

SUIVI DE LA QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EAU DE MER AUX STATIONS ST15 & ST16

CAMPAGNES TRIMESTRIELLES





Rapport trimestriel
Période de
Mars à octobre 2015





Photos de couverture AEL : Port commercial de Vale-NC



CONTRAT DE CONSULTANCE

Contrat n° T1368

Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer aux stations St15 et St16

Campagnes trimestrielles

Période de mars à octobre 2015

Le Grand H., Kaplan H., Haddad L., Pluchino S., Laurent A., Moreton B., Kumar-Roiné S., Drouzy M., Fernandez JM.

E55913/0001 Page 3/47 Contrat Vale T1368



Nombre de pages : 47

		N/Ref:		V/Ref :		
Identification		121205-VI-18		T1368		
Titre complet		de la qualité physico-chimique de l'eau de mer aux stations St15 et St16. Campagr trielles : Période de mars à octobre 2015.			ns St15 et St16. Campagnes	
Auteurs	Le Gra Fernan	d H., Kaplan H., Haddad L., Pluchino S., Laurent A., Moreton B., Kumar-Roiné S., Drouzy M., ez JM.				
Résumé	Cette étude fait suite à une demande de définition de « l'Etat de référence » de la qualité physico- chimique et des niveaux de concentration des métaux dissous des eaux dans la zone sous influence portuaire et terrigène. Ce programme de surveillance du milieu marin est réalisé trimestriellement au niveau des stations St16 du port de commerce et de St15 de la rade de Nord (Baie du Prony). Le suivi a consisté en quatre campagnes de prélèvements d'eau (mars, mai, août et octobre) afin de déterminer les principaux paramètres physico-chimiques, les concentrations en métaux dissous ainsi que les concentrations en hydrocarbures. Cette étude met en évidence l'influence des apports d'eaux douces sur la qualité physico-chimique des masses d'eaux et leurs concentrations en métaux dissous sur la station St15 (Prony Creek Baie Nord). La station St16 (Prony wharf) est nettement moins soumise à l'influence des apports terrigènes. L'étude des concentrations des métaux dissous (Co, Cr ^{VI} , Mn, Ni et Cu) mesurées depuis le début des campagnes trimestrielles aux stations St15 et St16 n'a dégagé aucune tendance particulière au fil des années. L'évolution de ces concentrations, notamment à la station St15, est à relier aux phénomènes hydro-climatiques naturels tels que les précipitations, la marée ou la force/direction du vent. Les concentrations obtenues lors des campagnes trimestrielles de 2015 restent dans les mêmes ordres de grandeur que celles mesurées depuis le début des campagnes.					
APPROBATION						
FONCTION		NOMS		VISA	DATE	
Rédacteur		Le Grand H.			22/12/15	
Vérificateur		Kumar-Roiné S.			29/12/2015	
Approbateur		Fernandez JM.			07/01/2016	
EVOLUTION	EVOLUTION					
VERSION		DESCRIPTION DES MISES A JOUR DA		DATE		
V1		07/01/2016			07/01/2016	
COPIE - DIFFUSION	COPIE - DIFFUSION					
NOM	NOM ORGANISME					
Céline Casalis VALE NC, Département Environnement			ment			

Ce rapport est cité comme suit : Le Grand H, Kaplan H, Haddad L, Pluchino S, Laurent A, Moreton B, Kumar-Roiné S Drouzy M., Fernandez JM. (2015). Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer aux stations St15 et St16. Campagnes trimestrielles : Période de mars à octobre 2015. Contrat Vale-NC/AEL n° T1368, Rapport AEL 121205-VI-18, 47 p.



TABLE DES MATIERES

TΑ	BLE	E DES MATIERES	5
I.	I	INTRODUCTION	6
II.	ſ	METHODOLOGIE	7
	Α.	SITE D'ETUDE	7
	В.	CONDITIONS METEOROLOGIQUES DES PRELEVEMENTS	8
	C.	CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES	10
	D.	ECHANTILONNAGE	11
III.		RESULTATS	12
	A.	STRUCTURES DES MASSES D'EAU	12
	В.	ELEMENTS MAJEURS ET PH	17
	C.	Matieres en suspension	
	D.	CARBONATES (STATION ST16)	19
	Ε.	Hydrocarbures totaux	19
	F.	DISTRIBUTION DES METAUX DISSOUS	20
IV.		SYNTHESE	24
	A.	STATION ST15	25
	В.	STATION ST16	29
٧.	(CONCLUSION	33
RE	FEF	RENCES	34
LIS	TE	DES FIGURES	35
LIS	TE	DES TABLEAUX	37
LIS	TE	DES ANNEXES	38
A١	INE	EXE 1	39
A١	INE	EXE 2	44
A١	INE	EXE 3	46
		EXE 4	



I. INTRODUCTION

Dans le but de se conformer aux arrêtés ICPE, Vale-NC a mis en place le programme de suivi pour un certain nombre de paramètres qui caractérisent la colonne d'eau depuis 2008. Ce suivi s'exerce, sans interruption, jusqu'à nos jours sur un total optimisé à 14 stations (13 ICPE + 1 Vale-NC).

L'objectif consiste à suivre l'évolution de la qualité des eaux de mer. À cet effet, il est effectué des mesures et des prélèvements d'eau de mer afin de déterminer leurs principaux paramètres physico-chimiques et géochimiques.

Parmi ces 14 stations, deux stations font l'objet d'un suivi plus fréquent. Les stations St15 (Prony Creek Baie Nord) et St16 (zone portuaire de la Baie du Prony) sont échantillonnées trimestriellement afin de suivre l'évolution temporelle de la qualité physico-chimique, des niveaux de concentration des métaux dissous et des hydrocarbures de ces eaux.

Ce document présente :

- les résultats des campagnes de prélèvements des stations St15 et St16 réalisées en mars, mai, août et octobre 2015;
- une synthèse des résultats des concentrations en métaux dissous mesurées semestriellement entre 2008 et 2011 puis trimestriellement depuis octobre 2011 sur la station St15 et trimestriellement depuis août 2008 sur la station St16.

<u>Note</u>: Les techniques de prélèvement, de conditionnement, de traitement et d'analyses sont spécifiques et reconnues pour l'analyse en milieu marin et saumâtre.



II. METHODOLOGIE

A. SITE D'ETUDE

Les échantillonnages de la colonne d'eau se sont déroulés lors des deux campagnes semestrielles qui ont eu lieu le 03 mars (« saison humide ») et le 04 aout 2015 « saison sèche » ainsi que lors de deux campagnes trimestrielles qui ont eu lieu le 21 mai et le 20 octobre 2015.

Les opérations d'échantillonnage de la colonne d'eau concernent les stations St15 (166°52.590 E ; 22°20.037 S, profondeur 25 m) et St16 (166°53.365 E ; 22°21.210 S, profondeur 44 m) (Figure 1).

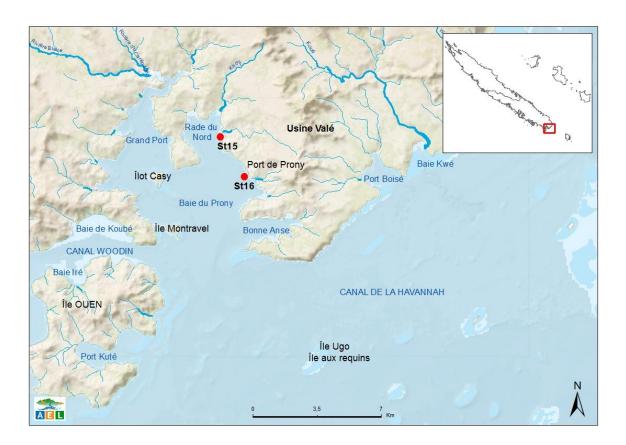


Figure 1 : Localisation géographique des stations de prélèvements dans la colonne d'eau.



B. CONDITIONS METEOROLOGIQUES DES PRELEVEMENTS

Les conditions météorologiques de chaque campagne sont décrites ci-dessous. Les hauteurs des précipitations quotidiennes enregistrées à la station météorologique de l'Usine Vale-NC pendant les campagnes et la semaine précédant celle-ci sont regroupées dans la Figure 2.

Campagne du 3 mars 2015 :

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

- Conditions générales : temps nuageux, peu de vent ;
- Pluie: 13,8 mm cumulés en 5 jours; de fortes précipitations ont eu lieu la veille de la campagne dans le sud de la Calédonie, celles-ci ont été constatées par l'équipe déployée sur le terrain mais n'ont pas été enregistrées au niveau de la station météorologique.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Conditions générales : beau temps et mer calme ;
- Vent : <5 Nds;
- Pluie : 0 mm ont été relevés pendant la campagne.

Campagne du 21 mai 2015 :

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

• Pluie: 12 mm accumulés en 5 jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Conditions générales : temps nuageux avec quelques averses ;
- Vent : S-SE 5 Nds ;
- Pluie: 1,6 mm ont été relevés pendant la campagne.

Campagne du 4 août 2015 :

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

- Conditions générales : temps nuageux ;
- Vent : SE 15 Nds ;
- Pluie: 17,6 mm accumulés en 5 jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :



 Conditions générales : temps nuageux avec de légères précipitations tôt le matin puis temps dégagé en fin de matinée ;

• Vent : E 10-15 Nds ;

• Pluie: 1,6 mm ont été relevés pendant la campagne.

Campagne du 20 octobre 2015 :

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

• Pluie: 61,8 mm cumulés en 5 jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

• Conditions générales : temps nuageux ;

Vent : SE 15 Nds ;

Pluie: 3,6 mm ont été relevés pendant la campagne.

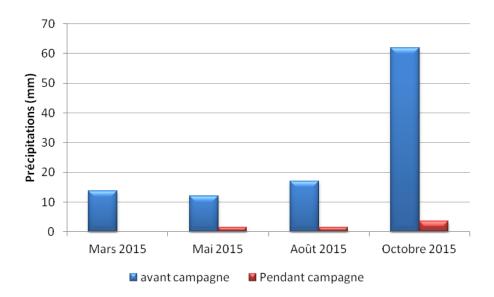


Figure 2 : Cumul des précipitations avant (5 jours) et pendant les campagnes trimestrielles de 2015 (Données météorologiques enregistrées à la station d'observation « Goro Usine », code : 98817104).

E55913/0001 Page 9/47 Contrat Vale T1368



C. CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES

Les conditions hydrodynamiques ont potentiellement une influence sur la valeur des paramètres physico-chimiques des eaux. Afin de restituer chaque prélèvement dans ce contexte, les heures d'arrivée aux stations ont été reportées sur des marégrammes (Figure 3 ; Figure 4).

Le 3 mars 2015, les stations ont été échantillonnées à mi-marée descendante lors d'une marée d'amplitude modérée. Lors des trois campagnes suivantes, les prélèvements ont été effectués en tout début de marée descendante (21 mai 2015) ainsi qu'à l'étale de la marée haute (4 août et 20 octobre 2015). En mai 2015, les prélèvements ont été effectués lors d'une marée de vive-eau et pour les deux campagnes suivantes, lors d'une marée de morte-eau.

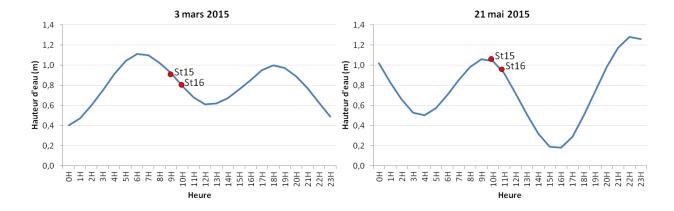


Figure 3 : Heures de prélèvements dans la colonne d'eau et marégrammes des campagnes trimestrielles du 2015.

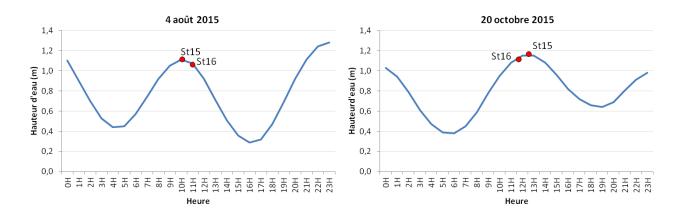


Figure 4 : Heures de prélèvements dans la colonne d'eau et marégrammes des campagnes trimestrielles du 2015.



D. ECHANTILONNAGE

Pour chaque station, les prélèvements d'eau ont été effectués par bouteille « Goflo, Metal-Free ».

Les profondeurs d'échantillonnage ont été les suivantes :

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

Le détail des opérations d'échantillonnage lors des campagnes semestrielles est décrit dans les deux rapports semestriels de 2015 (Le Grand *et al.*, 2015a et 2015b).

Lors des deux campagnes trimestrielles, les opérations suivantes ont été réalisées :

- profils multiparamétriques avec la sonde CTD (Seabird, modèle SBE19) afin de déterminer la salinité, la température, la turbidité et la fluorescence dans la colonne d'eau ;
- prélèvements d'eau pour la détermination du pH, des MES (Matière en suspension), et des concentrations en magnésium (Mg²⁺) et sulfates (SO₄²⁻), et pour la station St16 uniquement, carbonates (CO₃²⁻);
- prélèvements d'eau pour l'analyse des hydrocarbures totaux ;
- prélèvements d'eau à des fins d'analyse des métaux dissous : cobalt (Co), chrome hexavalent (Cr^{VI}) et chrome total (Cr-total), cuivre (Cu), manganèse (Mn), nickel (Ni) et zinc (Zn).

La méthodologie détaillée des différentes analyses est décrite dans l'Annexe 1.

Un échantillon a été prélevé en triplicatas afin de vérifier la fidélité des mesures de métaux dissous (Co, Cr^{VI}, Cr-total, Cu, Mn, Ni et Zn) lors des campagnes de mai et octobre 2015.

Un duplicata a également été effectué sur ces échantillons afin de vérifier l'écart relatif de la mesure. Ces duplicatas ont été envoyés dans différents laboratoires, en fonction de la mesure à effectuer.

Pour l'analyse des métaux dissous (Co, Cr-total, Cu, Mn, Ni et Zn), les échantillons ont été envoyés au laboratoire d'HydroScience (GPTR AETE) de l'Université de Montpellier, France.

Les analyses du Cr^{VI} sont effectuées par le laboratoire du PPME (Pôle Pluridisciplinaire de la Matière et de l'Environnement) de l'Université de Nouvelle-Calédonie.



III. RESULTATS

A. STRUCTURES DES MASSES D'EAU

Rappel: Les mesures de température, salinité, fluorescence et turbidité sont nécessaires pour déterminer la stratification verticale des masses d'eau et ont pour objectif principal de détecter toute modification importante des principales caractéristiques en lien ou non avec l'activité minière. En milieux côtier et estuarien, la salinité est un traceur des apports d'eaux douces. La turbidité est définie comme étant la « réduction de transparence d'un liquide due à la présence de substances non dissoutes » (Aminot et Kérouel 2004) ; elle est le reflet de la charge particulaire dans l'eau. En milieux côtier et estuarien, la turbidité peut indiquer l'existence d'apports en particules provenant des rivières, d'une remise en suspension de dépôts sédimentaires ainsi que de blooms planctoniques. La fluorescence permet d'estimer la concentration en pigment chlorophyllien et donc de quantifier globalement la biomasse phytoplanctonique. Cette mesure fournit une bonne indication du statut trophique du milieu.

Les valeurs des paramètres physico-chimiques (température, salinité, fluorescence et turbidité) mesurées aux stations St15 et St16 lors des campagnes de 2015 sont reportées dans les Figure 5 et Figure 6 ainsi que dans l'Annexe 2.

L'ensemble des données montre que :

- Les **températures** moyennes diffèrent nettement entre les saisons. La moyenne la plus élevée a été mesurée en mars 2015 (St15 = 27,08 ± 0,39 °C; St16 = 26,92 ± 0,47 °C) et la plus faible en août 2015 (St15 = 21,53 ± 0,04 °C; St16 = 21,44 ± 0,02 °C). Entre mars et mai 2015 (St15 = 24,16 ± 0,08 °C; St16 = 23,92 ± 0,13 °C), la température moyenne a perdu environ trois degrés alors qu'entre les campagnes d'août et octobre 2015 (St15 = 22,06 ± 0,08 °C; St16 = 21,96 ± 0,05 °C), celle-ci s'est réchauffée d'environ 0,50 °C. Les profils enregistrés lors de la campagne de mars 2015 présentent les plus fortes variations de température aves la profondeur comparés aux profils obtenus lors des campagnes suivantes. En effet, la couche de surface d'environ 5 mètres (St15 = 27,89 ± 0,07 °C; St16 = 27,51 ± 0,27 °C) est plus chaude d'environ un degré que le reste de la colonne d'eau (St15 = 26,90 ± 0,13 °C; St16 = 26,59 ± 0,18 °C). A l'inverse, les profils des campagnes d'août et octobre 2015 sont très homogènes au sein de la colonne d'eau. En mai 2015, la température est légèrement plus faible en surface que dans le reste de la colonne d'eau.
- Les profils de **salinité** des stations St15 et St16 mettent en évidence une nette stratification des masses d'eau lors des campagnes de mars et mai 2015 avec une dessalure observée dans la couche de surface. De plus, étant située à l'embouchure des creeks de la Baie Nord, la station St15 présente une salinité minimale (34,62 ‰) légèrement plus faible que celle mesurée à la station St16 (34,74 ‰) lors de la même campagne ; soit mars 2015. Dans le reste de la colonne d'eau, les salinités des stations St15 et St16 se stabilisent autour d'environ 35,20 et 35,40 ‰ en mars et mai 2015, respectivement. Les profils des campagnes d'août (St15 et St16 = 35,59 ± 0,02 ‰) et octobre 2015 (St15 = 35,68 ± 0,10 ‰ ; St16 = 35,75 ± 0,01 ‰) sont nettement plus homogènes au sein de la colonne d'eau que ceux des deux précédentes



campagnes et les salinités moyennes sont, quant à elles, plus élevées. On remarque, cependant, en octobre 2015, une légère dessalure à la station St15 sous les 5 premiers mètres de surface (minimum = 35,42 %); cette couche étant ~0,30 % plus faible que le reste de la colonne d'eau. Cette légère dessalure provient probablement des précipitations ayant eu lieu avant cette campagne. Etonnamment, les profils des campagnes de mars et mai 2015 présentent une dessalure de surface plus importante que celles de d'août et octobre 2015 alors que très peu de précipitations ont été relevées avant et pendant ces campagnes (Figure 2). Les prélèvements de mars et mai 2015 ont été effectués en marée descendante, les courants engendrés ont probablement été responsables de ces apports d'eaux douces lors de ces deux campagnes.

- Tous les profils de **turbidité** obtenus présentent des néphéloïdes benthiques plus ou moins prononcés en fonction de la saison et de la station; les valeurs de turbidité étant plus élevées à la station St15 qu'à la station St16. Pour les deux stations, les valeurs maximales ont été relevées en mai 2015 (St15 = 2,94 NTU; St16 = 1,90 NTU). A la station St15, les profils des campagnes d'août et octobre 2015 présentent également de fortes valeurs de turbidité en profondeur (2,15 et 2,25 NTU, respectivement); celles-ci restant néanmoins légèrement inférieures à celle de mai 2015. En mars 2015, une très légère augmentation de turbidité est observée à l'approche du fond à cette même station; la valeur obtenue (1,10 NTU) reste cependant plus de deux fois plus faible que celles observés lors des trois campagnes suivantes. Les profils d'octobre 2015 pour les deux stations diffèrent des précédents car ceux-ci présentent une couche de surface aussi turbide que celle de profondeur probablement provoquée par les précipitations ayant eu lieu avant cette campagne, accentuant les apports terrigènes dans la baie (Figure 2).
- La fluorescence mesurée aux deux stations étudiées, à l'exception de la campagne de mars 2015, présente un pic en mi-profondeur. En effet, le profil obtenu lors de cette campagne présente des valeurs de fluorescence augmentant progressivement avec la profondeur et sont nettement plus faibles que celles enregistrées les trois campagnes suivantes. Par exemple, à la station St16, les valeurs passent de 0,02 à 0,70 mg/m³ entre la surface et le fond. C'est en mai 2015 que les valeurs maximales de fluorescence ont été atteintes en mi-profondeur, et ce, pour les deux stations étudiées (St15 = 1,55 mg/m³; St16 = 0,98 mg/m³). C'est également lors de cette campagne que les valeurs maximales de turbidité ont été atteintes dans le néphéloïde benthique. Le pic de fluorescence présent en mi-profondeur est probablement le résultat d'une augmentation de la productivité dans les eaux de fond liée à la libération des nutriments piégés à l'interface eau-sédiment (Bujan et al., 2000). Pour cette campagne ainsi que pour celle d'août 2015, le pic de fluorescence n'est pas uniquement lié au régime pluvial car peu de précipitations ont eu lieu avant ces campagnes en comparaison avec la campagne d'octobre 2015 par exemple (Figure 2). D'autres phénomènes hydro-climatiques tels que la force et la direction du vent, les courants de marée peuvent également influencer la production primaire (Bujan et al., 2000, Fichez et al., 2010, Pinazo et al., 2004). Seule la campagne de mai 2015 s'est déroulée lors d'une marée descendante de vive-eau. Les courants, engendrés par la marée étant plus importants que ceux de marée de morte-eau, ont pu être à l'origine d'une intensification des apports en eaux douces dans la baie augmentant ainsi la production primaire en particulier au niveau de l'embouchure des creeks (St15).



Station St15

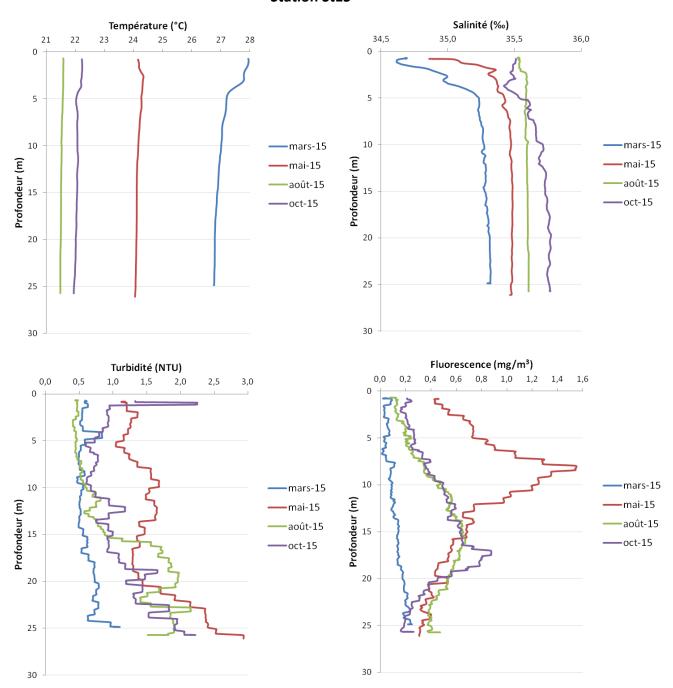


Figure 5 : Profils de température, salinité, turbidité et fluorescence de la station St15 aux campagnes de 2015.



Station St16

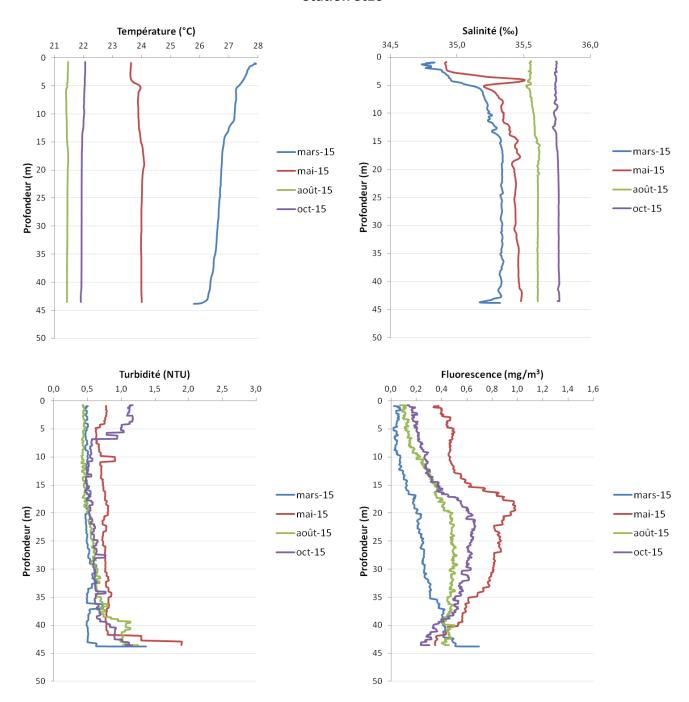


Figure 6 : Profils de température, salinité, turbidité et fluorescence de la station St16 aux campagnes de 2015.



Ce qu'il faut retenir

Les profils des variables physico-chimiques mettent en évidence l'influence des apports d'eaux douces provenant des Creeks de la Baie du Prony ayant un impact plus important sur la station St15 que sur la station St16; la station St15 étant située directement à l'embouchure des creeks. Malgré le peu de précipitations relevées avant et pendant les campagnes de mars et mai 2015, les profils présentent une couche de surface dessalée comparée au reste de la colonne d'eau. La campagne de mai 2015 se démarque des autres car les valeurs maximales de turbidité et fluorescence y sont relevées pour les deux stations étudiées.

Ces profils montrent également que certaines variations ne sont pas nécessairement liées au régime pluvial, mais peuvent être engendrées par la combinaison de plusieurs phénomènes tels que l'amplitude et l'horaire de la marée, le temps de résidence de l'eau de mer ou la force et la direction du vent.



B. ELEMENTS MAJEURS ET PH

Les résultats d'analyse des ions Mg^{2+} et SO_4^{2-} et des valeurs de pH mesurées aux stations St15 et St16 lors des campagnes de 2015 sont regroupés dans le Tableau 1.

Les concentrations de ${\rm Mg}^{2^+}$ et ${\rm SO_4}^{2^-}$ ainsi que les valeurs de pH ne présentent pas de différence entre les stations mais entre les campagnes. Les pH moyens obtenus en mai et octobre 2015 sont plus faibles que ceux des deux autres campagnes. En effet, les valeurs moyennes obtenues aux deux stations (8,14 ± 0,01) sont légèrement plus faibles que celles mesurées lors des trois autres campagnes. Pour le ${\rm SO_4}^{2^-}$, la moyenne la plus faible a été observée en mai 2015 pour les deux stations.

Néanmoins, les valeurs moyennes de Mg²⁺, SO₄²⁻ et pH sont relativement similaires avec celles obtenues lors des campagnes de suivi précédentes (Le Grand *et al.*, 2013c et 2014c).

Tableau 1: Concentrations des ions magnésium (Mg²⁺) et sulfates (SO₄²⁻) et valeurs du pH mesurées aux stations St15 et St16 lors des campagnes de 2015.

_			St15			St16	
Campagne	Niveau	Mg ²⁺ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	рН	Mg ²⁺ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	рН
	S	1287	2837	8,22	1308	2694	8,23
Mars 2015	M	1334	2989	8,23	1243	2934	8,23
	F	1259	2842	8,23	1290	2715	8,21
	S	1319	2471	8,13	1291	2381	8,14
Mai 2015	M	1301	2668	8,15	1425	2334	8,14
	F	1351	ND	8,15	1168	2311	8,13
	S	1360	3137	8,22	1387	3193	8,22
Août 2015	M	1376	3085	8,22	1365	3217	8,22
	F	1400	3003	8,22	1397	3267	8,22
	S	1320	2983	8,16	1343	3013	8,18
Octobre 2015	M	1280	3111	8,17	1366	2702	8,17
	F	1332	3038	8,17	1404	2743	8,18
Moyenne		1327	2924	8,19	1332	2792	8,19
Ecart-type		41	205	0,04	75	340	0,04

ND : concentration non déterminée suite à un problème d'analyse.



C. MATIERES EN SUSPENSION

Les résultats des concentrations des MES des stations St15 et St16 pour les campagnes de 2015 sont regroupés dans les Figure 7 et Erreur ! Source du renvoi introuvable. ainsi qu'en Annexe 3.

<u>Rappel</u>: La mesure des matières en suspension (MES) est importante dans les milieux côtier et estuarien car elle reflète l'importance des apports terrigènes et de la remise en suspension de sédiments sous l'influence des conditions météorologiques (vent, pluie...). Les MES influencent également la production primaire : une charge particulaire élevée peut en effet modifier l'épaisseur de la couche euphotique (Aminot et Kérouel 2004). En milieux côtier et estuarien, ces valeurs peuvent varier de 0,5 à 5 mg/L (Aminot et Kérouel 2004).

L'étude des concentrations des MES des stations St15 et St16 permet de déceler l'influence des apports terrigènes des creeks dans la Baie du Prony. En effet, les concentrations de MES de la station St15 sont globalement supérieures à celles de la station St16 car cette station est située directement à l'embouchure des creeks. De plus, comme observé sur les profils de turbidité, les concentrations de MES sont toutes plus élevées dans les eaux de fond que dans les deux autres niveaux de profondeur étudiés, exception faite de la campagne de mars 2015 pour la station St16.

Au niveau de la station St15, la concentration maximale a été mesurée en août 2015 (1,00 mg/L); celle-ci étant 4 et 5 fois plus haute que celles mesurées en mi-profondeur (0,26 mg/L) et surface (0,22 mg/L), respectivement. Pour les campagnes de mars et mai 2015, les concentrations de fond obtenues sont quasiment identiques (0,58 et 0, 57 mg/L, respectivement) et celle déterminée en octobre 2015 est la plus faible (0,44 mg/L).

Pour la station St16, les concentrations maximales sont mesurées dans les eaux de fond lors des campagnes de mai (0,32 mg/L), août (0,36 mg/L) et octobre 2015 (0,25 mg/L). Ces concentrations restent néanmoins proches de celles obtenues en mi-profondeur et surface. La campagne de mars 2015 présente une distribution inversée avec des concentrations diminuant avec la profondeur. En effet, la valeur de surface (0,32 mg/L) est 2 et 3 fois plus élevée que celles de mi-profondeur (0,14 mg/L) et surface (0,10 mg/L).

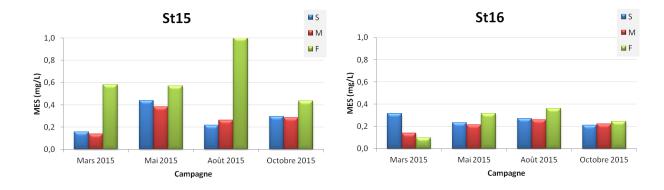


Figure 7 : Concentrations des MES des stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015.



D. CARBONATES (STATION ST16)

Les résultats d'analyse des ${\rm CO_3}^{2-}$ mesurés à la station St16 lors des campagnes de 2015 sont reportés dans le Tableau 2.

Les concentrations de carbonates mesurées entre les campagnes sont quasiment similaires. Celles-ci restent dans le même ordre de grandeur que les moyennes obtenues lors des campagnes de 2013 (2,43 \pm 0,24 meq/L) et 2014 (2,37 \pm 0,33 meq/L) (Le Grand *et al.*, 2013c et 2014c).

Tableau 2 : Concentrations des ions carbonates (CO₃²⁻) mesurées à la station St16 lors des campagnes de 2015.

Campagne	Niveau	Carbonates (meq/L)
	S	2,61
Mars 2015	М	2,54
	F	2,55
	S	2,54
Mai 2015	М	2,57
	F	2,57
	S	2,54
Août 2015	M	2,61
	F	2,55
	S	2,55
Octobre 2015	М	2,40
	F	2,57
Moyenne		2,55
Ecart-type		0,06

E. HYDROCARBURES TOTAUX

L'analyse des prélèvements des stations St15 et St16 n'a pas permis de mettre en évidence des concentrations en hydrocarbures totaux supérieures à la limite de quantification de la méthode (<0,09 mg/L).



Ce qu'il faut retenir :

Les concentrations de MES mettent en évidence l'influence des apports terrigènes des creeks de la Baie du Prony, notamment au niveau de la station St15 présentant des concentrations plus élevées en profondeur pour chaque campagne comme observé sur les profils de turbidité.

Malgré de légères différences entre les campagnes 2015, les concentrations de Mg²⁺, SO₄²⁻, pH et CO₃²⁻ restent dans les mêmes ordres de grandeur que celles obtenues lors des campagnes de suivi précédentes.

F. DISTRIBUTION DES METAUX DISSOUS

Les résultats d'analyse des métaux dissous des stations St15 et St16 des campagnes de 2015 sont regroupés dans les Figure 8, Figure 9, Figure 10, Figure 11 et Figure 12 ainsi qu'en Annexe 4.

Les limites de quantification du Cu et Zn ayant été revues à la hausse (0,025 et 1,00 μ g/L, respectivement), seules 7 et 2 concentrations de ces métaux ont été quantifiables, respectivement.

Pour le Cu, 5 concentrations ont été quantifiables à la station St15 et seulement 2 à la station St16. A la station St15, celles-ci ont été obtenues en mars, mai et octobre 2015 alors qu'à la station St16, celles-ci ont été mesurées seulement lors des deux premières campagnes 2015. Il est à noter que les concentrations des eaux de surface des campagnes de mars et mai 2015 ont été quantifiables pour les deux stations (mars : St15 = 0,115 μ g/L; St16 = 0,061 μ g/L) et mai 2015 (Mai : St15 = 0,249 μ g/L; St16 = 0,043 μ g/L).

Pour le Zn, celles-ci ont été mesurées qu'en mai 2015 à la station St15 dans les eaux de surface (1,25 μ g/L) et de fond (3,84 μ g/L).

Bien que les concentrations mesurées à la station St16 soient plus faibles que celles obtenues à la station St15, les concentrations des métaux dissous Co, Mn, Ni, Cr^{VI} et Cr-total de ces deux stations présentent globalement la même distribution verticale entre chaque campagne. Comme observé au niveau des profils de température et surtout de salinité, la couche de surface des campagnes de mars et mai 2015 diffère du reste de la colonne d'eau. En effet, les concentrations des métaux dissous d'origine terrigène y sont nettement plus élevées que celles obtenues en mi-profondeur et fond.

Entre ces métaux, on remarque, des similarités et également de légères différences de comportement. Les concentrations de Co et Ni dissous se répartissent de la même façon. Les concentrations obtenues à chaque niveau de profondeur lors des campagnes de mars et mai 2015 sont toutes plus élevées que celles des deux campagnes suivantes et ce pour les deux stations étudiées. Pour une même campagne, l'écart surface/fond le plus important a été mesuré en mars 2015 à la station St15 où les concentrations de surface de Co et Ni sont (Co = 0,111 μ g/L; Ni = 0,838 μ g/L), respectivement, 2 et 3 fois plus hautes que celles de fond (Co = 0,046 μ g/L; Ni = 0,306 μ g/L).

La distribution des concentrations de Mn diffère légèrement de celles du Co et Ni. En effet, en mai 2015, la concentration de fond (0,927 μ g/L) y est 2 et 3 fois plus élevée que celles de surface (0,521 μ g/L) et mi-profondeur (0,278 μ g/L), respectivement. La valeur maximale de turbidité obtenue entre les campagnes a également été mesurée dans les eaux de fond de cette station en mai 2015.





Figure 8 : Concentrations de cobalt (Co) dissous aux stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeurs échantillonnés (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015 (la ligne rouge correspond à la limite de quantification : 0,027 μg/L).

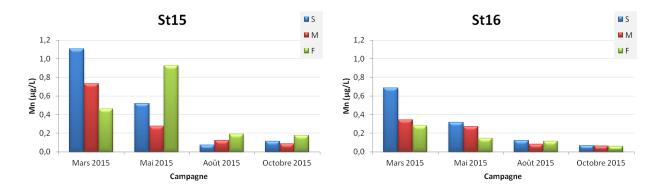


Figure 9 : Concentrations de manganèse (Mn) dissous aux stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeurs échantillonnés (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015.

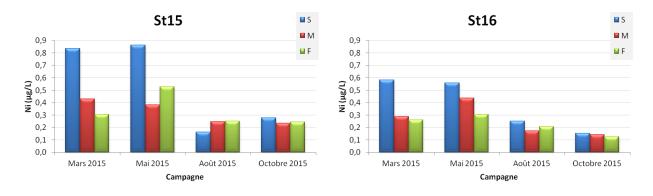


Figure 10 : Concentrations de nickel (Ni) dissous aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs échantillonnées (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015.

Les concentrations de Cr réagissent un peu différemment que le Co, Mn et Ni. En effet, seules les concentrations de surface diffèrent entre les campagnes et les stations. Les concentrations de mi-profondeur et fond des deux stations étudiées sont relativement similaires. Pour les concentrations de surface, celles-ci sont nettement plus élevées en mars et mai 2015 qu'en août et octobre 2015. Les concentrations maximales de Cr^{VI} et Cr^{VI

E55913/0001 Page 21/47 Contrat Vale T1368



St16 ($\text{Cr}^{VI} = 0,280 \ \mu\text{g/L}$; $\text{Cr-total} = 0,310 \ \mu\text{g/L}$). A la station St15, comme observé pour le Co et Ni, l'écart surface/fond le plus important a été relevé en mai 2015 où la concentration de surface de Cr^{VI} (0,406 $\text{\mu}\text{g/L}$) est, respectivement, 2 et 3 fois plus haute que celles de fond (0,173 $\text{\mu}\text{g/L}$) et mi-profondeur (0,159 $\text{\mu}\text{g/L}$). A cette même station, les concentrations d'août 2015 ne diffèrent que très légèrement ou pas avec la profondeur ($\text{Cr}^{VI} = 0,140 \pm 0,009 \ \mu\text{g/L}$; Cr-total = 0,166 \pm 0,002 $\text{\mu}\text{g/L}$) alors que celles d'octobre 2015 diminuent avec la profondeur. Par exemple, la concentration de surface de Cr^{VI} (0,235 $\text{\mu}\text{g/L}$) est presque deux fois plus haute que celle de fond (0,148 $\text{\mu}\text{g/L}$). Pour la station St16, les concentrations de Cr^{VI} et Cr-total mesurées en août ($\text{Cr}^{VI} = 0,151 \pm 0,005 \ \mu\text{g/L}$; Cr-total = 0,181 \pm 0,018 $\text{\mu}\text{g/L}$) et octobre 2015 ($\text{Cr}^{VI} = 0,153 \pm 0,022 \ \mu\text{g/L}$; Cr-total = 0,163 \pm 0,024 $\text{\mu}\text{g/L}$) ne présentent pas de distribution verticale et sont globalement similaires.



Figure 11 : Concentrations de chrome hexavalent (Cr^{VI}) aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs échantillonnées (S : surface ; M : miprofondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015.



Figure 12 : Concentrations de chrome total (Cr-total) aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs échantillonnées (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015.

E55913/0001 Page 22/47 Contrat Vale T1368



Ce qu'il faut retenir :

Peu de concentrations de Cu et Zn ont été quantifiées lors de ces campagnes mais la plupart d'entre elles ont été quantifiables lors des campagnes de mars et mai 2015, plus particulièrement à la station St15.

Bien que les concentrations mesurées à la station St16 soient plus faibles que celles obtenues à la station St15, les concentrations des métaux dissous Co, Mn, Ni, Cr^{VI} et Cr-total de ces deux stations présentent globalement la même distribution verticale entre chaque campagne.

Les concentrations de ces métaux sont globalement plus élevées en mars et mai 2015 qu'en août et octobre 2015. De plus, lors de ces deux campagnes, les concentrations de surface sont nettement plus hautes que celles obtenues dans les deux autres profondeurs étudiées. Cette couche de surface se distingue également par une dessalure de surface mise en évidence lors de ces mêmes campagnes.



IV. SYNTHESE

Les conditions météorologiques, notamment les précipitations, ayant une influence sur les concentrations en métaux dissous, le cumul des précipitations avant (5 jours) et pendant les campagnes ont été reportées depuis 2007 (Figure 13).

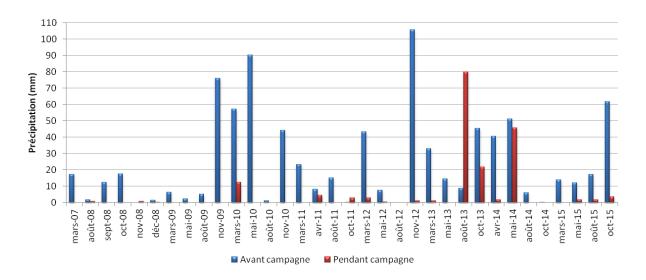


Figure 13 : Cumul des précipitations avant les campagnes (5 jours) et pendant les campagnes de prélèvement effectuées entre 2007 et 2015 (Données météorologiques enregistrées à la station d'observation « Goro Usine », code : 98817104).

Cette synthèse regroupe les concentrations des métaux dissous (Co, Cr^{VI}, Cu, Mn et Ni) mesurées lors des campagnes de suivi des stations St15 et St16. La station St16 est échantillonnée trimestriellement depuis 2007. Afin de renforcer la surveillance de la Baie du Prony, les suivis de la station St15 sont, depuis octobre 2011, également effectués trimestriellement.

Sur chaque série de données (S, M et F) a été appliquée une courbe de tendance correspondant à une régression linéaire simple afin d'examiner l'évolution des concentrations des métaux dissous au fils des années.

<u>Remarque :</u> les limites de quantification des métaux dissous ayant été réévaluées, les concentrations des précédentes campagnes ont donc été ajustées à ces nouvelles limites.



A. STATION ST15

Les concentrations des métaux dissous Co, Cr^{VI}, Mn, Ni et Cu analysés depuis 2007 à la station St15 sont regroupées dans les Figure 14, Figure 15, Figure 16, Figure 17 et Figure 18, respectivement.

La plupart des droites de régression obtenues pour chaque métal ne montrent pas de tendance particulière et l'examen visuel confirme l'absence de variation remarquable au fil des années. Certaines droites telles que celles des concentrations de Ni en surface présentent une très légère tendance à l'augmentation (ex : Ni en surface) alors que d'autres dessinent une tendance à la diminution (ex : Co et Cr^{VI} en surface). Toutefois, les coefficients de pente obtenus pour les différentes droites sont tous très faibles et montrent qu'il est impossible de dégager des tendances statistiques significatives.

L'ensemble des données montre que la station St15 est très sensible aux influences terrigènes générées par l'altération des sols sous l'action répétée des précipitations atmosphériques. Les précipitations ayant eu lieu avant et pendant la campagne de mai 2014 ont conduit à de fortes concentrations de Co $(0,26~\mu g/L)$, Cr^{VI} $(0,71~\mu g/L)$, Mn $(1,82~\mu g/L)$ et Ni $(2,67~\mu g/L)$ mesurées dans les eaux de surface. Ces concentrations correspondent aux valeurs maximales de Mn et Ni relevées depuis le début des campagnes dans les eaux de surface de la station St15. La concentration de Co dans les eaux de surface est quasiment similaire à la maximale obtenue lors de la campagne de mars 2010 $(0,27~\mu g/L)$. Pour le Cr^{VI} , cette concentration, bien que relativement élevée, reste inférieure ou quasiment similaire aux concentrations de surface des campagnes de mars 2010 $(0,78~\mu g/L)$, mars 2011 $(1,22~\mu g/L)$, mai 2012 $(0,78~\mu g/L)$ et août 2013 $(0,62~\mu g/L)$.

Les variations de concentrations de Co, Cr^{VI}, Mn et Ni, bien que souvent directement reliées à l'érosion, peuvent être également engendrées par d'autres phénomènes tels que la remise en suspension des sédiments (vent et/ou marée) qui favorise la resolubilisation des métaux. En effet, les précipitations importantes du mois de novembre 2012 n'ont pas engendré de concentrations de métaux dissous plus élevées que celles mesurées en mars 2010 et 2011 ainsi qu'en mai 2014.

Les concentrations de ces métaux obtenues lors des campagnes de 2015 restent dans le même ordre de grandeur que celles mesurées depuis le début des campagnes. Les concentrations de surface obtenues en mars (Co, Cr^{VI}, Mn et Ni) et mai (Co, Cr^{VI} et Ni) 2015 ainsi que celle de fond obtenue en mai 2015 (Mn seulement), correspondant aux maximales relevées en 2015, restent néanmoins nettement plus faibles que les maximales mesurées depuis le début des campagnes. Par exemple, les concentrations de surface de Ni obtenues en mars et mai 2015 (0,84 et 0,86 µg/L, respectivement) sont 3 fois plus faibles que la maximale de mai 2014 (2,67 µg/L).

Pour le Cu, seulement quatre concentrations se démarquent ; celles mesurées lors des campagnes de mars 2012 en surface (0,48 μ g/L), d'août 2012 en fond (0,53 μ g/L), d'octobre 2014 en fond (0,28 μ g/L) et de mai 2015 en surface (0,25 μ g/L). Les concentrations de Cu ne montrent, cependant, pas de tendance particulière au fils des campagnes.



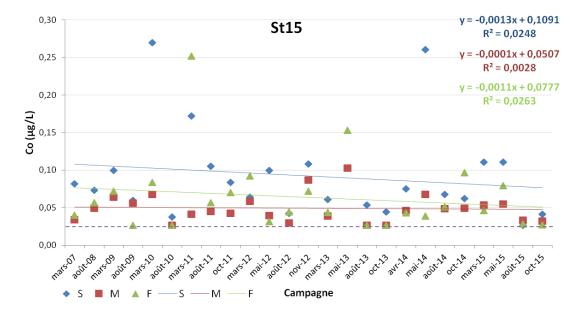


Figure 14: Concentrations de cobalt (Co) dissous mesurées à la station St15 (S: surface; M: mi-profondeur; F: fond) des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2015; la en pointillés ligne correspond à la limite de quantification (0,027 $\mu g/L)$.

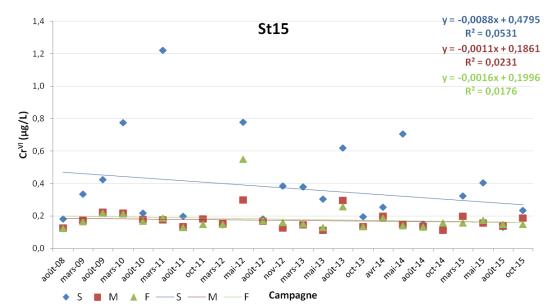
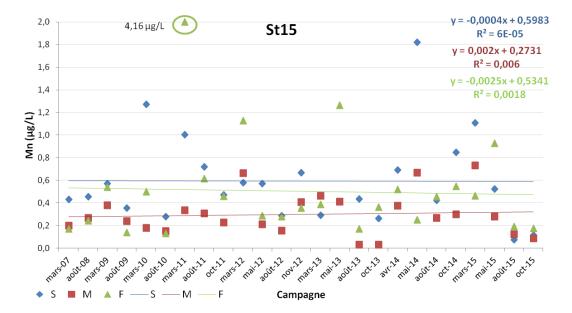


Figure 15:
Concentrations de chrome hexavalent (CrV) dissousl mesurées à la station St15 (S: surface; M: mi-profondeur; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2008 et 2015.





16: **Figure** Concentrations de manganèse (Mn) dissous mesurées à la station St15 (S: surface; M: miprofondeur; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2015.

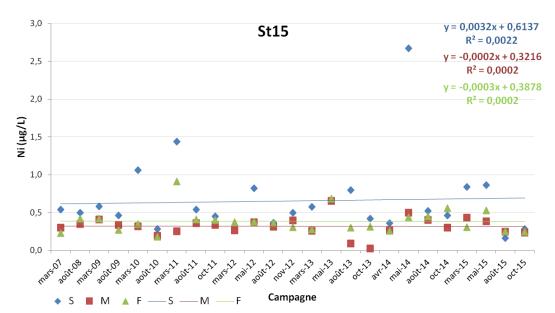


Figure 17:
Concentrations de nickel (Ni) dissous mesurées à la station St15 (S: surface; M: mi-profondeur; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2015.



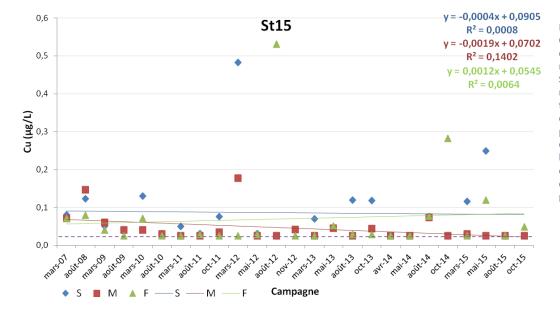


Figure 18: Concentrations de cuivre (Cu) dissous mesurées à la station St15 (S: surface; M: mi-profondeur; F: fond) des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2015; la ligne en pointillés correspond à la limite de quantification (0,025 μg/L).



B. STATION ST16

Les concentrations des métaux dissous Co, Cr^{VI}, Mn, Ni et Cu mesurées lors des campagnes de suivi de la station St16 réalisées depuis 2007 sont regroupées dans les Figure 19, Figure 20, Figure 21, Figure 22 et Figure 23.

Comme observé pour la station St15, les droites de régression obtenues pour chaque métal ne montrent pas de tendance particulière avérée au fil des années. Les coefficients de pentes obtenus pour les différentes droites sont tous très faibles et montrent qu'il est impossible de dégager des tendances statistiques.

Les variations des concentrations (Co, Cr^{VI}, Mn et Ni) présentent des similitudes entre les campagnes. En effet, les concentrations les plus élevées ont été mesurées dans les eaux de surface lors des campagnes de mai 2010, mars 2011 et mai 2013. Les concentrations maximales de Co et Mn ont été mesurées en mai 2013 (Co = 0,18 μ g/L); Mn = 1,94 μ g/L), pour Cr^{VI} en mai 2010 (1,43 μ g/L) et pour Ni en mars 2011 (1,29 μ g/L).

Les concentrations de Co et Ni mesurées lors des campagnes de 2015, restent comprises dans le bruit de fond géochimique de ces deux métaux. Il en est de même pour le Mn à l'exception de la concentration de surface obtenue en mars 2015 et dont la valeur se situe plutôt vers les valeurs élevées, relevées depuis le début des campagnes. Cette concentration (0,69 μ g/L) est néanmoins 3 fois plus faible que la maximale mesurée en mai 2013 (1,94 μ g/L) et légèrement plus faible que celle obtenue en mars 2011 (0,84 μ g/L).

A l'exception des concentrations de Cr^{VI} relevées en surface en mars et mai 2015, les concentrations mesurées lors des campagnes de 2015 restent très stables. Bien que plus élevées, les concentrations de mars (0,28 µg/L) et mai 2015 (0,23 µg/L) restent nettement plus faibles que les maximales mesurées lors des précédentes campagnes. En effet, ces dernières sont, respectivement, 6 et 5 fois moins hautes que la concentration maximale obtenue en mai 2010 (1,43 µg/L).

Seulement deux concentrations de Cu se démarquent entre les différentes campagnes depuis 2007. Celles-ci ont été mesurées en octobre 2008 (0,53 μ g/L) et en mai 2013 (0,35 μ g/L). Il est difficile d'interpréter ces valeurs car ce sont des valeurs uniques ; celles-ci ne sont, cependant, pas inquiétantes car elles correspondent à seulement 4 % des mesures de Cu effectuées sur cette station depuis 2007 aux trois profondeurs échantillonnées.



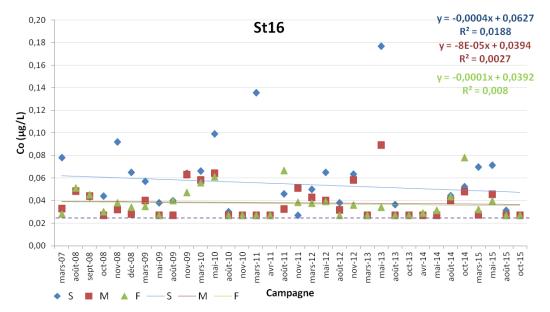


Figure 19; Concentrations de Co mesurées à la station St16 (S: surface; M: mi-profondeur; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2015; la ligne en pointillés correspond à la limite de quantification (0,025 µg/L).

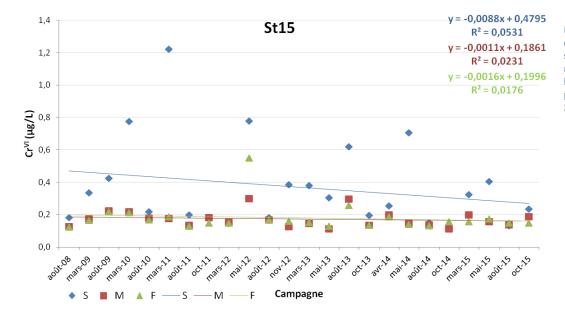


Figure 20 : Concentrations de Cr^{VI} mesurées à la station St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2015.

E55913/0001 Page 30/47 Contrat Vale T1368



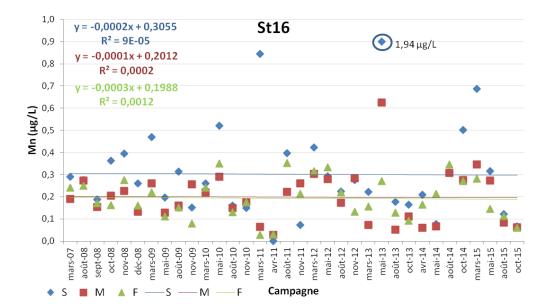


Figure 21: Concentrations de Mn mesurées à la station St16 (S: surface; M: mi-profondeur; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2015.

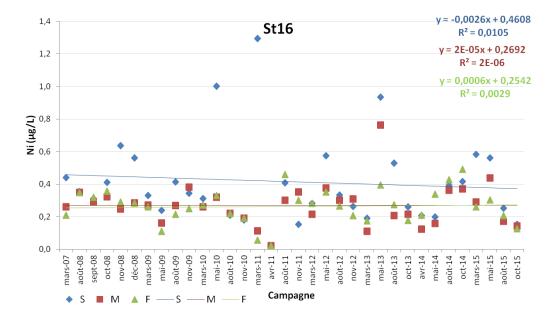


Figure 22 : Concentrations de Ni mesurées à la station St16 (S : surface ; M : miprofondeur ; F : fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2015.

E55913/0001 Page 31/47 Contrat Vale T1368



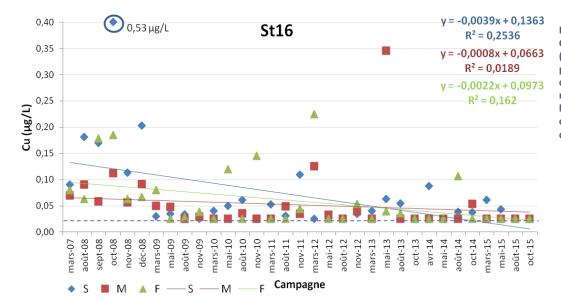


Figure 23 : Concentrations de Cu mesurées à la station St16 (S : surface ; M : miprofondeur ; F : fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2015 ; la ligne en pointillés correspond à la limite de quantification (0,025 μg/L).

Ce qu'il faut retenir :

Bien que ponctuellement quelques valeurs de métaux dissous se démarquent (ex : octobre 2008, mars 2010 et 2011, mai 2010, 2012, 2013 et 2014, et août 2012 et 2013), principalement observables dans la couche de surface, les concentrations des métaux dissous des stations St15 et St16 ne présentent pas de tendance particulière au fil des années.

De plus, les concentrations mesurées lors des campagnes de 2015 à ces deux stations restent globalement dans le même ordre de grandeur que la majorité des concentrations obtenues précédemment. Seule la concentration de surface de Mn mesurée à la station St16 en mars 2015 se démarque mais cette dernière reste néanmoins nettement plus faible que la maximale mesurée en mai 2013.



V. CONCLUSION

Cette étude met en évidence l'influence des apports en eaux douces sur la qualité physico-chimique des masses d'eaux de la Baie du Prony particulièrement sur la station St15. L'importance de ces apports varie en fonction de la saison ; ceux-ci étant plus prononcés en mars et mai 2015.

Malgré le peu de précipitations relevées avant et pendant les campagnes de mars et mai 2015, les profils présentent une couche de surface dessalée plus riches en métaux dissous (Co, Cr^{VI}, Cr-total, Mn et Ni) que le reste de la colonne d'eau. Ces variations peuvent être engendrées par la combinaison de plusieurs phénomènes tels que l'amplitude et l'horaire de la marée, le temps de résidence de l'eau de mer ou la force et la direction du vent. En mai 2015, les courants de marée ont probablement accentué les apports en eaux douces dans la baie.

A l'inverse, les niveaux de concentrations des éléments majeurs, du pH, des carbonates et des hydrocarbures des stations St15 et St16 ne montrent pas de tendance particulière pour l'année 2015.

L'évolution temporelle des concentrations en métaux dissous ne dessine pas de tendances particulières entre les différentes campagnes. De plus, les concentrations mesurées lors des campagnes de 2015 à ces deux stations restent globalement dans le même ordre de grandeur que la majorité des concentrations obtenues précédemment. Depuis le début des campagnes, quelques concentrations peuvent toutefois ponctuellement et momentanément atteindre des valeurs bien plus fortes. Ce type d'évolution n'affecte pas la totalité de la masse d'eau, mais est principalement observable dans la couche de surface.

Les perturbations qui engendrent ces niveaux de concentration, bien que souvent directement reliées à l'érosion liée aux conditions hydro-climatiques (précipitations), peuvent être également engendrées par la combinaison de plusieurs phénomènes tels que l'intensité des courants de marée ou la direction et force du vent (remise en suspension des particules).



REFERENCES

Aminot A, Kérouel R (2004). Hydrologie des systèmes marins. Paramètres et analyses. Ed. Ifremer, 336 p.

Bujan S, Grenz C, Fichez R, Douillet P (2000). Evolution saisonnière du cycle biogéochimique dans le lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie. Application d'un modèle compartimental. C.R. Acad. Sci. Paris, Life Sciences 323 : 225-233.

Fichez R, Chifflet S, Douillet P, Gérard P, Gutierrez F, Jouon A, Ouillon S, Grenz C (2010). Biogeochemical typology and temporal variability of lagoon waters in a coral reef ecosystem subject to terrigeneous and anthropogenic inputs (New Caledonia). Marine Pollution Bulletin 61: 309-322.

Le Grand H, Kaplan H, Haddad L, Goyaud A, Moreton B, Kumar-Roiné S et Fernandez JM (2013a). Suivi de la qualité physicochimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie : 1^{er} semestre. Contrat Vale-NC/AEL N°T1368, rapport AEL 121205-VI-18, 80 p.

Le Grand H, Kaplan H, Senia J, Pluchino S, Raynal A, Kumar-Roiné S et Fernandez JM (2013b). Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie : 2^{ième} semestre. Contrat Vale-NC/AEL n° T1368, Rapport AEL 121205-VI-18, 84 p.

Le Grand H, Kaplan H, Haddad L, Senia J, Pluchino S, Raynal A, Moreton B, Kumar-Roiné S, Fernandez JM (2013c). Qualité physico-chimiques des eaux (St15 & St16) – Campagnes trimestrielles de 2013. Contrat Vale-NC/AEL n° T1368, Rapport AEL 121205-VI-18, 38 p

Le Grand H, Kaplan H, Haddad L, Raynal A, Moreton B et Fernandez JM (2014a). Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie : 1^{er} semestre 2014. Contrat Vale-NC/AEL n° T1368, Rapport AEL 121205-VI-18. 66 n

Le Grand H, Kaplan H, Raynal A, Pluchino S, Achard R, Moreton B et Fernandez JM (2014b). Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie : 2^{ième} semestre 2014. Contrat Vale-NC/AEL n° T1368, Rapport AEL 121205-VI-18, 84 p.

Le Grand H, Kaplan H, Haddad L, Pluchino S, Achard R, Raynal A, Moreton B et Fernandez JM (2014c). Qualité physico-chimiques des eaux (St15 & St16) – Campagnes trimestrielles de 2014. Contrat Vale-NC/AEL n° T1368, Rapport AEL 121205-VI-18, 42 p.

Le Grand H, Kaplan H, Haddad L, Achard R, Laurent A, Fernandez JM (2015a). Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie : 1^{er} semestre 2015. Contrat AEL/Vale-NC n° T1368, 85p.

Le Grand H, Laurent A, Moreton B, Kaplan H, Kumar-Roiné S, Fernandez JM. (2015b). Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. Campagne semestrielle : **Période d'août 2015**. Contrat AEL/Vale-NC n° T1368, 92p.

Pinazo C, Bujan S, Douillet P, Fichez R, Grenz C, Maurin A, (2004). Impact of wind and freshwater inputs on phytoplankton biomass in the coral reef lagoon of New Caledonia during the summer cyclonis period: a coupled three-dimensional modeling approach. Coral Reefs 23: 281-296.



LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DES STATIONS DE PRELEVEMENTS DANS LA COLONNE D'EAU	7
FIGURE 2 : CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT (5 JOURS) ET PENDANT LES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2015 (DONNEES	
METEOROLOGIQUES ENREGISTREES A LA STATION D'OBSERVATION « GORO USINE », CODE : 98817104).	9
FIGURE 3: HEURES DE PRELEVEMENTS DANS LA COLONNE D'EAU ET MAREGRAMMES DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DU 2015	10
FIGURE 4: HEURES DE PRELEVEMENTS DANS LA COLONNE D'EAU ET MAREGRAMMES DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DU 2015	10
FIGURE 5 : PROFILS DE TEMPERATURE, SALINITE, TURBIDITE ET FLUORESCENCE DE LA STATION ST15 AUX CAMPAGNES DE 2015	14
FIGURE 6 : PROFILS DE TEMPERATURE, SALINITE, TURBIDITE ET FLUORESCENCE DE LA STATION ST16 AUX CAMPAGNES DE 2015	15
Figure 7 : Concentrations des MES des stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeur echantillonnes (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015.	
Figure 8 : Concentrations de cobalt (Co) dissous aux stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeurs echantillonnes (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015 (la ligne rouge correspond a la limite de quantification : 0,027 μ G/L).	21
Figure 9 : Concentrations de manganese (Mn) dissous aux stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeurs echantillonnes (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015.	21
Figure 10 : Concentrations de nickel (Ni) dissous aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs echantillonnees (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015.	21
Figure 11 : Concentrations de Chrome Hexavalent (CR^{VI}) aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs echantillonnees ($S:SURFACE;M:M:PROFONDEUR;F:F:M:M:PROFONDEUR;F:M:M:PROFONDEUR;F:F:M:M:PROFONDEUR;F:M:M:PROFONDEUR;F:M:M:PROFONDEUR;F:M:M:PROFONDEUR;F:M:M:PROFONDEUR;F:M:M:M:PROFONDEUR;F:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M:M$	22
Figure 12 : Concentrations de Chrome total (Cr-total) aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs echantillonnees (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2015.	22
Figure 13 : Cumul des precipitations avant les campagnes (5 jours) et pendant les campagnes de prelevement effectuees entre 2007 et 2015 (Donnees meteorologiques enregistrees a la station d'observation « Goro Usine », code : 98817104)	24
Figure 14 : Concentrations de cobalt (Co) dissous mesurees a la station St15 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de prelevement realisees entre 2007 et 2015 ; la ligne en pointilles correspond a la limite de quantification (0,027 μ G/L).	26
Figure 15 : Concentrations de chrome hexavalent (CrV) dissous I mesurees a la station St15 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de prelevement realisees entre 2008 et 2015	
Figure 16 : Concentrations de manganese (Mn) dissous mesurees a la station St15 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2015.	27
FIGURE 17 : CONCENTRATIONS DE NICKEL (NI) DISSOUS MESUREES A LA STATION ST15 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2015.	27
Figure 18 : Concentrations de cuivre (Cu) dissous mesurees a la station St15 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de prelevement realisees entre 2007 et 2015 ; la ligne en pointilles correspond a la limite de Quantification (0,025 μ G/L).	28
Figure 19 ; Concentrations de Co mesurees a la station St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de prelevement realisées entre 2007 et 2015 ; la ligne en pointilles correspond à la limite de quantification (0,025 μ G/L)	30
Figure 20 : Concentrations de Cr ^{VI} mesurees a la station St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de prelevement realisées entre 2007 et 2015	
Figure 21 : Concentrations de Mn mesurees a la station St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de prelevement realisées entre 2007 et 2015.	31
Figure 22 : Concentrations de Ni mesurees a la station St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de prelevement realisees entre 2007 et 2015.	31



Figure 23 : Concentrations de Cu mesurees a la station St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes	
de prelevement realisees entre 2007 et 2015 ; la ligne en pointilles correspond a la limite de quantification (0,025	
ug/L).	32

E55913/0001 Page 36/47 Contrat Vale T1368



LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Concentrations des ions magnesium (Mg $^{2+}$) et sulfates (SO $_4^{2-}$) et valeurs du pH mesurees aux stations St15 et St16	
LORS DES CAMPAGNES DE 2015.	17
TABLEAU 2: CONCENTRATIONS DES IONS CARBONATES (CO ₃ ²⁻) MESUREES A LA STATION ST16 LORS DES CAMPAGNES DE 2015	19



LISTE DES ANNEXES

Annexe 1	39
Annexe 2	44
Annexe 3	46
Annexe 4	47



Méthodologie

Structure des masses d'eau

La structuration verticale des masses d'eau sur chacune des stations échantillonnées a été obtenue grâce aux profils verticaux réalisés avec une sonde CTD SBE19 équipée de capteurs additionnels. La fréquence d'acquisition des données étant de 0,5 secondes et la vitesse de descente d'environ 0,5 m/s, une série d'acquisition est générée tous les 25 cm environ.

Les paramètres de la sonde CTD et leurs spécifications sont les suivants (Tableau 1) :

- La pression, qui permet de calculer la profondeur ;
- La salinité (‰), déduite de la mesure de la conductivité ;
- La température (°C);
- La turbidité par mesure de la néphélométrie exprimée en NTU (Nephelometric Turbidity Unit);
- La fluorescence *in-vivo*, exprimée en mg/m³, permet d'estimer la concentration en pigments chlorophylliens (capteurs Wet labs).

Tableau 1 : Spécification des paramètres de la sonde

Paramètres	Gamme	Précision initiale	Résolution	
Conductivité (S.m ⁻¹)	0 - 9	0,0005	0,0007	
Température (°C)	-5 à +35	0,005	0,0001	
Pression (db)	0 - 350	0,35	0,007	
Turbidité (NTU)	0 - 25	NDp	0,01	
Fluorescence (mg/m³)	0 - 50	NDp	0,025	

NDp : Donnée non disponible, les capteurs sont calibrés en usine.

Eléments majeurs, pH et Matières en suspension (MES)

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

- le dosage des ions magnésium (Mg²⁺), déterminé par analyse directe à l'ICP-OES (Spectrométrie d'Emission Optique couplée à une torche plasma, marque Varian, modèle 730 ES);
- le dosage des sulfates (SO₄²⁻), réalisé par chromatographie ionique capillaire (Waters, CIA) ;
- la mesure du pH (pHmètre WTW);
- la détermination de la concentration en MES (Matière en Suspension) obtenue après filtration d'un volume connu d'échantillon et pesée du filtre (Nucleopore de 0,45 μm de porosité).



Le flaconnage utilisé pour le stockage des prélèvements d'eau est en polyéthylène haute densité(PEHD) et les échantillons sont conservés à 4 °C jusqu'à leur analyse de retour au laboratoire.

Métaux dissous

Conditionnement et analyse

Pour chacune des stations des campagnes trimestrielles, les trois profondeurs (surface, mi-profondeur et fond) sont prélevées en deux lots destinés à différents type d'analyse :

- Les échantillons du <u>premier lot</u> sont filtrés en ligne à 0,45 μm (pré-lavés) le jour même des prélèvements.
 Ces échantillons sont destinés aux analyses des éléments dissous Cr^{VI}/Cr-total effectuées par électrochimie (Voltammétrie; Metrohm) au laboratoire AEL.
- 2. les échantillons du <u>deuxième lot</u> sont directement filtrés à 0,45 μm en ligne (filtres Millipore[®], qualité HA, pré-lavés) puis passés sur les résines cationiques OnGuard II M afin de concentrer les métaux dissous le jour même du prélèvement. Les pré-concentrations terminées, chaque colonne de résines est bouchée à chaque extrémité avec des bouchons (Luer[®]) puis stockée dans un portoir fermé hermétiquement. De retour au laboratoire, les métaux sont élués de la résine par lavage des colonnes à l'acide nitrique (2 mol/L). L'analyse des éléments dissous **Co, Cu, Mn, Ni et Zn** est ensuite effectuée par spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES; Marque Varian, modèle Vista).

Les limites de quantification des métaux dissous sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Limite de quantification des métaux dissous

Eléments	LQ (μg/L)
Со	0,027
Cr ^{VI} /Cr-total	0,050
Cu	0,025
Mn	0,028
Ni	0,022
Zn	1,000

Contrôle qualité des méthodes d'analyse des métaux dissous

a) Validation de méthode

La validation des résultats d'analyse a été vérifiée par le dosage d'un échantillon certifié d'eau de mer : CASS-5 (Tableau 3).

<u>Remarque</u>: La concentration de Zn obtenue est plus élevée que la concentration certifiée. Les concentrations de Zn mesurées dans les échantillons d'eau de mer doivent donc être interprétées avec précaution car celles-ci sont probablement surestimées.

E55913/0001 Page 40/47 Contrat Vale T1368



Tableau 3 : Résultats d'analyse de l'échantillon de ré	terence CASS-5 (2	2014).
--	-------------------	--------

CASS-5 (n=3)	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Mn (μg/L)	Ni (μg/L)	Zn (μg/L)
Conc. Mesurée	0,085	0,267	2,56	0,30	1,68
Ecart-type	0,009	0,031	0,05	0,02	0,16
Conc. Certifiée	0,095	0,380	2,62	0,33	0,72
Ecart-type	*	0,028	0,20	0,02	0,07
Biais (%)	11	30	2	9	-133

^{*}valeur non certifiée

Afin de vérifier la fidélité des méthodes d'analyse des métaux dissous, des triplicatas ont été échantillonnés dans les eaux de surface des stations St16 et St15 des campagnes trimestrielles de mai et octobre 2015, respectivement. Ces échantillons ont également été réalisés en duplicata pour être envoyés au laboratoire d'HydroScience de l'Université de Montpellier (GPTR AETE ; France) afin d'effectuer un exercice d'inter-comparaison des résultats de Cr-total, Cu, Co, Mn, Ni et Zn. Pour le Cr^{VI}, les analyses sont en cours et seront rendues dès réception des résultats.

<u>Remarque</u>: Les prélèvements des triplicatas et duplicatas des campagnes de mars et août 2015 ont été effectués sur d'autres stations. Les résultats sont rendus dans les rapports semestriels « colonne d'eau » des campagnes de mars et août 2015 (Le Grand et al., 2015a et 2015b).

b) Pré-concentration des métaux dissous et analyse par ICP-OES (Co, Cu, Mn, Ni et Zn)

Les concentrations des triplicatas pour le Zn sont toutes inférieures aux limites de quantification (1,000 $\mu g/L$, respectivement).

Les fidélités des mesures des concentrations de Co, Mn et Ni peuvent être considérées comme satisfaisantes au regard du coefficient de variation (<30 %). La fidélité de la mesure de Cu est, à l'inverse, non satisfaisante et devra être interprétée avec précaution (Tableau 4).

Les concentrations des métaux dissous Co, Cu, Mn et Ni déterminées par le laboratoire GTPR AETE sont toutes systématiquement plus élevées que celles de AEL mais restent dans les mêmes ordres de grandeur (Tableau 5). L'explication réside dans le mode de traitement des échantillons. En effet, alors <u>qu'AEL ne mesure que les métaux dissous potentiellement disponibles pour les organismes</u>, la technique du laboratoire GTPR AETE par ICP-MS directe comptabilise la totalité de chacun des éléments métalliques, complexés sous différentes formes colloïdales, toutes non disponibles pour les organismes (maximisation des concentrations).



Tableau 4 : Fidélités des mesures obtenues sur les concentrations des métaux dissous (Co, Cu, Mn et Ni) réalisées en triplicata lors des campagnes trimestrielles de mai et octobre 2015.

Station	Co (μg/L)	Cu (μg/L)	Mn (μg/L)	Ni (μg/L)
	0,073	0,073	0,312	0,561
St16-S	0,067	0,039	0,297	0,531
	0,073	0,016	0,339	0,589
CV (%)	5	67	7	5
	0,042	ND	0,148	0,311
St15-S	0,043	<0,025	0,150	0,304
	0,040	<0,025	0,115	0,280
CV (%)	5	NA	14	6

ND : Concentration non déterminée suite à un problème de pré-traitement ou d'analyse ;

NA: Non attribué.

Tableau 5 : Comparaison des résultats d'analyse des métaux dissous (Co, Cu, Mn, Ni et Zn) mesurés en duplicatas par les laboratoires AEL (ICP-OES) et GPTR AETE (ICP-MS).

Station	Co (μg/L)		Cu (μg/L)		Mn (μg/L)		Ni (μg/L)		Zn (μg/L)	
Station	GPTR AETE	AEL	GPTR AETE	AEL						
St16-S	0,104	0,071 ± 0,004	0,105	0,043 ± 0,029	0,515	0,316 ± 0,021	0,877	0,560 ± 0,029	0,956	<1,00
St15-S	0,085	0,042 ± 0,002	0,138	<0,025	0,271	0,138 ± 0,020	0,575	0,298 ± 0,017	0,995	<,100
Ecart relative (%)	53		8	84 56		56		NA		

NA: Non attribué.

c) Analyse du chrome dissous (Cr^{VI} et Cr-total) par voltammétrie

Les fidélités des mesures des concentrations de Cr^{VI} et Cr-total peuvent être considérées comme satisfaisantes au regard du coefficient de variation (<11 %) (Tableau 6).

La concentration de Cr-total mesurée à la station St16-S est plus faible pour le laboratoire GPTR-AETE que pour AEL alors que les concentrations obtenues pour la station St15-S sont guasiment identiques (Tableau 7).

Pour le Cr^{VI}, les analyses sont en cours et les résultats seront rendus dès réception des résultats.

Station	Cr ^{VI}	Cr-total
Station	(μg/L)	(μg/L)
	0,233	0,281
St16-S	0,236	0,261
	0,217	0,267
CV (%)	4	4
	0,232	0,265
St15-S	0,245	0,321
	0,228	0,284
CV (%)	4	10

Tableau 6 : Fidélités des mesures obtenues sur les concentrations des métaux dissous (Cr^{VI}, Cr-total) réalisées en triplicatas lors des campagnes trimestrielles de mai et octobre 2015.



	Cr-total (µg/L)			
Station	GPTR AETE	AEL		
St16-S	0,168	0,270 ± 0,010		
St15-S	0,274	0,290 ± 0,028		
Ecart relatif (%)		26		

Tableau 7 : Comparaison des résultats d'analyse de Cr-total mesurés en duplicatas par les laboratoires AEL (Voltammétrie) et GPTR AETE (ICP-MS).



Statistiques descriptives des variables physico-chimiques

Statistiques descriptives des variables physico-chimiques (température, salinité, turbidité et fluorescence) mesurées aux stations St15 et St16 lors des campagnes de mars, mai, août et octobre 2015.

C	Station St15								
Campagne	Statistique	Température (°C)	Salinité (‰)	Turbidité (NTU)	Fluorescence (mg/m ³)				
	Minimum	26,75	34,62	0,47	0,01				
Mars 2015	Maximum	27,96	35,32	1,10	0,25				
Mars 2015	Moyenne	27,08	35,20	0,64	0,12				
	Ecart-type	0,39	0,20	0,16	0,07				
Mai 2015	Minimum	24,05	34,86	1,04	0,31				
	Maximum	24,35	35,49	2,94	1,55				
	Moyenne	24,16	35,39	1,53	0,67				
	Ecart-type	0,08	0,18	0,43	0,31				
	Minimum	21,49	35,52	0,41	0,08				
A = 0+ 2015	Maximum	21,60	35,61	2,15	0,67				
Août 2015	Moyenne	21,53	35,59	0,97	0,41				
	Ecart-type	0,04	0,02	0,58	0,18				
	Minimum	21,95	35,42	0,59	0,16				
Octobre 2015	Maximum	22,24	35,77	2,25	0,88				
	Moyenne	22,06	35,68	1,24	0,39				
	Ecart-type	0,08	0,10	0,54	0,20				



0	Station St16								
Campagne -	Statistique	Température (°C)	Salinité (‰)	Turbidité (NTU)	Fluorescence (mg/m³)				
	Minimum	25,80	34,74	0,46	0,02				
Mars 2015	Maximum	27,94	35,35	1,37	0,70				
Mars 2015	Moyenne	26,92	35,22	0,52	0,20				
	Ecart-type	0,47	0,18	0,07	0,14				
Mai 2015	Minimum	23,61	34,91	0,62	0,33				
	Maximum	24,08	35,51	1,90	0,98				
	Moyenne	23,92	35,37	0,78	0,62				
	Ecart-type	0,13	0,16	0,18	0,19				
	Minimum	21,40	35,52	0,41	0,07				
A - O+ 2015	Maximum	21,48	35,62	1,25	0,52				
Août-2015	Moyenne	21,44	35,59	0,58	0,35				
	Ecart-type	0,02	0,02	0,19	0,15				
	Minimum	21,90	35,72	0,46	0,13				
Octobre 2015	Maximum	22,05	35,77	1,17	0,67				
	Moyenne	21,96	35,75	0,71	0,41				
	Ecart-type	0,05	0,01	0,23	0,17				



Concentrations des matières en suspension

Concentrations des matières en suspension (MES) des stations St15 et St16 lors des campagnes de mars, mai, août et octobre 2015 en surface (S), mi-profondeur (M) et fond (F).

Campagna	Niveau	MES (mg/L)
Campagne	Niveau	Station St15	Station St16
	S	0,16	0,32
Mars 2015	М	0,14	0,14
	F	0,58	0,10
	S	0,44	0,23
Mai 2015	М	0,38	0,22
	F	0,57	0,32
	S	0,22	0,27
Août 2015	М	0,26	0,26
	F	1,00	0,36
	S	0,30	0,21
Octobre 2015	М	0,29	0,22
	F	0,44	0,25



Concentrations des métaux dissous

Concentrations des métaux dissous (Co, Cr^{VI}, Cr-total, Cu, Mn, Ni et Zn) des stations St15 et St16 lors des campagnes de mars, mai, août et octobre 2015 en surface (S), mi-profondeur (M) et fond (F).

C	Station St15									
Campagne	Niveau	Co (µg/L)	Cr ^{VI} (μg/L)	Cr-total (µg/L)	Cu (μg/L)	Mn (μg/L)	Ni (μg/L)	Zn (μg/L)		
	S	0,111	0,325	0,344	0,115	1,107	0,838	<1,000		
Mars 2015	М	0,054	0,199	0,228	0,029	0,731	0,429	<1,000		
	F	0,046	0,157	0,207	<0,025	0,461	0,306	<1,000		
	S	0,111	0,406	0,413	0,249	0,521	0,862	1,246		
Mai 2015	М	0,055	0,159	0,188	<0,025	0,278	0,382	<1,000		
	F	0,079	0,173	0,208	0,119	0,927	0,527	3,837		
	S	<0,027	0,132	0,167	<0,025	0,073	0,162	<1,000		
Août 2015	М	0,033	0,139	0,168	<0,025	0,122	0,247	<1,000		
	F	0,029	0,15	0,164	<0,025	0,190	0,250	<1,000		
	S	0,042	0,235	0,290	<0,025	0,115	0,280	<1,000		
Octobre 2015	М	0,032	0,188	0,251	<0,025	0,086	0,233	<1,000		
	F	0,027	0,148	0,194	0,049	0,175	0,243	<1,000		

Composed	Station St16									
Campagne	Niveau	Co (µg/L)	Cr ^{VI} (μg/L)	Cr-total (µg/L)	Cu (µg/L)	Mn (μg/L)	Ni (μg/L)	Zn (µg/L)		
Mars 2015	S	0,070	0,280	0,310	0,061	0,688	0,581	<1,000		
	M	0,027	0,159	0,213	<0,025	0,346	0,290	<1,000		
	F	0,032	0,184	0,218	<0,025	0,282	0,260	<1,000		
	S	0,071	0,229	0,270	0,043	0,316	0,560	<1,000		
Mai 2015	M	0,045	0,159	0,189	<0,025	0,272	0,436	<1,000		
	F	0,040	0,162	0,213	<0,025	0,145	0,305	<1,000		
	S	0,031	0,156	0,202	<0,025	0,121	0,251	<1,000		
Août 2015	M	<0,027	0,147	0,169	<0,025	0,082	0,172	<1,000		
	F	<0,027	0,151	0,172	<0,025	0,114	0,208	<1,000		
	S	<0,027	0,153	0,178	<0,025	0,066	0,154	<1,000		
Octobre 2015	M	<0,027	0,131	0,136	<0,025	0,062	0,144	<1,000		
	F	<0,027	0,175	0,176	<0,025	0,059	0,126	<1,000		

E55913/0001 Page 47/47 Contrat Vale T1368