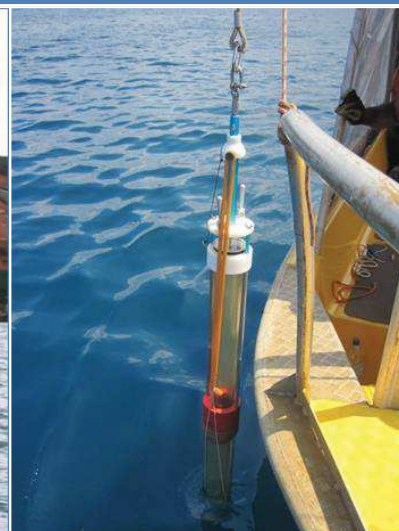




SUIVI STATION ST16 : EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA COLONNE D'EAU ET GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS RECENTS

CAMPAGNES 2021



« Chimie de l'environnement et
Modélisation hydrodynamique »

Rapport annuel
Campagnes 2021

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° AEL 138-VI-17-P

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

Campagnes 2021

	Ref AEL	Ref Client	
Identification	138-VI-17-P	PO L36941/0001	
Titre complet	Suivi station St16 : Évolution physico-chimique de la colonne d'eau et géochimique des sédiments récents. Campagnes 2021.		
Auteurs			
Résumé	<p>Dans le but de se conformer au plan de suivi réglementaire du milieu marin, il a été mis en place un programme de suivi pour un certain nombre de paramètres qui caractérisent la qualité des eaux et des sédiments. Cette étude fait partie du suivi mis en place après la réalisation de « l'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 particulières sur la qualité physico-chimique des masses d'eaux de la station St16. Les concentrations en métaux dissous (Co, Cr⁶⁺, Mn, Ni et Cu), mesurées depuis le début des campagnes trimestrielles, n'ont dégagé aucune tendance particulière au fil des années. Cependant, la faible variabilité constatée, est à relier à la combinaison 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. Globalement, les concentrations obtenues lors des campagnes trimestrielles de 2021 restent 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 toujours 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 Goethite (influence terrigène). Toutefois, les caractérisations géochimiques montrent que les concentrations réductibles, résiduelles et totales de Co, Cr, Fe et Ni mesurées en 2021 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			06/01/2022
Vérificateur 1			24/01/2022
Vérificateur 2			
Approbateur			02/02/2022
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR		DATE
V1.0	Rapport final v1.1		14/02/2022
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
	Prony Resources, Département Environnement		

Ce rapport est cité comme suit : Drouzy M., Kumar-Roiné S., Moreton B., Fernandez JM. 2022. Suivi station St16 : Evolution physico-chimique de la colonne d'eau et géochimiques des sédiments récents. Campagne 2021. Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P-V1.1/ L36941/0001, 51p.

TABLE DES MATIERES

I.	INTRODUCTION	7
A.	CONTEXTE	7
B.	OBJECTIFS.....	7
II.	METHODOLOGIE	8
A.	SITE D'ETUDE.....	8
B.	ÉCHANTILLONNAGE	9
C.	PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET ANALYSES	9
D.	TRAITEMENTS STATISTIQUES	10
E.	CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET HYDRODYNAMIQUES DES PRELEVEMENTS	10
III.	RESULTATS.....	11
A.	COLONNE D'EAU	11
B.	COUVERTURE SEDIMENTAIRE RECENTE.....	20
IV.	CONCLUSION	38

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 ([Kumar-Roine et al., 2021](#)) et du taux d'accumulation ([Fernandez et al., 2020](#)). Entre 2009 et 2016, les concentrations en métaux biodisponibles dans les organismes filtreurs ont également été étudiés ([Kumar-Roiné et Fernandez, 2021](#)).

Ce rapport présente une synthèse pour 2021 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., 2022](#)) 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, 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 Prony Resources.

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 sur 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 (22 avril 2021 et le 3 août 2021) et deux campagnes trimestrielles (29 juin et 9 novembre 2021) à bord du MIA (Casy Express). La campagne d'avril 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 07 mai 2021 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 des 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 $\emptyset < 41 \mu\text{m}$). La fraction pélitique est considérée de longue date, comme la fraction la plus réactive en matière d'échanges géochimiques avec les métaux (Mayer et Fink, 1979 ; Ackermann, 1980 ; Deely et Fergusson, 1994). Après tamisage, les fractions pélitiques des quatre horizons de la couverture sédimentaire récente de la St16 sont traitées pour les analyses suivantes :

- Les teneurs en carbonates et en soufre lixiviable et échangeable (dont la concentration permet le suivi du niveau d'impact des opérations de déchargement, respectivement des calcaires et du soufre, au port de commerce de Prony Resources) ;
- 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. 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 des limites respectives.

E. CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET HYDRODYNAMIQUES DES PRELEVEMENTS

Les conditions météorologiques ont une influence potentielle sur les paramètres physico-chimiques des eaux. Afin de restituer chaque prélèvement dans ce contexte, les conditions pendant les campagnes et les 5 jours précédant celles-ci sont indiquées en Figure 2. Il apparaît que seule la première campagne semestrielle 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.

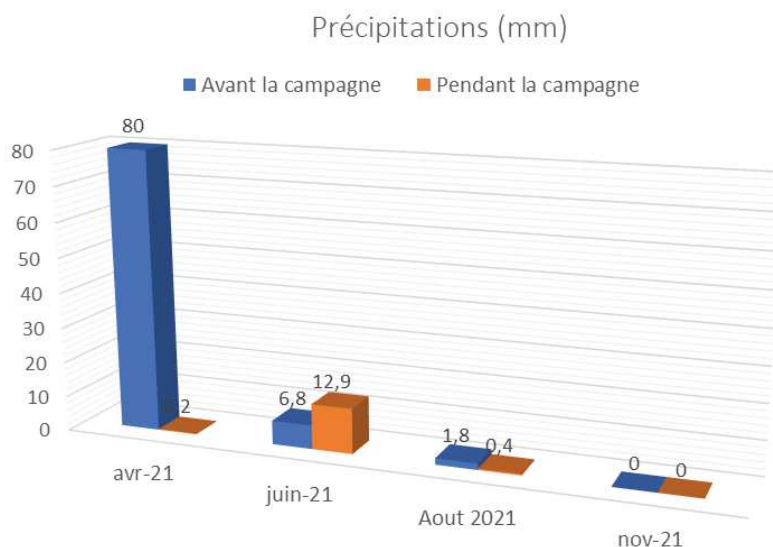


Figure 2: Cumul des précipitations 5 jours avant et durant les campagnes de prélèvement (météo France, station Goro Usine).

III.RESULTATS

A. COLONNE D'EAU

1. Structure des masses d'eau

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

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 marquées entre les campagnes trimestrielles. Les moyennes varient entre 25,5 °C pour la campagne en fin de saison chaude (avril 2021) et 22 °C pour la campagne en saison fraîche (août 2021). Aux intersaisons (juin et novembre 2021) les températures sont très constantes sur toute la profondeur de la colonne d'eau, indiquant une grande homogénéité des eaux. On observe des thermoclines légères en saison fraîche, avec un réchauffement de la couche de surface, et en saison chaude, avec un refroidissement des eaux de surface, sans doute dû aux fortes précipitations ayant précédé la campagne d'avril.

SALINITE

Cet apport d'eau douce est en effet clairement démontré par le profil de salinité de la station St16 d'avril 2021. La salinité durant cette campagne passe de 34.5‰ à 3 mètres de profondeur à 33 ‰ en surface. Le profil de salinité de novembre montre une très légère dessalure sur les 7 premiers mètres, à relier sans doute à des précipitations antérieures à la campagne (Figure 2). Les 2 autres profils de salinité des campagnes de juin et août 2021 montrent des profils de salinité très stables sur la profondeur.

TURBIDITE

De manière surprenante, et à l'instar de l'année précédente, les profils de turbidité ne traduisent pas les apports d'eau douce déclenchés par les précipitations atmosphériques. Ainsi, aucune augmentation de la turbidité de surface n'accompagne la diminution de salinité de la campagne d'avril 2021, et à l'inverse, une forte augmentation de la turbidité de surface est observée en Juin 2021 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 (particules bioclastiques, bloom zooplanctonique...) en suspension dans la couche de surface.

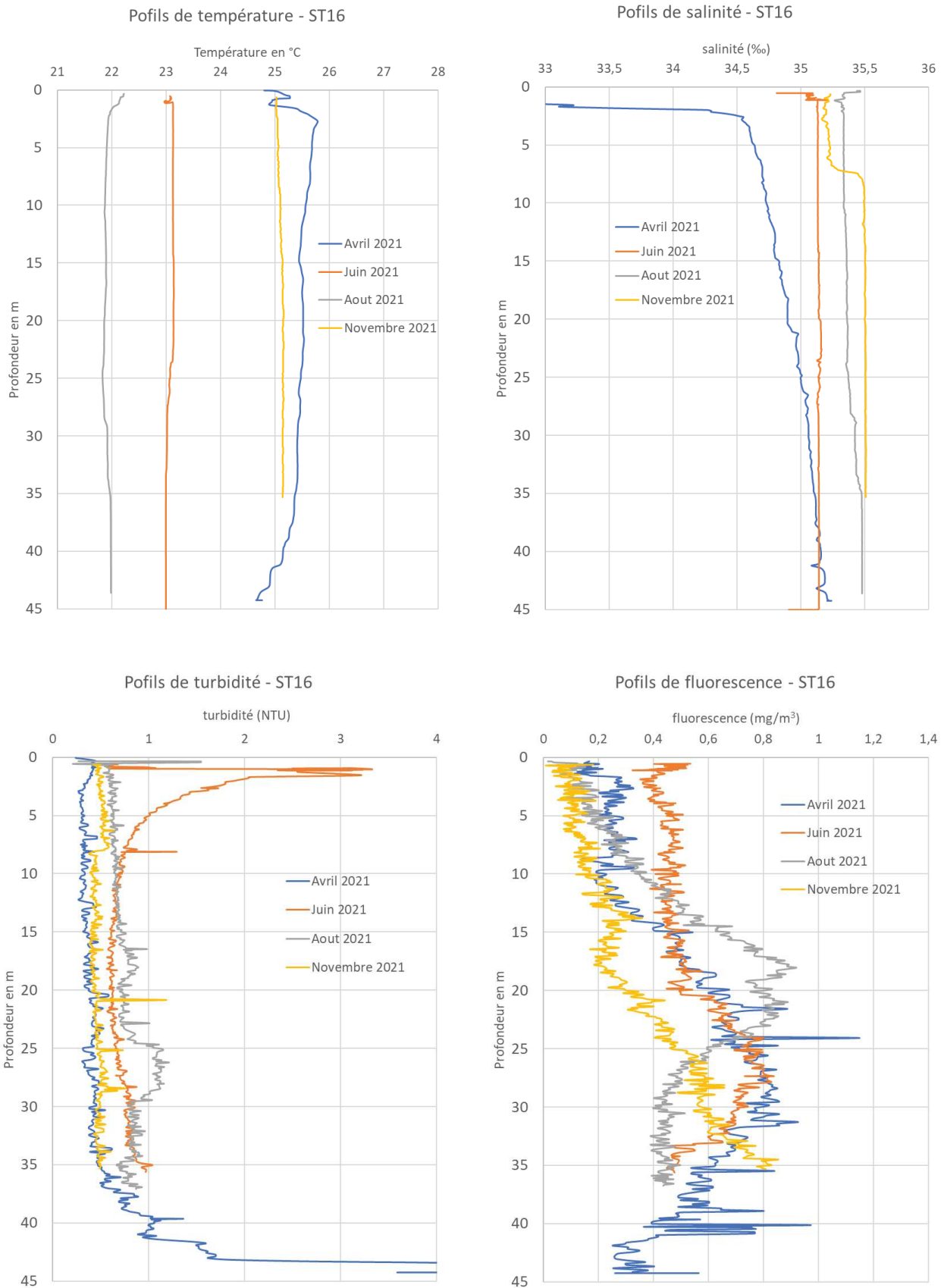


Figure 3: Profils de température, salinité, turbidité et fluorescence lors des 4 campagnes

FLUORESCENCE

Les valeurs de fluorescence relevées en Juin 2021 en profondeur semblent correspondre avec l'activité photosynthétique évoquée plus haut. En revanche, l'augmentation de la fluorescence marquée à mi-profondeur lors de la campagne d'août, et l'augmentation avec la profondeur observée en avril et novembre sont plus difficiles 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 2 m d'épaisseur, non optimale pour le développement de la faune et flore marine. Par ailleurs, en avril, la faible fluorescence des eaux de surface confirme l'absence de populations phytoplanctonique qui génèrerait la turbidité observée.

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 en partie reliées 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 2021 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, s'avèrent comme lors des campagnes précédentes légèrement plus faibles que les concentrations caractérisant l'eau de mer (entre 2500 et 2700 mg/L), avec une moyenne de 2158 ± 217 mg/L. Ces valeurs peuvent s'expliquer par la localisation très côtière de la station ST16, ainsi qu'à l'influence terrigène qu'on lui connaît. (Rapport Synthèse 10 ans.)

La valeur de pH mesurée en surface en novembre (8,21) est légèrement plus forte qu'en saison humide : avril (8,05) et juin (8,06). En effet, la quantité de précipitations atmosphériques joue un rôle dans la variation du pH marin en abaissant localement sa valeur (les eaux de pluies sont plus acides (pH 5) que l'eau de mer (pH 8,2)).

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

St16				
Campagne	Niveau	Mg^{2+} (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	pH
Avril 2021	S	1324	1650	8,05
	M	1424	2050	8,04
	F	1415	2550	8,02
Juin 2021	S	1370	2350	8,06
	M	1350	2250	8,04
	F	1372	2200	8,03
Août 2021	S	1382	2150	8,11
	M	1338	2200	8,12
	F	1425	2050	8,11
Novembre 2021	S	1359	2050	8,21
	M	1377	2100	8,12
	F	1372	2300	8,15
Moyenne		1375	2158	8,08
Ecart-type		32	217	0,05

3. Matières en suspension

Les résultats des concentrations en MES pour les campagnes 2021 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).

Les concentrations en MES obtenues durant l'année 2021 en ST16 sont plutôt hétérogènes avec une moyenne de $1,034 \pm 1,035$ mg/L et contrairement à l'année précédente où la moyenne atteignait 0,302 mg/L avec 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 (3,20 mg/L), alors qu'aucun épisode pluvieux notable n'a été enregistré, ni avant ni pendant la campagne ; cette valeur résultant probablement d'un événement bien antérieur. Toutefois, l'année précédente, cette observation avait déjà été faite au même niveau et à la même période. En avril cependant, on retrouve également une forte valeur à mi-profondeur (2,09 mg/L), marque de la chute des particules terrigènes dans la colonne d'eau à la suite d'épisodes pluvieux.

Bien que les conditions météorologiques influencent la charge en MES, l'observation ci-dessus tend à démontrer que les particules terrigènes chutent plus ou moins rapidement dans la colonne d'eau en relation avec les régimes de vent. La couche turbide relevée en août est donc probablement due à un épisode pluvieux antérieur à 5 jours avant la campagne.

Pour l'ensemble des campagnes 2021, les résultats de concentrations en MES ne permettent pas de mettre en évidence un quelconque gradient sur la profondeur.

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.

St16		
Campagne	Niveau	MES (mg/L)
Avril 2021	S	0,238
	M	2,09
	F	<0,100
Juin 2021	S	0,476
	M	0,455
	F	0,458
Août 2021	S	1,92
	M	3,20
	F	1,82
Novembre 2021	S	0,224
	M	0,249
	F	0,247
Moyenne		1,034
Ecart-type		1,035

4. Concentrations en carbonates

Les résultats d'analyse des CO_3^{2-} mesurés lors des campagnes 2021 sont reportés dans le Tableau 4.

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 2021 montrent une diminution des taux de carbonates en surface et mi-profondeur. Ces concentrations s'inscrivent en miroir de la fluorescence et donc de l'activité biologique ayant prévalu durant cette période (consommation des carbonates dissous pour tests calcaires).

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.

St16		
Campagne	Niveau	Carbonates (mq/L)
Avril 2021	S	1,99
	M	1,58
	F	2,19
Juin 2021	S	2,26
	M	2,24
	F	2,21
Août 2021	S	2,26
	M	2,28
	F	2,24
Novembre 2021	S	2,26
	M	2,26
	F	2,19
Moyenne		2,16
Ecart-type		0,20

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 ($\text{LQ} = 0,100 \text{ mg/L}$) en 2021.

6. Métaux dissous

Les résultats d'analyse des métaux dissous de la station St16 des campagnes de 2021 sont regroupés dans les Figure 4 et dans l'Annexe 3. Les valeurs sont fournies dans le Tableau 5.

Les concentrations en métaux peuvent être révélatrices des apports particuliers et/ou d'eaux douces essentiellement en surface.

Le Co, souvent situé sous la limite de quantification ($0,027 \mu\text{g/L}$), est détecté à chacune des campagnes 2021 à l'exception de celle de juin, avec une prédominance en surface. On constate donc un gradient de concentrations diminuant globalement avec la profondeur.

Les concentrations en Cu sont également quantifiables en 2021, uniquement en surface pour les campagnes d'août et novembre, ce qui pousserait à conclure à un gradient augmentant en surface, mais les concentrations maximales de l'année, mesurée en avril, sont obtenues selon un gradient augmentant avec la profondeur (max de $0,213 \mu\text{g/L}$).

De fait, de fortes concentrations maximales en Cr^{6+} et Cr_{total} sont également trouvées lors de la campagne d'avril mais en surface (Figure 4). Les concentrations maximales sont observées simultanément pour les deux formes du chrome (1,11 et 2,97 $\mu\text{g/L}$ 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^{6+} étant libéré des sols par lixiviation.

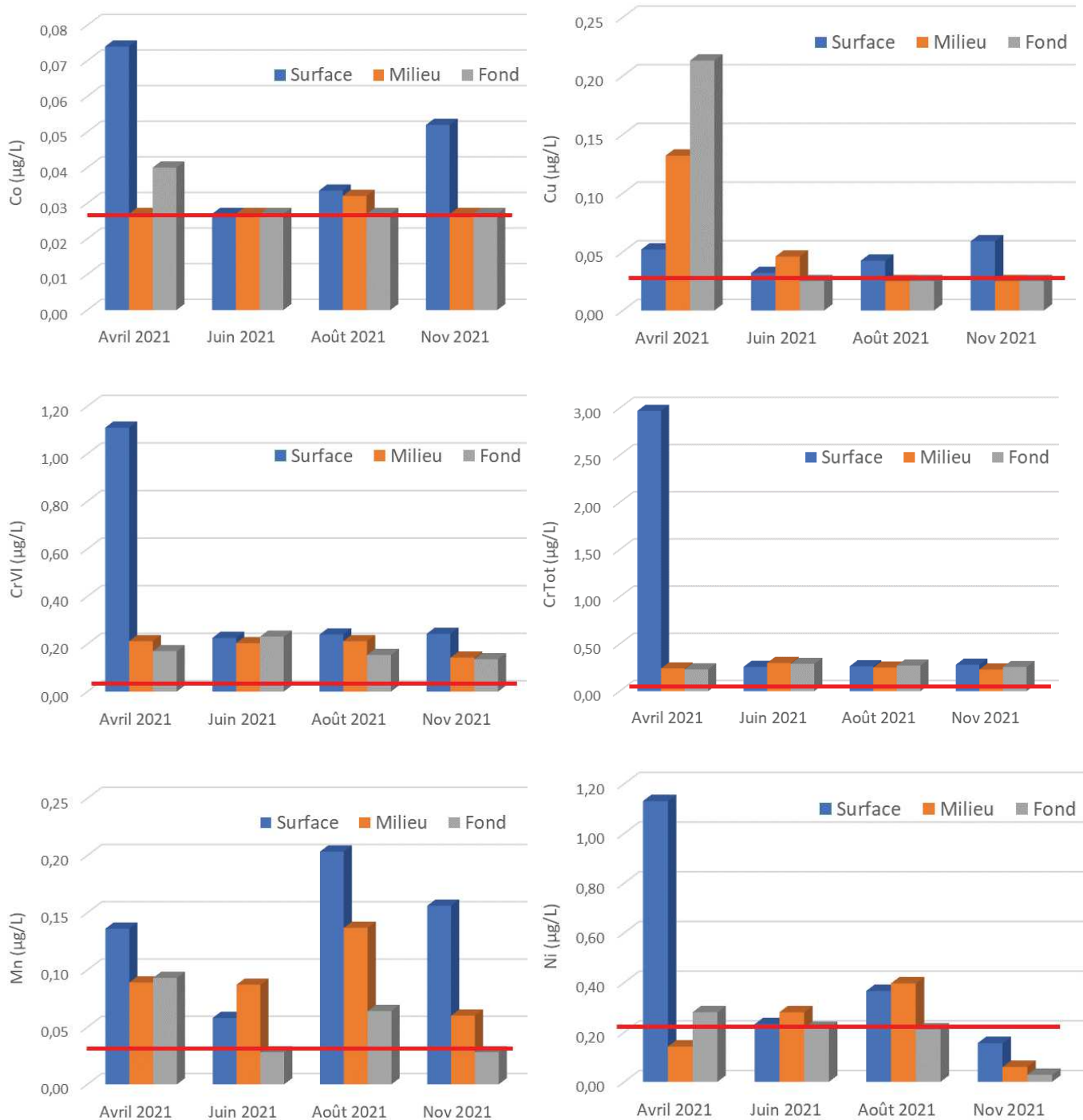


Figure 4 : Concentrations en métaux dissous (Co ; Cu ; Cr^{6+} ; Cr-total ; Mn et Ni) mesurées aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des 4 campagnes de prélèvement d'eaux de mer. (Les lignes rouges correspondent aux limites de quantification respectives de ces métaux : 0,027 ; 0,050 ; 0,050 ; 0,028 et 0,022 $\mu\text{g/L}$).

Les concentrations en Ni suivent cette tendance et les maximales sont obtenues lors de la même campagne d'avril dans la couche de surface (1,13 µg/L). Le manganèse semble, quant à lui, dissocié de ce mode de distribution montrant une augmentation très ponctuelle dans la couche de surface lors de la campagne d'avril ; sa concentration maximale est obtenue en surface lors de la campagne d'août (0,203 µg/L).

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

St16								
Campagne	Niveau	Métaux dissous (µg/L)						
		Co	CrVI	Cr-total	Cu	Mn	Ni	Zn
Avril 2021	S	0,074	1,11	2,97	0,052	0,136	1,13	1,07
	M	0,027	0,212	0,241	0,132	0,089	0,142	1,07
	F	0,040	0,17	0,231	0,213	0,093	0,280	2,89
Juin 2021	S	0,027	0,226	0,258	0,032	0,058	0,232	1,07
	M	0,027	0,204	0,299	0,046	0,087	0,280	1,07
	F	0,027	0,231	0,289	0,025	0,028	0,217	1,07
Août 2021	S	0,034	0,24	0,264	0,042	0,203	0,366	1,07
	M	0,032	0,212	0,25	0,025	0,137	0,396	1,07
	F	0,027	0,154	0,271	0,025	0,064	0,211	1,07
Novembre 2021	S	0,052	0,243	0,28	0,059	0,156	0,385	4,44
	M	0,027	0,143	0,23	0,025	0,06	0,176	1,07
	F	0,027	0,136	0,256	0,025	0,028	0,079	1,07

Les concentrations en Co, Cr⁶⁺, Cu, Mn et Ni mesurées à la station St16 depuis 2007 sont regroupées en Figure 6 et Figure 7. Les statistiques sont regroupées dans le Tableau 6.

Les ordres de grandeur des concentrations obtenues lors des quatre campagnes trimestrielles de l'année 2021 sont similaires à celles des campagnes précédentes et restent dans le bruit de fond géochimique des eaux pour ces métaux. Comme observé les années précédentes, les statistiques par élément montrent que les concentrations moyennes ainsi que les écarts-types sont maximums en surface. Les concentrations à mi-profondeur et au fond sont comparables tandis qu'en surface, les valeurs sont 1,5 à 2 fois plus élevées (**Erreur ! Référence non valide pour un signet.**). Ces observations soulignent que les concentrations en métaux demeurent plus élevées et plus variables en surface. À quelques exceptions près, les concentrations maximales y ont toujours été relevées (Figure 6 et Figure 7). 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, et en avril 2021 pour Cu.

Les précipitations exerçant une influence sur les concentrations en métaux dissous, celles-ci ont été reportées depuis 2007 sur la Figure 5. Ainsi, la campagne d'avril 2021 montre bien des concentrations de surface plus fortes que les moyennes des dix dernières années concernant les éléments Co, Cr⁶⁺ et Ni.

Tableau 6: Moyenne et écart-type (m ± e) obtenus pour chaque niveau (S : surface; M: mi-profondeur; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2021.

Niveau	Statistiques	Co	Cr ⁶⁺	Crtot	Cu	Mn	Ni
S	m ± e (µg/L)	0,050 ± 0,028	0,29 ± 0,24	0,056 ± 0,075	0,276 ± 0,272	0,374 ± 0,236	0,05 ± 0,028
M	m ± e (µg/L)	0,035 ± 0,012	0,17 ± 0,05	0,048 ± 0,071	0,165 ± 0,106	0,242 ± 0,115	0,035 ± 0,012
F	m ± e (µg/L)	0,034 ± 0,011	0,16 ± 0,04	0,050 ± 0,051	0,159 ± 0,088	0,231 ± 0,099	0,034 ± 0,011

La mise en parallèle des Figure 6 et Figure 7, et de la Figure 5 permet de constater que le cumul des précipitations n'influence pas systématiquement de manière directe les concentrations en métaux ; 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 est que l'eau de pluie responsable de la lixiviation des sols, se charge en éléments dissous et surnage dans la baie du fait de sa plus faible 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.

Il est à noter, qu'en mars 2011 et mai 2013, les concentrations maximales ont été relevées avec une pluviométrie plus faible (<30 mm) ; ces hausses semblent liées à une combinaison de mécanismes, comme la direction et la force de vents, les marées et bien sûr, l'intensité du débit d'eau douce dans la Baie ainsi que les diverses contributions des activités portuaires et de l'usine.

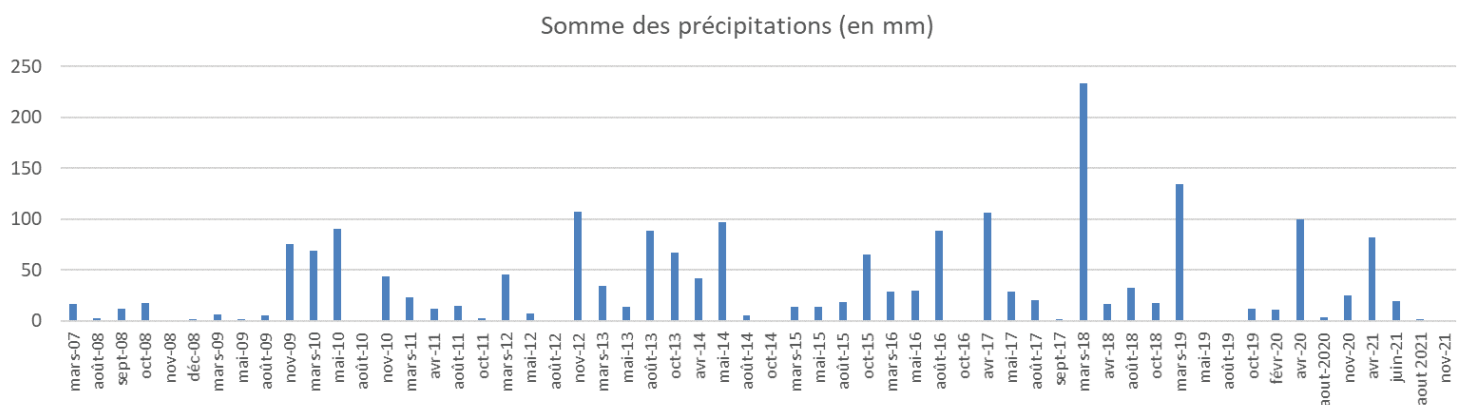


Figure 5: Cumul des précipitations avant les campagnes (5 jours) et pendant les campagnes de prélèvement effectuées entre 2007 et 2021 (Données météorologiques enregistrées à la station d'observation « Goro Usine »).

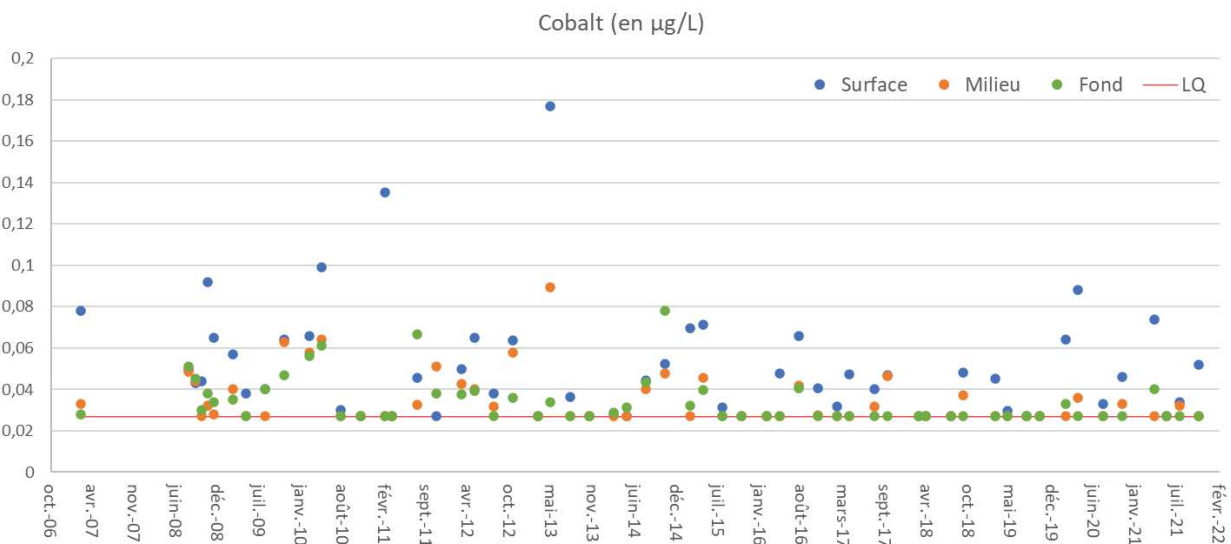


Figure 6 : Concentrations en Co dissous mesurées lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2021. (Limite de quantification : Co=0,027µg/L).



Figure 7 : Concentrations de Cr^{6+} , Cu, Mn et Ni dissous mesurées lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2021. (Limite de quantification : $\text{Cr}^{6+}=0,05\mu\text{g/L}$, $\text{Cu}=0,025\mu\text{g/L}$, $\text{Mn}=0,028\mu\text{g/L}$ et $\text{Ni}=0,022 \mu\text{g/L}$).

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.

Le tamisage des sédiments par voie humide a montré que les sédiments de 4 horizons de la carotte sont très majoritairement composés des fractions pélitiques. Avec une moyenne $91,8 \pm 1,0 \%$ de la masse totale, le taux des fractions fines est à la hausse par rapport au 2020 où la valeur minimale a été mesurée depuis 2011. Cependant, ce pourcentage reste encore inférieur de ceux obtenus lors des campagnes antérieures à 2020 (Tableau 7).

Pour cette campagne, les teneurs en carbonates des fractions pélitiques des 4 horizons se distribuent entre 39,4 (horizon 0-1 cm) et 60,1 % (horizon 3-4 cm) avec une moyenne de $53,0 \pm 9,3 \%$ ce qui représente la valeur moyenne comparable aux valeurs mesurées entre 2011 et 2017. Toutefois, la présente campagne se singularise avec un très fort écart-type encore jamais relevé auparavant ; la valeur minimale ayant été mesurée dans le premier centimètre de la carotte (Tableau 7).

2. Granulométrie des particules

Les résultats de la « granulométrie laser » des quatre premiers horizons centimétriques 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 μm) avec une moyenne de $67,1 \pm 3,8 \%$ du volume total, tandis que le second mode est représenté à la fois par la classe de silts moyens (20-40 μm ; $16,5 \pm 0,9 \%$ du volume total) et d'argiles (0,02-2,00 μm ; $13,4 \pm 2,1 \%$ du volume total). Ces observations restent similaires à celles effectuées lors de précédentes campagnes, dont celles obtenues lors de l'État de Référence en 2011 (Tableau 8).

En 2021, on observe que dans le premier horizon de la carotte, la proportion des silts fins augmente sensiblement au détriment de celles d'argiles (Figure 8).

Remarque : la détection de particules de $\varnothing > 41 \mu\text{m}$ dans les échantillons tamisés à 41 μm 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.

Carotte St16				
Campagne	% Ø < 41 µm		Carbonate (%)	
2010	ND		ND	
2011	98,5	±0,3	54,5	±0,3
2012	90,3	±4,6	51,8	±5,3
2013	96,8	±0,8	53,8	±2,6
2014	94,3	±3,8	52,9	±0,8
2015	98,4	±0,7	53,6	±4,5
2016	96,7	±0,6	56,2	±0,4
2017	94,8	±0,9	51,3	±0,9
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
2021	91,8	±1,0	53,0	±9,3

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

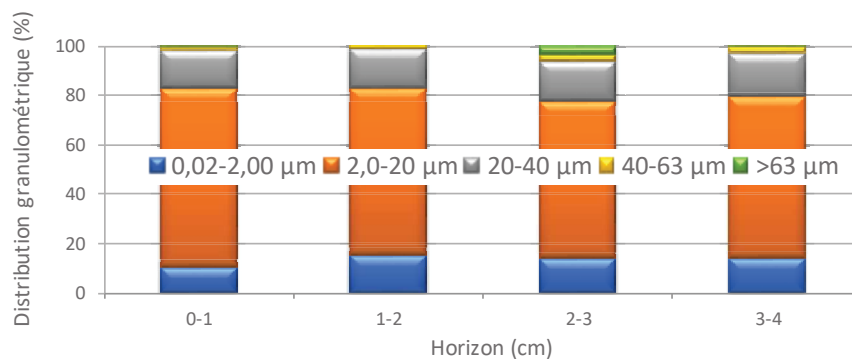


Figure 8 : Distribution granulométrique en pourcentage volumique sur la fraction pélitique des horizons 0-1 cm, 1-2 cm, 2-3 cm et 3-4 cm de la carotte St16.

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	<div>12,4</div>	±3,0	<div>64,2</div>	±4,0	<div>18,4</div>	±4,9	<div>4,45</div>	±1,84	<div>0,575</div>	±0,275
2012	<div>28,7</div>	±4,8	<div>48,2</div>	±4,9	<div>13,4</div>	±3,3	<div>4,89</div>	±1,66	<div>4,83</div>	±2,63
2013	<div>30,8</div>	±2,9	<div>54,3</div>	±2,8	<div>12,8</div>	±1,4	<div>2,06</div>	±0,64	<div>0,007</div>	±0,014
2014	<div>25,1</div>	±9,9	<div>49,4</div>	±9,9	<div>11,7</div>	±2,2	<div>5,30</div>	±5,42	<div>8,49</div>	±12,2
2015	<div>27,8</div>	±2,0	<div>57,8</div>	±2,4	<div>11,6</div>	±2,1	<div>2,38</div>	±1,42	<div>0,450</div>	±0,835
2016	<div>21,6</div>	±3,4	<div>60,1</div>	±2,9	<div>14,1</div>	±2,5	<div>3,73</div>	±1,34	<div>0,575</div>	±0,435
2017	<div>13,5</div>	±2,0	<div>66,0</div>	±1,1	<div>13,9</div>	±1,7	<div>3,52</div>	±0,36	<div>3,12</div>	±1,01
2018	<div>9,30</div>	±0,50	<div>52,3</div>	±2,8	<div>26,3</div>	±0,5	<div>9,00</div>	±1,15	<div>3,00</div>	±1,41
2019	<div>13,8</div>	±1,7	<div>67,4</div>	±2,3	<div>16,5</div>	±3,0	<div>2,29</div>	±0,79	<div>0,030</div>	±0,037
2020	<div>12,5</div>	±3,5	<div>59,8</div>	±4,5	<div>20,9</div>	±4,9	<div>5,74</div>	±2,44	<div>1,02</div>	±0,61
2021	<div>13,4</div>	±2,1	<div>67,1</div>	±3,8	<div>16,5</div>	±0,9	<div>1,95</div>	±0,92	<div>1,01</div>	±1,64

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 sont composées principalement de Calcite et dans une moindre mesure d'Aragonite, minéraux représentant le pôle marin des apports. Des apports terrigènes d'origine latéritique comme la Goethite et Gibbsite sont aussi retrouvés à la station St16 sur l'ensemble de la carotte. La distribution de ces deux influences est particulièrement stable de haut en bas de la carotte (Tableau 9).

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					
Composition minérologiques (%)					
Horizon	Calcite-Ca	Calcite-Mg	Aragonite	Goethite	% Autre*
0-1 cm	10	29	20	16	25
1-2 cm	10	27	20	11	32
2-3 cm	10	28	20	12	30
3-4 cm	11	28	20	13	28

* : Dickite, Gibbsite, Halite, Serpentine, Quartz, Pyrite, etc

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 stoechiométrique à partir des concentrations en Ca et Mg (considérées comme étant exclusivement présentes sous forme de CaCO_3 et MgCO_3 dans le contexte du sud calédonien). Cet écart est explicable par le fait que la DRX semi-quantitative caractérise seulement les minéraux cristallisés (Chaurrand, 2006 ; Achard, 2013), ce mode d'estimation ne tenant pas compte des phases amorphes de certains de ces minéraux, ni des minéraux du cortège latéritique contenant du Mg, ce qui peut alors majorer le pourcentage en carbonates calculé.

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, seules les concentrations en Co, Cr et Mn demeurent relativement stables le long de la carotte sédimentaire ; celles de Ca et d'autres métaux du cortège latéritique (Fe et Ni) montrent de faibles gradients de concentrations (Tableau 10) vers le haut de la carotte.

Entre les différentes campagnes, à l'exception de Mn, les autres métaux ont une évolution à la hausse dans le temps. Bien que cela ne soit pas systématique, cette augmentation est constatée dès 2011. Depuis 2019, une légère tendance à la baisse se dessine ; néanmoins, les concentrations totales en Co, Cr, Fe et Ni obtenues en 2021 demeurent bien supérieures à celles enregistrées en 2010 pour l'Etat de Référence. En revanche pour le Ca, les concentrations, varient autour de la valeur de référence. En ce qui concerne le Mn, il présente des tendances spécifiques ; mis à part quelques valeurs hautes, dont notamment celles de 2017, les concentrations totales moyennes mesurées demeurent peu variables entre les années y compris pour 2021 (Tableau 11).

En ce qui concerne le ratio Ca/Fe, il montre des valeurs plus faibles en 2021 en comparaison à celles de 2010 ; ce résultat suggère un accroissement des apports terrigènes par rapport à l'Etat de Référence. Toutefois, ce ratio demeure supérieur à ceux de 2015, 2018 et 2019, ces trois campagnes se caractérisant par les concentrations en Ca les plus faibles (Tableau 11).

Les concentrations totales et les ratios Ca/Fe mesurés dans le premier centimètre montrent des tendances similaires : les teneurs en Co, Cr, Fe et Ni sont à la hausse dès la campagne de 2012 et atteignent les maximales entre 2014 et 2016. Depuis, celle-ci est à la baisse progressive pour le Co, Cr et Ni ; en 2021, elles sont revenues à des niveaux comparables à 2012. Pour le Fe, la variation est plus hétéroclite, néanmoins, toutes les teneurs mesurées depuis 2010 demeurent supérieures, ce qui explique les faibles ratios Ca/Fe (Figure 9 et Figure 10).

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 (oxydable¹ et acido-soluble²) 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 la Figure 11 et le Tableau 12, les concentrations en Ca sont très fortes (95 %) 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 : 31 %), réductibles (Co : 23 % et Mn : 18 %) et résiduelles (Co : 71 % et Mn : 51 %).

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, pour des 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.

¹ La phase oxydable : elle représente la matière organique et les sulfures des sédiments. L'extraction des métaux de cette phase permet de quantifier les éléments les plus labiles, donc disponibles pour les organismes.

² La phase acido-soluble : elle est composée de la matrice carbonatée du sédiment. Elle contient également des éléments très faiblement liés aux minéraux, mais de disponibilité modérée.

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	157 730	71,5	2 461	10,8	79 162	693	868	204
Max	240 792	81,1	2 681	10,8	98 953	765	1 114	204
Moyenne	212 039	77,1	2 547	10,8	91 371	729	1 027	204
Ecart-type	37 240	4,1	100	0,1	8 516	31	109	1
CV (%)	18	5	4	<1	9	4	11	<1

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)																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	1 059 ±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	1 376 ±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	1 033 ±123	215 ±22	1,76 ±0,10									
2016	236 224 ±14 902	104,0 ±2	3 213 ±53	11,6 ±0,1	76 617 ±1 361	796 ±33	1 434 ±47	206 ±1	3,08 ±0,21									
2017	205 426 ±3 554	102,0 ±6	3 482 ±420	13,1 ±0,5	75 585 ±5 483	106 ±9 ±23	1 396 ±101	231 ±44	2,73 ±0,19									
2018	179 968 ±1 042	100,0 ±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									
2021	212 039 ±37 240	77,1 ±4,1	2 547 ±100	10,8 ±0,1	91 371 ±8 516	729 ±30,8	1 027 ±109	204 ±1	2,31 ±0,24									

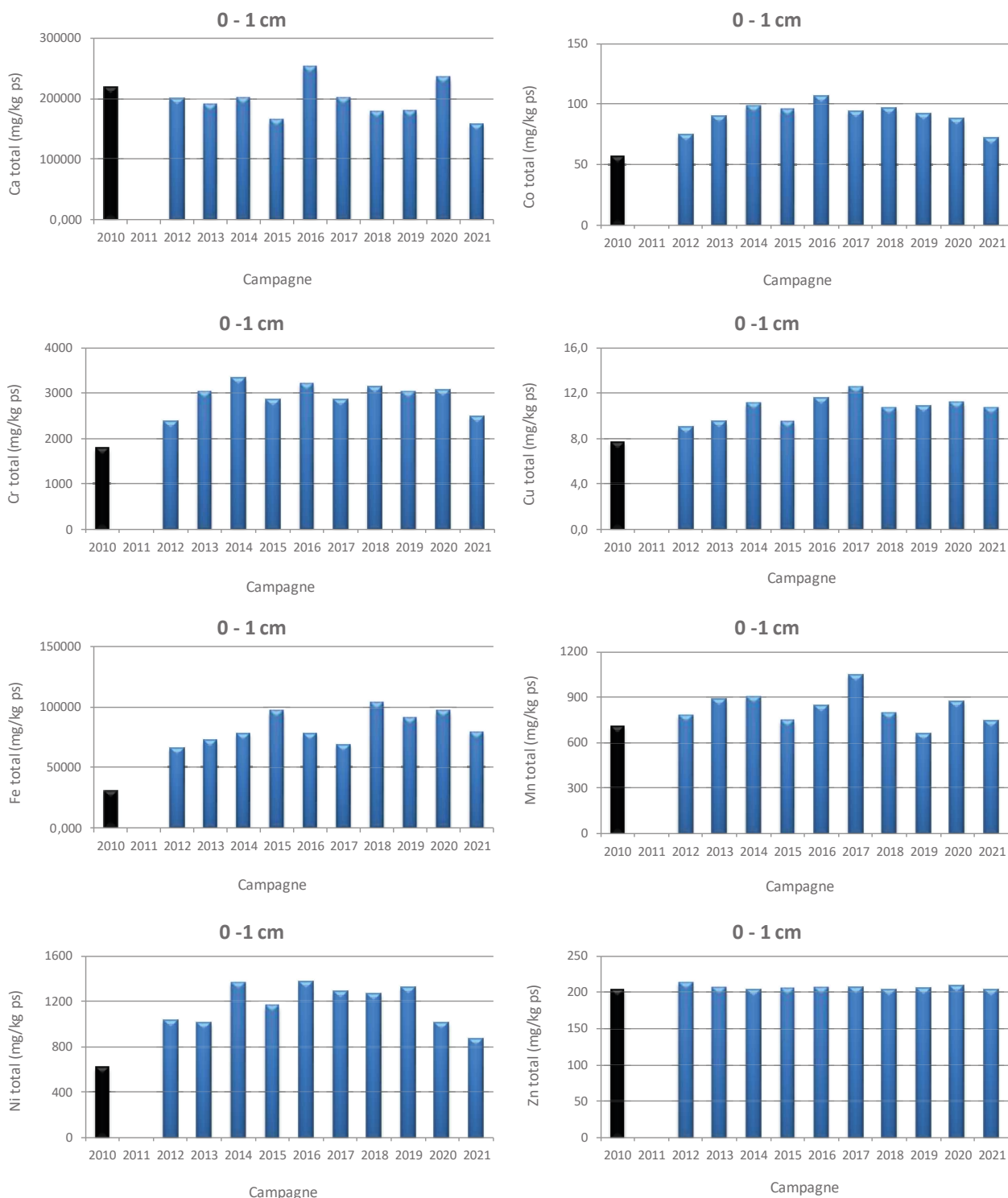


Figure 9 : Évolution des concentrations en métaux et calcium totales mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16, Pour la campagne de 2011, en raison du manque de matière, les concentrations des éléments n'ont pas pu être déterminées pour l'horizon 0-1 cm.

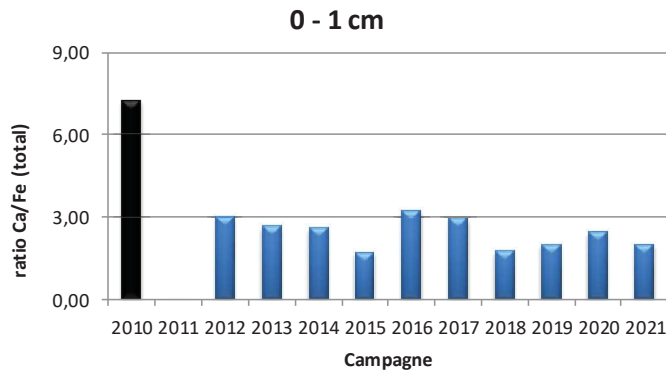
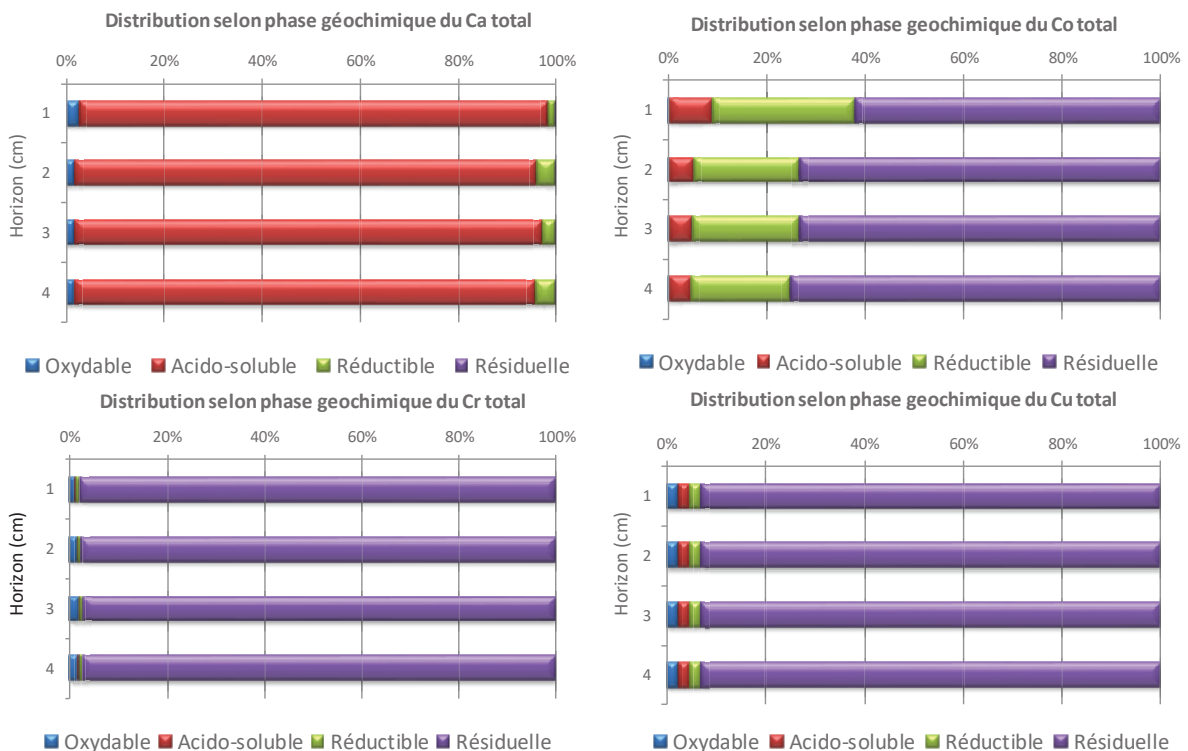


Figure 10 : Évolution des ratios Ca/Fe mesurés dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

Aussi, de fortes concentrations en métaux sont observables principalement dans la phase résiduelle (matrice latéritique) tandis qu'elles sont moins élevées dans la phase acido-soluble (associée aux carbonates, hormis le Mn) et 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 ; quant aux Cr, Fe et Ni ce pourcentage est <2 %. A l'inverse, les proportions augmentent significativement pour Mn (environ 31 % du total), cet élément serait potentiellement ainsi le plus disponible pour les organismes vivants (Tableau 12).

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



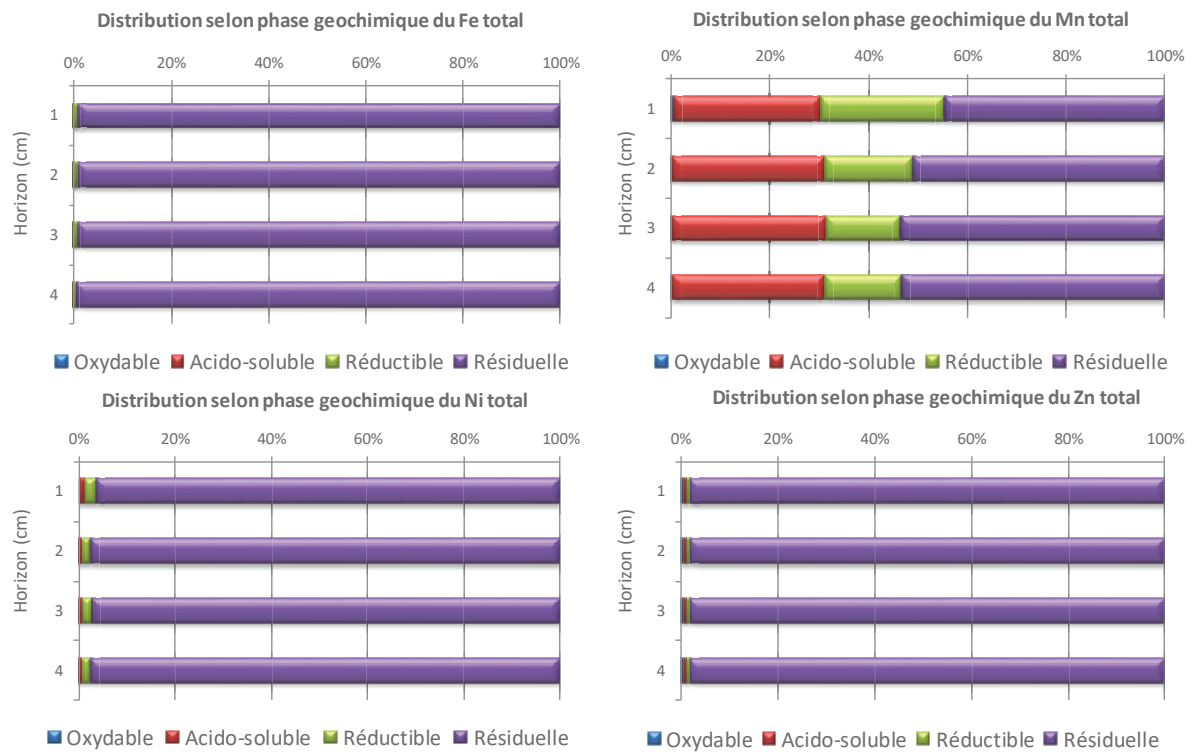


Tableau 12 : Concentrations en métaux et calcium (moyennes, écart-types et valeurs extrêmes) mesurées dans les fractions fines sur les 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire et la distribution des concentrations selon les phases géochimiques à St16.

Carotte St16								
Phase : Oxydable (mg/kg ps)*								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	4 195	0,250	25,5	0,250	2,50	1,23	0,500	1,25
Max	4 489	0,250	47,5	0,250	2,50	3,97	0,500	1,25
Moyenne	4 300	0,250	39,1	0,250	2,50	2,27	0,500	1,25
Ecart-type	151	0,001	9,9	0,001	1,00	1,46	0,001	0,01
CV (%)	4	<1	25	<1	<1	64	<1	<1
Distribution du total (%)	2	<1	2	2	<1	<1	<1	1
Phase : Acido-soluble (mg/kg ps)*								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	151 299	3,36	5,56	0,250	3,20	217	7,05	1,25
Max	226 332	6,04	7,30	0,250	3,94	237	9,15	1,25
Moyenne	200 857	4,21	6,19	0,250	3,62	224	7,74	1,25
Ecart-type	33 798	1,25	0,77	0,001	0,31	9	0,96	0,01
CV (%)	17	30	12	0	9	4	12	0
Distribution du total (%)	95	5	0	2	0	31	1	1
Phase : Réductible (mg/kg ps)*								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	1 988	15,6	12,8	0,250	502	104	18,6	1,25
Max	9 867	20,7	17,3	0,250	711	185	22,9	1,25
Moyenne	6 556	17,7	14,6	0,250	639	134	20,9	1,25
Ecart-type	3 463	2,1	2,0	0,001	95	36	2,0	0,01
CV (%)	53	12	13	<1	15	27	9	<1
Distribution du total (%)	3	23	1	2	1	18	2	1
Phase : Résiduelle (mg/kg ps)*								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	248	44,4	2 396	10,0	78 461	332	835	200
Max	376	59,4	2 614	10,0	98 299	390	1086	200
Moyenne	326	54,9	2 487	10,0	90 726	369	998	200
Ecart-type	57	7,0	97	0,1	8 549	26	111	1
CV (%)	17	13	4	<1	9	7	11	<1
Distribution du total (%)	<1	71	98	93	99	51	97	98
Phase : Disponible (mg/kg ps)								
Eléments (mg/kg ps)	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Min	155 494	3,61	32,8	0,500	5,70	219	7,55	2,50
Max	230 567	6,29	53,5	0,500	6,44	239	9,65	2,50
Moyenne	205 157	4,46	45,3	0,500	6,12	227	8,24	2,50
Ecart-type	33 862	1,25	9,2	0,001	0,31	8	0,96	0,01
CV (%)	17	28	20	<1	5	4	12	<1
Distribution du total (%)	97	6	2	5	<1	31	1	1

* pour faciliter la lecture des tendances, les concentrations non quantifiables (surlignées en rouge) sont majorées à la limite de la quantification.

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 ; Tableau 15 et Tableau 16). Ainsi, les concentrations de 2021 se distinguent de celles de 2010 de la manière suivante :

- **Phase oxydable** : niveaux comparables, voire inférieurs, pour tous les éléments sans exception (Tableau 13) ;
- **Phase acido-soluble** : valeurs bien plus faibles sauf pour Ca qui présente des concentrations comparables depuis 2010 (Tableau 14) ;
- **Phase réductible** : valeurs en forte hausse pour tous les métaux latéritiques sans exception et comparables pour le Ca (Tableau 15) ;
- **Phase résiduelle** : niveaux également en hausse, mais moindre, comparé à la phase réductible sauf pour le Fe dont les concentrations ont doublé dès 2011 (Tableau 16).

Ainsi, globalement de 2010 à 2021, l'accroissement des concentrations des 5 métaux latéritiques dans **les phases réductibles et résiduelles** est bien perceptible (Tableau 15 et Tableau 16). 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 campagnes 2018 et 2019, en 2020 et 2021 un léger regain en apports océaniques se dessine, comme le montre l'accroissement des teneurs en Ca associé à la phase carbonatée (phase acido-soluble) (Tableau 11 et Tableau 14).

Quant à la fraction de Co, Cr, Fe, Mn et Ni dite **disponible** pour les organismes vivants (phase oxydable + acido-soluble), les concentrations mesurées en 2021 montrent peu d'évolution par rapport à celles de 2010 sauf pour la teneur en Fe dont la décroissance d'un facteur 26 est la plus remarquable (Tableau 17) ; 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 valeurs respectives de l'Etat de Référence, en revanche, celles de Co et Ni varient sensiblement autour de celles-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. Depuis 2020, les teneurs en Co, Cr et Ni sont à nouveau à la hausse et rejoignent celles de l'Etat de Référence tandis que celles en Fe disponibles demeurent toujours invariablement basses depuis quelque temps (Tableau 17).

En ce qui concerne Mn, la variation est plus hétérogène ; excepté la campagne de 2017 où la valeur maximale a été révélée, depuis 2012 les concentrations en formes disponibles ont évolué à la baisse jusqu'en 2019 où la moyenne minimale a été mesurée. En 2020, la tendance s'inverse : la teneur relevée devient comparable à celle obtenue lors de l'état de Référence de 2010. Pour cette campagne 2021, une baisse s'amorce à nouveau, la valeur moyenne mesurée tend vers le minima (Tableau 17).

L'ensemble de ces observations est étayé par l'évolution des concentrations des formes disponibles dans le premier centimètre de la carotte sédimentaire (Figure 12).

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

Campagne	Carotte St16											
	Phase 1 : OXYDABLE (mg/kg ps)*											
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn				
2010	10 951 ±929	0,578 ±0,383	35,2 ±7,9	0,293 ±0,043	6,83 ±1,36	12,5 ±5,8	0,600 ±0,141	1,25 ±0,01				
2011**	16 792 ±2 611	0,479 ±0,200	36,7 ±11,8	0,511 ±0,079	3,49 ±1,25	22,4 ±4,1	1,30 ±0,44	1,25 ±0,01				
2012	7 824 ±562	0,250 ±0,001	27,5 ±6,4	0,850 ±0,173	2,45 ±1,76	9,00 ±3,79	0,550 ±0,100	1,25 ±0,01				
2013	12 991 ±845	0,590 ±0,060	35,5 ±2,9	0,615 ±0,025	16,4 ±11,9	17,4 ±4,7	1,18 ±0,22	1,25 ±0,01				
2014	8 006 ±480	1,13 ±0,61	42,7 ±5,1	0,329 ±0,019	2,50 ±0,00	6,23 ±3,45	0,775 ±0,096	1,25 ±0,01				
2015	9 247 ±279	2,90 ±0,70	33,6 ±2,2	0,675 ±0,096	10,9 ±4,3	16,7 ±4,3	1,40 ±0,14	1,25 ±0,01				
2016	8 086 ±200	0,420 ±0,026	41,5 ±5,4	0,283 ±0,035	2,50 ±0,01	16,6 ±4,1	0,975 ±0,050	1,25 ±0,01				
2017	5 373 ±280	0,253 ±0,006	28,7 ±6,4	0,251 ±0,003	2,50 ±0,01	8,49 ±2,25	0,659 ±0,015	1,25 ±0,01				
2018	5 010 ±625	0,250 ±0,001	25,7 ±5,7	0,250 ±0,001	2,50 ±0,01	6,76 ±4,56	0,526 ±0,030	1,25 ±0,01				
2019	6 455 ±671	0,793 ±0,285	25,1 ±3,4	0,250 ±0,001	2,50 ±0,01	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				
2021	4 300 ±151	0,250 ±0,001	39,1 ±9,7	0,250 ±0,001	2,50 ±0,01	2,27 ±1,46	0,500 ±0,001	1,25 ±0,01				

*: Pour les concentrations en dessous de la limite de quantification, les moyennes et les écart-types 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).

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

Campagne	Carotte St16													
	Phase 2 : ACIDO-SOLUBLE (mg/kg ps)*													
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn						
2010	187 205 ±10 965	6,28 ±0,54	12,7 ±0,2	1,35 ±0,21	151 ±14	350 ±38	9,50 ±0,59	1,75 ±0,42						
2011**	199 676 ±7 214	6,20 ±0,20	6,30 ±0,66	1,69 ±1,04	4,92 ±0,93	330 ±34	11,8 ±0,7	2,58 ±0,70						
2012	186 677 ±20433	8,98 ±0,90	13,4 ±1,77	3,28 ±0,21	12,6 ±4,4	425 ±44	16,0 ±1,7	4,40 ±1,43						
2013	180 958 ±4 421	6,28 ±0,60	7,73 ±0,46	0,575 ±0,096	19,0 ±3,3	364 ±27	11,4 ±0,6	1,28 ±0,05						
2014	181 658 ±5 838	5,03 ±0,54	6,78 ±0,15	0,375 ±0,050	3,18 ±0,28	361 ±35	11,1 ±0,5	1,25 ±0,01						
2015	141 501 ±7 228	4,83 ±0,35	7,35 ±0,37	1,50 ±0,88	21,6 ±10,9	279 ±19	9,28 ±0,63	10,7 ±18,9						
2016	223 072 ±14 907	4,78 ±0,54	6,83 ±0,26	0,525 ±0,050	11,3 ±2,0	278 ±16	7,88 ±0,71	1,41 ±0,32						
2017	183 379 ±3 314	3,93 ±0,21	6,26 ±0,13	1,01 ±0,09	4,63 ±0,42	462 ±25	7,57 ±0,23	1,38 ±0,27						
2018	169 158 ±903	3,00 ±0,42	4,20 ±0,14	0,253 ±0,007	3,00 ±0,36	246 ±25	5,89 ±0,04	1,25 ±0,01						
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						
2021	200 857 ±33 798	4,21 ±1,25	6,19 ±0,77	0,250 ±0,001	3,62 ±0,31	224 ±9	7,74 ±0,96	1,25 ±0,01						

*: 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).

Tableau 15 : Compilation des concentrations en métaux et calcium (moyennes et écart-types) analysées dans la phase réductible des fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

Campagne	Carotte St16													
	Phase 3 : REDUCTIBLE (mg/kg ps)*													
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn						
2010	8 763 ±1 392	7,55 ±1,43	7,73 ±1,11	0,675 ±0,096	217 ±73	72,0 ±11,2	8,30 ±1,09	1,26 ±0,03						
2011**	5 783 ±532	11,1 ±0,7	11,2 ±1,0	0,250 ±0,000	365 ±57	78,0 ±4,7	13,9 ±0,7	3,35 ±0,23						
2012	11 809 ±6 845	11,5 ±1,7	10,0 ±1,5	0,250 ±0,000	474 ±40	65,0 ±6,8	13,4 ±1,7	2,90 ±1,82						
2013	2 746 ±120	19,5 ±2,7	21,7 ±4,0	0,425 ±0,050	1138 ±317	119,0 ±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	101,0 ±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	105,0 ±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	101,0 ±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	103,0 ±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	106,0 ±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						
2021	6 556 ±3 463	17,7 ±2,1	14,6 ±2,0	0,250 ±0,001	639 ±95	134 ±36	20,9 ±2,0	1,25 ±0,01						

*: 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).

Tableau 16 : Compilation des concentrations en métaux et calcium (moyennes et écart-types) analysées dans la phase résiduelle des fractions fines des 4 premiers horizons de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

Campagne	Carotte St16											
	Phase 4 : RESIDUELLE (mg/kg ps)*											
	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn				
2010	290 ±47	49,5 ±7,9	1 982 ±269	10,0 ±0,1	32 896 ±2 274	239 ±39	755 ±127	200 ±1				
2011**	232 ±56	69,1 ±0,7	2 762 ±11	10,0 ±0,1	81 847 ±56	342 ±39	1 026 ±1	200 ±1				
2012	341 ±129	62,2 ±11,5	2 277 ±82	10,0 ±0,1	73 403 ±12 396	298 ±45	1 152 ±215	200 ±1				
2013	445 ±63	66,5 ±5,5	3 169 ±132	10,0 ±0,1	74 814 ±2 982	363 ±15	1 023 ±43	200 ±1				
2014	417 ±90	80,6 ±2,6	3 227 ±108	10,0 ±0,1	77 570 ±556	386 ±4	1 350 ±22	200 ±1				
2015	975 ±187	69,8 ±1,4	2 731 ±53	10,5 ±1,1	97 830 ±1 970	317 ±8	1 005 ±124	200 ±1				
2016	916 ±93	79,1 ±1,5	3 145 ±52	10,1 ±0,1	76 257 ±1 330	401 ±9	1 403 ±47	200 ±1				
2017	583 ±78	82,3 ±5,7	3 428 ±415	10,5 ±0,3	74 815 ±5 403	497 ±32	1 369 ±99	223 ±45				
2018	352 ±579	84,5 ±18,1	3 656 ±1 488	10,0 ±0,1	112 193 ±27 363	410 ±128	1 405 ±402	200 ±1				
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				
2021	326 ±57	54,9 ±7,1	2 487 ±97	10,0 ±0,1	90 726 ±8,549	369 ±26	998 ±111	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).

Tableau 17 : 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
2021	205 157	±33 862	4,46	±1,25	45,3	±9,2	0,500	±0,001	6,12	±0,31	227	±8	8,24	±0,96	2,50	±0,01

* : 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).

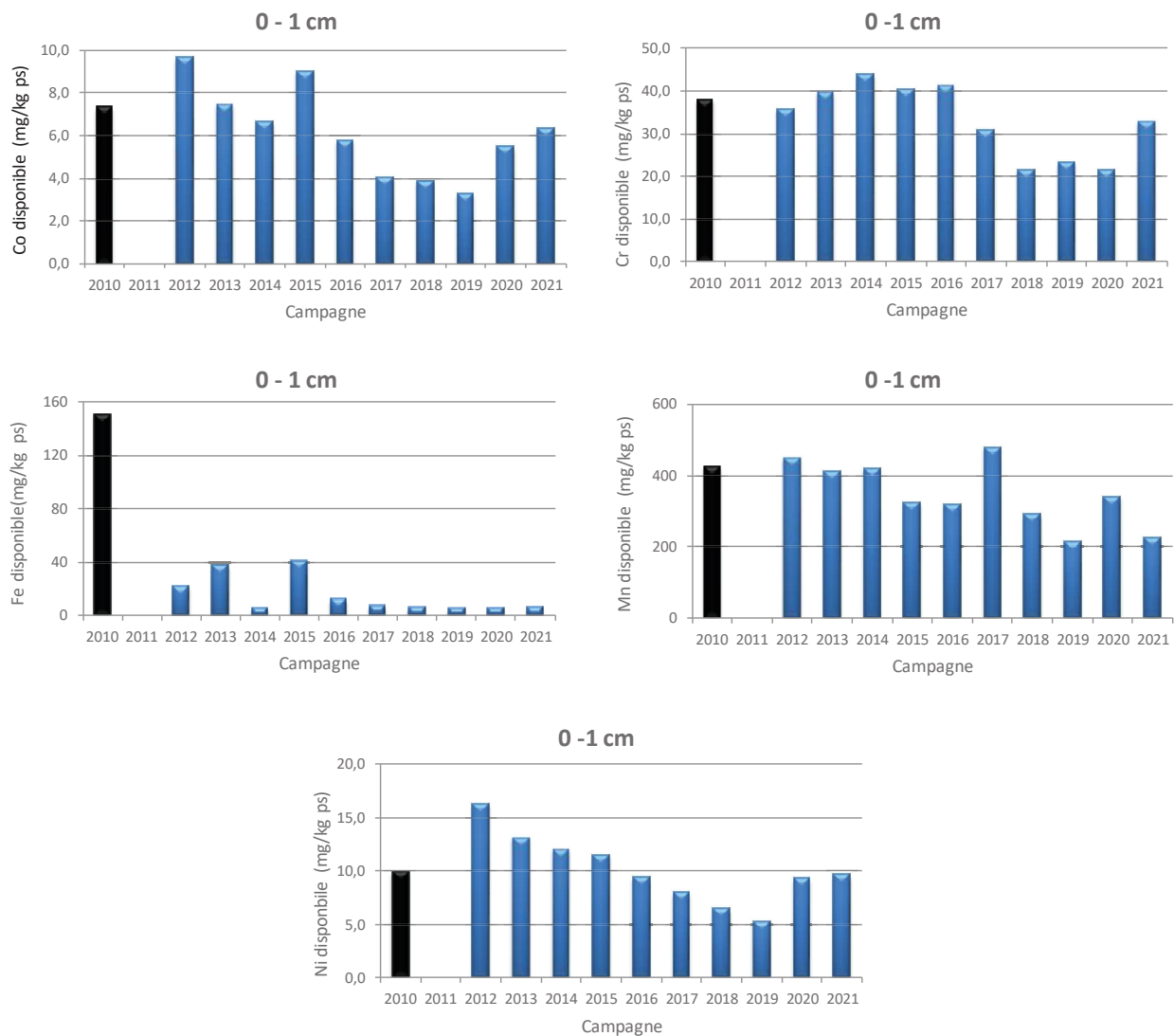


Figure 12 : Évolution des concentrations en Co, Cr, Fe, Mn et Ni disponibles mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

5. Composition en soufre échangeable et lixiviable

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

Contrairement aux métaux latéritiques totaux, les concentrations des deux formes de S (lixiviable et échangeable) demeurent d'une part comparables, voire inférieures, aux teneurs mesurées en 2011 (état de référence) et d'autre part, elles sont relativement stables entre les différentes campagnes en dépit de quelques variations non expliquées dont celle de 2016 (

Carotte St16				
Campagne	Soufre (mg/kg ps)			
	Echangeable		Lixivable	
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
2021	1 573	±260	1 563	±90

Tableau 18 : 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.

et Figure 13).

Carotte St16				
Campagne	Soufre (mg/kg ps)			
	Echangeable		Lixivable	
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
2021	1 573	±260	1 563	±90

* : 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).

Tableau 18 : 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.

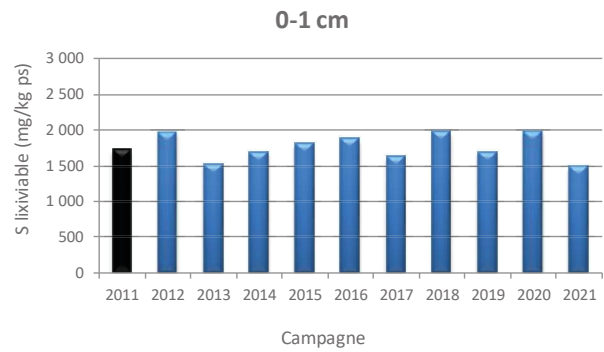
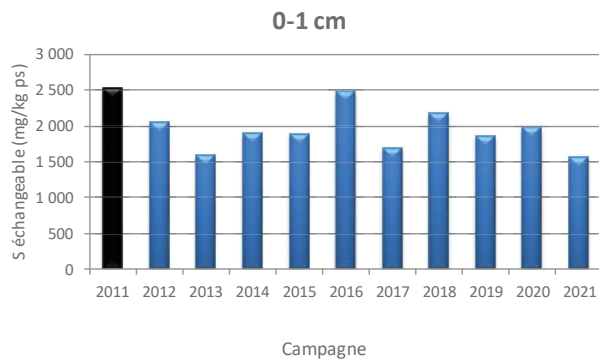


Figure 13 : Concentrations en S échangeable et lixiviable mesurées dans les fractions pélitiques sur le premier horizon (0-1 cm) de la carotte sédimentaire pour les différentes campagnes à St16.

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 influence terrigène ponctuelle. 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 peuvent être 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 ; les phénomènes de diffusion dans la colonne d'eau et de dilution par les courants de marée et les régimes de vents peuvent être alors avancés.

De plus, le brassage vertical est probablement limité et le déplacement de la couche supérieure d'eau dessalée de plus faible densité et privilégié, 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 2021, les niveaux de concentrations en éléments majeurs, pH, carbonates et hydrocarbures de la station St16 ne montrent pas de tendance particulière, hormis une augmentation des concentrations en Co, Cr(VI), Cu et Ni dans la couche de surface, liée à de fortes précipitations et un lessivage des sols peu avant la campagne d'avril.

La majorité des concentrations en Cr^{6+} , Mn et Ni mesurées depuis 2007, permet de classer le milieu comme « non perturbé » (Bélieff *et al.*, 2011). Toutefois, des concentrations de Mn, Ni, Cr^{6+} et, dans une moindre mesure Cu, peuvent ponctuellement atteindre des valeurs plus fortes ; ce type d'observation n'affecte pas la totalité de la masse d'eau, et n'est décelable que pour la couche de surface. Les perturbations qui engendrent ces niveaux de concentration sont souvent liées aux combinaisons de conditions hydroclimatiques, telles que le taux des précipitations atmosphériques qui lessivent les sols et les régimes de vents. Les occurrences analytiques de telles valeurs se sont beaucoup espacées depuis 2014, avec une dernière occurrence en avril 2021, 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 2021, les concentrations totales en Co, Cr, Fe et Ni restent supérieures à celles mesurées lors de la campagne de l'Etat de Référence 2010. Bien que cela ne soit pas systématique, une augmentation générale est constatée depuis 2011 ; 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 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 et le Co se distribuent entre les phases réductible et résiduelle. Une

concentration significative de Mn a également été mesurée dans la phase carbonatée. 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'Etat 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 et Ni), soit bien inférieures (Fe et Mn) à celles obtenues lors de l'Etat 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,
- 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,
- Bélaieff 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, Fernandez JM, 2022, Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie, 2nd semestre 2021, Contrat AEL/Vale-NC n° L36941/0001,
- Fernandez JM, Kumar-Roiné S, Moreton B, 2020, Suivi des taux d'accumulation et évolution géochimique des sédiments en Baie du Prony, Baie Kwé et Ile Ouen, Campagne 2020, Contrat AEL/Vale-NC L26862/0001, 58p,
- 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, Moreton B, Fernandez JM, 2022, Evolution géophysique et géochimique des sédiments marins de surface, Suivi triennal 2021, Contrat AEL/Vale-NC138-VI-17-P/L06375/000, 48p,
- Kumar-Roiné S, Haddad L, Laurent A, Fernandez JM, 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, 42p,
- Kumar-Roiné S, Fernandez JM, 2021, Biosurveillance active et qualité éco-toxicologique de l'eau, Rapport de synthèse 2009-2016, Contrat AEL/Vale-NC 386-VI-20-P / PO L35746, 36p,
- 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, Muntaud H, 1997, Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure, *Science of the Total Environment*, 205 : 223- 234,
- Shepard FP, 1954, Nomenclature based on sand-silt-clay ratios, *Journal of Sedimentary Petrology*, 24 : 151-158,
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M, 1979, Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, 51 : 844-851,

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DE LA STATION DE PRELEVEMENT St16.	8
FIGURE 2: CUMUL DES PRECIPITATIONS 5 JOURS AVANT ET DURANT LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX DE MER (METEO FRANCE, STATION GORO USINE).	10
FIGURE 3: PROFILS DE TEMPERATURE, SALINITE, TURBIDITE ET FLUORESCENCE LORS DES 4 CAMPAGNES	12
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 DE PRELEVEMENT D'EAUX DE MER. (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: CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT LES CAMPAGNES (5 JOURS) ET PENDANT LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT EFFECTUEES ENTRE 2007 ET 2021 (DONNEES METEOROLOGIQUES ENREGISTREES A LA STATION D'OBSERVATION « GORO USINE »).....	18
FIGURE 6 : CONCENTRATIONS EN Co DISSOUS MESUREES LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2021. (LIMITE DE QUANTIFICATION : Co=0,027µg/L).....	18
FIGURE 7 : CONCENTRATIONS DE Cr ⁶⁺ , Cu, Mn ET Ni DISSOUS MESUREES LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2021. (LIMITE DE QUANTIFICATION : Cr ⁶⁺ =0,05µg/L, Cu=0,025µg/L Mn=0,028µg/L ET Ni=0,022 µg/L).	19
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, POUR LA CAMPAGNE DE 2011, EN RAISON DU MANQUE DE MATIERE, LES CONCENTRATIONS DES ELEMENTS N'ONT PAS PU ETRE DETERMINEES POUR L'HORIZON 0-1 CM.	25
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.	26
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.	26
FIGURE 12 : ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN Co, Cr, Fe, Mn 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.	35
FIGURE 13 : 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.	37

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : LOCALISATION ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU POINT DE PRELEVEMENT A LA STATION ST16 (REFERENTIEL WGS-84).	8
TABLEAU 2: CONCENTRATION EN IONS (Mg^{2+}) ET SULFATES (SO_4^{2-}) ET VALEURS DU PH MESUREES AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT D'EAUX DE MER.....	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.	15
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.	17
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 2021.....	17
TABLEAU 7 : COMPILATION DES POURCENTAGES DE FRACTION FINE ($\phi < 41 \mu m$) ET DES TENEURS EN CARBONATES OBTENUS (MOYENNES ET ECART-TYPES) DANS LES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.	21
TABLEAU 8 : COMPILATION DES DONNEES DE LA DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE OBTENUE (MOYENNES \pm ECART-TYPES) DANS LA FRACTION FINE DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.....	21
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.	24
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.	24
TABLEAU 12 : CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM (MOYENNES, ECART-TYPES ET VALEURS EXTREMES) MESUREES DANS LES FRACTIONS FINES SUR LES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE ET LA DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS SELON LES PHASES GEOCHIMIQUES A ST16.	27
TABLEAU 13 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM (MOYENNES ET ECART-TYPES) ANALYSEES DANS LA PHASE OXYDABLE DES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.	30
TABLEAU 14 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM (MOYENNES ET ECART-TYPES) ANALYSEES DANS LA PHASE ACIDO-SOLUBLE DES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.	31
TABLEAU 15 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM (MOYENNES ET ECART-TYPES) ANALYSEES DANS LA PHASE REDUCTIBLE DES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.....	32
TABLEAU 16 : COMPILATION DES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM (MOYENNES ET ECART-TYPES) ANALYSEES DANS LA PHASE RESIDUELLE DES FRACTIONS FINES DES 4 PREMIERS HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE POUR LES DIFFERENTES CAMPAGNES A ST16.....	33

TABLEAU 17 : 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.	34
TABLEAU 18 : 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..	36

ANNEXES

ANNEXE 1.....	45
ANNEXE 2.....	49
ANNEXE 3.....	50
ANNEXE 4.....	51
ANNEXE 5.....	52

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 types d'analyse. Le flaconnage utilisé pour le stockage des prélèvements d'eau est adapté au paramètre à analyser par la suite. Il peut être soit en polyéthylène haute densité (métaux) ou en verre ambré (Hydrocarbure). Les échantillons sont conservés à température ambiante et à l'abri de la lumière en glacière jusqu'à leur retour au laboratoire.

ANALYSE PH, MATIERE EN SUSPENSION (MES) ET HYDROCARBURES

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

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

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

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

- Une partie des échantillons prélevés est filtrée en ligne à 0,45 µm le jour même des prélèvements et séparée en sous-échantillons destinés :
 - A l'analyse des éléments dissous Cr^{6+} effectuée par électrochimie (Voltampérométrie) au laboratoire AEL.
 - Au dosage des ions sulfates (SO_4^{2-}) réalisé par spectrophotométrie en présence de réactifs de chlorure de baryum et d'acide citrique (Modèle HACH DR1900).
 - A l'analyse des ions Mg^{2+} et CaCO_3 .
- Une deuxième partie des échantillons est directement filtrée à 0,45 µm en ligne puis passée sur les résines cationiques OnGuard II M afin de concentrer les métaux dissous le jour même du prélèvement. Les pré-concentrations terminées, les résines sont stockées dans un portoir fermé hermétiquement. De retour au laboratoire, les métaux sont élués de la résine par lavage des colonnes à l'acide nitrique (2mol/L). L'analyse des éléments dissous **Co, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn** est ensuite effectuée par spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES). 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 ($\varnothing < 41\mu\text{m}$) de MES.

GRANULOMETRIE

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est conduite sur la fraction de $\varnothing < 41\mu\text{m}$. L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est réalisée sur les échantillons de fraction fine ($\varnothing < 41\mu\text{m}$) par granulométrie laser. Cette analyse est réalisée à l'Université de Nouvelle-Calédonie.

MINERALOGIE (DRX)

Les espèces minérales ont été déterminées par diffraction de rayons X (DRX) sur les fractions pélitiques broyées, Cette analyse a été confiée à l'Université de Nouvelle-Calédonie.

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	0,250	0,500	0,250	2,50	0,250	0,500	1,25
Phase 4 (mg/kg ps)	20	10	20	10	-	10	10	200

DOSAGE DU SOUFRE LIXIVABLE

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 PHYSIQUES

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

Station	Horizon (cm)	Teneur en CaCO ₃ (%)	Fraction pélitique (%)
St16	0-1	39,4	90
	1-2	57,5	92
	2-3	54,8	92
	3-4	60,1	92

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*	10,6	72,3	15,9	1,2	0,1
	1-2*	15,4	67,5	16,0	1,1	0,0
	2-3*	13,6	63,6	16,4	3,0	3,5
	3-4*	14,2	65,1	17,8	2,5	0,5

* : 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	Aragonite	Dickite	Goethite	Calcite-Ca	Gibbsite	Halite	Quartz	Feldspaths	Serpentine	Pyrite
St16	0-1	29	20	20	16	10	<3	<1	<3	-	-	-
	1-2	27	20	17	13	11	10	-	<1	2	-	-
	2-3	28	20	-	12	10	11	-	<1	-	19	<1
	3-4	28	20	-	13	11	9	-	<1	-	18	<1

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	157730	71,45	2480	10,8	79162	742	868	204
	1-2	230190	81,08	2566	10,8	98953	765	1114	204
	2-3	219444	78,20	2461	10,8	93295	693	1055	204
	3-4	240792	77,81	2681	10,8	94073	718	1073	204

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	4195	<0,250	25,52	<0,250	<2,50	3,97	<0,500	<1,25
	1-2	4489	<0,250	38,63	<0,250	<2,50	1,74	<0,500	<1,25
	2-3	4282	<0,250	44,85	<0,250	<2,50	1,23	<0,500	<1,25
	3-4	4235	<0,250	47,48	<0,250	<2,50	2,13	<0,500	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase acido-soluble : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	151299	6,04	7,30	<0,250	3,72	222	9,15	<1,25
	1-2	216898	3,93	5,56	<0,250	3,20	237	7,52	<1,25
	2-3	208898	3,50	5,83	<0,250	3,61	217	7,26	<1,25
	3-4	226332	3,36	6,07	<0,250	3,94	222	7,05	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase réductible : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	1988	20,71	17,33	<0,250	694	185	22,92	<1,25
	1-2	8480	17,46	13,77	<0,250	648	136	20,11	<1,25
	2-3	5888	17,16	14,56	<0,250	711	104	22,10	<1,25
	3-4	9867	15,64	12,79	<0,250	502	112	18,55	<1,25

Station	Horizon (cm)	Phase résiduelle : concentrations en mg/kg							
		Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
St16	0-1	248	44,45	2430	<10,0	78461	332	835	<200
	1-2	324	59,44	2508	<10,0	98299	390	1086	<200
	2-3	376	57,28	2396	<10,0	92577	370	1025	<200
	3-4	358	58,56	2614	<10,0	93565	382	1046	<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	1 484	1 567
	1-2	1 928	1 651
	2-3	1 470	1 438
	3-4	1 410	1 598