



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

## CAMPAGNE 2018



« Chimie de l'environnement et  
Modélisation hydrodynamique »»

Rapport annuel  
Campagne de  
**2018**

*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 de la colonne eau et géochimique des sédiments récents**

### **Campagne 2018**

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

	<b>Ref AEL</b>	<b>Ref Client</b>	
<b>Identification</b>	138-VI-17-P	PO L06375/001	
<b>Titre complet</b>	Suivi station St16 : Evolution physico-chimique de la colonne d'eau et géochimique des sédiments récents. <b>Campagnes 2018.</b>		
<b>Auteurs</b>	Kaplan H., Kumar-Roiné S., Laurent A., Moreton B., Drouzy M., Fernandez JM.		
<b>Résumé</b>	<p>Dans le but de se conformer au plan de suivi réglementaire 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.</p> <p>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, Cr<sup>6+</sup>, 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 2018 restent toutefois, dans les mêmes ordres de grandeur que celles mesurées depuis le début des campagnes.</p> <p>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 (<math>\varnothing &lt; 41\mu\text{m}</math>). Ils contiennent de la calcite (influence océanique) et, dans une moindre mesure de la goéthite (influence terrigène). Toutefois, les caractérisations géochimiques montrent que les concentrations résiduelles et totales de Co, Cr, Fe et Ni mesurées en 2018 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). Les concentrations de S lixiviable et échangeable mesurées lors de cette campagne sont quant à elles semblables à celles recueillies en 2011.</p>		
<b>APPROBATION</b>			
<b>FONCTION</b>	<b>NOMS</b>	<b>VISA</b>	<b>DATE</b>
<b>Rédacteurs</b>	Kaplan H. et Kumar-Roiné S.	HK/SKR	20/12/2018
<b>Vérificateur 1</b>	Fernandez JM.	JMFA	31/12/2018
<b>Vérificateur 2</b>	Pousse Céline.	CP	03/01/2019
<b>Approbateur</b>	Fernandez JM.	JMFA	04/01/2019
<b>EVOLUTION</b>			
<b>VERSION</b>	<b>DESCRIPTION DES MISES A JOUR</b>	<b>DATE</b>	
V1.0	Rapport final	04/01/2019	
<b>COPIE - DIFFUSION</b>			
<b>NOM</b>	<b>ORGANISME</b>		
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. 2018. Suivi station St16 : Evolution physico-chimique de la colonne d'eau et géochimiques des sédiments récents. Campagnes 2018. Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P/E98084/000, 50 p.

## TABLE DES MATIERES

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

# 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.*, 2017).

Il est à noter qu'en complément la station St16 fait également l'objet de suivis depuis 2007 relatifs à la qualité des sédiments de surface (Achard *et al.*, 2015) et aux taux d'accumulation (Fernandez *et al.*, 2018). Entre 2009 et 2016, les concentrations en métaux bio-disponibles dans les organismes filtreurs ont également été étudiées (Kumar-Roiné *et al.*, 2017).

Ce rapport présente une synthèse pour 2018 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.*, 2018) et parmi ces 14 stations, deux faisaient l'objet d'un suivi trimestriel, à savoir les stations St15 (Prony Creek Baie Nord) et St16 (zone portuaire de la Baie du Prony). Depuis 2017, seule la station St16 est échantillonnée trimestriellement.

## 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 ; et
- les propriétés géochimiques 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.

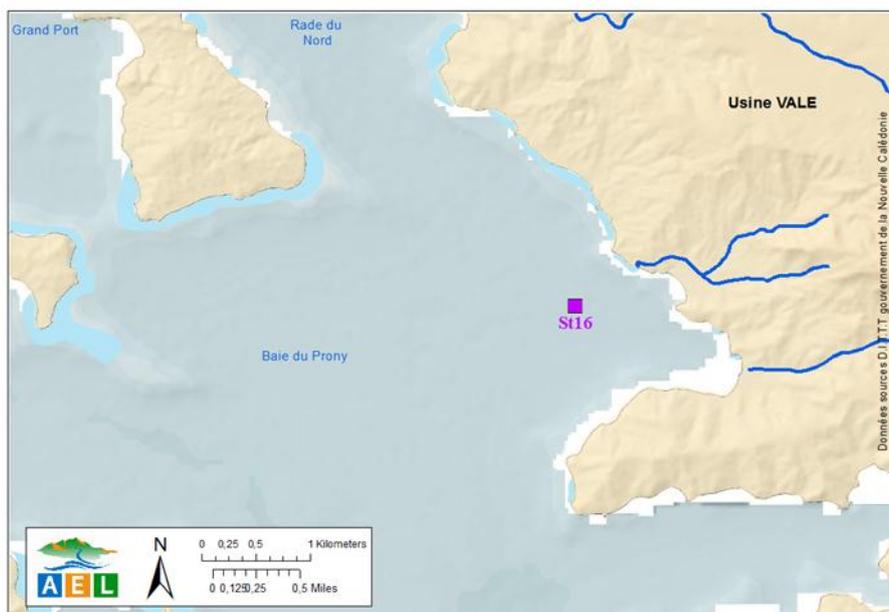
### A. SITE D'ETUDE

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 (14 mars et 02 août 2018) et deux campagnes trimestrielles (26 avril et 11 octobre 2018) à bord du Slavko (Casy Express). La campagne de mars représente l'échantillonnage de la « saison chaude » et celle d'août de la « saison fraîche ».

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

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

### 2. Couverture sédimentaire récente

Les opérations de terrain ont été réalisées le 02 mars 2018 à bord du Slavko et ont 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<sup>2+</sup>) et sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), et les carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) ;
- prélèvements d'eau pour l'analyse des hydrocarbures totaux ; et
- prélèvements d'eau à des fins d'analyse des métaux dissous : cobalt (Co), chrome hexavalent (Cr<sup>6+</sup>) 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  $\emptyset < 41 \mu\text{m}$ ). 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 ; 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 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 ; et
- 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 le couple direction/vitesse des vents pendant les campagnes et la semaine précédant celle-ci ; les heures d'arrivée aux stations ont été reportées sur des marégrammes pour restituer 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'avril et d'octobre ont été conduites, respectivement à la fin et mi marée descendante. Celle de la campagne semestrielle de mars a été réalisée à mi marée descendante tandis qu'en aout, elle a eu lieu à marée montante.

A l'exception des mois de mars et d'avril, aucune précipitation n'a été relevée lors des deux autres campagnes. Il est à noter que de fortes précipitations se sont produites 5 jours avant la campagne de mars (223 mm de précipitations) dues à l'influence de deux cyclones tropicaux HOLA et LINDA (Kaplan *et al.*, 2018). Malgré l'influence de LINDA lors du jour de prélèvement, une faible pluviométrie a été mesurée.

Conditions météorologiques générales		Dates des campagnes 2018			
		14 mars	26 avril	02 août	11 octobre
La semaine précédant la campagne		Cyclone HOLA S/SSO/SSE - 17 ± 6 m/s	SSO-E - 12 ± 2 m/s	ESE/SO - 9,6 ± 3 m/s	ENE/SO - 9,5 ± 2 m/s
		209 mm	16 mm	29 mm	17 mm
Pendant la campagne		Cyclone LINDA E/NE - 16 m/s	NE - 2,5 ± 3 m/s	ESE - 8,1 m/s	ENE - 10,2 m/s
		11 mm	1 mm	0 mm	0 mm

Figure 2: Conditions météorologiques générales 5 jours avant et durant les 4 campagnes de prélèvement d'eau.

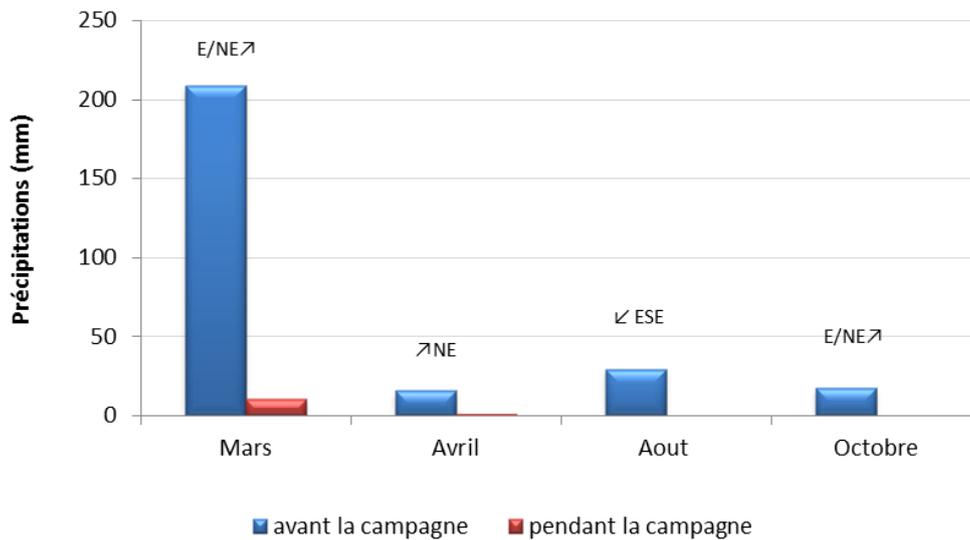


Figure 3: Cumul des précipitations 5 jours avant et durant les 4 campagnes de prélèvement d'eau de mer.

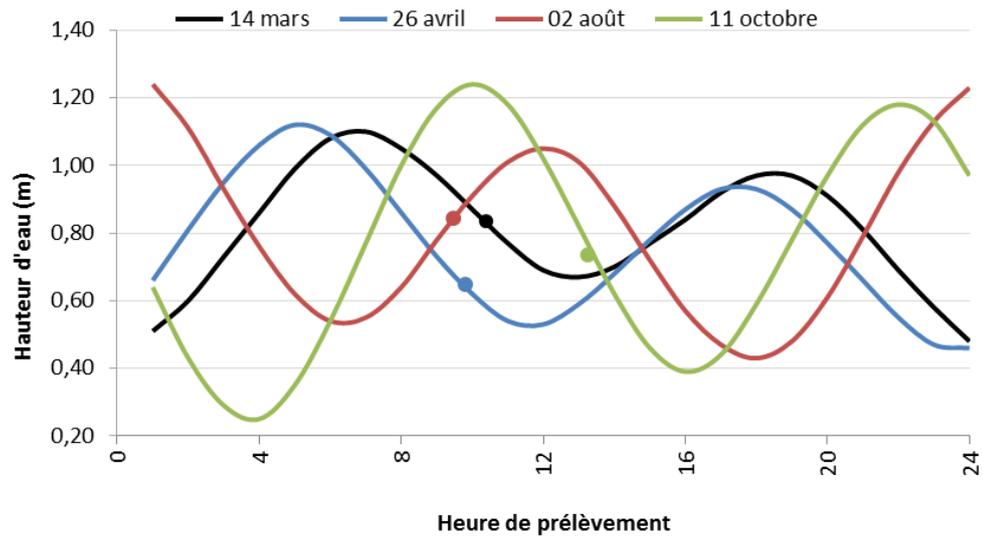


Figure 4: Marégrammes et heures d'échantillonnage lors des 4 campagnes de prélèvement d'eau de mer.

## 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 :** Un problème technique avec la sonde CTD est survenu lors de la campagne trimestrielle du 26 avril et a rendu l'acquisition des données physico-chimiques impossible. Un autre relevé a été réalisé le 29 mai. Il est fourni à titre indicatif ; il donne des informations relatives sur la salinité, la température, la turbidité et la fluorescence survenues à la station St16, un mois après le prélèvement d'eau de mer.

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

#### TEMPERATURE

Les différences de températures entre les campagnes sont nettement exprimées rendant visibles l'influence saisonnière de ce paramètre dans la colonne d'eau : les températures moyennes entre la saison chaude (mars) et la saison fraîche (août) marquent une différence de 4,6 °C. Les profils de température sont assez constants sur l'ensemble de la colonne d'eau à l'exception de la campagne d'octobre avec une différence de -1,12 °C entre le haut et le bas de la colonne d'eau et dans une moindre mesure la mise en évidence d'une petite couche d'eau plus chaude en surface pour le mois d'octobre.

#### SALINITE

Les profils de salinité des 4 campagnes montrent une légère augmentation de la salinité avec la profondeur. En revanche, cette augmentation se produit à des profondeurs variables selon les campagnes. En effet, en mai, la variation de salinité survient à partir de 5 m de profondeur avec la présence d'une halocline très bien individualisée, suivie d'une augmentation progressive des valeurs jusqu'à 20 m. Au-delà, la concentration devient constante. En août et en octobre la salinité augmente dès la surface, se stabilisant à 15 m et 5 m de profondeur, respectivement. En dessous, la salinité devient constante pour les deux saisons. *A contrario*, le profil de la salinité de la campagne de mars montre une succession de veines d'eau stratifiées tout le long de la colonne d'eau avec une tendance à l'augmentation de la salinité en profondeur.

Ces mesures montrent qu'en surface et dans l'ensemble de la masse d'eau, des dessalures sont quasiment toujours visibles à la station St16. Ces fluctuations sont dues à l'apport d'eau douce provenant des creeks (ex. :

Rade Nord). De par sa profondeur et sa position, la station St16 subit des influences alternées en apports d'eau douce des creeks de la baie que par les courants océaniques.

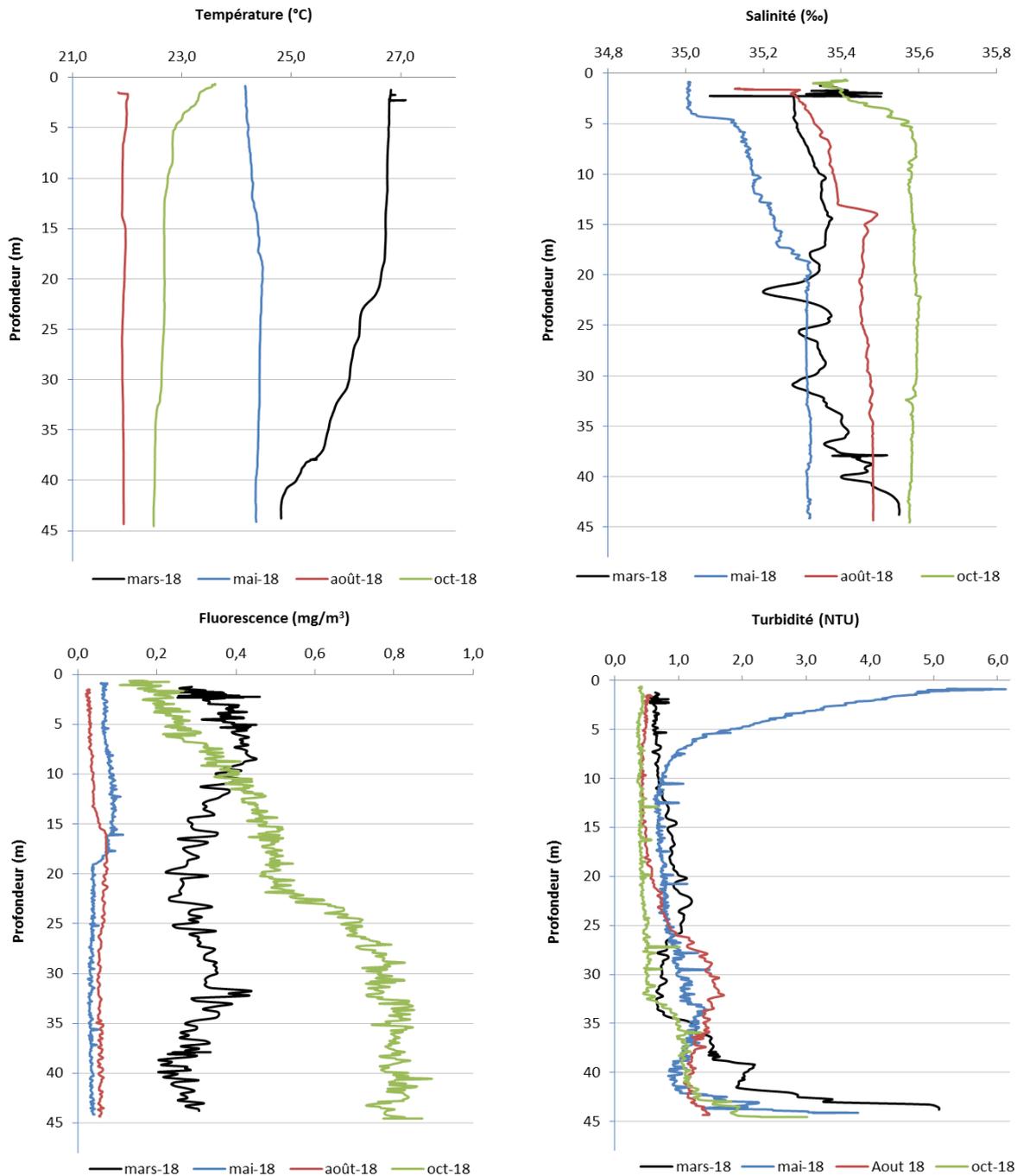


Figure 5: Profils de température, salinité, turbidité et fluorescence lors des 4 campagnes de prélèvement d'eau de mer.

## FLUORESCENCE

Les valeurs de fluorescence relevées en mai et août contrastent fortement avec celles relevées lors des deux autres campagnes. En mars, la valeur moyenne de fluorescence sur toute la colonne d'eau correspond à la moitié de la valeur moyenne d'octobre. En mai l'intensité du signal pour les différentes profondeurs reflète les différentes strates de salinités variables générées par les apports d'eau douce et leur charge en débris végétaux. Le profil de fluorescence mesuré en octobre est le seul à augmenter progressivement entre la

surface et le fond avec une variation de  $0,60 \text{ mg/m}^3$ , probablement en lien avec les blooms planctoniques de début de saison chaude. Par ailleurs, le temps de résidence de l'eau de mer, relativement long dans la Baie du Prony (Fernandez *et al.*, 2012), peut favoriser l'augmentation de la productivité primaire, comme le montre la forte fluorescence observée en octobre.

### TURBIDITE

Les profils de turbidité des campagnes de mars, août et octobre sont assez constants, ne montrant qu'une augmentation des valeurs dans les cinq derniers mètres des profils. En mai, une couche turbide est bien visible entre la surface et une profondeur moyenne de 10 m de profondeur ; elle reste relativement moins stable au fond. Les courants potentiellement présents à la station St16 ont un impact sur le temps de résidence et le transport des particules en suspension dans la Baie du Prony, ainsi le démontre la présence de néphéloïde en profondeur.

## 2. Détermination des cations majeurs et du pH

Les résultats d'analyse des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  et des valeurs de pH mesurées à la station St16 lors des campagnes de 2018 sont regroupés dans le Tableau 2.

Les concentrations de  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ainsi que les valeurs de pH ne présentent pas de différence entre les campagnes à l'exception des valeurs de  $\text{Mg}^{2+}$  qui sont légèrement plus élevées en avril.

**Tableau 2: Concentration en ions ( $\text{Mg}^{2+}$ ) et sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) et valeurs du pH mesurées aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des 4 campagnes de prélèvement d'eaux de mer.**

St16				
Campagne	Niveau	$\text{Mg}^{2+}$ (mg/L)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/L)	pH
Mars 2018	S	1315	2755	8,2
	M	1291	2455	8,2
	F	1343	2655	8,2
Avril 2018	S	1563	2890	8,2
	M	1502	3010	8,3
	F	1516	3125	8,3
Août 2018	S	1330	3090	8,3
	M	1341	2805	8,3
	F	1343	2930	8,3
Octobre 2018	S	1411	2800	8,2
	M	1430	2850	8,1
	F	1360	2850	8,1
<b>Moyenne</b>		<b>1395</b>	<b>2851</b>	<b>8,2</b>
<b>Ecart-type</b>		<b>89</b>	<b>184</b>	<b>0,1</b>
<b>CV (%)</b>		<b>6</b>	<b>6</b>	<b>1</b>

## 3. Matières en suspension

Les résultats des concentrations des MES à la station St16 pour les campagnes de 2018 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).

Pour l'ensemble des campagnes 2018, l'étude des MES met en évidence des variations de concentrations en fonction des niveaux de profondeur. Les concentrations mesurées en profondeur sont nettement supérieures aux autres niveaux, notamment en mars avec un maximum de 1,382 mg/L ; les concentrations moyennes en particules fines en suspension de mars et octobre confirment les profils de turbidité respectifs.

Les conditions météorologiques influencent la charge en MES. Ainsi, les précipitations notamment, tombées lors de la campagne de mars expliquent la forte quantité de particules fines mesurée.

**Tableau 3: Concentrations des MES mesurées aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des 4 campagnes de prélèvement d'eau de mer.**

Campagne	Niveau	MES (mg/L)
Mars	S	0,240
	M	0,537
	F	1,382
Avril	S	0,260
	M	0,250
	F	0,970
Août	S	0,278
	M	0,390
	F	0,730
Octobre	S	0,271
	M	0,286
	F	0,590
<b>Moyenne</b>		<b>0,515</b>
<b>Ecart-type</b>		<b>0,358</b>
<b>CV (%)</b>		<b>69</b>

#### 4. Concentrations en carbonates

Les résultats d'analyse des CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mesurés à la station St16 lors des campagnes de 2018 sont reportés dans le Tableau 4.

Les concentrations de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> mesurées entre les campagnes sont proches. Toutefois, les concentrations mesurées aux campagnes d'août et d'octobre sont légèrement plus faibles. Ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur que les moyennes obtenues lors des campagnes précédentes.

**Tableau 4: Concentrations des ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) mesurées aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des 4 campagnes de prélèvement d'eau de mer.**

Campagne	Niveau	Carbonates (meq/L)
Mars	S	2,55
	M	2,52
	F	2,49
Avril	S	2,50
	M	2,51
	F	2,58
Août	S	2,22
	M	2,24
	F	2,24
Octobre	S	2,24
	M	2,24
	F	2,24
<b>Moyenne</b>		<b>2,38</b>
<b>Ecart-type</b>		<b>0,15</b>
<b>CV (%)</b>		<b>6</b>

## 5. Hydrocarbures totaux

L'analyse des prélèvements de la station St16 n'a pas mis en évidence de concentrations en hydrocarbures totaux (HCT) supérieures à la limite de quantification de la méthode (LQ = 0,09 mg/L) en 2018.

## 6. Métaux dissous

Les résultats d'analyse des métaux dissous de la station St16 des campagnes de 2018 sont regroupés dans les Figure 6 et dans l'Annexe 3. Les valeurs statistiques sont fournies dans le Tableau 5.

**Note :** Pour les éléments tels que Co, Cu et Zn, peu de valeurs de concentrations ont été mesurées. La plupart sont sous les limites de quantification. Ainsi, les mesures sur ces éléments sont ici présentées à titre indicatif et ne seront pas interprétées.

Le Co est détecté uniquement lors des campagnes d'août, en surface et à mi-profondeur, et en octobre en surface. Deux valeurs de Cu ont été quantifiables lors de la campagne d'avril à mi-profondeur et en surface pour le mois d'août ; ces valeurs restent cependant proches des limites de quantification respectives. Le Zn a été mesuré uniquement à mi-profondeur lors de la campagne d'août (Figure 6).

Entre les 4 campagnes, les concentrations maximales ont été mesurées en avril au fond de la colonne d'eau pour le  $\text{Cr}^{6+}$  et le Cr-total, tandis que pour le Mn et le Ni, ces valeurs sont observées dans les eaux de surface pour la campagne d'août. A l'exception de la campagne d'avril, les concentrations de Cr-total et de Ni présentent une distribution verticale avec des concentrations plus élevées en surface ; correspondant aux premiers mètres de la légère dessalure. En avril, le gradient est inversé avec des concentrations plus élevées en profondeur. Le  $\text{Cr}^{6+}$  suit la même tendance, sauf lors de la campagne d'octobre où la concentration demeure non quantifiable en surface. Pour le Mn, des concentrations élevées en surface sont mesurées en août et

octobre. En revanche, en mars et en avril, le Mn se concentre en profondeur de la colonne d'eau. Ces concentrations en métaux, habituellement révélateurs des apports terrigènes, ne sont pas spécialement corrélées avec les quantités en matières en suspension pour cette année.

**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 lors des 4 campagnes de prélèvement d'eau de mer.**

St16							
Eléments (µg/L)	Co	Cr <sup>6+</sup>	Cr-total	Cu	Mn	Ni	Zn
Min	0,031	<0,05	0,140	0,027	0,030	0,064	1,43
Max	0,048	0,288	0,576	0,029	0,331	0,417	1,43
Moyenne	0,039	0,180	0,299	0,028	0,112	0,189	1,43 (n=1)
Ecart-type	0,009	0,050	0,121	0,001	0,092	0,102	-
CV (%)	23	28	40	5	82	54	-

Il semblerait que les fortes précipitations de la campagne de mars (209 mm) aient pu influencer la distribution verticale de Cr<sup>6+</sup>, du Mn et du Ni en surface. Les valeurs plus fortes en Cr et Cr(VI) mesurées au fond, peuvent être le résultat de la lente solubilisation des particules terrigènes qui forment le néphéloïde benthique (Figure 3).

Les concentrations en Co, Cr<sup>6+</sup>, Cu, Mn et Ni mesurées à la station St16 depuis 2007 sont regroupées dans la Figure 7 et Figure 8. Sur chaque série de données, selon la profondeur (surface, mi-profondeur et fond), a été appliqué une courbe de tendance (régression linéaire simple) afin d'examiner l'évolution des concentrations des métaux dissous au fil des années, ces graphiques sont regroupés dans le 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, Figure 8 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 (Tableau 6). Ces observations soulignent que les concentrations de ces métaux demeurent au fil d'années plus élevées et plus variables dans les eaux de surface. A quelques exceptions près, les concentrations maximales ont été toujours relevées dans les eaux de surface comme le montre la Figure 7 et la Figure 8 ; on notera notamment celles mesurées lors des campagnes de mars 2011 pour le Cr<sup>6+</sup> et Ni et celles de mai 2013 pour le Co et Mn dont les valeurs sont exceptionnellement hautes. En ce qui concerne le Cu, les concentrations moyennes et écart-types sont différentes au sein de la colonne d'eau. Hormis, deux valeurs exceptionnelles en octobre 2008 et mai 2013 mesurées, respectivement, en surface et à mi-profondeur, les concentrations en Cu restent faibles et difficiles à interpréter (Tableau 6 et Figure 7).

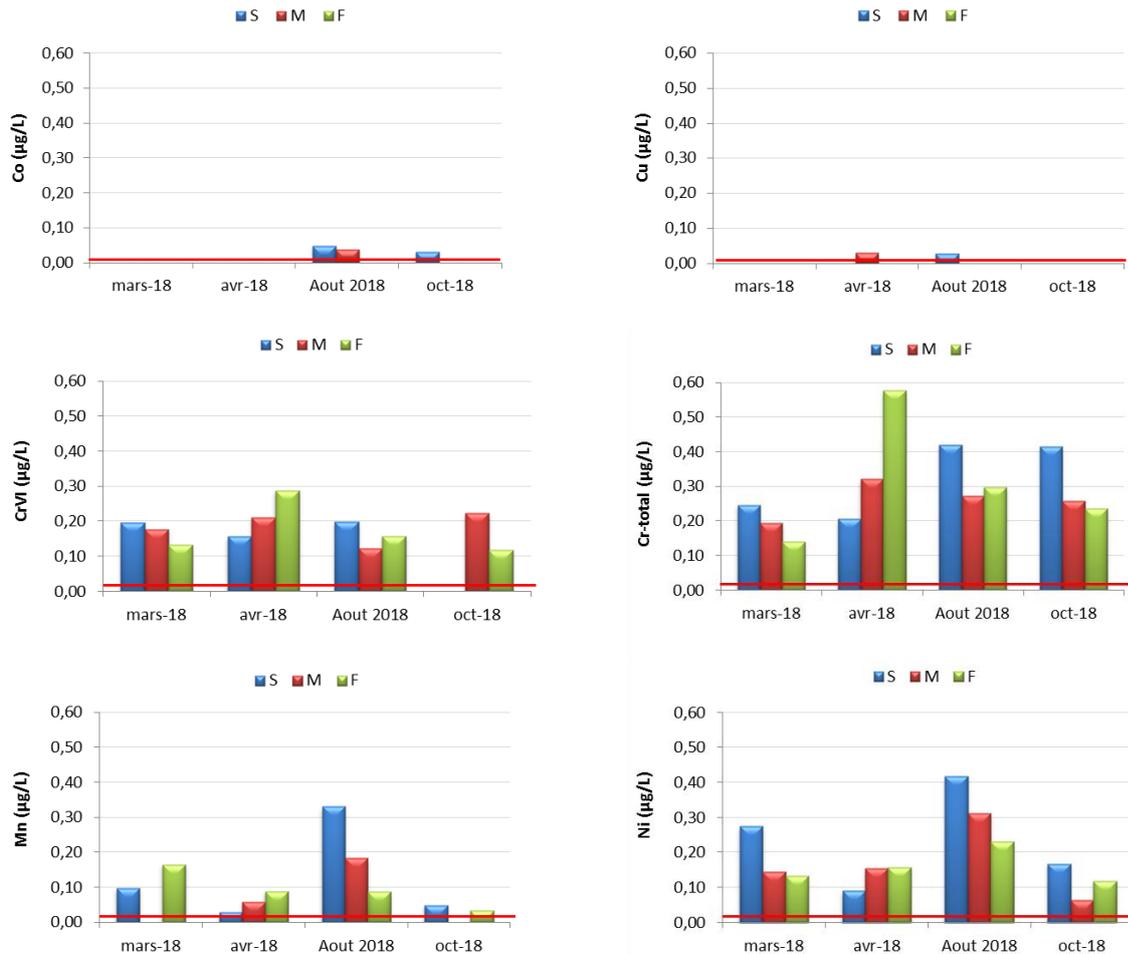
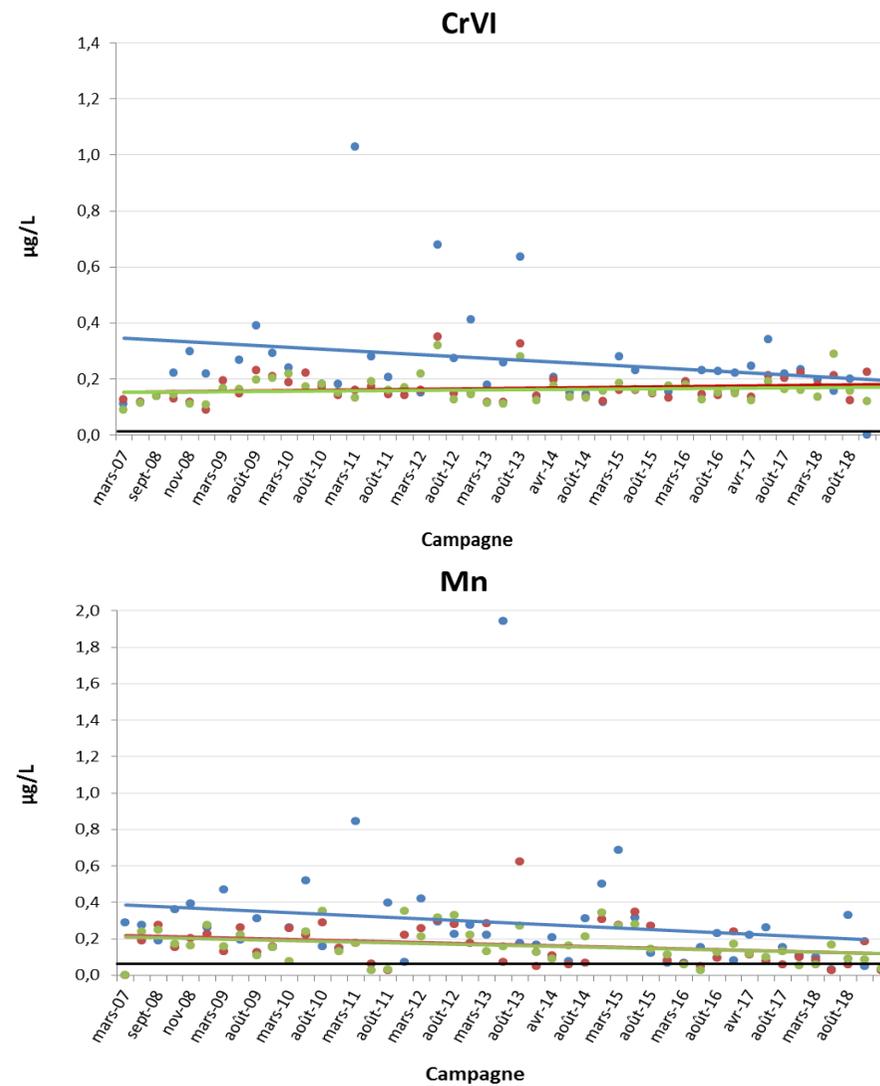
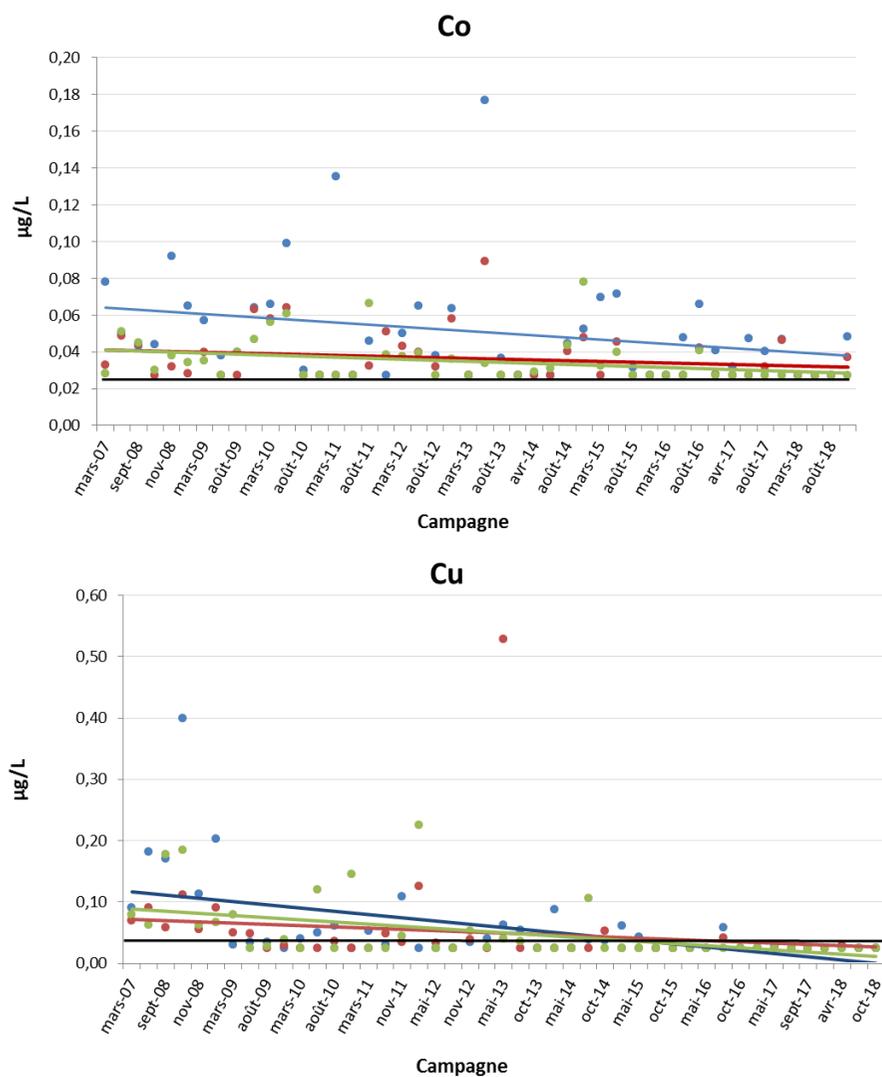


Figure 6: Concentrations en métaux dissous (Co ; Cu ; Cr<sup>6+</sup> ; Cr-total ; Mn et Ni) mesurées aux trois niveaux de profondeurs échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des 4 campagnes (Les lignes rouges correspondent aux limites de quantification respectives de ces métaux : 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 2018.

Niveau	Statistiques	Co	Cr <sup>6+</sup>	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<sup>6+</sup>, Cu et Mn dissous mesurées lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2018, accompagnées de leurs courbes de tendances respectives (surface en bleu ; mi-profondeur en rouge ; fond en vert). Limite de quantification en noir : Co=0,027µg/L, Cr(VI)=0,05µg/L, Cu=0,025µg/L et Mn=0,028µg/L.



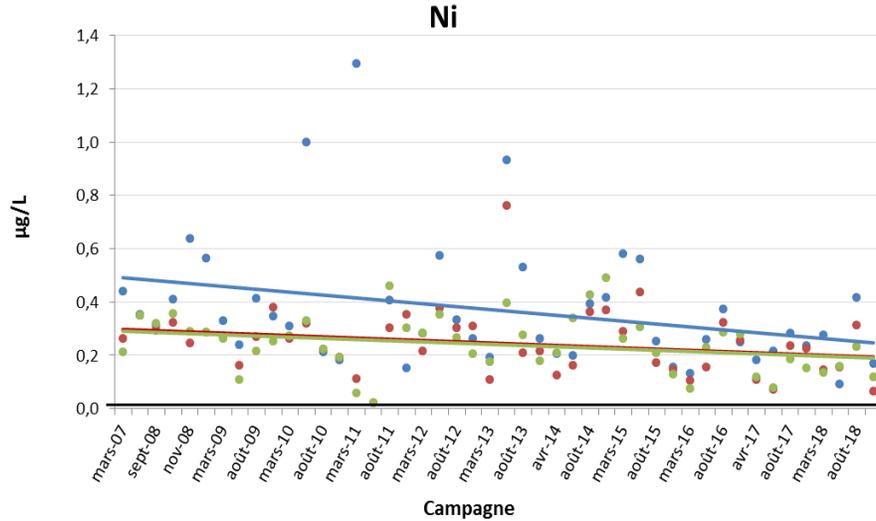


Figure 8 : Concentrations de Ni dissous mesurées lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2018, accompagnées de leurs courbes de tendances respectives (surface en bleu ; mi-profondeur en rouge ; fond en vert). Limite de quantification en noir : Ni=0,022µg/L.

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 9).

**Remarque :** aucune périodicité des précipitations ne peut être mise en évidence de manière bien définie depuis 2007, mais les pluies 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.

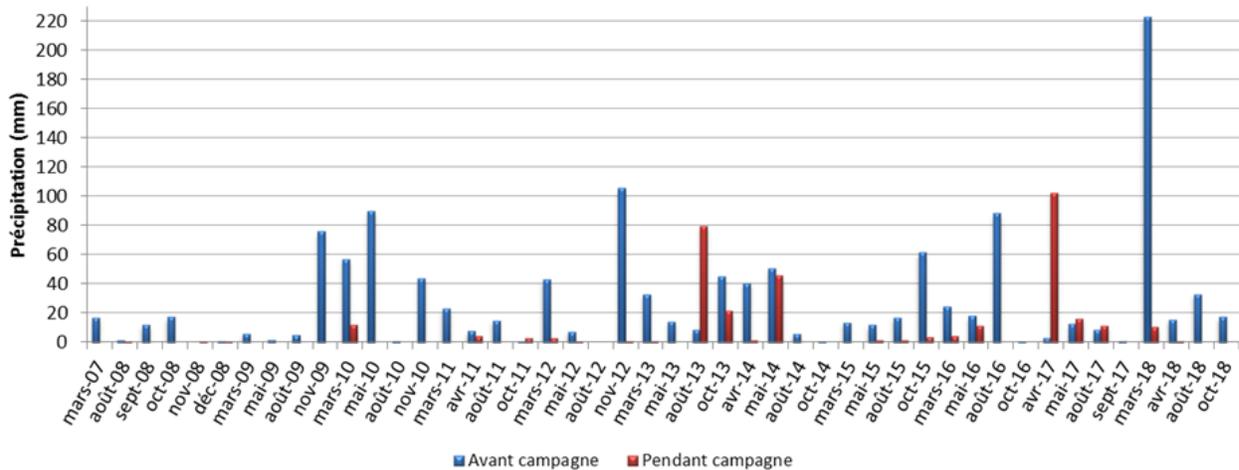


Figure 9: Cumul des précipitations avant les campagnes (5 jours) et pendant les campagnes de prélèvement effectuées entre 2007 et 2018 (Données météorologiques enregistrées à la station d'observation « Goro Usine »).

Il semble que les précipitations avant la campagne de prélèvement n'influencent pas systématiquement les concentrations des métaux. Par exemple, les fortes pluviométries de novembre 2012, avril 2017 et mars 2018 (>

100 mm) n'ont pas de conséquences particulières sur les concentrations mesurées. Par ailleurs, en mars 2011 et mai 2013 les concentrations maximales ont été relevées avec une pluviométrie plus faible (<30 mm) (Figure 7, Figure 8 et Figure 9). 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,...).

## 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  $\varnothing < 41 \mu\text{m}$ ) 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  $96,8 \pm 0,4 \%$  de la masse totale. Ces résultats sont proches de ceux des années précédentes (Tableau 7).

Pour cette campagne (Tableau 7), les teneurs en carbonates des fractions pélitiques des 4 horizons de la carotte sédimentaire se distribuent entre 44,7 et 45,3 % avec une moyenne de  $44,9 \pm 0,3 \%$  ce qui représente la valeur moyenne minimale mesurée depuis 2011.

**Tableau 7 : Compilation des pourcentages de fraction fine ( $\varnothing < 41 \mu\text{m}$ ) et des teneurs en carbonates obtenus (moyennes et écart-types) dans les fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.**

Campagne	St16	
	% $\varnothing < 41 \mu\text{m}$	Carbonate (%)
2010	ND	ND
2011	$98,5 \pm 0,3$	$54,5 \pm 0,3$
2012	$90,3 \pm 4,6$	$51,8 \pm 5,3$
2013	$96,8 \pm 0,8$	$53,8 \pm 2,6$
2014	$94,3 \pm 3,8$	$52,9 \pm 0,8$
2015	$98,4 \pm 0,7$	$53,6 \pm 4,5$
2016	$96,7 \pm 0,6$	$56,2 \pm 0,4$
2017	$94,8 \pm 0,9$	$51,3 \pm 0,9$
<b>2018</b>	<b><math>96,8 \pm 0,4</math></b>	<b><math>44,9 \pm 0,3</math></b>

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 10). En effet, le mode principal est occupé par les silts fins (2,0-20  $\mu\text{m}$  ; moyenne de  $52,3 \pm 2,8$  % du volume total) tandis que le second mode est représenté à la fois par la classe de silts moyens (20-40  $\mu\text{m}$  ;  $26,3 \pm 0,5$  % du volume total).

Ces observations restent similaires à celles effectuées lors de précédentes campagnes; le mode principal demeure la classe des silts fins (2,0-20  $\mu\text{m}$ ) avec toutefois une évolution à la hausse pour cette campagne dans les 3 classes > 20  $\mu\text{m}$  au détriment de celle de 2,0-20  $\mu\text{m}$  (Tableau 8).

**Remarque :** la détection de particules de  $\varnothing > 41 \mu\text{m}$  dans les échantillons tamisés à 41  $\mu\text{m}$  peut être le résultat d'un artéfact lié au mode de mesure/calcul de la granulométrie laser qui assimile à une sphère des particules de formes allongées (paillettes) qui peuvent passer à travers la maille au moment du tamisage.

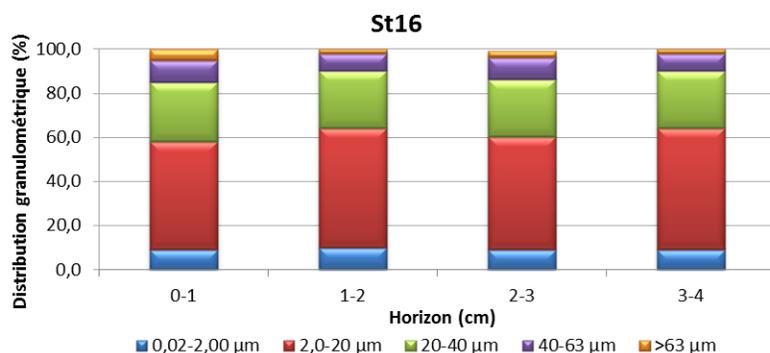


Figure 10 : Distribution granulométrique en pourcentage volumique sur la fraction pélitique des horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm et 3-4 cm de la carotte St16.

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

Campagne	St16				
	Distribution granulométrique (%)				
	0,02 à 2,00 $\mu\text{m}$	2,0 à 20 $\mu\text{m}$	20 à 40 $\mu\text{m}$	40 à 63 $\mu\text{m}$	>63 $\mu\text{m}$
2010	ND	ND	ND	ND	ND
2011	12,4 $\pm$ 3,0	64,2 $\pm$ 4,0	18,4 $\pm$ 4,9	4,45 $\pm$ 1,84	0,575 $\pm$ 0,275
2012	28,7 $\pm$ 4,8	48,2 $\pm$ 4,9	13,4 $\pm$ 3,3	4,89 $\pm$ 1,66	4,83 $\pm$ 2,63
2013	30,8 $\pm$ 2,9	54,3 $\pm$ 2,8	12,8 $\pm$ 1,4	2,06 $\pm$ 0,64	0,007 $\pm$ 0,014
2014	25,1 $\pm$ 9,9	49,4 $\pm$ 9,9	11,7 $\pm$ 2,2	5,30 $\pm$ 5,42	8,49 $\pm$ 12,2
2015	27,8 $\pm$ 2,0	57,8 $\pm$ 2,4	11,6 $\pm$ 2,1	2,38 $\pm$ 1,42	0,450 $\pm$ 0,835
2016	21,6 $\pm$ 3,4	60,1 $\pm$ 2,9	14,1 $\pm$ 2,5	3,73 $\pm$ 1,34	0,575 $\pm$ 0,435
2017	13,5 $\pm$ 2,0	66,0 $\pm$ 1,1	13,9 $\pm$ 1,7	3,52 $\pm$ 0,36	3,12 $\pm$ 1,01
<b>2018</b>	<b>9,3 <math>\pm</math> 0,50</b>	<b>52,3 <math>\pm</math> 2,8</b>	<b>26,3 <math>\pm</math> 0,5</b>	<b>9,00 <math>\pm</math> 1,15</b>	<b>3,00 <math>\pm</math> 1,41</b>

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 4.

Les fractions pélitiques des 4 horizons de la carotte sédimentaire sont composés principalement de Calcite et dans une moindre mesure d'Aragonite représentant les apports marins. Des apports terrigènes d'origine latéritique comme la Goethite et Gibbsite sont aussi retrouvés à la station St16 sur l'ensemble de la carotte. La distribution de ces minéraux demeure assez homogène de haut en bas de la carotte (Tableau 9).

**Remarque :** Une différence en masse de fraction carbonatée est observable entre les teneurs en Calcite, d'une part, mesurée par DRX semi-quantitative, et d'autre part, calculée par relation stœchiométrique à partir des concentrations en Ca et Mg (considérées comme étant exclusivement sous forme de CaCO<sub>3</sub> et MgCO<sub>3</sub> dans le contexte du sud calédonien). Cet écart est explicable par le fait que la DRX semi-quantitative caractérise seulement les minéraux cristallisés (Chaurrand, 2006 ; Achard, 2013), ce mode d'estimation ne tenant pas compte des phases amorphes de certains de ces minéraux, ni des minéraux du cortège latéritique contenant du Mg, ce qui peut alors majorer le pourcentage en carbonates calculé.

**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	% Autre*
0-1 cm	52	8	18	7	14
1-2 cm	54	8	18	8	12
2-3 cm	53	8	17	8	14
3-4 cm	57	8	18	7	11

\* : minéraux argileux, groupe des Kandites, Serpentine, Chlorite, groupe des amphiboles calciques et sodiques et Talc.

### 4. Composition géochimique des sédiments

Les valeurs des concentrations en métaux (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) et en élément majeur (Ca) dans les fractions fines des quatre premiers horizons centimétriques 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 en éléments totaux, 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 (Tableau 10). Pour les métaux du cortège latéritique, Cr, Fe et Ni, et dans un moindre mesure pour le Co et Mn, on constate une diminution des concentrations dans les horizons récents de la carotte (Figure 11). Cette diminution est de l'ordre de 1,5 pour le Fe et Ni et de 2 pour le Cr, par rapport à la couche la plus ancienne (3-4 cm).

Entre les différentes campagnes, à l'exception de Ca et Mn, les autres éléments ont une évolution à la hausse dans le temps, dont notamment pour le Co, Fe et Ni. Bien que cela ne soit pas systématique, cette augmentation est constatée dès 2011. Pour le Cr, c'est également le cas quoique la dispersion des concentrations observée pour cette campagne soit relativement importante (Tableau 11). Ces observations (Figure 11) montrent, à l'exception de la campagne 2012, que les concentrations totales demeurent bien supérieures à celles enregistrées en 2010 pour l'état de référence, quel que soit l'horizon de la carotte. En revanche pour le Ca, les concentrations varient autour de la valeur de référence; pour cette campagne elles sont légèrement faibles. En ce qui concerne le Mn, mis à part quelques valeurs hautes, dont notamment celles obtenue en 2017, les concentrations mesurées demeurent comparables entre les années (Tableau 11 et Figure 11).

**Tableau 10 : Concentrations en métaux et calcium totaux (moyennes, écart-types et valeurs extrêmes) mesurées 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	179 012	87	2 840	10,8	95 045	662	1 118	204
Max	181 291	124	5 922	10,8	153 250	911	2 014	205
Moyenne	179 968	100	3 693	10,8	112 645	768	1 424	205
Ecart-type	1 042	17	1 492	0,0	27 271	111	401	0
CV (%)	1	17	40	0	24	14	28	0

**Tableau 11 : Compilation des concentrations en métaux et calcium totaux (moyennes et écart-types) mesurées dans les fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les 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	12,3 ± 0,3	33 270 ± 2 207	673 ± 36,5	773 ± 125	204 ± 0
2011*	222 483 ± 5 763	86,9 ± 0,06	2 817 ± 0	12,5 ± 1,1	82 220 ± 0	772 ± 0,06	1053 ± 0	207 ± 1
2012	206 651 ± 20 860	83,0 ± 13,7	2 328 ± 86	14,4 ± 0,4	73 892 ± 12 399	797 ± 87,5	1182 ± 218	209 ± 3
2013	100 446 ± 1 809	92,8 ± 2,58	3 234 ± 131	11,6 ± 0,1	75 988 ± 2 769	862 ± 39,0	1059 ± 37	205 ± 1
2014	205 293 ± 5 894	98,7 ± 1,53	3 288 ± 108	11,1 ± 0,1	77 996 ± 501	855 ± 38,0	1376 ± 22	204 ± 0
2015	173 808 ± 10 002	92,8 ± 2,19	2 786 ± 51	13,1 ± 1,1	98 526 ± 1 964	717 ± 32,0	1033 ± 123	215 ± 22
2016	236 224 ± 14 902	104 ± 2,23	3 213 ± 53	11,6 ± 0,1	76 617 ± 1 361	796 ± 32,8	1434 ± 47	206 ± 1
2017	205 426 ± 3 554	102 ± 6	3 482 ± 420	13,1 ± 0,5	75 585 ± 5 483	1069 ± 23	1396 ± 101	231 ± 44
<b>2018</b>	<b>179 968 ± 1 042</b>	<b>100 ± 17</b>	<b>3 693 ± 1 492</b>	<b>10,8 ± 0,0</b>	<b>112 645 ± 27 271</b>	<b>768 ± 111</b>	<b>1 424 ± 401</b>	<b>205 ± 0</b>

\* : 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).

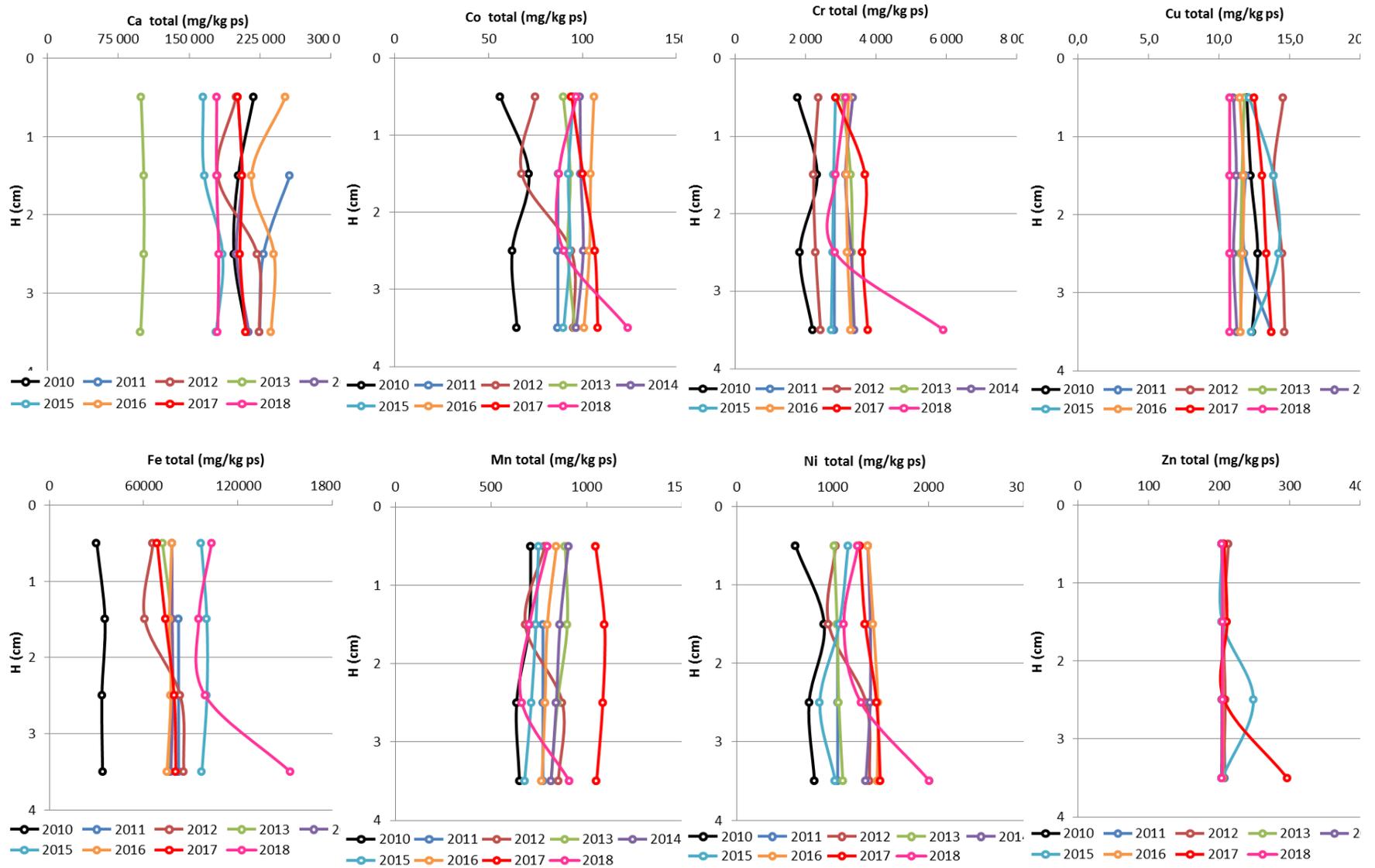


Figure 11 : Evolution des concentrations en métaux et calcium totales mesurées dans les fractions péliques sur les 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

En ce qui concerne le ratio Ca/Fe, il montre des valeurs plus faibles pour la carotte 2018 en comparaison à celle de 2010 (Figure 12) ; ce résultat suggère un accroissement des apports terrigènes par rapport à l'état de référence. Toutefois, ce ratio demeure comparable à celui obtenu en 2013 et 2015, ces trois campagnes se caractérisant par des concentrations en Ca particulièrement faibles (Tableau 11).

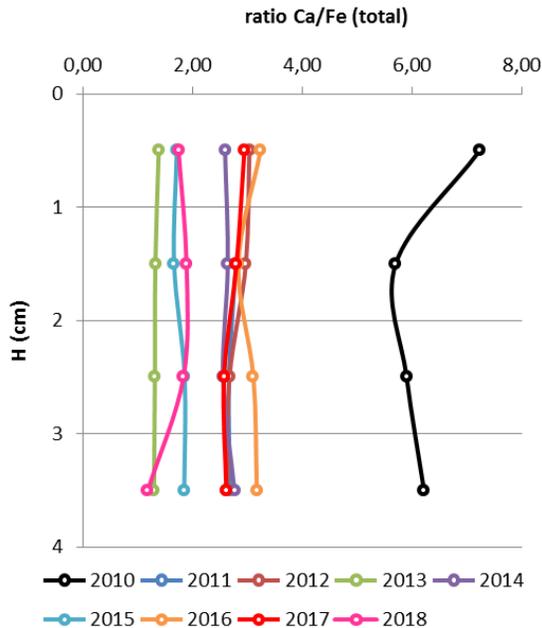


Figure 12 : Evolution des ratios Ca/Fe mesurés dans les fractions pélitiques sur les 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

#### 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 12 et la Figure 13, le Ca est très fortement présent (94 %) dans la phase acido-soluble tandis que les métaux d'origine latéritique sont distribués soit **quasi-exclusivement** dans la phase résiduelle (Cr : 99 %, Fe : 100 % et Ni : 99 %) soit **répartis** entre les phases acido-solubles (Mn : 32 %), réductibles (Co : 12 % et Mn : 14 %) et résiduelles (Co : 85 % et Mn : 53 %).

**Remarque :** Les métaux et notamment Mn entrent en jeu dans les réactions d'oxydo-réductions des couches sédimentaires ; ce dernier pouvant, en milieu oxydant, se retrouver sous des formes oxy-hydroxydées ou encore

carbonatées par co-précipitation. Par contre en conditions plus réductrices et/ou plus acides, ces métaux pourront être restitués dans le milieu, lors de la dissolution respective des oxy-hydroxydes et des carbonatés.

Ainsi, de fortes concentrations en éléments sont observables principalement dans la phase acido-soluble (associée aux carbonates) et dans 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 de manière visible à la phase oxydable (associée aux matières organiques).

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, qu'environ 3 % du Co total et 1 % du Cr total ; pour Fe et Ni le pourcentage est inférieur à l'unité. A l'inverse, les proportions augmentent significativement pour Mn (environ 33 % du total), cet élément serait potentiellement ainsi le plus disponible pour les organismes vivants (Tableau 12 et Figure 13).

Entre les différentes campagnes à St16, les concentrations moyennes de Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni dans les 4 phases montrent des évolutions notables (Tableau 13). Ainsi, les concentrations de 2018 se distinguent de celles de 2010 de la manière suivante :

- **Phase oxydable** : niveaux comparables sauf pour le Ca et le Fe qui présentent des concentrations significativement plus faibles ;
- **Phase acido-soluble** : valeurs bien plus faibles sauf pour le Ca qui présente des concentrations comparables ;
- **Phase réductible** : valeurs en hausse pour le Co, Fe et Ni, en baisse pour le Ca et comparables pour le Cr et Mn ;
- **Phase résiduelle** : niveaux également en hausse, notamment pour le Fe, exception faite pour le Ca et Mn qui demeurent comparables.

Ainsi, de 2010 à 2018, à l'exception du Mn, la hausse des concentrations des métaux latéritiques dans les phases résiduelles est bien perceptible, notamment pour le Fe et le Ni et dans une moindre mesure pour le Co. Pour le Cr, malgré l'écart-type mesuré lors de cette campagne, les concentrations dans les phases résiduelles ont également évolué à la hausse (Tableau 13). Ces indices couplés à la diminution des teneurs en Ca suggèrent l'accroissement des apports terrigènes à St16. Cette progression se reflète dans l'augmentation de l'ensemble des concentrations totales des métaux latéritiques (Tableau 11 et Figure 11) et la diminution des ratios Ca/Fe (Figure 12) en 2018.

Tableau 12 : Concentrations en métaux et calcium (moyennes, écart-types et valeurs extrêmes) mesurées dans les fractions fines sur les 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire et la distribution des concentrations selon les phases géochimiques à St16.

Phase: Oxydable (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	4 435	0,250	17,3	0,250	2,50	3,03	0,500	1,25
Max	5 685	0,250	33,7	0,250	2,50	12,9	0,557	1,25
Moyenne	5 010	0,250	25,7	0,250	2,50	6,76	0,526	1,25
Ecart-type	625	0,000	5,65	0,000	0,000	4,56	0,030	0,00
CV (%)	13	0	22	0	0	68	6	0
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	167 822	2,70	4,10	0,250	2,51	226	5,84	1,25
Max	169 742	3,60	4,39	0,263	3,27	278	5,93	1,25
Moyenne	169 158	3,00	4,20	0,253	3,00	246	5,89	1,25
Ecart-type	903	0,424	0,137	0,007	0,358	24,6	0,040	0,00
CV (%)	1	14	3	3	12	10	1	0
Distribution (%)	94	3	<1	2	<1	32	<1	<1
Phase : Réductible (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	4 580	10,3	5,81	0,250	324	82,0	11,4	1,80
Max	6 143	13,2	8,55	0,250	595	131	14,6	2,49
Moyenne	5 447	11,9	7,18	0,250	447	106	12,9	2,09
Ecart-type	781	1,20	1,50	0,000	118	22,0	1,71	0,31
CV (%)	14	10	21		27	21	13	15
Distribution (%)	3	12	<1	2	<1	14	1	1
Phase : Résiduelle (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	24,0	71,0	2 798	10,0	94 444	327	1 097	200
Max	1 219	111	5 878	10,0	152 921	599	1 996	200
Moyenne	352	84,5	3 656	10,0	112 193	410	1 405	200
Ecart-type	579	18,1	1 488	0,0	27 363	128	402	0
CV (%)	164	21	41	0	24	31	29	0
Distribution (%)	<1	85	99	93	100	53	99	98

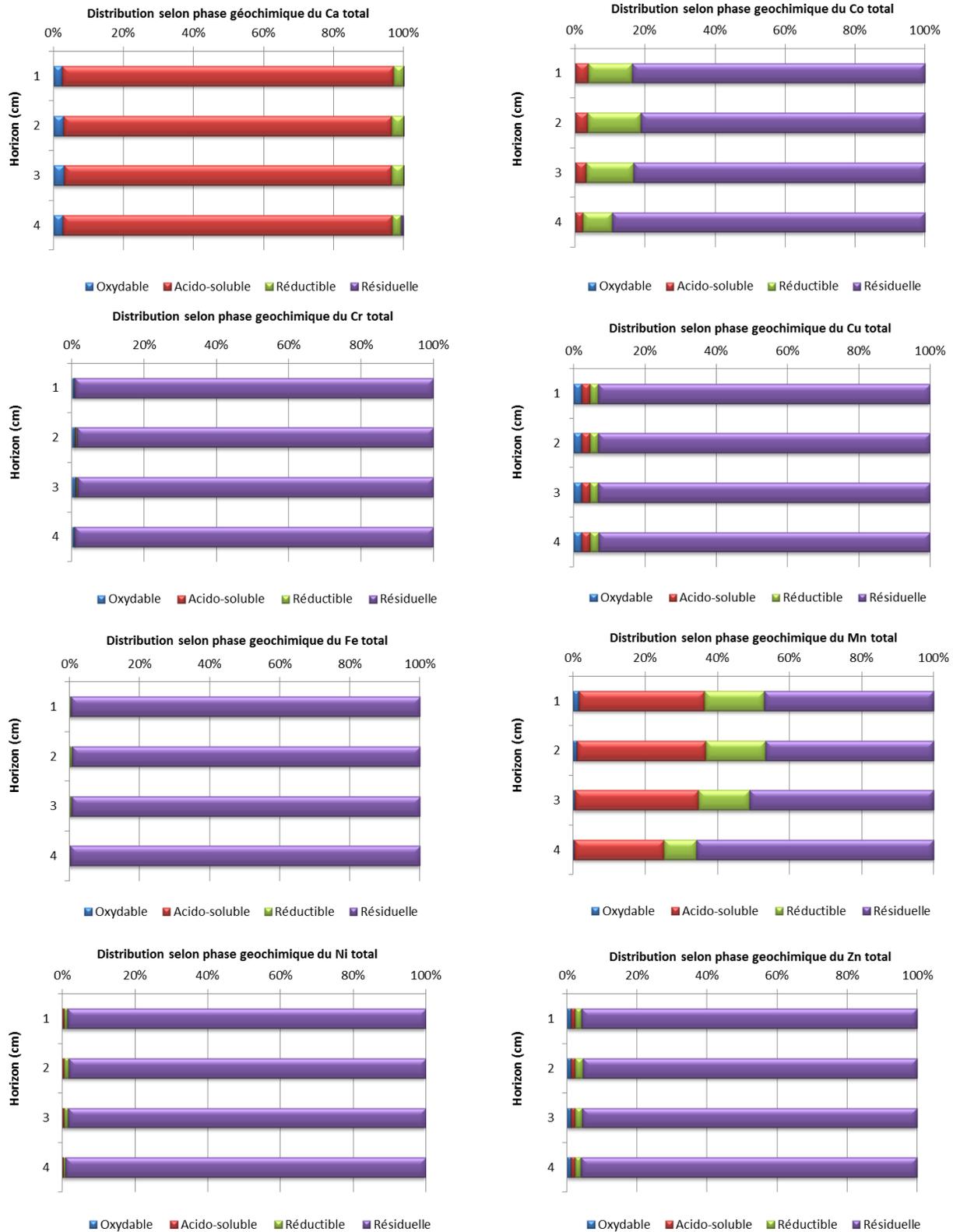


Figure 13 : Evolution de la distribution des concentrations en métaux et calcium mesurées dans les fractions péliques sur les 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire selon les 4 phases géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle) à St16.

**Tableau 13 : Compilation des concentrations en métaux et calcium (moyennes et écart-types) analysées dans les phases oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle des fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les 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 ± 0,00
2011	16 792 ± 2 611	0,479 ± 0,200	36,7 ± 11,8	0,511 ± 0,079	3,49 ± 1,25	22,4 ± 4,1	1,30 ± 0,44	1,25 ± 0,00
2012	7 824 ± 562	0,250 ± 0,000	27,5 ± 6,4	0,850 ± 0,173	2,45 ± 1,76	9,00 ± 3,79	0,550 ± 0,100	1,25 ± 0,00
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 ± 0,00
2014	8 006 ± 480	1,13 ± 0,61	42,7 ± 5,1	0,329 ± 0,019	2,50 ± 0,00	6,23 ± 3,45	0,775 ± 0,096	1,25 ± 0,00
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 ± 0,00
2016	8 086 ± 200	0,420 ± 0,026	41,5 ± 5,4	0,283 ± 0,035	2,50 ± 0,00	16,6 ± 4,1	0,975 ± 0,050	1,25 ± 0,00
2017	5 373 ± 280	0,253 ± 0,006	28,7 ± 6,4	0,251 ± 0,003	2,50 ± 0,00	8,49 ± 2,25	0,659 ± 0,015	1,25 ± 0,00
<b>2018</b>	<b>5 010 ± 625</b>	<b>0,250 ± 0,000</b>	<b>25,7 ± 5,7</b>	<b>0,250 ± 0,000</b>	<b>2,50 ± 0,00</b>	<b>6,76 ± 4,56</b>	<b>0,526 ± 0,030</b>	<b>1,25 ± 0,00</b>
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	0,575 ± 0,096	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	0,375 ± 0,050	3,18 ± 0,28	361 ± 35	11,1 ± 0,5	1,25 ± 0,00
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	0,525 ± 0,050	11,3 ± 2,0	278 ± 16	7,88 ± 0,71	1,41 ± 0,32
2017	183 379 ± 3 314	3,93 ± 0,21	6,26 ± 0,13	1,01 ± 0,09	4,63 ± 0,42	462 ± 25	7,57 ± 0,23	1,38 ± 0,27
<b>2018</b>	<b>169 158 ± 903</b>	<b>3,00 ± 0,42</b>	<b>4,20 ± 0,14</b>	<b>0,253 ± 0,007</b>	<b>3,00 ± 0,36</b>	<b>246 ± 25</b>	<b>5,89 ± 0,04</b>	<b>1,25 ± 0,00</b>
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	0,250 ± 0,000	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	0,250 ± 0,000	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
<b>2018</b>	<b>5 447 ± 781</b>	<b>11,9 ± 1,2</b>	<b>7,18 ± 1,50</b>	<b>0,250 ± 0,000</b>	<b>447 ± 118</b>	<b>106 ± 22</b>	<b>12,9 ± 1,7</b>	<b>2,09 ± 0,31</b>
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	10,0 ± 0,0	32 896 ± 2 274	239 ± 39	755 ± 127	200 ± 0
2011	232 ± 56	69,1 ± 0,7	2 762 ± 11	10,0 ± 0,0	81 847 ± 56	342 ± 39	1 026 ± 1	200 ± 0
2012	341 ± 129	62,2 ± 11,5	2 277 ± 82	10,0 ± 0,0	73 403 ± 12 396	298 ± 45	1 152 ± 215	200 ± 0
2013	445 ± 63	66,5 ± 5,5	3 169 ± 132	10,0 ± 0,0	74 814 ± 2 982	363 ± 15	1 023 ± 43	200 ± 0
2014	417 ± 90	80,6 ± 2,6	3 227 ± 108	10,0 ± 0,0	77 570 ± 556	386 ± 4	1 350 ± 22	200 ± 0
2015	975 ± 187	69,8 ± 1,4	2 731 ± 53	10,5 ± 1,1	97 830 ± 1 970	317 ± 8	1 005 ± 124	200 ± 0
2016	916 ± 93	79,1 ± 1,5	3 145 ± 52	10,1 ± 0,1	76 257 ± 1 330	401 ± 9	1 403 ± 47	200 ± 0
2017	583 ± 78	82,3 ± 5,7	3 428 ± 415	10,5 ± 0,3	74 815 ± 5 403	497 ± 32	1 369 ± 99	223 ± 45
<b>2018</b>	<b>352 ± 579</b>	<b>84,5 ± 18,1</b>	<b>3 656 ± 1 488</b>	<b>10,0 ± 0,0</b>	<b>112 193 ± 27 363</b>	<b>410 ± 128</b>	<b>1 405 ± 402</b>	<b>200 ± 0</b>

Quant à la fraction dite disponible aux organismes vivants (phase oxydable + acido-soluble) de Co, Cr, Fe, et Ni, les concentrations mesurées lors de cette campagne ont diminué par rapport à celles de 2010. Pour le Fe, cette baisse s'élève de l'ordre de 29 fois (Tableau 14). Ces observations sont illustrées par la Figure 14. Pour le Cr et notamment pour le Fe, ces mesures n'ont jamais excédé les seuils de référence respectifs. En revanche, celles de Co et Ni varient sensiblement autour de ceux-ci, avec un relativement fort dépassement enregistré en 2012. Depuis, les concentrations sont inférieures. Cette diminution progressive jusqu'à 2015 devient par la suite assez marquée. Les valeurs relevées pour cette campagne sont ainsi les plus basses enregistrées (Figure 14).

En ce qui concerne le Mn, il présente des tendances spécifiques. De 2010 à 2018, il est le seul métal du cortège latéritique dont les concentrations moyennes résiduelles et totales mesurées restent relativement invariables. Dans d'autres phases, les évolutions sont également minimales (Tableau 11, Tableau 13 et Figure 15). Cependant, comme pour les autres éléments, la concentration disponible a diminué ce qui s'oppose à l'augmentation qui avait été remarquée en 2017 (Tableau 14 et Figure 15).

**Tableau 14 : Compilation des concentrations en métaux et calcium disponibles (moyennes et écart-types) mesurées dans les fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.**

Campagne	Métaux disponibles (mg/kg ps)							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
2010	198 155 ± 10 645	6,85 ± 0,37	47,9 ± 8,16	1,64 ± 0,24	158 ± 8	362 ± 44	10,1 ± 0,6	3,00 ± 0,42
2011*	216 468 ± 6 026	6,67 ± 0,04	43,0 ± 11,2	2,20 ± 1,08	8,42 ± 2,18	352 ± 34	13,1 ± 0,4	3,83 ± 0,70
2012	194 500 ± 20 617	9,20 ± 0,91	40,9 ± 7,72	4,13 ± 0,36	15,6 ± 4,4	434 ± 43	16,4 ± 1,9	5,91 ± 1,43
2013	97 256 ± 1 844	6,87 ± 0,64	43,3 ± 2,6	1,19 ± 0,07	35,4 ± 8,8	381 ± 31	12,6 ± 0,2	2,35 ± 0,05
2014	189 664 ± 5 777	6,15 ± 0,42	49,4 ± 5,0	0,704 ± 0,058	5,68 ± 0,275	368 ± 38	11,9 ± 0,6	2,50 ± 0,00
2015	150 749 ± 7 084	7,73 ± 0,89	41,0 ± 2,25	2,18 ± 0,838	32,5 ± 14,8	295 ± 23	10,7 ± 0,6	12,0 ± 18,9
2016	231 159 ± 14 894	5,20 ± 0,55	48,3 ± 5,1	0,808 ± 0,015	13,8 ± 2,0	295 ± 20	8,85 ± 0,71	2,66 ± 0,32
2017	188 752 ± 3 417	4,14 ± 0,20	35,0 ± 6,3	1,24 ± 0,09	5,13 ± 0,42	470 ± 27	8,23 ± 0,22	2,63 ± 0,27
<b>2018</b>	<b>174 168 ± 915</b>	<b>3,25 ± 0,42</b>	<b>29,9 ± 7,1</b>	<b>0,503 ± 0,007</b>	<b>5,50 ± 0,36</b>	<b>252 ± 29</b>	<b>6,41 ± 0,05</b>	<b>2,50 ± 0,00</b>

\* : 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).

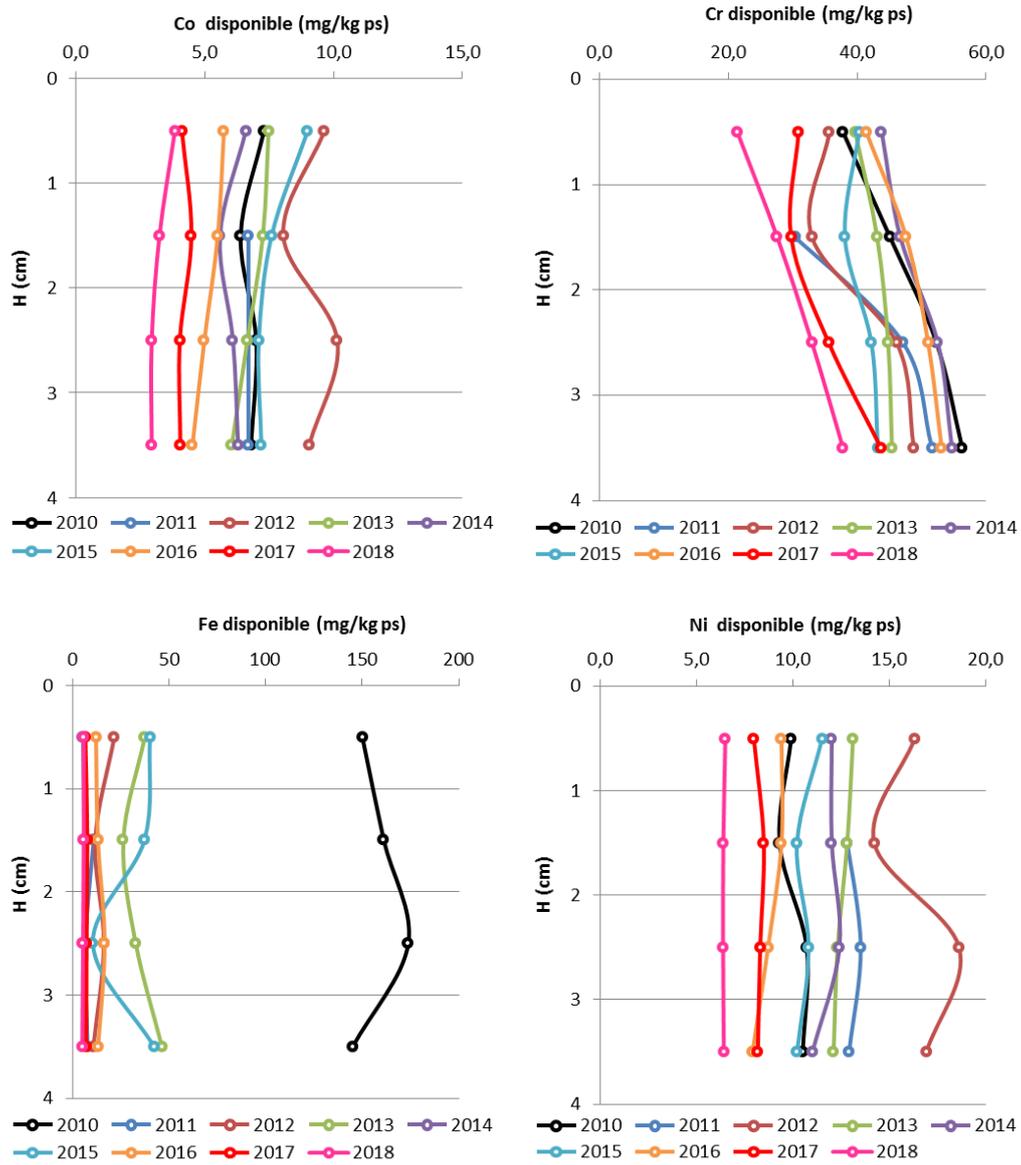


Figure 14 : Evolution des concentrations en Co, Cr, Fe et Ni disponibles mesurées dans les fractions pélitiques sur les 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

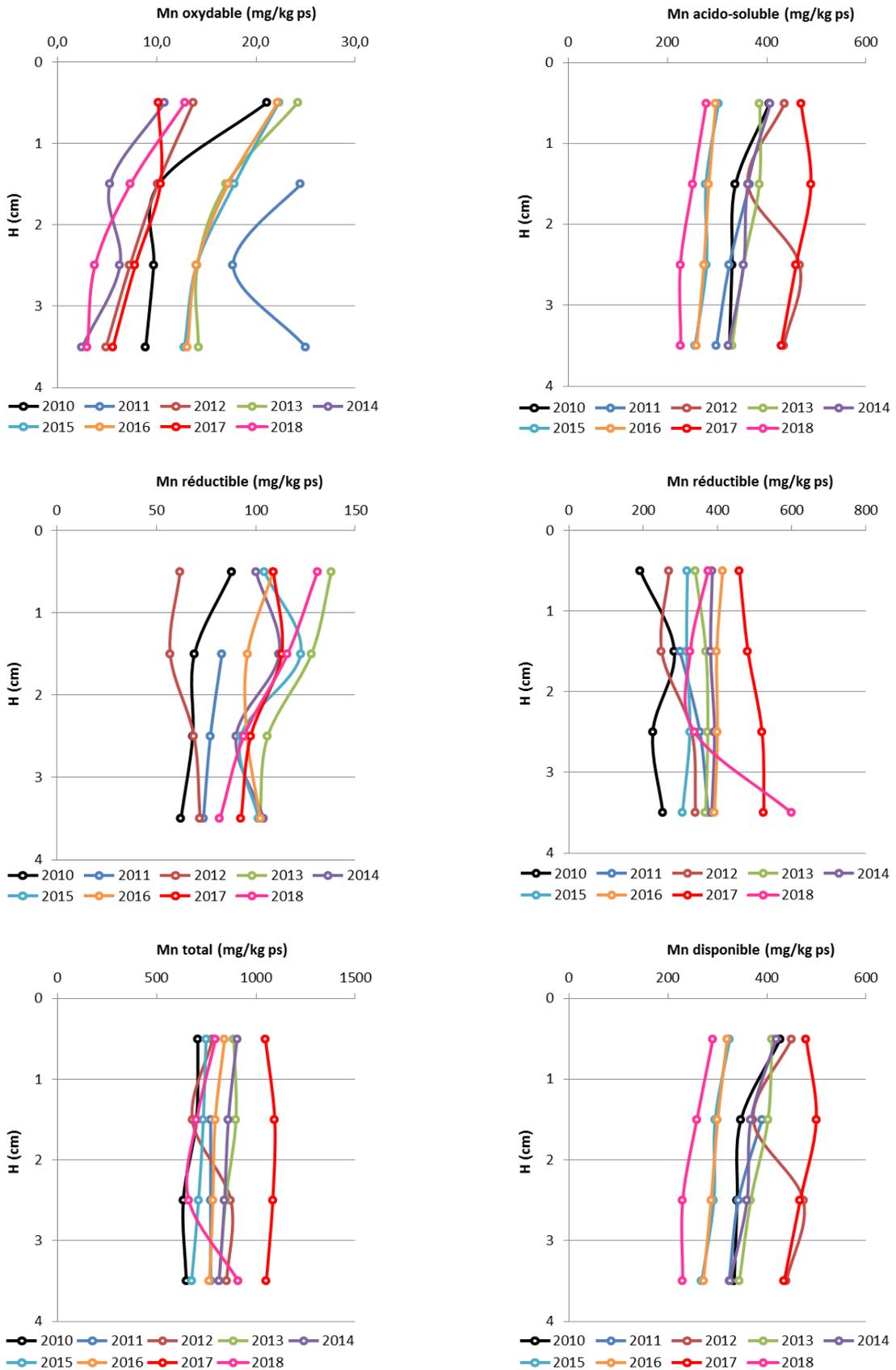


Figure 15 : Evolution des concentrations en Mn total et selon les phases géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle et biodisponible) mesurées dans les fractions péliques sur les 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

## 5. Composition en soufre échangeable et lixiviable

Contrairement aux métaux latéritiques totaux, les concentrations en S échangeable et lixiviable diminuent avec la profondeur de la carotte sédimentaire comme le montre la Figure 16 et le Tableau 15. Cette diminution 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 de variations importantes pour la campagne de 2016 (Figure 16 et le Tableau 15).

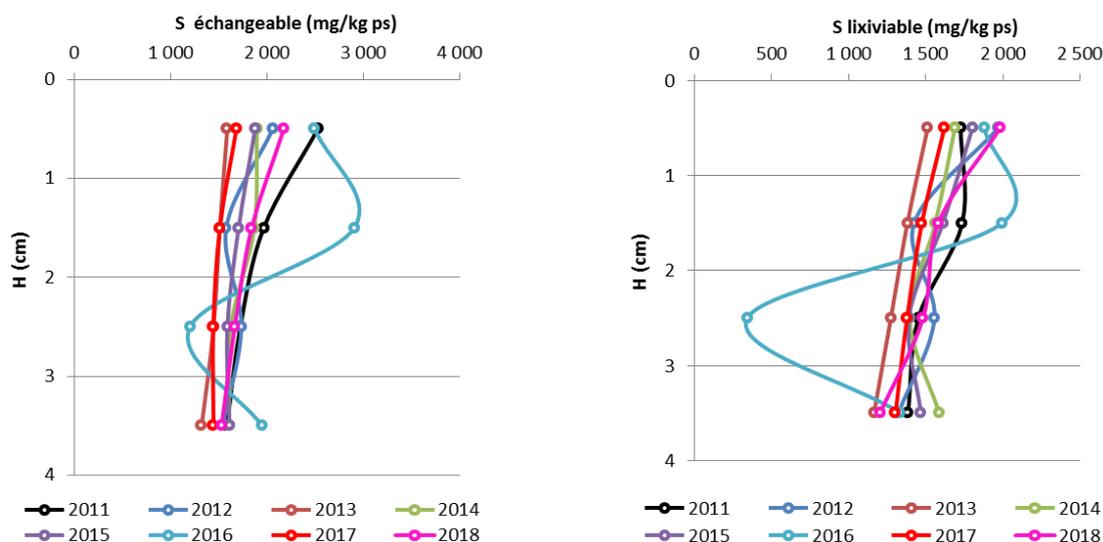


Figure 16: Concentrations en S échangeable et lixiviable mesurées dans les fractions pélitiques sur les 4 horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

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 pour les 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
<b>2018</b>	<b>1 801 ± 279</b>	<b>1 561 ± 274</b>

\* : 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. Les variations des concentrations de MES et des concentrations en métaux dissous Co, Mn et Ni quant à elles, seraient moins reliées aux facteurs météorologiques. En effet, les panaches latéritiques à cette station, seraient d'avantage conditionnés par un ensemble de mécanismes (direction et force de vents, marées, contribution des activités portuaires et de l'usine,..) dont il n'est pas encore possible de déconvoluer les contributions respectives. 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 2018.

L'évolution temporelle des concentrations en métaux dissous ne dessine non plus de tendances particulières entre les différentes campagnes. La majorité des concentrations de  $\text{Cr}^{6+}$ , Mn et Ni mesurées depuis 2007 à la station St16, classe le milieu comme « non perturbé » (Bélieff *et al.*, 2011). Toutefois, des concentrations de Mn, Ni,  $\text{Cr}^{6+}$  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 statistique directe n'est constatée. D'autres paramètres tels que : l'intensité des courants de marée, le débit des creeks, la direction et la force du vent ou encore l'activité des installations portuaires 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  $\varnothing < 41 \mu\text{m}$ ) 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 sont majoritairement composés de minéraux d'origine marine (à savoir la Calcite) et en moindres proportions de Goethite (issue des apports terrigènes d'origine latéritique).

Pour cette campagne 2018, les concentrations totales, quel que soit l'horizon, ainsi que les moyennes des concentrations totales (tous les horizons confondus), en métaux latéritiques Co, Fe et Ni voire Cr 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 2011. En revanche, pour le Ca et Mn, la tendance est moins marquée, les concentrations varient autour de la valeur de référence. Pour cette campagne, elles sont en légère baisse et comparables, respectivement. Pour le Cu et le Zn, les concentrations demeurent très faibles, voire même sous les limites de quantification ; les variations observées ne sont pas imputables aux artefacts.

La distribution des éléments, sur les différentes phases géochimiques porteuses (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 entre 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 résiduelles de ces éléments latéritiques sont à la hausse, confirmant ainsi l'accroissement des apports terrigènes à St16. Toutefois, cette progression ne concerne pas le Mn ; les deux concentrations moyennées restent comparables. Toutefois, ces progressions n'influencent pas les concentrations en métaux disponibles. C'est également le cas pour le Mn pour lequel l'augmentation de la concentration disponible constatée en 2017 ne se confirme pas lors de cette campagne.

Les concentrations de S échangeable et lixiviable obtenues lors de cette campagne sont semblables à celles recueillies 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., 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. 2006. Apport de la cristalochimie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous produits d'aciérie). Thèse de droit, d'économie et des sciences – Aix Marseille III, p420.
- 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, Douillet P, Moreton B et Danès C, 2012. Modélisation hydrodynamique raffinée de la Baie du Prony : maille à 60 m. Rapport AEL, Contrat E29926 / 0001, 202p
- Fernandez JM., Kumar-Roiné S., Pousse C. 2018. Suivi des taux d'accumulation et évolution géochimique des sédiments en Baie du Prony, Baie Kwé et Ile Ouen. Campagne 2017. Contrat AEL/Vale-NC E98145, 63p.
- 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.
- Kaplan H., Laurent A, Kumar-Roiné S., Fernandez JM. 2018. Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. Campagne semestrielle : 1<sup>er</sup> semestre 2018. Contrat AEL/Vale-NC Contrat VALE-NC/AEL 138-VI-17-P, 99p.
- 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, 50p.
- 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., 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.
- 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 5 JOURS AVANT ET DURANT LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAU. ...	10
FIGURE 3: CUMUL DES PRECIPITATIONS 5 JOURS AVANT ET DURANT LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAU DE MER. ....	10
FIGURE 4: MAREGRAMMES ET HEURES D'ECHANTILLONNAGE LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAU DE MER. ....	11
FIGURE 5: PROFILS DE TEMPERATURE, SALINITE, TURBIDITE ET FLUORESCENCE LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAU DE MER. ....	13
FIGURE 6: CONCENTRATIONS EN METAUX DISSOUS (Co ; Cu ; Cr <sup>6+</sup> ; CR-TOTAL ; MN ET Ni) MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEURS ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES 4 CAMPAGNES (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). ....	18
FIGURE 7 : CONCENTRATIONS DE Co, Cr <sup>6+</sup> , Cu ET MN DISSOUS MESUREES LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2018, ACCOMPAGNEES DE LEURS COURBES DE TENDANCES RESPECTIVES (SURFACE EN BLEU ; MI-PROFONDEUR EN ROUGE ; FOND EN VERT). LIMITE DE QUANTIFICATION EN NOIR : Co=0,027µG/L, Cr(VI)=0,05µG/L, Cu=0,025µG/L ET MN=0,028µG/L. ....	19
FIGURE 8 : CONCENTRATIONS DE Ni DISSOUS MESUREES LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2018, ACCOMPAGNEES DE LEURS COURBES DE TENDANCES RESPECTIVES (SURFACE EN BLEU ; MI-PROFONDEUR EN ROUGE ; FOND EN VERT). LIMITE DE QUANTIFICATION EN NOIR : Ni=0,022µG/L. ....	20
FIGURE 9: CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT LES CAMPAGNES (5 JOURS) ET PENDANT LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT EFFECTUEES ENTRE 2007 ET 2018 (DONNEES METEOROLOGIQUES ENREGISTREES A LA STATION D'OBSERVATION « GORO USINE »). ....	20
FIGURE 10 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE EN POURCENTAGE VOLUMIQUE SUR LA FRACTION PELTIQUE DES HORIZONS 0-1 CM, 1-2 CM, 2-3 CM ET 3-4 CM DE LA CAROTTE St16. ....	22
FIGURE 11 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTALES MESUREES DANS LES FRACTIONS PELTIQUES SUR LES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16. ....	25
FIGURE 12 : EVOLUTION DES RATIOS Ca/Fe MESURES DANS LES FRACTIONS PELTIQUES SUR LES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16. ....	26
FIGURE 13 : EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM MESUREES DANS LES FRACTIONS PELTIQUES SUR LES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE SELON LES 4 PHASES GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE) A St16. ....	29
FIGURE 14 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr, Fe ET Ni DISPONIBLES MESUREES DANS LES FRACTIONS PELTIQUES SUR LES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16. ....	32
FIGURE 15 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN MN TOTAL ET SELON LES PHASES GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOLUBLE, REDUCTIBLE, RESIDUELLE ET BIODISPONIBLE) MESUREES DANS LES FRACTIONS PELTIQUES SUR LES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16. ....	33
FIGURE 16: CONCENTRATIONS EN S ECHANGEABLE ET LIXIVIABLE MESUREES DANS LES FRACTIONS PELTIQUES SUR LES 4 HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES 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) LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX DE MER.....	14
TABLEAU 3: CONCENTRATIONS DES MES MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAU DE MER. ....	15
TABLEAU 4: CONCENTRATIONS DES IONS CARBONATES ( $CO_3^{2-}$ ) MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAU DE MER. ....	16
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 LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAU DE MER. ....	17
TABLEAU 6: MOYENNE ET ECART-TYPE ( $M \pm E$ ), 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 2018. ....	18
TABLEAU 7 : COMPILATION DES POURCENTAGES DE FRACTION FINE ( $\phi < 41 \mu m$ ) ET DES TENEURS EN CARBONATES OBTENUS (MOYENNES ET ECART-TYPES) DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16. ....	21
TABLEAU 8 : COMPILATION DES DONNEES DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE OBTENUES (MOYENNES $\pm$ ECART-TYPES) DANS LA FRACTION FINE DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.....	22
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. ....	23
TABLEAU 10 : CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTAUX (MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES) MESUREES DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE A ST16. ....	24
TABLEAU 11 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTAUX (MOYENNES ET ECART-TYPES) MESUREES DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16..	24
TABLEAU 12 : CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM (MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES) MESUREES DANS LES FRACTIONS FINES SUR LES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE ET LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS SELON LES PHASES GEOCHIMIQUES A ST16. ....	28
TABLEAU 13 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM (MOYENNES ET ECART-TYPES) ANALYSEES DANS LES PHASES OXYDABLE, ACIDO-SOUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE DES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.....	30
TABLEAU 14 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM DISPONIBLES (MOYENNES ET ECART-TYPES) MESUREES DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES 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 POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16..	34

## ANNEXES

ANNEXE 1.....	41
ANNEXE 2.....	45
ANNEXE 3.....	46
ANNEXE 4.....	47
ANNEXE 5.....	49

# 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<sup>3</sup>, 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 <sup>-1</sup> )	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 <sup>3</sup> )	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;

- 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  $\text{Cr}^{6+}$  effectuée par électrochimie (Voltampérométrie) au laboratoire AEL.
  - Au dosage des ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) réalisé par spectrophotométrie en présence de réactifs de chlorure de baryum et d'acide citrique (Modèle HACH DR1900).
  - A l'analyse des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{CaCO}_3$ .
- 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). 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
$\text{Cr}^{6+}$	0,050
Cu	0,025
Fe	0,059
Mn	0,028
Ni	0,022
Zn	1,000

#### COUVERTURE SEDIMENTAIRE RECENTE

##### TENEUR EN CARBONATE

La teneur en carbonates est calculée par relation stœchiométrique à partir des concentrations de Ca et Mg établies en mg/kg après attaque totale (fusion alcaline) des fractions fines ( $\text{Ø} < 41\mu\text{m}$ ) de MES.

##### GRANULOMETRIE

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est conduite sur la fraction de  $\text{Ø} < 41\mu\text{m}$ . 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 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<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>) 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<sub>2</sub>OH, 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)	10,0	0,250	0,500	0,250	2,50	0,250	0,500	1,25
Phase 4 (mg/kg ps)	20,0	10,0	-	10,0	-	-	-	200

#### **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 PHYSICO-CHIMIQUES

Statistiques descriptives des variables physico-chimiques (température, salinité, turbidité et fluorescence) mesurées dans la colonne d'eau à St16.

Campagne	Statistique	Température (°C)	Salinité (‰)	Turbidité (NTU)	Fluorescence (mg/m3)
Mars 2018	Minimum	24,8	35,1	0,20	0,6
	Maximum	27,1	35,5	0,46	5,1
	Moyenne	26,6	35,3	0,33	0,8
	Ecart-type	0,5	0,1	0,05	0,5
Mai 2018	Minimum	24,2	35,0	0,03	0,6
	Maximum	24,5	35,3	0,11	6,1
	Moyenne	24,3	35,2	0,05	1,5
	Ecart-type	0,1	0,1	0,02	1,3
Août 2018	Minimum	21,8	35,1	0,02	0,4
	Maximum	22,0	35,5	0,08	1,7
	Moyenne	21,9	35,4	0,05	0,8
	Ecart-type	0,0	0,1	0,02	0,4
Octobre 2018	Minimum	22,5	35,6	0,43	0,4
	Maximum	22,7	35,6	0,90	3,0
	Moyenne	22,6	35,6	0,70	0,8
	Ecart-type	0,1	0,0	0,13	0,5

## ANNEXE 3

### PARAMETRES CHIMIQUES

Concentrations en métaux dissous (Co, Cr<sup>6+</sup>, Cr-total, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) mesurées en surface (S), mi-profondeur (M) et fond (F) à St16.

Campagne	Niveau	Métaux dissous (µg/L)							
		Co	Cr <sup>6+</sup>	Cr-total	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Mars 2018	S	<0,027	0,196	0,246	<0,025	<0,059	0,097	0,275	<1,000
	M	<0,027	0,177	0,194	<0,025	<0,059	<0,028	0,145	<1,000
	F	<0,027	0,133	0,14	<0,025	<0,059	0,165	0,133	<1,000
Avril 2018	S	<0,027	0,156	0,206	<0,025	<0,059	0,03	0,091	<1,000
	M	<0,027	0,21	0,322	0,029	<0,059	0,059	0,155	1,428
	F	<0,027	0,288	0,576	<0,025	<0,059	0,089	0,158	<1,000
Août 2018	S	0,048	0,198	0,420	0,027	0,086	0,331	0,417	<1,00
	M	0,037	0,123	0,272	<0,025	<0,059	0,183	0,312	<1,00
	F	<0,027	0,157	0,298	<0,025	<0,059	0,087	0,231	<1,00
Octobre 2018	S	0,031	<0,05	0,416	<0,025	<0,059	0,049	0,168	<1,00
	M	<0,027	0,223	0,258	<0,025	0,085	<0,028	0,064	<1,00
	F	<0,027	0,118	0,236	<0,025	0,075	0,034	0,119	<1,00

## ANNEXE 4

### VARIABLES GEO-PHYSIQUES

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

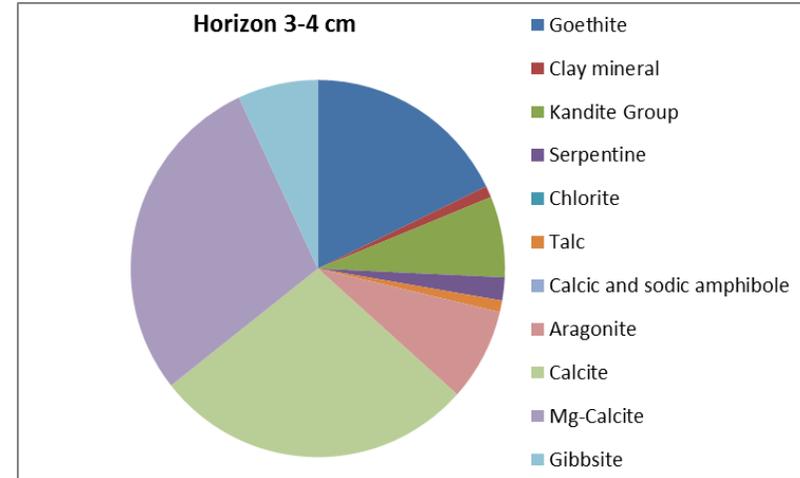
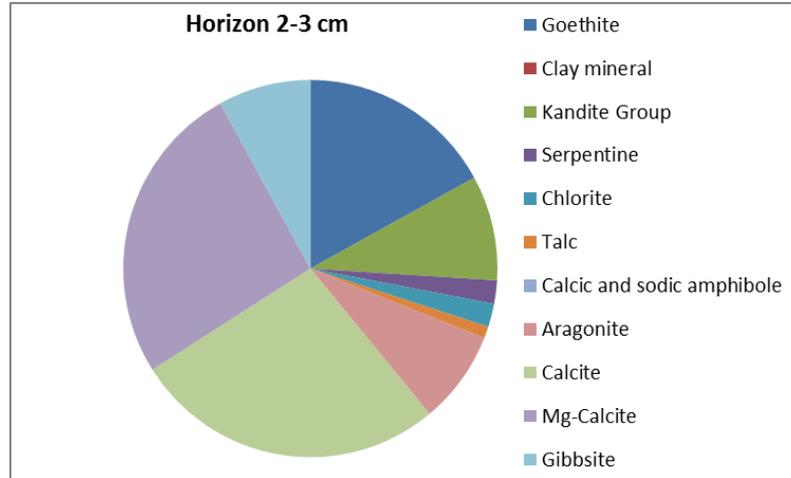
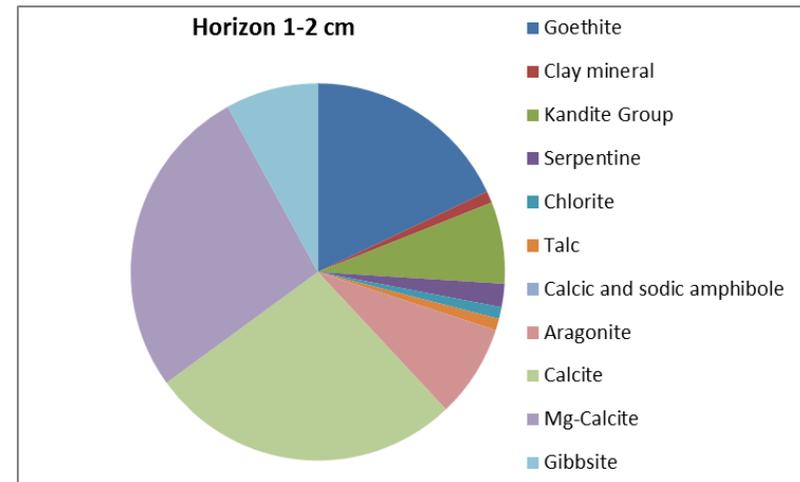
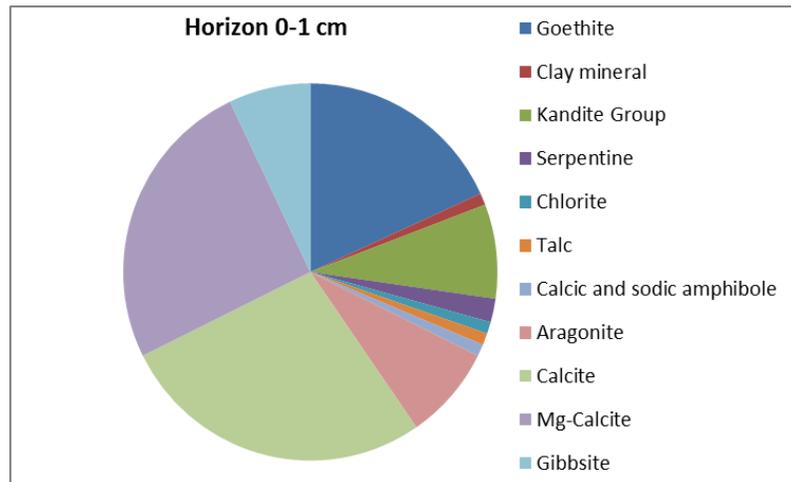
Station	Horizon (cm)	Teneur en CaCO <sub>3</sub> (%)	Fraction pélitique (%)
St16	0-1	44,8	97
	1-2	44,7	96
	2-3	45,3	97
	3-4	45,0	97

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*	9,0	49,0	27,0	10,0	5,0
	1-2*	10,0	54,0	26,0	8,0	2,0
	2-3*	9,0	51,0	26,0	10,0	3,0
	3-4*	9,0	55,0	26,0	8,0	2,0

\* : 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 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	179 272	97,0	3 144	10,8	103 138	797	1 266	204
	1-2	179 012	87,5	2 866	10,8	95 045	701	1 118	205
	2-3	181 291	90,1	2 840	10,8	99 147	662	1 298	205
	3-4	180 295	124	5 922	10,8	153 250	911	2 014	204

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	1 981	2 172
	1-2	1 580	1 839
	2-3	1 481	1 664
	3-4	1 202	1 528

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	4 435	<0,250	17,3	<0,250	<2,50	12,9	0,557	<1,25
	1-2	5 094	<0,250	23,4	<0,250	<2,50	7,37	0,545	<1,25
	2-3	5 685	<0,250	28,6	<0,250	<2,50	3,79	<0,500	<1,25
	3-4	4 827	<0,250	33,7	<0,250	<2,50	3,03	<0,500	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase acido-soluble : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	169 742	3,60	4,10	<0,250	3,27	278	5,93	<1,25
	1-2	167 822	3,00	4,21	<0,250	3,26	251	5,84	<1,25
	2-3	169 398	2,70	4,39	<0,250	2,94	226	5,87	<1,25
	3-4	169 669	2,70	4,10	0,263	2,51	227	5,91	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase réductible : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	4 994	12,0	5,81	<0,250	385	131	11,4	1,91
	1-2	6 072	13,2	8,41	<0,250	595	116	14,6	2,49
	2-3	6 143	12,1	8,55	<0,250	482	94,0	14,2	2,16
	3-4	4 580	10,3	5,95	<0,250	324	82,0	11,5	1,80

Station	Horizon (cm)	Phase résiduelle : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	101	81,0	3 117	<10,0	102 747	375	1 248	<200
	1-2	24,0	71,0	2 830	<10,0	94 444	327	1 097	<200
	2-3	65,0	75,0	2 798	<10,0	98 660	338	1 277	<200
	3-4	1 219	111	5 878	<10,0	152 921	599	1 996	<200