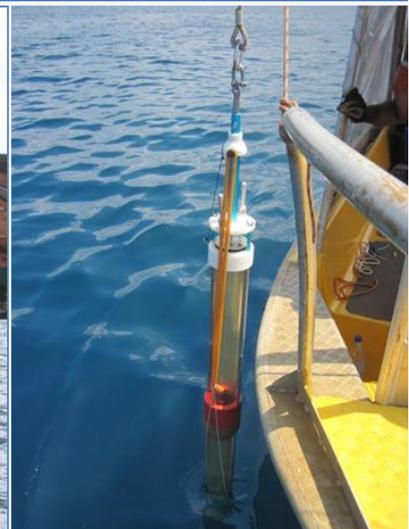




SUIVI STATION ST16 : EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA COLONNE D'EAU ET GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS RECENTS

CAMPAGNES 2020



« Chimie de l'environnement et
Modélisation hydrodynamique »

Rapport annuel
Campagnes de
2020

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 n° L26981/0001 et L26862/0001

Suivi station St16 : Evolution physico-chimique de la colonne eau et géochimique des sédiments récents Campagnes 2020

Drouzy M., Kumar-Roiné S., Moreton B., Fernandez JM.

	Ref AEL	Ref Client	
Identification	L26981/0001 et L26862/0001	138-VI-17-P	
Titre complet	Suivi station St16 : Évolution physico-chimique de la colonne d'eau et géochimique des sédiments récents. Campagnes 2020.		
Auteurs	Drouzy M, Kumar-Roiné S., Moreton B., 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 eaux et des sédiments. Cette étude fait partie du suivi mis en place après la réalisation de « l'État 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, Cr⁶⁺, 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 2020 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 ($\phi < 41\mu\text{m}$). 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 réductibles, résiduelles et totales de Co, Cr, Fe et Ni mesurées en 2020 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	Drouzy M. et Kumar-Roiné S.	MD/SKR	02/02/2021
Vérificateur 1	Fernandez JM.	JMFA	10/02/2021
Vérificateur 2	Pousse C.	CP	15/02/2021
Approbateur	Fernandez JM.	JMFA	16/02/2021
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE	
V1.0	Rapport final	16/02/2021	
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. 2021. Suivi station St16 : Evolution physico-chimique de la colonne d'eau et géochimiques des sédiments récents. Campagne 2020. Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P-V1.1/ L26981/0001 et L26862/0001, 48p.

TABLE DES MATIERES

I.	INTRODUCTION	6
A.	CONTEXTE	6
B.	OBJECTIFS.....	6
II.	METHODOLOGIE	7
A.	SITE D'ETUDE.....	7
B.	ÉCHANTILLONNAGE	8
C.	PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES	8
D.	CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET HYDRODYNAMIQUES DES PRELEVEMENTS	9
III.	RESULTATS.....	10
A.	COLONNE D'EAU	10
B.	COUVERTURE SEDIMENTAIRE RECENTE.....	20
IV.	CONCLUSION	34

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, conduites depuis 2010 (Kaplan *et al.*, 2019).

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

Ce rapport présente une synthèse pour 2020 concernant les résultats obtenus à station la St16 durant :

- Les 4 campagnes de suivi trimestriel de la colonne d'eau ;
- 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 (Drouzy *et al.*, 2020) et parmi ces 14 stations, deux faisaient l'objet d'un suivi trimestriel, à savoir la station St15 (Prony Creek Baie Nord) et St16 (zone portuaire de la Baie du Prony). Depuis 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 ;
- 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 étapes de prélèvement, traitement et analyse est décrite en 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. ÉCHANTILLONNAGE

1. Colonne d'eau

Les échantillonnages de la colonne d'eau se sont déroulés en quatre fois ; deux campagnes semestrielles (25 février et le 11 août 2020) et deux campagnes trimestrielles (23 avril et 10 novembre 2020) à bord du MIA (Casy Express). La campagne de février 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 ; proximité du fond (environ 3 m).

2. Couverture sédimentaire récente

Les opérations de terrain ont été réalisées le 21 Janvier 2020 à bord du Mia et ont consisté à l'extraction d'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 est 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 sont 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 doit être 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 sont 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 :

- Des 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 ;
- Prélèvements d'eau pour l'analyse des métaux dissous : cobalt (Co), chrome hexavalent (Cr_6^+) 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 $\varnothing < 41 \mu\text{m}$). 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 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 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 totales des métaux.

D. CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET HYDRODYNAMIQUES DES PRELEVEMENTS

Les conditions météorologiques ont potentiellement une influence sur la valeur des paramètres physico-chimiques des eaux. Afin de restituer chaque prélèvement dans ce contexte, les conditions atmosphériques pendant les campagnes et les 5 jours précédant celle-ci sont indiquées en Figure 2. Il apparaît que seule la seconde campagne trimestrielle a été menée après un intense épisode pluvieux. L'interprétation des résultats d'Avril doit donc se faire au regard de ces potentiels apports terrigènes.

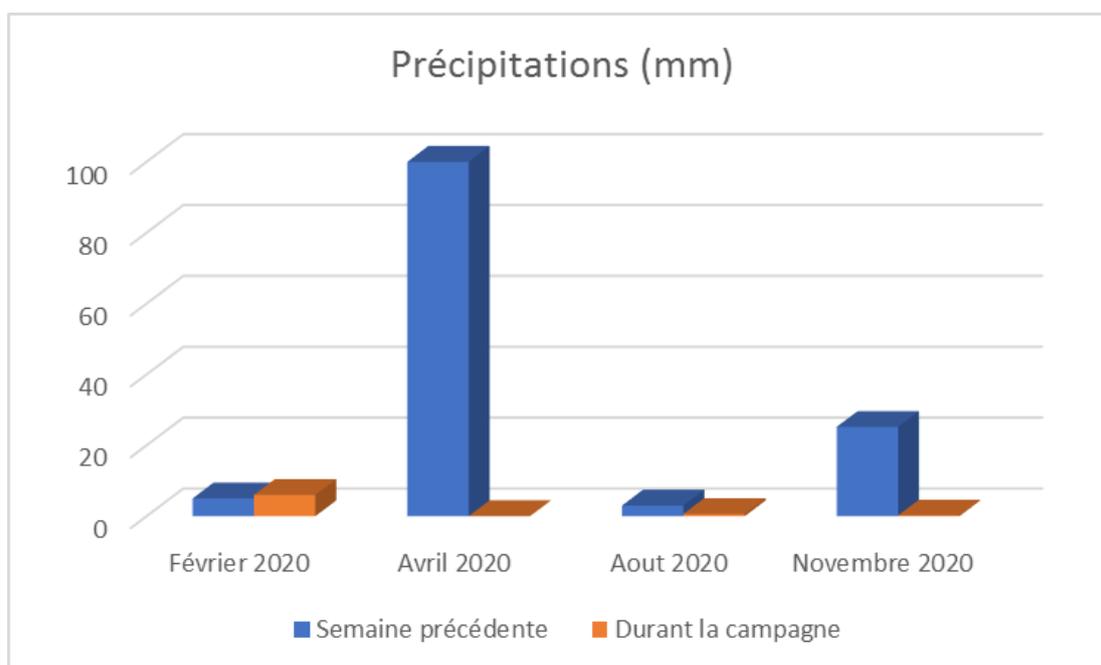


Figure 2: Cumul des précipitations 5 jours avant et durant les 4 campagnes de prélèvement d'eaux de mer (météo France, station ancienne pépinière de Goro).

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 milieu 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 milieu 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).

Les profils de température, fluorescence, salinité et turbidité et les valeurs statistiques mesurées lors de ces campagnes sont reportés, respectivement, dans la Figure 3 et l'Annexe 2.

TEMPERATURE

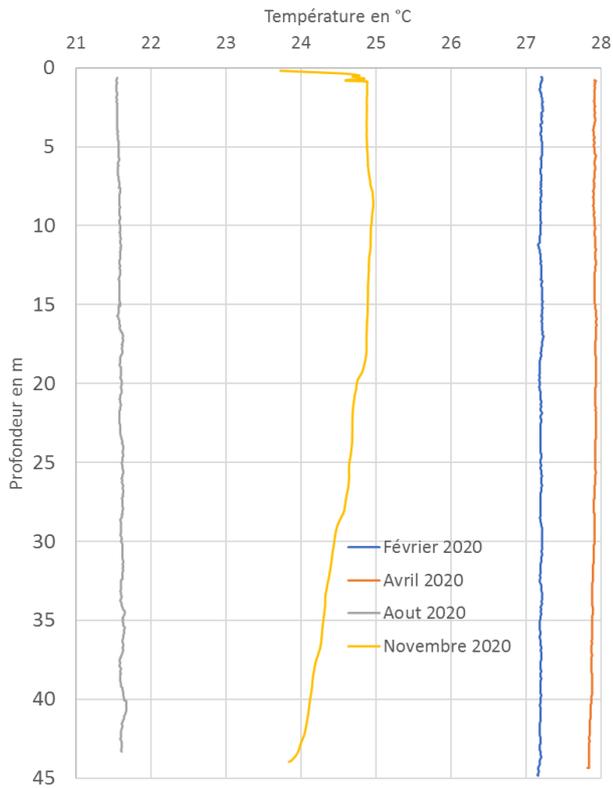
Les différences saisonnières de températures sont très marquées entre les campagnes trimestrielles. Les moyennes varient entre 27,9 °C pour la campagne en fin de saison chaude (Avril 2020) et 21,6 °C pour la campagne en saison fraîche (Aout 2020). Les températures sont remarquablement constantes sur la profondeur de la colonne d'eau, indiquant une grande homogénéité des eaux malgré la profondeur. Le seul gradient vertical est observé lors de la campagne de Novembre 2020, en fin de saison fraîche, indiquant un réchauffement progressif des eaux par la surface. Il est intéressant de noter que malgré les fortes précipitations de la campagne d'Avril, aucune thermocline ne marque, en St16, l'arrivée d'eaux douces par les différents creeks de la baie du Prony ou par ruissèlement.

SALINITE

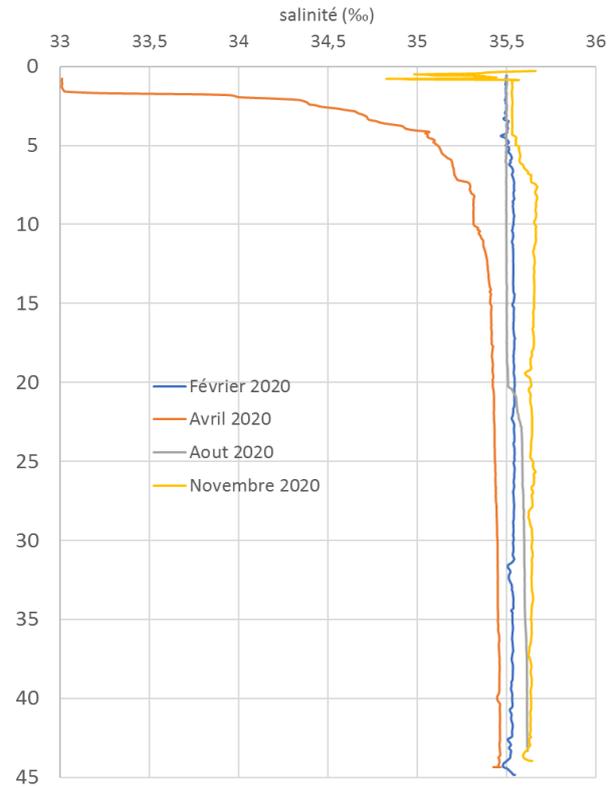
Cet apport d'eau douce est en revanche clairement démontré par le profil de salinité d'Avril 2020. La salinité durant cette campagne passe de 33‰ en surface de St16 à 35,4 ‰ dès 10 mètres de profondeur. Le profil de salinité de novembre montre une très légère dessalure sur les 7 premiers mètres, à relier sans doute aux précipitations modérées ayant été enregistrées antérieurement à la campagne (Figure 2). Les 2 autres profils de salinité des campagnes de février et d'août 2020 montrent des profils de salinité très stables sur la profondeur.

Ces mesures montrent qu'en présence de précipitations atmosphériques modérées, des dessalures sont quasiment toujours visibles à la station St16. Ces fluctuations sont dues à l'apport d'eaux douces provenant des creeks proches (ex. : Rade Nord).

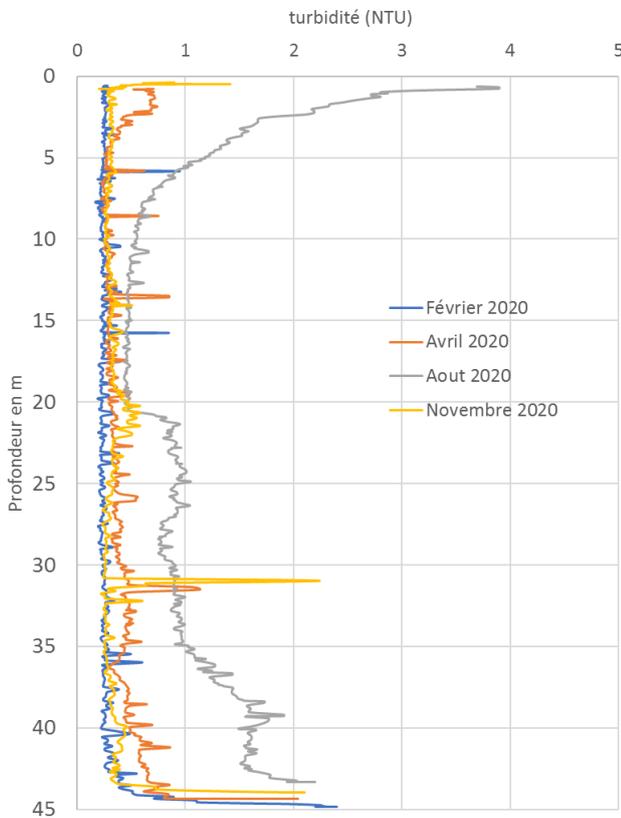
Pofils de température - ST16



Pofils de salinité - ST16



Pofils de turbidité - ST16



Pofils de fluorescence - ST16

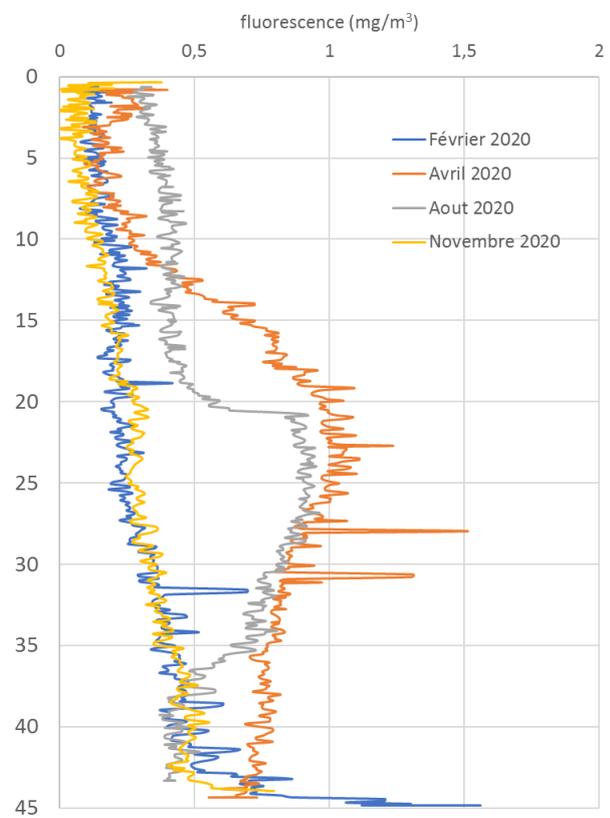


Figure 3: Profils de température, salinité, turbidité et fluorescence lors des 4 campagnes de prélèvement d'eaux de mer.

TURBIDITE

De manière surprenante, les profils de turbidités respectifs aux quatre campagnes trimestrielles ne se font pas en miroir des apports d'eau douce déclenchés par les précipitations atmosphériques. Ainsi, seule une légère augmentation de la turbidité de surface (sur les deux premiers mètres) accompagne les apports en eau douce de la campagne d'Avril 2020, et à l'inverse, une forte augmentation de la turbidité de surface est observée en Août 2020 qui ne correspond à aucune dessalure de surface. Force est de constater et de conclure que la turbidité observée ne résulte pas toujours de particules terrigènes apportées par les eaux fluviales. Ce gradient de turbidité pourrait alors être dû à des matières d'origine biologique (efflorescence, bloom zooplanctonique...) en suspension dans la couche de surface. Cette hypothèse d'une intense activité biologique durant l'hiver austral est corroborée par l'augmentation en profondeur de la turbidité. Cette couche néphéloïde mise en évidence serait directement reliée à l'activité trophique de surface, et la marque de ses déchets organiques.

Aucune augmentation de la turbidité n'est observée en surface durant la campagne d'Avril 2020, en dépit des apports en particules terrigènes que l'on aurait pu atteindre au regard des fortes précipitations antérieures. L'absence de gradient de turbidité à la suite d'un épisode pluvieux pourrait quant à lui être dû à l'hydrodynamique de la baie de Prony et au transport de matière dans des zones éloignées du Port. De plus, concernant la matière particulaire, des études antérieures ont démontré que les particules terrigènes, latéritiques, persistaient quant à elle très peu de temps dans la colonne d'eau, subissant par gravité l'effet de leur propre masse et sédimentant rapidement sur le fond.

FLUORESCENCE

Les valeurs de fluorescence relevées en Août 2020 en profondeur semblent correspondre avec l'activité photosynthétique évoquée plus haut. En revanche, l'augmentation de la fluorescence marquée en Avril 2016, à la suite des fortes précipitations responsables d'une forte dessalure, est plus difficile à interpréter. Une hypothèse pouvant être formulée est la migration de l'activité photosynthétique vers les couches plus profondes et salées, en réaction à la formation d'une couche dessalée d'environ 10 m de profondeur, non optimale pour le développement de la faune et flore marine.

Par sa profondeur et sa position, la station St16 subit donc des influences alternées terrigènes (apports d'eaux douces des creeks de la baie) et océaniques (nutriments océaniques provoquant le développement de l'activité biologique). Ces influences sont reliées, dans une certaine mesure, aux cycles saisonniers (saison humide et saison fraîche).

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 2020 sont regroupés dans le Tableau 2.

Les concentrations en Mg^{2+} et SO_4^{2-} sont des éléments généralement très stables dans l'eau de mer. De fait, les concentrations en magnésium présentent un écart type très faible (Tableau 2), bien qu'on puisse observer des concentrations élevées en février par rapport au reste de l'année.

Les concentrations obtenues en sulfates, en revanche, se sont avérées notablement plus faibles que les années précédentes lors des 2 premières campagnes trimestrielles. Après investigation sur la méthodologie appliquée, une erreur a été décelée dans le dosage des réactifs d'analyse (Kit Hatch). Un facteur de correction a pu être calculé et appliqué a posteriori sur les valeurs biaisées, et les concentrations recalculées (Tableau 2) sont bien caractéristiques de l'eau de mer (entre 2500 et 2700 mg/L).

Les valeurs de pH mesurées en novembre ($8,22 \pm 0,03$) et août ($8,21 \pm 0,01$) sont légèrement plus fortes qu'en saison humide : février ($8,17 \pm 0,01$) et avril ($8,11 \pm 0,01$). Le pH est déterminé par l'équilibre entre les carbonates, les bicarbonates et les silicates d'alumine, mais la quantité de précipitations atmosphériques joue également un rôle et peut participer à abaisser le pH marin localement (pluies plus acides que l'eau de mer, environ pH 5).

Tableau 2: Concentration en ions (Mg^{2+}) et sulfates -corrigés- (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
Février 2020	S	1488	2550	8,16
	M	1480	2650	8,17
	F	1484	2400	8,18
Avril 2020	S	1315	2600	8,11
	M	1399	2550	8,11
	F	1417	2600	8,10
Août 2020	S	1348	2750	8,22
	M	1371	2500	8,22
	F	1443	2350	8,21
Novembre 2020	S	1355	2650	8,20
	M	1309	2600	8,18
	F	1359	2500	8,24
Moyenne		1397	2558	8,18
Ecart-type		65	110	0,05

3. Matières en suspension

Les résultats des concentrations en MES en station St16 pour les campagnes 2020 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 2020, les résultats de concentrations en MES ne permettent pas de mettre en évidence un quelconque gradient sur la profondeur. En effet la répartition verticale varie d'une campagne à l'autre. Les concentrations sont toutefois plutôt homogènes avec une moyenne de 0,372 mg/L et un écart type de 0,177 mg/L. La valeur maximale n'a pas été atteinte à la suite de l'important épisode de précipitation d'avril mais en Août, à mi-profondeur (0,878 mg/L), alors qu'aucun épisode pluvieux notable n'a été enregistré, ni avant ni pendant la campagne.

Bien que les conditions météorologiques influencent la charge en MES, cette observation tend à démontrer que les particules terrigènes, drainées et transportées jusqu'au lagon par les rivières lors d'épisodes pluvieux, ne

constituent pas l'intégralité des matières en suspension filtrées. La part biologique et/ou d'origine océanique pourrait être plus que significative.

Tableau 3: Concentrations en 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.

Campagne	Niveau	MES (mg/L)
Février 2020	S	0,212
	M	0,352
	F	0,382
Avril 2020	S	0,321
	M	0,261
	F	0,259
Août 2020	S	0,302
	M	0,878
	F	0,506
Novembre 2020	S	0,340
	M	0,390
	F	0,264
Moyenne		0,372
Ecart-type		0,177

4. Concentrations en carbonates

Les résultats d'analyse des CO_3^{2-} mesurés à la station St16 lors des campagnes 2020 sont reportés dans le Tableau 4.

Tableau 4: Concentrations des ions carbonates (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.

Campagne	Niveau	Carbonates (mq/L)
Février 2020	S	1,28
	M	1,34
	F	1,34
Avril 2020	S	1,14
	M	0,57
	F	1,14
Août 2020	S	1,20
	M	1,17
	F	1,23
Novembre 2020	S	1,20
	M	1,20
	F	1,31
Moyenne		1,18
Ecart-type		0,20

Les concentrations de CO_3^{2-} mesurées entre les campagnes sont toutes du même ordre de grandeur, relativement homogènes sur la verticale. Seules les valeurs d'Avril 2020 montrent un fort écart entre les valeurs

de fond et de surface, identiques, et la valeur obtenue à mi-profondeur, réduite de moitié. Ces concentrations s'inscrivent en miroir de la fluorescence et donc de l'activité biologique ayant eu lieu durant cette période (consommation des carbonates dissous pour formation de tests calcaires et coquilles de crustacées).

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 2020.

6. Métaux dissous

Les résultats d'analyse des métaux dissous de la station St16 des campagnes de 2020 sont regroupés dans les Figure 4 et dans l'Annexe 3. Les valeurs sont fournies dans le Tableau 5.

Note : Pour les éléments tels que Co et Cu, 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. Aucune valeur de Zn n'a été quantifiée.

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'eaux de mer.

Campagne	Niveau	Métaux dissous (µg/L)						
		Co	Cr ^{VI}	Cr-total	Cu	Mn	Ni	Zn
Février 2020	S	0,064	0,167	0,232	0,048	0,266	0,298	<1,07
	M	<0,027	0,122	0,175	<0,025	0,164	0,158	<1,07
	F	0,033	0,126	0,205	<0,025	0,201	0,165	<1,07
Avril 2020	S	0,088	0,531	0,571	<0,025	0,345	0,480	<1,07
	M	0,036	0,173	ND	<0,025	0,129	0,213	<1,07
	F	<0,027	0,190	0,239	<0,025	0,122	0,136	<1,07
Août 2020	S	0,033	0,213	0,269	0,038	0,363	0,438	<1,07
	M	<0,027	0,073	0,258	<0,025	0,150	0,300	<1,07
	F	<0,027	0,141	0,181	<0,025	0,215	0,327	<1,07
Novembre 2020	S	0,046	0,189	0,241	0,039	0,292	0,313	<1,07
	M	0,033	0,183	0,245	0,035	0,260	0,219	<1,07
	F	<0,027	0,157	0,313	<0,025	0,106	0,138	<1,07

Les concentrations en métaux peuvent être révélateurs des apports terrigènes et/ou des apports d'eaux douces essentiellement en surface modifiant et rendant les métaux sous forme dissoute.

Le Co, souvent situé sous la limite de quantification (0,027 µg/L), est détecté à chacune des campagnes 2020, en surface. Les couches plus profondes sont alternativement en dessous ou au-dessous de cette limite. On constate donc un gradient de concentrations diminuant avec la profondeur.

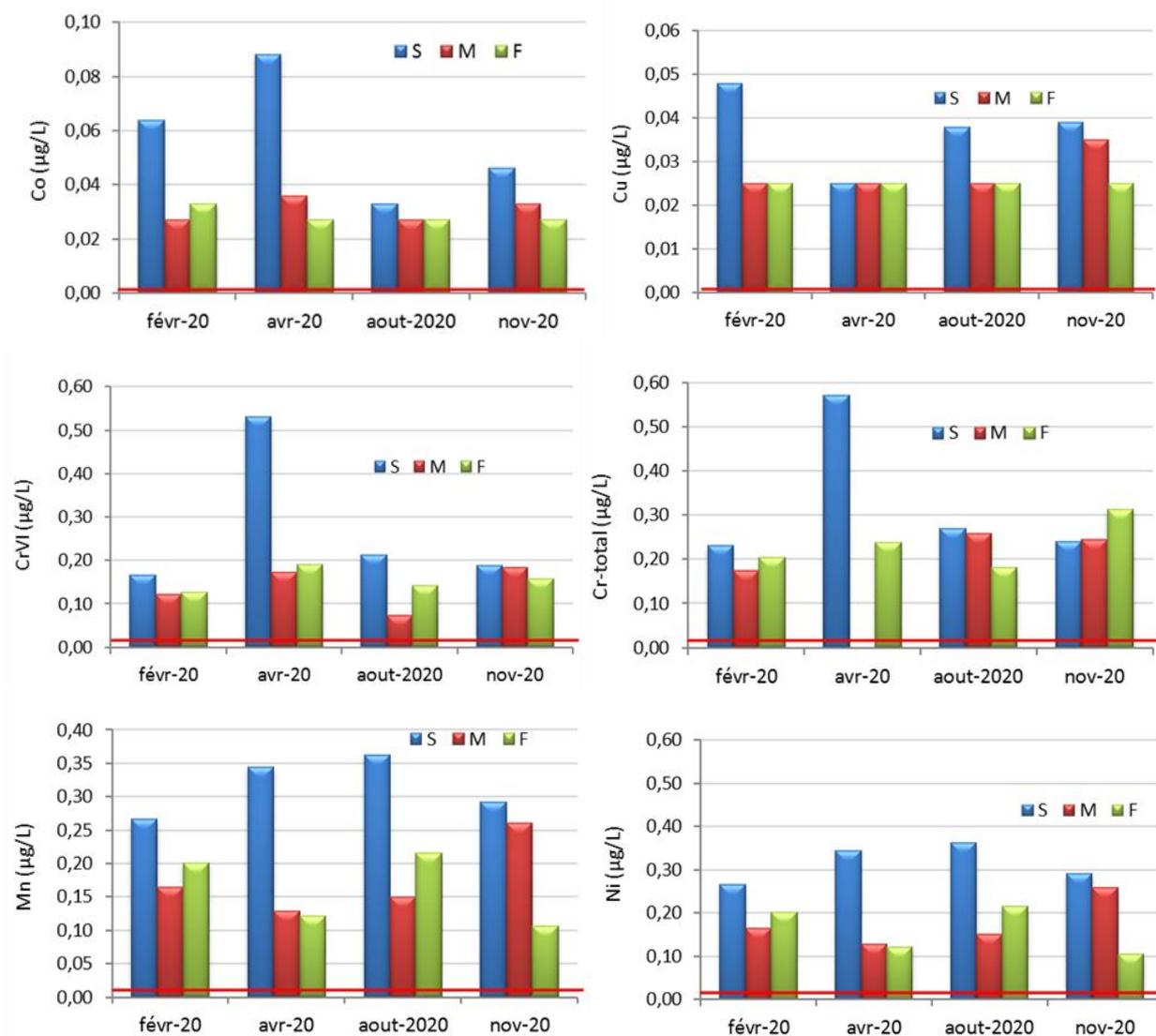


Figure 4 : Concentrations en métaux dissous (Co ; Cu ; Cr⁶⁺ ; Cr-total ; Mn et Ni) mesurées aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des 4 campagnes (Les lignes rouges correspondent aux limites de quantification respectives de ces métaux : 0,027 ; 0,050 ; 0,050 ; 0,028 et 0,022 µg/L).

Seules 4 concentrations en Cu sont quantifiables en 2020, avec une campagne d'avril présentant uniquement des valeurs inférieures à la limites de quantification (0,025 µg/L). On constate une fois de plus une tendance à la diminution des concentrations avec la profondeur, et la valeur maximale est atteinte en surface lors de la campagne de février 2020 (0,048 µg/L).

Pour chacune des quatre campagnes, un gradient vertical décroissant des concentrations est mesuré pour le Cr^{VI} ainsi que pour le Cr_{total} hormis durant la campagne de Novembre (Figure 4). Les concentrations maximales observées simultanément pour les deux formes du chrome sont trouvées en surface lors de la campagne d'avril (0,531 et 0,571 µg/L respectivement). Il est plausible que ces valeurs de surface soient en lien avec les fortes précipitations ayant eu lieu antérieurement à cette campagne, le Cr(VI) étant libéré des sols par lixiviation.

De fait, de fortes concentrations en Mn et en Ni sont obtenues lors de la même campagne d'avril, également dans la couche de surface (0,345 et 0,480 µg/L respectivement). Il ne s'agit toutefois pas de la concentration maximale pour le Mn, qui est obtenue en surface lors de la campagne d'août (0,363 µg/L), en absence de pluie.

Globalement, on observe un grand écart de concentration diminuant avec la profondeur pour ces deux éléments également, même si la valeur obtenue au fond peut être ponctuellement plus forte qu'à mi-profondeur (Figure 4 ; potentielle remise en suspension des sédiments).

Les concentrations en Co, Cr⁶⁺, Cu, Mn et Ni mesurées à la station St16 depuis 2007 sont regroupées en Figure 5 et Figure 6. Sur chaque série de données, selon la profondeur (surface, mi-profondeur et fond), a été appliquée une courbe de tendance (régression linéaire simple) afin d'examiner l'évolution temporelle des concentrations des métaux dissous au fil des années. Les statistiques sont regroupées dans le Tableau 6.

Tableau 6: Moyenne et écart-type ($m \pm e$) obtenus pour chaque niveau (S : surface; M: mi-profondeur; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2020.

Niveau	Statistiques	Co	Cr ⁶⁺	Crtot	Cu	Mn	Ni
S	$m \pm e$ (µg/L)	0,050 ± 0,028	0,275 ± 0,172	0,328 ± 0,163	0,057 ± 0,078	0,287 ± 0,279	0,363 ± 0,220
M	$m \pm e$ (µg/L)	0,035 ± 0,013	0,138 ± 0,051	0,226 ± 0,045	0,046 ± 0,072	0,170 ± 0,108	0,242 ± 0,117
F	$m \pm e$ (µg/L)	0,034 ± 0,011	0,154 ± 0,027	0,235 ± 0,057	0,048 ± 0,047	0,166 ± 0,086	0,233 ± 0,100

Les ordres de grandeur des concentrations obtenues lors de quatre campagnes trimestrielles de l'année 2020 sont similaires à celles des campagnes précédentes, et par conséquent, restent comprises dans le bruit de fond géochimique de ces métaux.

Les droites de régression montrent de légères tendances à la diminution des concentrations, notamment en surface, sur l'ensemble des campagnes réalisées depuis 2007. Toutefois, les coefficients de pentes obtenus pour les différentes droites sont trop faibles pour dégager des tendances statistiques (Figure 5, Figure 6 et Tableau 6). Elles sont surtout la conséquence de la raréfaction des valeurs ponctuelles fortes en métaux depuis 2014.

Comme observé en 2019 et les années précédentes, les statistiques par élément montrent que les concentrations moyennes ainsi que les écarts-types sont maximums en surface. De fait, les concentrations à mi-profondeur et au fond sont comparables tandis qu'en surface, les valeurs sont presque une fois et demi plus élevées (Tableau 6). Ces observations soulignent que les concentrations de ces métaux demeurent au fil des années plus élevées et plus variables dans les eaux de surface. À quelques exceptions près, les concentrations maximales ont toujours été relevées dans les eaux de surface comme le montrent les Figure 5 et Figure 6. On notera quelques exceptions de valeurs hautes mesurées à mi-profondeur lors des campagnes de mai 2012 et 2013 pour le Cr⁶⁺, en mai 2013 pour Ni, Co et Mn.

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 a été reporté depuis 2007 (Figure 7).

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.

La mise en parallèle des Figure 5 et Figure 6, la Figure 7 permet de constater que le cumul des précipitations n'influence pas systématiquement les concentrations en métaux.

En effet, les fortes pluviométries de novembre 2012, avril 2017, mars 2018 et mars 2019 (> 100 mm) n'ont pas eu de conséquences particulières sur les concentrations mesurées en métaux dissous. L'une des explications

plausibles est que l'eau douce ayant provoqué la lixiviation des sols, chargée en éléments dissous, surnage une fois parvenue dans la baie, par sa densité. Cette couche de surface est donc plus soumise à l'effet mécanique de dispersion due au vent, et peut être transportée rapidement vers d'autres zones.

Par ailleurs, en mars 2011 et mai 2013, les concentrations maximales ont été relevées avec une pluviométrie plus faible (<30 mm) (Figure 6, Figure 5 et Figure 7). Cette hausse semble liée à un ensemble de mécanismes difficilement explicables en l'état actuel (direction et force de vents, marées, intensité du débit d'eau douce dans la Baie, contribution des activités portuaires et de l'usine,...).

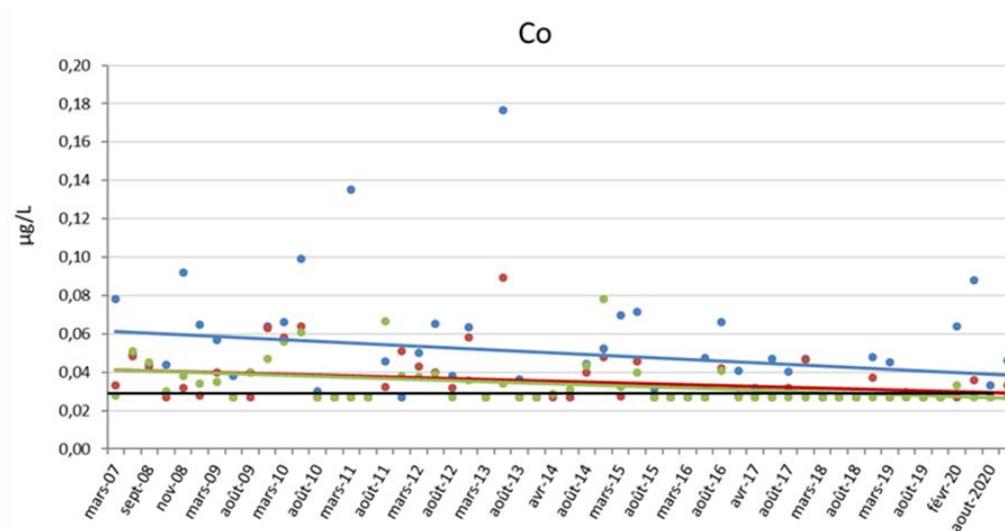


Figure 5 : Concentrations de Ni dissous mesurées lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2020, accompagnées de leurs courbes de tendances respectives (surface en bleu ; mi-profondeur en rouge ; fond en vert). Limite de quantification en noir : Ni=0,022µg/L.

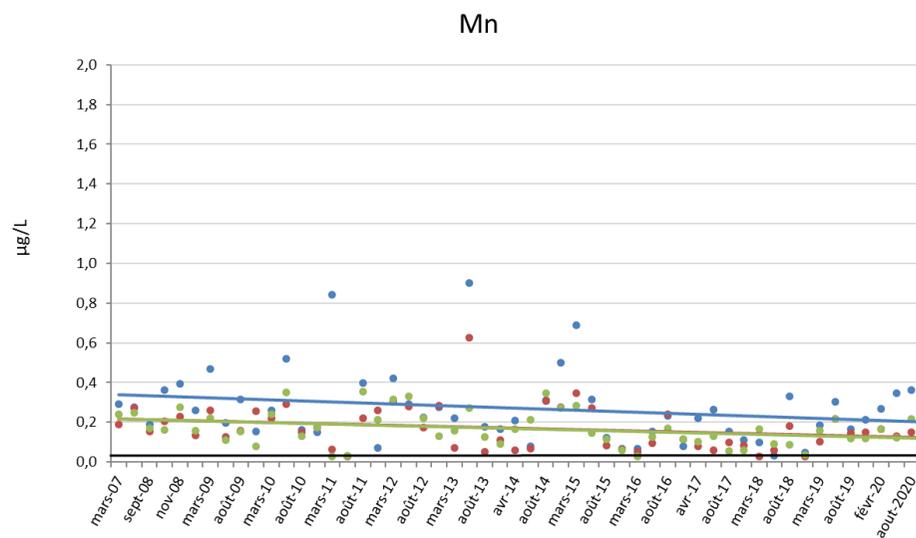
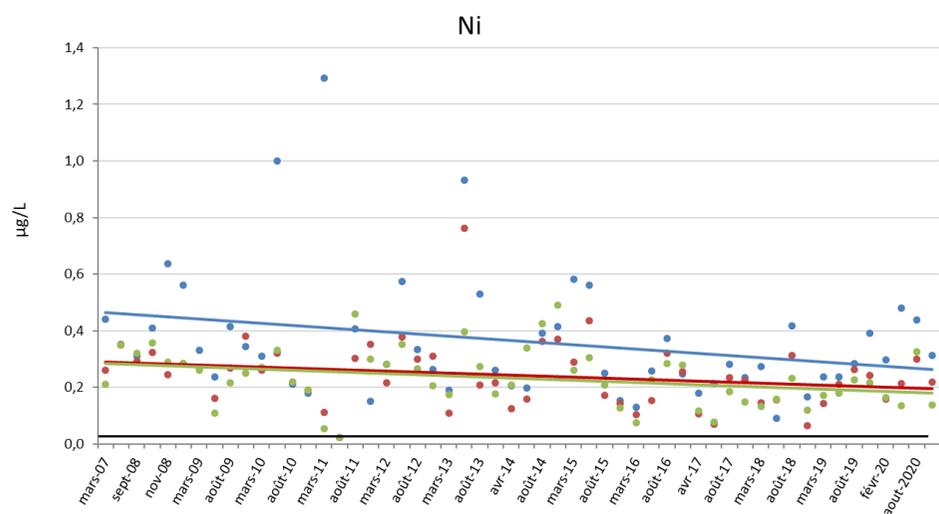
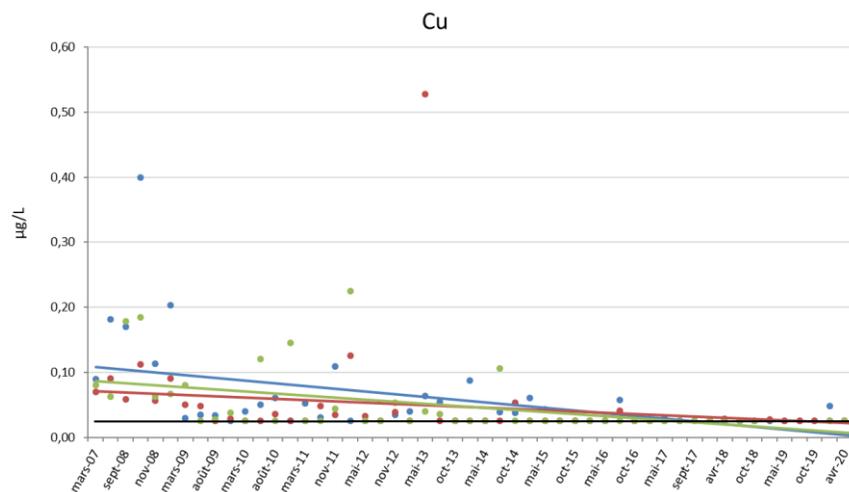
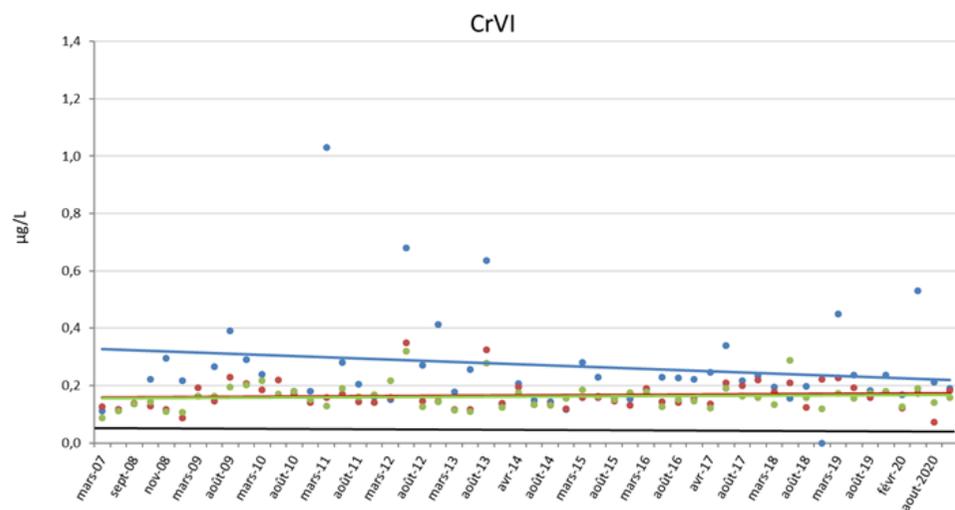


Figure 6 : Concentrations de Co, Cr⁶⁺, Cu et Mn dissous mesurées lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2020, accompagnées de leurs courbes de tendances respectives (surface en bleu ; mi-profondeur en rouge ; fond en vert). Limite de quantification en noir : Co=0,027µg/L, Cr(VI)=0,05µg/L, Cu=0,025µg/L et Mn=0,028µg/L.

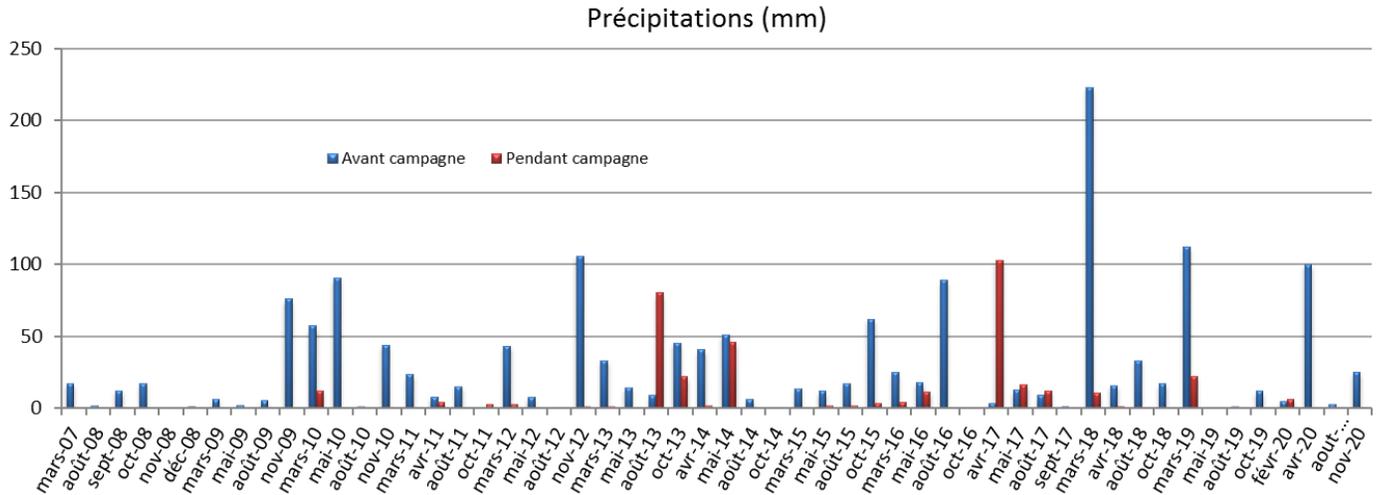


Figure 7: Cumul des précipitations avant les campagnes (5 jours) et pendant les campagnes de prélèvement effectuées entre 2007 et 2020 (Données météorologiques enregistrées à la station d'observation « Goro Usine »).

B. COUVERTURE SEDIMENTAIRE RECENTE

1. 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.

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.

Carotte St16		
Campagne	% $\varnothing < 41 \mu\text{m}$	Carbonate (%)
2010	ND	ND
2011	98,5 ± 0,3	54,5 ± 0,3
2012	90,3 ± 4,6	51,8 ± 5,3
2013	96,8 ± 0,8	53,8 ± 2,6
2014	94,3 ± 3,8	52,9 ± 0,8
2015	98,4 ± 0,7	53,6 ± 4,5
2016	96,7 ± 0,6	56,2 ± 0,4
2017	94,8 ± 0,9	51,3 ± 0,9
2018	96,8 ± 0,4	44,9 ± 0,3
2019	94,8 ± 1,3	42,1 ± 4,0
2020	84,1 ± 2,3	62,3 ± 2,6

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 $84,1 \pm 2,3$ % de la masse totale, cette valeur est la minimale mesurée depuis 2011. En effet, ces résultats sont notablement inférieurs de ceux des années précédentes (Tableau 7).

Pour cette campagne, les teneurs en carbonates des fractions pélitiques des 4 horizons de la carotte sédimentaire se distribuent entre 58,6 et 64,6 % avec une moyenne de $62,3 \pm 2,6$ % ce qui représente la valeur moyenne maximale mesurée depuis 2011 (Tableau 7).

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 8). En effet, le mode principal est occupé par les silts fins ($2,0-20 \mu\text{m}$) avec une moyenne de $59,8 \pm 4,5$ % du volume total, tandis que le second mode est représenté à la fois par la classe de silts moyens ($20-40 \mu\text{m}$; $20,9 \pm 4,9$ % du volume total) et d'argiles ($0,02-2,00 \mu\text{m}$; $12,5 \pm 3,5$ % du volume total). De haut en bas de la carotte, les proportions des grains $<20 \mu\text{m}$ augmentent au détriment de ceux de $>20\mu\text{m}$.

Ces observations restent similaires à celles effectuées lors de précédentes campagnes, dont celles obtenues lors de l'État de référence en 2011 ; le mode principal demeure la classe des silts fins ($2,0-20 \mu\text{m}$) (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 artefact lié au mode de mesure/calcul inhérent à la technique de la Granulométrie Laser qui assimile des particules de forme allongée (paillettes) passant à travers la maille du tamis et étant exposées au faisceau lumineux, à des sphères de diamètres intermédiaires.

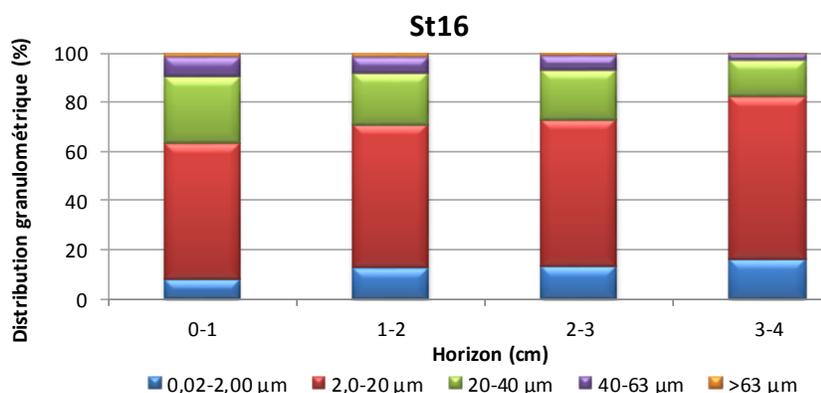


Figure 8 : Distribution granulométrique en pourcentage volumique sur la fraction pélitique des horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm et 3-4 cm de la carotte St16.

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 dont la distribution de minéraux latéritiques semble augmenter 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, mesurées par DRX semi-quantitative, et d'autre part, calculées par relation stœchiométrique à partir des concentrations en Ca et Mg (considérées comme étant exclusivement présentes sous forme de CaCO₃ et MgCO₃ 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 8 : Compilation des données de la distribution granulométrique obtenue (moyennes ± 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 µm	2,0 à 20 µm	20 à 40 µm	40 à 63 µm	>63 µm
2010	ND	ND	ND	ND	ND
2011	12,4 ± 3,0	64,2 ± 4,0	18,4 ± 4,9	4,45 ± 1,84	0,575 ± 0,275
2012	28,7 ± 4,8	48,2 ± 4,9	13,4 ± 3,3	4,89 ± 1,66	4,83 ± 2,63
2013	30,8 ± 2,9	54,3 ± 2,8	12,8 ± 1,4	2,06 ± 0,64	0,007 ± 0,014
2014	25,1 ± 9,9	49,4 ± 9,9	11,7 ± 2,2	5,30 ± 5,42	8,49 ± 12,2
2015	27,8 ± 2,0	57,8 ± 2,4	11,6 ± 2,1	2,38 ± 1,42	0,450 ± 0,835
2016	21,6 ± 3,4	60,1 ± 2,9	14,1 ± 2,5	3,73 ± 1,34	0,575 ± 0,435
2017	13,5 ± 2,0	66,0 ± 1,1	13,9 ± 1,7	3,52 ± 0,36	3,12 ± 1,01
2018	9,3 ± 0,50	52,3 ± 2,8	26,3 ± 0,5	9,00 ± 1,15	3,00 ± 1,41
2019	13,8 ± 1,7	67,4 ± 2,3	16,5 ± 3,0	2,29 ± 0,79	0,030 ± 0,037
2020	12,5 ± 3,5	59,8 ± 4,5	20,9 ± 4,9	5,74 ± 2,44	1,02 ± 0,61

ND : non déterminé

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.

Carotte St16					
Horizon	% Calcite	% Aragonite	% Goethite	% Gibbsite	% Autre*
0-1 cm	59	7	17	9	9
1-2 cm	53	7	19	8	13
2-3 cm	50	8	21	9	13
3-4 cm	55	6	20	7	11

* : minéraux argileux, Hématite, Halite, Serpentine, Chlorite, groupe des Kaolinite, Talc, Quartz et Sidérite.

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 et Ni) demeurent relativement stables le long de la carotte sédimentaire ; seul le Mn montre une croissance claire de bas vers la haut de la carotte (Tableau 10). Entre les différentes campagnes, à l'exception de Mn, les autres métaux ont une évolution à la hausse dans le temps, notamment pour le Co, Cr, Fe et Ni. Bien que cela ne soit pas systématique, cette augmentation est constatée dès 2011. Les concentrations totales en Co, Cr, Fe et Ni demeurent bien supérieures à celles enregistrées en 2010 pour l'état de référence. En revanche pour le Ca, les concentrations, varient autour de la valeur de référence (Tableau 11; Figure 9).

En ce qui concerne le Mn, il présente des tendances spécifiques ; mis à part quelques valeurs hautes, dont notamment celles obtenues en 2017, les concentrations mesurées demeurent peu invariables entre les années dont le concentrations moyennes totales obtenues en 2010 et 2010 (Tableau 11 ; Figure 9).

En ce qui concerne le ratio Ca/Fe, il montre des valeurs plus faibles pour la carotte 2020 en comparaison à celle de 2010 ; ce résultat suggère un accroissement des apports terrigènes par rapport à l'état de référence. Toutefois, ce ratio demeure supérieur à celui obtenu en 2015, 2018 et 2019, ces trois campagnes se caractérisant par les concentrations en Ca plus faibles (Tableau 11 ; Figure 10).

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.

Carotte St16								
Métaux totaux (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	234 732	86,4	2 958	11,2	96 124	746	1 010	207
Max	258 651	89,3	3 064	12,0	97 548	874	1 070	212
Moyenne*	249 452	87,6	3 024	11,5	96 885	796	1 052	209
Ecart-type*	10 368	1,2	46	0,3	668	59	28	2
CV (%)	4	1	2	3	1	7	3	1

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

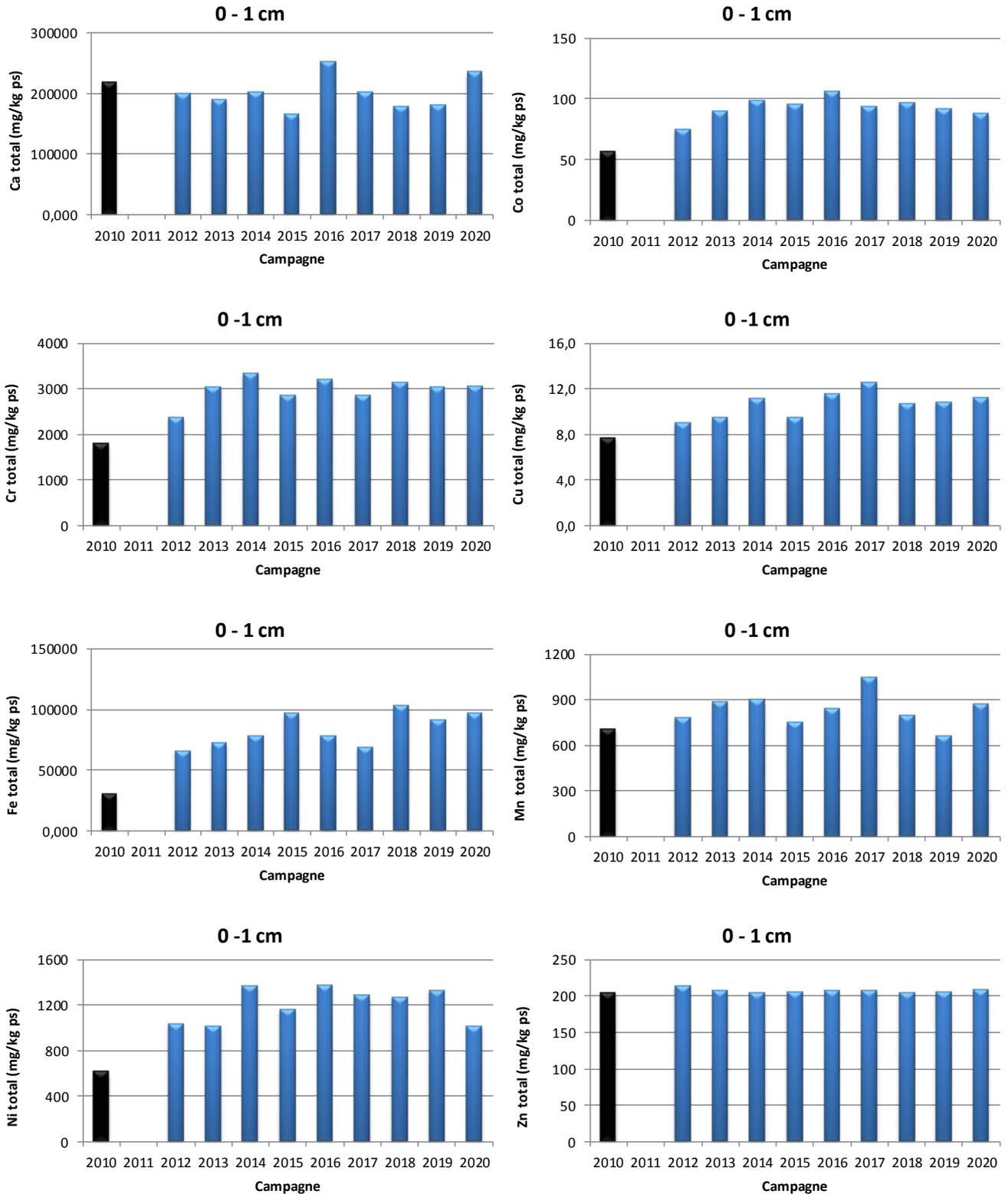


Figure 9 : Évolution des concentrations en métaux et calcium totales mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

Tableau 11 : Compilation des concentrations en métaux et calcium totaux et des ratios Ca/Fe (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)*								Ratio Ca/Fe
	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	6,26 ± 0,83
2011**	222 483 ± 5 763	86,9 ± 0,1	2 817 ± 1	12,5 ± 1,1	82 220 ± 1	772 ± 1	1 053 ± 1	207 ± 1	2,71 ± 0,09
2012	206 651 ± 20 860	83,0 ± 13,7	2 328 ± 86	14,4 ± 0,4	73 892 ± 12 399	797 ± 88	1 182 ± 218	209 ± 3	2,82 ± 0,19
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	2,60 ± 0,05
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	2,63 ± 0,05
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	1,76 ± 0,10
2016	236 224 ± 14 902	104 ± 2	3 213 ± 53	11,6 ± 0,1	76 617 ± 1 361	796 ± 33	1434 ± 47	206 ± 1	3,08 ± 0,21
2017	205 426 ± 3 554	102 ± 6	3 482 ± 420	13,1 ± 0,5	75 585 ± 5 483	1069 ± 23	1396 ± 101	231 ± 44	2,73 ± 0,19
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	1,66 ± 0,07
2019	168 460 ± 15 979	95,3 ± 2,5	3 133 ± 113	10,9 ± 0,1	87 765 ± 3 073	663 ± 17	1 387 ± 46	205 ± 1	1,92 ± 0,13
2020	249 452 ± 10 368	87,6 ± 1,2	3 024 ± 46	11,5 ± 0,3	96 885 ± 668	796 ± 59	1 052 ± 28	209 ± 3	2,57 ± 0,12

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

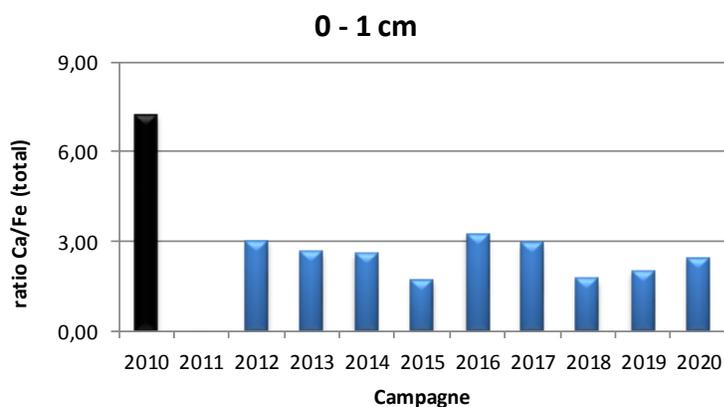


Figure 10 : Évolution des ratios Ca/Fe mesurés dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

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 12 et Figure 11, 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 : 98 %, Fe : 99 % et Ni : 97 %) soit répartis entre les phases acido-solubles (Mn : 34 %), réductibles (Co : 22 % et Mn : 169 %) et résiduelles (Co : 72 % et Mn : 48 %).

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 métaux 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 Co 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 6 % du Co total et pour Cr, Fe et Ni le pourcentage est <1 %. A l'inverse, les proportions augmentent significativement pour Mn (environ 37 % du total), cet élément serait potentiellement ainsi le plus disponible pour les organismes vivants (Tableau 12 et Figure 11).

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 ; Tableau 14). Ainsi, les concentrations de 2020 se distinguent de celles de 2010 de la manière suivante :

- Phase oxydable (Tableau 13) : niveaux comparables voire même inférieurs sauf pour le Ca qui présente des concentrations significativement plus élevées ;
- Phase acido-soluble (Tableau 13) : valeurs bien plus faibles sauf pour le Ca qui présente des concentrations légèrement plus élevées ;
- Phase réductible (Tableau 14) : valeurs en forte hausse pour tous les métaux latéritiques sans exception et comparables pour le Ca ;
- Phase résiduelle (Tableau 14) : niveaux également en hausse, notamment pour le Fe dont les concentrations ont doublé dès 2011.

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.

Carotte St16								
Phase: Oxydable (mg/kg ps)*								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	16 380	0,259	15,6	0,250	2,50	16,3	0,722	1,25
Max	19 658	0,503	37,2	0,261	2,50	31,6	0,894	1,25
Moyenne	18 256	0,385	25,5	0,254	2,50	21,9	0,785	1,25
Ecart-type	1 659	0,076	7,0	0,003	-	7,2	0,033	-
CV (%)	9	20	28	1	-	33	4	-
Distribution (%)	7	<1	1	2	<1	3	<1	1
Phase: Acido-soluble (mg/kg ps)*								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	210 560	4,45	5,61	0,524	2,50	249	8,56	2,24
Max	234 213	5,20	5,83	0,632	3,00	307	9,03	3,45
Moyenne	224 301	4,69	5,67	0,594	2,63	270	8,72	2,74
Ecart-type	9 908	0,35	0,10	0,049	0,25	27	0,21	0,54
CV (%)	4	8	2	8	10	10	2	20
Distribution (%)	90	5	<1	5	<1	34	1	1
Phase : Réductible (mg/kg ps) *								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	5 423	18,2	15,4	0,413	585	107	17,8	3,28
Max	7 268	21,3	22,3	1,130	1007	147	26,0	7,67
Moyenne	6 347	19,3	18,3	0,692	774	124	22,3	4,52
Ecart-type	1 027	1,4	3,0	0,308	175	19	3,4	2,11
CV (%)	16	7	16	45	23	15	15	47
Distribution (%)	3	22	1	6	1	16	2	2
Phase : Résiduelle (mg/kg ps) *								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	508	63,0	2 898	10,0	95 392	373	983	200,0
Max	588	64,0	3 027	10,0	96 548	389	1035	200,0
Moyenne	549	63,3	2 975	10,0	96 106	380	1020	200,0
Ecart-type	33	0,5	55	-	552	7	25	-
CV (%)	6	1	2	-	1	2	2	-
Distribution (%)	<1	72	98	87	99	48	97	96

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

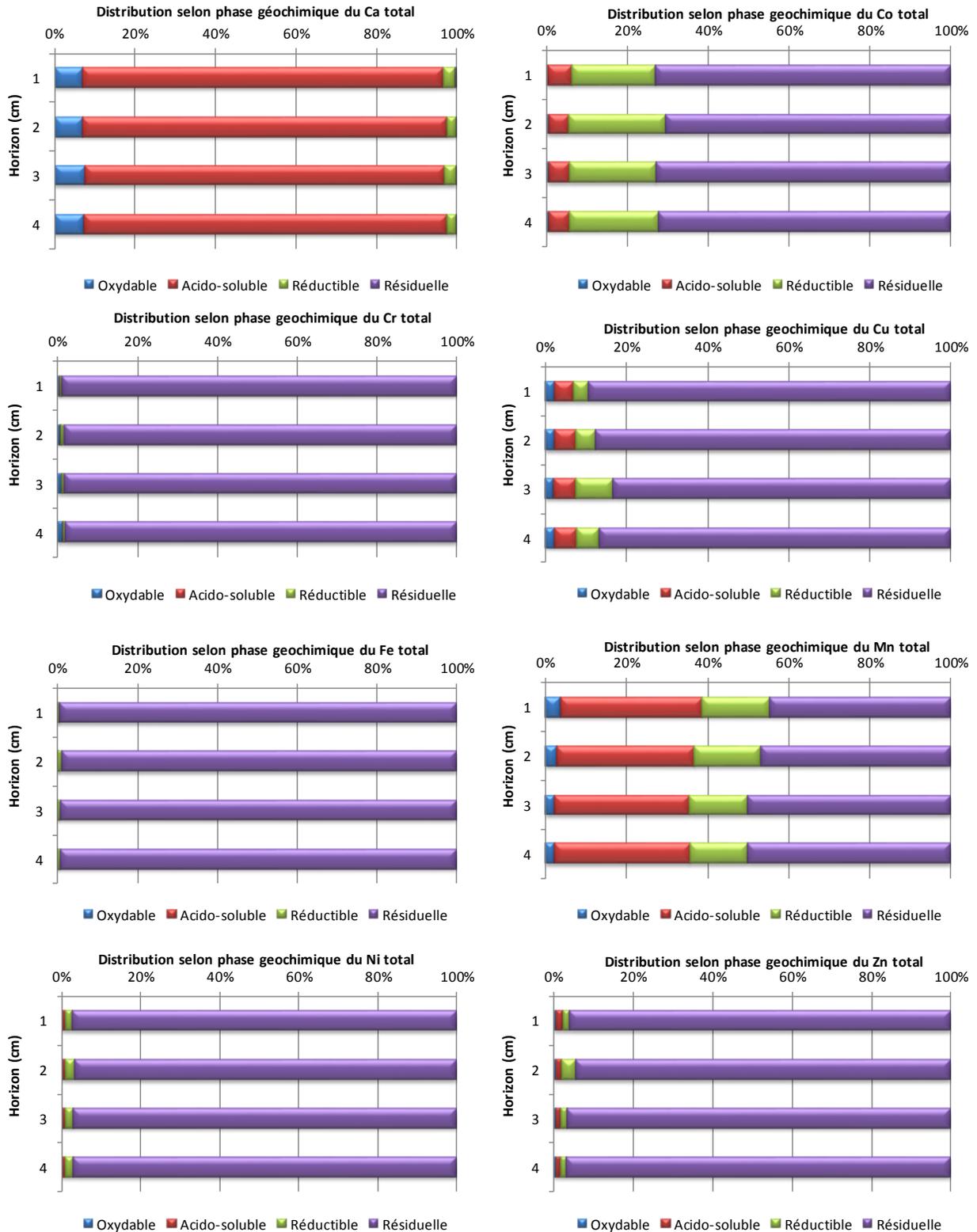


Figure 11 : Évolution de la distribution des concentrations en métaux et calcium mesurées dans les fractions péliques sur les 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire selon les 4 phases géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible et résiduelle) à St16.

Tableau 13 : Compilation des concentrations en métaux et calcium (moyennes et écart-types) analysées dans les phases oxydable et acido-soluble des fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

Carotte St16								
Phase 1: OXYDABLE (mg/kg ps)*								
Campagne	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
2019	6 455 ± 671	0,793 ± 0,285	25,1 ± 3,4	0,250 ± 0,001	2,50 ± 0,001	5,94 ± 1,43	0,545 ± 0,051	1,25 ± 0,01
2020	18 256 ± 1 659	0,385 ± 0,076	25,5 ± 7,0	0,254 ± 0,003	2,50 ± 0,01	21,9 ± 7,2	0,785 ± 0,033	1,25 ± 0,01
Phase 2: ACIDO-SOLUBLE (mg/kg ps)*								
Campagne	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
2019	150 855 ± 17 052	2,53 ± 0,18	3,24 ± 0,13	0,267 ± 0,013	2,51 ± 0,01	203 ± 5	4,84 ± 0,32	1,25 ± 0,01
2020	224 301 ± 9 908	4,69 ± 0,35	5,67 ± 0,11	0,594 ± 0,049	2,63 ± 0,25	270 ± 27,1	8,72 ± 0,21	2,74 ± 0,55

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

Ainsi, globalement de 2010 à 2020, la hausse des concentrations des 5 métaux latéritiques dans les **phases réductibles et résiduelles** est bien perceptible (Tableau 14). Cette progression se reflète dans l'augmentation de l'ensemble des concentrations totales dont notamment de Co, Cr, Fe et Ni et la diminution des ratios Ca/Fe (Tableau 11). Toutefois, comparé aux deux dernières campagnes (2018 et 2019), l'accroissement des teneurs en Ca en 2020, notamment associées aux matières organiques (**phase oxydable**) et carbonates (**phase acido-soluble**), suggère un léger regain en apports océaniques à St16 (Tableau 11 ; Tableau 13).

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

Carotte ST16								
Phase 3: REDUCTIBLE (mg/kg ps)*								
Campagne	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
2019	10 428 ± 4 239	11,5 ± 1,0	8,50 ± 1,12	0,358 ± 0,072	290 ± 42	92,8 ± 16,7	12,0 ± 1,3	2,93 ± 0,53
2020	6 347 ± 1 027	19,3 ± 1,37	18,3 ± 2,95	0,692 ± 0,308	774 ± 175	124 ± 19	22,3 ± 3,4	4,52 ± 2,11
Phase 4: RESIDUELLE (mg/kg ps)*								
Campagne	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
2019	722 ± 208	80,4 ± 2,3	3 096 ± 111	10,0 ± 0,1	87 469 ± 3 100	361 ± 11	1 369 ± 45	200 ± 1
2020	549 ± 33	63,3 ± 0,50	2 975 ± 55	10,0 ± 0,1	96 106 ± 552	380 ± 7	1 020 ± 25	200 ± 1

*: 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).

Quant à la fraction de Co, Cr, Fe, Mn et Ni dite disponible pour les organismes vivants (phase oxydable + acido-soluble), globalement les concentrations mesurées ne montrent pas d'évolution par rapport à celles de 2010 sauf pour la teneur en Fe dont la dévaluation d'un facteur 30 est la plus remarquable (Tableau 15 ; Figure 12). 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 2015/2016 devient par la suite assez marquée jusqu'à 2019. Pour la présente campagne, les teneurs en Cr et Fe disponibles demeurent toujours invariables. En occurrence, pour celles de Co et Ni, la tendance semble s'inverser ; de 2019 à 2020 les valeurs moyennes sont à la hausse et rejoignent à celles de référence (Tableau 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
2019	157 310 ± 16 725	3,33 ± 0,12	28,3 ± 3,6	0,517 ± 0,013	5,01 ± 0,01	208 ± 5	5,39 ± 0,29	2,50 ± 0,01
2020	242 557 ± 10 995	5,07 ± 0,27	31,1 ± 9,7	0,848 ± 0,053	5,13 ± 0,25	292 ± 34	9,51 ± 0,29	3,99 ± 0,55

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

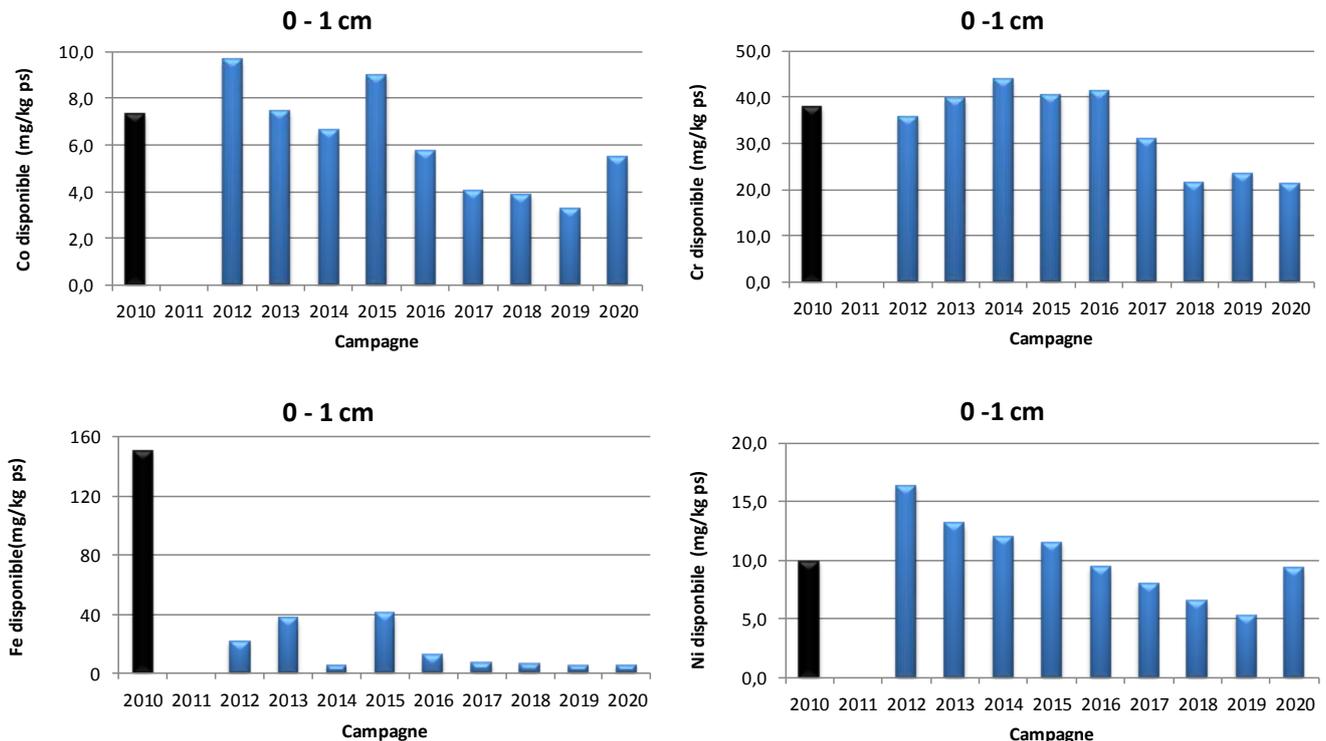


Figure 12 : Évolution des concentrations en Co, Cr, Fe et Ni disponibles mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

En ce qui concerne Mn, comme pour Co et Ni, les concentrations disponibles depuis 2012 ont globalement évolué à la baisse jusqu'à 2019 où la moyenne minimale a été mesurée. En 2020, elle a évolué à la hausse et est comparable à celle obtenue lors de l'état référence de 2010 (Tableau 15 ; Figure 14 ; Figure 13).

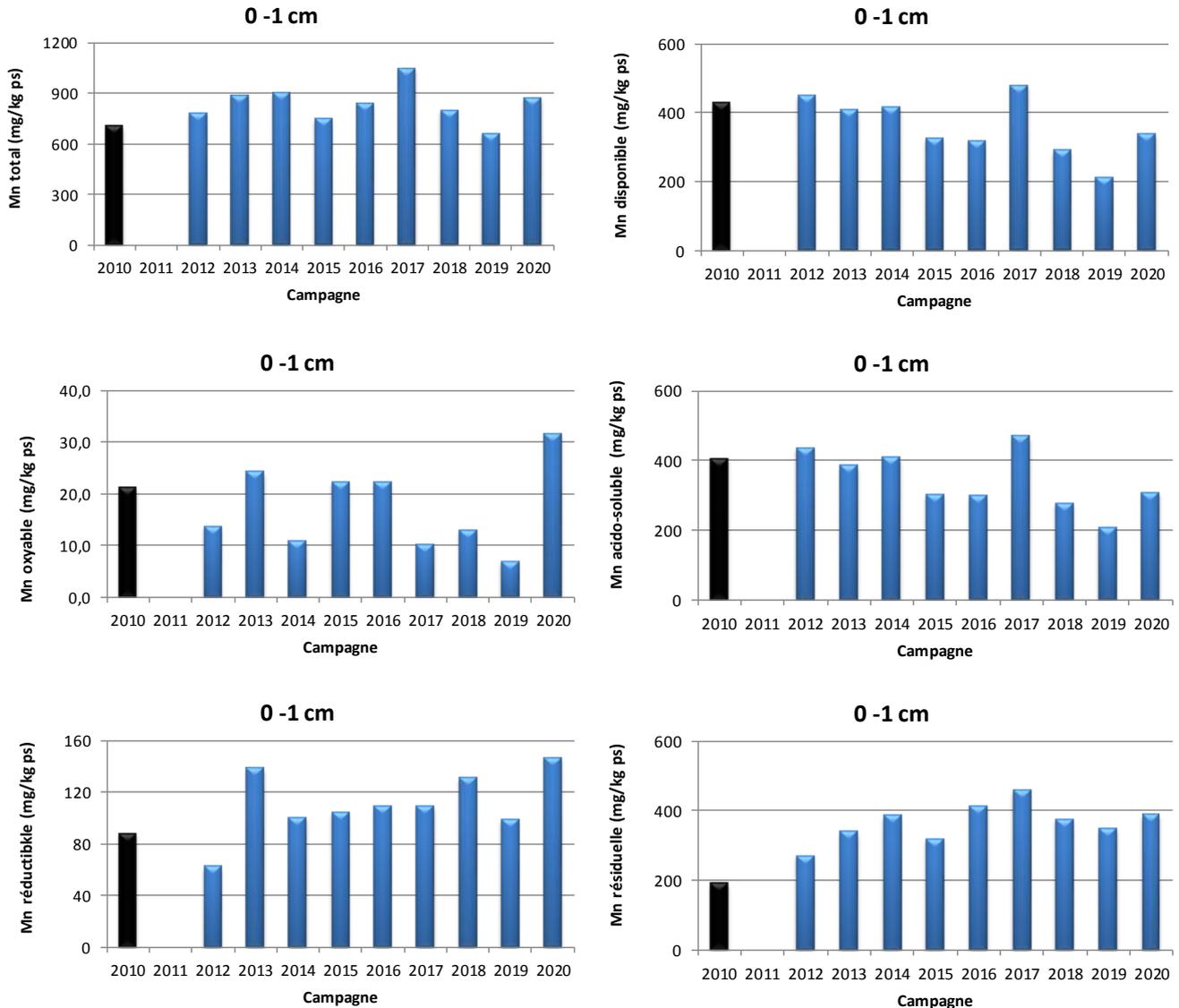


Figure 13 : Évolution des concentrations en Mn total et selon les phases géochimiques (oxydable, acido-soluble, réductible, résiduelle et biodisponible) mesurées dans les fractions péloïtiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

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 (lixivable et échangeable) demeurent très stables entre les différentes campagnes en dépit de variations importantes non expliquées pour la campagne de 2016 (Tableau 16 ; Figure 14).

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
2019	1 722 ± 96	1 557 ± 103
2020	1 662 ± 229	1 596 ± 277

* : 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).

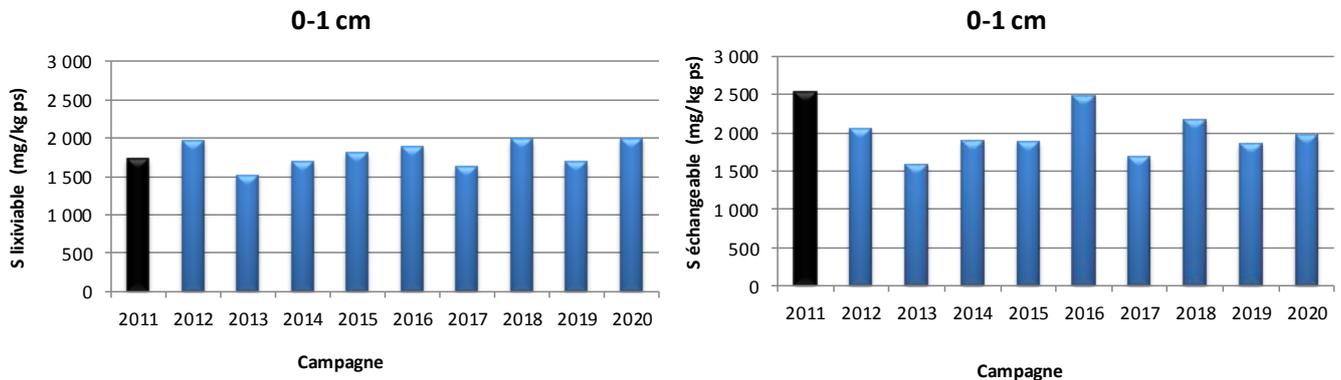


Figure 14: Concentrations en S échangeable et lixiviable mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

IV. CONCLUSION

Pour la colonne d'eau

Dans la Baie du Prony, la qualité physico-chimique des masses d'eaux à la station St16 subit une forte influence terrigène. Elle peut s'expliquer par la lixiviation des sols lors des épisodes pluvieux qui conduit au drainage, jusque dans la baie, des eaux douces enrichies en éléments terrigènes dissous ; de fortes concentrations sont mesurées et perdurent dans la couche dessalée de surface. Toutefois, la détection de ces fortes concentrations en ST16 est la plupart du temps déconnectée des épisodes pluvieux directs ; l'hypothèse de la mise en place des phénomènes de diffusion dans la colonne d'eau et de dilution par les courants de marée et les régimes de vents peuvent être alors être avancés.

Cependant, il est plus probable que le brassage vertical soit limité et qu'on assiste à un déplacement de la couche supérieure d'eau dessalée et de plus faible densité, sous l'effet des vents dominants. Ainsi, la station ST16, située à l'Est de la baie de Prony, verrait ses eaux de surface être en partie poussées vers le secteur nord-ouest de la baie, sous l'effet des alizés.

En termes d'analyses, pour l'année 2020, les niveaux de concentrations en éléments majeurs, pH, carbonates et hydrocarbures de la station St16 ne montrent pas de tendance particulière.

Par ailleurs, la majorité des concentrations de Cr^{6+} , Mn et Ni mesurées depuis 2007, permet de classer le milieu comme « non perturbé » (Béliciaeff *et al.*, 2011). Toutefois, des concentrations de Mn, Ni, Cr^{6+} et, dans une moindre mesure Cu, peuvent ponctuellement atteindre des valeurs bien plus fortes. Cependant, ce type d'observation n'affecte pas la totalité de la masse d'eau, mais n'est décelable que pour la couche de surface. Les perturbations qui engendrent ces niveaux de concentration sont souvent liées aux conditions hydroclimatiques, telles que le taux des précipitations atmosphériques qui lessivent les sols.

Toutefois, les occurrences analytiques de telles valeurs se sont beaucoup espacées depuis 2014, et l'évolution temporelle des concentrations en métaux dissous en surface présente donc une légère tendance à la diminution.

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 2020, les concentrations totales en Co, Cr Fe et Ni 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, une augmentation générale est constatée depuis 2011, mais elle est moins marquée pour le Ca et Mn ; les concentrations fluctuent autour de leurs valeurs de référence respectives. Pour le Cu et le Zn, les concentrations demeurent très faibles, voire même sous les limites de quantification.

La distribution des éléments, dans les différentes phases géochimiques porteuses (extractions sélectives séquentielles) a permis de confirmer que les métaux latéritiques (Co, Cr, Fe et Ni) sont principalement contenus

dans la phase résiduelle tandis que le Mn (voire le Co) 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 réductibles et résiduelles de ces 5 éléments latéritiques sont à la hausse, confirmant ainsi l'accroissement des apports terrigènes à St16. Toutefois, ces progressions n'influencent pas sur les concentrations en « métaux disponibles » ; elles demeurent soit comparables (Co, Cr, Mn et Ni), soit inférieures (Fe) à celles obtenues lors de l'état de référence en 2010.

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.
- 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 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.
- Drouzy M..... 2020. Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. Campagne semestrielle : **2^{ème} semestre 2020**. Contrat AEL/Vale-NC Contrat VALE-NC/AEL 138-VI-17-P, 99p.
- 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. 2019. Suivi station St16 : Evolution physico-chimique et géochimiques de la colonne d'eau et des sédiments récents. Campagnes 2019. Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P/ L15607/0001+L15599/0002, 49p.
- 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, 48p.
- Mayer LM., Fink LK. 1979. Granulometry dependence 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: CUMUL DES PRECIPITATIONS 5 JOURS AVANT ET DURANT LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX DE MER (METEO FRANCE, STATION ANCIENNE PEPINIERE DE GORO).	9
FIGURE 3: PROFILS DE TEMPERATURE, SALINITE, TURBIDITE ET FLUORESCENCE LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX DE MER.	11
FIGURE 4 : CONCENTRATIONS EN METAUX DISSOUS (CO ; CU ; CR ⁶⁺ ; CR-TOTAL ; MN ET NI) MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR 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).	16
FIGURE 5 : CONCENTRATIONS DE NI DISSOUS MESUREES LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2020, 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.....	18
FIGURE 6 : CONCENTRATIONS DE CO, CR ⁶⁺ , CU ET MN DISSOUS MESUREES LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2020, 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 7: CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT LES CAMPAGNES (5 JOURS) ET PENDANT LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT EFFECTUEES ENTRE 2007 ET 2020 (DONNEES METEOROLOGIQUES ENREGISTREES A LA STATION D'OBSERVATION « GORO USINE »).....	20
FIGURE 8 : 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.	21
FIGURE 9 : ÉVOLUTION 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.	24
FIGURE 10 : ÉVOLUTION DES RATIOS CA/FE MESURES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LE PREMIER HORIZON (0-1 CM) DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.	25
FIGURE 11 : ÉVOLUTION 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-SOLUBLE, REDUCTIBLE ET RESIDUELLE) A ST16.	28
FIGURE 12 : ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CO, CR, FE ET NI DISPONIBLES MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LE PREMIER HORIZON (0-1 CM) DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.	31
FIGURE 13 : ÉVOLUTION 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.	32
FIGURE 14: CONCENTRATIONS EN S ECHANGEABLE ET LIXIVABLE MESUREES DANS LES FRACTIONS PELITIQUES SUR LE PREMIER HORIZON (0-1 CM) DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.	33

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 -CORRIGES- (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.....	13
TABLEAU 3: CONCENTRATIONS EN 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.	14
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'EAUX DE MER.	14
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'EAUX DE MER.	15
TABLEAU 6: MOYENNE ET ECART-TYPE ($M \pm E$) OBTENUS POUR CHAQUE NIVEAU (S : SURFACE; M: MI-PROFONDEUR; F: FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2020.....	17
TABLEAU 7 : COMPILATION DES POURCENTAGES DE FRACTION FINE ($\varnothing < 41 \mu m$) 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.	20
TABLEAU 8 : 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.....	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.	22
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.	23
TABLEAU 11 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM TOTAUX ET DES RATIOS Ca/Fe (MOYENNES ET ECART-TYPES) MESUREES DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16.	25
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.	27
TABLEAU 13 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM (MOYENNES ET ECART-TYPES) ANALYSEES DANS LES PHASES OXYDABLE ET ACIDO-SOLUBLE DES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16.	29
TABLEAU 14 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM (MOYENNES ET ECART-TYPES) ANALYSEES DANS LES PHASES REDUCTIBLE ET RESIDUELLE DES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A St16.	30
TABLEAU 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.	31
TABLEAU 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..	33

ANNEXES

ANNEXE 1.....	40
ANNEXE 2.....	44
ANNEXE 3.....	45
ANNEXE 4.....	46
ANNEXE 5.....	47

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/m³, qui permet d'estimer la concentration en pigments chlorophylliens (capteurs Wet labs).

Tableau 1: Spécifications des paramètres de la sonde.

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

CONDITIONNEMENT

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

ANALYSE PH, MATIERE EN SUSPENSION (MES) ET HYDROCARBURES

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

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

- 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 Cr⁶⁺ effectuée par électrochimie (Voltampérométrie) au laboratoire AEL.
 - Au dosage des ions sulfates (SO₄²⁻) réalisé par spectrophotométrie en présence de réactifs de chlorure de baryum et d'acide citrique (Modèle HACH DR1900).
 - A l'analyse des ions Mg²⁺ et CaCO₃.
- 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
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 (Ø < 41µm) de MES.

GRANULOMETRIE

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est conduite sur la fraction de Ø<41 µm. La distribution de ces populations est réalisée par granulométrie laser (Malvern), après remise en suspension des sédiments, ajout d'agent dispersant (Pyrophosphates de Na/K) et agitation aux ultrasons.

MINERALOGIE (DRX)

Les espèces minérales ont été déterminées par diffraction de rayons X (DRX) sur les fractions pélitiques broyées. L'appareil utilisé est un Philips (PW1050/25) équipé d'une anticathode de Cu. La recherche des minéraux a été réalisée avec le code UPDSM.

DOSAGE DE LA CONCENTRATION TOTALE DES METAUX

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

DOSAGE DES METAUX DANS LES PHASES GEOCHIMIQUES

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

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

- **La phase oxydable (Phase 1)** : Cette fraction représente les éléments liés à la matière organique et aux sulfures des sédiments. Leur extraction est conduite par un oxydant fort (H_2O_2) en milieu acide ;
- **La phase acido-soluble (Phase 2)** : C'est une fraction est facilement solubilisable par l'utilisation d'un acide faible tamponné (CH_3COOH/CH_3COONH_4) qui attaque en particulier la matrice carbonatée du sédiment. Elle contient également des éléments très faiblement liés aux autres phases géochimiques ;
- **Formes réductibles (Phase 3)** : Elles sont associées aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse principalement. Leur extraction s'opère avec un agent réducteur puissant (NH_2OH , HCl) en milieu faiblement acide ;
- **La phase résiduelle (Phase 4)** : Elle représente les éléments fortement liés aux constituants de la matière minérale tels que les silicates et aluminosilicates. L'analyse des métaux réfractaires a été conduite après attaque de la matrice géochimique par fusion alcaline, selon le protocole en vigueur à l'IRD. Brièvement, il s'agit de faire réagir du tétraborate de lithium et du sédiment à haute température ($1100^\circ C$) 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 :

Élément	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 $0,45 \mu m$ 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)
Février 2020	Minimum	27,15	35,47	0,17	0,06
	Maximum	27,23	35,55	2,40	1,56
	Moyenne	27,19	35,53	0,30	0,28
	Ecart-type	0,01	0,02	0,26	0,20
Avril 2020	Minimum	27,82	33,01	0,22	0,08
	Maximum	27,94	35,47	2,04	1,51
	Moyenne	27,90	35,25	0,46	0,64
	Ecart-type	0,03	0,51	0,26	0,31
Août 2020	Minimum	21,54	35,49	0,42	0,25
	Maximum	21,67	35,62	3,90	0,96
	Moyenne	21,60	35,55	0,99	0,55
	Ecart-type	0,03	0,05	0,57	0,21
Novembre 2020	Minimum	23,73	28,31	0,20	0,00
	Maximum	24,96	35,67	7,38	0,79
	Moyenne	24,65	35,57	0,40	0,24
	Ecart-type	0,30	0,40	0,56	0,15

ANNEXE 3

PARAMETRES CHIMIQUES

Concentrations en métaux dissous (Co, Cr⁶⁺, 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 ⁶⁺	Cr-total	Cu	Mn	Ni	Zn
Février 2020	S	0,064	0,167	0,232	0,048	0,266	0,298	<1,07
	M	<0,027	0,122	0,175	<0,025	0,164	0,158	<1,07
	F	0,033	0,126	0,205	<0,025	0,201	0,165	<1,07
Avril 2020	S	0,088	0,531	0,571	<0,025	0,345	0,480	<1,07
	M	0,036	0,173	0,05	<0,025	0,129	0,213	<1,07
	F	<0,027	0,19	0,239	<0,025	0,122	0,136	<1,07
Août 2020	S	0,033	0,213	0,269	0,038	0,363	0,438	<1,07
	M	<0,027	0,073	0,258	<0,025	0,150	0,300	<1,07
	F	<0,027	0,141	0,181	<0,025	0,215	0,327	<1,07
Novembre 2020	S	0,046	0,189	0,241	0,039	0,292	0,313	<1,07
	M	0,033	0,183	0,245	0,035	0,26	0,219	<1,07
	F	<0,027	0,157	0,313	<0,025	0,106	0,138	<1,07

ANNEXE 4

VARIABLES GEOPHYSIQUES

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

Station	Horizon (cm)	Teneur en CaCO ₃ (%)	Fraction pélitique (%)
St16	0-1	58,6	84
	1-2	64,6	87
	2-3	63,4	83
	3-4	62,6	82

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*	7,8	55,4	27,0	8,3	1,4
	1-2*	12,8	58,1	21,0	6,6	1,5
	2-3*	13,2	59,6	20,5	5,6	1,0
	3-4*	16,3	66,0	15,1	2,5	0,2

* : 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.

		St16												
Station	Horizon (cm)	Composition minéralogique (%)											Calcite (+/- Mg, Fe, Mn)	Sidérite type carbonate
		Hématite	Goethite	Gibbsite	Halite	Serpentine	Chlorite	Kaolinite - nacrite	Talc	Quartz	Aragonite			
St16	0-1	0	17	9	0	1	1	4	1	1	7	59	1	
	1-2	2	19	8	1	1	1	5	1	1	7	53	1	
	2-3	2	21	9	1	2	1	4	1	1	8	50	1	
	3-4	2	20	7	1	1	1	4	1	1	6	55	0	

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	234732	87,70	3064	11,2	96536	874	1010	208
	1-2	258651	89,26	3045	11,4	97548	808	1070	212
	2-3	253937	86,38	3031	12,0	97331	754	1063	207
	3-4	250489	87,11	2958	11,5	96124	746	1063	207

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	16380	0,259	15,61	<0,250	<2,50	31,60	0,722	<1,25
	1-2	18460	0,370	19,75	<0,250	<2,50	22,23	0,739	<1,25
	2-3	19658	0,406	29,27	0,255	<2,50	17,53	0,786	<1,25
	3-4	18528	0,503	37,19	0,261	<2,50	16,34	0,894	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase acido-soluble : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	210560	5,20	5,61	0,524	3,00	307	8,56	3,45
	1-2	234213	4,63	5,83	0,595	<2,50	275	8,63	2,86
	2-3	226468	4,46	5,61	0,632	<2,50	249	8,66	2,39
	3-4	225961	4,45	5,64	0,624	<2,50	250	9,03	2,24

Station	Horizon (cm)	Phase réductible : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	7204	18,24	15,36	0,413	585	147	17,83	3,61
	1-2	5423	21,26	22,32	0,576	1007	131	26,03	7,67
	2-3	7268	18,51	18,27	1,13	778	110	22,57	3,51
	3-4	5492	19,15	17,16	0,647	727	107	22,92	3,28

Station	Horizon (cm)	Phase résiduelle : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	588	64,00	3027	<10,0	95946	389	983	<200
	1-2	555	63,00	2997	<10,0	96536	380	1035	<200
	2-3	543	63,00	2978	<10,0	96548	378	1031	<200
	3-4	508	63,00	2898	<10,0	95392	373	1030	<200

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 ps)	Soufre Echangeable (mg/kg ps)
St16	0-1	1 992	1 965
	1-2	1 652	1 697
	2-3	1 444	1 552
	3-4	1296	1 433