesurées depuis 2007 à la station St16, classe le milieu comme « non perturbé » (Béliaeff *et al.,* 2011). Toutefois, des concentrations de Mn, Ni, Cr^{VI} et, dans une moindre mesure, Cu peuvent ponctuellement et momentanément atteindre des valeurs bien plus fortes. Ce type d'évolution n'affecte pas la totalité de la masse d'eau, mais n'est observable que pour la couche de surface. Les perturbations qui engendrent ces niveaux de concentration sont souvent liées aux conditions hydro-climatiques, telles que le taux des précipitations atmosphériques qui altèrent les sols latéritiques. Toutefois, aucune corrélation telle n'est constatée. D'autres paramètres tels que l'intensité des courants de marée, du débit des creeks ou la direction et force du vent qui régit la dispersion de matière ou encore l'activité des installations portuaire et de l'usine doivent également être pris en compte.

Pour la couverture sédimentaire récente : Le suivi géochimique de la carotte sédimentaire en St16 a mis une nouvelle fois en évidence que la fraction pélitique (particule Ø < 41 µm) compose quasi-exclusivement les quatre premiers horizons sédimentaires. La distribution granulométrique permet de constater que les sédiments sont de nature silto-argileuse (nomenclature de Shepard, 1954) et 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). Toutefois, les sédiments les plus récents (couche 0-1 cm) se distinguent par un dépôt plus terrigène.

Pour cette campagne 2017, les concentrations totales quel que soit le niveau d'horizon ainsi que les moyennes des concentrations totales (à tous les niveaux d'horizon confondus), en métaux latéritiques Co, Cr, Fe, Ni et notamment en Mn restent supérieures à celles mesurées lors de la campagne de l'état de référence 2010. Bien que cela ne soit pas systématique, cette augmentation est constatée depuis 2013. En revanche, les concentrations de Ca demeurent plus stables dans le temps sauf en 2013 et 2015 où les concentrations les plus basses ont été enregistrées. Pour le Cu et Zn, les concentrations demeurant très faibles voire même sous les limites de quantification ; les variations observées ne sont pas amputables aux artefacts.

La distribution des éléments, sur les différentes phases porteuses, réalisée à l'aide d'extractions sélectives séquentielles a permis de constater une fois de plus que les métaux latéritiques (Co, Cr, Fe et Ni) sont principalement contenus dans la phase résiduelle tandis que le Mn se distribue majoritairement dans les phases carbonatées et résiduelles. Par conséquent, le Mn serait plus facilement disponible aux organismes vivants que d'autres métaux. En ce qui concerne les évolutions des concentrations par rapport à l'état de référence de 2010, les fractions réductibles et résiduelles de ces éléments latéritiques sont à la hausse, indiquant l'accroissement des apports terrigènes à St16. Seul pour le Mn, cette progression coïncide avec

l'augmentation de la concentration disponible. Cette tendance devra être toutefois confirmée par les prélèvements à venir.

Les concentrations de S échangeable et lixiviable obtenues lors de cette campagne sont semblables à celles recueilles depuis 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., Fernandez JM., Moreton B., Le Grand H. 2014. Suivi station St06, St13, St15 et St16 : Taux d'accumulation et évolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony) – 2013-. Contrat AEL/Vale-NC n° C3052, 70p.

Achard R., Haddad L., 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, 51p.

Achard R., Haddad L., Laurent A., Pluchino S., Fernandez JM. 2015. 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.

Aminot A., Kérouel R. 2004. Hydrologie des systèmes marins. Paramètres et analyses. Ed. Ifremer, 336 p.

Beliaeff B., Bouvet G., Fernandez JM., David C., Laugier T. 2011. Guide pour le suivi de la qualité du milieu marin en Nouvelle-Calédonie. Programme ZONECO et programme CNRT "Le Nickel et son environnement". 169pp.

Chaurrand, P. 2007. Apport de la cristallochimie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous products d'aciérie).

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.

Kaplan H., Laurent A., Hubert M., Moreton B., Kumar-Roiné S., Fernandez JM. 2017a. Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. Campagne semestrielle : 1er **semestre 2017**. Contrat AEL/Vale-NC Contrat VALE-NC/AEL 138-VI-17-P, 92p.

Kaplan H., Laurent A., Moreton, Drouzy M., Kumar-Roiné S., Fernandez JM. 2017b. Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. Campagne semestrielle : 2eme **semestre 2017**. Contrat AEL/Vale-NC Contrat VALE-NC/AEL 138-VI-17-P, 92p.

Kumar-Roiné S., Haddad L., Laurent A., Fernandez J.M. 2017. 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 2016 : Période d'avril à septembre 2016. Contrat AEL/Vale-NC n°3052-Avenant n°1, 51p.

Mayer LM., Fink LK. 1979. Granulometry dependance of Cr accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 11 : 491-503.

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

Quevauvillier P., Rauretb 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.

Shepard FP. 1954. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of Sedimentary Petrology*, 24 : 151-158.

Tessier A., Campbell PGC., Bisson M. 1979. Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51 : 844-851.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DE LA STATION DE PRELEVEMENT ST16. 7
FIGURE 2: CONDITIONS METEOROLOGIQUES GENERALES A LA STATION ST16 CINQ JOURS AVANT ET DURANT LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX DE 2017 A ST16. 10
FIGURE 3: CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT (5 JOURS) ET PENDANT LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX A ST16 DE 2017. 10
FIGURE 4: MAREGRAMMES ET HEURES D'ECHANTILLONNAGE D'EAUX A ST16 LORS DE 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT EN 2017. .. 11
FIGURE 5: PROFILS DE TEMPERATURE, SALINITE, TURBIDITE ET FLUORESCENCE A ST16 LORS DES CAMPAGNES DE 2017. 14
FIGURE 6: CONCENTRATIONS EN METAUX DISSOUS (CO ; CRVI ; CRTOTAL ; MN ET NI) MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEURS ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) A ST16 LORS DES CAMPAGNES DE 2017. (LES LIGNES ROUGES CORRESPONDENT AUX LIMITES DE QUANTIFICATION RESPECTIVES DE CES METAUX : 0,027 ; 0,050 ; 0,050 ; 0,028 ET 0,022 µG/L). 19
FIGURE 7: CONCENTRATIONS DE CO, CR^{VI}, CU, MN, NI DISSOUS MESUREES A LA STATION ST16 (S: SURFACE EN BLUE ; M: MI-PROFONDEUR EN ROUGE ; F: FOND EN VERT) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2017, ACCOMPAGNEES DE LEURS COURBES DE TENDANCES RESPECTIVES. 20
FIGURE 8:CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT LES CAMPAGNES (5 JOURS) ET PENDANT LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT EFFECTUEES A ST16 ENTRE 2007 ET 2017 (DONNEES METEOROLOGIQUES ENREGISTREES A LA STATION D'OBSERVATION « GORO USINE »). 21
FIGURE 9 : 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. 23
FIGURE 10 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTALES MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LA LONGUEUR DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. 26
FIGURE 11 : EVOLUTION DES RATIOS CA/FE MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LA LONGUEUR DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. 27
FIGURE 12 : EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTALES MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LA LONGUEUR DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE SELON LES 4 PHASES GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE) A ST16. 29
FIGURE 13 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CO, CR, FE ET NI DISPONIBLE MESUREE DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LA LONGUEUR DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. 32
FIGURE 14 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN MN TOTAL ET SELON LES PHASES GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOLUBLE, REDUCTIBLE, RESIDUELLE ET BIODISPONIBLE) MESUREE DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LA LONGUEUR DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. 33
FIGURE 15: CONCENTRATIONS EN S ECHANGEABLE ET LIXIVIABLE MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LA LONGUEUR DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. 34

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : LOCALISATION ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU POINT DE PRELEVEMENT A LA STATION ST16 (REFERENTIEL WGS-84). 7
TABLEAU 2: CONCENTRATION EN IONS (Mg^{2+}) ET SULFATES (SO_4^{2-}) ET VALEURS DU PH MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) A ST16 LORS DES CAMPAGNES DE 2017. 15
TABLEAU 3: CONCENTRATION DES MES MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) A ST16 LORS DES CAMPAGNES DE 2017. 16
TABLEAU 4: CONCENTRATIONS DES IONS CARBONATES (CO_3^{2-}) MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) A ST16 LORS DES CAMPAGNES DE 2017. 17
TABLEAU 5 : CONCENTRATIONS EN METAUX DISSOUS (MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES) MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) CONFONDUS A ST16 LORS DES CAMPAGNES DE 2017. 18
TABLEAU 6: MOYENNE ET ECART-TYPE (M ± E), COEFFICIENT DE VARIATION (CV) ET EQUATION DE REGRESSION LINEAIRE (Y) OBTENU POUR CHAQUE NIVEAU (S: SURFACE; M: MI-PROFONDEUR; F: FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2017 A ST16. 19
TABLEAU 7 : COMPILATION DES POURCENTAGES DE FRACTION FINE (Ø < 41 µM) ET DES TENEURS EN CARBONATES OBTENUS (MOYENNES ET ECART-TYPES) DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. 22
TABLEAU 8 : COMPILATION DES DONNEES DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE OBTENUES (MOYENNES ± ECART-TYPES) DANS LA FRACTION FINE DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. 23
TABLEAU 9 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DE LA FRACTION FINE DES HORIZONS 0-1 CM, 1-2 CM, 2-3 CM, 3-4 CM DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE A ST16. 24
TABLEAU 10 : CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTAUX OBTENUES (MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES) DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE A ST16. 25
TABLEAU 11 : MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS DES CONCENTRATIONS DE METAUX ET DU CALCIUM TOTAUX OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES, TOUS HORIZONS SEDIMENTAIRES CONFONDUS (0-1, 1-2, 2-3 ET 3-4 CM), DES CAROTTES PRELEVEES ANNUELLEMENT ENTRE 2010 ET 2017 A ST16. 25
TABLEAU 12 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM OBTENUES (MOYENNES ET ECART-TYPES) OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. . 25
TABLEAU 13 : CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM OBTENUES (MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES) DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE A ST16 ET LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS SELON LES PHASES GEOCHIMIQUES. 28
TABLEAU 14 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM OBTENUES (MOYENNES ET ECART-TYPES) OBTENUES SELON LA PHASE OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. 31
TABLEAU 15 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN S ECHANGEABLE ET LIXIVIABLE (MOYENNES ET ECART-TYPES) OBTENUES DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE LORS DES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. . 34

ANNEXES

ANNEXE 1 41
ANNEXE 2 45
ANNEXE 3 47
ANNEXE 4 50

ANNEXE 1

METHODOLOGIE

COLONNE D'EAU DE MER

STRUCTURES DES MASSES D'EAU

La structuration verticale des masses d'eau sur chacune des stations échantillonnées a été obtenue grâce aux profils verticaux réalisés avec une sonde CTD SBE19 équipée de capteurs additionnels. La fréquence d'acquisition des données étant de 0,5 secondes et la vitesse de descente d'environ 0,5 m/s, une série d'acquisition est générée tous les 25 cm environ.

Les paramètres de la sonde CTD et leurs spécifications sont les suivants :

- la pression, qui permet de calculer la profondeur ;
- la salinité (‰), déduite de la mesure de la conductivité ;
- la température (°C) ;
- la turbidité par mesure de la néphélométrie, exprimée en NTU (Nephelometric Turbidity Unit) ;
- la fluorescence *in-vivo*, exprimée en mg/m^3, qui permet d'estimer la concentration en pigments chlorophylliens (capteurs Wet labs).

Tableau 1: Spécifications des paramètres de la sonde.

Paramètres	Gamme	Précision initiale	Résolution
Conductivité (S.m^{-1})	0 - 9	0,0005	0,0007
Température (°C)	-5 à +35	0,005	0,0001
Pression (db)	0 - 350	0,35	0,007
Turbidité (NTU)	0 - 25	NA*	0,01
Fluorescence (mg/m^3)	0 - 50	NA*	0,025

CONDITIONNEMENT

Pour chacune des campagnes, les trois profondeurs (surface, mi-profondeur et fond) sont prélevées et destinées à différents type d'analyse. Le flaconnage utilisé pour le stockage des prélèvements d'eau est adapté au paramètre à analyser par la suite. Il peut être soit en polyéthylène haute densité (métaux) ou en verre ambré (Hydrocarbure). Les échantillons sont conservés à température ambiante et à l'abri de la lumière en glacière jusqu'à leur retour au laboratoire.

ANALYSE PH, MATIERE EN SUSPENSION (MES) ET HYDROCARBURES

Un sous-échantillonnage à partir des prélèvements en bouteilles Niskin® a été effectué pour :

- La mesure du pH (pHmètre WTW) ;
- La détermination de la concentration en MES (Matière En Suspension) obtenue après filtration d'un volume connu d'échantillon puis pesée du filtre (Nucleopore de 0,45 µm de porosité) ;

- L'analyse des hydrocarbures (C10-C40) envoyés au laboratoire d'analyse Micropolluant en France.

ANALYSE DES METAUX DISSOUS ET DES ELEMENTS MAJEURS DANS LA COLONNE D'EAU

- Une partie des échantillons prélevés est filtrée en ligne à 0,45 µm le jour même des prélèvements et séparée en sous-échantillons destinés :
  - A l'analyse des éléments dissous Cr^{VI} effectuée par électrochimie (Voltampérométrie) au laboratoire AEL.
  - Au dosage des ions sulfates (SO_4^{2-}) réalisé par spectrophotométrie en présence de réactifs de chlorure de baryum et d'acide citrique (Modèle HACH DR1900).
  - A l'analyse des ions Mg^{2+} et $CaCO_3$.
- Une deuxième partie des échantillons est directement filtrée à 0,45 µm en ligne puis passée sur les résines cationiques OnGuard II M afin de concentrer les métaux dissous le jour même du prélèvement. Les pré-concentrations terminées, les résines sont stockées dans un portoir fermé hermétiquement. De retour au laboratoire, les métaux sont élués de la résine par lavage des colonnes à l'acide nitrique (2mol/L). L'analyse des éléments dissous **Co, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn** est ensuite effectuée par spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES ; Marque Varian, modèle Vista). Cette méthode a été développée par Moreton *et al.*, (2009).

Les limites de quantification (LQ) des métaux dissous sont les suivantes :

Element	LQ (µg/L)
Co	0,027
Cr^{VI}	0,050
Cu	0,025
Fe	0,059
Mn	0,028
Ni	0,022
Zn	1,000

COUVERTURE SEDIMENTAIRE RECENTE

DOSAGE DES CARBONATES

Les teneurs en carbonate sont déterminées par la méthode dite du « calcimètre de Bernard ». Cette méthode consiste à attaquer le sédiment (fraction pélitique) par une solution d'acide chlorhydrique qui génère la formation de CO_2. Le volume de gaz est titré et la concentration en carbonate de calcium est déterminée par relation stœchiométrique.

GRANULOMETRIE

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est conduite sur la fraction 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 de 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 l'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 (H_2O_2) en milieu acide ;
- ***La phase acido-soluble (Phase 2)*** **:** C'est une fraction est facilement solubilisable par l'utilisation d'un acide faible tamponné (CH_3COOH/CH_3COONH_4) 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 (NH_2OH, 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 béchers et ustensiles sont soit en verre, 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.

Après conversion des données en concentrations relatives, les limites de quantification (LQ en mg/kg MS) des métaux sont les suivantes :

Elément	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Phase 1, 2 et 3 (mg/kg ps)	13	0,125	0,250	0,125	0,500	0,125	0,250	1,25
Phase 4 (mg/kg ps)	-	5		4	-	-	41	103

DOSAGE DU SOUFRE LIXIVIABLE

L'extraction du souffre 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 PHYSICO-CHIMIQUES

Statistiques descriptives des variables physico-chimiques (température, salinité, turbidité et fluorescence) mesurées dans la colonne d'eau à St16 lors des campagnes d'avril, mai, août et septembre 2017.

Campagne	St16				
	Statistique	Température (°C)	Salinité (‰)	Turbidité (NTU)	Fluorescence (mg/m3)
Avril 2017	Minimum	25,0	35,4	0,3	0,0
	Maximum	25,7	35,6	2,2	0,3
	Moyenne	25,3	35,5	0,8	0,1
	Ecart-type	0,2	0,1	0,5	0,1
Mai 2017	Minimum	24,4	35,4	0,6	0,2
	Maximum	24,9	35,5	3,6	1,5
	Moyenne	24,7	35,5	0,9	0,7
	Ecart-type	0,1	0,0	0,5	0,4
Août 2017	Minimum	22,4	35,6	ND	0,0
	Maximum	22,6	35,7	ND	0,2
	Moyenne	22,4	35,7	ND	0,1
	Ecart-type	0,1	0,0	-	0,0
Septembre 2017	Minimum	22,7	35,8	0,3	0,1
	Maximum	23,9	36,0	2,4	0,6
	Moyenne	23,1	35,9	0,5	0,3
	Ecart-type	0,4	0,0	0,3	0,1

ANNEXE 3

PARAMETRES CHIMIQUES

Concentrations en métaux dissous (Co, Cr, Cr-total, Cu, Mn, NI, Zn) mesurées dans la colonne d'eau à St16 lors des campagnes d'avril, mai, août et septembre 2017 en surface (S), mi-profondeur (M) et fond (F).

St16									
Campagne	Niveau	Métaux dissous (µg/L)							
		Co	Cr^{VI}	Cr-total	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Avril 2017	S	0,032	0,246	0,272	<0,025	0,219	0,180	<0,100	<1,000
	M	<0,027	0,135	0,300	<0,025	0,077	0,108	<0,100	<1,000
	F	<0,027	0,122	0,178	<0,025	0,101	0,117	<0,100	<1,000
Mai 2017	S	0,047	0,340	0,286	0,029	0,263	0,214	0,408	1,218
	M	<0,027	0,210	0,205	<0,025	0,059	0,071	<0,100	<1,000
	F	<0,027	0,190	0,194	<0,025	0,132	0,079	<0,100	<1,000
Août 2017	S	0,040	0,216	0,271	<0,025	0,154	0,281	0,337	<1,000
	M	0,032	0,201	0,256	<0,025	0,100	0,234	<0,100	<1,000
	F	<0,027	0,163	0,303	<0,025	0,054	0,184	<0,100	<1,000
Septembre 2017	S	0,047	0,233	0,240	<0,025	0,110	0,235	<0,100	<1,000
	M	0,047	0,220	0,237	<0,025	0,081	0,225	0,125	<1,000
	F	<0,027	0,158	0,188	<0,025	0,059	0,150	<0,100	<1,000

Les valeurs inférieures à la LQ du Co, Cu, Pb et Zn sont respectivement (0,027, 0,025, 0,100 et 1,000 µg/L).

ANNEXE 4

VARIABLES GEO-PHYSIQUES

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

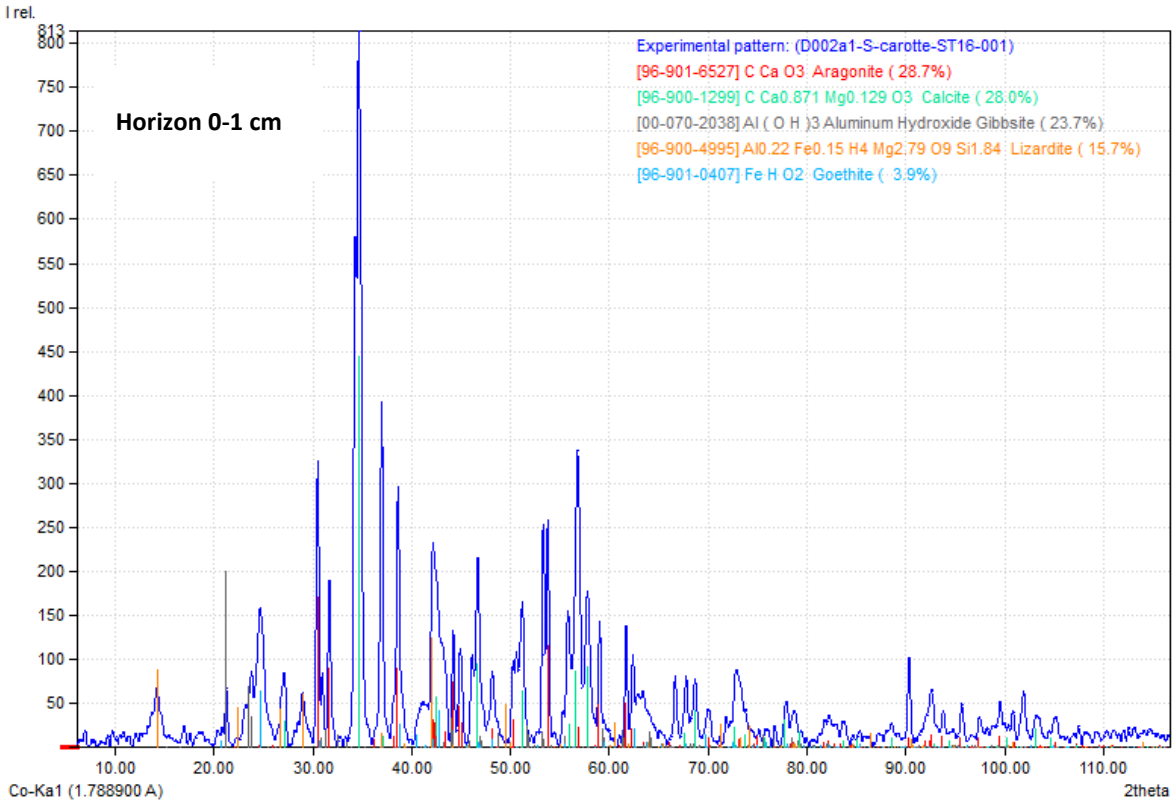
Station	Horizon (cm)	Teneur en $CaCO_3$ (%)	Fraction pélitique (%)
St16	0-1	50,4	95,9
	1-2	51,5	93,8
	2-3	50,9	95,2
	3-4	52,4	94,4

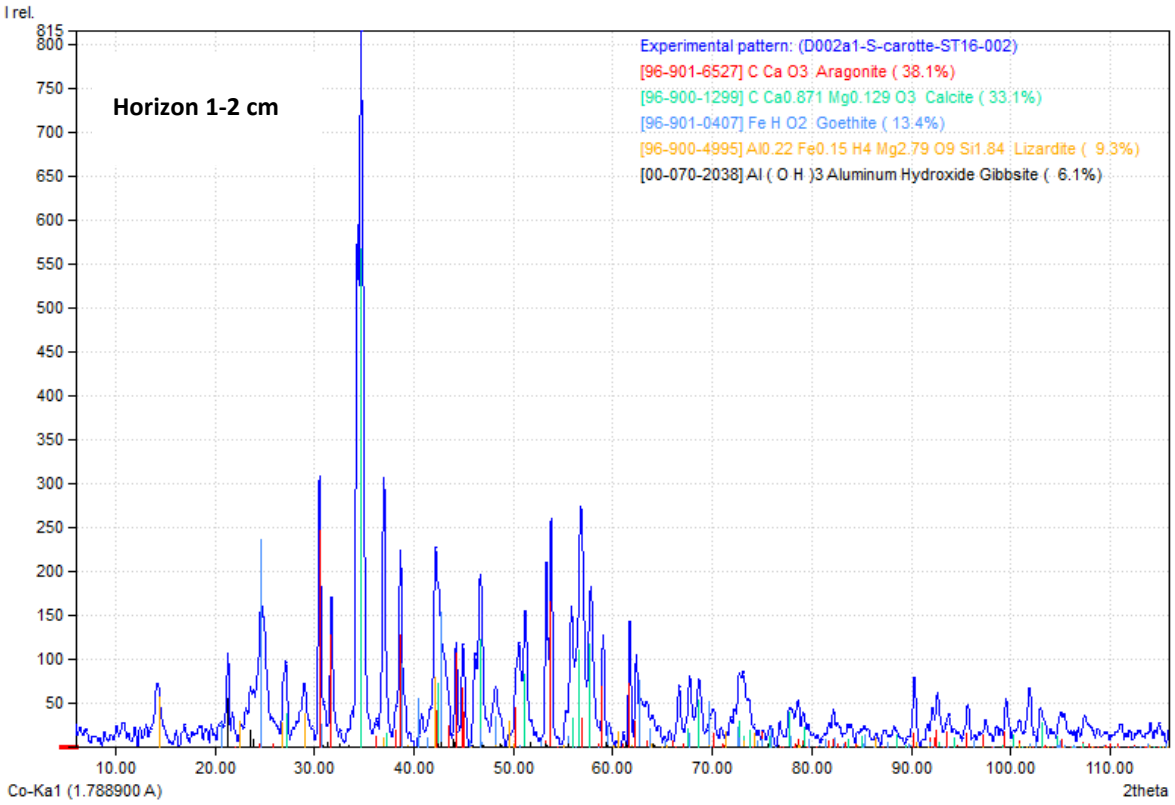
Distribution granulométrique des fractions pélitiques des sédiments des quatre premiers horizons de la carotte St16.

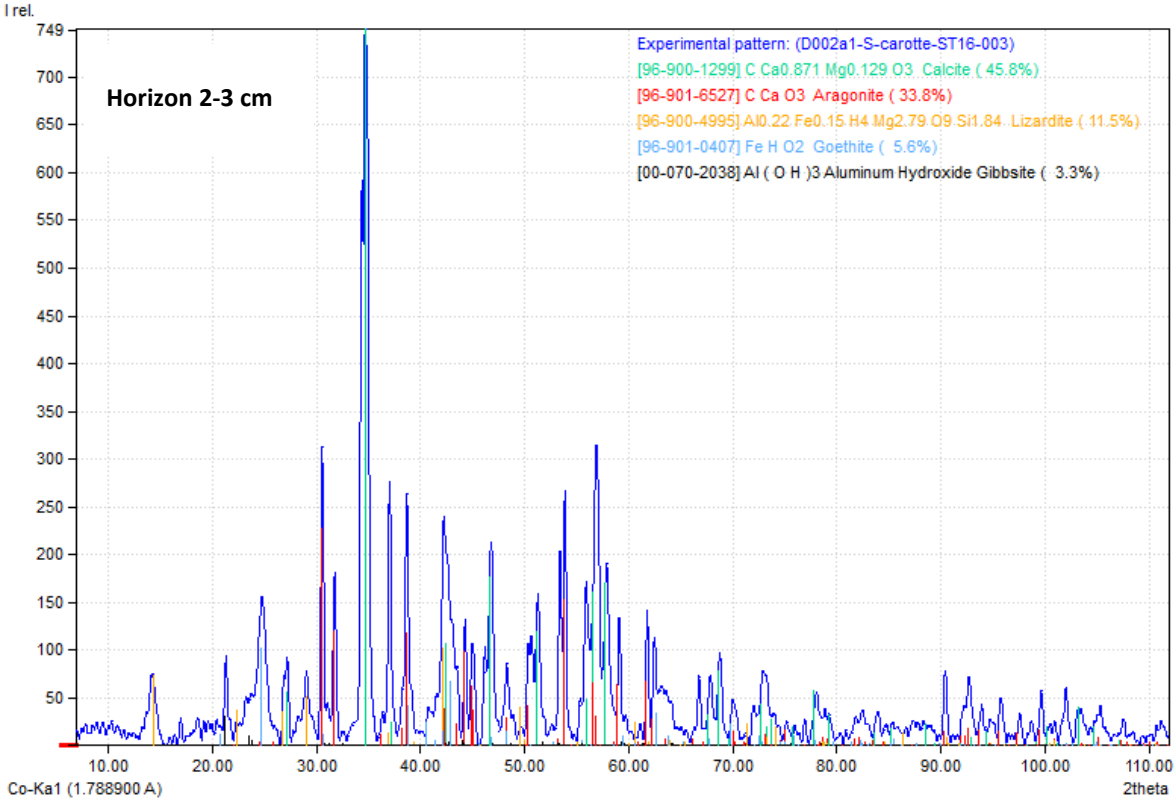
Station	Horizon (cm)	Pourcentage volumétrique				
		0,02-2 µm	2-20 µm	20-40 µm	40-63 µm	>63 µm
St16	0-1*	12,0	67,3	15,4	3,1	2,2
	1-2*	13,4	65,0	14,0	3,7	3,8
	2-3*	12,2	65,1	14,7	3,9	4,2
	3-4*	16,4	66,5	11,4	3,3	2,3

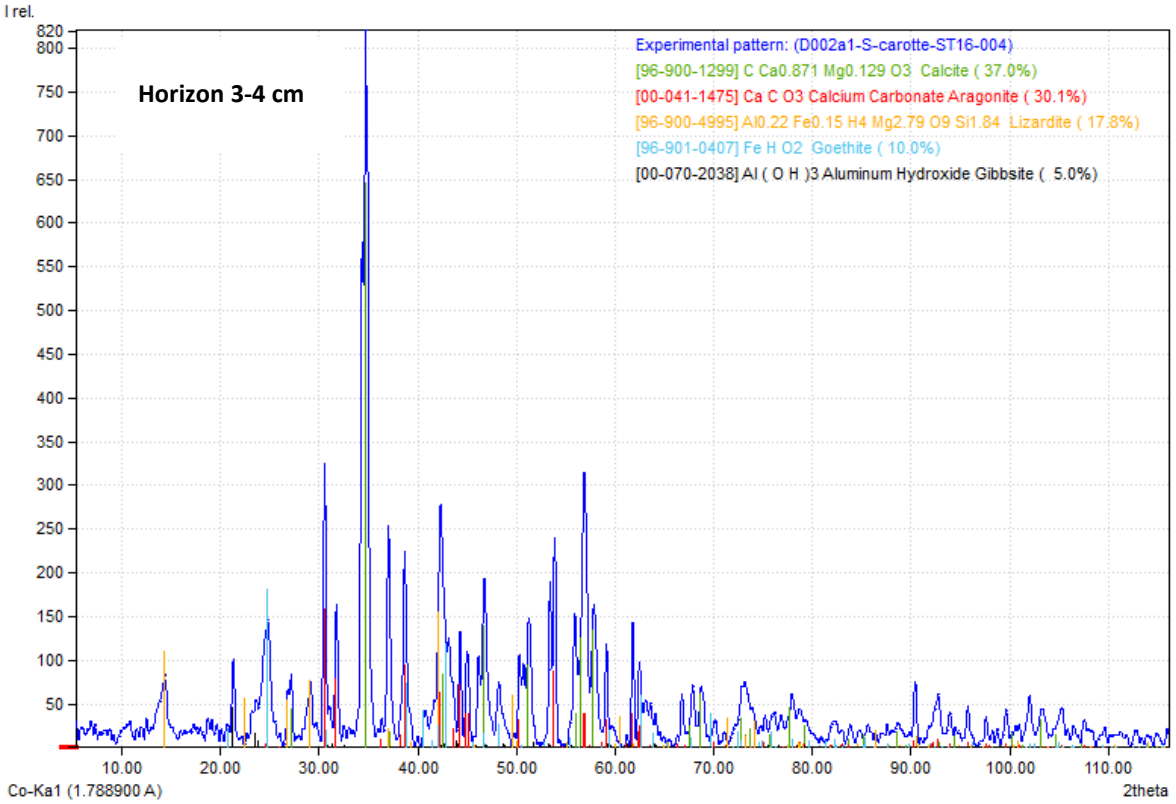
* : La somme des classes granulométriques peut différer de 100 % dû à l'arrondissement des valeurs.

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






I rel.
Horizon 2-3 cm
Experimental pattern: (D002a1-S-carotte-ST16-003)
[96-900-1299] C Ca0.871 Mg0.129 O3 Calcite (45.8%)
[96-901-6527] C Ca O3 Aragonite (33.8%)
[96-900-4995] Al0.22 Fe0.15 H4 Mg2.79 O9 Si1.84 Lizardite (11.5%)
[96-901-0407] Fe H O2 Goethite (5.6%)
[00-070-2038] Al (O H)3 Aluminum Hydroxide Gibbsite (3.3%)
Co-Ka1 (1.788900 A)
2theta


I rel.
Horizon 3-4 cm
Experimental pattern: (D002a1-S-carotte-ST16-004)
[96-900-1299] C Ca0.871 Mg0.129 O3 Calcite (37.0%)
[00-041-1475] Ca C O3 Calcium Carbonate Aragonite (30.1%)
[96-900-4995] Al0.22 Fe0.15 H4 Mg2.79 O9 Si1.84 Lizardite (17.8%)
[96-901-0407] Fe H O2 Goethite (10.0%)
[00-070-2038] Al (O H)3 Aluminum Hydroxide Gibbsite (5.0%)
Co-Ka1 (1.788900 A)
2theta

ANNEXE 5

PARAMETRES GEOCHIMIQUES

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

Station	Horizon (cm)	Concentration totale (mg/kg ps)							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	201 622	94	2 858	13	68 647	1 046	1 282	94
	1-2	206 274	100	3 692	13	73 779	1 094	1 342	102
	2-3	203 878	107	3 615	13	79 433	1 084	1 460	107
	3-4	209 932	108	3 763	14	80 482	1 052	1 499	297

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)
St16	0-1	1 619	1 681
	1-2	1 474	1 509
	2-3	1 377	1 441
	3-4	1 303	1 443

* 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	Horizon (cm)	Phase Oxydable : concentrations en mg/kg ps							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	5 298	0,191	24,7	0,255	<0,500	10,15	0,681	<1,25
	1-2	5 022	0,196	23,3	0,217	<0,500	10,39	0,652	<1,25
	2-3	5 498	0,195	29,4	0,238	<0,500	7,84	0,649	<1,25
	3-4	5 674	0,261	37,5	0,239	<0,500	5,59	0,652	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase acido-soluble : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	179 979	3,87	6,21	0,957	4,11	469	7,28	<1,25
	1-2	184 413	4,24	6,46	0,935	5,13	489	7,83	1,78
	2-3	181 602	3,79	6,17	0,996	4,74	459	7,64	<1,25
	3-4	187 522	3,80	6,20	1,130	4,54	429	7,52	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase réductible : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	15 851	14,1	15,8	1,17	567	108,9	15,6	4,81
	1-2	16 196	16,7	22,3	1,46	903	113,0	19,9	8,20
	2-3	16 126	16,5	20,2	1,28	836	97,4	19,5	4,59
	3-4	16 196	16,1	19,1	1,52	754	92,6	19,2	4,13

Station	Horizon (cm)	Phase résiduelle : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	494	76	2 812	10,1	68 075	459	1 259	<103
	1-2	643	79	3 639	10,4	72 870	482	1 314	<103
	2-3	653	86	3 559	10,8	78 592	520	1 432	<103
	3-4	541	88	3 701	10,8	79 723	525	1 471	290