

**SUIVI STATION ST06, ST13, ST15 ET ST16 : TAUX
D'ACCUMULATION ET EVOLUTION GEOCHIMIQUE
DES SEDIMENTS AU DROIT DU PORT DE
COMMERCE (BAIE DU PRONY) - 2013 -**



Photo de couverture AEL : Port de commerce de Vale-NC (février 2007)

CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL - LEA

Contrat AEL/Vale-NC n° C3052 (PO E55911/0001)

***Suivi station St06, St13, St15 et St16 : Taux
d'accumulation et évolution géochimique des sédiments
au droit du port de commerce (Baie du Prony) - 2013 -***

Février 2014

Achard Romain

Moreton Benjamin

Le Grand Hélène

Fernandez Jean Michel

Nombre de pages : 70

	N/Ref	V/Ref	
Identification	121205-VI-18	C3052 (PO E55911/0001)	
Titre complet	Suivi station St06, St13, St15 et St16 : Taux d'accumulation et évolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony) - 2013 -		
Auteurs	Achard R, Moreton B, Le Grand H et Fernandez JM		
Résumé	<p>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 document rend compte de l'étude de géochronologie et de suivi géochimique annuel des impacts sur les sédiments.</p> <p>Les sédiments montrent des évolutions de la plupart des paramètres étudiés, du bas vers le haut de la carotte : (i) le pourcentage de fraction pélitique ; (ii) la teneur en carbonates ; (iii) les concentrations totales en métaux. Ainsi, il a été mis en évidence que l'influence terrigène est plus intense en St15 et minimale en St13. Cette influence étant de plus en plus marquée dans les horizons récents en St15 et St06 en particulier. L'influence terrigène se traduit clairement par une augmentation progressive de Fe vers la surface, parallèlement à une diminution de Ca.</p> <p>Les concentrations en métaux disponibles et les distributions verticales dans les sédiments sont du même ordre de grandeur que celles obtenues antérieurement.</p> <p>Pour la carotte St16, la fraction acido-soluble représente, par rapport aux concentrations totales, 0,24 ; 0.03 ; 1,12 ; 6,73 et 1,29 % respectivement pour Cr, Fe, Ni, Co et Zn, par contre elle représente 42% du Mn total. En St16, les teneurs en soufre ont sensiblement augmenté en surface et sub-surface, ces apports récents sont de plus en plus facilement remobilisables et auraient pris cours entre 1997 et 2001.</p> <p>D'après les datations ²¹⁰Pb, en St16 et St06, deux épisodes sédimentologiques semblent se dessiner dont la limite est située au niveau des horizons (9-11 cm). Par contre, un seul épisode sédimentaire a été détecté pour la carotte St15.</p>		
APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Achard R		14/02/12
Vérificateur 1	Fernandez JM		26/02/12
Vérificateur 2			
Approbateur(s)	Fernandez JM		26/02/12
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR		DATE
V1.0	Rapport définitif		26/02/12
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
Casalis C	Département environnement Vale-NC		

Ce rapport est cité comme suit :

Achard R., Fernandez JM, Moreton B, Le Grand H, 2014. Suivi station St06, St13, St15 et St16 : Taux d'accumulation et évolution géochimique des sédiments au droit du port de commerce (Baie du Prony) – 2013- . Contrat AEL/Vale-NC n° C3052, 70p.

TABLE DES MATIERES

1	INTRODUCTION	7
2	OBJECTIFS.....	8
3	METHODOLOGIE	9
3.1	SITE D'ETUDE ET CONDITIONS DE CAROTTAGE.....	9
3.2	ECHANTILLONNAGE	10
3.3	PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET TECHNIQUES D'ANALYSES.....	11
4	RESULTATS ET INTERPRETATION.....	12
4.1	CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES CAROTTES.....	12
4.1.1	Station St16	12
4.1.2	Station St15	13
4.1.3	Station St13	14
4.1.4	Station St06	14
4.2	GRANULOMETRIE DES PARTICULES	15
4.2.1	Station St16	15
4.2.2	Station St15	16
4.2.3	Station St13	17
4.2.4	Station St06	19
4.3	MINERALOGIE DES SEDIMENTS.....	20
4.3.1	Station St16	20
4.3.2	Station St15	21
4.3.3	Station St13	21
4.3.4	Station St06	22
4.4	COMPOSITION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS.....	22
4.4.1	Attaques totales.....	22
4.4.2	Extractions séquentielles (St16)	27
4.4.3	Composition en soufre (St16).....	31
4.5	TAUX DE SEDIMENTATION, RADIOACTIVITE EN PB-210	32
4.5.1	Carotte St16	32
4.5.2	Carotte St15	34
4.5.3	Carotte St13	35
4.5.4	Carotte St06	35
5	CONCLUSION.....	37
	REFERENCES	41
	LISTE DES FIGURES	42
	LISTE DES TABLEAUX	44
	LISTE DES ANNEXES.....	45

1 INTRODUCTION

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.

Cette étude donne suite :

- d'une part, à la définition de « l'Etat de référence » des taux d'accumulation des sédiments et aux suivis de ces taux d'accumulation aux niveaux du port de commerce de Vale-NC et du front d'exploitation minière en baie Kwé
- d'autre part, à une étude de l'évolution géochimique des sédiments potentiellement impactés par l'activité portuaire et minière.

Ce document rend compte de l'étude de géochronologie destinée à l'estimation triannuelle des taux d'accumulation et des résultats du programme de géochimie annuel pour le suivi des impacts de l'activité portuaire et maritime sur les sédiments.

2 OBJECTIFS

L'étude sédimentologique a été conduite au niveau des quatre stations St06, St13, St15 et St16 (Figure 1), qui font déjà l'objet d'un suivi physico-chimique de la colonne d'eau et des sédiments ainsi que d'une évaluation des concentrations en métaux bio-disponibles (Contrats AEL/Vale-NC C3052).

Ces études complètent, d'une part, les travaux conduits en 2007 (Convention IRD/Goro-Ni n°1230) et 2009 (Convention IRD/Goro-Ni n°2285) relatifs à la définition de l'Etat de Référence et, d'autre part, le suivi triennal réglementaires (Contrat AEL/Vale-NC n°E20532, 2010) et annuel, spécifique du port de commerce (Contrat AEL/Vale-NC E29928, 2012).

Les objectifs du programme ici présenté étaient :

- d'effectuer l'estimation des taux d'accumulation des couches récentes des 4 stations ;
- d'affiner le bilan en matière d'impact géochimique dans les sédiments de surface. Les précisions demandées portent sur les propriétés physico-chimiques des matrices sédimentaires, la distribution verticale du soufre, des métaux totaux et extraits séquentiellement dans ces sédiments.

3 METHODOLOGIE

RAPPEL : La méthodologie déployée dans le cadre de cette étude a été spécifiquement développée pour les niveaux de concentration à l'état de traces dans les milieux lagunaires tropicaux et les techniques ont été validées par des publications à comité de lecture. Les techniques analytiques estampillées NF ou ISO, ne sont pas directement applicables dans le contexte des milieux lagunaires de la Nouvelle-Calédonie. En outre, pour répondre spécifiquement aux objectifs annoncés, il a été nécessaire de mettre en œuvre des techniques de carottage adaptées pour individualiser les couches sédimentaires d'épaisseur centimétrique.

3.1 SITE D'ETUDE ET CONDITIONS DE CAROTTAGE

Les opérations de terrain ont été réalisées le 29 mars 2013 à bord du Slavko. Le carottage a été effectué sur les stations prédéfinies dans le cahier des charges (Figure 1).

Le positionnement des stations a été relevé par GPS (Global Positioning System) et rapporté au référentiel universel WGS 84 (Tableau 1).

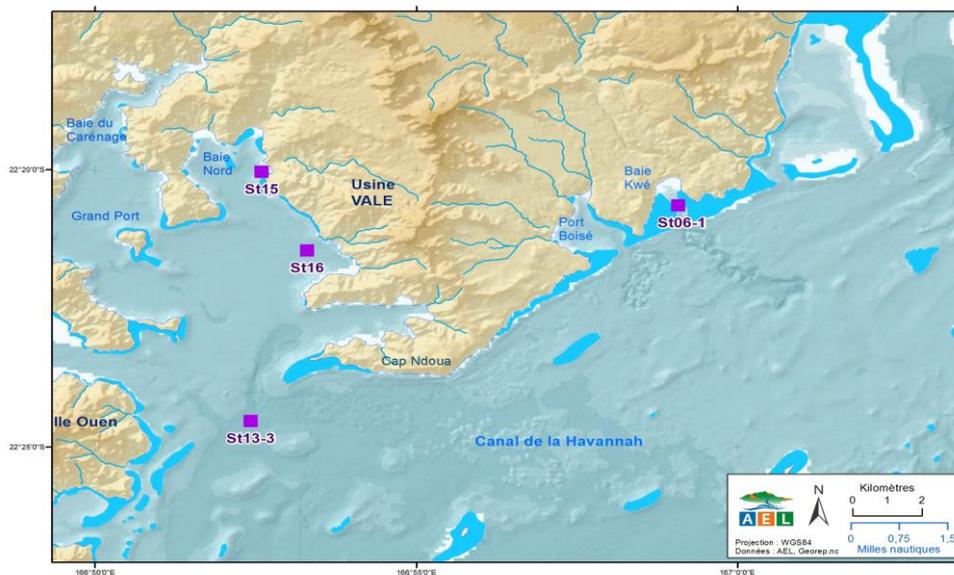


Figure 1 : Localisation des sites de carottage St06, St13-3, St15 et St16 pour l'évaluation triennale de l'impact de l'exploitation minière sur les taux d'accumulation et pour des conséquences géochimiques de l'activité portuaire (St16) sur les sédiments.

Tableau 1 : Localisation et principales caractéristiques des points de prélèvements St06, St13-3, St15 et St16. Dimension des carottes.

Date	Station	Longitude Est	Latitude Sud	Profondeur (m)	Longueur carotte (cm)
13/03/2013	St06	166°59.077	22°20.643	27	35
13/03/2013	St13-3	166°52.421	22°24.533	60	14
13/03/2013	St16	166°53.300	22°21.455.	42	18
13/03/2013	St15	166°52.590	22°20.037	24	26

Le travail de terrain a consisté à extraire des carottes sédimentaires avec un « *carottier-tube* » afin d'échantillonner, avec précision, les horizons nécessaires aux études géochronologique et géochimique.

3.2 ECHANTILLONNAGE

Des carottes de 14 à 26 cm de profondeur ont été extraites afin de déterminer les taux d'accumulation dans l'aire d'influence du complexe de l'usine de Vale-NC. Dans le même objectif, une carotte de 35 cm a été prélevée en Baie de Kwé pour estimer les apports relatifs au front de mine. Les carottes viennent compléter les informations obtenues lors de précédentes campagnes dans l'objectif de dresser un bilan par rapport à l'état initial.

Les prélèvements des carottes ont été effectués 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 ou 1,20 m de longueur pour un diamètre externe de 8 cm. Des tubes en plexiglass ont été utilisés afin de conserver 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, chaque carotte a été maintenue verticalement jusqu'à son découpage intégral en différents horizons d'une épaisseur égale à 1 cm. Une prise d'essai d'un volume de 10 mL de sédiment a été effectuée à l'aide d'une seringue dans chaque horizon pour les déterminations des densités et de la porosité des sédiments nécessaires au calcul des taux d'accumulation.

Les horizons de carotte échantillonnés ont été conditionnés dans des sachets en vinyle à usage unique (Whirl-pack), congelés puis lyophilisés.

Les opérations réalisées sur les différents horizons dans les colonnes sédimentaires St16, St15, St13 et St06 sont les suivantes :

- Détermination de la concentration totale des métaux après attaque des sédiments par fusion alcaline et analyse par spectrométrie d'émission (ICP-OES) ;
- Détermination des taux d'accumulation par la méthode dite du « *²¹⁰Pb en excès* ». Dans cet objectif, la radioactivité des radionucléides naturels ²¹⁰Pb et ²²⁶Ra a été déterminée par « *spectrométrie gamma basse énergie* » dans chaque horizon de sédiment brut.

Sur seulement 4 horizons sélectionnés après un examen visuel de la carotte, une analyse des populations de grains par granulométrie laser et une détermination de la composition minéralogique par diffraction de rayons X (DRX) ont été conduites.

Les analyses supplémentaires réalisées seulement sur la carotte St16 sont les suivantes :

- Analyse de la concentration en métaux associés aux différentes phases géochimiques composant les horizons. Cette étape a été conduite par extraction séquentielle (Tessier *et al.*, 1979 ; Quevauvillier *et al.*, 1997), l'analyse ayant été effectuée par spectrométrie d'émission (ICP-OES) ;
- Analyse du soufre, dont la concentration permet le suivi du niveau d'impact des activités portuaires sur le milieu marin (opérations de déchargement).

Tous les échantillons de sédiments destinés au dosage des métaux ont été tamisés par voie humide afin de récupérer les fractions pélitiques (particules de diamètre inférieur à 40 µm) ; la fraction pélitique étant considérée de longue date, comme la fraction la plus réactive en matière d'échanges géochimiques avec les métaux (Mayer and Fink, 1979; Ackerman, 1980; Deely and Fergusson, 1994; He and Walling, 1996).

3.3 PARAMETRES PHYSIQUES, GEOCHIMIQUES ET TECHNIQUES D'ANALYSES

Les méthodes de traitement et d'analyses sont décrites en Annexe 1.

4 RESULTATS ET INTERPRETATION

4.1 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES CAROTTES

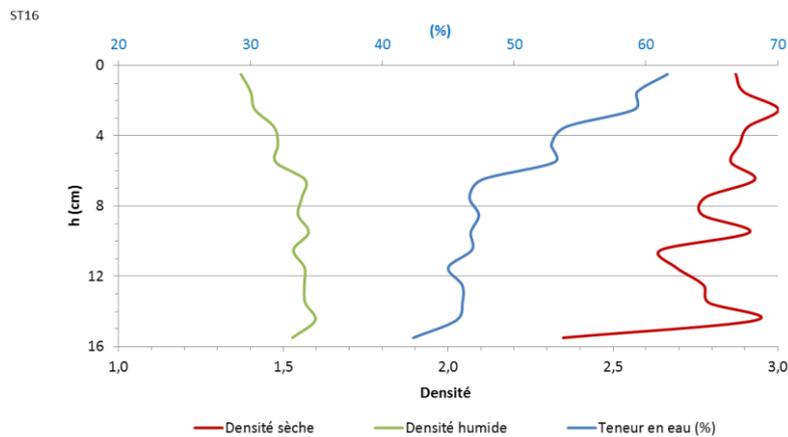
Les valeurs des paramètres physico-chimiques sont regroupées en Annexe 2.

4.1.1 Station St16

L'observation visuelle de la carotte montre que les sédiments sont de couleur rouge-brun dans les 12 premiers centimètres, ensuite la couleur passe à une dominante rouge-beige dans la seconde partie de la carotte (13-16 cm). Des observations similaires ont été effectuées lors de la campagne de mai 2011. Ce changement de couleur suggère que les sédiments composant les couches de surface sont potentiellement plus riches en particules terrigènes ou encore que le matériel a évolué lors de la diagénèse précoce (définition en Annexes 2) qui a entraîné des modifications des paramètres physico-chimiques le long du profil sédimentaire et qui induit un changement de la spéciation des éléments (Rigaud *et al.*, 2011 ; Rigaud, 2011 ; Tessier *et al.*, 2011 ; Tessier, 2012 ; Stumm *et al.*, 1996). L'analyse minéralogique réalisée par diffraction des rayons X permet de donner des éléments de réponses. D'autres informations pourraient être obtenues par la mesure des paramètres physico-chimiques (pH, Eh et EC), l'analyse de la composition des eaux interstitielles le long de la colonne sédimentaire et des modélisations afin de définir avec plus de précision la spéciation des éléments.

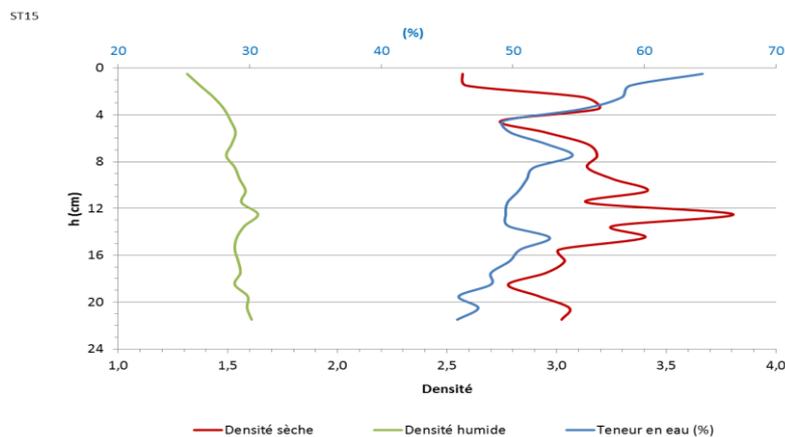
Ce premier examen couplé aux analyses granulométriques (Figure 8) permet de constater que les sédiments sont de nature silto-argileuse (Shepard, 1954) ; fluides dans les premiers centimètres de la carotte (autour de 60% de teneur en eau ; Figure 2), les sédiments deviennent plus compacts, à seulement 3 centimètres sous la surface. La compacité augmente régulièrement vers le bas de la carotte jusqu'à rencontrer des niveaux plus pauvres en eau à partir de 15 cm de profondeur (Figure 2). La teneur en eau décroît considérablement de manière régulière jusqu'à environ l'horizon (6-7 cm) ; les valeurs passent de 61,6 % en surface à 53,1 % (Figure 2). Dans les horizons sous-jacents, les teneurs sont remarquablement constantes autour de $46,0 \pm 1,5$ % en masse jusqu'au bas de la carotte.

Les mesures de la densité humide mettent en évidence une augmentation régulièrement des valeurs avec la profondeur, traduisant la compaction progressive des sédiments. Les valeurs sont comprises entre $1,22$ et $1,58$ g/cm^3 . Globalement, les densités les plus faibles se mesurent dans les premiers horizons, les plus élevées dans les derniers (Figure 2). Ces observations sont proches de celles effectuées en février 2012 (contrat AEL/Vale-NC, n°E29928). La densité sèche des sédiments varie avec la profondeur et une forte diminution semble se dessiner au bas de la carotte. Les densités mesurées sont comprises entre $2,35$ et $3,00$ g/cm^3 pour une valeur moyenne de $2,23 \pm 0,15$ g/cm^3 , valeur en accord avec le type de matériel sédimentaire. La valeur minimale mesurée au bas de la carotte traduit probablement un changement drastique de nature et/ou composition sédimentaire.



4.1.2 Station St15

L'examen visuel de cette carotte a permis de constater que les sédiments de surface (0-3cm) sont de couleur rouge/orange brique et qu'ils ont ensuite pris une coloration rouge-brun jusqu'au dernier horizon de la carotte. La couleur rouge/orange est caractéristique d'un important contenu en oxydes de fer d'origine latéritique. De plus, il a été observé que les sédiments étaient très fluide en surface (horizon 0-3cm) et qu'ils devenaient rapidement plus compacts en dessous de 5 cm de profondeur, ces observations sont corrélées aux valeurs de teneur en eau (Figure 3). En effet, la teneur en eau, le long du profil vertical de la carotte St15, baisse de 64,4% en surface (horizon 0-1 cm) à 45,8% en profondeur (horizon 21-22 cm).



Les mesures de la densité humide mettent en évidence la compaction progressive des sédiments en profondeur. Les valeurs sont comprises entre 1,31 et 1,64 g/cm^3 ; globalement, les densités les plus faibles se mesurent dans les premiers horizons (0-2 cm), les plus fortes dans les derniers (Figure 3). Ces observations sont du même ordre que celles effectuées en janvier 2011 (contrat AEL/Vale-NC, n°E20532). Comme pour la carotte St16, la densité sèche des sédiments est très variable et l'interprétation est donc très complexe car elle demande une analyse systématique et approfondie des phases minérales composant les horizons. Toutefois, ces changements sont à rapprocher des apports événementiels enregistrés au niveau de cette station. Les densités mesurées sont comprises entre 2,37 et 3,81 g/cm^3 pour une valeur moyenne de $3,07 \pm 0,27 \text{ g/cm}^3$, valeur en accord avec le type de matériel sédimentaire.

4.1.3 Station St13

Les premières observations visuelles de la carotte St13 ont mis en évidence un aspect un peu plus grossier et rugueux que pour les carottes St15 et St16, dû à une plus forte présence de sable. Les résultats des analyses granulométriques confirment ces observations (Figure 7, Figure 11, Figure 14). L'horizon de surface (0-1 cm) présente une texture fine et une couleur rouge/marron/beige, ensuite pour les horizons plus profonds (1-15cm), la couleur passe rapidement au beige qui s'assombrit avec la présence de plus en plus marquées le long du profil vertical de sables et de tests de microorganismes (Figure 12).

En surface, les sédiments sont fluides (horizon 0-1cm) puis ils se compactent très rapidement le long du profil dès le second centimètre. Ces observations sont corrélées par les valeurs de teneur en eau qui décroissent rapidement depuis la surface vers les horizons profonds (Figure 4). En effet, la teneur en eau le long du profil vertical de la carotte baisse de 52,0% en surface (horizon 0-1 cm) à 33,3% en profondeur (horizon 13-14 cm).

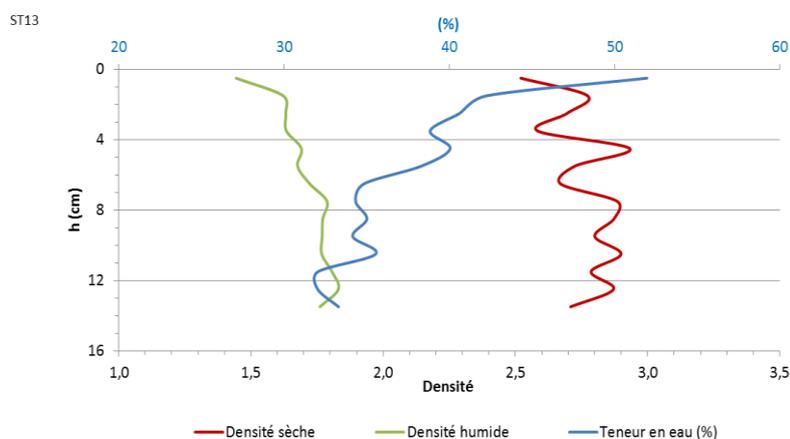


Figure 4 : Représentation graphique des densités sèche et humide ainsi que de la teneur en eau des sédiments de la carotte St13-3.

En ce qui concerne la densité humide, celle-ci augmente le long du profil avec la profondeur, ce qui traduit la compaction progressive des sédiments. Les valeurs sont comprises entre 1,44 et 1,83 g/cm³ ; globalement, la densité la plus faible a été mesurée dans le premier horizon (0-1 cm) et les densités les plus élevées ont été retrouvées dans les horizons les plus profonds (Figure 4). Ces observations sont du même ordre que celles effectuées en janvier 2011 (contrat AEL/Vale-NC, n°E20532) qui présentaient des valeurs comprises entre 1,56 et 2,04 g/cm³. La densité sèche des sédiments varie relativement, mais il a globalement été observé une augmentation plus régulière de celle-ci vers le bas de la carotte. Les densités sèches mesurées sont comprises entre 2,52 et 2,90 g/cm³ pour une valeur moyenne de 2,77 ± 0,12 g/cm³, valeur en accord avec le type de matériel sédimentaire.

4.1.4 Station St06

La carotte St06 se constitue d'une colonne sédimentaire rouge/orange brique, compacte dès les 3 premiers centimètres sous l'interface. En effet, les valeurs des teneurs en eau (Figure 5) sont plus faibles dans les horizons de surface (39,7 et 29,2 % pour 0-1 cm et 1-2 cm respectivement) que dans les horizons plus profonds où la teneur en eau est assez constante avec en moyenne 42,1 ± 1,4%. A partir de l'horizon 7-8 cm, la courbe de la teneur en eau montre une tendance à la décroissance le long du profil vertical qui suggère une compaction des sédiments.

Les valeurs de densité humide sont comprises entre 1,58 g/cm³ (horizon 1-2 cm) et 1,78 g/cm³ (horizon 14-15 cm), elles sont du même ordre que celles observées en janvier 2011 (convention AEL/Vale-NC n°E20532). Comme pour les carottes St15, St16 et St13, la densité sèche des sédiments est variable mais globalement on observe une augmentation de celle-ci en profondeur, notamment dans les derniers horizons. Les densités

sèches mesurées sont comprises entre $2,02 \text{ g/cm}^3$ (horizon 1-2 cm) et $4,15 \text{ g/cm}^3$ (pour une valeur moyenne de $3,1 \pm 0,3 \text{ g/cm}^3$, valeur en accord avec le type de matériel sédimentaire.

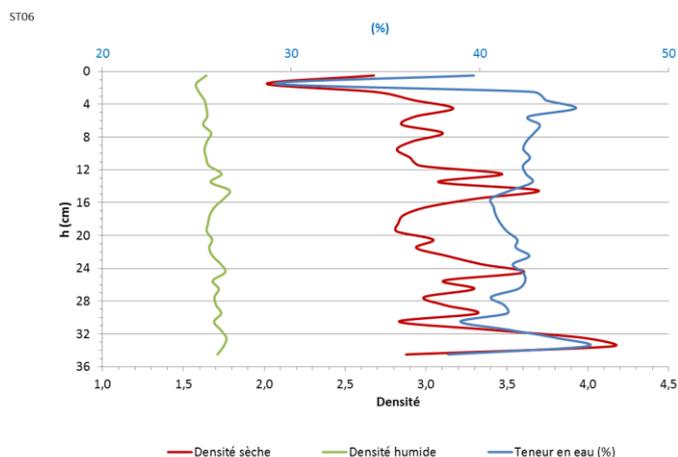


Figure 5 : Représentation graphique des densités sèche et humide ainsi que de la teneur en eau des sédiments de la carotte St06.

4.2 GRANULOMETRIE DES PARTICULES

Les valeurs de tous les paramètres granulométriques sont regroupées en Annexe 2.

4.2.1 Station St16

Le pourcentage en fractions pélitiques (particules de $\varnothing < 40 \mu\text{m}$) des sédiments reste constant le long du profil vertical avec une moyenne de $96,4 \pm 0,72 \%$ massique (annexe 2). Les sédiments de surface contiennent moins de débris carbonatés de fort diamètre (tests de micro-organismes marins) que les horizons du bas de la carotte (observations au microscope optique, Figure 6 ; analyses des carbonates, Figure 6), suggérant une influence marine moins marquée dans les horizons les plus récents.

Dans le détail, la distribution granulométrique est proche pour l'ensemble des horizons le long du profil vertical. Deux classes granulométriques sont majoritaires, la fraction argileuse ($0,02 - 2 \mu\text{m}$ de \varnothing) qui représente entre 27,5 et 34,0% volumique et la fraction des silts fins ($2-20 \mu\text{m}$ de \varnothing) qui est comprise entre 52,5 et 58,4% volumique (Figure 7). Ce type de sédiment correspond à un sédiment de type silto-argileux selon la nomenclature de Shepard (1954).

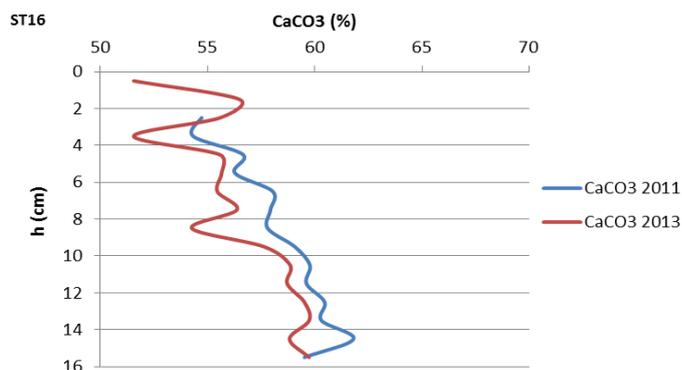


Figure 6 : Représentation graphique de l'évolution des pourcentages en carbonates dans les sédiments de la carotte St16 (Port de commerce de Vale-NC).

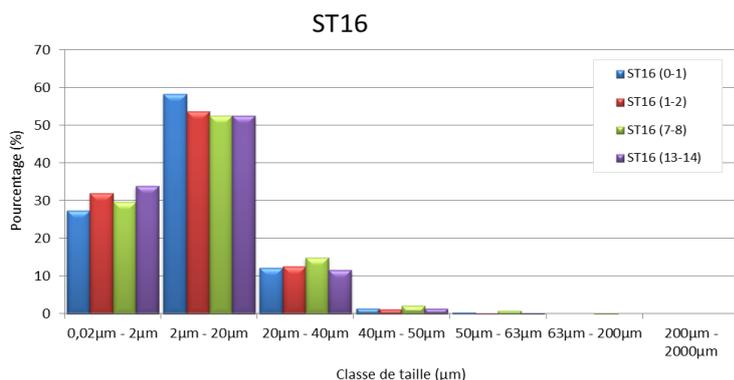


Figure 7 : Distribution granulométrique en pourcentage volumique pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm), (7-8 cm), (13-14 cm) de la carotte St16.



Figure 8 : Observations au microscope optique des fractions $\varnothing > 40 \mu\text{m}$ des horizons de surface (0-1 cm, photo de gauche) et du bas de la carotte St16 (15-16 cm, photo de droite) dans laquelle la proportion de débris carbonatés issus des micro-organismes marins est supérieure. Grossissement x 11,5.

4.2.2 Station St15

Le pourcentage en fractions pélitiques des sédiments ($\varnothing < 40 \mu\text{m}$) montre une tendance à l'augmentation le long du profil vertical de la carotte St15 (annexe 2), passant de 85,08% massique dans l'horizon le plus profond (21-22 cm) à 93,3 % en surface (horizon 0-1 cm). Des observations semblables ont été réalisées en janvier 2011 (Contrat AEL/Vale-NC n°E20532). Toutefois, le pourcentage moyen en fraction pélitique est de $88,9 \pm 2,6\%$, cette valeur est proche de celle mesurée en janvier 2011 (convention AEL/ Vale-NC n°E20532) qui était autour de $86,2 \pm 4,2\%$. De plus, il a été constaté un changement significatif de la teneur en pélites à l'horizon 9-10 cm. Les teneurs en carbonates permettent de constater que les sédiments de surface contiennent moins de débris carbonatés (tests de micro-organismes marins) que les horizons du bas de la carotte (Figure 9, Figure 10). Il est important de souligner que la concentration en carbonates est bien plus faible que pour la carotte St16, avec une valeur moyenne autour de $8,8 \pm 1,7\%$, ce qui suggère une influence marine beaucoup moins marquée pour la colonne sédimentaire St15. Ces observations montrent que les apports terrigènes sont de plus en plus conséquents au cours du temps.

Dans le détail, la distribution granulométrique, le long du profil vertical, est proche pour l'ensemble des horizons. Deux classes granulométriques sont majoritaires, la fraction argileuse (0,02 - 2 μm de \varnothing) qui représente entre 20,9 et 33,6 % volumique et la fraction des silts fins (2-20 μm de \varnothing) qui est comprise entre 53,3 et 60,4% volumique (Figure 11). L'ensemble des horizons de la carotte St15 est composé de sédiments de type silto-argileux selon la nomenclature de Shepard (1954).

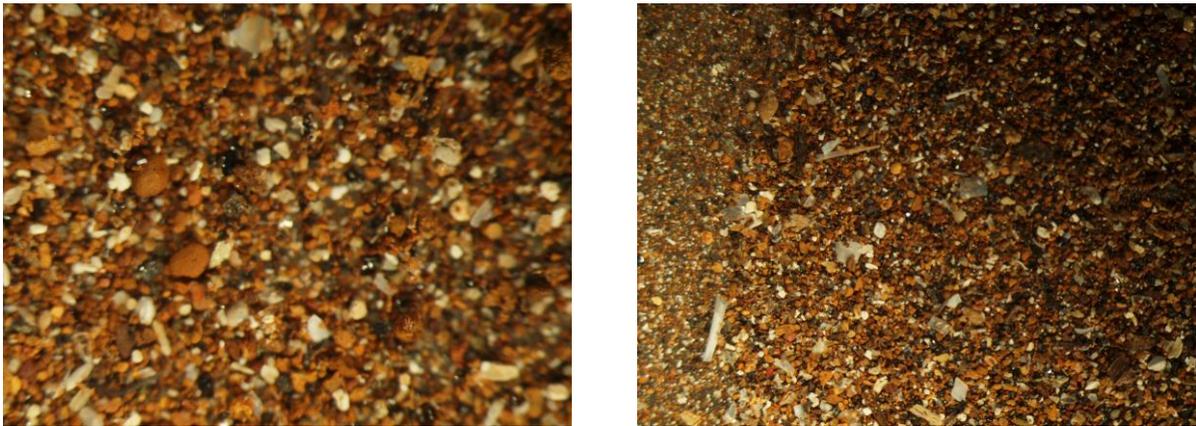


Figure 9 : Observations au microscope optique des fractions $\varnothing > 40 \mu\text{m}$ des horizons de surface (0-1 cm, photo de gauche) et du bas de la carotte St15 (21-22 cm, photo de droite) dans laquelle la proportion de débris carbonatés issus des micro-organismes marins est supérieure. Grossissement x 11,5.

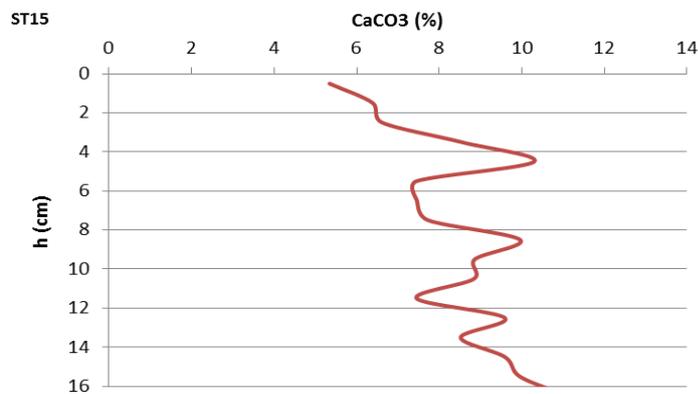


Figure 10 : Représentation graphique de l'évolution des pourcentages de carbonates dans les sédiments de la carotte St15.

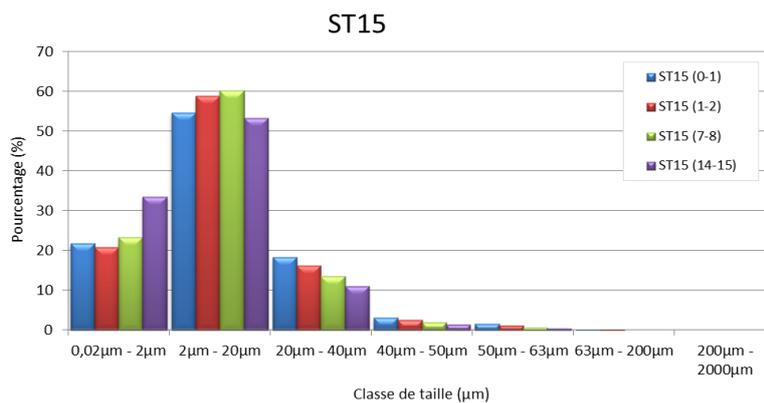


Figure 11: Distribution granulométrique en pourcentage volumique pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm), (7-8 cm), (14-15 cm) de la carotte St15.

4.2.3 Station St13

Les pourcentages en fractions pélitiques des sédiments présentent une tendance à la baisse des horizons les plus profonds vers les plus récents, bien que l'horizon de surface présente la plus forte teneur en pélite (annexe 2). La fraction pélitique se situe entre 25,1 et 53,5 % massique avec une moyenne de $36,1 \pm 8,3 \%$. Par comparaison avec les valeurs moyennes obtenues en St15 et St16, la fraction pélitique a fortement diminué. La valeur moyenne en fraction pélitique est inférieure à celle observée en janvier 2011 qui était de $63,6 \pm 2,4 \%$

(contrat AEL/Vale-NC n°E20532), cette différence de plus de 20% pourrait s'expliquer par le fait que la carotte St13 n'a pas pu être réalisée aux mêmes coordonnées GPS pour cette campagne, le sédiment en place ne permettant une pénétration satisfaisante du carottier. Cette constatation conduit à s'interroger sur l'intensité de la dynamique sédimentaire au niveau de la station de suivi sédimentologique.

Les observations au microscope optique ainsi que les teneurs en carbonates montrent que l'horizon de surface (horizon 0-1 cm) contient moins de débris carbonatés que les horizons plus profonds (Figure 12, Figure 13). Il est important de noter que la concentration moyenne en carbonates en St13 ($84,7 \pm 2,9\%$) est supérieure aux concentrations moyennes retrouvées en St15 et St16 qui met en évidence une influence marine plus importante. L'horizon 5-8 cm est marqué par la chute significative de la concentration en carbonates, traduisant un épisode où l'influence terrigène a été en hausse (un constat similaire est aussi réalisé en St15, St06 et dans une moindre mesure en St16).

Dans le détail, La distribution granulométrique est proche pour l'ensemble des horizons le long du profil vertical bien que de légères variations puissent exister. Deux classes granulométriques sont majoritaires, la fraction des silts fins ($\phi > 2-20 \mu\text{m}$) et grossiers ($\phi > 20-40 \mu\text{m}$) qui représentent 38,5- 44,2 % et 27,0-33,8 % respectivement. Ces données corroborent les observations visuelles effectuées sur la carotte. La fraction argileuse (0,02 - $2 \mu\text{m}$ de ϕ) qui représente entre 9,6 à 17,1 %, est beaucoup moins abondante que pour les carottes St16 et St15.

L'ensemble des horizons de la carotte St13 est composé de sédiments silteux selon la nomenclature de Shepard.



Figure 12 : Observations au microscope optique des fractions $\phi > 40 \mu\text{m}$ des horizons de surface (0-1 cm, photo de gauche) et du bas de la carotte St13 (13-14 cm, photo de droite) dans laquelle la proportion de débris carbonatés issus des micro-organismes marins est supérieure. Grossissement x 11,5.

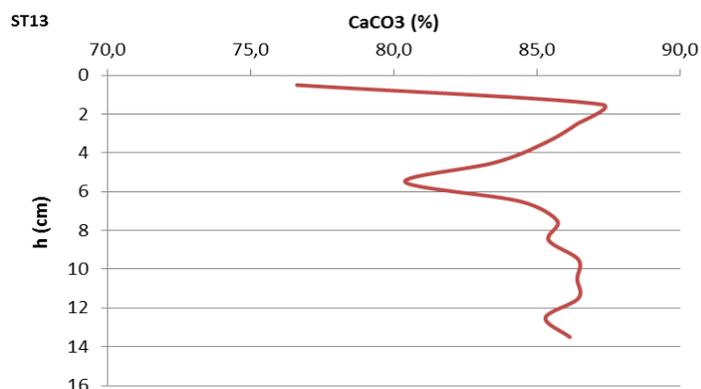


Figure 13 : Représentation graphique de l'évolution des pourcentages de carbonates dans les sédiments de la carotte St13.

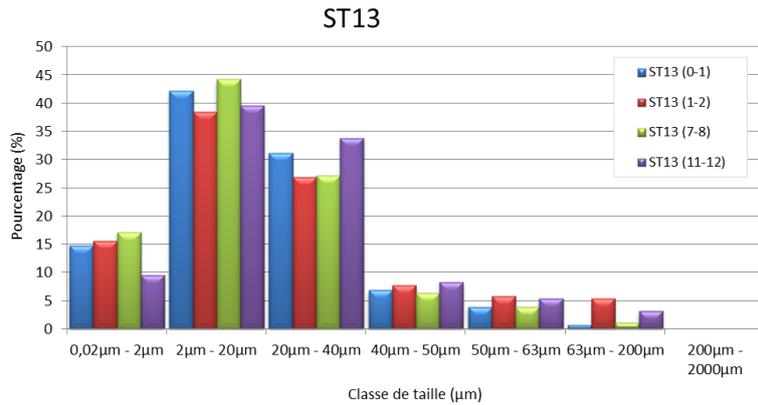


Figure 14: Distribution granulométrique en pourcentage volumique pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm), (7-8 cm), (11-12 cm) de la carotte St13.

4.2.4 Station St06

Les pourcentages en fractions pélitiques des sédiments ($\varnothing < 40 \mu\text{m}$) s'échelonnent entre 56,6 et 71,1 % massique mais aucune tendance nette ne se dégage le long de la colonne sédimentaire bien qu'une légère augmentation semble apparaître vers les horizons de surface. Des observations similaires ont été effectuées en janvier 2011 (convention AEL/Vale-NC n°E20532).

L'évolution des teneurs en carbonates ne présentent aucune tendance claire (Figure 16). La concentration moyenne en St06 ($64,3 \pm 2,3 \%$) est supérieure aux concentrations moyennes retrouvées en St15 et St16. Il a aussi été observé une chute significative de la teneur pour les horizons 5-12 cm.

Comme pour la carotte St15, la colonne sédimentaire St06 se compose de sédiments de type silteux (Shepard, 1954), en effet les silts fins et moyens sont les deux classes granulométriques dominantes. Les silts fins représentent 44,2 à 50,1 % volumique et les silts moyens représentent 24,9 à 30,2 % volumique des sédiments.

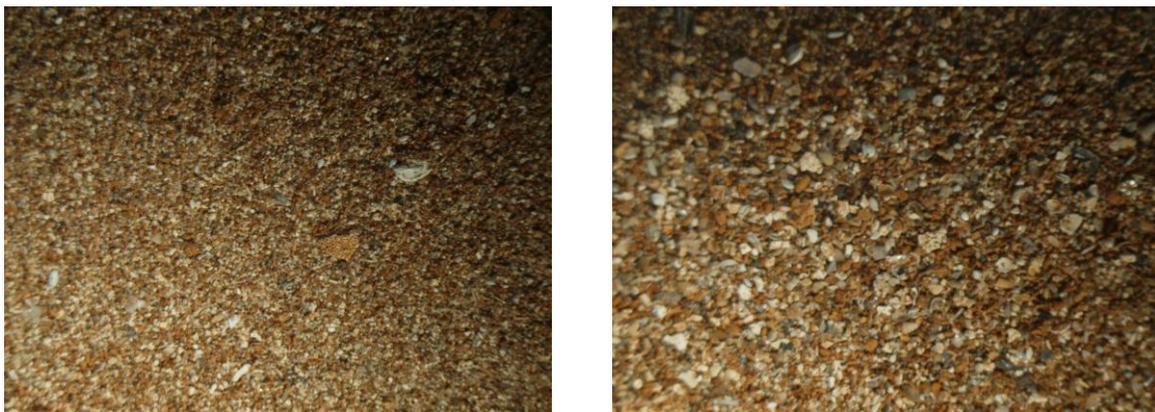


Figure 15 : Observations au microscope optique des fractions $\varnothing > 40 \mu\text{m}$ des horizons de surface (0-1 cm, photo de gauche) et du bas de la carotte St06 (26-27 cm, photo de droite) dans laquelle la proportion de débris carbonatés issus des micro-organismes marins est supérieure. Grossissement x 11,5.

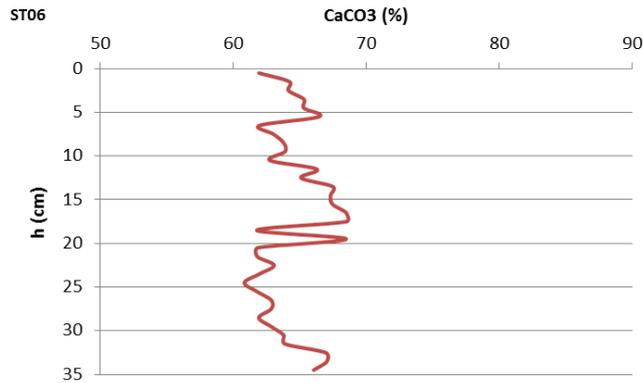


Figure 16 : Représentation graphique de l'évolution des pourcentages de carbonates dans les sédiments de la carotte St06 (Port de commerce de Vale-NC).

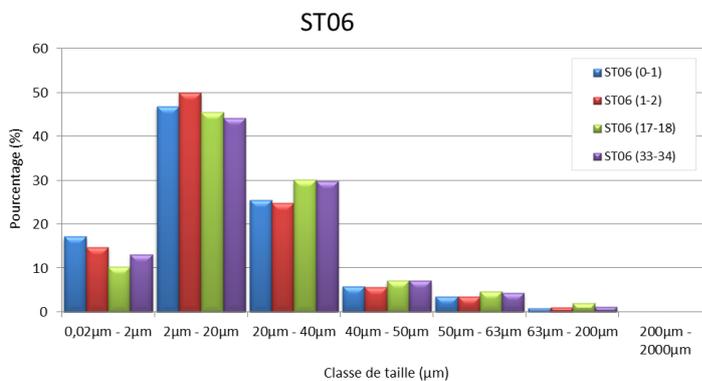


Figure 17: Distribution granulométrique en pourcentage volumique pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm), (17-18 cm), (33-34 cm) de la carotte St06.

4.3 MINERALOGIE DES SEDIMENTS

L'ensemble des diffractogrammes et des données sur les teneurs en carbonates sont regroupées en Annexe 2.

4.3.1 Station St16

Le Tableau 2 présente la composition minéralogique des sédiments de la carotte St16. Les analyses réalisées par diffractométrie de rayons X (DRX) montrent que les sédiments contiennent des minéraux issus des apports terrigènes d'origine latéritique comme la goéthite. A l'inverse, les minéraux comme la calcite, la calcite magnésienne et l'aragonite (constituant des coquilles d'invertébrés) ou encore l'halite, qui sont amplement majoritaires, particulièrement pour les sédiments plus anciens (localisés au bas de la carotte), mettent en évidence la prédominance de l'influence marine dans ces sédiments.

Cette composition minéralogique est en accord avec les teneurs en carbonates déterminées dans les sédiments dont la valeur oscille de 51,6 à 59,7% (Figure 4) ; la teneur moyenne étant de $56,6 \pm 2,6$ %.

Tableau 2 : Composition minéralogique des sédiments pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm), (10-11 cm), (13-14 cm) de la carotte St16.

HORIZON	MINERAL					
	Mg-Calcite	Calcite	Aragonite	Goethite	Halite	Kaolinite
0 - 1 cm	▲	▲	▲	▲	Δ	Δ
1 - 2 cm	▲	▲	▲	▲	Δ	Δ
7 - 8 cm	▲	▲	▲	▲	Δ	Δ
13 - 14 cm	▲	▲	▲	▲	Δ	Δ

▲ = présence ; Δ = Présence à l'état de traces (minimum 5% massique)

4.3.2 Station St15

Le Tableau 3 présente la composition minéralogique des sédiments de la carotte St15. Par opposition avec St16, les analyses réalisées par DRX montrent que les sédiments contiennent principalement des minéraux issus des apports terrigènes d'origine latéritique comme la goethite qui est majoritaire dans le premier horizon (0-1 cm). A l'inverse, les minéraux comme la calcite, la calcite magnésienne et l'aragonite ou encore l'halite traduisent l'influence marine d'une partie des particules composant les sédiments.

La faible proportion en minéraux détectés en DRX tels que la calcite ou l'aragonite corrobore les teneurs en carbonates déterminées par calcimétrie (qui oscillaient entre 5,3 et 11,7% avec une moyenne de $8,8 \pm 1,7\%$), notamment pour l'horizon de surface 0-1 cm.

Tableau 3 : Composition minéralogique des sédiments pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm) et (14-15 cm) de la carotte St15.

HORIZON	MINERAL					
	Mg-Calcite	Calcite	Aragonite	Goethite	Halite	Kaolinite
0 - 1 cm	-	Δ	Δ	▲	Δ	Δ
1 - 2 cm	Δ	▲	Δ	▲	-	▲
14 - 15 cm	Δ	▲	Δ	▲	-	▲

▲ = présence ; Δ = Présence à l'état de traces (minimum 5% massique)

4.3.3 Station St13

Le Tableau 4 présente la composition minéralogique des sédiments de la carotte St13. Les analyses réalisées par DRX montrent que la composition minéralogique des sédiments reste constante le long du profil vertical. Les minéraux comme la calcite, l'aragonite et la calcite magnésienne sont largement majoritaires, marquant ainsi la prédominance de l'influence marine. Les minéraux, comme la goethite et la kaolinite, sont présents en moindres quantités, ils signent l'influence d'apports terrigènes d'origine latéritique.

La forte proportion en minéraux détectés en DRX tels que la calcite ou l'aragonite corrobore les teneurs en carbonates déterminées en calcimétrie qui oscillent entre 76,6 et 87,2 % (avec une moyenne de $84,7 \pm 2,9\%$).

Tableau 4 : Composition minéralogique des sédiments pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm), (7-8 cm) et (11-12 cm) de la carotte St13.

HORIZON	MINERAL					
	Mg-Calcite	Calcite	Aragonite	Goethite	Kaolinite	autres
0 - 1 cm	▲	▲	▲	Δ	Δ	-
1 - 2 cm	▲	▲	▲	Δ	Δ	-
7 - 8 cm	▲	▲	▲	Δ	Δ	-
11 - 12 cm	▲	▲	▲	Δ	Δ	-

▲ = présence ; Δ = Présence à l'état de traces (minimum 5% massique)

4.3.4 Station St06

Le Tableau 5 présente la composition minéralogique des sédiments de la carotte St06. La composition minéralogique des sédiments reste constante le long du profil vertical jusqu'à l'horizon 17-18 cm : les minéraux comme la calcite, l'aragonite et la calcite magnésienne sont largement majoritaire et marquent ainsi la forte influence marine, par contre la présence de goethite signe l'influence des apports terrigènes d'origine latéritique. Ensuite la composition minéralogique évolue en profondeur, avec à l'horizon 33-34 cm où la présence de kaolinite est fortement marquée.

Tableau 5 : Composition minéralogique des sédiments pour les horizons (0-1 cm), (1-2 cm), (17-18 cm) et (33-34 cm) de la carotte St06.

HORIZON	MINERAL					
	Mg-Calcite	Calcite	Aragonite	Goethite	Kaolinite	autres
0 - 1 cm	-	▲	▲	▲	Δ	-
1 - 2 cm	▲	▲	▲	▲	Δ	-
17 - 18 cm	▲	▲	-	▲	Δ	-
33 - 34 cm	-	▲	▲	▲	▲	Δ

▲ = présence ; Δ = Probabilité de présence à l'état de traces (minimum 5% massique)

4.4 COMPOSITION GEOCHIMIQUE DES SEDIMENTS

Les valeurs des paramètres géochimiques sont regroupées en Annexe 3.

4.4.1 Attaques totales

4.4.1.1 Station St16

Les concentrations totales obtenues le long du profil vertical montrent que Fe, Ni et Co sont relativement constants jusqu'à 10 cm de profondeur (Figure 18), ensuite les concentrations deviennent plus variables et décroissent en profondeur (de l'horizon 10-11 cm jusqu'à 15-16 cm, fin de la carotte). Des observations similaires avaient été effectuées sur les profils de concentration qui présentaient une discontinuité remarquable au niveau de l'horizon 8-9 cm (février 2012, contrat AEL/Vale-NC n°E29928). De plus, les allures des courbes de concentrations sur l'ensemble de la carotte pour Fe, Ni et Co sont proches, ce qui suggère un comportement similaire pour ces éléments. Concernant les concentrations de Cr et Mn, les courbes décrivent une décroissance progressive depuis la surface vers le fond de la carotte (Figure 18).

Pour les 5 métaux, les concentrations présentent une même tendance à l'augmentation dans le temps, du bas vers le haut de la carotte (Figure 18), c'est-à-dire vers les sédiments récents. En d'autres termes, un enrichissement métallique conséquent est constaté à de l'horizon 9-10 cm, les horizons de surface (0-2 cm) présentant les niveaux de concentrations les plus élevés pour tous les métaux (Figure 18 et Tableau 6). Les ratios Ca/Fe (annexe 3), le long du profil vertical, diminuent significativement des profonds à l'horizon 9-10 cm, ensuite ils restent constants vers la surface, ces résultats montrent un changement conséquent de la nature des apports sédimentaires depuis l'horizon 9-10 cm.

Les concentrations de calcium se montrent relativement peu variables le long de la carotte, seule une légère diminution a été enregistrée pour les horizons 8-10 cm. Le profil de concentration de Ca semble décrire l'occurrence d'un épisode sédimentaire singulier au niveau de l'horizon (8-9 cm), cette observation a aussi été constaté en février 2012 (contrat AEL/Vale-NC n°E29928).

La matrice de proximité (coefficient de corrélation de Pearson) montre que Fe, Co et Ni possèdent des distributions géochimiques très proches ($R^2 > 0,954$) ; une seule corrélation entre Co et Fe avait déjà pu être observée ($R^2 = 0,843$) en février 2012 (contrat AEL/Vale-NC n°E29928). Ces corrélations traduisent l'influence

des apports terrigènes pour ces éléments dans la carotte St16 et l'invariance de la composition des apports : le Fe, Ni et Co seraient potentiellement portés par les mêmes phases géochimiques dans les sédiments de la carotte St16.

A l'opposé, l'évolution des concentrations du calcium ne montre, comme attendu, pas d'anti-corrélation claire avec les concentrations en métaux terrigènes (Tableau 7).

Tableau 6 : Statistiques descriptives des concentrations totales en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni dans les sédiments de la carotte St16.

Variable	Observations	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca mg/kg	16	206 795	222 993	217 468	3 967
Co mg/kg	16	48	113	91	23
Cr mg/kg	16	3 205	3 725	3 428	187
Fe mg/kg	16	79 787	92 674	84 081	9 567
Mn mg/kg	16	896	1 092	948	50
Ni mg/kg	16	467	1 606	1 210	450

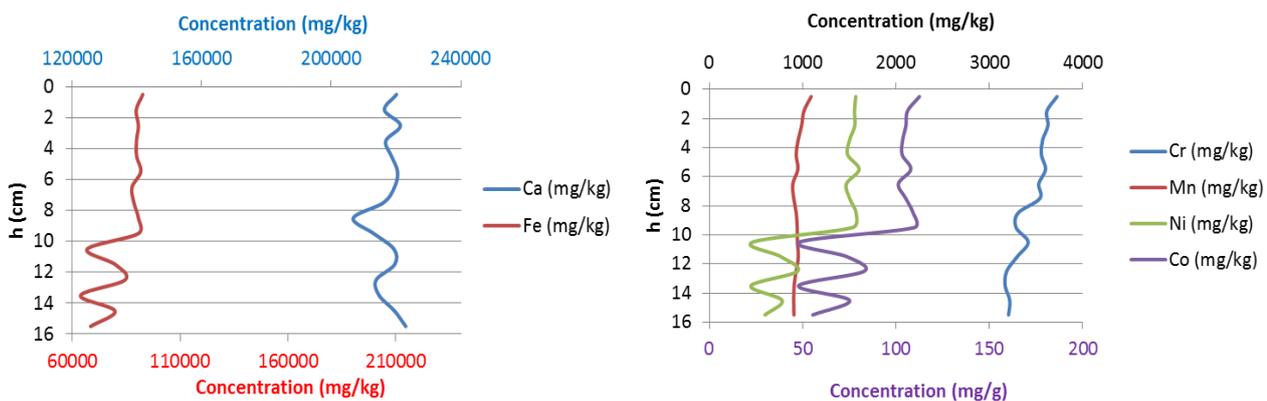


Figure 18 : Profils des concentrations totales en métaux (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) et du calcium dans la fraction pélitique des sédiments de la carotte St16.

Tableau 7 : Matrice de similarité/dissimilarité (corrélations de Pearson) pour les concentrations en métaux et calcium dans les sédiments de la carotte St16.

	Ca mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg
Ca mg/kg	1					
Co mg/kg	-0,233	1				
Cr mg/kg	0,316	0,668	1			
Fe mg/kg	-0,196	0,985	0,642	1		
Mn mg/kg	0,157	0,405	0,617	0,409	1	
Ni mg/kg	-0,205	0,987	0,722	0,954	0,386	1

4.4.1.2 Station St15

Les courbes obtenues le long du profil montrent que les concentrations de Ca, Fe, Ni, Mn et Co décroissent depuis le fond vers la surface de la carotte, c'est-à-dire que les sédiments les plus récents présentent globalement des concentrations plus faibles (Figure 19). En ce qui concerne les concentrations en Ca, celles-ci sont relativement faibles dans cette carotte sédimentaire puisqu'il a été enregistré en moyenne 5,4 fois moins de Ca par rapport à la carotte St16 (Tableau 6, Tableau 8). A l'inverse, il est observé 2,8 fois plus de Fe par rapport à St16. Le rapport Ca/Fe (Annexes 3) montre que l'influence marine est largement moins marquée dans

la carotte St15 que pour les autres colonnes sédimentaires (St16, St13 et St06). De plus, les apports terrigènes sont de plus en plus marqués puisqu'il est observé une diminution des ratios Ca/Fe des horizons profonds vers la surface.

Pour Co, Fe, Mn et Ni, bien que la tendance soit globalement à la décroissance du bas de la carotte vers les sédiments de surface, il faut souligner une augmentation significative des concentrations dans les deux premiers horizons (0-2 cm) par rapport aux horizons 2 à 5 cm. Pour Fe, la décroissance est très significative depuis l'horizon 8-9 cm vers les sédiments de surface. Concernant le Cr, c'est le seul métal qui présente une augmentation significative au cours du temps, du bas de la carotte jusqu'à l'horizon 8-9 cm où un pic de concentration en Cr est observé. Cependant, au-dessus de ce pic, la courbe de concentration, bien que variable, présente une diminution vers les horizons de surface. Des observations similaires avaient été effectuées sur les profils de concentration qui présentaient une discontinuité remarquable au niveau de l'horizon 8-9 cm (février 2012, contrat AEL/Vale-NC n°E29928).

La matrice de proximité (coefficient de corrélation de Pearson) suggère que Co, Mn et Ni possèdent des distributions géochimiques fortement corrélables ($R^2 > 0,870$), Fe et Ni présentant des comportements géochimiques proches ($R^2 > 0,889$, Tableau 9).

Cette carotte sédimentaire présente un enrichissement métallique conséquent par rapport à la carotte St16, en effet, les concentrations moyennes en St15 pour Cr, Fe, Mn et Ni sont supérieures d'un facteur 5,5 ; 2,8 ; 2,7 et 3 respectivement (Tableaux 6 et 8). D'après les rapports Ca/Fe (annexe 3), la composition de la colonne sédimentaire St15 est majoritairement sous l'influence d'apports terrigènes, ce qui corrobore les résultats de la matrice de proximité.

Tableau 8 : Statistiques descriptives des concentrations totales en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni dans les sédiments de la carotte St15.

Variable	Observations	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca mg/kg	21	33 471	45 140	39 951	3 304
Co mg/kg	21	247	414	44	14
Cr mg/kg	21	16 032	23 805	18 801	1 903
Fe mg/kg	21	218 310	247 923	236 330	9 061
Mn mg/kg	21	2 222	3 015	2 584	231
Ni mg/kg	21	2 427	4 667	3 604	641

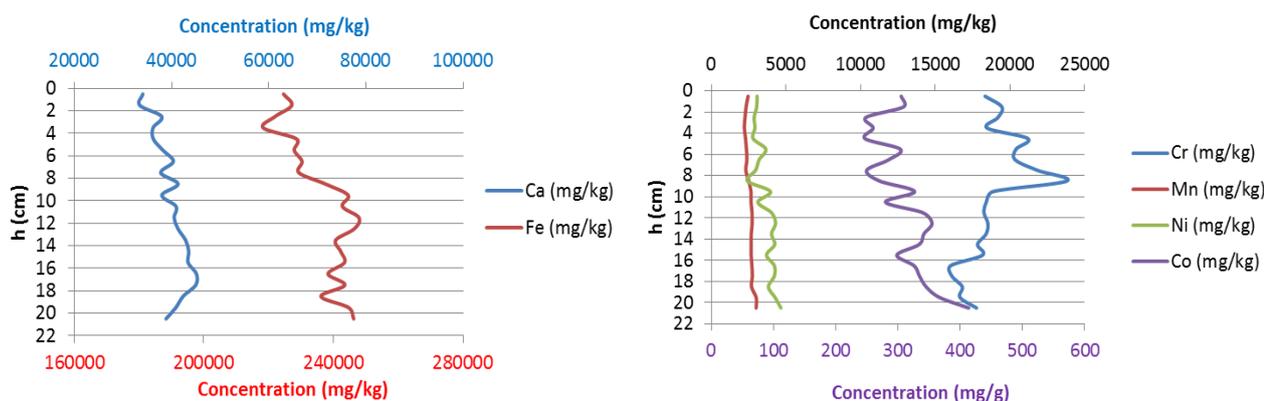


Figure 19 : Profils des concentrations totales en métaux (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) et du calcium dans la fraction pélitique des sédiments de la carotte St15.

Tableau 9 : Matrice de similarité/dissimilarité (corrélation de Pearson) pour les concentrations en métaux et calcium dans les sédiments de la carotte St15.

	Ca mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg
Ca mg/kg	1					
Co mg/kg	0,362	1				
Cr mg/kg	-0,423	-0,628	1			
Fe mg/kg	0,659	0,704	-0,384	1		
Mn mg/kg	0,594	0,871	-0,613	0,889	1	
Ni mg/kg	0,555	0,896	-0,734	0,734	0,830	1

4.4.1.3 Station St13

Premièrement, l'observation des concentrations des éléments le long du profil vertical (Figure 20) montre que les concentrations de Cr, Fe, Mn et Ni présentent une diminution significative du bas de la colonne vers le haut. Seul Ca est resté constant le long du profil vertical, bien que de légères variations aient pu être retrouvées (notamment aux horizons 6-8 cm). Malgré la tendance générale à la diminution des concentrations vers la surface des sédiments, il a été observé que les apports récents correspondaient aux concentrations maximales enregistrées en Fe, Mn et Ni à l'horizon 0-1 cm. A l'inverse, la courbe des concentrations en Co a présenté une augmentation du bas vers la surface de la carotte sédimentaire jusqu'à l'horizon 4-5cm, puis les concentrations ont chuté entre 0-4cm avec un apport minimal à l'horizon 0-1 cm (annexe 3).

Par comparaison avec la carotte St16, il a été enregistré, en moyenne, 1,4 fois plus de Ca en St13 (Tableau 6 et Tableau 10) et les concentrations moyennes des éléments d'origine terrigène (Co, Cr, Fe, Mn et Ni) ont été plus basses en St13 d'un facteur 1,5 ; 1,4 ; 3,1 ; 3,1 et 2,8 respectivement pour Co, Cr, Fe, Mn et Ni. L'influence marine est beaucoup plus soutenue dans les sédiments de St13, en effet, le rapport moyen Ca/Fe (Annexes 3) étant largement plus élevé que pour les carottes St16, St15 et St06, ce qui est logique au regard des zones de prélèvement. Par contre, le ratio Ca/Fe le long de la carotte St13, augmente du bas de la colonne vers la surface mais à l'horizon 0-1cm, une baisse significative du ratio est observée montrant une influence terrigène plus soutenue récemment.

La matrice de corrélation montre que seuls Fe et Ni présente encore un comportement géochimique proche avec un $R^2=0,866$, ce qui souligne une fois de plus que l'influence terrigène est moins marquée par rapport aux carottes sédimentaires St15 et St16 (Tableau 11).

Tableau 10 : Statistiques descriptives de concentrations totales en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni dans les sédiments de la carotte St13.

Variable	Observations	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca mg/kg	14	307 834	322 440	314 991	3 648
Co mg/kg	14	46	73	59	8
Cr mg/kg	14	1 553	3 447	2 414	557
Fe mg/kg	14	23 167	28 954	27 037	1 590
Mn mg/kg	14	286	352	309	16
Ni mg/kg	14	369	507	434	40

Tableau 11 : Matrice de similarité/dissimilarité (corrélation de Pearson) pour les concentrations en métaux et calcium dans les sédiments de la carotte St13.

	Ca mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg
Ca mg/kg	1	-	-	-	-	-
Co mg/kg	0,068	1				
Cr mg/kg	0,020	-0,285	1			
Fe mg/kg	-0,197	-0,476	0,518	1		
Mn mg/kg	-0,364	-0,602	0,108	0,757	1	
Ni mg/kg	-0,452	-0,458	0,348	0,866	0,744	1

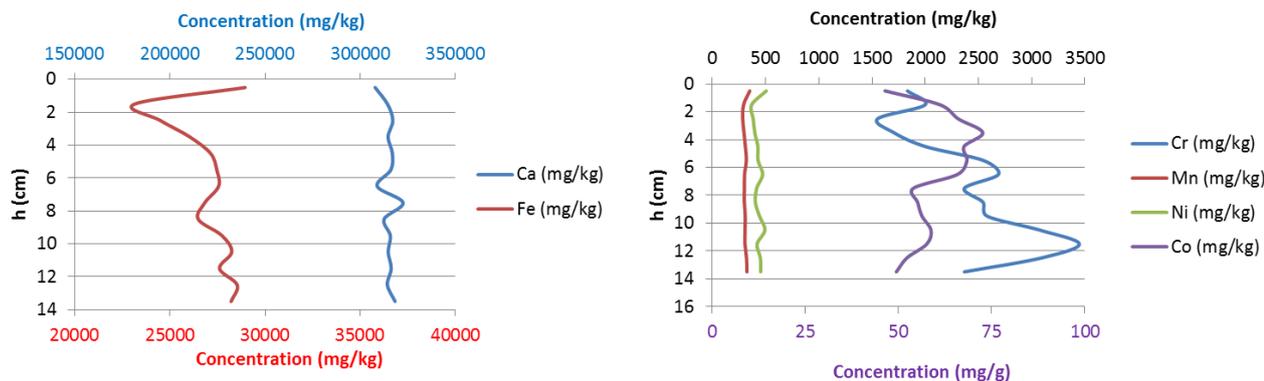


Figure 20 : Profils des concentrations totales en métaux (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) et du calcium dans la fraction pélitique des sédiments de la carotte St13.

4.4.1.4 Station St06

Les concentrations du Co, Cr et Ni ne présentent, en général, qu'une légère diminution entre les sédiments les plus anciens (bas de colonne) et les plus récents (surface). Pour le Co, les concentrations sont très peu variables, seule une diminution significative est observable à l'horizon 0-1 cm (Figure 21).

Concernant le Cr, il a été constaté, malgré de multiples variations, une diminution progressive des concentrations du bas de la carotte sédimentaire vers les horizons plus récents (passant de 8.659 mg.kg^{-1} à l'horizon 32-33cm à 6.793 mg.kg^{-1} pour l'horizon 6-7cm). Au-dessus, les concentrations augmentent légèrement jusqu'à la surface (7.426 mg.kg^{-1} , horizon 0-1 cm). Les concentrations de Ni sont relativement constantes du bas de la carotte jusqu'à l'horizon 14-15 cm ($2.505 \pm 221 \text{ mg.kg}^{-1}$), puis dans les horizons plus récents, une tendance à la baisse malgré d'importantes variations est notée.

La concentration de Mn est globalement constante ($1.215 \pm 47 \text{ mg.kg}^{-1}$). Le Fe ne présente pas de tendance claire, sa concentration n'est que légèrement variable ($141.722 \pm 4.304 \text{ mg.kg}^{-1}$), seule une faible diminution semble apparaître en surface. Concernant Ca, bien que jalonnée de variations, la courbe des concentrations présente une tendance à l'augmentation du bas de la carotte sédimentaire vers les horizons plus récents (3-4 cm), au-dessus la courbe montre une diminution vers les horizons de surface (0-3cm).

La matrice de corrélation suggère que les distributions géochimiques de Fe et Mn présentent des similarités. En effet, il a été constaté un $R^2=0,863$ entre ces deux éléments (Tableau 13) traduisant l'influence des apports terrigènes encore marquée dans cette carotte. D'après les rapports moyens Ca/Fe, l'influence terrigène semble plus intense en St06 que pour la carotte St16 mais elle reste bien moins marquée que pour la carotte St13.

Tableau 12 : Statistiques descriptives de concentrations totales en Ca, Co, Cr, Fe, Mn et Ni dans les sédiments de la carotte St06.

Variable	Observations	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Ca mg/kg	35	194 483	227 206	212 349	9 708
Co mg/kg	35	96	164	147	11
Cr mg/kg	35	6 793	8 654	7 370	474
Fe mg/kg	35	134 498	150 366	141 722	4 304
Mn mg/kg	35	1 125	1 316	1 215	48
Ni mg/kg	35	1 198	3 011	2 370	437

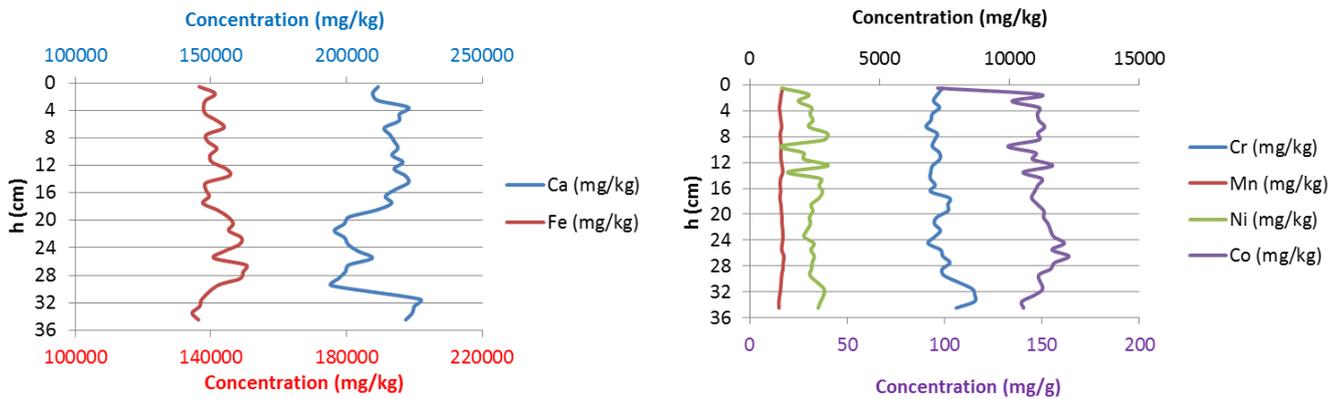


Figure 21: Profils des concentrations totales en métaux (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) et du calcium dans la fraction péltique des sédiments de la carotte St06.

Tableau 13 : Matrice de similarité/dissimilarité (corrélacion de Pearson) pour les concentrations en métaux et calcium dans les sédiments de la carotte St06.

	Ca mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg
Ca mg/kg	1					
Co mg/kg	-0,316	1				
Cr mg/kg	0,237	-0,097	1			
Fe mg/kg	-0,757	0,530	-0,342	1		
Mn mg/kg	-0,702	0,191	-0,354	0,863	1	
Ni mg/kg	0,155	0,563	0,304	-0,174	-0,383	1

4.4.2 Extractions séquentielles (St16)

Rappel : Compte tenu de la précision demandée en termes d'impact des activités portuaires dans le milieu marin, l'analyse de la concentration totale des métaux contenus dans les sédiments ne fournit qu'une information globale qui ne permet ni d'évaluer les niveaux de disponibilité de ces éléments chimiques, ni d'estimer les variations dues aux apports industriels de faibles intensité. Afin de suivre et/ou de différencier les impacts des sources terrestres et/ou anthropiques, l'analyse des différentes phases géochimiques qui composent le sédiment est amplement préférable. Les deux premières phases géochimiques (matière organique et carbonates) et leurs métaux associés fournissent surtout une évaluation de la fraction la plus facilement disponible pour les organismes vivants. Les deux dernières phases (oxydes et résidu) représentent des fractions dans lesquelles les métaux sont de moins en moins disponibles et peuvent être assimilées à des signatures géochimiques des apports terrigènes.

L'ensemble des extractions sélectives séquentielles ont été réalisées sur les quatre premiers horizons de la carotte sédimentaire St16, c'est-à-dire dans les quatre premiers centimètres. Pour toutes les phases géochimiques extraites, les concentrations de chaque élément sont restées du même ordre de grandeur que celles obtenues antérieurement (Contrat AEL/Vale-NC n°E29928 – 2012 ; Contrat AEL/Vale-NC, n° E20532 - 2010), seule la concentration en Cr a présenté des valeurs plus élevées dans la phase résiduelle en 2013. D'autre part, la distribution dans les sédiments est quasi similaire pour les différentes campagnes, ce qui dénote d'une bonne reproductibilité compte tenu des variables introduites notamment par les opérations d'échantillonnage c'est-à-dire d'extraction de la carotte sur le terrain et de découpe des horizons sédimentaires (Figure 22, Figure 23).

Généralement pour les quatre horizons (Figure 22 et Figure 23, Tableau 14 et

Tableau 15), les métaux sont majoritairement contenus dans la phase résiduelle (phase la moins soluble qui est associée aux silicates et alumino-silicates) en particulier Co, Cr, Cu, Fe, Ni et Zn. Par contre, le Mn est davantage

distribué entre les différentes phases et malgré les variations, il est majoritairement associé à la fraction carbonatée qui est la plus facilement mobilisable. La variabilité observée entre les différentes campagnes, pour la distribution du Cu, est générée par les faibles concentrations analysées pour cet élément qui augmentent considérablement l'incertitude sur la mesure.

La fraction de métal la plus labile ou disponible est déterminée par l'extraction à l'acide acétique/acétate de sodium. Cette fraction « acido-soluble » ne représente, par rapport aux concentrations totales, que 0,24 % du Cr ; 0,03 % du Fe ; 1,12 % du Ni, 6,73% du Co, et 1,29 % du Zn, par contre les proportions augmentent significativement pour Mn : 42,1%. Pour la campagne de 2011, les valeurs étaient légèrement supérieures mais restent comparables, respectivement : Cr (1,5 %), Fe (0,2 %), Ni (1,2 %) et Zn (5,9 %), d'une part et Co (7,7 %) et Mn (45,3 %), d'autre part (contrat AEL/Vale-NC n°E29928).

Remarque : Le cas du Mn est particulièrement intéressant car ce métal entre en jeu dans les réactions d'oxydo-réductions qui se déroulent le long de la colonne sédimentaire. En milieu oxydant, il peut se retrouver sous formes d'oxy-hydroxydes ou encore sous formes carbonatées et précipiter entraînant potentiellement (par adsorption, co-précipitation...) des métaux, par contre les métaux pourront être libérés dans le milieu lors de la dissolution de tels minéraux en conditions plus réductrices.

Pour la phase réductible (oxy-hydroxydes), la concentration maximale de chaque élément est logiquement mesurée dans l'horizon de surface (0-1cm) oxydant, en-dessous la concentration associée à cette phase diminue en profondeur au profit de la phase résiduelle. La perte de métaux liée à cette fraction est engendrée par le changement des conditions physico-chimiques (anoxie progressive) avec l'augmentation de la profondeur (pH et Eh), ce phénomène étant bien décrit dans l'étude des sols et des sédiments. Par exemple Mn et Fe sont observés à 138 et 1.481 mg/kg, respectivement, dans la phase réductible à l'horizon 0-1 cm, alors que pour l'horizon 3-4 cm, les concentrations tombent à 102mg/kg pour le Mn et 827 mg/kg pour le Fe (annexe 3), soit respectivement une perte pour cette fraction de 26 et 44%.

Afin de décrire, avec le plus de précision possible l'évolution des métaux associés aux différentes phases géochimiques, il serait intéressant de réaliser d'autres extractions séquentielles sélectives sur des horizons plus anciens (par exemples : les horizons 7-8 cm, 8-9 cm et 13-14 cm) et de coupler ces résultats aux analyses DRX.

Tableau 14 : Valeurs des concentrations moyennes et écart-types pour Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn dans les phases organiques et carbonatées des sédiments de la carotte St16.

		METAUX DANS LA PHASE ORGANIQUE (mg/kg)								METAUX DANS LA PHASE CARBONATEE (mg/kg)							
		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
2013	Moyenne	0,60	35,5	0,60	16,4	17,4	1,2	<LQ	12 991	6,2	7,7	0,6	19	363	11,4	1,1	180 957
	Ecart-type	0,10	2,8	0,03	11,9	4,7	0,2	<LQ	845	0,6	0,5	0,18	3,3	27	0,6	0,2	4 421
2011	Moyenne	0,44	36,6	0,50	3,0	20,8	1,2	<LQ	14 290	6,2	6,5	1,6	18	328	11,8	2,6	201 970
	Ecart-type	0,17	9,6	0,10	1,4	4,6	0,4	-	1 299	0,2	0,6	0,9	12	27	0,5	0,6	7 467
2010	Moyenne	0,65	36,9	0,30	6,3	11,4	0,6	<LQ	10 960	6,2	12,6	1,4	147,8	341	9,5	1,7	187 143
	Ecart-type	0,37	7,9	0,04	1,6	5,5	0,1	-	805	0,5	0,3	0,2	13,8	37	0,5	0,4	9 497

Tableau 15 : Valeurs des concentrations moyennes et écart-types pour Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn dans les phases réductibles et résiduelles des sédiments de la carotte St16.

		METAUX DANS LA PHASE REDUCTIBLE (mg/kg)								METAUX DANS LA PHASE RESIDUELLE (mg/kg)							
		Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
2013	Moyenne	19,5	21,7	<LQ	1138	118	23,0	2,8	2746	66,4	3168	7,9	74814	363	989	79,4	444
	Ecart-type	2,7	3,9	-	317	17,2	4,3	0,6	120	5,2	132	0,2	2982	15	38	13,2	63
2011	Moyenne	11,4	11,6	<LQ	273	76,6	14,3	3,6	5 633	69,0	2762	-	81830	346	1026	37	242
	Ecart-type	0,8	1,2	-	48	4,8	1,0	0,5	528	1,0	9	-	57	33	1	6	50
2010	Moyenne	7,24	7,4	0,7	205	69,6	8,0	1,1	8 746	47,8	1955	7,0	32 688	232	734	42,6	284
	Ecart-type	1,42	1,3	0,1	69	10,9	1,1	0,2	1 206	7,5	240	1,1	2 023	37	119	5,3	43

<LQ: concentration inférieure à la limite de quantification



Figure 22 : Distribution des métaux entre les différentes phases du sédiment à l'horizon 0-1 pour les campagnes de 2010, 2012 et 2013.

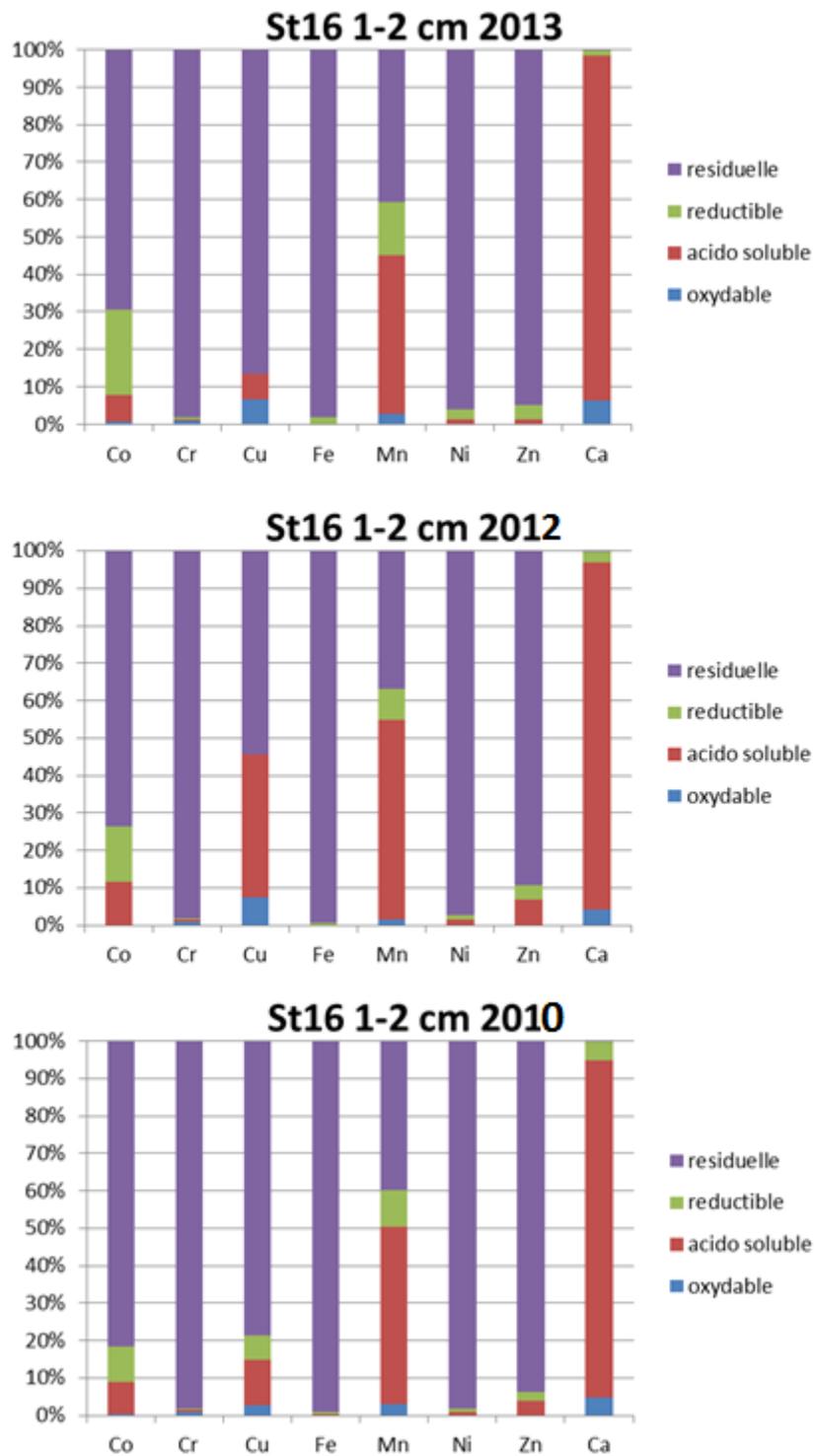


Figure 23 : Distribution des métaux entre les différentes phases du sédiment à l'horizon 0-1 pour les campagnes de 2010, 2012 et 2013.

4.4.3 Composition en soufre (St16)

D'une façon générale, les concentrations en soufre lixiviable et échangeable sont constantes entre les horizons 7 à 15 cm, puis au-dessus, dans les horizons plus récents, les concentrations augmentent significativement (Figure 24). Pour le soufre lixiviable, les teneurs croissent de 992 à 1.511mg/kg ; pour la fraction de soufre échangeable, elles passent de 1.204 à 1.586 mg/kg. Cette augmentation s'élève à 55,01 et 28,9%, respectivement pour le soufre lixiviable et échangeable, à l'horizon 0-1 cm par rapport aux valeurs retrouvées à l'horizon 7-8 cm.

Au vu de ces résultats, la disponibilité en soufre par solubilisation directe est moins élevée que la proportion extraite par attaque chimique ménagée. Toutefois, les courbes tendent à se rapprocher dans les horizons récents (0-4 cm), suggérant des apports de nature différente au cours du temps, les plus récents contenant une fraction de soufre plus facilement remobilisable. Afin de déterminer si l'augmentation en soufre lixiviable et échangeable a pour origine un changement de la nature ou d'intensité dans les apports, il serait intéressant d'effectuer la mesure de soufre totale le long du profil sédimentaire et si possible d'effectuer la caractérisation exhaustive des eaux interstitielles (pH, Eh, EC, composition chimique). Ce travail permettrait d'approcher la spéciation de l'élément et ainsi comprendre les mécanismes responsables de la mobilité ou de son piégeage.

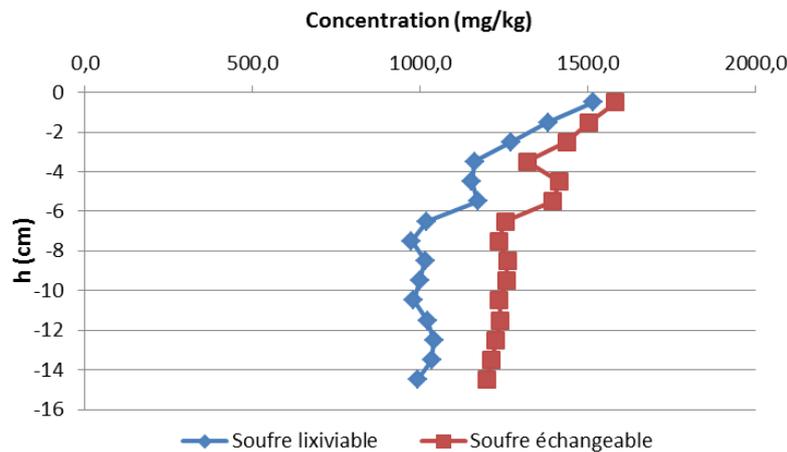


Figure 24 : Evolution des concentrations en soufre lixiviable et en soufre échangeable dans la fraction brute des sédiments de la carotte St16.

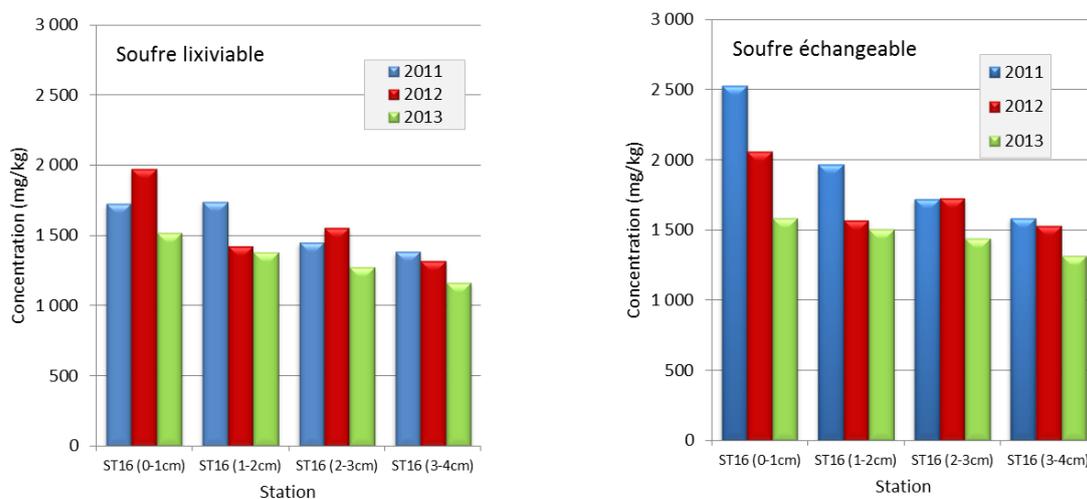


Figure 25 : Concentration en soufre lixiviable et échangeable (en mg/kg) dans les quatre premiers horizons dans les carottes St16 réalisées en 2011, 2012 et 2013.

Par rapport aux résultats des carottages précédents (Contrat AEL/Vale-NC n° E20532, 2011 ; Contrat AEL/Vale-NC n°E29928, 2012), les valeurs de soufre échangeable et lixiviable demeurent du même ordre entre les différentes carottes, bien que des valeurs légèrement plus faibles ait été mesurées pour 2013 (Figure 25). Cette différence peut s'expliquer par l'incertitude sur la mesure et/ou la variabilité spatiale (positionnement) du prélèvement par carottage.

4.5 TAUX DE SEDIMENTATION, RADIOACTIVITE EN Pb-210

Les valeurs des spectrométries gamma des différents radio-chronomètres sont regroupées en Annexe 4 pour l'ensemble des carottes St13, St15, St16 et S06.

4.5.1 Carotte St16

Les niveaux de radioactivité du « ^{210}Pb en excès » dans les dépôts de cette carotte s'intègrent aux valeurs du lagon de Nouvelle-Calédonie : elles s'échelonnent de 110 ± 9 mBq/g en surface à $20,7 \pm 2,7$ mBq/g au bas de la carotte. S'agissant d'un radionucléide généré au sein de la roche mère, la radioactivité due au ^{226}Ra demeure logiquement du même niveau qu'antérieurement, soit $2,4 \pm 0,6$ mBq/g.

Les valeurs de ^{137}Cs sont systématiquement inférieures à 0,31 mBq/g, elles ne permettent donc pas pour cette carotte de dessiner un profil de radioactivité de ce radio-traceur artificiel afin de conforter la géochronologie des événements sédimentaires.

La représentation semi-logarithmique des mesures du « ^{210}Pb en excès » montre une tendance globale à la décroissance de la radioactivité avec la profondeur (Figure 26). Cependant, deux épisodes peuvent être distingués :

- Le premier permet de mettre en évidence une diminution continue de la radioactivité depuis la surface jusqu'à l'horizon 0-11 cm. Sur cette carotte profonde, très peu de perturbations comme la bioturbation ou le remaniement, semblent affecter le dépôt ; la droite semi-logarithmique de régression ($R^2=0,938$) permet alors de calculer un taux d'accumulation et les données de radioactivité de procéder à une datation relativement fiable des événements (géochronologie) ;
- Le deuxième montre dans les 5 derniers centimètres de la carotte, une décroissance plus lente de la radioactivité du « ^{210}Pb en excès » avec la profondeur, Cette décroissance suit également une droite semi-logarithmique dont le coefficient est moins significatif ($R^2=0,733$), compte tenu des niveaux de radioactivité extrêmement faibles, mais qui permet l'estimation du taux d'accumulation des sédiments.

Les calculs effectués sur la base des mesures spectrométriques ont permis de caractériser les 11 premiers centimètres du dépôt. Il ressort qu'au niveau de l'interface « eau-sédiments » :

- le flux massique de particules ou taux d'accumulation est de **0,23 g/cm²/an** ; une valeur du même ordre de grandeur (0,12 g/cm²/an) que celle estimée lors de la campagne précédente (contrat AEL/Vale-Nc n°E29928, 2012) ;
- le flux moyen de ^{210}Pb est de 0,032 Bq/cm²/an, valeur en accord avec les estimations effectuées en Nouvelle-Calédonie. La valeur calculée en 2012 était de 0,012 Bq/cm²/an (contrat AEL/Vale-NC n°E29928).

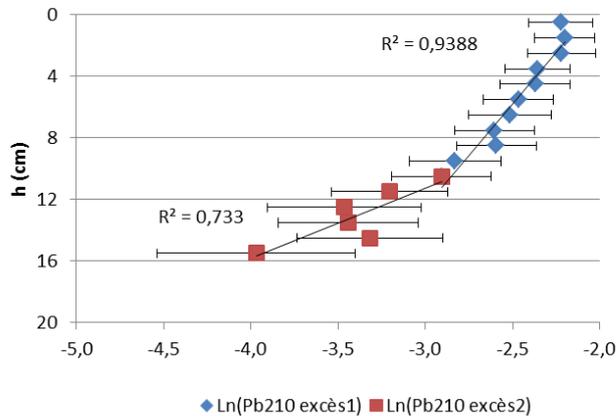


Figure 26 : Profil vertical de la radioactivité du « 210Pb en excès » dans les sédiments de la carotte St16.

Les caractéristiques de cette carotte, notamment la quasi absence de couche bioturbée, permettent de procéder à une datation géochronologique des horizons de la première section, moyennant les deux modèles théoriques CIC (Robbins et Edgington, 1975) et CRS (Appleby et Oldfield, 1978) ; le premier modèle étant basé sur des hypothèses de sédimentation et de flux de ^{210}Pb constants, le deuxième ne supposant qu'un flux constant. Une troisième approche a été développée sur la base du système CRS (noté CRS/MV), la datation étant estimée par le ratio des masses surfacique cumulées sur le flux à l'interface.

La datation des horizons par les modèles CRS et CIC a été estimée pour les 11 premiers centimètres de la carotte, les horizons plus profonds n'ont pas pu être datés car la décroissance radioactive a été perturbée. Par contre les datations estimées pour les systèmes CIC et CRS divergent fortement, ils situent la limite inférieure de la première section (horizon 10-11 cm) à 1927 pour le système CRS et à 1980 pour le CIC. Cependant le système CIC et CRS/MV présentent des convergences sur l'estimation des dates des différents horizons, par exemple, ils datent l'horizon 10-11 cm à 1987 et à 1986 respectivement (Tableau 16).

Pour la deuxième section de la carotte (11-16 cm), le taux d'accumulation peut être estimé à une valeur de $0,12 \text{ g/cm}^2/\text{an}$, une valeur identique de celle observée antérieurement ($0,10 \text{ g/cm}^2/\text{an}$, contrat AEL/Vale-NC n°E29928, 2012).

Tableau 16 : Datation des horizons sédimentaires de la section supérieure (0-11 cm) de la carotte St16 par les modèles CRS, CIC et CRS/MV.

Horizon (cm)	MODÈLE « CONSTANT RATE SUPPLY » (CRS)			MODELE: « CONSTANT INITIAL CONCENTRATION » (CIC)			CRS/MV*		
	^{210}Pb (Bq/g)	Age (an)	Date calculée	^{210}Pb (Bq/g)	Age (an)	Date calculée	Masse cumulées (g/cm ²)	Age (an)	Date calculée
0-1	0,1629	0,0	2013	0,1629	7,2	2006	0,526	2,3	2011
1-2	0,1325	2,9	2010	0,1325	6,5	2007	1,096	4,7	2009
2-3	0,1206	6,5	2007	0,1206	7,1	2006	1,673	7,2	2006
3-4	0,1282	10,5	2003	0,1282	11,5	2002	2,352	10,1	2003
4-5	0,1111	15,2	1998	0,1111	11,9	2001	3,052	13,1	2000
5-6	0,1034	20,9	1992	0,1034	15,0	1998	3,745	16,0	1997
6-7	0,0901	26,9	1986	0,0901	16,6	1997	4,566	19,6	1994
7-8	0,0855	35,5	1978	0,0855	19,4	1994	5,397	23,1	1990
8-9	0,0624	46,3	1967	0,0624	19,1	1994	6,211	26,6	1987
9-10	0,0532	62,3	1951	0,0532	26,7	1987	7,051	30,2	1983
10-11	0,0553	86,3	1927	0,0553	29,2	1984	7,865	33,7	1980

4.5.2 Carotte St15

Les niveaux de radioactivité du « ^{210}Pb en excès » dans les dépôts de cette carotte s'intègrent aux valeurs généralement mesurées dans le lagon de Nouvelle-Calédonie : elles s'échelonnent de $45,4 \pm 4,5$ mBq/g en surface à $29,0 \pm 3,4$ mBq/g au bas de la carotte. S'agissant d'un radionucléide généré au sein de la roche mère, la radioactivité due au ^{226}Ra demeure constante autour de $2,7 \pm 0,6$ mBq/g.

Les valeurs de ^{137}Cs sont systématiquement inférieures à 1,10 mBq/g, ne permettant pas de dessiner un profil de radioactivité de ce radio-traceur artificiel afin de conforter la géochronologie.

La représentation semi-logarithmique des mesures du « ^{210}Pb en excès » montre une tendance globale à la décroissance de la radioactivité avec la profondeur ($R^2 > 0,764$, Figure 27) malgré quelques épisodes de remise en suspension ou bioturbation mis en évidence. A l'horizon 20-21 cm (marqueur rouge sur le graphique), la radioactivité du ^{210}Pb diminue fortement, ce qui peut indiquer la fin d'un épisode de sédimentation antérieur avec des taux d'accumulation bien inférieurs. La droite de régression semi-logarithmique a permis de calculer :

- Le flux massique de particules ou taux d'accumulation, dans la couche la plus récente, qui serait de **0,89 g/cm²/an** ; cette valeur est supérieure d'un facteur 2 par rapport aux estimations réalisées en 2011 (contrat AEL/Vale-NC n°E20532) pour les horizons inférieurs (13 à 35 cm) seulement, les niveaux supérieurs montrant de fortes perturbation dans la distribution de la radioactivité du ^{210}Pb dans les horizons 0-12 cm décroissante, les taux n'ont pas été calculables ;
- Le flux moyen de ^{210}Pb estimé à 0,041 Bq/cm²/an

Les datations des horizons par les modèles CIC et CRS/MV ont présenté des convergences, ils datent respectivement l'horizon 19-20 cm à 2003 et à 1997 respectivement (Tableau 17). Par contre, les valeurs incohérentes observées pour l'horizon 1-2 cm par la datation CIC montre encore une fois que les mécanismes sédimentaires sont loin d'être constants dans cette aire sous l'influence du Creek de la Rade Nord.

Tableau 17 : Datation des horizons sédimentaires de la section supérieure (0-20 cm) de la carotte St15 par les modèles CRS, CIC et CRS/MV.

Horizon (cm)	MODÈLE « CONSTANT RATE SUPPLY » (CRS)			MODELE: « CONSTANT INITIAL CONCENTRATION » (CIC)			CRS/MV		
	^{210}Pb (Bq/g)	Age (an)	Date calculée	^{210}Pb (Bq/g)	Age (an)	Date calculée	Masse cumulées (g/cm ²)	Age (an)	Date calculée
0-1	0,0454	0,0	2013	0,0454	0,5	2013	0,468	0,5	2013
1-2	0,0445	1,2	2012	0,0445	-1,5	2015	1,032	1,2	2012
2-3	0,0443	2,8	2010	0,0443	1,3	2012	1,630	1,8	2011
3-4	0,0438	4,5	2009	0,0438	1,7	2012	2,293	2,6	2011
4-5	0,0421	6,4	2007	0,0421	3,0	2010	3,059	3,4	2010
5-6	0,0419	8,7	2005	0,0419	5,5	2008	3,830	4,3	2009
6-7	0,0413	11,0	2002	0,0413	3,6	2010	4,550	5,1	2008
7-8	0,0404	13,5	2000	0,0404	4,3	2009	5,229	5,8	2007
8-9	0,0422	15,9	1997	0,0422	2,9	2010	5,971	6,7	2007
9-10	0,0398	18,9	1994	0,0398	7,9	2005	6,731	7,5	2006
10-11	0,0392	21,8	1991	0,0392	5,3	2008	7,514	8,4	2005
11-12	0,0398	25,4	1988	0,0398	4,8	2008	8,302	9,3	2004
12-13	0,3805	29,5	1984	0,3805	9,0	2004	9,130	10,2	2003
13-14	0,0371	33,9	1979	0,0371	7,0	2006	9,923	11,1	2002
14-15	0,0356	39,0	1974	0,0356	8,4	2005	10,651	11,9	2001
15-16	0,0376	44,3	1969	0,0376	6,6	2007	11,408	12,7	2001
16-17	0,0355	51,4	1962	0,0355	8,5	2005	12,185	13,6	2000
17-18	0,0369	60,1	1953	0,0369	7,2	2006	12,990	14,5	1999
18-19	0,0373	73,4	1940	0,0373	6,9	2006	13,781	15,4	1998
19-20	0,0334	96,1	1917	0,0334	10,4	2003	14,641	16,3	1997

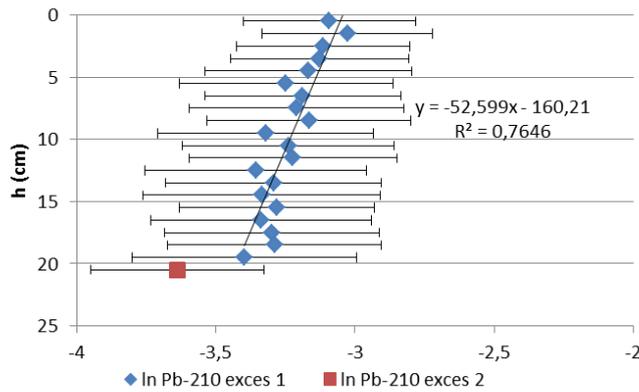


Figure 27 : Profil vertical de la radioactivité du « ^{210}Pb en excès » dans les sédiments de la carotte St15.

4.5.3 Carotte St13

Les niveaux de radioactivité du « ^{210}Pb en excès » dans les dépôts de cette carotte s'intègrent aux valeurs du lagon de Nouvelle-Calédonie, puisqu'elles s'échelonnent de 131 ± 9 mBq/g en surface à $91,0 \pm 7,1$ mBq/g au bas de la carotte. La radioactivité due au ^{226}Ra demeure constante autour de $1,72 \pm 0,2$ mBq/g le long du profil vertical, cette valeur étant toutefois plus faible que pour les secteurs dominés par une influence terrigène directe (St15 et ST16).

Les valeurs de ^{137}Cs sont systématiquement inférieures à $0,30$ mBq/g, ne permettant pas pour cette carotte de dessiner un profil de radioactivité afin de proposer une géochronologie des événements sédimentaires.

De même, la représentation semi-logarithmique des mesures du « ^{210}Pb en excès » ne présente aucune tendance de décroissance de la radioactivité avec la profondeur (Figure 28). Ces données montrent que la colonne sédimentaire St13 est sujette à des mécanismes de remaniement intenses et de transports advectifs.

Ce profil de radioactivité du ^{210}Pb ne permet pas de calculer les taux d'accumulation, ni de procéder à des estimations en matière de géochronologie.

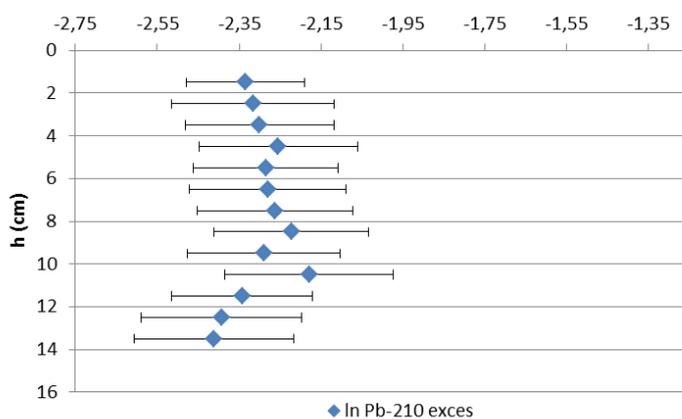


Figure 28 : Profil vertical de la radioactivité du « ^{210}Pb en excès » dans les sédiments de la carotte St13.

4.5.4 Carotte St06

Les niveaux de radioactivité du « ^{210}Pb en excès » dans les dépôts de cette carotte s'échelonnent de $124,8 \pm 9,4$ mBq/g en surface à $55,0 \pm 5,5$ mBq/g au bas de la carotte. La radioactivité du ^{226}Ra demeure autour de $2,5 \pm 0,9$ mBq/g.

Les valeurs de ^{137}Cs étant systématiquement inférieures à 1,08 mBq/g, elles ne permettent pas de dessiner un profil de radioactivité afin de croiser la géochronologie des événements.

Par contre, la représentation semi-logarithmique des mesures du « ^{210}Pb en excès » en fonction de la profondeur présente deux tendances de décroissance radioactive, traduisant deux épisodes différents (Figure 28). Le premier épisode est constitué par les horizons de 0 à 8 cm, il présente un taux de décroissance radioactive rapide et équivaut à un taux d'accumulation de **1,23 g/cm²/an** ($R^2=0,780$). Pour le second épisode, plus ancien, qui est identifié entre les horizons 15 et 25 cm, le taux d'accumulation calculé est de **0,37 g/cm²/an**. Ces deux épisodes de sédimentation continue sont séparés par un horizon de 7 cm d'épaisseur dont la radioactivité est relativement constante. La présence de cette couche est la démonstration de l'irrégularité des phénomènes sédimentaires, les valeurs du ^{210}Pb en excès prouvant qu'il s'agit-là d'un apport massif et relativement instantané ou d'un remaniement intense.

Note : Un taux de 1,83 g/cm²/an avait déjà été estimé pour les horizons 13 à 37 cm en 2010, mais la colonne sédimentaire présentait une distribution de la radioactivité anormale (Contrat AEL/Vale-NC n°E20532, 2010).

Note : pour la baie Kwé (St06), un flux de particules moyen de 1,25 g/cm²/an, très proche du taux d'accumulation calculé, a pu être estimé (contrat AEL/Vale-NC n°3052, 2013) pour la période 2007 à 2013.

La datation des horizons par la méthode du ^{210}Pb par les modèles CIC et CRS/MV présentent des estimations proches, la limite inférieure de la première décroissance radioactive (horizon 8-9 cm) est datée de 2007 et 2006, respectivement (Tableau 18).

Tableau 18 : Datation des horizons sédimentaires de la section supérieure (0-20 cm) de la carotte St06 par les modèles CRS, CIC et CRS/MV.

Horizon (cm)	MODÈLE « CONSTANT RATE SUPPLY » (CRS)			MODELE: « CONSTANT INITIAL CONCENTRATION » (CIC)			CRS/MV		
	^{210}Pb (Bq/g)	Age (an)	Date calculée	^{210}Pb (Bq/g)	Age (an)	Date calculée	Masse cumulées (g/cm ²)	Age (an)	Date calculée
0-1	0,1228	0,0	2013	0,1228	0,79	2012	0,991	0,807	2012
1-2	0,1235	4,3	2009	0,1235	0,61	2013	2,109	1,718	2011
2-3	0,1181	10,0	2003	0,1181	2,04	2011	3,021	2,461	2011
3-4	0,1098	15,2	1998	0,1098	4,38	2009	3,942	3,211	2010
4-5	0,1134	21,1	1992	0,1134	3,33	2010	4,844	3,945	2009
5-6	0,1042	28,4	1985	0,1042	6,05	2007	5,790	4,716	2008
6-7	0,1120	37,4	1976	0,1120	3,74	2010	6,712	5,467	2008
7-8	0,1061	50,8	1962	0,1061	5,47	2008	7,667	6,244	2007
8-9	0,1041	73,5	1940	0,1041	6,09	2007	8,614	7,016	2006

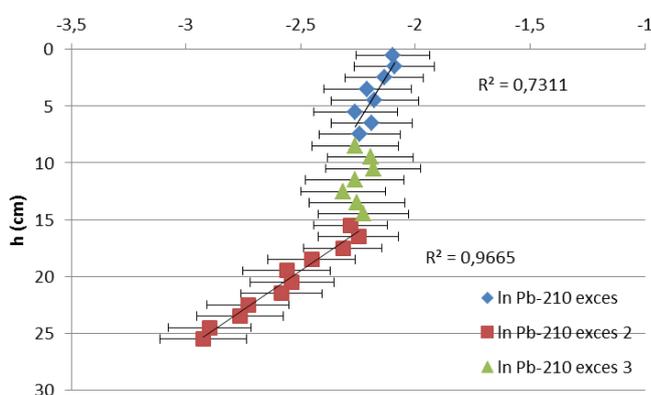


Figure 29 : Profil vertical de la radioactivité du « ^{210}Pb en excès » dans les sédiments de la carotte St06.

5 CONCLUSION

La caractérisation physico-chimique des différentes carottes sédimentaires St16, St15, St13 et St06 a montré que la fraction pélitique (particule $\varnothing < 40\mu\text{m}$) était amplement majoritaire dans les sédiments (80 et 98%). Les sédiments de la carotte St16 et St15 sont de type silto-argileux tandis que les sédiments St13 et St06 sont de type silteux. Un appauvrissement conséquent en carbonates des horizons profonds vers les plus récents a été constaté dans toutes les colonnes sédimentaires, toutefois les concentrations en carbonates sont restées supérieures à 60% pour les carottes St16, St13 et St06, seule la carotte St15 (Creek de la Rade Nord) a présenté des valeurs inférieures à 12%.

CAROTTE St16 (PORT DE COMMERCE)

Pour les métaux, les profils verticaux des concentrations totales ont montré que des modifications des régimes sédimentaires avaient eu lieu au cours du temps. Cette discontinuité dans la nature des apports est particulièrement visible autour de l'horizon 9-10 cm sous lequel les concentrations en Fe chutent significativement. Cette variation est également accompagnée par une diminution des valeurs de radioactivité en ^{210}Pb et, inversement, par une augmentation du ratio Ca/Fe (Figure 30). L'évolution de ces marqueurs montre que l'influence terrigène tend à se renforcer dans les sédiments récents c'est-à-dire dans les 10 premiers centimètres, mais que celle-ci semble relativement stable. Par ailleurs, les concentrations en soufre lixiviable et échangeable ont augmenté significativement dans les horizons les plus récents (0-3 cm), augmentations que la datation situe autour de 2006-2010, selon le modèle CRS/MV et CIC (cette estimation est en cohérence avec le démarrage des activités industrielles, aux incertitudes de mesure près).

Les extractions sélectives séquentielles réalisées sur les quatre premiers horizons de la carotte sédimentaire St16 ont présenté des concentrations du même ordre de grandeur que celles obtenues antérieurement (Contrat AEL/Vale-NC n°E29928 – 2012 ; Contrat AEL/Vale-NC, n° E20532 - 2010), Les métaux sont majoritairement contenus dans la phase résiduelle en particulier Co, Cr, Cu, Fe, Ni et Zn. Par contre, le Mn est davantage distribué entre les différentes phases bien que majoritairement associé à la fraction carbonate et résiduelle. La fraction acido-soluble représente seulement 0,24% de Cr ; 0,03 % de Fe ; 1,12 % de Ni, 6,73% de Co, et 1,29 % de Zn. Par contre, elle représente 42,1% du Mn total.

CAROTTE St15 (CREEK DE LA RADE NORD)

Des modifications en matière d'apports sédimentaires sont observables dans le temps. Ils sont particulièrement visibles au niveau des horizons 8-10 cm où des changements des concentrations totales et des teneurs en pélites peuvent être mesurés. Globalement, cette station montre une légère augmentation de l'influence terrigène, malgré l'évidente diminution des concentrations en Fe constatée dans les premiers centimètres de la carotte (Figure 31). En effet, l'accroissement de l'empreinte terrigène pour cette station naturellement influencée par les apports latéritiques du petit bassin versant du Creek de la Rade Nord, s'exprime par l'importante augmentation en pélites (fraction $< 40\mu\text{m}$) et par la diminution modérée mais constante du rapport Ca/Fe. D'après les rapports Ca/Fe, la composition de la colonne sédimentaire St15 est principalement influencée par les apports terrigènes, ce que corroborent les résultats de la matrice de proximité qui suggèrent un comportement géochimique proche de Co, Ni et Mn ($R^2 > 0,830$) ainsi que Fe et Ni ($R^2 = 0,899$) qui sont autant de signature de l'influence terrigène d'origine latéritique. D'autre part, un enrichissement en éléments métalliques conséquent a pu être constaté par rapport à la carotte St16 recevant les apports du bassin versant de la Kwé où les concentrations moyennes en Cr, Fe, Mn et Ni sont inférieures d'un facteur 5,5 ; 2,8 ; 2,7 et 3, respectivement.

Les changements observés à l'horizon 8-9 cm dateraient de 2007-2010 selon le système CRS/MV et CIC respectivement.

CAROTTE St13 (ILE OUEN)

Les concentrations en éléments métalliques dans la carotte St13 ont montré que Cr, Fe, Mn et Ni présentait une diminution significative du bas de la colonne vers le haut, à l'inverse de Co (Figure 32). Malgré la tendance à la baisse, les apports les plus récents (horizon 0-1 cm) correspondent aux concentrations maximales enregistrées en Fe, Mn et Ni (Figure 32). A l'inverse, les concentrations en Co sont minimales au niveau de l'horizon 0-1 cm. La baisse significative des concentrations le long du profil vertical s'accompagne de la baisse des teneurs en pélites, de même, le pic de concentration à l'horizon 0-1 cm est accompagné d'une augmentation conséquente de la fraction de pélitique à cet horizon.

Par comparaison aux autres carottes et notamment St16, le rapport Ca/Fe de la carotte St13 montre que les sédiments sont constitués par des apports marins de manière prépondérante. En effet, le rapport moyen Ca/Fe est plus élevé d'un facteur supérieur à 4 et seule une corrélation inter-élémentaires entre Fe et Ni (marqueurs terrigènes) persiste ($R^2=0,866$).

CAROTTE St06 (BAIE KWE)

A l'égale des carottes St15 et St16, la synthèse de résultats (Figure 33) montre que le régime sédimentaire a clairement évolué au cours du temps. En effet, trois strates, voire une quatrième, sont identifiables. Ainsi, une première discontinuité des apports sédimentaires est visible à environ 9 cm de profondeur, puis à environ 15 cm une deuxième est différenciable, une troisième occupant les 10 cm suivants ; l'analyse des paramètres géochimiques tels que les métaux ou le calcium permettant de distinguer à la base de la carotte la fin d'un quatrième épisode sédimentaire.

Dans les deux premières strates, les rapports Ca/Fe sont constants et plus élevés que dans la troisième couche sous-jacente ; dans la quatrième les ratios plus élevés qu'en surface. Par ailleurs, la concentration en Fe diminue progressivement vers la surface, cette diminution étant notable dès l'horizon 30 cm, c'est-à-dire la base de la troisième strate, alors que les concentrations en Fe les plus faibles sont mesurées dans la quatrième strate.

Les valeurs du rapport Ca/Fe calculés pour les deux premières strates suggèrent que l'influence marine y est plus soutenue, hypothèse qui semble corroborée par l'évolution des profils de concentration de Co, Cr, Fe et Ni qui montrent une décroissance. Toutefois, ces modifications sont accompagnées par de sensibles augmentations en particules latéritiques fines (pélites), en accord avec les observations effectuées dans l'étude des densités de flux (contrat AEL/Vale-NC n°3052, 2013), et de concentrations en calcium plus faibles dans les sédiments récents, soulignant ainsi le recul des apports marins.

Ces résultats permettent de penser que le changement de régime sédimentaire, matérialisé par la couche 15-30 cm est probablement la conséquence directe des travaux d'excavation sur le site minier qui ont dans un premier temps décapé les couches latéritiques de surface riches en fer. Aujourd'hui, d'un point de vue géochimique, il semble que l'alimentation en particules retrouve progressivement à une composition proche de celle existant naturellement.

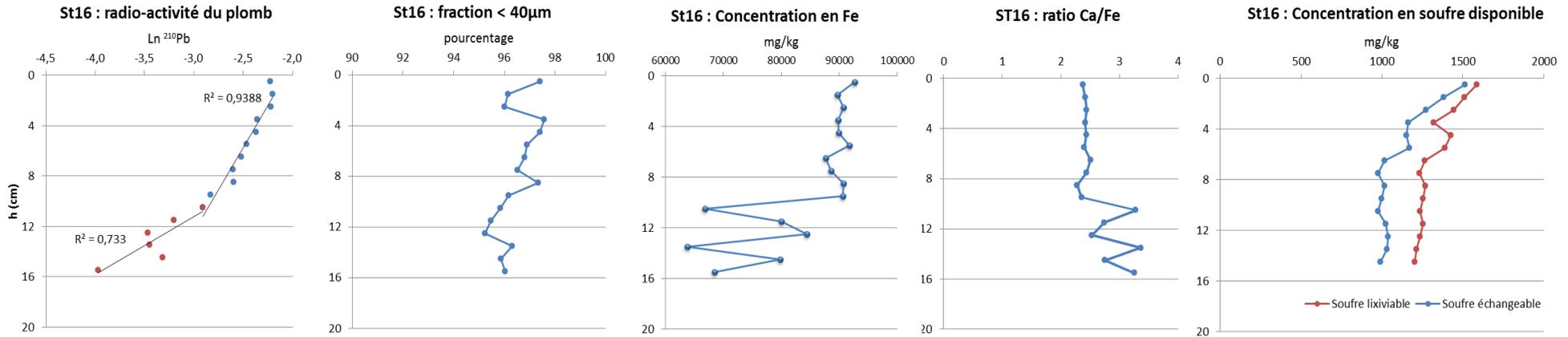


Figure 30 : Synthèse des résultats de la carotte St16

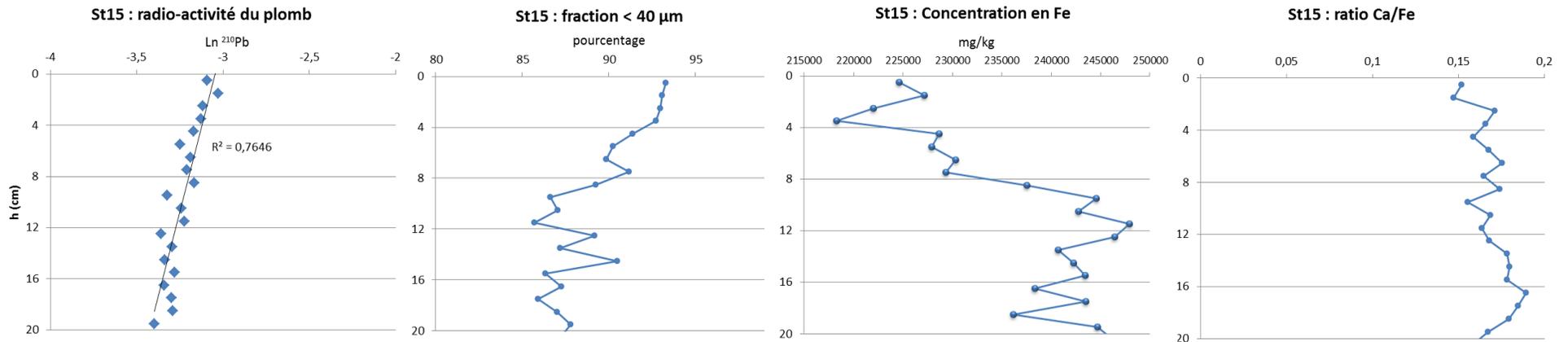


Figure 31 : Synthèse des résultats de la carotte St15

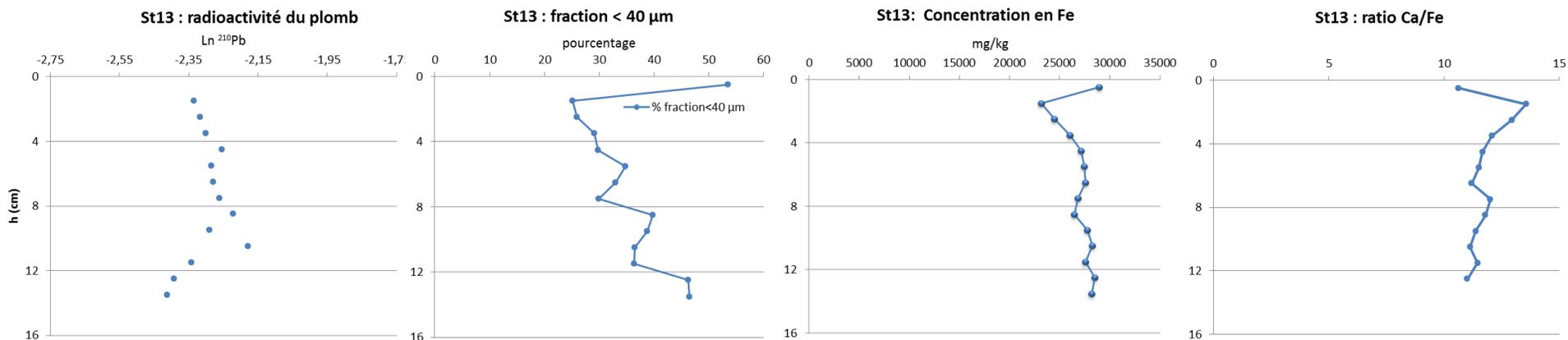


Figure 32 : Synthèse des résultats de la carotte St13

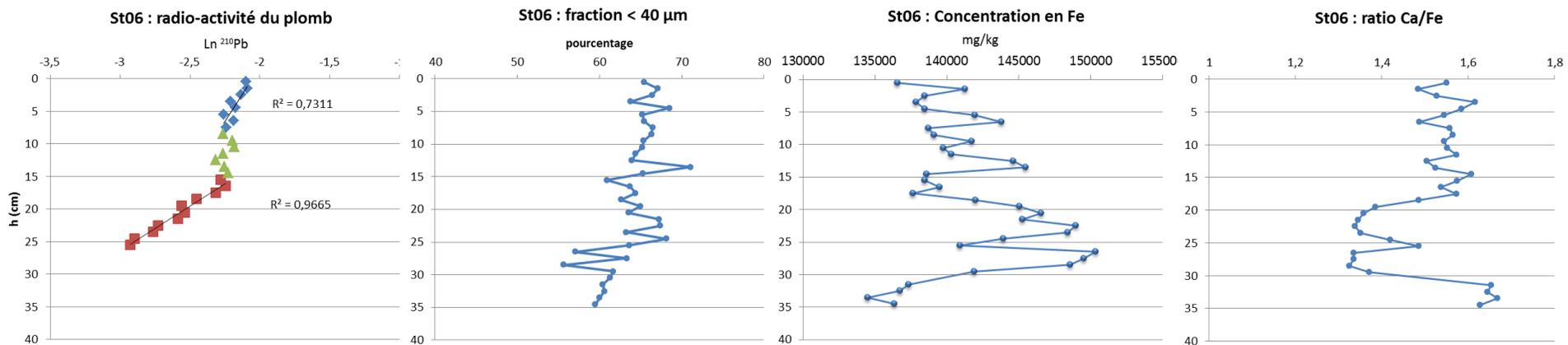


Figure 33 : Synthèse des résultats de la carotte St0

REFERENCES

- Achard R., 2103. Dynamique des contaminants inorganiques dans les sédiments de dragage; Rôle spécifique de la matière organique (Thèse USTV-INERIS).
- Ackermann F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of Estuarine and coastal sediments. *Environment technology letters*, vol. 1, pp 518-527.
- Appleby PG et Oldfield F, 1978. The assessment of Pb-210 data from sites with varying sediment accumulation rates. *Hydrobiologia* 103, pp29-35.
- Deely J.M. & Fergusson J.E., 1994. Heavy metal and organic matter concentrations and distribution in dated sediments of a small estuary adjacent to a small urban area. *Sci. Total Environ.*, 153, 97-111.
- Dolbecq M, Le Grand H, Breau L et Fernandez JM, 2011. Suivi des taux d'accumulation dans la Rade du Nord, la Baie du Prony et l'Île Ouen (Nouvelle Calédonie). Contrat AE/Vale-NC n°E20532, 55p.
- Fernandez JM, Chevillon Ch, Dolbecq M, Legendre R, Belhandouz A, Lamoureux JP, 2007. Etat de référence : distribution superficielle des sédiments, flux sédimentaires et taux d'accumulation dans la Baie du Prony et dans la baie Kwé. Convention IRD/Goro-Ni n°1230, 55p.
- He, Q., Walling, D.E., 1996. Interpreting particle size effects in the adsorption of Cs-137 and unsupported Pb-210 by mineral soils and sediments. *J. Environ. Radioac.*, 30 (2): 117-137.
- Mayer L.M. & Fink L.K., 1979. Granulometry dependence of Cr accumulation in estuarine sediments in Maine. *Estuarine and coastal marine science*, 11, pp. 491-503.
- Quevauviller, P., Rauret G., Jirapez-Sanchez, F., Rubiob, R., Ure, A., Muntau, H.: Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment* 205, 223-234 (1997).
- Rigaud S., Dynamique et biodisponibilité des ETM dans les sédiments de l'étang de Berre. Thèse -Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III (2011)
- Robbins JA et Edgington DN, 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39, pp285-304.
- Shepard, F.P., 1954, Nomenclature based on sand-silt-clay ratios: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 24, p. 151-158
- Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters.* (1996)
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979. Sequential procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, Vol. 51, pp. 844-851.
- Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S.: Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon Bay (France) *Mar.Pollut.Bull.*2011.07.022 (2011). 69. Rigaud, S., Radakovitch, O., Nerini, D., Picon, P., Garnier, J.M.: Reconstructing historical trends of Berre lagoon contamination from surface sediment datasets: Influences of industrial regulations and anthropogenic silt inputs. *Journal of Environmental Management* 92 (9), 2201-2210 (2011)
- Tessier, E.: Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Thèse USTV- Marine Nationale, 2012.
- Valette-Silver N.J., 1993. The use of sediments cores to reconstruct Historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments, *Estuaries*, Vol. 16, n°38, pp 577-588.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : LOCALISATION DES SITES DE CAROTTAGE St06, St13-3, St15 ET St16 POUR L'ÉVALUATION TRIENNALE DE L'IMPACT DE L'EXPLOITATION MINIÈRE SUR LES TAUX D'ACCUMULATION ET POUR DES CONSÉQUENCES GEOCHIMIQUES DE L'ACTIVITÉ PORTUAIRE (St16) SUR LES SEDIMENTS.	9
FIGURE 2 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES DENSITÉS SÈCHE ET HUMIDE AINSI QUE DE LA TENEUR EN EAU DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.	13
FIGURE 3 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES DENSITÉS SÈCHE ET HUMIDE AINSI QUE DE LA TENEUR EN EAU DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St15.	13
FIGURE 4 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES DENSITÉS SÈCHE ET HUMIDE AINSI QUE DE LA TENEUR EN EAU DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St13-3.	14
FIGURE 5 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES DENSITÉS SÈCHE ET HUMIDE AINSI QUE DE LA TENEUR EN EAU DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St06.	15
FIGURE 6 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE L'ÉVOLUTION DES POURCENTAGES EN CARBONATES DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16 (PORT DE COMMERCE DE VALE-NC).....	15
FIGURE 7 : DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE EN POURCENTAGE VOLUMIQUE POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM), (7-8 CM), (13-14 CM) DE LA CAROTTE St16.	16
FIGURE 8 : OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE DES FRACTIONS $\varnothing > 40 \mu\text{M}$ DES HORIZONS DE SURFACE (0-1 CM, PHOTO DE GAUCHE) ET DU BAS DE LA CAROTTE St16 (15-16 CM, PHOTO DE DROITE) DANS LAQUELLE LA PROPORTION DE DÉBRIS CARBONATES ISSUS DES MICRO-ORGANISMES MARINS EST SUPÉRIEURE. GROSSISSEMENT X 11,5.	16
FIGURE 9 : OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE DES FRACTIONS $\varnothing > 40 \mu\text{M}$ DES HORIZONS DE SURFACE (0-1 CM, PHOTO DE GAUCHE) ET DU BAS DE LA CAROTTE St15 (21-22 CM, PHOTO DE DROITE) DANS LAQUELLE LA PROPORTION DE DÉBRIS CARBONATES ISSUS DES MICRO-ORGANISMES MARINS EST SUPÉRIEURE. GROSSISSEMENT X 11,5.	17
FIGURE 10 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE L'ÉVOLUTION DES POURCENTAGES DE CARBONATES DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St15.	17
FIGURE 11 : DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE EN POURCENTAGE VOLUMIQUE POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM), (7-8 CM), (14-15 CM) DE LA CAROTTE St15.	17
FIGURE 12 : OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE DES FRACTIONS $\varnothing > 40 \mu\text{M}$ DES HORIZONS DE SURFACE (0-1 CM, PHOTO DE GAUCHE) ET DU BAS DE LA CAROTTE St13 (13-14 CM, PHOTO DE DROITE) DANS LAQUELLE LA PROPORTION DE DÉBRIS CARBONATES ISSUS DES MICRO-ORGANISMES MARINS EST SUPÉRIEURE. GROSSISSEMENT X 11,5.	18
FIGURE 13 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE L'ÉVOLUTION DES POURCENTAGES DE CARBONATES DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St13.	18
FIGURE 14 : DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE EN POURCENTAGE VOLUMIQUE POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM), (7-8 CM), (11-12 CM) DE LA CAROTTE St13.	19
FIGURE 15 : OBSERVATIONS AU MICROSCOPE OPTIQUE DES FRACTIONS $\varnothing > 40 \mu\text{M}$ DES HORIZONS DE SURFACE (0-1 CM, PHOTO DE GAUCHE) ET DU BAS DE LA CAROTTE St06 (26-27 CM, PHOTO DE DROITE) DANS LAQUELLE LA PROPORTION DE DÉBRIS CARBONATES ISSUS DES MICRO-ORGANISMES MARINS EST SUPÉRIEURE. GROSSISSEMENT X 11,5.	19
FIGURE 16 : REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DE L'ÉVOLUTION DES POURCENTAGES DE CARBONATES DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St06 (PORT DE COMMERCE DE VALE-NC).....	20
FIGURE 17 : DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE EN POURCENTAGE VOLUMIQUE POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM), (17-18 CM), (33-34 CM) DE LA CAROTTE St06.	20

FIGURE 18 : PROFILS DES CONCENTRATIONS TOTALES EN METAUX (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) ET DU CALCIUM DANS LA FRACTION PELITIQUE DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.	23
FIGURE 19 : PROFILS DES CONCENTRATIONS TOTALES EN METAUX (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) ET DU CALCIUM DANS LA FRACTION PELITIQUE DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St15.	24
FIGURE 20 : PROFILS DES CONCENTRATIONS TOTALES EN METAUX (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) ET DU CALCIUM DANS LA FRACTION PELITIQUE DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St13.	26
FIGURE 21 : PROFILS DES CONCENTRATIONS TOTALES EN METAUX (Co, Cr, Fe, Mn, Ni) ET DU CALCIUM DANS LA FRACTION PELITIQUE DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St06.	27
FIGURE 22 : DISTRIBUTION DES METAUX ENTRE LES DIFFERENTES PHASES DU SEDIMENT A L'HORIZON 0-1 POUR LES CAMPAGNES DE 2010, 2012 ET 2013.	29
FIGURE 23 : DISTRIBUTION DES METAUX ENTRE LES DIFFERENTES PHASES DU SEDIMENT A L'HORIZON 0-1 POUR LES CAMPAGNES DE 2010, 2012 ET 2013.	30
FIGURE 24 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SOUFRE LIXIVABLE ET EN SOUFRE ECHANGEABLE DANS LA FRACTION BRUTE DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.	31
FIGURE 25 : CONCENTRATION EN SOUFRE LIXIVABLE ET ECHANGEABLE (EN MG/KG) DANS LES QUATRE PREMIERS HORIZONS DANS LES CAROTTES St16 REALISEES EN 2011, 2012 ET 2013.	31
FIGURE 26 : PROFIL VERTICAL DE LA RADIOACTIVITE DU « 210Pb EN EXCES » DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.	33
FIGURE 27 : PROFIL VERTICAL DE LA RADIOACTIVITE DU « 210Pb EN EXCES » DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St15.	35
FIGURE 28 : PROFIL VERTICAL DE LA RADIOACTIVITE DU « 210Pb EN EXCES » DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St13.	35
FIGURE 29 : PROFIL VERTICAL DE LA RADIOACTIVITE DU « 210Pb EN EXCES » DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St06.	36
FIGURE 30 : SYNTHESE DES RESULTATS DE LA CAROTTE St16.	39
FIGURE 31 : SYNTHESE DES RESULTATS DE LA CAROTTE St15.	39
FIGURE 32 : SYNTHESE DES RESULTATS DE LA CAROTTE St13.	40
FIGURE 33 : SYNTHESE DES RESULTATS DE LA CAROTTE St0.	40

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : LOCALISATION ET PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES POINTS DE PRELEVEMENTS St06, St13-3, St15 ET St16. DIMENSION DES CAROTTES.....	9
TABLEAU 2 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES SEDIMENTS POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM), (10-11 CM), (13-14 CM) DE LA CAROTTE St16.....	21
TABLEAU 3 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES SEDIMENTS POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM) ET (14-15 CM) DE LA CAROTTE St15.....	21
TABLEAU 4 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES SEDIMENTS POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM), (7-8 CM) ET (11-12 CM) DE LA CAROTTE St13.....	21
TABLEAU 5 : COMPOSITION MINERALOGIQUE DES SEDIMENTS POUR LES HORIZONS (0-1 CM), (1-2 CM), (17-18 CM) ET (33-34 CM) DE LA CAROTTE St06.....	22
TABLEAU 6 : STATISTIQUES DESCRIPTIVES DES CONCENTRATIONS TOTALES EN Ca, Co, Cr, Fe, Mn ET Ni DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.....	23
TABLEAU 7 : MATRICE DE SIMILARITE/DISSIMILARITE (CORRELATION DE PEARSON) POUR LES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.....	23
TABLEAU 8 : STATISTIQUES DESCRIPTIVES DES CONCENTRATIONS TOTALES EN Ca, Co, Cr, Fe, Mn ET Ni DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St15.....	24
TABLEAU 9 : MATRICE DE SIMILARITE/DISSIMILARITE (CORRELATION DE PEARSON) POUR LES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St15.....	25
TABLEAU 10 : STATISTIQUES DESCRIPTIVES DE CONCENTRATIONS TOTALES EN Ca, Co, Cr, Fe, Mn ET Ni DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St13.....	25
TABLEAU 11 : MATRICE DE SIMILARITE/DISSIMILARITE (CORRELATION DE PEARSON) POUR LES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St13.....	25
TABLEAU 12 : STATISTIQUES DESCRIPTIVES DE CONCENTRATIONS TOTALES EN Ca, Co, Cr, Fe, Mn ET Ni DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St06.....	26
TABLEAU 13 : MATRICE DE SIMILARITE/DISSIMILARITE (CORRELATION DE PEARSON) POUR LES CONCENTRATIONS EN METAUX ET CALCIUM DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St06.....	27
TABLEAU 14 : VALEURS DES CONCENTRATIONS MOYENNES ET ECART-TYPES POUR Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ET Zn DANS LES PHASES ORGANIQUES ET CARBONATEES DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.....	28
TABLEAU 15 : VALEURS DES CONCENTRATIONS MOYENNES ET ECART-TYPES POUR Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni ET Zn DANS LES PHASES REDUCTIBLES ET RESIDUELLES DES SEDIMENTS DE LA CAROTTE St16.....	28
TABLEAU 16 : DATATION DES HORIZONS SEDIMENTAIRES DE LA SECTION SUPERIEURE (0-11 CM) DE LA CAROTTE St16 PAR LES MODELES CRS, CIC ET CRS/MV.....	33
TABLEAU 17 : DATATION DES HORIZONS SEDIMENTAIRES DE LA SECTION SUPERIEURE (0-20 CM) DE LA CAROTTE St15 PAR LES MODELES CRS, CIC ET CRS/MV.....	34
TABLEAU 18 : DATATION DES HORIZONS SEDIMENTAIRES DE LA SECTION SUPERIEURE (0-20 CM) DE LA CAROTTE St06 PAR LES MODELES CRS, CIC ET CRS/MV.....	36

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : DESCRIPTION DES METHODES DE TRAITEMENTS ET D'ANALYSES DES ECHANTILLONS.

ANNEXE 2 : CARACTERISTIQUES PHYSIQUES, GRANULOMETRIQUES ET MINERALOGIQUES. CALCULS DES TENEURS EN CARBONATES

ANNEXE 3 : CONCENTRATIONS EN METAUX TOTAUX ET CALCIUM. RESULTATS DES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES POUR LES METAUX, LE CALCIUM ET LE SOUFRE.

ANNEXE 4 : RESULTATS DES SPECTROMETRIES GAMMA POUR LA DETERMINATION DU Pb-210, Ra226.

ANNEXE – 1

Description des méthodes de traitement et d'analyses des échantillons

Dosage des carbonates

Les teneurs en carbonate sont déterminées par la méthode dite du « calcimètre de Bernard ». Cette méthode consiste en une attaque du sédiment par une solution d'acide chlorhydrique qui génère la formation de CO₂. Le volume de gaz est titré et la concentration en carbonate de calcium est déterminée par relation stœchiométrique.

Granulométrie

L'étude de la distribution des populations de particules fines (silts et argiles) est conduite sur la fraction < 2000 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.

Minéralogie (DRX)

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

Dosage de la concentration totale des métaux

L'analyse de la concentration totale des métaux, contenus dans les horizons des différentes carottes, a été conduite par attaque totale des sédiments par fusion alcaline (voir protocole « *dosage des métaux dans les phases géochimiques* »). Après mise en solution, les métaux Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Ca ont été dosés par ICP-OES.

Dosage des métaux dans les phases géochimiques

Les étapes d'extraction séquentielles ont été conduites avec un protocole modifié de type Tessier et al. (1979) comprenant 4 phases géochimiques.

Pour chaque échantillon, 2 g de pélites ont été nécessaires pour extraire les métaux des 4 phases géochimiques afin de séparer les formes suivantes :

- **Formes oxydables** : Cette fraction représente les métaux liés à la matière organique ainsi aux sulfures du sédiment. Leur extraction est conduite par un oxydant fort (H₂O₂, 110 vol) en milieu acide ;
- **Formes acido-solubles** : C'est une fraction facilement solubilisable par l'utilisation d'un acide faible tamponné en solution (CH₃COOH/CH₃COONH₄) qui attaque en particulier la matrice carbonatée du sédiment. Elle contient également des éléments très faiblement liés aux autres phases géochimiques ;

- **Formes réductibles** : Elles sont associées aux oxy-hydroxydes de fer et manganèse principalement. Leur extraction s'opère avec un agent réducteur puissant (NH_2OH , HCl) en milieu faiblement acide ;
- **Formes réfractaires** : Elles représentent les éléments métalliques fortement liés au constituant la matière minérale tels que les silicates et aluminosilicates. L'analyse des métaux réfractaires a été conduite après attaque de la matrice géochimique par fusion alcaline, selon le protocole en vigueur à l'IRD. Brièvement, il s'agit de faire réagir du tétraborate de lithium et du sédiment à haute température (1100°C) puis, après refroidissement partiel, de dissoudre les billes d'amalgame formées dans une solution acide (HCl).

Tous les réactifs utilisés sont de marque Merck, qualité ProAnalysis. Les béchers et ustensiles sont soit en PEHD ou en Teflon®.

Après mise en solution, les huit éléments suivants ont été analysés par ICP-OES : Ca, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni et Zn.

Dosage du soufre lixiviable

L'extraction du soufre lixiviable s'est faite par agitation mécanique de 1g de sédiment dans 100 mL d'eau ultrapure pendant 16 heures. Les échantillons ont ensuite été centrifugés à 3000 RPM puis filtrés à $0,45\ \mu\text{m}$ avant d'être analysés à l'ICP-OES.

Dosage du soufre échangeable selon la procédure d'extraction BCR

L'attaque a été conduit sur 1 g de sédiment 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 minutes puis filtré à $0,45\ \mu\text{m}$ avant d'être analysé par ICP-OES.

Géochronologie

La datation des horizons sédimentaires nécessaire à l'évaluation des taux d'accumulation, a été obtenue par l'analyse de la radioactivité d'un radio-isotope, le ^{210}Pb , naturellement présent dans les sédiments. La technique consiste à déterminer :

- *le ^{210}Pb « atmosphérique », dit « en excès »* qui provient indirectement de la désintégration du ^{222}Rn , descendant gazeux du ^{226}Ra contenu dans les roches qui se dégage dans l'atmosphère. Intégré aux aérosols, en quantités importantes selon un flux supposé constant, le ^{210}Pb est d'abord entraînés par les pluies, puis transporté par les rivières jusqu'à la mer, où il va sédimenter avec les particules.
- *le ^{210}Pb « supporté »* qui apparaît au sein même de la roche (ou du sédiment) et qui ne subit donc pas le cycle atmosphérique. Son apport aux sédiments découle de l'érosion des sols et de son transport fluvial vers le bassin de sédimentation.

Le ^{210}Pb constitue un excellent outil permettant la datation des carottes sédimentaires sur une échelle de temps de l'ordre de 100 ans (He & Walling, 1996 ; Valette-Silver, 1993).

Dans les couches sédimentaires, la radioactivité du ^{210}Pb d'origine atmosphérique décroît de manière exponentielle en fonction du temps à un taux fixé par sa période de demi-vie ($T_{1/2} = 22,26$ ans). A une profondeur donnée sous l'interface eau-sédiment, la radioactivité du ^{210}Pb dépend donc de la durée écoulée depuis sa déposition et du taux d'accumulation. La radioactivité propre du ^{210}Pb en excès est calculée en soustrayant à la radioactivité totale du ^{210}Pb celle du ^{210}Pb « supporté », mesurée dans les niveaux les plus profonds, où la contribution atmosphérique est négligeable.

L'âge t du sédiment A est alors obtenu selon les équations suivantes (modèles CIC et CRS):

$$t_{CIC} = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{{}^{210}\text{Pb}^0}{{}^{210}\text{Pb}} \right)_A$$

$$t_{CRS} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left(\frac{A_{(\infty)}}{A_{(\infty)} - A(t)} \right)$$

Avec

$$\lambda = 3,11 \cdot 10^{-2} \text{ an}^{-1};$$

$({}^{210}\text{Pb}^0)_A$ = la radioactivité dans le niveau de surface ($h = 0$);

$({}^{210}\text{Pb})_A$ = la radioactivité à la profondeur h ;

$A(\infty)$ = le flux total de Pb-210;

$A(t)$ = le flux de Pb-210 pour l'instant t .

Le taux d'accumulation « a » ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$) est alors : $a = h/t$

La radioactivité du ${}^{210}\text{Pb}$ a été déterminée par spectrométrie gamma basse énergie à 46.54 keV. La chaîne de mesures utilisée est composée d'un spectromètre ORTEC X et d'un détecteur au béryllium de 80 % de rendement.

ANNEXE – 2

Diagénèse précoce

Les particules sédimentent et après dépôt, elles sont le siège de nombreuses réactions et transformations biogéochimiques, principalement contrôlée par le benthos et l'activité microbienne, regroupées sous le terme de diagénèse précoce. Dès leur dépôt, les constituants du sédiment sont soumis à des réactions biogéochimiques et physiques qui conduisent le sédiment meuble vers une roche sédimentaire plus cohérente et compacte c'est la diagenèse. La formation d'une roche sédimentaire solide se déroule sur une échelle de temps géologique, sous l'effet notamment de la compaction qui nécessite des pressions considérables, atteintes pour des profondeurs importantes, qui favorise le tassement des particules et l'expulsion de l'eau interstitielle.

La diagenèse précoce désigne les transformations des sédiments qui ont lieu à faible profondeur, donc à pression et températures peu élevées. Elle résulte de processus variés, notamment la compaction, la déshydratation, la dissolution, la cimentation, l'épigénisation et la métasomatose. Elle est conditionnée par des mécanismes physiques (diffusion, advection, mélange par bioturbation, remise en suspension, sédimentation, bio-irrigation) (des mécanismes chimiques (dissolution, complexation, sorption/désorption, précipitation) et bien sûr par les processus biotiques. Son moteur principal est en effet la dégradation de la matière organique du sédiment déposé, qui induit de forts gradients redox dans la colonne sédimentaire avec les modifications concomitantes de la spéciation des contaminants chimiques.

La minéralisation de la MON permet aux organismes d'assimiler les nutriments et l'énergie nécessaires à leur développement. Le carbone organique joue le rôle de donneur d'électrons (ou réducteur), l'accepteur final (l'oxydant) est préférentiellement utilisé en fonction de sa biodisponibilité et sa capacité à libérer la plus grande quantité d'énergie libre. Le biota utilisera donc successivement les oxydants, au fur et à mesure de leur épuisement, par ordre de production d'énergie libre décroissante. Cette succession en fonction de la profondeur est statistique. Les réactions peuvent ne pas suivre cet ordre, en raison de l'existence d'un ensemble de microenvironnements aux conditions redox contrôlées par les différentes populations bactériennes. Par ailleurs, des réactions d'oxydo-réduction dites 'secondaires' peuvent se produire entre les produits des réactions primaires, par exemple l'oxydation de H_2S par $Fe(OH)_3$. L'augmentation des espèces dissoutes (ex: HCO_3^- et de H_2S) résultante de ces réactions peut induire la précipitation d'espèces carbonatées (ex: calcite, dolomite, carbonate de fer et de plomb) ou sulfurées (ex: pyrite) dans la phase solide du sédiment.

Conséquence de la diagénèse précoce sur la mobilité des ETM :

La distribution des ETM, entre phase solide et phase liquide, influence directement leur mobilité. Cette distribution est liée à la fois aux conditions physico-chimiques du milieu, à la composition de la phase dissoute et solide, modifiées par l'activité du biota lors de la diagénèse précoce, et aux propriétés intrinsèques des ETM: degré d'oxydation, solubilité, affinité pour les autres éléments et les différentes phases porteuses. Dans la couche oxygène des sédiments, la plupart des ETM sont associés à la phase solide par adsorption et co-précipitation avec les (hydr)oxydes de Mn et Fe. Dans les horizons suboxygènes, plus profonds, la réduction des oxydes libère dans l'eau interstitielle Mn, Fe et les ETM initialement associés dont la mobilité est ainsi accrue. Dans des conditions anoxiques et réductrices, la production de minéraux sulfurés va cependant rendre les ETM peu solubles car la plupart présentent de fortes affinités pour ces phases, par adsorption de surface, inclusion ou co-précipitation sous forme de sels métalliques sulfurés. Le Cr est par contre un élément qui ne possède pas d'affinité particulière pour ces minéraux. Au contraire de la pyrite stable et réfractaire, certains sulfures néoformés sont mal cristallisés, instables et facilement réoxydables; ils sont regroupés sous le terme "acid volatile sulphides" (AVS) et peuvent induire une acidification rapide lorsqu'ils sont oxydés. Sur l'ensemble de la colonne sédimentaire, les ETM

initialement immobilisés par complexation à la MOP sont également libérés dans l'eau interstitielle quand celle-ci est minéralisée (Achard, 2013 ; Rigaud, 2011 ; Tessier, 2011 et 2012).

Caractérisation physique, granulométrique et minéralogique. Teneurs en carbonates des sédiments de la carotte St16, St15, St13 et St06.

PARAMETRES PHYSIQUES DES SEDIMENTS

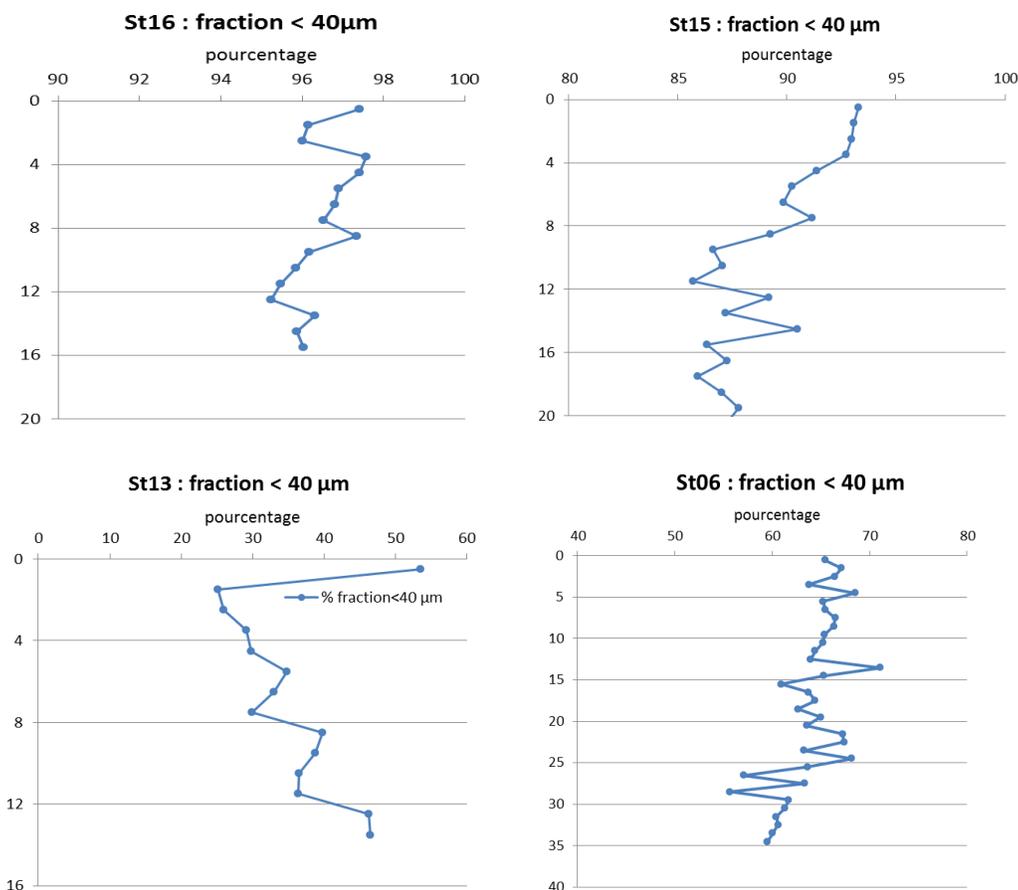
Carotte	Horizon (cm)	Densité sèche	Densité humide	Teneur eau (%)	Porosité (%)	CaCO ₃ (%)
St16	0-1	2,87	1,37	61,6	81,7	51,55
	1-2	2,90	1,40	59,3	80,3	56,48
	2-3	3,00	1,41	59,1	80,8	55,58
	3-4	2,91	1,47	53,9	76,7	51,55
	4-5	2,88	1,48	52,8	75,7	55,56
	5-6	2,86	1,48	53,1	75,7	55,65
	6-7	2,93	1,57	47,6	72,0	55,45
	7-8	2,78	1,56	46,6	70,1	56,36
	8-9	2,77	1,54	47,3	70,6	54,26
	9-10	2,91	1,58	46,7	71,2	57,64
	10-11	2,65	1,53	46,8	69,2	58,85
	11-12	2,69	1,56	45,0	68,0	58,71
	12-13	2,77	1,56	46,1	69,6	59,51
	13-14	2,79	1,57	46,1	69,7	59,74
	14-15	2,93	1,60	45,6	70,4	58,82

Carotte	Horizon (cm)	Densité sèche	Densité humide	Teneur eau (%)	Porosité (%)	CaCO ₃ (%)
St15	0-1	2,57	1,31	64,4	81,8	5,34
	1-2	2,59	1,37	58,9	78,2	6,39
	2-3	3,12	1,44	58,3	80,8	6,62
	3-4	3,19	1,48	55,3	79,2	8,54
	4-5	2,75	1,51	49,3	72,1	10,3
	5-6	2,95	1,54	49,8	73,9	7,45
	6-7	3,14	1,52	52,6	77,1	7,46
	7-8	3,18	1,49	54,5	78,7	7,73
	8-9	3,14	1,53	51,6	76,4	9,96
	9-10	3,26	1,55	51,1	76,7	8,86
	10-11	3,41	1,58	50,4	77,1	8,84
	11-12	3,14	1,56	49,6	74,9	7,45
	12-13	3,81	1,64	49,5	78,3	9,59
	13-14	3,26	1,58	49,7	75,6	8,52
	14-15	3,40	1,54	52,8	78,6	9,59
	15-16	3,01	1,53	50,6	74,9	9,95
	16-17	3,04	1,55	49,8	74,4	11,05
	17-18	2,95	1,56	48,3	72,8	11,71
	19-20	2,78	1,53	48,3	71,5	11,71
	20-21	2,92	1,59	45,9	70,5	9,94
	21-22	3,06	1,59	47,4	72,7	7,45

Carotte	Horizon (cm)	Densité sèche	Densité humide	Teneur eau (%)	Porosité (%)	CaCO3 (%)
St13	0-1	2,52	1,44	52,0	72,5	76,6
	1-2	2,77	1,62	42,3	66,2	87,2
	2-3	2,70	1,63	40,6	64,1	86,4
	3-4	2,58	1,63	38,8	61,3	85,2
	4-5	2,93	1,69	40,1	65,4	83,5
	5-6	2,73	1,68	38,3	62,1	80,38
	6-7	2,67	1,72	34,9	58,0	84,4
	7-8	2,89	1,79	34,3	59,3	85,69
	8-9	2,87	1,77	35,0	59,9	85,39
	9-10	2,80	1,77	34,2	58,4	86,43
	10-11	2,90	1,77	35,5	60,7	86,39
	11-12	2,79	1,81	32,1	56,0	86,43
	12-13	2,87	1,83	32,0	56,7	85,28
	13-14	2,71	1,76	33,3	56,7	86,13

Carotte	Horizon (cm)	Densité sèche	Densité humide	Teneur eau (%)	Porosité (%)	CaCO3 (%)
St06	0-1	2,68	1,64	39,7	63,0	61,9
	1-2	2,02	1,58	29,2	44,5	64,2
	2-3	2,69	1,60	42,8	66,0	64,1
	3-4	2,92	1,63	43,5	68,5	65,3
	4-5	3,17	1,64	45,1	71,5	65,3
	5-6	2,93	1,65	42,6	67,8	66,4
	6-7	2,85	1,62	43,2	67,7	66,3
	7-8	3,10	1,67	42,9	69,2	67,5
	8-9	2,92	1,65	42,5	67,6	67,3
	9-10	2,82	1,63	42,3	66,6	67,4
	10-11	2,90	1,64	42,6	67,6	68,5
	11-12	2,97	1,66	42,3	67,7	68,5
	12-13	3,47	1,74	42,4	71,2	68,5
	13-14	3,08	1,67	42,8	69,0	61,8
	14-15	3,69	1,78	41,6	71,8	61,9
	15-16	3,31	1,75	40,6	68,6	63,9
	16-17	3,01	1,69	40,7	66,7	66,0
	17-18	2,86	1,66	40,8	65,6	67,0
	19-20	2,83	1,65	41,1	65,6	63,8
	20-21	2,82	1,64	41,4	65,8	62,8
	21-22	3,04	1,68	42,0	68,0	66,9
	22-23	2,94	1,66	41,9	67,2	61,7
	23-24	3,13	1,68	42,6	69,2	62,8
	24-25	3,34	1,73	41,7	69,8	62,8
	25-26	3,60	1,76	42,3	71,8	61,8
	26-27	3,11	1,68	42,4	68,9	60,8
	27-28	3,30	1,72	42,0	69,8	10,3
	28-29	2,99	1,69	40,6	66,4	62,7
	29-30	3,12	1,70	41,3	67,9	51,6
	30-31	3,32	1,73	41,4	69,4	80,4
	31-32	2,83	1,69	39,0	63,6	61,7
	32-33	1,11	1,10	11,6	12,4	62,0
	33-34	3,98	1,77	44,1	75,2	63,8
	34-35	4,15	1,75	45,7	77,1	63,9

POURCENTAGE MASSIQUE EN PELITES DANS LES DIFFERENTS CAROTTES SEDIMENTAIRES



COMPOSITION GRANULOMETRIQUE DES SEDIMENTS

POURCENTAGE VOLUMETRIQUE ENTRE LES CLASSES GRANULOMETRIQUES									
Carotte	Horizon (cm)	0,02-2 μm	2-20 μm	20-40 μm	40-50 μm	50-63 μm	63-200 μm	> 200 μm	% fraction < 40μm
St16	0-1	27,45	58,42	12,22	1,50	0,40	0,00	0,0	98,1
	1-2	32,09	53,73	12,58	1,32	0,27	0,00	0,0	98,4
	7-8	29,62	52,52	14,83	2,16	0,84	0,03	0,0	97,0
	13-14	33,99	52,63	11,64	1,38	0,36	0,00	0,0	98,3

POURCENTAGE VOLUMETRIQUE ENTRE LES CLASSES GRANULOMETRIQUES

Carotte		0,02-2 μm	2-20 μm	20-40 μm	40-50 μm	50-63 μm	63-200 μm	> 200 μm	% fraction < 40 μm
St15	0-1	21,85	54,76	18,35	3,21	1,63	0,20	0,00	95,0
	1-2	20,93	58,92	16,29	2,63	1,19	0,03	0,00	96,2
	7-8	23,29	60,35	13,65	1,97	0,74	0,00	0,00	97,3
	14-15	33,54	53,29	11,08	1,52	0,57	0,00	0,00	97,9

POURCENTAGE VOLUMETRIQUE ENTRE LES CLASSES GRANULOMETRIQUES

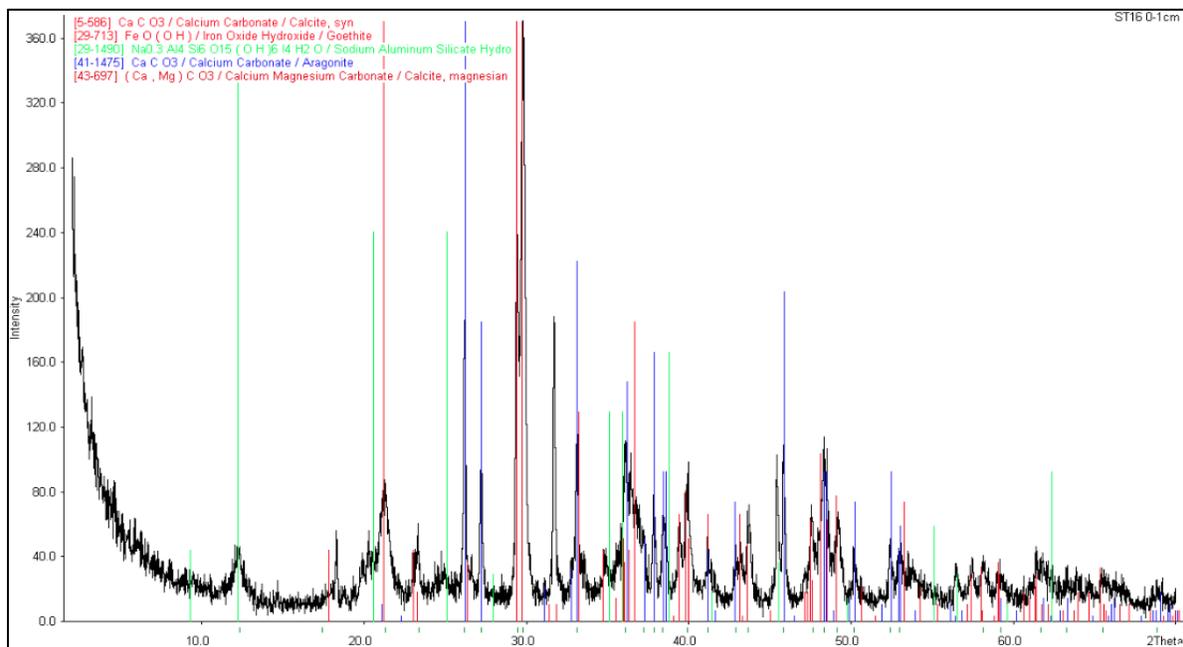
Carotte		0,02-2 μm	2-20 μm	20-40 μm	40-50 μm	50-63 μm	63-200 μm	> 200 μm	% fraction < 40 μm
St13	0-1	14,86	42,24	31,26	6,93	3,95	0,76	0,00	88,4
	1-2	15,60	38,47	26,96	7,74	5,81	5,42	0,00	81,0
	7-8	17,08	44,23	27,25	6,43	3,92	1,09	0,00	88,6
	11-12	9,62	39,58	33,88	8,33	5,39	3,20	0,00	83,1

POURCENTAGE VOLUMETRIQUE ENTRE LES CLASSES GRANULOMETRIQUES

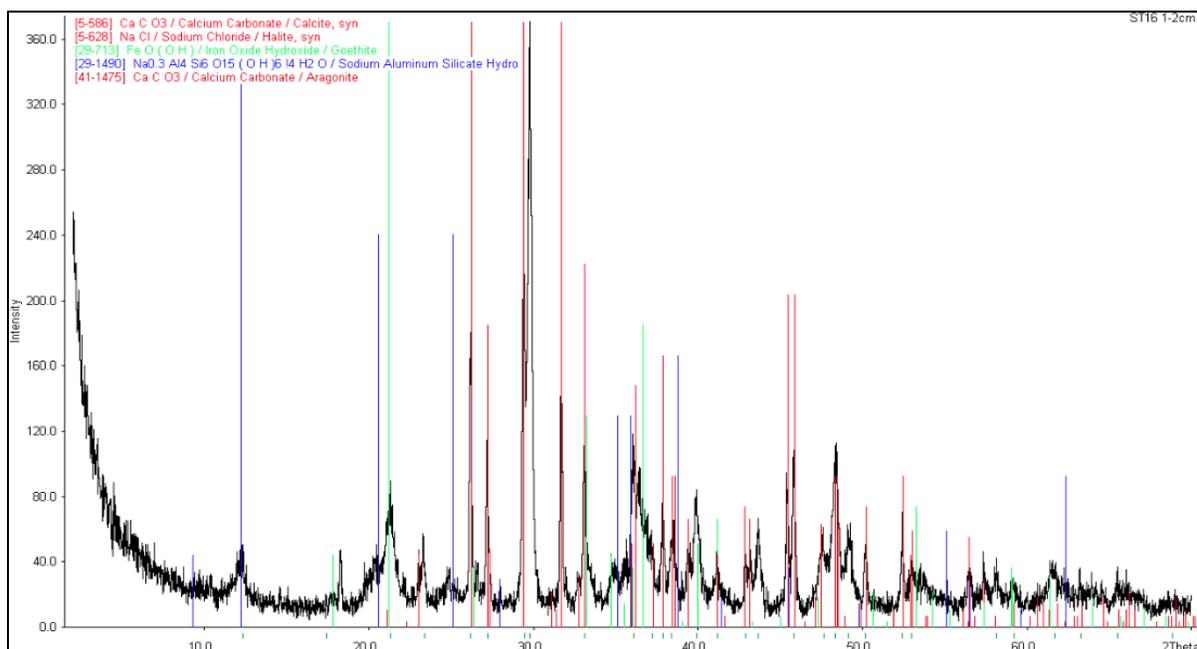
Carotte		0,02-2 μm	2-20 μm	20-40 μm	40-50 μm	50-63 μm	63-200 μm	> 200 μm	% fraction < 40 μm
St06	0-1	17,3	46,9	25,5	5,8	3,6	0,9	0,0	89,7
	1-2	14,75	50,05	24,89	5,65	3,56	1,11	0,00	89,7
	17-18	10,36	45,60	30,17	7,16	4,72	1,98	0,00	86,1
	33-34	13,12	44,21	29,91	7,15	4,44	1,18	0,00	87,2

COMPOSITION MINERALOGIQUE DES SEDIMENTS

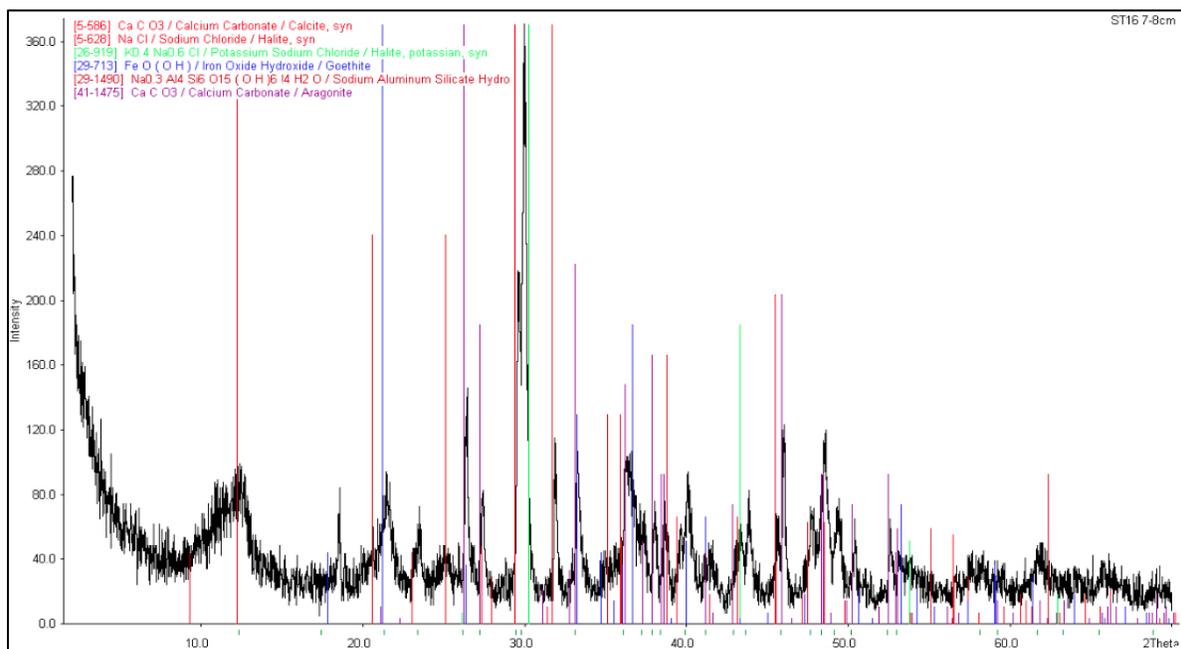
ST16 (0-1 cm)



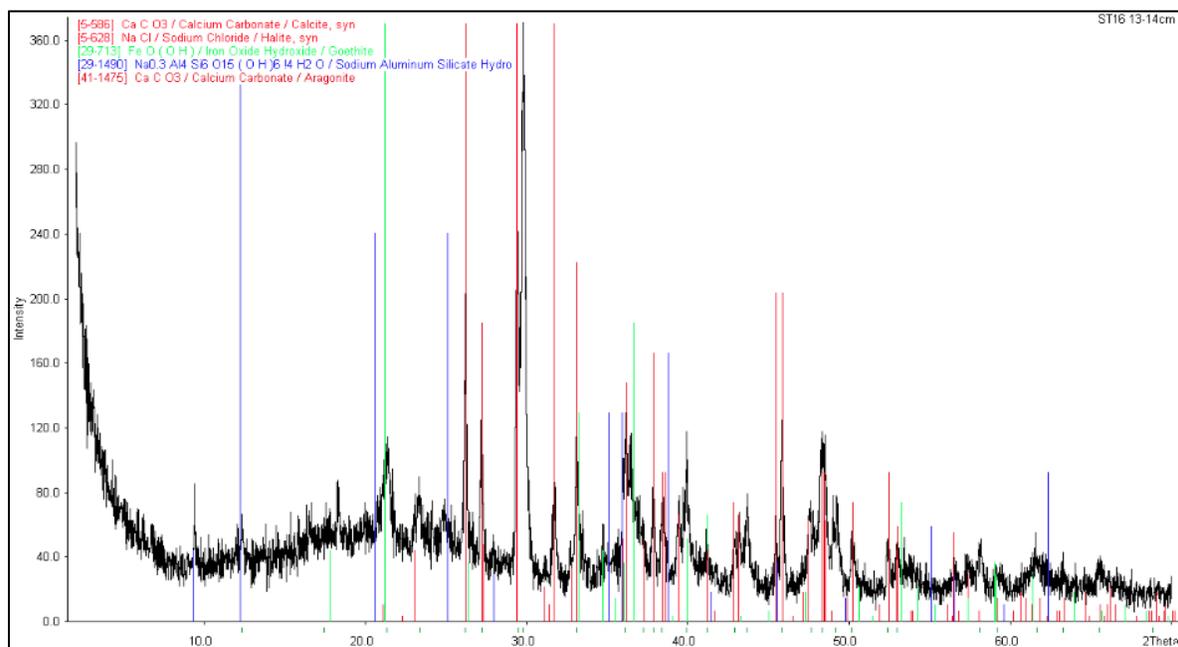
ST16 (1-2 cm)



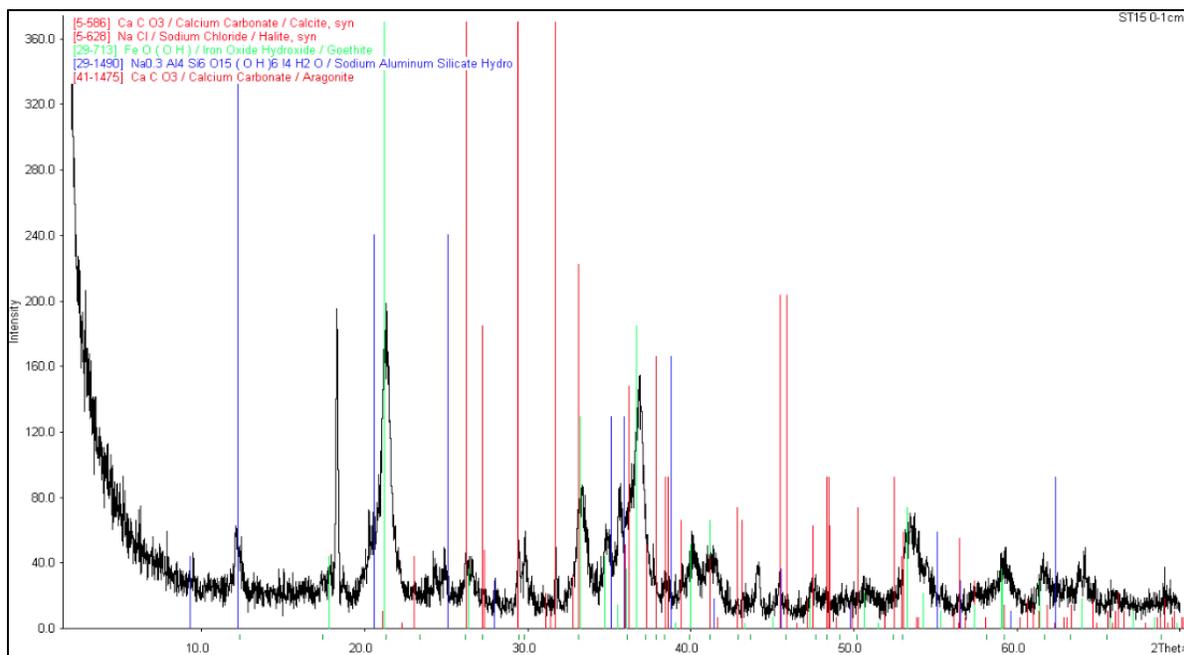
ST16 (7-8 cm)



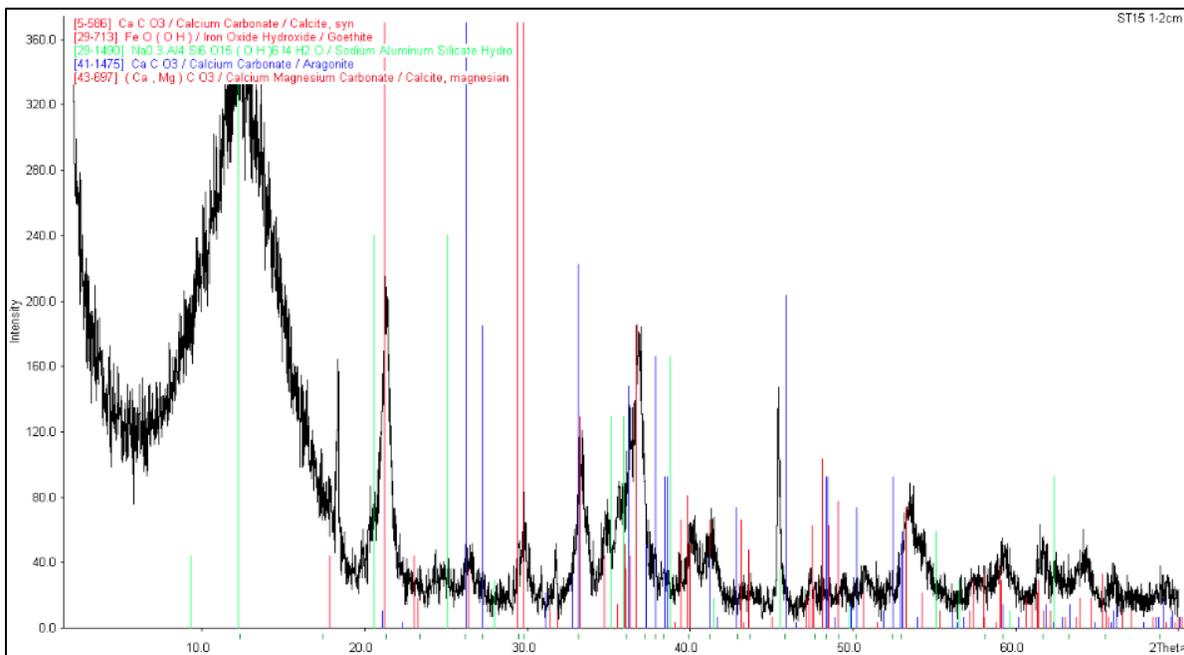
ST16 (13-14 cm)



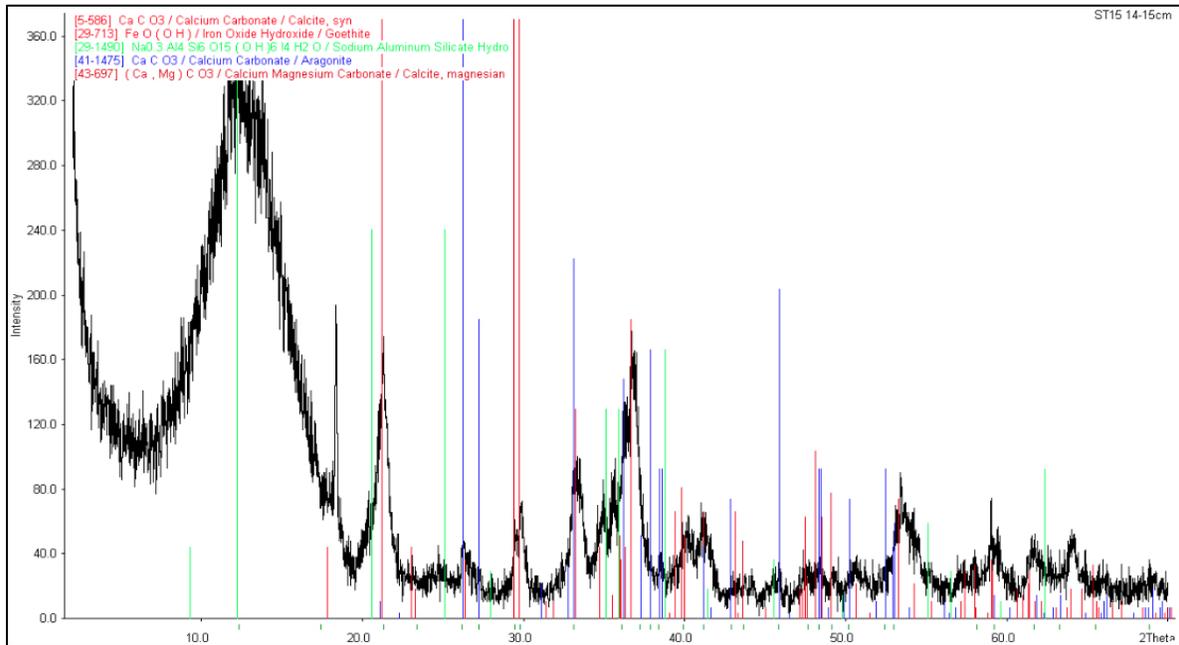
St15 (0-1 cm)



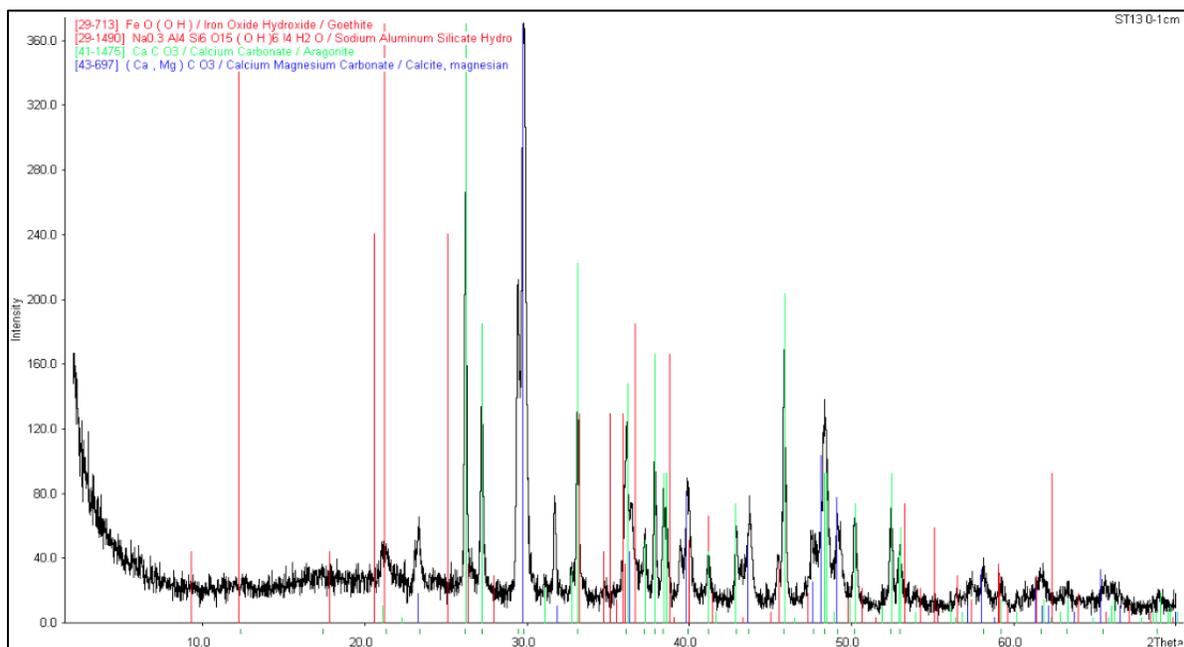
St15 (1-2 cm)



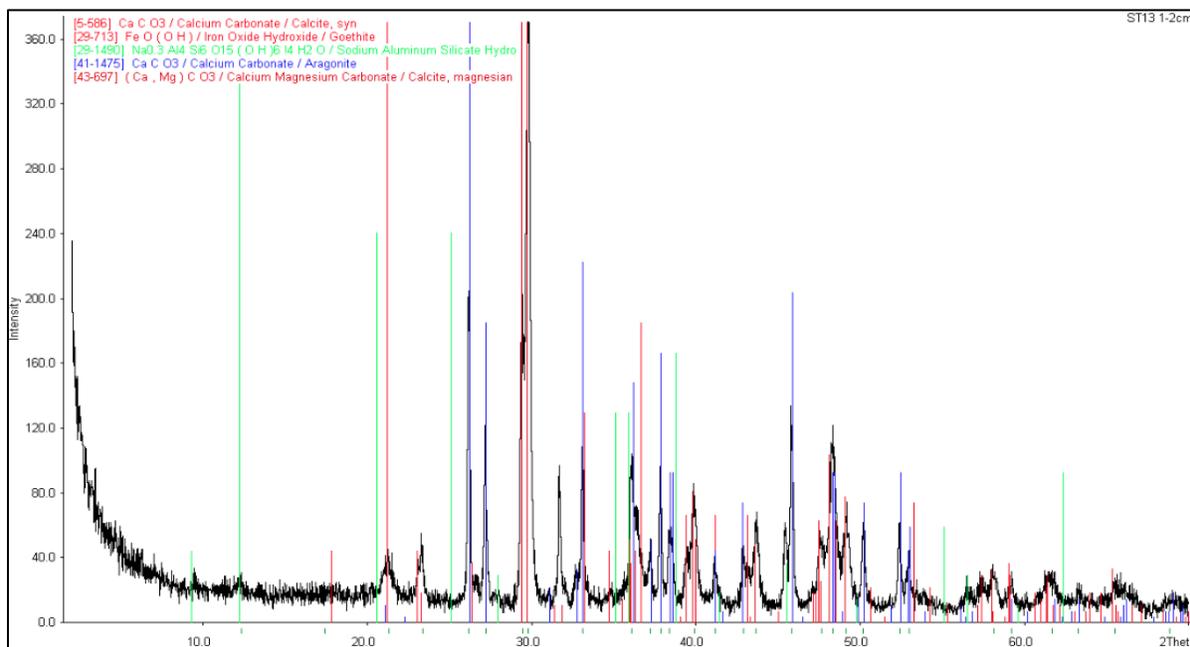
ST15 (14-15 cm)



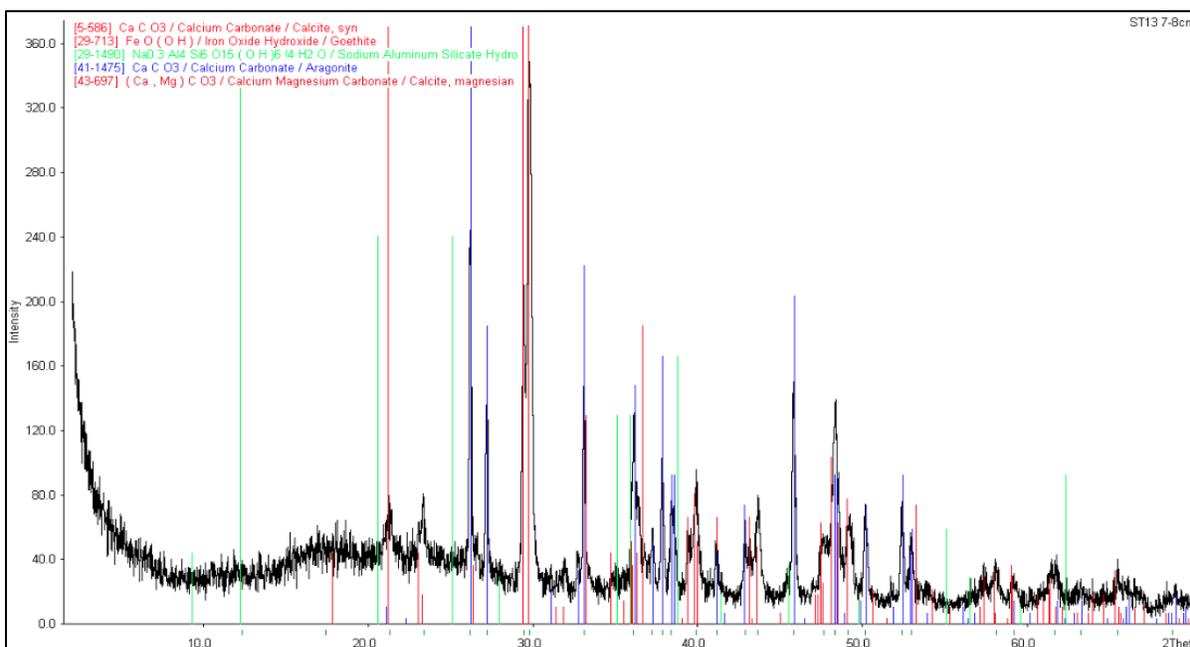
ST13 (0-1 cm)



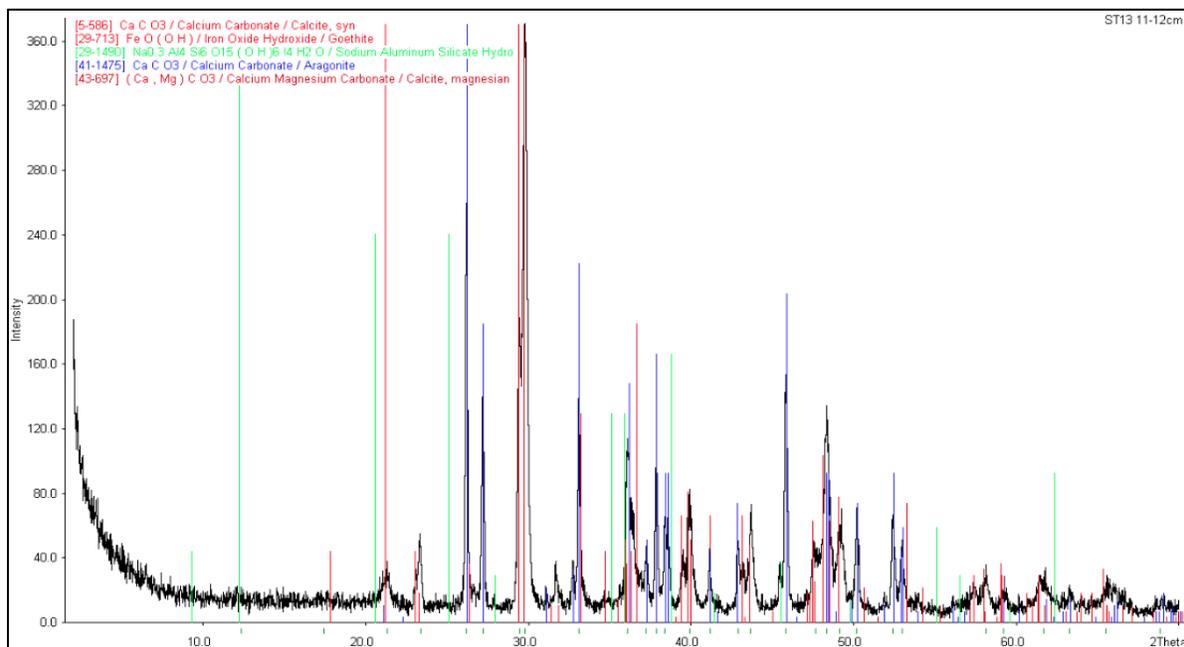
St13 (1-2 cm)



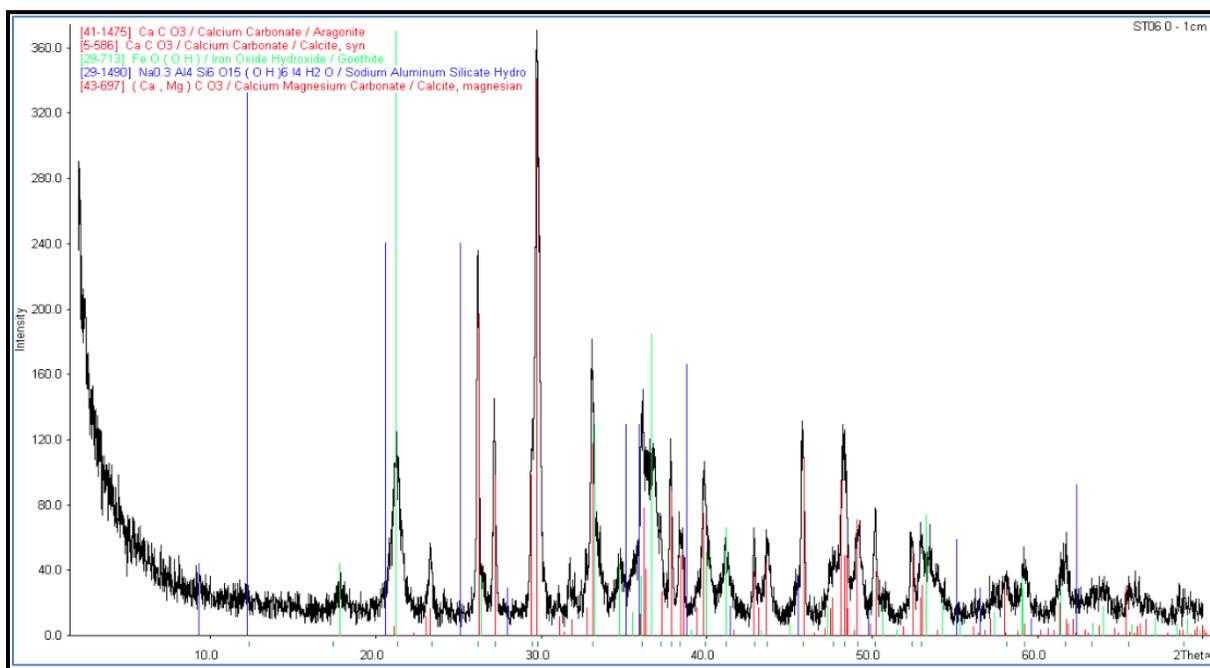
St13 (7-8 cm)



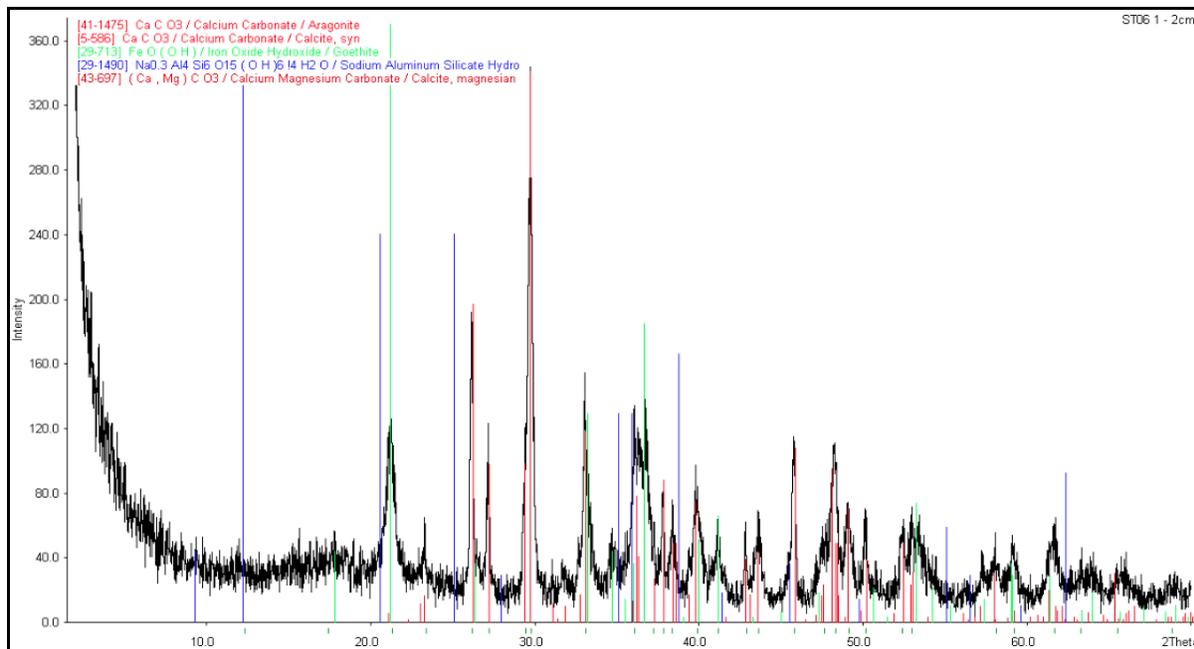
ST13 (11-12) cm



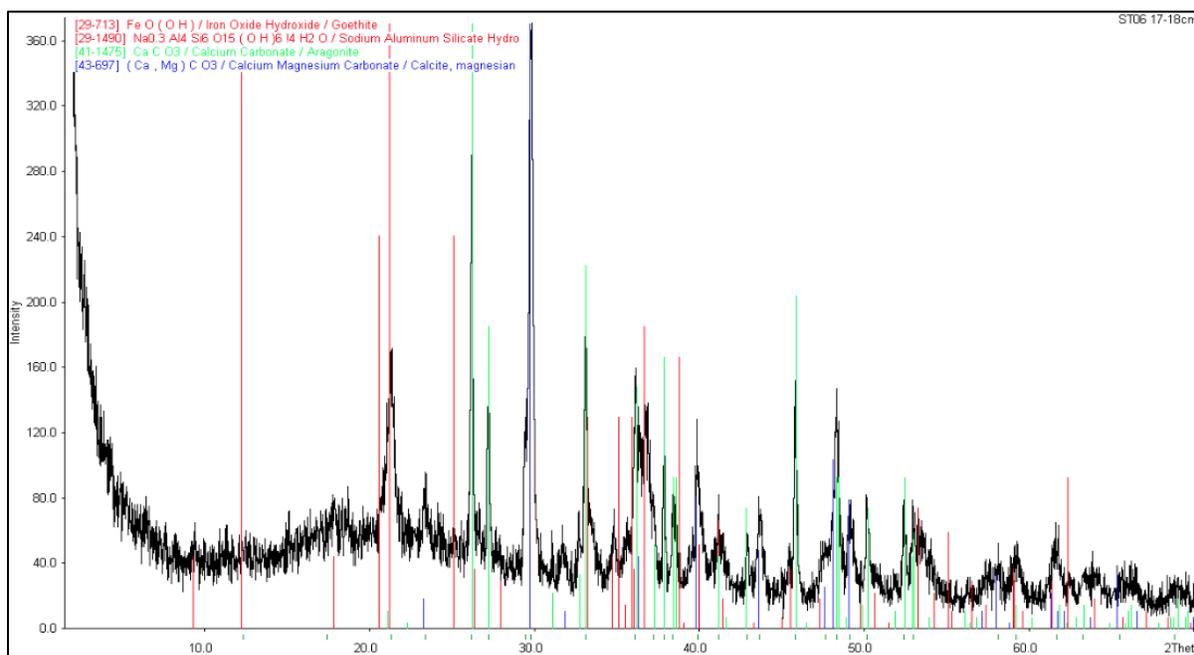
ST06 (0-1 cm)



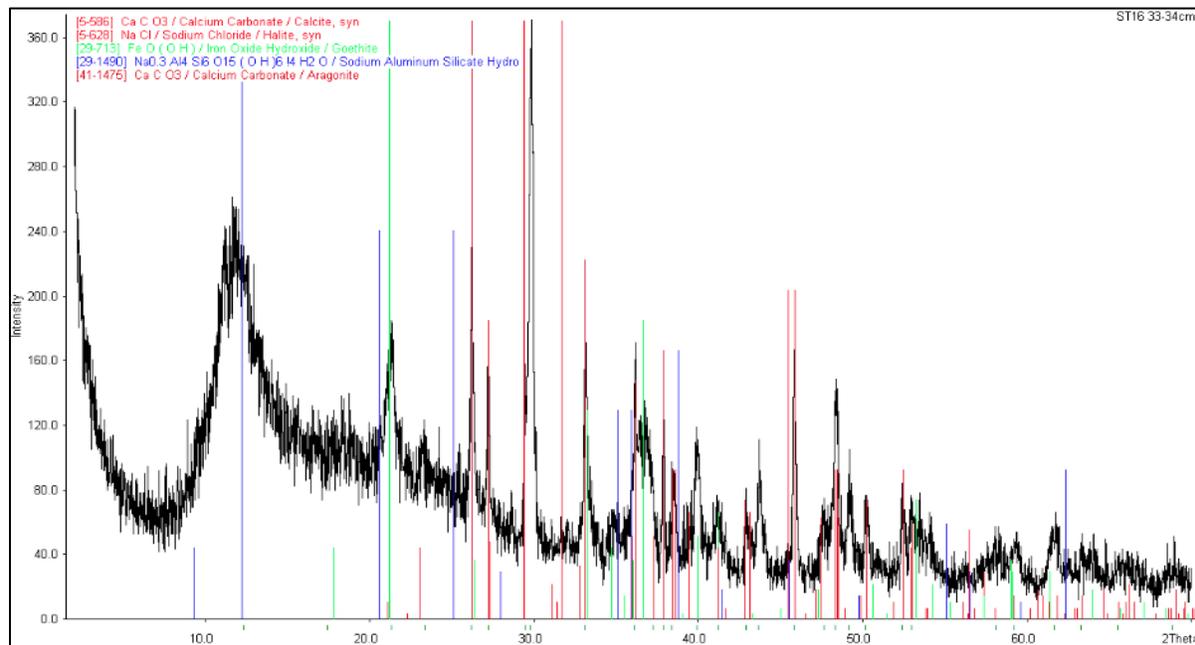
St06 (1-2 cm)



St06 (17-18 cm)



St06 (33-34 cm)



ANNEXE – 3

Résultats de calculs de concentration en métaux totaux, calcium. Résultats des extractions séquentielles de métaux, calcium et soufre, Ratio Ca/Fe dans les sédiments de la carotte St16, St15, St13 et St06.

COMPOSITION DES SEDIMENTS EN METAUX TOTAUX ET CALCIUM

STATION	HORIZON (cm)	Ca (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
St16	0-1	220145	113	3725	92674	1092	1570
	1-2	216416	106	3616	89646	1015	1555
	2-3	221361	105	3627	90667	991	1559
	3-4	216837	104	3569	89767	953	1502
	4-5	218627	103	3557	89846	932	1482
	5-6	220469	108	3601	91750	949	1606
	6-7	219519	101	3529	87667	896	1469
	7-8	216080	105	3541	88567	906	1504
	8-9	206795	109	3308	90676	933	1573
	9-10	213147	110	3286	90567	943	1535
	10-11	219375	48	3415	66900	945	467
	11-12	219558	74	3298	80007	955	769
	12-13	213838	83	3185	84413	931	945
	13-14	214793	48	3168	63839	910	447
	14-15	219540	75	3219	79787	906	781
	15-16	222993	55	3205	68530	908	598

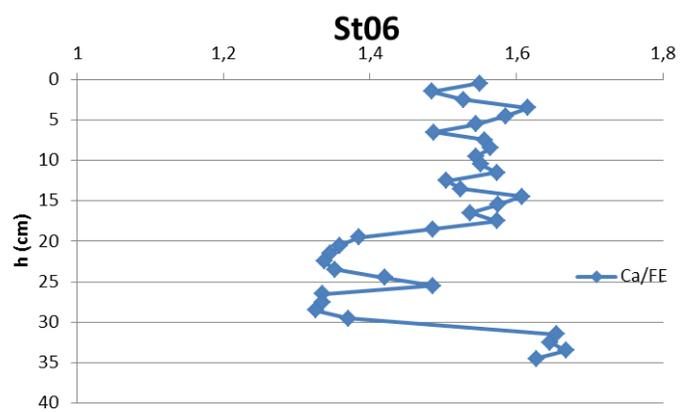
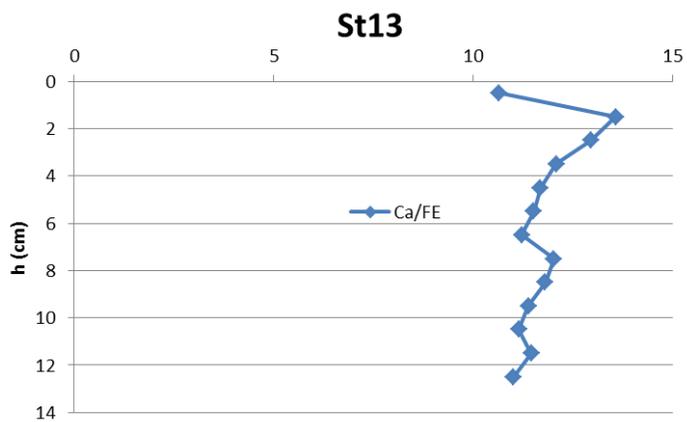
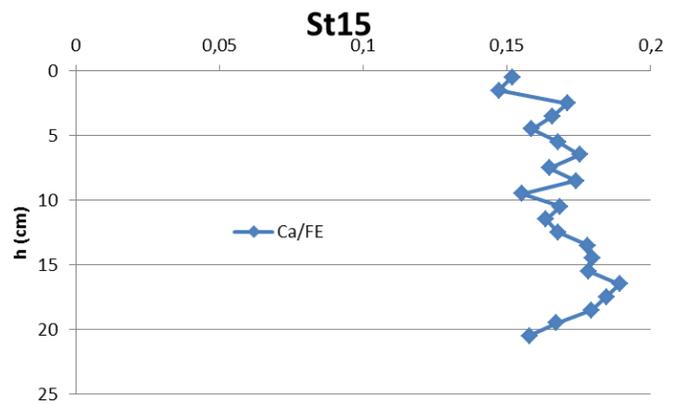
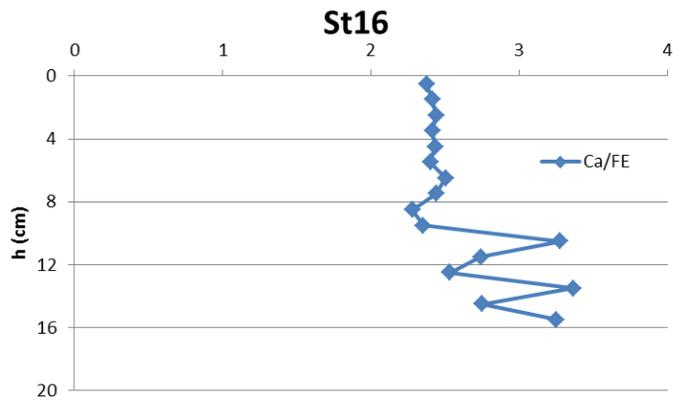
Concentrations obtenues après attaque totale de la fraction pélitique ($\varnothing < 40 \mu\text{m}$) des sédiments.

STATION	HORIZON (cm)	Ca (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
St15	0-1	34116	305	18327	224617	2474	3079
	1-2	33471	309	19448	227167	2340	3047
	2-3	37992	249	19193	221989	2268	2879
	3-4	36222	260	18461	218310	2222	2933
	4-5	36278	247	21195	228667	2304	2810
	5-6	38245	304	20401	227911	2360	3661
	6-7	40395	285	20341	230327	2393	3208
	7-8	37797	250	21843	229337	2323	2969
	8-9	41351	270	23805	237529	2513	2427
	9-10	38021	327	18872	244556	2667	3966
	10-11	40946	280	18410	242767	2667	3130
	11-12	40565	340	18254	247923	2738	4042
	12-13	41356	355	18517	246427	2746	4309
	13-14	42912	342	18402	240707	2682	4043
	14-15	43555	334	17822	242251	2681	4254
	15-16	43430	298	18162	243423	2678	3707
	16-17	45140	326	16032	238367	2726	4232
	18-19	44990	335	16118	243523	2758	4223
	20-21	42391	345	16808	236175	2701	3831

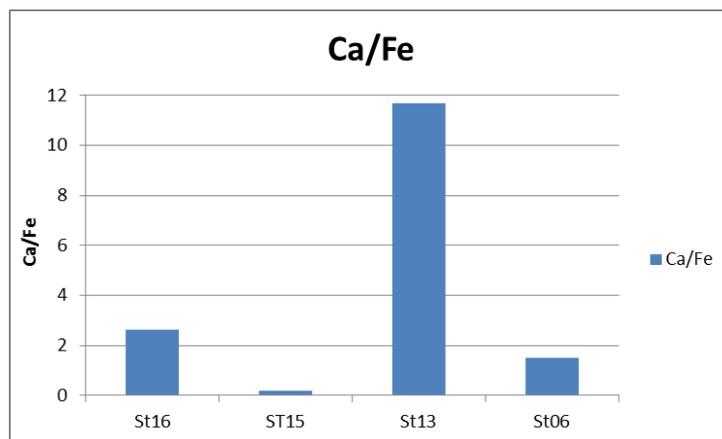
STATION	HORIZON (cm)	Ca (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)
St13	0-1	307834	46	1832	28954	352	507
	1-2	314268	61	1999	23167	294	369
	2-3	317084	66	1553	24493	286	383
	3-4	314636	73	1705	26045	297	399
	4-5	316855	68	2003	27140	310	428
	5-6	316101	68	2547	27467	320	429
	6-7	308903	66	2688	27567	303	472
	7-8	322430	54	2367	26840	301	416
	8-9	312534	55	2543	26487	301	404
	9-10	315782	56	2581	27739	309	443
	10-11	314679	59	3076	28251	307	494
	11-12	316244	58	3447	27611	307	420
	12-13	314246	52	3091	28538	321	451
	13-14	318275	49	2368	28223	325	454

STATION	HORIZON (cm)	Ca (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Fe (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Ni (mg/kg)	
St06	0-1	211682	96	7426	136567	1275	1229	
	1-2	209646	149	7219	141249	1213	2270	
	2-3	211484	135	7078	138444	1181	1870	
	3-4	222743	148	7302	137867	1147	2379	
	4-5	219527	148	7026	138467	1173	2321	
	5-6	219279	148	6973	141925	1200	2437	
	6-7	213943	151	6793	143810	1234	2280	
	7-8	215971	148	7210	138705	1180	2993	
	8-9	217678	148	7117	139106	1191	2869	
	9-10	218939	132	7029	141725	1215	1198	
	10-11	216812	147	7300	139767	1198	2063	
	11-12	220766	145	7314	140326	1205	2094	
	12-13	217552	155	7034	144611	1249	3011	
	13-14	221743	140	6966	145458	1273	1460	
	14-15	222795	150	6952	138582	1189	2737	
	15-16	217995	148	7137	138467	1172	2666	
	16-17	214374	146	6966	139467	1194	2802	
	17-18	216583	145	7690	137642	1163	2669	
	18-19	210964	148	7624	141967	1206	2370	
	19-20	200908	151	7624	145067	1220	2433	
	20-21	199160	151	7191	146567	1244	2299	
	21-22	195536	153	7114	145276	1246	2338	
	22-23	199233	154	7337	148965	1272	2197	
	23-24	200607	156	7116	148418	1282	2098	
	24-25	204326	161	6865	143911	1255	2474	
	25-26	209454	155	7343	140926	1233	2358	
	26-27	200831	164	7435	150366	1316	2484	
	27-28	199572	156	7705	149517	1290	2409	
	28-29	196952	154	7404	148567	1278	2378	
	29-30	194483	148	7486	141909	1230	2329	
	30-31							
	31-32	227206	150	8552	137341	1192	2854	
	32-33	225013	146	8659	136730	1157	2846	
	33-34	224250	140	8654	134498	1125	2732	
	34-35	221846	141	7945	136339	1132	2634	

RAPPORT Ca/FE DANS LES CAROTTES ST16, ST15, ST13 ET ST06, LE LONG DU PROFIL VERTICAL



RAPPORT Ca/Fe MOYEN DES DIFFERENTES CAROTTES SEDIMENTAIRES



COMPOSITION DES SEDIMENTS EN SOUFRE EXTRACTIBLE

STATION	HORIZON (cm)	Soufre lixiviable (mg/kg)	Soufre échangeable (mg/kg)
St16	0-1	1511	1586
	1-2	1380	1508
	2-3	1273	1444
	3-4	1164	1321
	4-5	1152	1424
	5-6	1169	1391
	6-7	1018	1264
	7-8	975	1230
	8-9	1018	1268
	9-10	1000	1253
	10-11	977	1234
	11-12	1023	1255
	12-13	1039	1235
	13-14	1031	1212
	14-15	992	1204

Concentrations obtenues après digestion sélective du soufre sur la fraction péltique des sédiments.

DISTRIBUTION DES METAUX ET CALCIUM SUR LES DIFFERENTES PHASES DES SEDIMENTS

MATIERE ORGANIQUE : concentrations en mg/kg										
Station	Campagne	Horizon (cm)	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2013	0-1	0,7	31,8	0,6	19,2	24,2	1,3	<0,75	12 597
		1-2	0,56	34,9	0,6	1,5	17,0	0,9	<0,75	12 323
		2-3	0,56	37,1	0,6	14,6	14,1	1,1	<0,75	12 823
		3-4	0,56	38,3	0,6	30,3	14,2	1,4	<0,75	14 221
St16	2012	0-1	<0,3	22,0	1,0	2,0	13,7	<0,5	<0,75	7 622
		1-2	<0,3	22,2	0,6	1,2	10,1	<0,5	<0,75	7 788
		2-3	<0,3	31,4	0,9	4,6	7,3	0,7	2,3	8 605
		3-4	<0,3	34,5	0,9	<0,5	4,9	<0,5	<0,75	7 280
St16	2011	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		1-2	0,3	23,5	0,6	4,9	24,5	1,0	<LQ	15 777
		2-3	0,5	40,7	0,4	1,6	17,7	1,1	<LQ	14 841
		3-4	0,7	46,0	0,6	3,1	25,0	1,8	<LQ	13 759
St16	2010	0-1	0,3	25,4	0,3	8,1	21,1	0,6	<LD	9 968
		1-2	0,3	32,4	0,3	7,2	10,2	0,5	<LD	10 426
		2-3	0,7	39,4	0,3	4,9	9,7	0,5	<LD	11 376
		3-4	1,1	43,4	0,3	7,1	8,9	0,8	<LD	12 032

ND : analyses non réalisée par manque de matière.

<LQ : inférieur à la limite de quantification.

<LD : inférieur à la limite de détection.

CARBONATES : concentrations en mg/kg										
Station	Campagne	Horizon (cm)	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2013	0-1	6,8	7,9	0,7	18,2	386	11,8	1,3	174 365
		1-2	6,65	8,2	0,6	23,8	385	11,9	1,1	182 923
		2-3	6,05	7,7	0,5	18,1	353	11,2	0,9	183 822
		3-4	5,45	7,1	0,5	16,0	330	10,7	1,0	182 720
St16	2012	0-1	9,4	13,7	3,3	19,1	436	15,8	6,5	171 610
		1-2	7,8	10,8	3,0	9,2	362	13,7	3,3	166 664
		2-3	9,9	14,7	3,3	11,6	466	17,9	4,0	206 423
		3-4	8,8	14,3	3,5	10,5	434	16,4	3,8	202 010
St16	2011	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		1-2	6,4	6,9	1,1	168	365	11,8	2,3	207 639
		2-3	6,2	6,4	1,1	185	325	12,4	2,1	197 813
		3-4	6,0	5,6	2,9	195	299	11,1	3,4	193 576
St16	2010	0-1	7,0	12,4	1,1	142	406	9,3	1,5	201 020
		1-2	6,1	12,7	1,3	154	337	8,8	2,2	181 260
		2-3	6,3	12,9	1,6	169	330	10,2	2,0	176 076
		3-4	5,7	12,9	1,4	138	325	9,7	1,3	190 463

ND : analyses non réalisée par manque de matière.

OXY-HYDROXYDES : concentrations en mg/kg										
Station	Campagne	Horizon (cm)	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2013	0-1	22,3	25,9	<0,5	1 481	138,0	27,2	3,5	2 863
		1-2	21,2	24,3	<0,5	1 331	127,9	26,1	3,0	2 637
		2-3	17,5	18,8	<0,5	913	106,2	19,7	2,3	2 835
		3-4	16,9	17,9	<0,5	827	102,0	18,9	2,2	2 648
St16	2012	0-1	10,1	8,3	<0,5	467	61,9	11,8	5,6	20 002
		1-2	10,0	9,2	<0,5	467	57,2	12,0	1,7	5 458
		2-3	12,8	11,5	<0,5	529	69,0	14,7	2,3	6 926
		3-4	13,2	10,8	<0,5	432	72,0	14,9	2,0	14 851
St16	2011	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		1-2	11,0	11,6	<0,5	335	83,0	13,4	3,2	5 480
		2-3	10,5	10,0	<0,5	230	77,2	13,6	3,2	5 472
		3-4	11,8	11,9	<0,5	285	73,7	14,7	3,6	6 397
St16	2010	0-1	9,5	9,1	0,6	321	88,1	9,8	1,3	7 209
		1-2	6,7	7,1	0,7	163	69,2	7,5	1,2	10 066
		2-3	7,7	8,1	0,8	215	68,3	8,4	1,2	9 801
		3-4	6,3	6,6	0,6	169	62,4	7,5	1,0	7 974

ND : analyses non réalisée par manque de matière.

RESIDU : concentrations en mg/kg										
Station	Campagne	Horizon (cm)	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Ca
St16	2013	0-1	60,2	2 973	7,7	70 446	340	968	74	396
		1-2	64,8	3 214	7,8	76 181	369	997	74	413
		2-3	67,9	3 262	8,2	77 100	374	952	71	432
		3-4	72,6	3 226	8,0	75 529	368	1 039	99	537
St16	2012	0-1	55,3	2 322	4,4	65 431	270	1 004	48,2	532
		1-2	49,7	2 190	4,3	60 281	250	933	42,0	285
		2-3	71,0	2 229	6,8	82 780	331	1 316	53,6	296
		3-4	72,9	2 368	6,5	85 120	341	1 356	57,7	252
St16	2011	0-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
		1-2	69,3	2 775	< LQ	81 874	299,1	1 027	45,4	183
		2-3	69,7	2 759	< LQ	81 884	352,6	1 026	36,2	293
		3-4	68,4	2 753	< LQ	81 782	374,6	1 026	37,1	220
		4-5	67,9	2 760	< LQ	81 778	357,3	1 025	30,5	271
St16	2010	0-1	39,5	1 731	5,7	29 745	192	593	39,2	267
		1-2	58,4	2 279	8,5	35 143	284	896	50,9	346
		2-3	47,9	1 780	7,1	33 097	226	736	41,5	239
		3-4	52,1	2 139	7,2	33 598	253	794	44,1	307

ND : analyses non réalisée par manque de matière.

Exceptionnellement pour la campagne 2011, les valeurs de concentrations dans la phase résiduelle sont issues du calcul :
« concentration en métaux totaux – somme des concentrations dans les 3 premières phases de l'extraction séquentielle ».

ANNEXE – 4

Résultats de spectrométrie gamma pour le calcul des taux de sédimentations des carottes St16, St15, St13 et St06.

Carotte St16	Masse surfacique cumulée (g/cm ²)	Ra-226 (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)	Pb-210 supporté (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)	Pb-210 excès (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)
Horizon (cm)							
0-1	0,526	1,42	0,21	110	9,0	108,2	9,0
1-2	1,096	1,68	0,20	112	8,8	110,5	8,8
2-3	1,673	1,93	0,27	110	9,6	108,5	9,6
3-4	2,352	1,56	0,19	96	7,4	94,7	7,4
4-5	3,052	1,44	0,20	95	7,9	93,4	7,9
5-6	3,745	1,39	0,18	86	6,9	84,8	6,9
6-7	4,566	1,71	0,26	82	7,7	80,7	7,7
7-8	5,397	1,66	0,20	76	6,4	74,0	6,4
8-9	6,211	1,84	0,24	77	6,6	74,7	6,6
9-10	7,051	1,63	0,21	61	5,4	58,9	5,5
10-11	7,865	1,48	0,22	56	5,4	54,5	5,4
11-12	8,725	1,51	0,21	42	4,2	40,6	4,2
12-13	9,569	1,74	0,24	33	4,0	31,2	4,0
13-14	10,413	1,79	0,22	34	3,7	31,9	3,7
14-15	11,281	1,80	0,23	38	5	36,2	4,6
15-16	12,162	1,84	0,22	20,7	2,7	18,9	2,7

Carotte St15	Masse surfacique cumulée (g/cm ²)	Ra-226 (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)	Pb-210 supporté (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)	Pb-210 excès (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)
Horizon (cm)							
0-1	0,468	3,4	0,4	49	5	45,4	4,6
1-2	1,032	3,4	0,4	52	5	48,4	4,9
2-3	1,630	2,7	0,4	47	4	44,3	4,4
3-4	2,293	3,6	0,4	47	4	43,8	4,5
4-5	3,059	2,7	0,4	45	5	42,1	4,9
5-6	3,830	2,7	0,4	42	5	38,9	4,6
6-7	4,550	4,1	0,5	45	5	41,3	4,6
7-8	5,229	3,4	0,5	44	5	40,4	4,8
8-9	5,971	2,0	0,3	44	5	42,2	4,9
9-10	6,731	2,1	0,4	38	4	36,1	4,2
10-11	7,514	2,4	0,4	42	5	39,2	4,6
11-12	8,302	1,9	0,4	42	5	39,8	4,6
12-13	9,130	2,6	0,4	37	4	34,8	4,1
13-14	9,923	2,4	0,4	40	4	37,1	4,4
14-15	10,651	2,1	0,4	38	5	35,6	4,5
15-16	11,408	2,4	0,3	40	4	37,6	4,0
16-17	12,185	2,7	0,4	38	4	35,5	4,2
17-18	12,990	2,3	0,3	39	4	36,9	4,3
18-19	13,781	2,2	0,4	39	4	37,3	4,4
19-20	14,641	2,4	0,4	36	4	33,4	4,0
20-21	15,477	2,4	0,4	29	3	26,3	3,5

Carotte St13	Masse surfacique cumulée (g/cm ²)	Ra-226 (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)	Pb-210 supporté (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)	Pb-210 excès (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)
Horizon (cm)							
0-1	0,694	1,33	0,17	131	9	129,9	9,2
1-2	1,630	2,14	0,26	99	8	96,8	8,2
2-3	2,599	1,64	0,20	100	8	98,6	7,7
3-4	3,598	1,62	0,23	102	8	100,2	8,5
4-5	4,611	1,70	0,20	107	8	105,0	8,2
5-6	5,645	1,98	0,24	104	9	101,8	8,5
6-7	6,767	1,44	0,20	104	9	102,3	8,5
7-8	7,941	1,71	0,24	106	9	104,2	8,7
8-9	9,092	1,82	0,25	110	9	108,4	9,1
9-10	10,257	1,72	0,26	103	9	101,3	9,1
10-11	11,397	1,72	0,21	115	9	113,2	9,0
11-12	12,624	1,82	0,24	98	8	96,1	8,0
12-13	13,868	1,67	0,20	93	7	91,3	7,4
13-14	15,043	1,77	0,19	91	7	89,7	7,1

Carotte St06	Masse surfacique cumulée (g/cm ²)	Ra-226 (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)	Pb-210 supporté (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)	Pb-210 excès (Bq/kg)	Incertitude (Bq/kg)
Horizon (cm)							
0-1	0,991	2,04	0,26	125	9,4	122,8	9,4
1-2	2,109	2,2	0,41	126	10,3	123,5	10,3
2-3	3,021	2,7	0,38	121	9,4	118,1	9,4
3-4	3,942	2,1	0,40	112	9,4	109,8	9,4
4-5	4,844	2,4	0,44	116	10,0	113,4	10,0
5-6	5,790	3,2	0,35	107	8,4	104,2	8,4
6-7	6,712	2,1	0,32	114	9,0	112,0	9,0
7-8	7,667	1,8	0,33	108	8,4	106,1	8,4
8-9	8,614	2,24	0,29	106	8,6	104,1	8,6
9-10	9,555	2,0	0,34	113	9,1	111,2	9,1
10-11	10,496	2,5	0,40	115	9,7	112,7	9,7
11-12	11,453	2,0	0,32	106	8,6	104,0	8,6
12-13	12,452	2,5	0,43	101	8,8	98,7	8,8
13-14	13,407	7,1	0,71	112	10,0	105,0	10,0
14-15	14,449	1,8	0,31	110	9,0	107,9	9,0
15-16	15,488	2,4	0,41	104	9,3	102,0	9,3
16-17	16,493	2,4	0,39	108	9,2	105,6	9,2
17-18	17,477	2,0	0,42	101	8,9	98,7	8,9
18-19	18,450	2,7	0,45	89	8,2	86,0	8,3
19-20	19,413	2,7	0,41	80	7,6	77,2	7,6
20-21	20,386	2,4	0,41	81	8,1	79,0	8,1
21-22	21,350	2,5	0,35	78	6,6	75,4	6,6
22-23	22,315	2,8	0,45	68	6,4	65,3	6,4
23-24	23,324	2,2	0,35	65	6,2	63,0	6,2
24-25	24,339	2,5	0,47	58	6,3	55,2	6,4
25-26	25,307	2,4	0,38	56	5,6	53,6	5,6
26-27	26,303	2,3	0,43	55	5,5	52,8	5,5