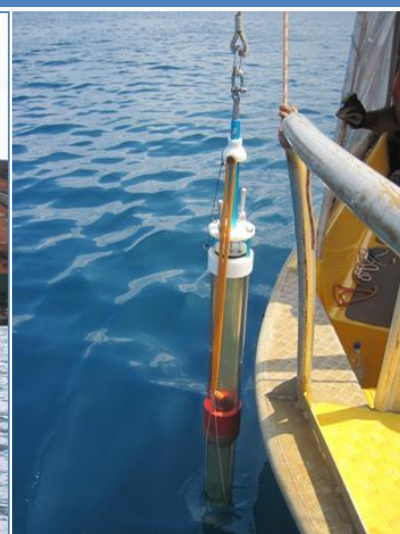




# SUIVI STATION ST16 : EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA COLONNE D'EAU ET GEOCHIMIE DES SEDIMENTS RECENTS

CAMPAGNE 2019



« Chimie de l'environnement et  
Modélisation hydrodynamique »

Rapport annuel  
Campagne 2019

*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 géochimie des sédiments récents Campagne 2019**

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

	Ref AEL	Ref Client	
Identification	138-VI-17-P-V1.1	L15607/0001+L15599/0002	
Titre complet	Suivi station St16 : Evolution physico-chimique de la colonne d’eau et géochimie des sédiments récents. <b>Campagnes 2019.</b>		
Auteurs	Kaplan H., Kumar-Roiné S., Laurent A., Moreton B., Drouzy M., Fernandez JM.		
Résumé	<p>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 eau 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 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 2019 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 (Ø &lt; 41µm). Ils contiennent de la calcite (influence océanique) et, dans une moindre mesure de la goethite (influence terrigène). Toutefois, les caractérisations géochimiques montrent que les concentrations résiduelles et totales de Co, Cr, Fe et Ni mesurées en 2019 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>		
APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteurs	Kaplan H. et Kumar-Roiné S.	HK/SKR	27/12/2019
Vérificateur 1	Fernandez JM.	JMFA	02/01/2020
Vérificateur 2	Pousse C.	CP	07/01/2020
Approbateur	Fernandez JM.	JMFA	02/01/2020
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR		DATE
V1.0	Rapport final		07/01/2020
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
Vessiller Y.	Vale-NC, Département Environnement		

**Ce rapport est cité comme suit :** Kaplan H., Kumar-Roiné S., Laurent A., Moreton B., Drouzy M., Fernandez JM. 2019. Suivi station St16 : Evolution physico-chimique de la colonne d'eau et géochimiques des sédiments récents. Campagne 2019. Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P-V1.1/ L15607/0001+L15599/0002, 49p.

## 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 portuaires et minières. Ces suivis sont conduits respectivement, depuis 2007 et 2010 ([Kaplan et al., 2018](#)).

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 ([Kumar-Roiné et al., 2018](#)) et du taux d'accumulation particulaire ([Fernandez et al., 2018](#)). Entre 2009 et 2016, les concentrations en métaux bio-disponibles dans les organismes filtreurs ont également été étudiés ([Kumar-Roiné et al., 2017](#)).

Ce rapport présente une synthèse pour 2019 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 couvre un total optimisé de 14 stations à une fréquence semestrielle ([Kaplan et al., 2019a](#) ; [Kaplan et al., 2019b](#)). Parmi ces 14 stations, deux ont fait 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 échangeable et lixiviable.

## 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.

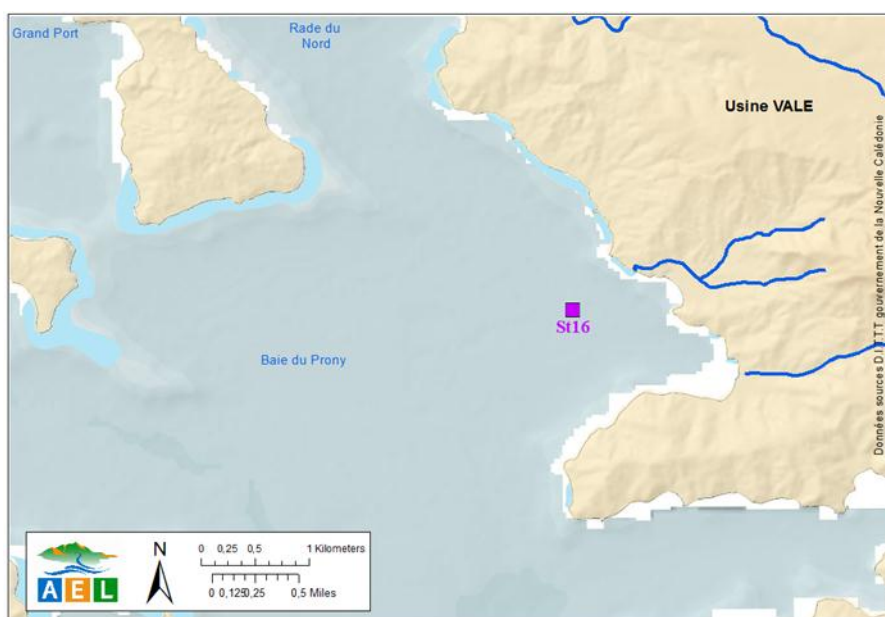
### A. SITE D'ETUDE

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 géochimique de la colonne d'eau et en 2010 pour la qualité géochimique des sédiments.

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

Station	Longitude	Latitude	Profondeur (m)	Longueur carotte (cm)
St16	166°53.300	22°21.455.	42	10



**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 (5 mars et 22 août 2019) et deux campagnes trimestrielles (7 mai et 10 octobre 2019) à bord du Slavko et du Mia (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 14 mars 2019 à bord du Mia (Casy Express) 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'au découpage des quatre premiers horizons centimétriques : 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 les carbonates ( $CO_3^{2-}$ ) ;



- Prélèvements d'eau pour l'analyse des hydrocarbures totaux (HCT) ; et
- Prélèvements d'eau pour l'analyse des métaux dissous : cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), manganèse (Mn), nickel (Ni), zinc (Zn) et chrome hexavalent (Cr<sup>6+</sup>).

## 2. Couverture sédimentaire récente

Tous les échantillons de sédiments ont été tamisés par voie humide afin de récupérer les fractions pélitiques (particules de  $\varnothing < 41 \mu\text{m}$ ). 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 carotte St16 ont été 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 et soufres au port de commerce 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 en métaux totaux.

## 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 hauteurs des précipitations quotidiennes et le couple direction/vitesse des vents pendant les campagnes et la semaine précédant celles-ci sont collectées (Figure 2 et Tableau 2). Ces données ont été enregistrées par la station d'observations de l'usine pilote de Vale-NC (référence n° 98817104 ; « Goro Usine ») ;
- les heures d'arrivée aux stations ont été reportées sur des marégrammes pour resituer les conditions hydrodynamiques (Figure 3). Les données liées aux marées sont obtenues sur le site du Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM).

Il est à noter qu'aucune valeur météorologique n'a été enregistrée pour la campagne de mai. Peu de précipitations ont été relevées lors des trois campagnes à l'exception des jours précédents celle du mois de mars avec un cumul de 111,6 mm de pluie sur 5 jours (Figure 2 ; Tableau 2).

Les campagnes semestrielles de mars et d'août ont été conduites, respectivement à l'étape de marée basse et à l'étape de marée haute. La campagne trimestrielle de mai a été réalisée au début de la marée descendante tandis qu'en octobre, elle a eu lieu à mi marée descendante.

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

Conditions météorologiques générales		Campagne	
		Jours précédents	Jour mission
		111,6 mm	21,9 mm
	5 mars	18,6 ± 2,6 m/s	14,7 m/s
		S-ESE	ENE
		ND	ND
	7 mai	ND	ND
		ND	ND
		1,2 mm	0 mm
	22 août	9,6 ± 1,6 m/s	8,6 m/s
		E-SO	ESE
		11,1 mm	0 mm
	10 octobre	10,7 ± 1,9 m/s	13,0 m/s
		ENE-SSE	E

ND : données manquantes

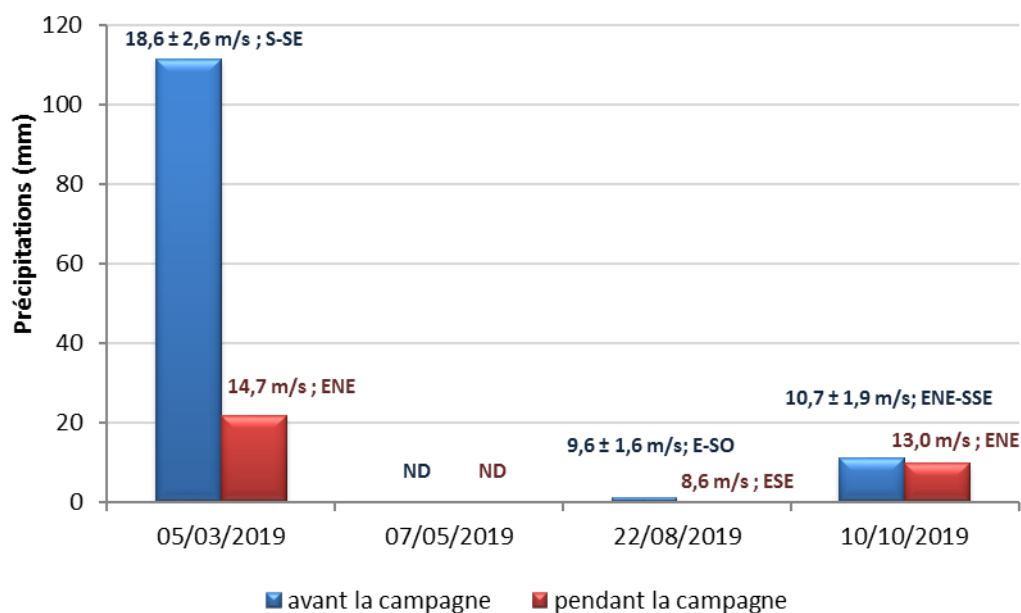


Figure 2: Cumul des précipitations et direction/vitesse du vent pour les 5 jours avant et durant les 4 campagnes de prélèvement des eaux de mer (ND : données manquantes).

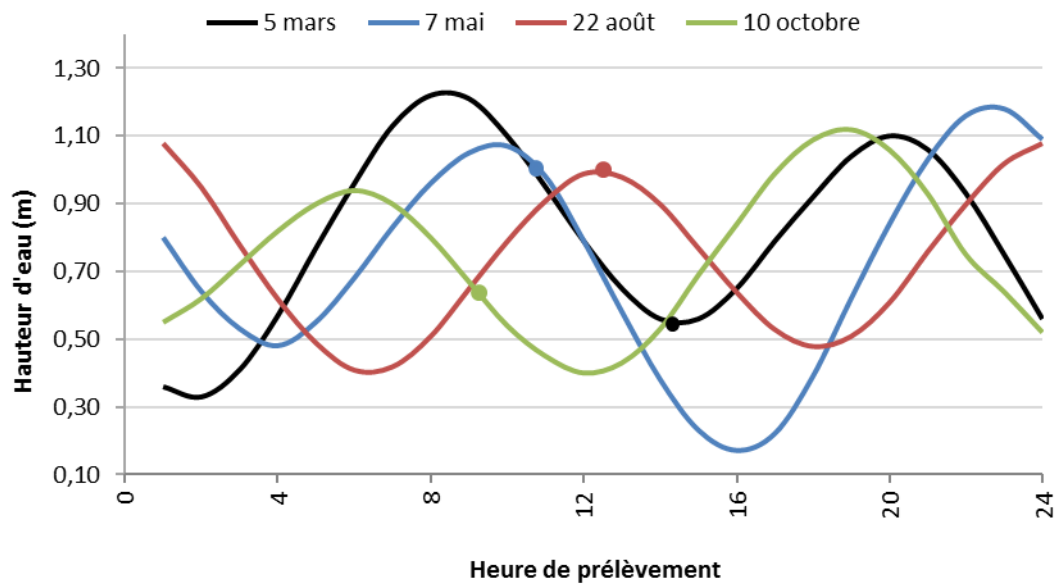


Figure 3: Marégrammes et heures d'échantillonnage des eaux de mer lors des 4 campagnes de prélèvement.

## 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 les conditions de 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 d'évaluer globalement la biomasse phytoplanctonique (Aminot et Kérouel, 2004).

Les profils de température, fluorescence, salinité et turbidité et les valeurs statistiques mesurées lors de ces campagnes sont reportées, respectivement, dans la Figure 4 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 +3,9°C. Ainsi, les eaux sont plus chaudes en mars et en mai ( $25,6 \pm 0,2$  et  $24,3 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , respectivement) qu'en août et en octobre ( $21,7 \pm 0,1$  et  $22,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$ , respectivement). A contrario, pour chaque campagne, les 4 profils de température demeurent assez constants sur l'ensemble de la colonne d'eau, notamment ceux de mai et août. Toutefois, l'on constate une diminution faible mais continue, plus particulièrement dans les couches de surface en mars et octobre.

#### SALINITE

A l'inverse des profils de température, ceux de la salinité montrent une légère augmentation avec la profondeur, notamment pour les campagnes de mars, mai et octobre. Les profils de salinité sont souvent associés aux profils de température, particulièrement pour les eaux de subsurface ; c'est le cas en mars et octobre où la hausse de salinité est corrélée avec la baisse de température. Pour octobre, le profil de la salinité montre une succession de veines d'eau stratifiées.

A la station St16, ces mesures montrent des dessalures visibles en surface. Ces fluctuations sont dues à l'apport d'eaux douces provenant des creeks de la Rade du Nord-Est. Étant donné sa position, la station St16 subit des influences alternées en apports océaniques et en apports d'eaux douces au gré des conditions hydrodynamiques. Par exemple, les dessalures à la surface de la colonne d'eau observées en mars et en octobre seraient accentuées par la marée descendante. Du surcroît, ce phénomène peut être d'avantage favorisé par les régimes de vents de moyenne intensité ( $14,7$  m/s et  $13,0$  m/s, respectivement) du secteur ENE ou encore par la forte pluviométrie (112 mm en mars).

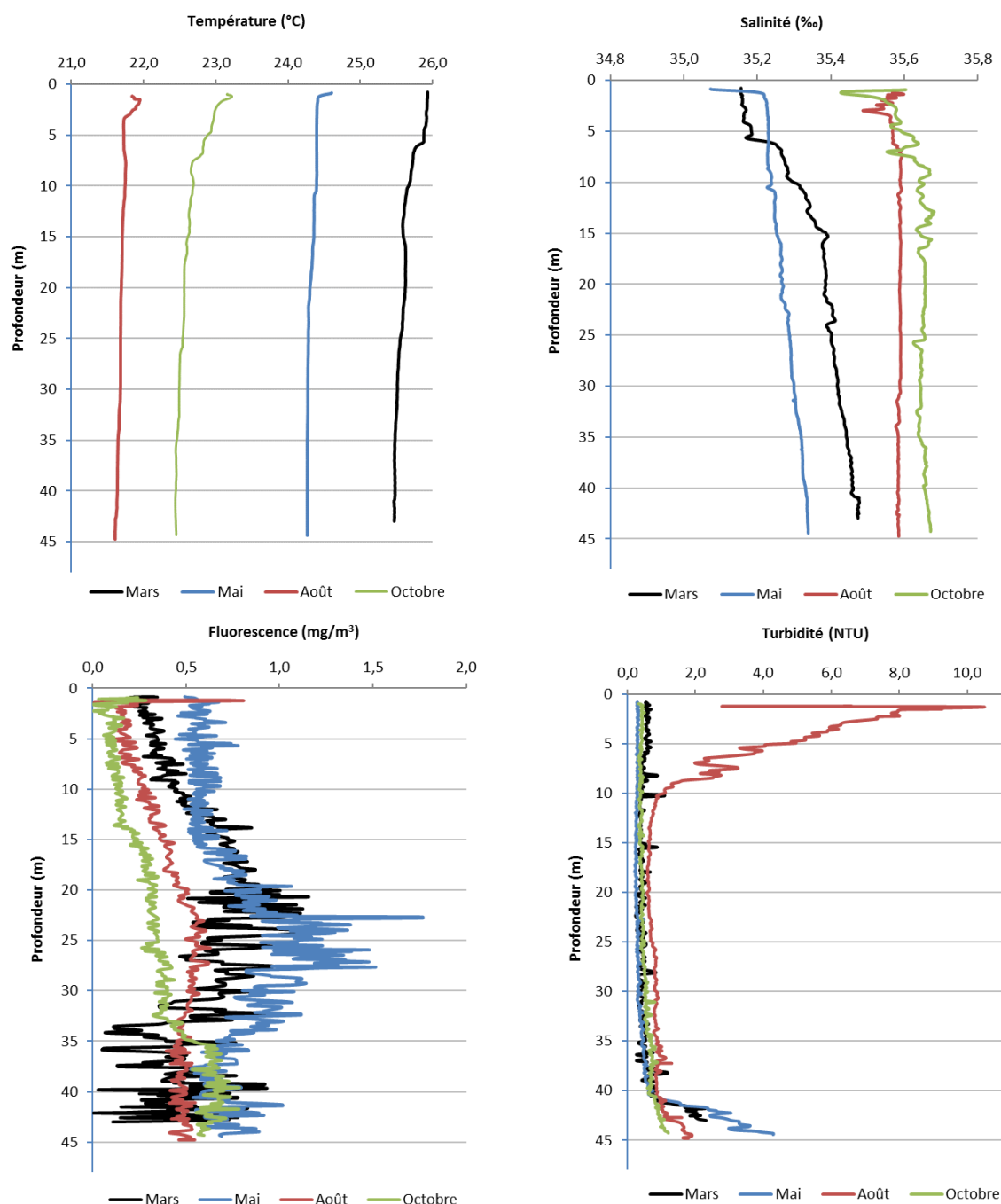


Figure 4: Profils de température, salinité, turbidité et fluorescence lors des 4 campagnes de prélèvement d'eaux de mer.

## FLUORESCENCE

Comme pour la température, les valeurs de fluorescence relevées en mars et en mai contrastent fortement avec celles relevées en août et en octobre. D'après ces observations, les eaux plus chaudes correspondent avec le développement phytoplanctonique, particulièrement notable dans les eaux de mi-profondeur. Le profil de fluorescence mesuré en octobre est le seul à augmenter progressivement entre la surface et le fond ; le temps de résidence de l'eau de mer, relativement long dans la Baie du Prony ([Fernandez et al., 2012](#)), peut également favoriser l'augmentation de la productivité primaire à la station St16.

## TURBIDITE

Le profil de turbidité d'août se singularise par une couche de forte densité optique qui occupe les 10 premiers mètres de la colonne d'eau alors que les profils des campagnes de mars, de mai et d'octobre montrent que la charge en MES a été très faible dans toute la colonne. Une exception est cependant à remarquer en mai où les derniers mètres sont occupés par néphéloïde benthique de faible intensité.

## 2. Détermination des cations majeurs et 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 2019 sont regroupés dans le Tableau 3.

Ni les concentrations en  $Mg^{2+}$  et en  $SO_4^{2-}$ , ni les valeurs de pH présentent des variations en fonction des niveaux de profondeur échantillonnés. En revanche, les concentrations de  $Mg^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  sont respectivement, légèrement plus hautes en mars et légèrement plus basses en août. Pour les valeurs de pH, déterminées par l'équilibre entre les carbonates, les bicarbonates et les silicates d'alumine, cette différence est observée en octobre avec des valeurs qui sont légèrement plus fortes.

**Tableau 3: 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) lors des 4 campagnes de prélèvement d'eaux de mer.**

St16				
Campagne	Niveau	$Mg^{2+}$ (mg/L)	$SO_4^{2-}$ (mg/L)	pH
Mars	S	1664	2880	8,1
	M	1551	2875	8,1
	F	1640	2780	8,1
Mai	S	1372	2785	8,1
	M	1462	2800	8,1
	F	1488	2725	8,1
Août	S	1348	2300	8,1
	M	1431	2200	8,1
	F	1337	2250	8,1
Octobre	S	1405	2850	8,3
	M	1407	3000	8,3
	F	1392	2900	8,3
Moyenne		1458	2695	8,2
Ecart-type		109	278	0,1
CV (%)		7	10	1

## 3. Matières en suspension

**Rappel:** La mesure des matières en suspension (MES) est importante dans les milieux côtiers et estuariens 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 particulière élevée peut en effet modifier l'épaisseur de la couche euphotique (Aminot et Kérouel, 2004) et donc

limiter l'activité phytoplanctonique. Il est admis qu'en milieux côtiers et estuariens, ces valeurs peuvent varier de 0,5 à 5 mg/L (Aminot et Kérouel, 2004).

Les résultats des concentrations des MES à la station St16 pour les campagnes de 2019 sont regroupés dans le Tableau 4.

Pour l'ensemble des campagnes 2019, l'étude des MES met en évidence des variations de concentrations en fonction de la profondeur. Les concentrations mesurées au fond sont globalement supérieures aux autres niveaux notamment en mars, mai et en octobre avec respectivement 0,857 mg/L, 0,270 mg/L et 0,603 mg/L.

**Tableau 4: Concentration des MES 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	MES (mg/L)
Mars	S	0,607
	M	0,558
	F	0,857
Mai	S	0,171
	M	0,202
	F	0,270
Août	S	0,418
	M	0,470
	F	0,380
Octobre	S	0,547
	M	0,114
	F	0,603
Moyenne		0,433
Ecart-type		0,218
CV (%)		50

#### 4. Concentrations en carbonates

Les résultats d'analyse des  $\text{CO}_3^{2-}$  mesurés à la station St16 lors des campagnes de 2019 sont reportés dans le Tableau 5.

Aucune distribution verticale n'est observée, mais les concentrations mesurées aux campagnes d'août et d'octobre sont globalement un peu plus fortes. Ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur que les moyennes obtenues lors des campagnes précédentes.

**Tableau 5: 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'eaux de mer.**

St16		
Campagne	Niveau	Carbonates (meq/L)
Mars	S	2,26
	M	2,28
	F	2,28
Mai	S	2,28
	M	2,26
	F	2,30
Août	S	2,39
	M	2,41
	F	2,39
Octobre	S	2,37
	M	2,39
	F	2,44
Moyenne		2,34
Ecart-type		0,07
CV (%)		3

## 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 = 0,100 mg/L) en 2019.

## 6. Métaux dissous

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

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

Le Co est détecté uniquement en surface lors des campagnes de mars et de mai. Deux valeurs de Cu ont été quantifiées lors de la campagne de mai (en surface et à mi-profondeur) et une en mars, en surface. Toutefois, ces valeurs restent proches des limites de quantification respectives (0,027 et 0,025  $\mu\text{g/L}$ ) (Figure 5).

Globalement, un gradient vertical décroissant des concentrations de la surface jusqu'au fond a été mis en évidence pour le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , Cr, Mn et le Ni. Ce gradient n'est quasiment pas visible en août, campagne qui présente d'ailleurs, les concentrations en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , Cr-total et Mn les plus faibles.



Les concentrations en métaux dissous en surface sont révélatrices des apports terrigènes. Si les concentrations ne sont pas spécialement corrélées aux MES (Tableau 4), en revanche, elles sont en lien avec la légère dessalure située en surface de la station St16, particulièrement en mars 2019 à la suite des fortes précipitations.

Par ailleurs, l'étude de matrice de corrélation sur les données obtenues depuis 2007 (50 campagnes) montre la similarité d'évolution des concentrations pour les métaux Co, Mn et Ni dans les trois couches de la colonne d'eau. Pour les couples Co-Mn et Co-Ni, cette similarité est particulièrement significative dans la couche de surface ( $R^2 = 0,843$  et  $0,838$ , respectivement) et tend à diminuer modérément avec la profondeur (respectivement,  $R^2 = 0,749$  et  $0,738$  à mi-profondeur et  $R^2 = 0,608$  et  $0,699$  pour le fond). En ce qui concerne la paire Mn-Ni, la corrélation reste stable sur l'ensemble de la colonne d'eau ( $0,712 < R^2 < 0,891$ ). Pour le  $Cr^{VI}$ , la distribution des concentrations est corrélée à celle du Ni mais uniquement dans la couche de surface ( $R^2 = 0,701$ ) ; dans les couches plus profondes cette relation n'est pas entretenue ( $R^2 = -0,152$  et  $-0,022$ ).

**Tableau 6 : Concentrations en métaux dissous (moyennes, écart-types et valeurs extrêmes) 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	Métaux dissous (µg/L)						
		Co	Cr <sup>VI</sup>	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
Mars	S	0,045	0,450	0,530	0,025	0,185	0,238	<1,00
	M	<0,027	0,227	0,286	<0,025	0,103	0,144	<1,00
	F	<0,027	0,174	0,240	<0,025	0,159	0,172	<1,00
Mai	S	0,030	0,237	0,344	0,027	0,304	0,238	<1,00
	M	<0,027	0,193	0,240	0,032	0,217	0,211	<1,00
	F	<0,027	0,155	0,194	<0,025	0,218	0,181	<1,00
Août	S	<0,027	0,172	0,192	<0,025	0,120	0,227	<1,00
	M	<0,027	0,159	0,139	<0,025	0,146	0,263	<1,00
	F	<0,027	0,183	0,169	<0,025	0,165	0,284	<1,00
Octobre	S	<0,027	0,237	0,290	<0,025	0,212	0,390	<1,00
	M	<0,027	0,177	0,211	<0,025	0,151	0,242	<1,00
	F	<0,027	0,181	0,225	<0,025	0,119	0,217	<1,00
Moyenne*		0,029	0,212	0,255	0,026	0,175	0,234	1,000
Ecart-type		0,005	0,080	0,103	0,002	0,056	0,063	0,000
CV (%)		18	38	41	8	32	27	0

\*Pour les concentrations en dessous de la limite de quantification, les moyennes sont calculées en majorant les limite de quantification.

**Tableau 7: Moyenne et écart-type ( $m \pm e$ ), 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 2019.**

St16							
Niveau	Statistiques	Co	Cr <sup>VI</sup>	Cu	Mn	Ni	
S	$m \pm e$ (µg/L)	0,049 ± 0,029	0,278 ± 0,232	0,058 ± 0,080	0,284 ± 0,290	0,361 ± 0,228	
	CV (%)	58	84	138	102	63	
	y	-0,0006x + 0,0651	-0,0021x + 0,3312	-0,0023x + 0,1143	0,0032x + 0,3612	-0,0051x + 0,4912	
M	$m \pm e$ (µg/L)	0,036 ± 0,013	0,167 ± 0,049	0,048 ± 0,074	0,170 ± 0,111	0,243 ± 0,120	
	CV (%)	37	30	155	66	49	
	y	-0,0002x + 0,0416	0,0007x + 0,1505	-0,0023x + 0,2287	-0,0023x + 0,2287	-0,0002x + 0,2953	
F	$m \pm e$ (µg/L)	0,034 ± 0,011	0,162 ± 0,045	0,048 ± 0,047	0,168 ± 0,089	0,237 ± 0,116	
	CV (%)	33	28	98	53	43	
	y	-0,0003x + 0,0416	0,0004x + 0,152	-0,0021x + 0,2205	-0,0022x + 0,2222	-0,0019x + 0,2867	

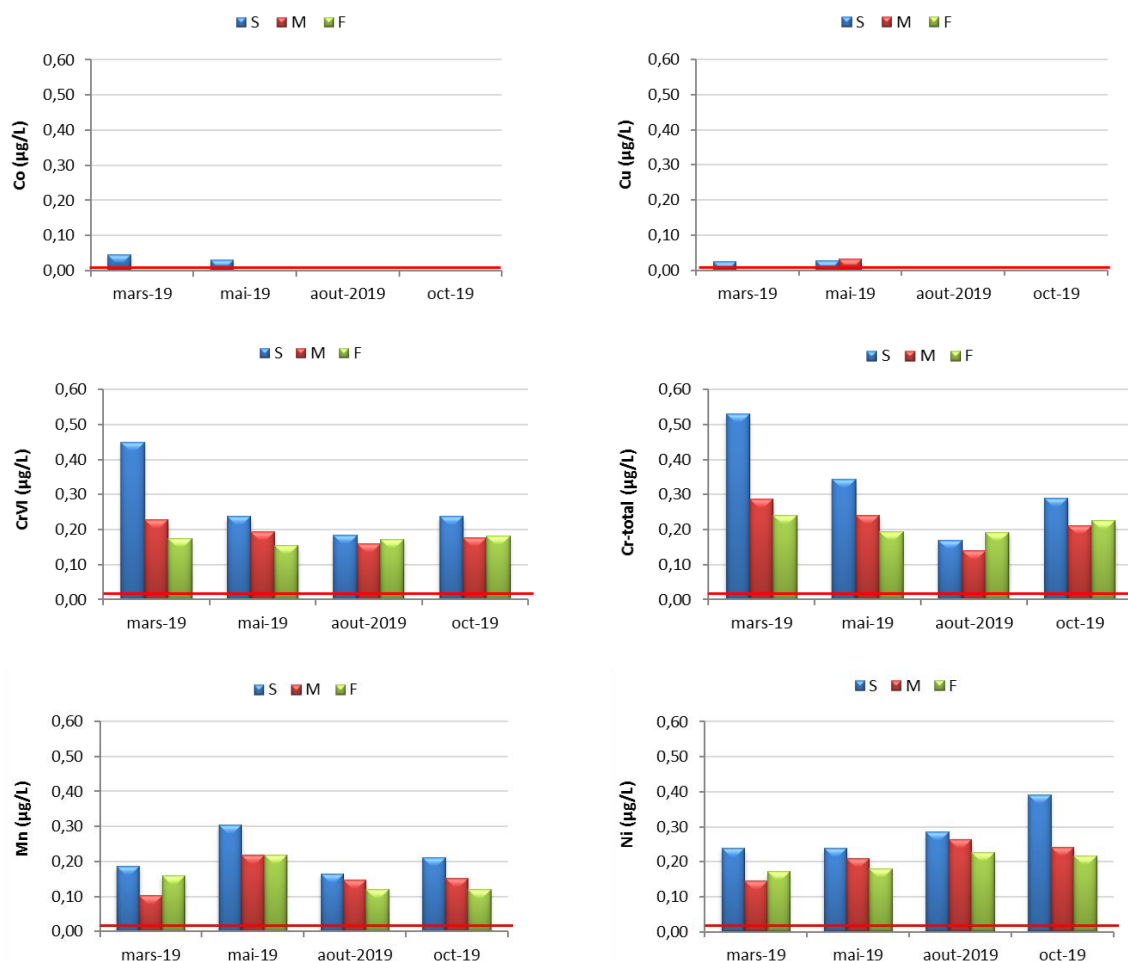


Figure 5: Concentrations en métaux dissous (Co ; Cu ; Cr<sup>VI</sup> ; Cr-total ; Mn et Ni) mesurées aux trois niveaux de profondeurs échantillonnées (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des 4 campagnes (Les lignes rouges correspondent aux limites de quantification respectives de ces métaux : 0,027 ; 0,050 ; 0,050 ; 0,028 et 0,022 µg/L).

Les concentrations en Co, Cr<sup>VI</sup>, Cu, Mn et Ni mesurées depuis 2007 sont regroupées dans la Figure 6 et Figure 7.

Ces séries temporelles de concentrations montrent que, campagne après campagne pour certains éléments, les concentrations obtenues en surface sont plus importantes, phénomène qui ne s'observe pas aux deux autres profondeurs de la colonne d'eau. Les plus fortes concentrations ayant été, par ailleurs, toujours relevées dans les eaux de surface avec des maxima mesurés entre 2010 et 2013, approximativement, les valeurs paraissent se stabiliser depuis lors.

On notera toutefois de rares exceptions où les concentrations maximales ont été mesurées à mi-profondeur et/ou au fond ; par exemple en Mn et Ni en novembre 2011 (mi-profondeur et fond) et mai 2014 (fond). Il est également à noter que pour Co, Cr<sup>VI</sup>, Mn et Ni, les concentrations moyennes sont quasi-identiques entre la mi-profondeur et le fond de la colonne d'eau (Tableau 7).

Pour le Cu, les tendances sont différentes ; les concentrations moyennes et les CV% restent comparables entre les trois niveaux de la colonne d'eau. Hormis, deux valeurs exceptionnelles en octobre 2008 (surface) et mai 2013 (mi-profondeur), les concentrations en Cu restent faibles et difficiles à interpréter (Tableau 7 ; Figure 6).

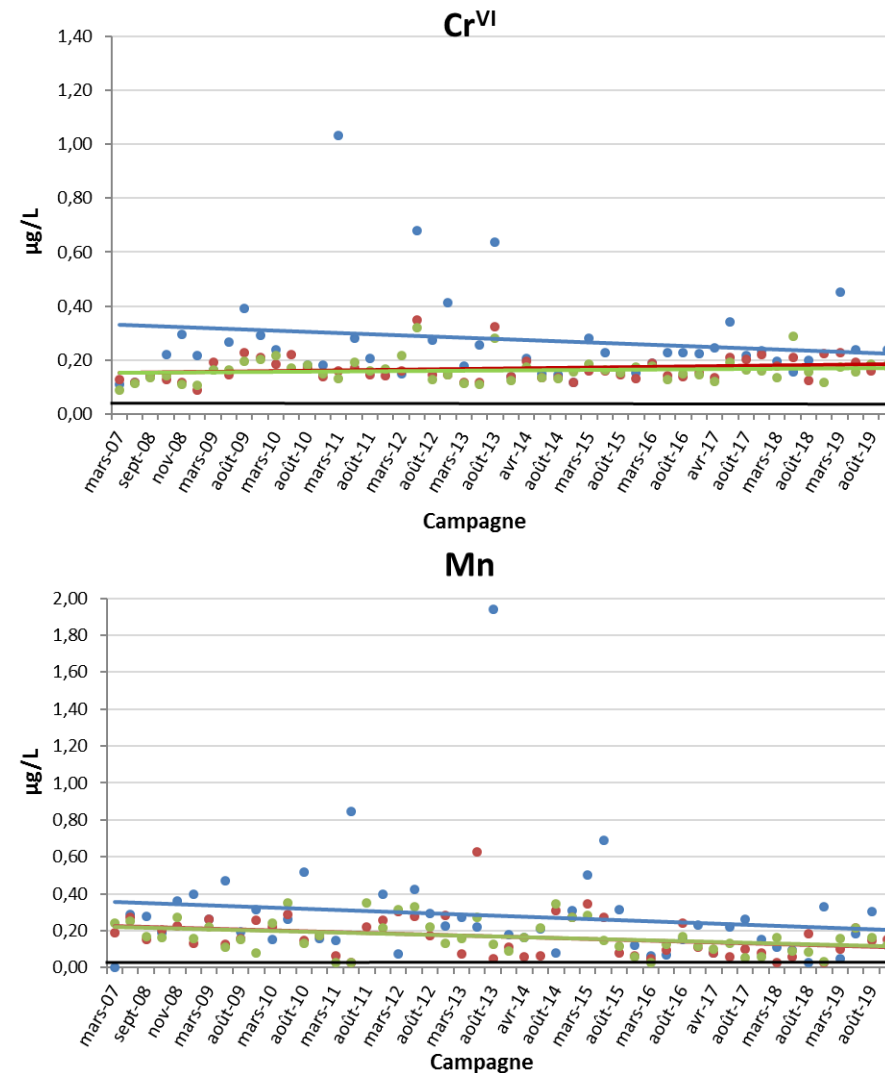
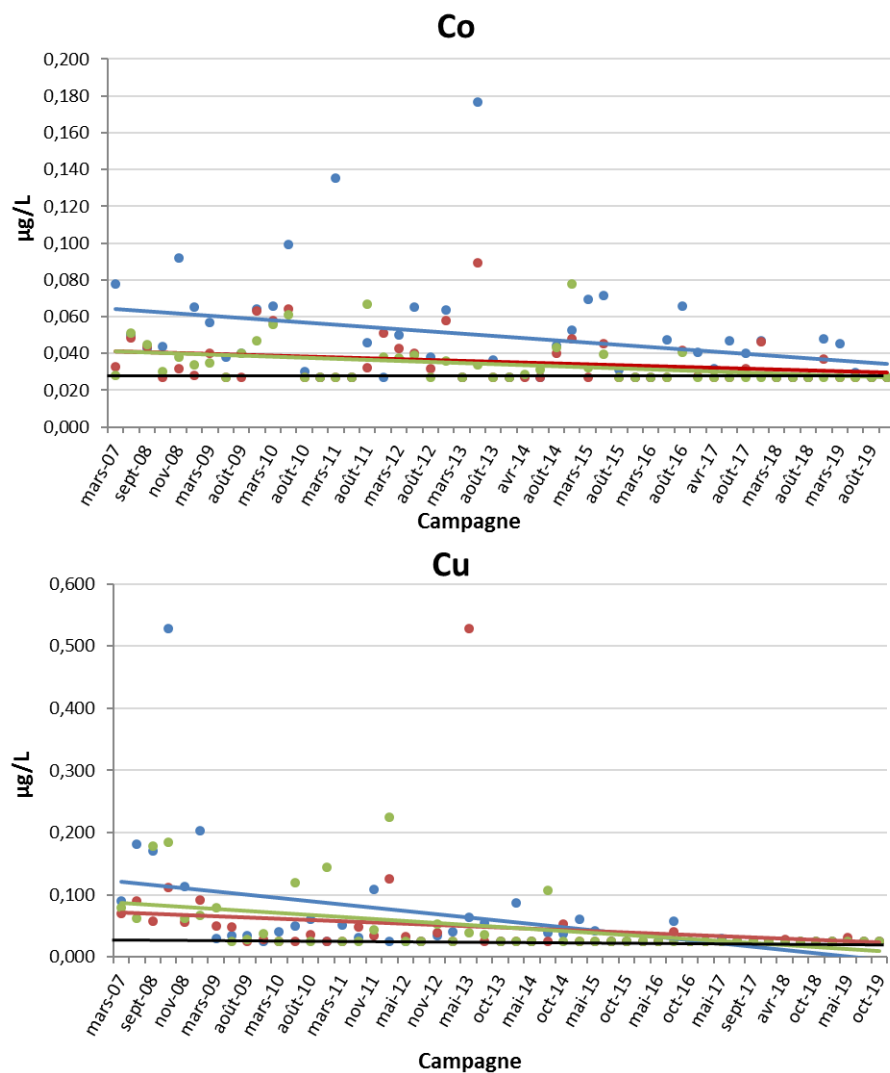


Figure 6 : Concentrations de Co, Cr<sup>VI</sup>, Cu et Mn dissous mesurées lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2019, accompagnées de leurs courbes de tendances respectives (surface en bleu ; mi-profondeur en rouge ; fond en vert). Limite de quantification en noir : Co=0,027 $\mu\text{g/L}$ , Cr<sup>VI</sup>=0,05 $\mu\text{g/L}$ , Cu=0,025 $\mu\text{g/L}$  et Mn=0,028 $\mu\text{g/L}$ .

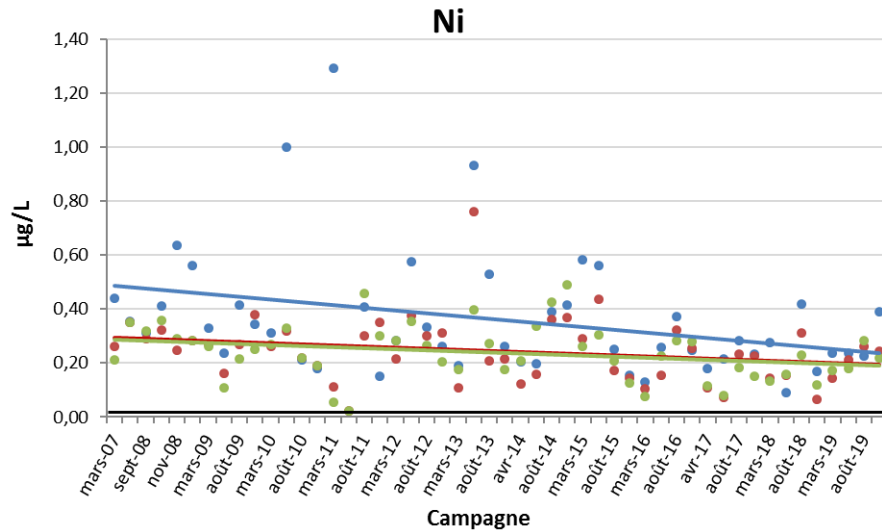


Figure 7 : Concentrations de Ni dissous mesurées lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2019, accompagnées de leurs courbes de tendances respectives (surface en bleu ; mi-profondeur en rouge ; fond en vert). Limite de quantification en noir : Ni=0,022µg/L.

En conclusion, les concentrations obtenues lors de cette campagne sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées depuis 2014 pour la surface, les niveaux de concentration n'ayant pas varié depuis 2007 pour le mi-profondeur et le fond. Elles restent, par conséquent, comprises dans le bruit de fond géochimique de ces métaux de la baie du Prony ; une faible tendance semblant se dessiner pour l'ensemble des éléments étudiés, mais pour les eaux de surface seulement. En effet, les coefficients de pentes obtenus pour les différentes régressions linéaires sont tous trop faibles pour dégager des tendances statistiques avérées (Figure 6 ; Figure 7 ; Tableau 7).

Les conditions météorologiques, notamment les précipitations, pouvant avoir une influence notable sur les concentrations en métaux dissous, le cumul des précipitations avant (5 jours) et pendant les campagnes a été reporté depuis 2007 (Figure 8). Toutefois, aucune corrélation robuste n'a pu être réellement établie entre la pluviométrie et les concentrations des métaux latéritiques, quelle que soit la période (avant ou durant la campagne) ou la profondeur (surface, mi-profondeur, fond) du prélèvement.

En effet, l'influence des précipitations sur les concentrations des métaux semble moins systématique ; la pluviométrie est un phénomène parmi d'autres qui contribue à la hausse des concentrations dans la colonne d'eau. La distinction des différents mécanismes contributifs (par exemple direction et force de vents, marées, activité industrielle...) est difficilement réalisable en l'état actuel.

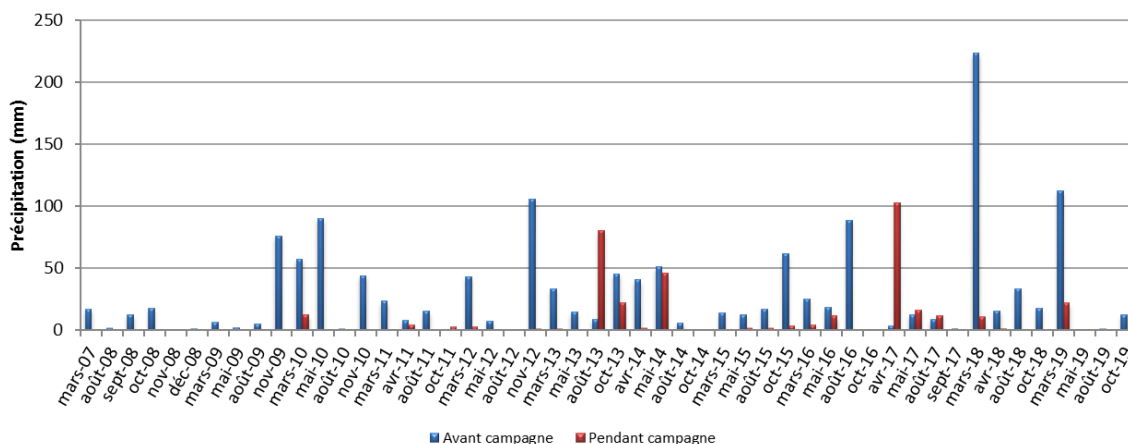


Figure 8 : Cumul des précipitations avant les campagnes (5 jours) et pendant les campagnes de prélèvement effectuées entre 2007 et 2019 (Données météorologiques enregistrées à la station d'observation « Goro Usine » ; 98817104).

**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 pluviométries sont, nulles ou se singularisent par de très forts taux, tant pour les semaines précédant les campagnes que durant celles-ci.

## B. COUVERTURE SEDIMENTAIRE RECENTE

### 1. Pourcentage de fraction pélitique et teneur en carbonates

Les résultats de pourcentage de fraction pélitique (particules de  $\phi < 41 \mu\text{m}$ ) et de teneur en carbonates des quatre premiers horizons centimétriques de la carotte sédimentaire St16 sont regroupés en Annexe 4.

Tableau 8 : Compilation des pourcentages de fraction fine ( $\phi < 41 \mu\text{m}$ ) 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.

Carotte St16		
Campagne	% $\phi < 41 \mu\text{m}$	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
2018	96,8 $\pm$ 0,4	44,9 $\pm$ 0,3
<b>2019</b>	<b>94,8 <math>\pm</math> 1,3</b>	<b>42,1 <math>\pm</math> 4,0</b>

ND : non déterminé

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  $94,8 \pm 1,3$  % de la masse totale. Ces résultats sont proches de ceux des années précédentes (Tableau 8).

Pour cette campagne, les teneurs en carbonates des fractions pélitiques des 4 horizons de la carotte sédimentaire se distribuent entre 37,4 et 45,8 % avec une moyenne de  $42,1 \pm 4,0$  % ce qui représente la valeur moyenne minimale mesurée depuis 2011 (Tableau 8).

## 2. Granulométrie des particules

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

Les fractions pélitiques des 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  $\mu\text{m}$ ) avec une moyenne de  $67,4 \pm 2,3$  % du volume total, tandis que le second mode est représenté à la fois par la classe de silts moyens (20-40  $\mu\text{m}$  ;  $16,5 \pm 3,0$  % du volume total) et d'argiles (0,02-2,00  $\mu\text{m}$  ;  $13,8 \pm 1,7$  % 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  $\mu\text{m}$ ) (Tableau 9).

**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 et longueur supérieure à la maille du tamis (paillettes) qui peuvent passer au moment du tamisage.

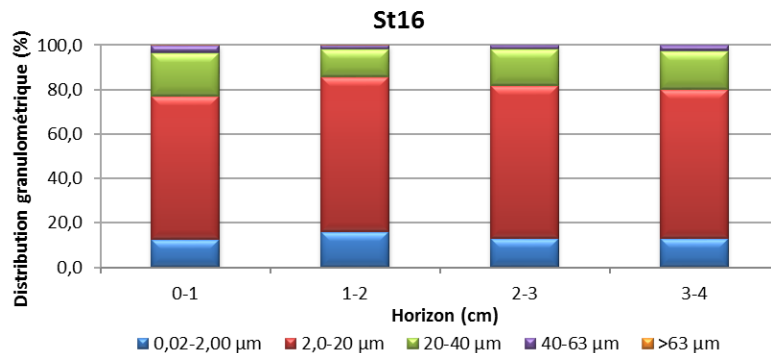


Figure 9 : Distribution granulométrique en pourcentage volumique sur la fraction pélitique des horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm et 3-4 cm de la carotte St16.

## 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, minéraux représentant le pôle marin des apports. 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 10).

**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 présents sous forme de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MgCO}_3$  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 : Compilation des données de la distribution granulométrique obtenue (moyennes  $\pm$  écart-types) dans la fraction fine des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.**

Carotte St16					
Campagne	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
2018	9,3 $\pm$ 0,50	52,3 $\pm$ 2,8	26,3 $\pm$ 0,5	9,00 $\pm$ 1,15	3,00 $\pm$ 1,41
<b>2019</b>	<b>13,8 <math>\pm</math> 1,7</b>	<b>67,4 <math>\pm</math> 2,3</b>	<b>16,5 <math>\pm</math> 3,0</b>	<b>2,29 <math>\pm</math> 0,79</b>	<b>0,030 <math>\pm</math> 0,037</b>

ND : non déterminé

**Tableau 10 : 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.**

Carotte St16					
Horizon	% Calcite	% Aragonite	% Goethite	% Gibbsite	% Autre*
0-1 cm	51	8	15	5	23
1-2 cm	52	8	18	4	19
2-3 cm	50	8	18	6	20
3-4 cm	52	8	16	6	19

\* : minéraux argileux, groupe des Kandites, Serpentine, Chlorite, groupe des Amphiboles, Talc, Plagioclase, Quartz, Bassanite, Sidérite et Halite.

#### 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 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 ainsi que des métaux du cortège latéritique (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) demeurent relativement stables le long de la carotte sédimentaire (Tableau 11). Entre les différentes campagnes, à l'exception de Ca et Mn, les autres éléments ont une évolution à la hausse dans le temps, 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 12). Les concentrations totales en Co, Cr, Fe et Ni demeurent bien supérieures à celles enregistrées en 2010 pour l'état de référence (Figure 10). En revanche pour le Ca, les concentrations, varient autour de la valeur de référence ; pour cette campagne elles sont même plus faibles.

En ce qui concerne le Mn, mis à part quelques valeurs hautes, dont notamment celles obtenues en 2017, les concentrations mesurées demeurent comparables entre les années (Figure 10 ; Tableau 12).

En ce qui concerne le ratio Ca/Fe, il montre des valeurs plus faibles pour la carotte 2019 en comparaison à celle de 2010 (Figure 11) ; ce résultat suggère un accroissement des apports terrigènes par rapport à l'état de référence. Toutefois, ce ratio demeure comparable à celui obtenu en 2015 et 2018, ces quatre campagnes se caractérisant par les concentrations en Ca plus faibles (Tableau 12).

**Tableau 11 : 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.**

Carotte St16								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	149 662	91,8	3 035	10,8	84 163	647	1 325	205
Max	183 481	97,9	3 282	10,9	90 835	688	1 432	206
Moyenne*	168 460	95,3	3 133	10,9	87 765	663	1 387	205
Ecart-type	15 979	2,5	113	0,1	3 073	17	46	1
CV (%)	9	3	4	1	4	3	3	-

\*Pour les concentrations en dessous de la limite de quantification, les moyennes sont calculées en majorant les limite de quantification.



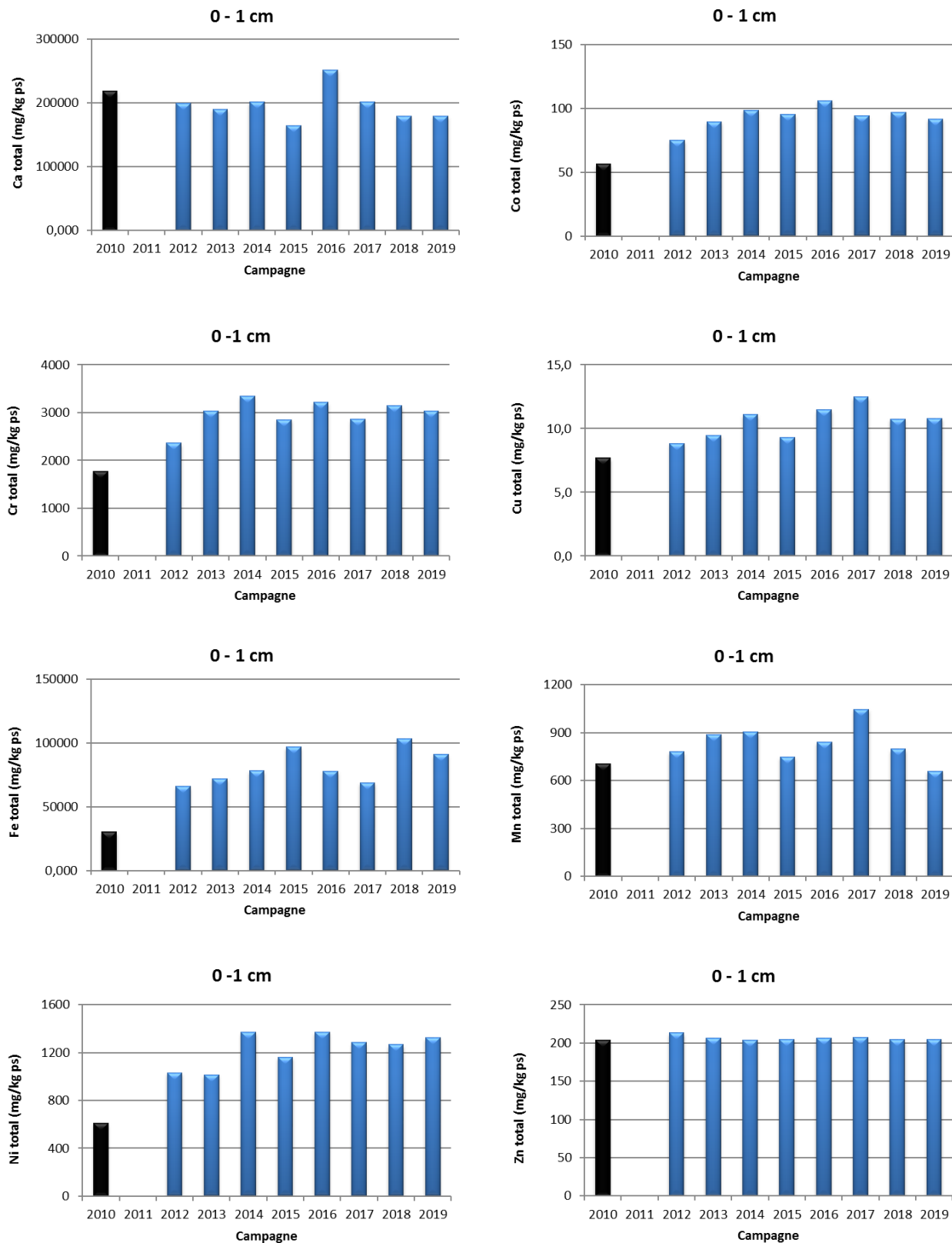


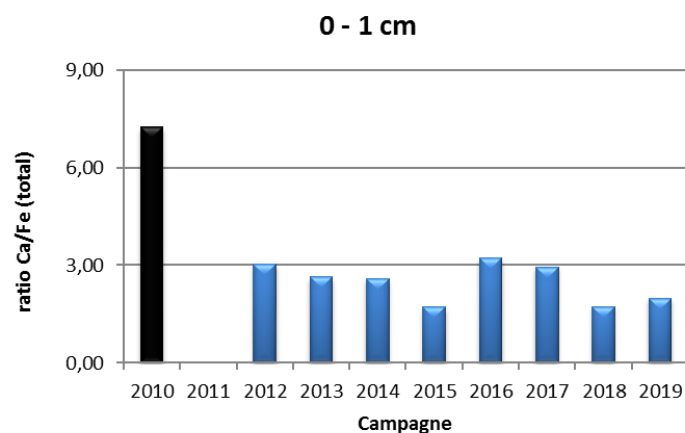
Figure 10 : Evolution des concentrations en métaux et calcium totales mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

**Tableau 12 : 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.**

Carotte St16*								
Campagne	Métaux totaux (mg/kg ps)*							
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
2010	207 208 ± 9 308	63,9 ± 6,3	2 038 ± 271	12,3 ± 0,3	33 270 ± 2 207	673 ± 37	773 ± 125	204 ± 1
2011**	222 483 ± 5 763	86,9 ± 0,1	2 817 ± 1	12,5 ± 1,1	82 220 ± 1	772 ± 1	1053 ± 1	207 ± 1
2012	206 651 ± 20 860	83,0 ± 13,7	2 328 ± 86	14,4 ± 0,4	73 892 ± 12 399	797 ± 88	1182 ± 218	209 ± 3
2013	197 139 ± 4 683	92,8 ± 2,6	3 234 ± 131	11,6 ± 0,1	75 988 ± 2 769	862 ± 39	1059 ± 37	205 ± 1
2014	205 293 ± 5 894	98,7 ± 1,5	3 288 ± 108	11,1 ± 0,1	77 996 ± 501	855 ± 38	1376 ± 22	204 ± 1
2015	173 808 ± 10 002	92,8 ± 2,2	2 786 ± 51	13,1 ± 1,1	98 526 ± 1 964	717 ± 32	1033 ± 123	215 ± 22
2016	236 224 ± 14 902	104 ± 2	3 213 ± 53	11,6 ± 0,1	76 617 ± 1 361	796 ± 33	1434 ± 47	206 ± 1
2017	205 426 ± 3554	102 ± 6	3 482 ± 420	13,1 ± 0,5	75 585 ± 5 483	1069 ± 23	1396 ± 101	231 ± 44
2018	179 968 ± 1 042	100 ± 17	3 693 ± 1 492	10,8 ± 0,1	112 645 ± 27 271	768 ± 111	1 424 ± 401	205 ± 1
<b>2019</b>	<b>168 460 ± 15 979</b>	<b>95,3 ± 2,5</b>	<b>3 133 ± 113</b>	<b>10,9 ± 0,1</b>	<b>87 765 ± 3 073</b>	<b>663 ± 17</b>	<b>1 387 ± 46</b>	<b>205 ± 1</b>

\*: Pour les concentrations en dessous de la limite de quantification, les moyennes sont calculées en majorant les limite de quantification.

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



**Figure 11 : 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 efficacement 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 sans réelles conséquences pour le biote.

Comme le montrent le Tableau 13 et la Figure 12, le Ca est très fortement présent (90 %) dans la phase acido-soluble tandis que les métaux d'origine latéritique sont distribués soit **quasi-exclusivement** dans la phase résiduelle (Cr : 99 %, Fe : 99,9 % et Ni : 99 %) soit **répartis** entre les phases acido-solubles (Mn : 31 %), réductibles (Co : 12 % et Mn : 14 %) et résiduelles (Co : 84 % et Mn : 55 %).

**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. Cependant, en conditions plus réductrices et/ou plus acides, ces métaux pourront être restitués dans le milieu, lors de la solubilisation et/ou dissolution respectives des oxy-hydroxydes et des carbonatés.

Ainsi, de fortes concentrations en éléments sont observables principalement dans la phase acido-soluble (associée aux carbonates, notamment Mn) et dans la phase résiduelle (matrice latéritique) tandis qu'elles sont moins élevées dans la phase réductible (associée aux oxy-hydroxydes hormis le Fe et Mn). En revanche, aucun élément n'est extrait en quantité remarquable 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 pour Cr, Fe et Ni le pourcentage est inférieur à l'unité. A l'inverse, les proportions augmentent significativement pour Mn (environ 31 % du total), cet élément serait potentiellement ainsi le 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 dans les 4 phases montrent des évolutions notables (Tableau 14). Ainsi, les concentrations de 2019 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 relativement comparables ;
- **Phase réductible :** valeurs en hausse pour le Co et Ni et comparables pour le Ca, Cr, Fe et Mn ;
- **Phase résiduelle :** niveaux également en hausse, notamment pour le Fe dont les concentrations ont doublé dès 2011.

Ainsi, de 2010 à 2019, la hausse des concentrations des métaux latéritiques dans les **phases résiduelles** est bien perceptible, notamment pour le Fe et le Ni (Tableau 14). Ces indices couplés à la diminution des teneurs en Ca associées aux matières organiques (**phase oxydable**) et carbonates (**phase acido-soluble**) 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 12 ; Figure 10) et la diminution des ratios Ca/Fe (Figure 11) en 2018.

**Tableau 13 : 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.**

Carotte St16*								
Phase : Oxydable (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	5 690	0,429	20,09	<0,250	<2,50	4,61	<0,500	<1,25
Max	7 028	1,05	28,68	<0,250	<2,50	7,30	0,594	<1,25
Moyenne	6 455	0,793	25,06	<0,250	<2,50	5,94	0,545	<1,25
Ecart-type	671	0,285	3,37	-	-	1,43	0,051	-
CV (%)	10	36	13	-	-	24	9	-
Distribution (%)	4	<1	<1	3	<1	<1	<1	<1
Phase : Acido-soluble (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	127 738	2,36	3,10	0,257	<2,50	198	4,58	<1,25
Max	166 775	2,76	3,41	0,287	2,53	207	5,31	<1,25
Moyenne	150 855	2,53	3,24	0,267	2,51	203	4,84	<1,25
Ecart-type	17 052	0,180	0,127	0,013	0,014	5,10	0,319	-
CV (%)	11	7	4	5	1	3	7	-
Distribution (%)	90	3	<1	3	<1	31	<1	<1
Phase : Réductible (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	4 818	10,31	7,05	0,281	232	71,47	10,63	2,28
Max	14 072	12,72	9,73	0,441	330	108	13,46	3,56
Moyenne	10 428	11,50	8,50	0,358	290	92,83	12,00	2,93
Ecart-type	4 239	0,988	1,12	0,072	42,16	15,65	1,26	0,525
CV (%)	41	9	13	20	15	17	10	18
Distribution (%)	6	12	<1	3	<1	14	<1	1
Phase : Résiduelle (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	549	77,19	3 004	<10,0	83 849	347	1308	<200
Max	965	82,23	3 244	<10,0	90 540	373	1414	<200
Moyenne	722	80,44	3 096	<10,0	87 469	361	1369	<200
Ecart-type	208	2,29	111	-	3 100	11,07	45,25	-
CV (%)	29	3	4	-	4	3	3	-
Distribution (%)	<1	84	99	92	100	55	99	97

\*: Pour les concentrations en dessous de la limite de quantification, les moyennes sont calculées en majorant les limite de quantification.

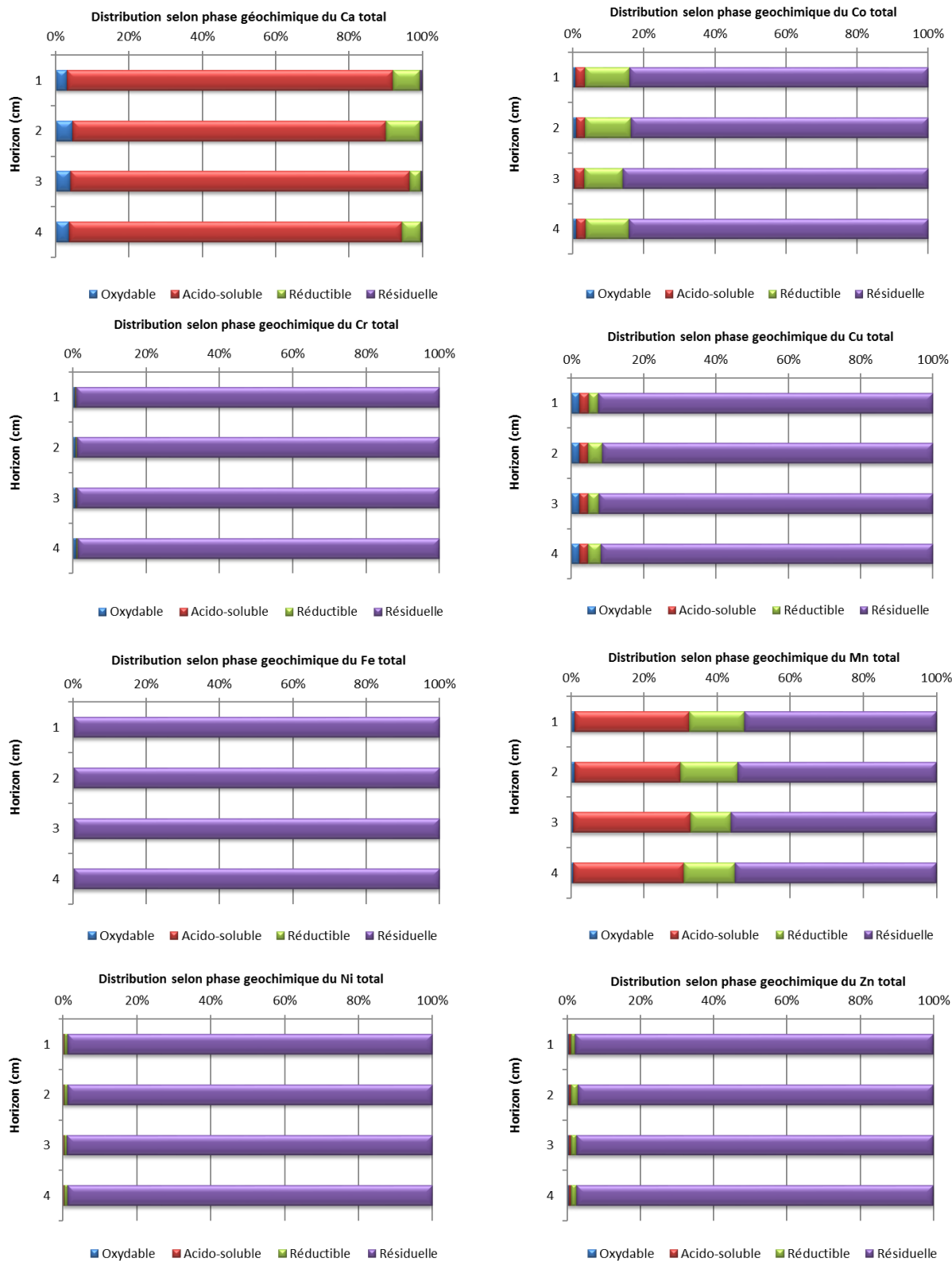


Figure 12 : Evolution de la distribution des concentrations en métaux et calcium mesurées dans les fractions péliques sur les 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire selon les 4 phases géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle) à St16.

Quant à la fraction de Co, Cr, Fe, Mn et Ni dite disponible pour les organismes vivants (**phase oxydable + acido-soluble**), les concentrations mesurées lors de cette campagne semblent avoir diminué par rapport à celles de 2010. La plus remarquable baisse est celle de Fe avec environ un facteur 30 (Tableau 15 ; Figure 13). Toutefois cette différence laisse penser que le prélèvement de 2010 présentait des caractéristiques particulières. Si pour Cr et notamment 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 restées inférieures. Cette diminution progressive jusqu'en 2015 devient par la suite assez marquée. Les valeurs relevées pour cette campagne sont ainsi les plus basses enregistrées (Figure 13).

**Tableau 14 : 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.**

Carotte 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 ± 0,01
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 ± 0,01
2012	7 824 ± 562	0,250 ± 0,001	27,5 ± 6,4	0,850 ± 0,173	2,45 ± 1,76	9,00 ± 3,79	0,550 ± 0,100	1,25 ± 0,01
2013	12 991 ± 845	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 ± 0,01
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 ± 0,01
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 ± 0,01
2016	8 086 ± 200	0,420 ± 0,026	41,5 ± 5,4	0,283 ± 0,035	2,50 ± 0,01	16,6 ± 4,1	0,975 ± 0,050	1,25 ± 0,01
2017	5 373 ± 280	0,253 ± 0,006	28,7 ± 6,4	0,251 ± 0,003	2,50 ± 0,01	8,49 ± 2,25	0,659 ± 0,015	1,25 ± 0,01
2018	5 010 ± 625	0,250 ± 0,001	25,7 ± 5,7	0,250 ± 0,001	2,50 ± 0,01	6,76 ± 4,56	0,526 ± 0,030	1,25 ± 0,01
<b>2019</b>	<b>6 455 ± 671</b>	<b>0,793 ± 0,285</b>	<b>25,1 ± 3,4</b>	<b>0,250 ± 0,001</b>	<b>2,50 ± 0,001</b>	<b>5,94 ± 1,43</b>	<b>0,545 ± 0,051</b>	<b>1,25 ± 0,01</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 ± 20433	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	180 958 ± 4 421	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 ± 0,01
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
2018	169 158 ± 903	3,00 ± 0,42	4,20 ± 0,14	0,253 ± 0,007	3,00 ± 0,36	246 ± 25	5,89 ± 0,04	1,25 ± 0,01
<b>2019</b>	<b>150 855 ± 17 052</b>	<b>2,53 ± 0,18</b>	<b>3,24 ± 0,13</b>	<b>0,267 ± 0,013</b>	<b>2,51 ± 0,01</b>	<b>203 ± 5</b>	<b>4,84 ± 0,32</b>	<b>1,25 ± 0,01</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
2018	5 447 ± 781	11,9 ± 1,2	7,18 ± 1,50	0,250 ± 0,001	447 ± 118	106 ± 22	12,9 ± 1,7	2,09 ± 0,31
<b>2019</b>	<b>10 428 ± 4 239</b>	<b>11,5 ± 1,0</b>	<b>8,50 ± 1,12</b>	<b>0,358 ± 0,072</b>	<b>290 ± 42</b>	<b>92,8 ± 16,7</b>	<b>12,0 ± 1,3</b>	<b>2,93 ± 0,53</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 ± 0,1	32 896 ± 2 274	239 ± 39	755 ± 127	200 ± 1
2011**	232 ± 56	69,1 ± 0,7	2 762 ± 11	10,0 ± 0,1	81 847 ± 56	342 ± 39	1 026 ± 1	200 ± 1
2012	341 ± 129	62,2 ± 11,5	2 277 ± 82	10,0 ± 0,1	73 403 ± 12 396	298 ± 45	1 152 ± 215	200 ± 1
2013	445 ± 63	66,5 ± 5,5	3 169 ± 132	10,0 ± 0,1	74 814 ± 2 982	363 ± 15	1 023 ± 43	200 ± 1
2014	417 ± 90	80,6 ± 2,6	3 227 ± 108	10,0 ± 0,1	77 570 ± 556	386 ± 4	1 350 ± 22	200 ± 1
2015	975 ± 187	69,8 ± 1,4	2 731 ± 53	10,5 ± 1,1	97 830 ± 1 970	317 ± 8	1 005 ± 124	200 ± 1
2016	916 ± 93	79,1 ± 1,5	3 145 ± 52	10,1 ± 0,1	76 257 ± 1 330	401 ± 9	1 403 ± 47	200 ± 1
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
2018	352 ± 579	84,5 ± 18,1	3 656 ± 1 488	10,0 ± 0,1	112 193 ± 27 363	410 ± 128	1 405 ± 402	200 ± 1
<b>2019</b>	<b>722 ± 208</b>	<b>80,4 ± 2,3</b>	<b>3 096 ± 111</b>	<b>10,0 ± 0,1</b>	<b>87 469 ± 3 100</b>	<b>361 ± 11</b>	<b>1 369 ± 45</b>	<b>200 ± 1</b>

\* : Pour les concentrations en dessous de la limite de quantification, les moyennes sont calculées en majorant les limite de quantification.

\*\* : 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 moyennes sont calculées sur les trois autres horizons (1-2, 2-3 et 3-4 cm).

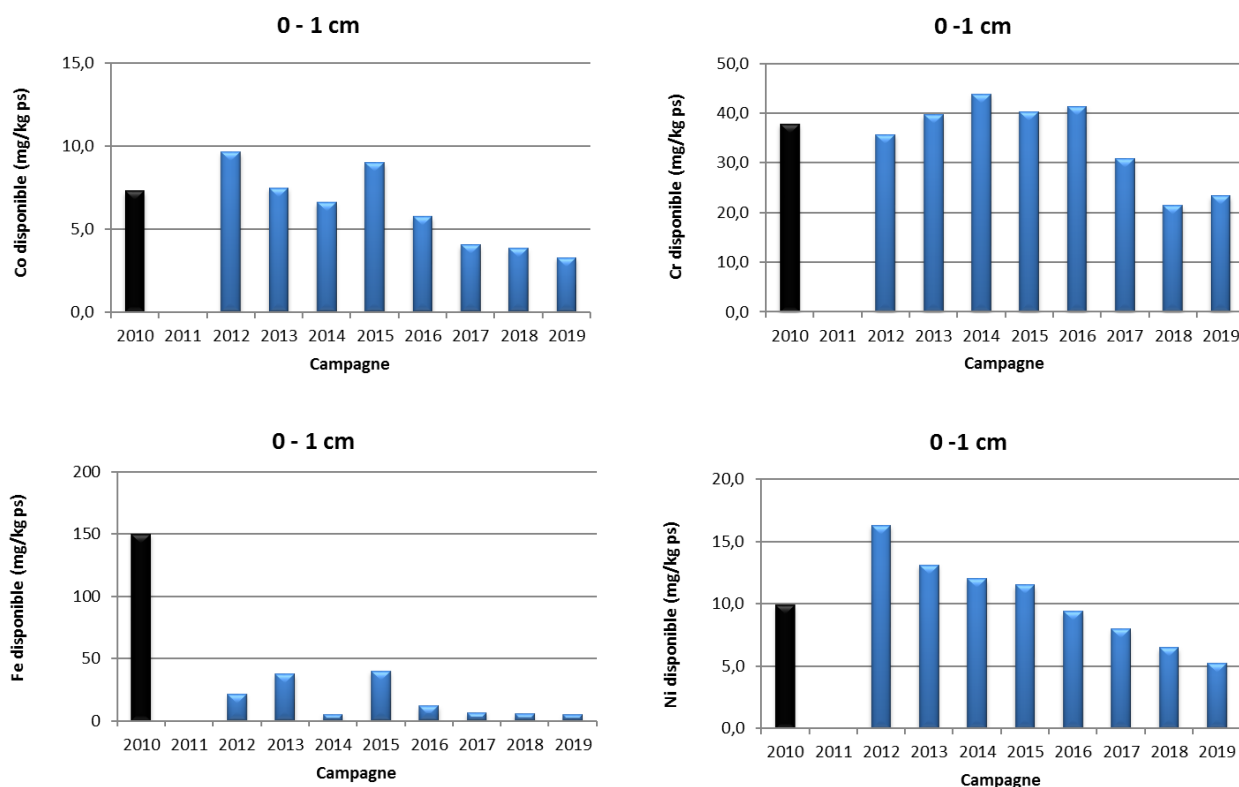


Figure 13 : Evolution des concentrations en Co, Cr, Fe et Ni disponibles mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

En ce qui concerne Mn, il présente des tendances spécifiques. De 2010 à 2019, il est le seul métal du cortège latéritique dont les concentrations moyennes totales mesurées restent relativement invariables (Tableau 12 ; Figure 14). Cependant, comme pour les autres éléments, la concentration disponible mesurée en 2019 a diminué par rapport à 2010 (Tableau 15 ; Figure 15).

**Tableau 15 : 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.**

Carotte 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	193 949 ± 4 716	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 ± 0,01
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
2018	174 168 ± 915	3,25 ± 0,42	29,9 ± 7,1	0,503 ± 0,007	5,50 ± 0,36	252 ± 29	6,41 ± 0,05	2,50 ± 0,01
<b>2019</b>	<b>157 310 ± 16 725</b>	<b>3,33 ± 0,12</b>	<b>28,3 ± 3,6</b>	<b>0,517 ± 0,013</b>	<b>5,01 ± 0,01</b>	<b>208 ± 5</b>	<b>5,39 ± 0,29</b>	<b>2,50 ± 0,01</b>

\*: Pour les concentrations en dessous de la limite de quantification, les moyennes sont calculées en majorant les limite de quantification.

\*\* : 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 moyennes sont calculées sur les trois autres horizons (1-2, 2-3 et 3-4 cm).

## 5. Composition en soufre échangeable et lixiviable

Les valeurs des concentrations totales en soufre (S) dans les fractions fines des quatre premiers horizons centimétriques sont regroupées dans l'Annexe 5.

Contrairement aux métaux latéritiques totaux, les concentrations des deux formes de S (lixiviable et échangeable) demeurent très stables entre les différentes campagnes en dépit de variations importantes non expliquées pour la campagne de 2016 (Figure 15 ; Tableau 16).



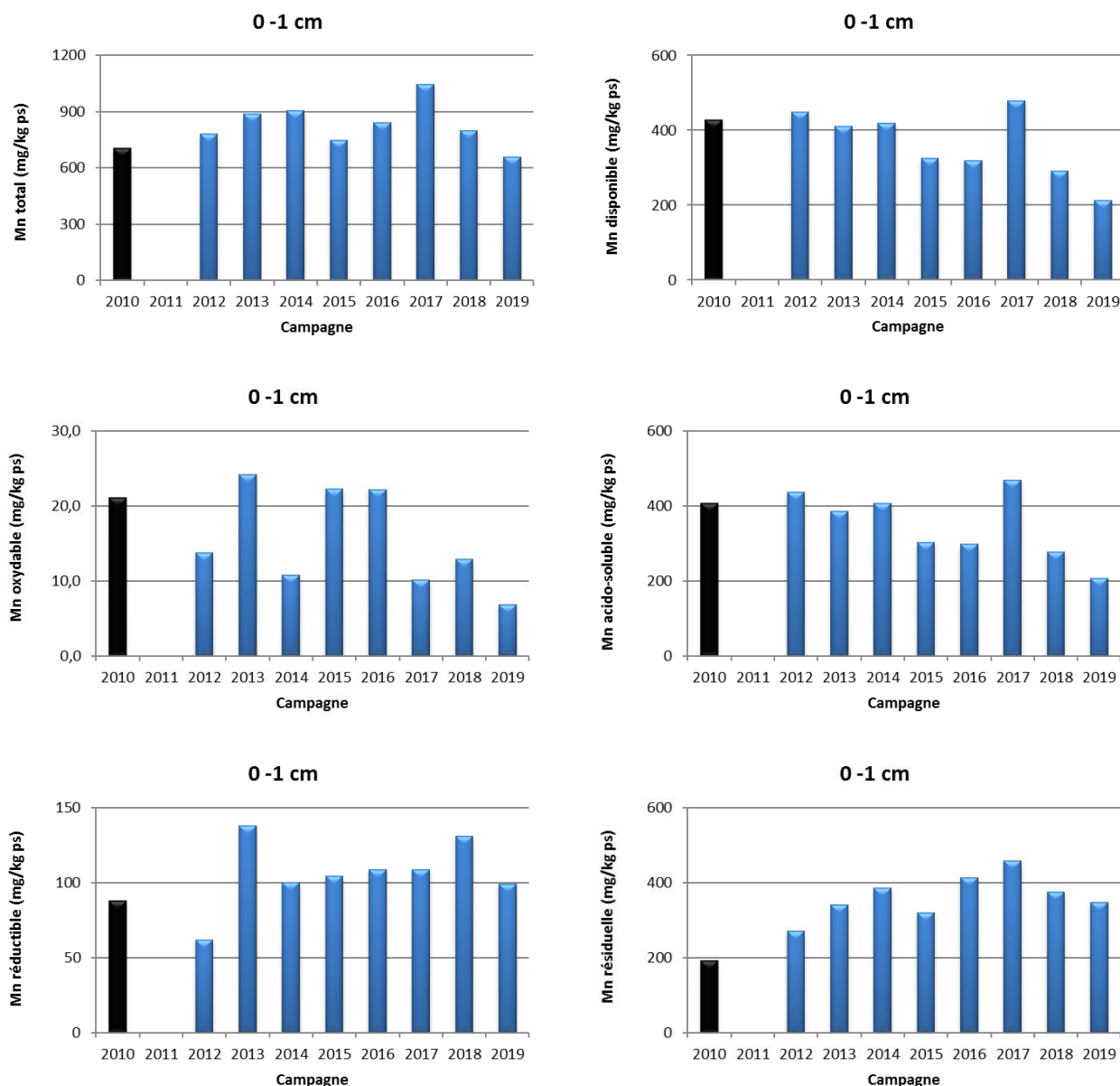


Figure 14 : Evolution des concentrations en Mn total et selon les phases géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle et biodisponible) mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

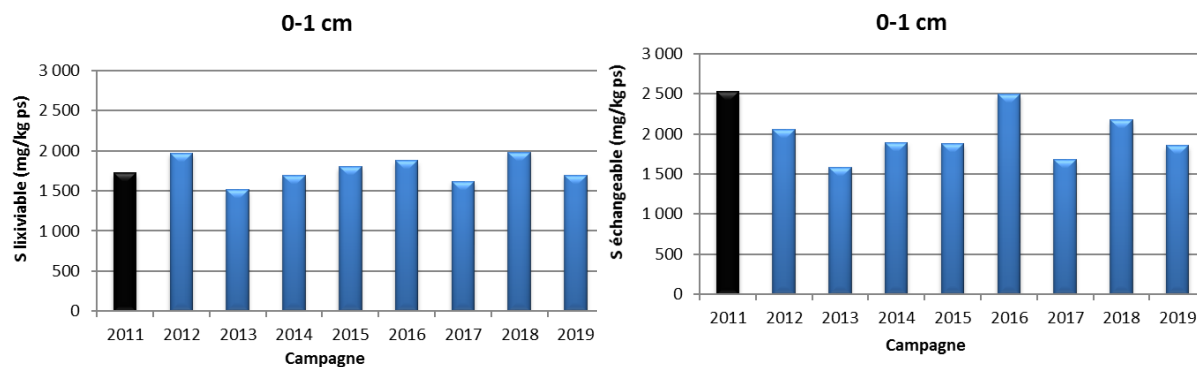


Figure 15: Concentrations en S échangeable et lixiviable mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

Tableau 16 : 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.

Carotte 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
2018	1 801 ± 279	1 561 ± 274
<b>2019</b>	<b>1 722 ± 96</b>	<b>1 557 ± 103</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, les concentrations moyennes sont calculées 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 hydro-climatiques. Les variations des teneurs en MES et en concentrations en métaux dissous (Co, Mn, Ni, ...), dépendent d'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. A contrario, 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 2019.

Globalement, l'évolution temporelle des concentrations en métaux dissous ne dessine pas de tendances particulières entre les différentes campagnes. La majorité des concentrations de  $\text{Cr}^{6+}$ , Mn et Ni mesurées depuis 2007, classe le milieu comme « non perturbé » (Bélieff *et al.*, 2011). Toutefois, des concentrations et, dans une moindre mesure, celles du Cu peuvent ponctuellement et momentanément atteindre des valeurs bien plus fortes (par exemple, campagnes de mai 2010, mars 2011 et mai 2013). Ce type d'évolution n'affecte pas la totalité de la masse d'eau, mais n'est observable que pour la couche de surface ce qui peut indiquer un impact modéré des activités portuaires. Toutefois, aucune corrélation statistique directe n'est constatée.

**Pour la couverture sédimentaire récente :** Le suivi géochimique de la carotte sédimentaire 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 constitués 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 2019, les concentrations totales en Co, Fe et Ni voire Cr (tous les horizons confondus), quel que soit l'horizon, 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.

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 pour les organismes vivants que d'autres métaux. En ce qui concerne les évolutions temporelles 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, ces progressions n'influencent pas les concentrations en métaux disponibles. Par conséquent, la dernière augmentation des concentrations disponibles des métaux latéritiques constatée pour Mn 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 mesurées 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.
- 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 cristallographie 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., 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. 2018. Suivi station St16 : Evolution physico-chimique de la colonne d'eau et géochimiques des sédiments récents. Campagne 2018. Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P/E98084/000, 50 p.
- Kaplan H., Laurent A., Fernandez JM. 2019a. Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. 1<sup>er</sup> semestre 2019a. Contrat AEL/Vale-NC 138-VI-17-P/L15599-0002, 98p
- Kaplan H., Laurent A., Fernandez JM. 2019b. Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. 2<sup>ème</sup> semestre 2019b. Contrat AEL/Vale-NC 138-VI-17-P/L15599-0002, 89p.
- 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, 49p.
- Kumar-Roiné S., Kaplan H., Laurent A., Moreton B., Drouzy M., Fernandez JM. 2018. Evolution géophysique et géochimique des sédiments marins de surface. Suivi triennal 2018. Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P/L06375/000, 47p.
- 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: CUMUL DES PRECIPITATIONS ET DIRECTION/VITESSE DU VENT POUR LES 5 JOURS AVANT ET DURANT LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT DES EAUX DE MER (ND : DONNEES MANQUANTES).....	10
FIGURE 3: MAREGRAMMES ET HEURES D'ECHANTILLONNAGE DES EAUX DE MER LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT.....	11
FIGURE 4: PROFILS DE TEMPERATURE, SALINITE, TURBIDITE ET FLUORESCENCE LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX DE MER. ....	13
FIGURE 5: CONCENTRATIONS EN METAUX DISSOUS (Co ; Cu ; Cr <sup>VI</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 6 : CONCENTRATIONS DE Co, Cr <sup>VI</sup> , Cu ET MN DISSOUS MESUREES LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2019, 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 <sup>VI</sup> =0,05µg/L, Cu=0,025µg/L ET MN=0,028µg/L. ....	19
FIGURE 7 : CONCENTRATIONS DE Ni DISSOUS MESUREES LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2019, 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 8 : CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT LES CAMPAGNES (5 JOURS) ET PENDANT LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT EFFECTUEES ENTRE 2007 ET 2019 (DONNEES METEOROLOGIQUES ENREGISTREES A LA STATION D'OBSERVATION « GORO USINE » ; 98817104). ....	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. ....	22
FIGURE 10 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTALES MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LE PREMIER HORIZON (0-1 CM) DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16. ....	25
FIGURE 11 : EVOLUTION DES RATIOS Ca/Fe MESURES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16. ....	26
FIGURE 12 : EVOLUTION DE LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LES 4 PREMIERS HORIZONS 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 DISPONIBLES MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LE PREMIER HORIZON (0-1 CM) HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16.....	31
FIGURE 14 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN MN TOTAL ET SELON LES PHASES GEOCHIMIQUES (OXYDABLE, ACIDO-SOLUBLE, REDUCTIBLE, RESIDUELLE ET BIODISPONIBLE) MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LE PREMIER HORIZON (0-1 CM) DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16. ....	33
FIGURE 15: CONCENTRATIONS EN S ECHANGEABLE ET LIXIVIALE MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LE PREMIER HORIZON (0-1 CM) DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16. ....	34

## LISTE DES TABLEAUX

TABEAU 1 : LOCALISATION DE LA STATION ST16 (REFERENTIEL WGS-84) ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU POINT DE PRELEVEMENT. ....	7
TABEAU 2 : CONDITIONS METEOROLOGIQUES GENERALES 5 JOURS AVANT ET DURANT LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX. ....	10
TABEAU 3: 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
TABEAU 4: CONCENTRATION DES MES MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX DE MER.....	15
TABEAU 5: 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'EAUX DE MER. ....	16
TABEAU 6 : CONCENTRATIONS EN METAUX DISSOUS (MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES) MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX DE MER.....	17
TABEAU 7: 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 2019. ....	17
TABEAU 8 : 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
TABEAU 9 : COMPILATION DES DONNEES DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE OBTENUE (MOYENNES $\pm$ ECART-TYPES) DANS LA FRACTION FINE DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16.....	23
TABEAU 10 : 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
TABEAU 11 : 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
TABEAU 12 : 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.....	26
TABEAU 13 : 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
TABEAU 14 : 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
TABEAU 15 : 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. ....	32
TABEAU 16 : 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.....	40
ANNEXE 2.....	44
ANNEXE 3.....	45
ANNEXE 4.....	46
ANNEXE 5.....	48

## 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

##### PRELEVEMENT D'ECHANTILLON D'EAU

Pour chacune des campagnes, les trois profondeurs (surface, mi-profondeur et fond) sont prélevées et destinées à différents types 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 ( $\varnothing < 41\mu\text{m}$ ) de MES.

##### GRANULOMETRIE

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est conduite sur la fraction de  $\varnothing < 41\mu\text{m}$ . 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 ( $H_2O_2$ ) 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 ( $1100^\circ C$ ) 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 LIXIVIALE

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  $0,45 \mu m$  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 2019	Minimum	25,5	35,2	0,26	0,01
	Maximum	25,9	35,5	2,31	1,16
	Moyenne	25,6	35,3	0,64	0,52
	Ecart-type	0,2	0,1	0,42	0,23
Mai 2019	Minimum	24,3	35,1	0,22	0,44
	Maximum	24,6	35,3	4,28	1,77
	Moyenne	24,3	35,3	0,51	0,75
	Ecart-type	0,1	0,0	0,67	0,23
Août 2019	Minimum	21,6	35,5	0,58	0,01
	Maximum	21,9	35,6	10,4	0,80
	Moyenne	21,7	35,6	1,79	0,41
	Ecart-type	0,1	0,0	2,06	0,14
Octobre 2019	Minimum	22,4	35,4	0,34	0,00
	Maximum	23,2	35,7	1,21	0,78
	Moyenne	22,6	35,6	0,53	0,34
	Ecart-type	0,2	0,0	0,18	0,20

## ANNEXE 3

### PARAMETRES CHIMIQUES

Concentrations en métaux dissous (Co, Cr<sup>6+</sup>, Cr, Cu, 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>VI</sup>	Cr	Cu	Mn	Ni	Zn
Mars 2019	S	0,045	0,450	0,530	0,025	0,185	0,238	<1,00
	M	<0,027	0,227	0,286	<0,025	0,103	0,144	<1,00
	F	<0,027	0,174	0,240	<0,025	0,159	0,172	<1,00
Mai 2019	S	0,030	0,237	0,344	0,027	0,304	0,238	<1,00
	M	<0,027	0,193	0,240	0,032	0,217	0,211	<1,00
	F	<0,027	0,155	0,194	<0,025	0,218	0,181	<1,00
Août 2019	S	<0,027	0,172	0,192	<0,025	0,120	0,227	<1,00
	M	<0,027	0,159	0,139	<0,025	0,146	0,263	<1,00
	F	<0,027	0,183	0,169	<0,025	0,165	0,284	<1,00
Octobre 2019	S	<0,027	0,237	0,290	<0,025	0,212	0,390	<1,00
	M	<0,027	0,177	0,211	<0,025	0,151	0,242	<1,00
	F	<0,027	0,181	0,225	<0,025	0,119	0,217	<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.

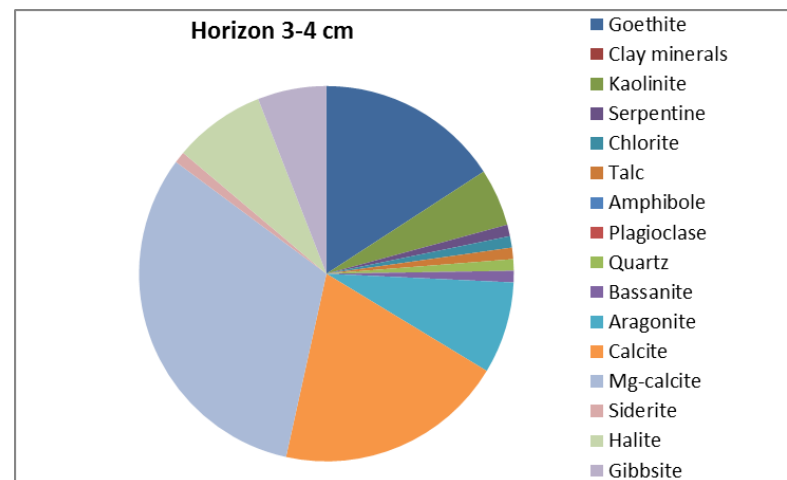
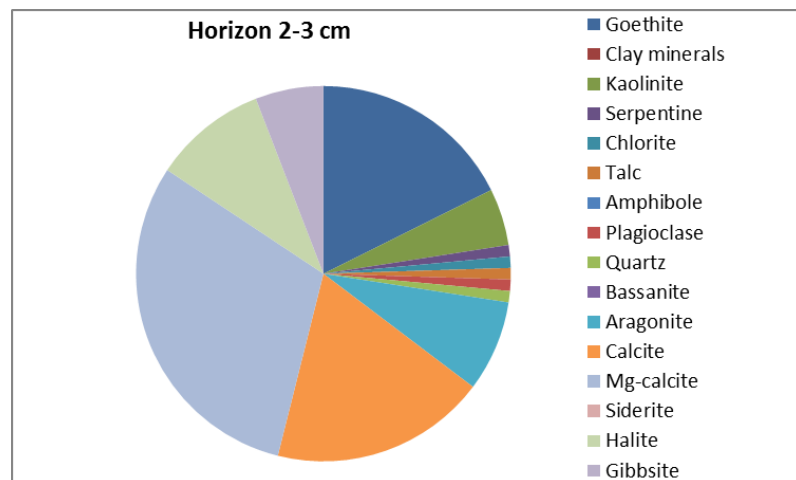
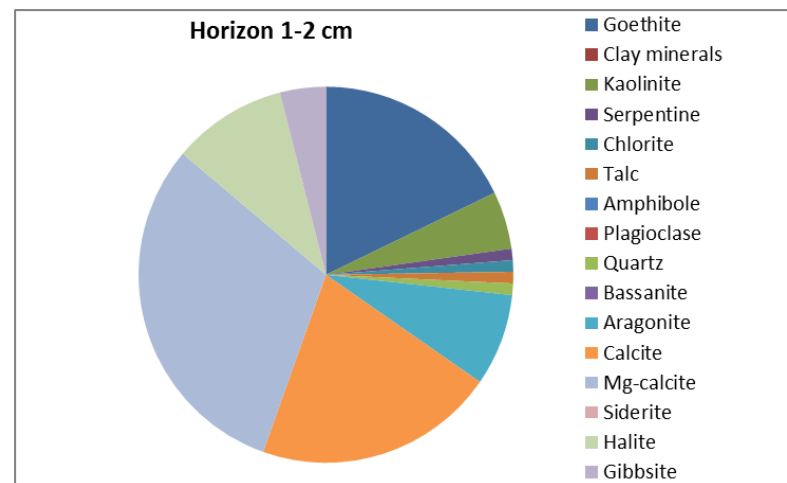
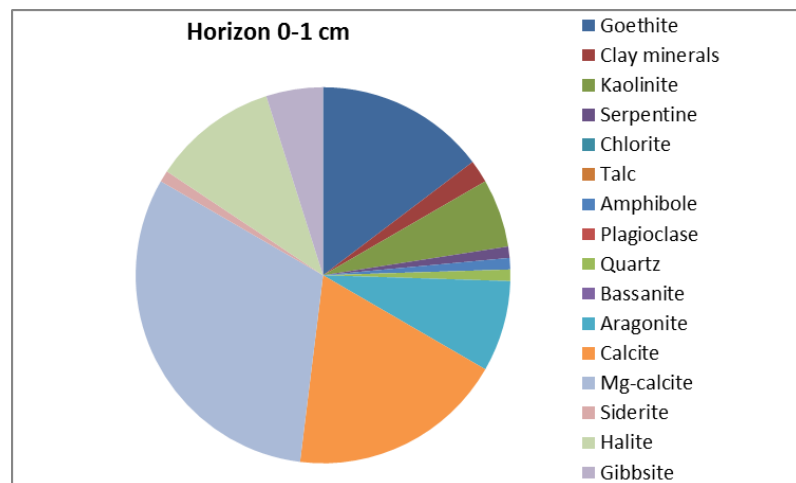
Station	Horizon (cm)	Teneur en CaCO <sub>3</sub> (%)	Fraction pélitique (%)
St16	0-1	44,9	95
	1-2	37,4	96
	2-3	40,2	94
	3-4	45,8	93

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*	12,7	64,3	19,6	3,34	0,044
	1-2*	16,2	69,5	12,4	1,73	0,077
	2-3*	13,1	68,6	16,6	1,63	0,000
	3-4*	13,0	67,2	17,3	2,46	0,000

\* : 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	179 832	91,8	3 035	10,8	90 835	659	1 325	205
	1-2	149 662	97,9	3 282	11,0	86 328	688	1 432	206
	2-3	160 864	95,7	3 057	10,8	89 733	647	1 405	205
	3-4	183 481	95,6	3 158	10,9	84 163	657	1 384	205

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

Station	Horizon (cm)	Soufre Lixivable (mg/kg)	Soufre Echangeable (mg/kg)
St16	0-1	1 695	1 856
	1-2	1 562	1 717
	2-3	1 492	1 685
	3-4	1 480	1 631



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	5 690	0,692	20,1	<0,250	<2,50	6,81	0,511	<1,25
	1-2	7 028	0,998	24,9	<0,250	<2,50	7,30	0,594	<1,25
	2-3	6 456	0,429	26,6	<0,250	<2,50	4,61	0,500	<1,25
	3-4	6 648	1,05	28,7	<0,250	<2,50	5,02	0,576	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase acido-soluble : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	159 864	2,60	3,25	0,287	2,53	206	4,72	<1,25
	1-2	127 738	2,36	3,20	0,257	<2,50	199	4,58	<1,25
	2-3	149 041	2,76	3,41	0,267	<2,50	207	5,31	<1,25
	3-4	166 775	2,43	3,10	0,260	<2,50	198	4,76	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase réductible : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	13 313	11,4	8,34	0,281	290	99,2	11,4	2,28
	1-2	14 072	12,7	9,73	0,441	330	108	13,5	3,56
	2-3	4 818	10,3	7,05	0,317	232	71,5	10,6	2,94
	3-4	9 508	11,6	8,86	0,393	309	92,4	12,6	2,92

Station	Horizon (cm)	Phase résiduelle : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	965	77,2	3004	<10,0	90 540	347	1 308	<200
	1-2	825	81,8	3244	<10,0	85 993	373	1 414	<200
	2-3	549	82,2	3020	<10,0	89 496	364	1 389	<200
	3-4	550	80,5	3117	<10,0	83 849	362	1 366	<200