



SUIVI DE LA QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'EAU DE MER AUX STATIONS St15 ET St16

CAMPAGNES TRIMESTRIELLES 2016



*« Analyses des métaux dans
l'environnement et expertises »*

Rapport
Mars à novembre 2016

Photos de couverture AEL : Canal Woodin.....

CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL-LEA

Contrat n°3052-avenant n°1

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

Campagne de mars à octobre 2016

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

Nombre de pages : 39

	Ref AEL	Ref Client	
Identification	121205-VI-18	E87583	
Titre complet	Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer aux stations St15 et St16. Campagnes trimestrielles : Période de mars à octobre 2016.		
Auteurs	Kaplan H., Kumar-Roiné S., Fernandez JM, Haddad L., Laurent A., Humbert M., Pluchino S, Drouzy M, Moreton B.		
Résumé	<p>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.</p> <p>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.</p> <p>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 2016 restent dans les mêmes ordres de grandeur que celles mesurées depuis le début des campagnes.</p>		
APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Kaplan H	HK	15/11/2016
Vérificateur 1	Kumar-Roiné S.	SKR	28/11/2016
Vérificateur 2	Fernandez JM.	JMFA	28/12/2016
Approbateur	Pousse C.	CP	30/12/2016
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR		DATE
V1.0	Rapport final		30/12/2016
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
Casalis C	Vale-NC, Département Environnement		

Ce rapport est cité comme suit : Kaplan H., Laurent A., Hubert M., Moreton B., Kumar-Roiné S., Fernandez JM. 2016. Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer St15 et St16 : Campagnes trimestrielles de la période de mars à octobre 2016. Contrat AEL/Vale-NC n°3052-Avenant n°1, 39p.

TABLE DES MATIERES

- I. INTRODUCTION 7**
- II. METHODOLOGIE 8**
 - A. SITE D'ETUDE..... 8
 - A. CONDITIONS METEOROLOGIQUES DES PRELEVEMENTS 9
 - B. CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES 10
 - C. ECHANTILLONNAGE 11
- III. RESULTATS..... 12**
 - A. STRUCTURE DES MASSES D'EAU 12
 - B. DETERMINATION DU PH 16
 - C. MATIERES EN SUSPENSION 17
 - D. CONCENTRATIONS EN CARBONATES (STATION 16) 18
 - E. HYDROCARBURES TOTAUX..... 18
 - F. METAUX DISSOUS..... 19
- IV. SYNTHESE 22**
 - A. PRONY (BAIE NORD) : STATION 15..... 23
 - B. PORT DE COMMERCE : STATION 16 25
- V. CONCLUSION 28**

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 2016 ;
- 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 depuis août 2008 sur la station St16.

Note : *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 08 mars (« saison humide ») et le 02 aout 2016 « saison sèche » ainsi que lors de deux campagnes trimestrielles qui ont eu lieu le 06 mai et le 02 octobre 2016.

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°53.300 E ; 22°21.455 S, profondeur 42 m ; Figure 1).

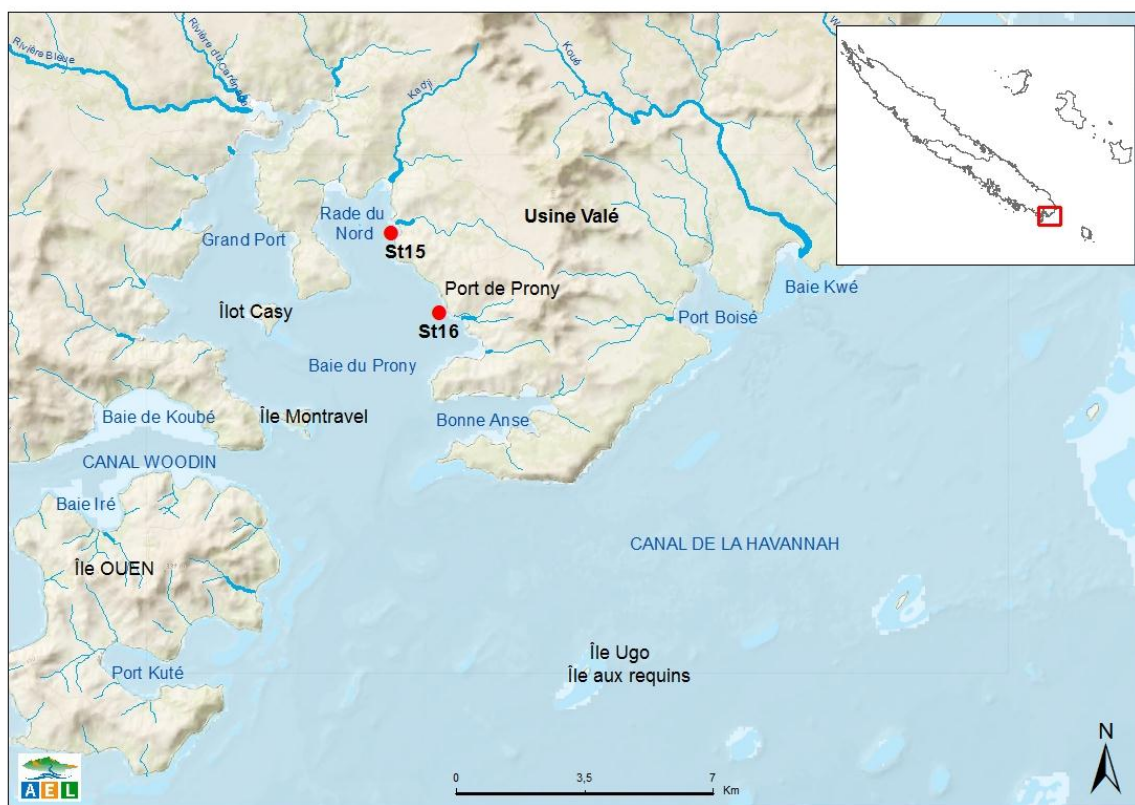


Figure 1: Localisation géographique des stations de prélèvements dans la colonne d'eau.

A. CONDITIONS METEOROLOGIQUES DES PRELEVEMENTS

Les conditions météorologiques de chaque campagne comprennent les hauteurs des précipitations quotidiennes et la vitesse des vents pendant les campagnes et la semaine précédant celle-ci.

Ces données météorologiques proviennent de la station météorologique de l'Usine Vale-NC et sont retranscrites dans la Figure 2 et Figure 3:





Conditions météorologiques générales		Date des campagnes 2016			
		08 mars	06 mai	02 août	04 octobre
La semaine précédant la campagne		ESE - 10 ± 3	SE - 11 ± 2	SE - 18 ± 5	SSE - 10 ± 1
		24,7	18,1	88,7	0,6
Pendant la campagne		ESE - 12 ± 3	SE - 5 ± 2	SE - 10 ± 2	SSO - 5 ± 1
		4,4	11,4	0	0

Figure 2: Conditions météorologiques générales aux stations St15 et St16 5 jours avant et durant les 4 campagnes de prélèvement de 2016.

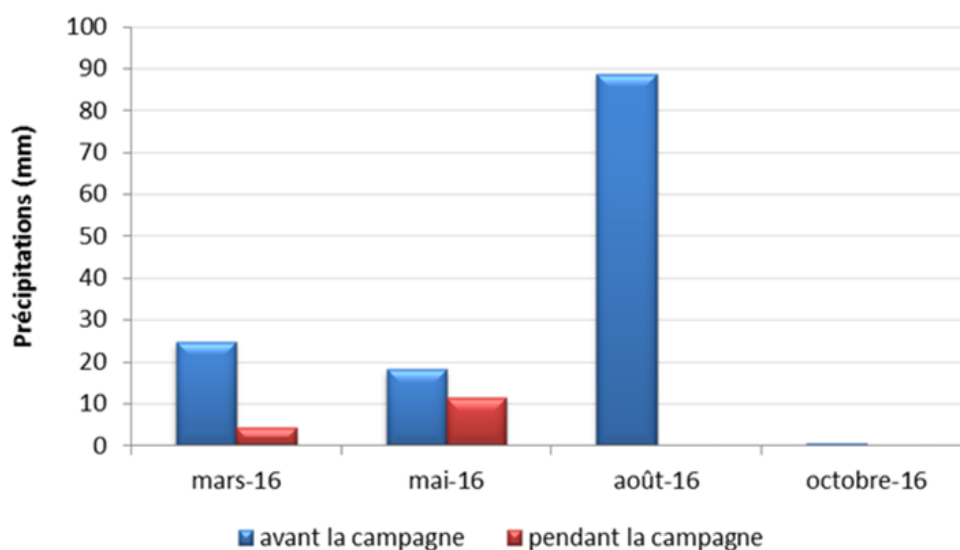


Figure 3: Cumul des précipitations avant (5jours) et pendant les quatre campagnes de 2016 (Données météorologiques enregistrées à la station "Goro Usine").

B. 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 4).

Les données liées aux marées sont obtenues sur le site du Service Hydrographique et Océanographique de la Marine (SHOM).

Chaque campagne réalisée en 2016 s'est produite pendant des marées de mortes eaux. Le 8 mars les stations ont été échantillonnées en fin de marée descendante. Les campagnes du 6 mai et du 4 octobre se sont déroulées à mi marée descendante alors que celle du 2 août s'est produite à l'étalement du courant de jusant.

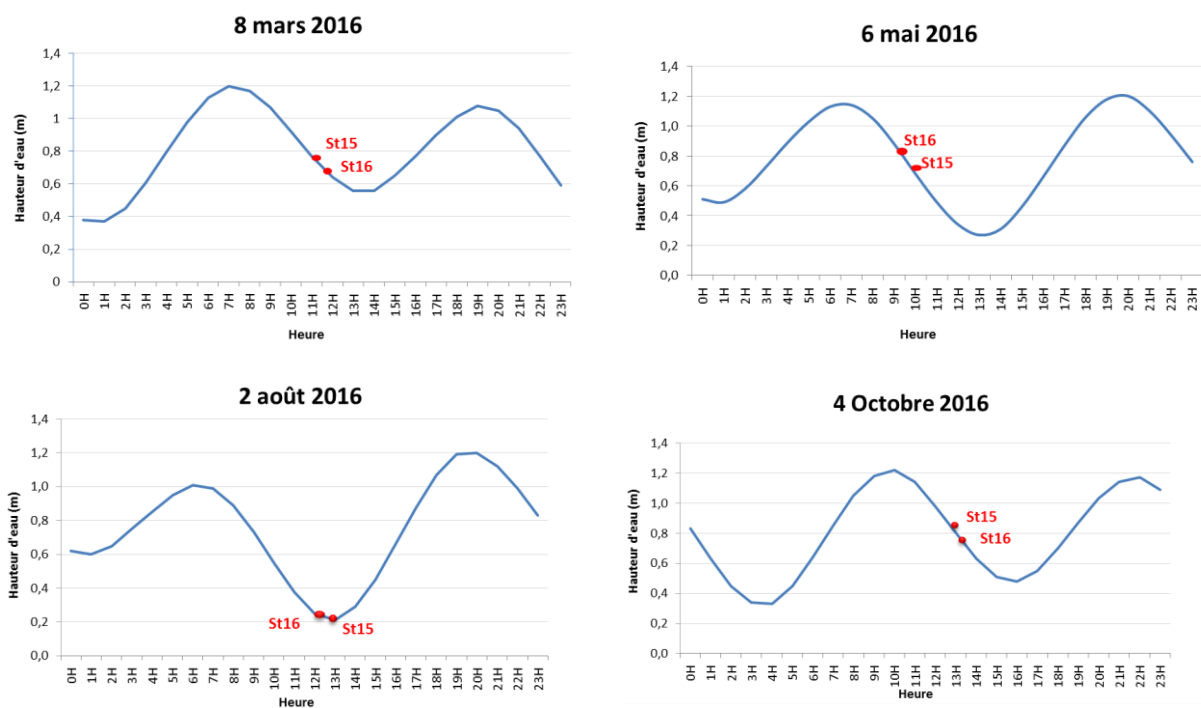


Figure 4: Heures de prélèvements dans la colonne d'eau et marégrammes des campagnes trimestrielles 2016

C. ECHANTILLONNAGE

Les opérations de terrain ont été réalisées à bord du Slavko (Casy Express) pour toutes les campagnes.

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 2016 (KAPLAN *et al.*, 2016a et 2016b).

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, de 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'Annexe1.

III. RESULTATS

A. STRUCTURE DES MASSES D'EAU

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

Remarque : Les paramètres physico-chimiques relevés avec la sonde CTD n'ont pas pu être exploités pour la campagne d'octobre car un problème technique a rendu impossible l'acquisition des données.

Note : Les paramètres d'acquisition des valeurs physico-chimiques de la sonde CTD en mars et en mai sont identiques mais sont différents en août. Cette modification explique l'allure plus lissée des courbes du mois d'août. Toutefois, l'allure des profils ne perturbe en rien les interprétations qui en sont faites

Les valeurs de température, fluorescence, salinité et turbidité mesurées lors de ces campagnes sont reportées dans les Figure 5 Figure 6 et l'Annexe 2.

1. Température

De façon générale, tout au long de l'année, les températures de la station St15 sont légèrement plus fraîches que la station St16 (Figure 5).

Les différences de températures entre les deux stations et entre le haut et bas de la colonne d'eau sont plus importantes en mars et en mai qu'en août 2016. Ainsi, les variations de températures dans la colonne d'eau sont plus importantes à la station St16 avec une différence de +2°C entre la surface et le fond en mars et +1,35°C en mai. A la station St15 ces variations sont moindre en mars avec +1,51°C et en mai avec seulement +0,89°C. *A contrario*, l'écart de température entre le haut et le bas de la colonne d'eau est plus faible à la station St16 en août; on relève à la station St15 une différence de +0,51°C contre +0,30°C à la station St16.

2. Salinité

Les profils de salinité des stations St15 et St16 mettent en évidence une stratification des masses d'eau; une couche d'eau dessalée jusqu'à 5 m de profondeur est nettement visible aux deux stations. Les profils de salinité mesurée à la station St15 sont en moyenne plus constants que ceux obtenus à la station St16.

3. Fluorescence

Les profils de fluorescence relevés aux stations St15 et St16 sont assez semblables. Ils montrent tout de même quelques différences selon la période et la profondeur.

A la station St15, la fluorescence suit la même tendance d'une campagne à l'autre avec une intensité globale plus forte en mai.

A la station St16, la fluorescence moyenne entre mai et août est semblable. En revanche, en mars des pics de fluorescence sont bien visibles dans les 20 derniers mètres de la colonne d'eau.

4. Turbidité

Les profils de turbidité de chacune des deux stations sont assez semblables entre les campagnes à l'exception des profils de la campagne de mai. En effet, les profils de turbidité du mois de mai montrent pour les deux stations une couche turbide en surface bien développée.

Par ailleurs, pour la station St15, une couche turbide se remarque entre 16 et 20m de profondeur au mois de mai. En mars, la colonne d'eau est régulièrement marquée de plusieurs pics de turbidité à 10,5m, 13,6 m, 16m, 20m, 22m, et 24,5m de profondeur qui pourraient correspondre à la présence de veines d'eau de dimension métrique.

Ce qu'il faut retenir :

Les profils des variables physico-chimiques ont pu être décrits uniquement pour les campagnes de mars, mai et août. Un problème technique s'étant produit lors de la campagne d'octobre, ceux-ci n'ont pas pu être récupérés.

Les données mesurées mettent en évidence l'influence des apports d'eaux douces provenant du Creek de la Rade Nord (la station St15 étant située à l'embouchure du creek). Les quelques précipitations relevées avant et pendant les campagnes de mars et de mai 2016 suffisent pour créer une couche d'eau dessalée en surface. Au niveau de la station St16, les dessalures sont probablement imputables aux déversements d'eaux douces provenant de l'usine et du creek de la Rade du Nord-Est

Les profils de turbidité des stations St15 et St16 montrent également que durant ces campagnes les variations sont liées aux apports d'eaux douces des creeks. En effet, seuls les profils du mois de mai, où il est tombé un peu plus d'une dizaine de millimètres d'eau pendant la campagne de mesure, montrent en surface la présence d'une couche turbide.

Les courants ont un impact sur le temps de résidence de l'eau de mer dans la Baie du Prony, notamment au niveau de la Rade du Nord (St15) où les eaux profondes sont caractérisées par la présence d'un néphéloïde benthique. Le temps de résidence de l'eau de mer plus long peut également favoriser l'augmentation de la productivité primaire, comme le montre la forte fluorescence observée à la station St16 en mars.

Station St15

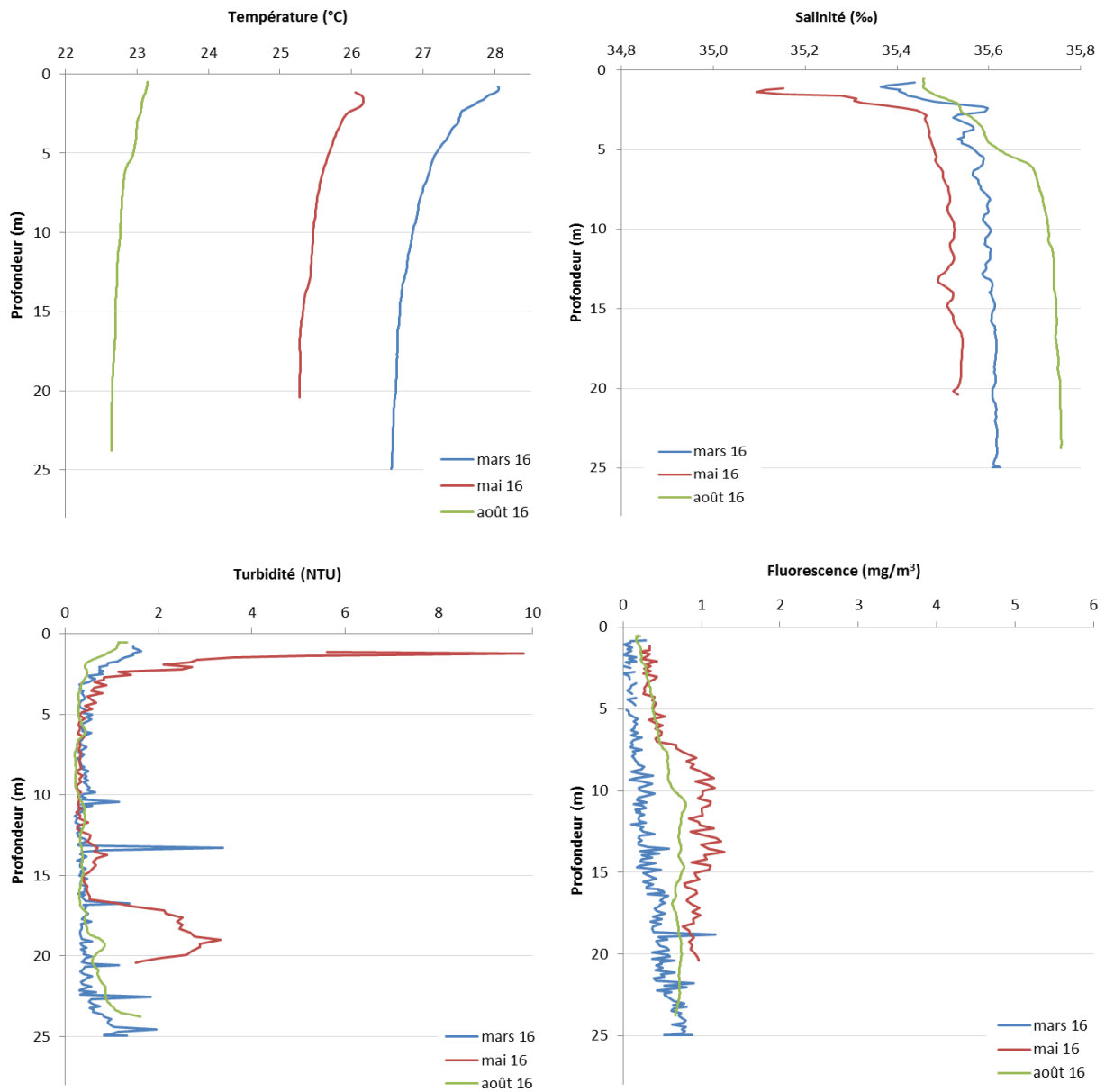


Figure 5: Profils de température, salinité, turbidité et fluorescence de la station St15 aux campagnes de 2016.

Station St16

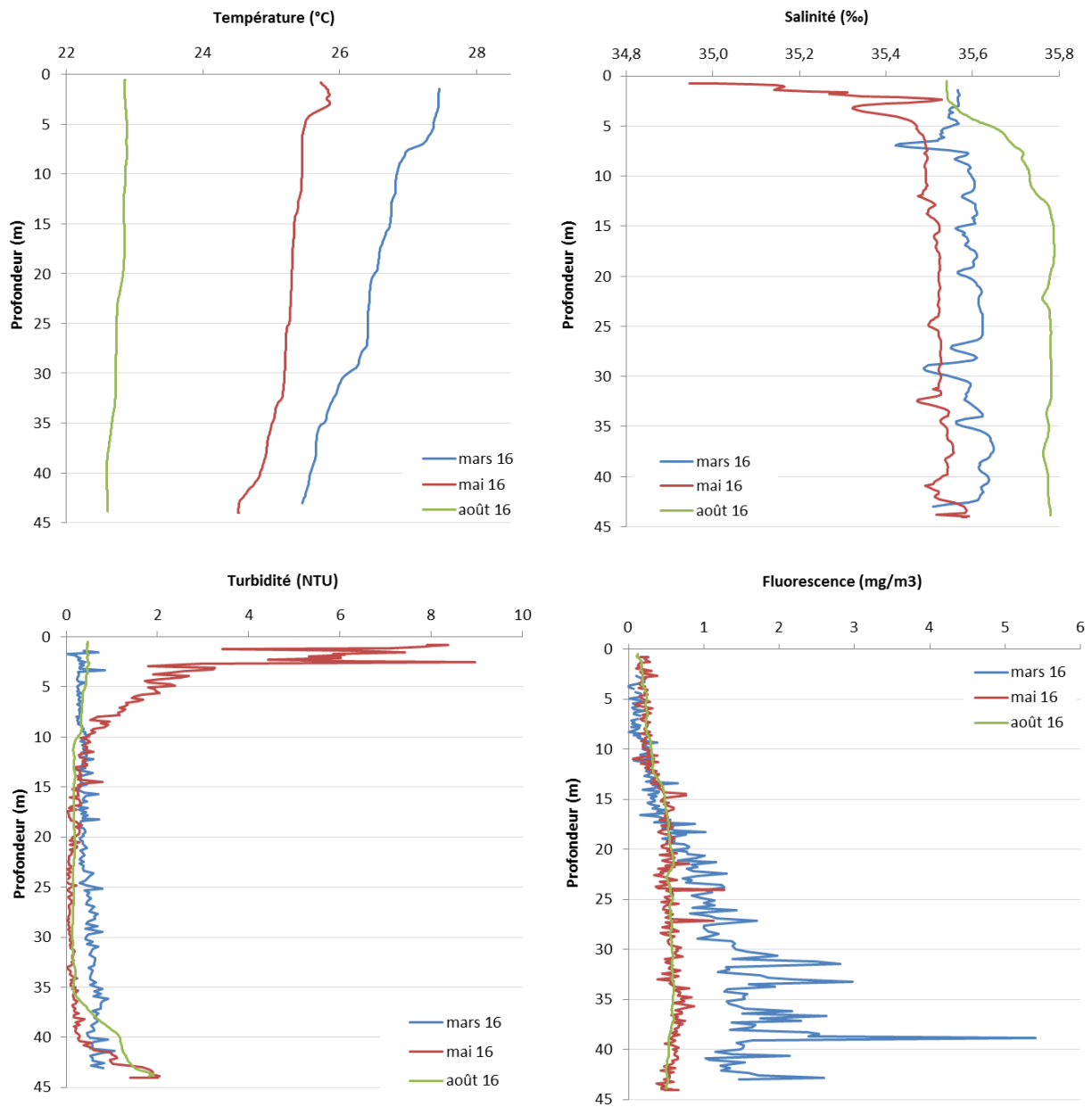


Figure 6: Profils de température, salinité, turbidité et fluorescence de la station St16 aux campagnes de 2016.

B. DETERMINATION DU 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 2016 sont regroupés dans le Tableau 1

Les concentrations de Mg^{2+} et SO_4^{2-} ainsi que les valeurs de pH ne présentent pas de différence entre les deux stations mais entre les campagnes, bien que celles-ci soient très modérées.

Tableau 1: Concentration en ions (Mg^{2+}) et sulfates (SO_4^{2-}) et valeurs du pH mesurées aux stations St15 et St16 lors des campagnes de 2016.

Campagne	Niveau	St15			St16		
		Mg^{2+}	SO_4^{2-}	pH	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	pH
		(mg/L)			(mg/L)		
Mars 2016	S	1428	2973	8,13	1416	2805	8,15
	M	1448	2985	8,15	1428	2935	8,15
	F	1443	2975	8,14	1441	2745	8,12
Mai 2016	S	1283	2520	8,42	1323	2725	8,43
	M	1325	2350	8,43	1342	2400	8,43
	F	1334	2500	8,41	1309	2105	8,34
Août 2016	S	1491	2577	8,15	1383	2543	8,15
	M	1335	2540	8,16	1464	2610	8,16
	F	1398	2815	8,16	1481	2830	8,14
Octobre 2016	S	1450	2570	8,22	1457	2635	8,20
	M	1444	2685	8,23	1462	2585	8,21
	F	1479	2525	8,21	1479	2470	8,19
Moyenne		1405	2668	8,23	1415	2616	8,22
Ecart-type		68	217	0,12	62	223	0,11

C. MATIERES EN SUSPENSION

Les résultats des concentrations des MES des stations St15 et St16 pour les campagnes de 2016 sont regroupés dans les Figure 7 ainsi qu'en Annexe 3.

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

L'étude des concentrations des MES des stations St15 et St16 met en évidence les différences entre ces deux stations.

La présence de particules fines en suspension est en moyenne plus importante à la station St16 ($0,452 \pm 0,366$ mg/L) qu'à la station St15 ($0,364 \pm 0,144$ mg/L). Les valeurs inter campagne montrent également que la station St16 est globalement plus chargée en MES en profondeur et explique l'écart important à la moyenne. A la station St15, les MES sont présentes essentiellement en surface et en profondeur, assez peu à mi-profondeur.

Les conditions météorologiques conditionnent les charges en MES en profondeur, comme en témoignent les quantités particulièrement élevées qui sont mesurées en mai et en août, campagnes pendant lesquelles des précipitations ont eu lieu avant et pendant la campagne.

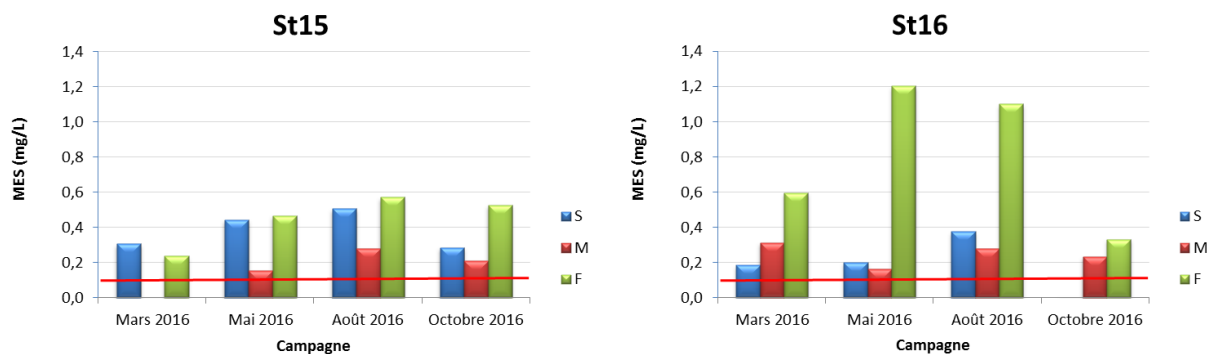


Figure 7: Concentrations des MES des stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des campagnes de 2016.

D. CONCENTRATIONS EN CARBONATES (STATION 16)

Les résultats d'analyse des CO_3^{2-} mesurés à la station St16 lors des campagnes de 2016 sont reportés dans le Tableau 2.

Les concentrations de carbonates mesurées entre les campagnes sont proches. Toutefois, les campagnes de mai et de mars sont celles qui présentent le plus de carbonates, en août et octobre les concentrations sont inférieures d'environ 0,6 à 0,7 meq/L.

Ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur que les moyennes obtenues lors des campagnes de 2013 ($2,43 \pm 0,24$ meq/L), 2014 ($2,37 \pm 0,33$ meq/L) et 2015 ($2,55 \pm 0,06$ meq/L) (Le Grand *et al.*, 2013c 2014c et 2015c).

Tableau 2: Concentrations des ions carbonates (CO_3^{2-}) mesurées à la station St16 lors des campagnes de 2016.

Campagne	Niveau	Carbonates (meq/L)
Mars	S	2,81
	M	2,89
	F	2,77
Mai	S	2,80
	M	2,95
	F	3,13
Aout	S	2,15
	M	2,31
	F	2,16
Octobre	S	2,19
	M	2,16
	F	2,28
Moyenne		2,55
Ecart-type		0,37

E. HYDROCARBURES TOTAUX

L'analyse des prélèvements des stations St15 et St16 n'a pas mis en évidence de concentrations en hydrocarbures totaux supérieures à la limite de quantification de la méthode (<0,1 mg/L) en mars 2016 (<0,05 mg/L), ni en mai, août et octobre 2016.

Ce qu'il faut retenir :

Les éléments majeurs et pH sont des paramètres chimiques très stables dans l'eau de mer. Ils ne semblent pas avoir évolué au cours des quatre campagnes 2016.

Les matières en suspensions sont, quant à elles, plus facilement sujettes à des variations en liaison avec les conditions météorologiques et hydrodynamiques. Toutefois, toutes les valeurs mesurées restent dans les ordres de grandeur mesurés.

Les valeurs de carbonates sont très stables en inter-campagne et inter annuellement.

Aucune trace d'hydrocarbures totaux n'a été détectée lors de ces campagnes 2016.

F. METAUX DISSOUS

Note : L'usage des limites de quantification (LQ) permet de garantir le niveau de sensibilité des analyses mais a pour conséquence d'éliminer des données lors des traitements numériques lorsque les métaux sont en très faibles concentrations, mais supérieures aux limites instrumentales. Avec des jeux de données peu denses, les concentrations moyennes sont alors artificiellement majorées. Afin de se rapprocher de la réalité, certaines équipes font appel aux limites de détection (LD), plus basses que les LQ. Dans cette étude, la relation qui peut être admise entre ces deux grandeurs correspond à un facteur 3. Ainsi, les valeurs comprises entre ces deux seuils ont été prises en compte tandis que les valeurs inférieures à cette LD sont considérées comme nulles.

1. Concentrations « instantanées » (pré-concentration de résines)

Les résultats d'analyse des métaux dissous des stations St15 et St16 des campagnes de 2016 sont regroupés dans les Figure 8, Figure 9, Figure 10 et Figure 11 ainsi qu'en Annexe 4.

Aucune valeur de Cu et Zn n'ont été quantifiables en mars et en mai. Cependant, pour le Cu, une valeur a été déterminée en août à la station St15 en surface (0,298µg/L) et deux valeurs ont été déterminées à la station St16 (S= 0,058µg/L et M= 0,041µg/L).

Pour le Zn, deux valeurs ont été quantifiées en août (St15-S= 2,37µg/L et St16-S=3.90µg/L) et une en octobre (St16-F= 1,24µg/L).

En ce qui concerne les concentrations moyennes de Co, Mn, Ni et Cr(VI) mesurées à la station St15, elles sont globalement supérieures à celles de la station St16. Les concentrations de Cr-total sont relativement stables entre les stations, à l'exception de la station St15 en mai.

A la station St15, ces métaux ont une distribution verticale avec des concentrations plus importantes en surface à l'exception du Mn et du Ni au mois d'août. Les concentrations de l'ensemble des métaux mesurées en mai à la station St15 sont supérieures aux valeurs quantifiées lors des autres campagnes. Cette différence est la conséquence des apports terrigènes générés par les précipitations qui ont eu lieu avant la campagne (18,1 mm) et pendant la journée de prélèvement (11,4 mm); la présence de métaux en surface de la colonne d'eau correspond aux premiers mètres de la dessalure visible à cette période.

En ce qui concerne la station St16, pour les métaux Co, Mn, Ni, Cr(VI), Cr-total, les concentrations maximales ont été enregistrées en août en surface de la colonne d'eau. A cette période, de fortes précipitations ont eu lieu dans les cinq jours précédant la campagne (88,7 mm) engendrant une dessalure encore nettement visible.

A cette station, le Co, Ni et le CrVI sont la plupart du temps présents en surface de la colonne d'eau.

Remarque : En raison d'un problème technique, l'analyse du Cr-total a été sous-traitée par un laboratoire extérieur. Les résultats reçus n'étant pas satisfaisants nous ne pouvons pas les exploiter dans ce rapport.

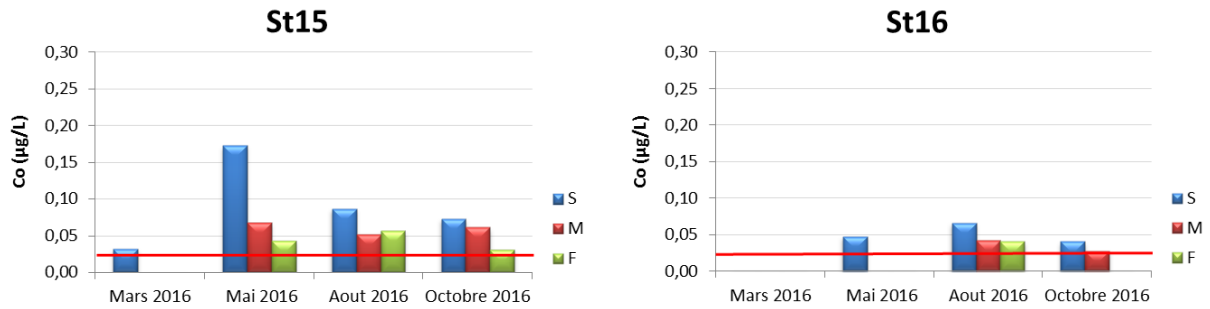


Figure 8: Concentrations de cobalt (Co) dissous aux stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeurs échantillonnées (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des campagnes de 2016. (La ligne rouge correspond à la limite de quantification : 0,027 µg/L).

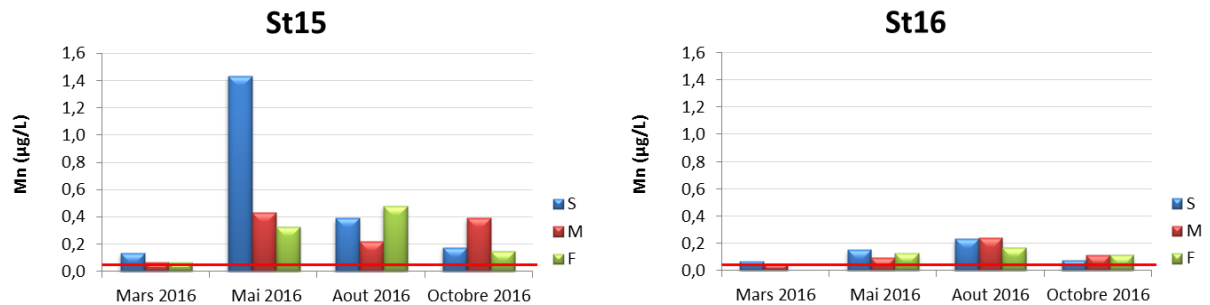


Figure 9: Concentrations de manganèse (Mn) dissous aux stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeurs échantillonnées (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des campagnes de 2016. (La ligne rouge correspond à la limite de quantification : 0,028 µg/L).

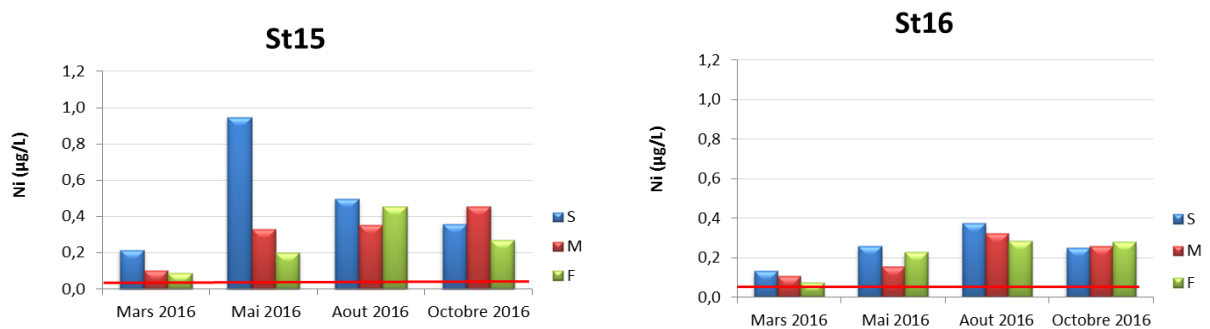


Figure 10: Concentrations de nickel (Ni) dissous aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs échantillonnées (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes de 2016. (La ligne rouge correspond à la limite de quantification : 0,022 µg/L).

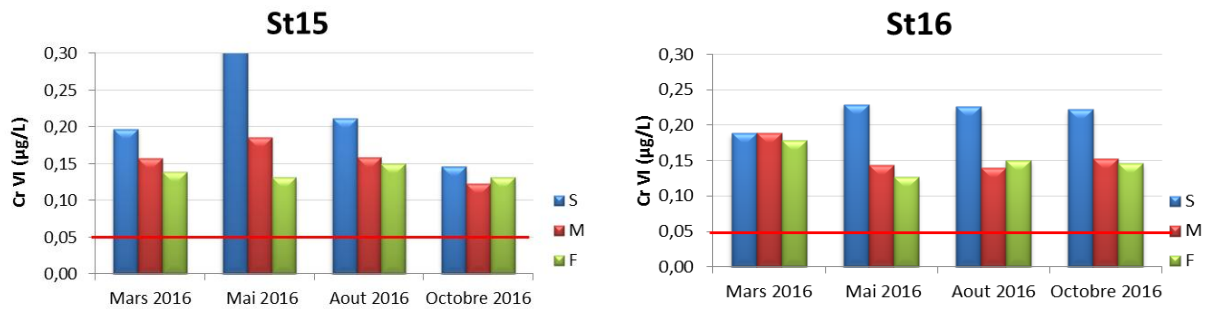


Figure 11: Concentrations de chrome hexavalent (CrVI) aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs échantillonnées (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des campagnes de 2016. (La ligne rouge correspond à la limite de quantification : 0,050 µg/L).

Ce qu'il faut retenir :

Les concentrations en métaux dissous (Co, Mn, Ni et Cr^{VI}) mesurées pour les différentes campagnes aux stations St15 et St16 présentent une distribution globalement verticale avec, systématiquement, des valeurs plus importantes en surface.

Les concentrations de la station St15 sont dans l'ensemble nettement supérieures à celles de la station St16 et particulièrement élevées au mois de mai. Elles sont très certainement en lien avec la présence d'eau douce plus riche en métaux dissous que le Creek de la Rade Nord véhicule.

Seule la concentration moyenne de Cr^{VI} présente moins de variation entre les deux stations.

IV. SYNTHÈSE

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 reportés depuis 2007 (Figure 12).

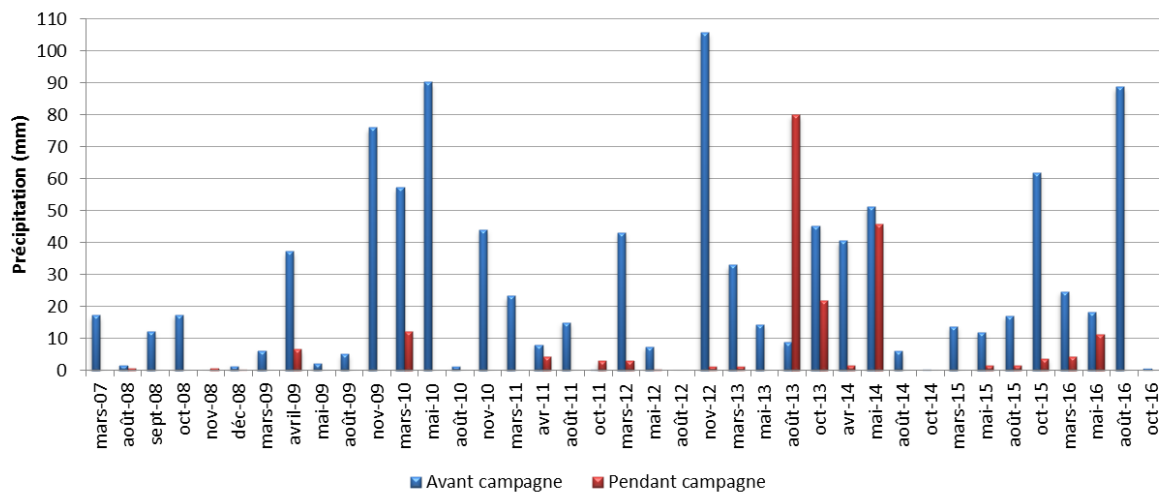


Figure 12: Cumul des précipitations avant les campagnes (5 jours) et pendant les campagnes de prélèvement effectuées entre 2007 et 2016 (Données météorologiques enregistrées à la station d'observation « Goro Usine »).

Remarque : aucune périodicité des précipitations ne peut être mise en évidence de manière bien définie depuis 2007, mais elles se caractérisent plutôt par une très ample variabilité temporelle. En effet, les taux sont, soit nuls ou se distinguent par une très forte pluviométrie tant, pour les semaines précédant les campagnes que durant celles-ci.

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 fil des années.

A. PRONY (BAIE NORD) : STATION 15

Les concentrations des métaux dissous Co, Cr^(VI), Mn, Ni et Cu analysés depuis 2007 à la station St15 sont regroupées dans la Figure 13 et le Tableau 3, 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 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, ce qui prouve 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 µg/L), Cr^(VI) (0,71 µg/L), Mn (1,82 µg/L) et Ni (2,67 µg/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 µg/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 µg/L), mars 2011 (1,22 µg/L), mai 2012 (0,78 µg/L) et août 2013 (0,62 µg/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 resububilisation 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.

Lors des campagnes de 2015 et 2016, les concentrations des métaux obtenues restent dans le même ordre de grandeur que celles mesurées depuis le début du suivi.

En 2016 les concentrations de surface obtenues en mai (Co, Cr^(VI), Mn et Ni) et en août (Cu) correspondent aux maximales relevées cette année-là. Elles restent néanmoins nettement plus faibles que les maximales mesurées depuis le début des campagnes. Par exemple, les concentrations de surface de Mn obtenues en mai 2016 (0,95 µg/L) sont 2,5 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 µg/L), d'août 2012 en fond (0,53 µg/L), d'octobre 2014 en fond (0,28 µg/L) et de mai 2015 en surface (0,25 µg/L). Les concentrations de Cu ne montrent, cependant, pas de tendance particulière au fil des campagnes.

Synthèse colonne d'eau St15 et St16

Figure 13: Concentrations de Co, Cr^{VI}, Cu, Mn, Ni dissous mesurées à la station St15 (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2016, accompagnées de leurs courbes de tendances respectives.

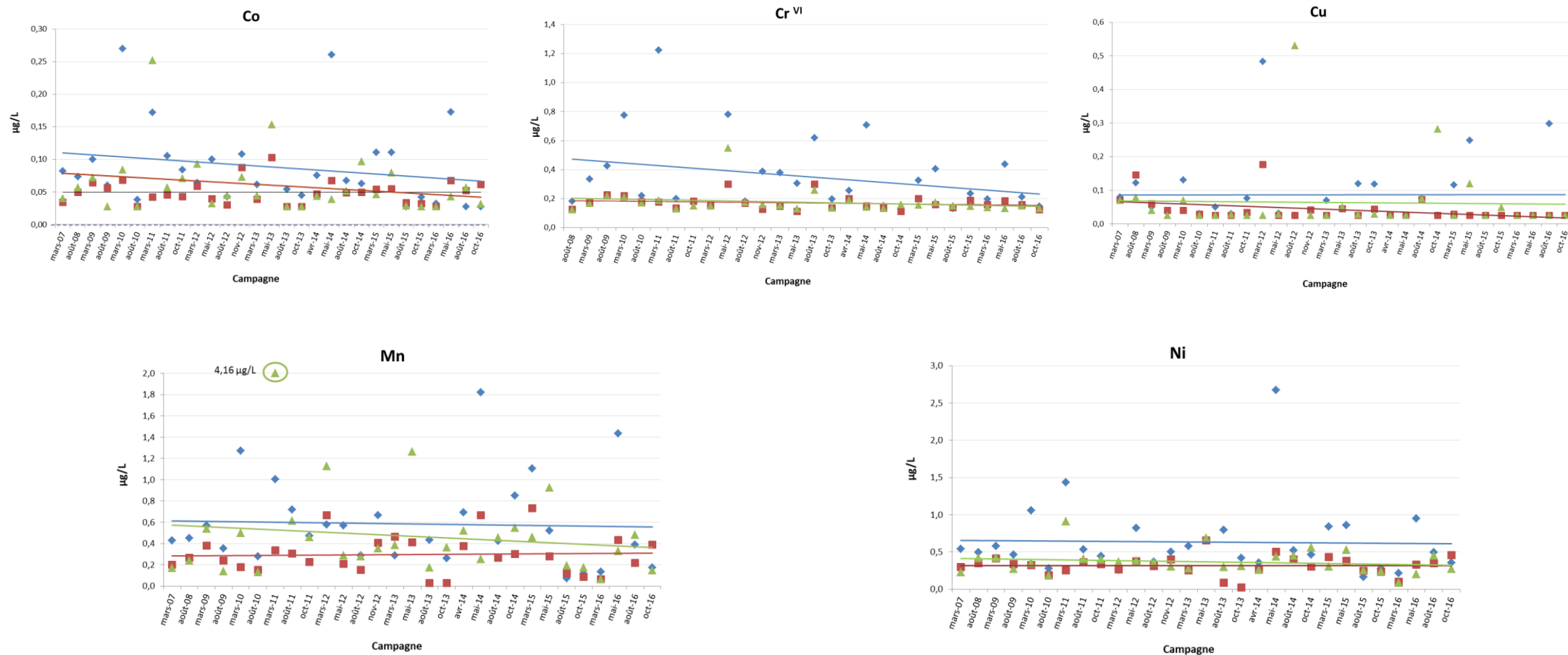


Tableau 3: Pente / moyenne et écart-type mesurés à la station St15 pour chaque niveau (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2016.

Niveau	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Cr ^(VI) (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)
◆ S	P = -1,6 ^E -03 0,088 ± 0,063	P = -3,8 ^E -03 0,087 ± 0,103	P = -8,8 ^E -03 0,352 ± 0,257	P = -2,0 ^E -03 0,585 ± 0,417	P = 1,7 ^E -03 0,634 ± 0,490
■ M	P = 5 ^E -06 0,049 ± 0,018	P = -1,0 ^E -03 0,042 ± 0,036	P = -1,1 ^E -03 0,170 ± 0,047	P = 9 ^E -04 0,295 ± 0,181	P = -1,0 ^E -04 0,318 ± 0,125
▲ F	P = -1,3 ^E -03 0,060 ± 0,012	P = -2,1 ^E -03 0,064 ± 0,103	P = -2,1 ^E -03 0,174 ± 0,080	P = -7,6 ^E -03 0,542 ± 0,752	P = -3,3 ^E -03 0,365 ± 0,161

B. PORT DE COMMERCE : STATION 16

Les concentrations des métaux dissous Co, Cr^(VI), Cu, Mn et Ni mesurées lors des campagnes de suivi de la station St16 réalisées depuis 2007 sont regroupées dans la Figure 14 et le Tableau 4, respectivement.

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 µg/L ; Mn = 1,94 µg/L), pour Cr^(VI) en mai 2010 (1,43 µg/L) et pour Ni en mars 2011 (1,29 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 µg/L) et en mai 2013 (0,35 µg/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.

Les concentrations de Co, Cr^(VI), Cu, Mn et Ni mesurées lors des campagnes de 2016, restent comprises dans le bruit de fond géochimique de ces métaux.

Les concentrations obtenues lors de cette campagne sont en moyenne plus faibles que les valeurs mesurées lors des campagnes précédentes. A la station St16, quelques valeurs en surface font partie des concentrations les plus élevées de ces campagnes en mars (Co=0,066µg/L) et en août (Mn=0,239 µg/L et Ni=0,37µg/L). A la station St16, des valeurs supérieures à la moyenne des campagnes précédentes sont également observables en surface pour Co (0,172 µg/L) ; Cu (0,298 µg/L) et Ni (0,946 µg/L).

Figure 14: Concentrations de Co, CrVI, Cu, Mn, Ni dissous mesurées à la station St16 (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2016, accompagnées de leurs courbes de tendances respectives.

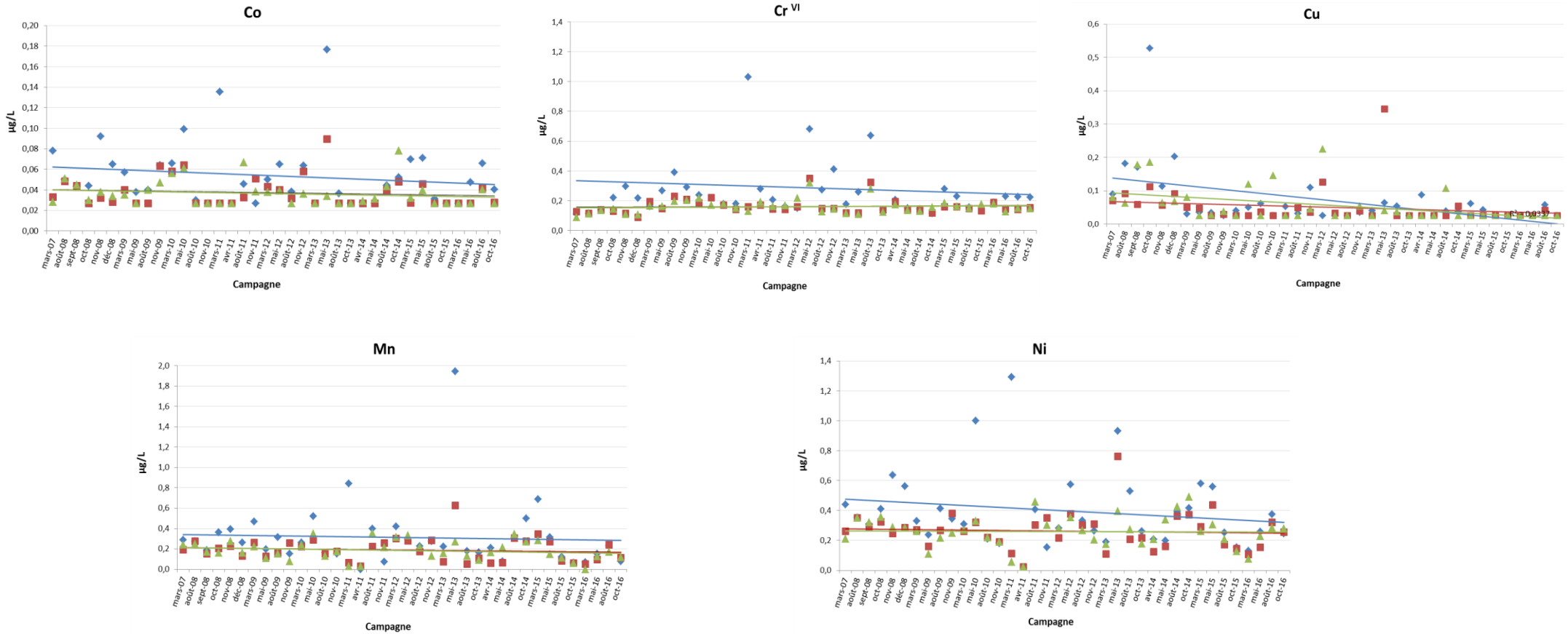


Tableau 4: Pente / moyenne et écart-type mesurés à la station St16 pour chaque niveau (S: surface ; M: mi-profondeur ; F: fond) lors des campagnes de prélèvement réalisées entre 2007 et 2016.

Niveau		Co (µg/L)		Cu (µg/L)		Cr ^(VI) (µg/L)		Mn (µg/L)		Ni (µg/L)	
◆	S	P = -5,0 ^E -04	0,054 ± 0,031	P = -3,8 ^E -03	0,069 ± 0,090	P = -2,6 ^E -03	0,288 ± 0,260	P = -1,6 ^E -03	0,320 ± 0,323	P = -4,2 ^E -03	0,398 ± 0,248
■	M	P = -2,0 ^E -04	0,037 ± 0,014	P = -1,0 ^E -03	0,050 ± 0,056	P = 2,0 ^E -04	0,161 ± 0,052	P = -1,2 ^E -03	0,191 ± 0,116	P = -8,0 ^E -04	0,263 ± 0,125
▲	F	P = -2,0 ^E -04	0,037 ± 0,012	P = -2,1 ^E -03	0,055 ± 0,052	P = 4,0 ^E -04	0,160 ± 0,046	P = -1,5 ^E -03	0,184 ± 0,093	P = -2,0 ^E -04	0,259 ± 0,103

Ce qu'il faut retenir :

Sur l'ensemble de la période 2007-2016, seul le Co est légèrement plus élevé aux 3 niveaux de profondeur en St15 qu'en St16.

Les concentrations moyennes en Cr^(VI), Cu, Mn et Ni sont globalement légèrement plus élevées en surface de la station St15.

A la station St15, les concentrations moyennes de Co, Mn et Ni sont très variables en surface et au fond. En revanche, à la station St16, les écarts-type moyens en Co, Cr^(VI), Mn et Ni sont plus grands en surface et relativement stables au milieu et au fond.

Les concentrations moyennes de Cu sont très variables aux 3 niveaux de profondeur et aux deux stations.

Les concentrations mesurées aux deux stations restent globalement dans le même ordre de grandeur que la majorité des concentrations obtenues précédemment. Seules certaines valeurs mesurées en surface se démarquent avec des concentrations de Mn, Cr(VI), Ni mesurées en mai 2016 et en Cu en août 2016 à la station St15 mais ces dernières restent néanmoins nettement plus faibles que les maximales mesurées les années précédentes.

Malgré la présence de quelques valeurs exceptionnelles de métaux dissous entre 2008 et 2016, 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 comme en témoignent les coefficients directeurs très faibles des courbes de tendance.

V. CONCLUSION

Cette étude met en évidence l'influence des apports terrigènes 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, mais elle est essentiellement liée à l'intensité des facteurs météorologiques.

En effet, lors de la campagne de mai 2014, les variables physico-chimiques, les concentrations de MES et les concentrations de Co, Mn, Ni et Cr(VI) de la station St15 ont montré une corrélation forte avec les apports d'eaux douces dont l'importance a été plus marquée que lors des autres campagnes.

L'influence des apports terrigènes est moins clairement mise en évidence au niveau de la station St16. En effet, la variation des paramètres physico-chimiques, des concentrations de MES ainsi que des concentrations des métaux dissous Co, Mn et Ni ne semble qu'indirectement reliée aux facteurs météorologiques. Les concentrations peuvent également être reliées aux flux contrôlés provenant des bassins de décantation de l'usine.

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 2016.

L'évolution temporelle des concentrations en métaux dissous ne dessine pas de tendances particulières entre les différentes campagnes. La majorité des concentrations de Cr(VI), Mn et Ni mesurées depuis 2007 aux stations St15 et St16, classent le milieu comme « non perturbé » (Bélieff et al., 2011). Toutefois, des concentrations de Mn, Ni, Cr(VI) et Cu peuvent ponctuellement et momentanément atteindre des valeurs bien plus fortes. En effet, ce type d'évolution n'affecte pas la totalité de la masse d'eau, mais n'est observable que pour la couche de surface, principalement, souvent comme conséquence d'événements météorologiques. En effet, les perturbations qui engendrent ces niveaux de concentration sont liées aux conditions hydro-climatiques, telles que le taux des précipitations atmosphériques qui altèrent les sols latéritiques, l'intensité des courants de marée ou la direction et force du vent qui remettent en suspension des particules issues de la première sédimentation.

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 terrigenous 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 physico-chimique 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 p.
- 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.
- Kaplan H, Kumar-Roiné S, Laurent A, Laurent A, Humbert M, Moreton B, Fernandez JM. (2016a). Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. Campagne semestrielle : **1^{er} semestre 2016**. Contrat AEL/Vale-NC n°3052-Avenant n°1, 90p.
- Kaplan H, Kumar-Roiné S, Laurent A, Laurent A, Humbert M, Moreton B, Fernandez JM. (2016b). Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. Campagne semestrielle : **2^{er} semestre 2016**. Contrat AEL/Vale-NC n°3052-Avenant n°1, 90p.
- 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 cyclonic 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.	8
FIGURE 2: CONDITIONS METEOROLOGIQUES GENERALES AUX STATIONS ST15 ET ST16 5 JOURS AVANT ET DURANT LES 4 CAMPAGNES DE PRELEVEMENT DE 2016.	9
FIGURE 3: CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT (5JOURS) ET PENDANT LES QUATRE CAMPAGNES DE 2016 (DONNEES METEOROLOGIQUES ENREGISTREES A LA STATION "GORO USINE".	9
FIGURE 4: HEURE DE PRELEVEMENTS DANS LA COLONNE D'EAU ET MAREGRAMMES DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES 2016.....	10
FIGURE 5: PROFILS DE TEMPERATURE, SALINITE, TURBIDITE ET FLUORESCENCE DE LA STATION ST15 AUX CAMPAGNES DE 2016.	14
FIGURE 6: PROFILS DE TEMPERATURE, SALINITE, TURBIDITE ET FLUORESCENCE DE LA STATION ST16 AUX CAMPAGNES DE 2016.	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 2016.....	17
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 2016. (LA LIGNE ROUGE CORRESPOND A LA LIMITE DE QUANTIFICATION : 0,027 µG/L).....	20
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 2016. (LA LIGNE ROUGE CORRESPOND A LA LIMITE DE QUANTIFICATION : 0,028 µG/L).....	20
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 2016. (LA LIGNE ROUGE CORRESPOND A LA LIMITE DE QUANTIFICATION : 0,022 µG/L).	20
FIGURE 11: CONCENTRATIONS DE CHROME HEXAVALENT (CrVI) AUX STATIONS ST15 ET ST16 AUX TROIS PROFONDEURS ECHANTILLONNEES (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES CAMPAGNES DE 2016. (LA LIGNE ROUGE CORRESPOND A LA LIMITE DE QUANTIFICATION : 0,050 µG/L).....	21
FIGURE 12: CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT LES CAMPAGNES (5 JOURS) ET PENDANT LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT EFFECTUEES ENTRE 2007 ET 2016 (DONNEES METEOROLOGIQUES ENREGISTREES A LA STATION D'OBSERVATION « GORO USINE »).	22
FIGURE 13: CONCENTRATIONS DE MANGANESE (Co, Cr ^{VI} , Cu, Mn, Ni) DISSOUS MESURES A LA STATION ST15 (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2016 ACCOMPAGNEE DE LEUR COURBE DE TENDANCE RESPECTIVE.	24
FIGURE 14: CONCENTRATIONS DE MANGANESE (Co, CrVI, Cu, Mn, Ni) DISSOUS MESURES A LA STATION ST16 (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2016 ACCOMPAGNEE DE LEUR COURBE DE TENDANCE RESPECTIVE.	26

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1: CONCENTRATION EN IONS (Mg^{2+}) ET SULFATES (SO_4^{2-}) ET VALEURS DU PH MESUREES AUX STATIONS ST15 ET ST16 LORS DES CAMPAGNES DE 2016.	16
TABLEAU 2: CONCENTRATIONS DES IONS CARBONATES (CO_3^{2-}) MESURES A LA STATION ST16 LORS DES CAMPAGNES DE 2016.	18
TABLEAU 3: PENTE / MOYENNE ET ECART-TYPE MESURE A LA STATION ST15 POUR CHAQUE NIVEAU (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2016.	24
TABLEAU 4: PENTE / MOYENNE ET ECART-TYPE MESURE A LA STATION ST16 POUR CHAQUE NIVEAU (S: SURFACE ; M: MI-PROFONDEUR ; F: FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2016.	26

ANNEXES

ANNEXE 1.....	33
ANNEXE 2.....	35
ANNEXE 3.....	37
ANNEXE 4.....	38

ANNEXE 1

METHODOLOGIE

STRUCTURES DES MASSES D'EAU

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

Les paramètres de la sonde CTD et leurs spécifications sont les suivants (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, qui permet d'estimer la concentration en pigments chlorophylliens (capteurs Wet labs).

Tableau 1: Spécifications des paramètres de la sonde.

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

CONDITIONNEMENT

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

ANALYSE PH, MATIERE EN SUSPENSION (MES) ET HYDROCARBURES

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

- La mesure du pH (pHmètre WTW) ;
- La détermination de la concentration en MES (Matière En Suspension) obtenue après filtration d'un volume connu d'échantillon puis pesée du filtre (Nucleopore de 0,45 µm de porosité) ;
- L'analyse des hydrocarbures (C10-C40) envoyés au laboratoire d'analyse de la Drôme en France.

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

- Une partie des échantillons prélevés est filtrée en ligne à 0,45 µm (filtres Millipore, qualité HA) le jour même des prélèvements et séparée en sous-échantillons destinés :
 - A l'analyse des éléments dissous **Cr^{VI}** effectuée par électrochimie (Voltampérométrie) au laboratoire AEL.
 - A l'analyse du **Cr-total** réalisée par chromatographie ionique à l'institut de chimie de Clermont Ferrand.
 - Au dosage des ions sulfates (**SO₄²⁻**) aréalisé par spectrophotométrie en présence de réactifs de chlorure de baryum et d'acide citrique (Modèle HACH DR1900).
 - A l'analyse des ions **Mg²⁺** et **SO₄²⁻**.
- Une deuxième partie des échantillons est directement filtrée à 0,45 µm en ligne (filtres Millipore[®], qualité HA, pré-lavés) puis passée 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 résine 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, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn** est ensuite effectuée par spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES ; Marque Varian, modèle Vista). Cette méthode a été développée par [Moreton et al., \(2009\)](#).

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

Tableau 2 : Limite de quantification des métaux dissous.

Element	LQ (µg/L)
Co	0,027
Cr ^{VI}	0,050
Cu	0,025
Fe	0,068
Mn	0,028
Ni	0,022
Pb	0,150
Zn	1,000

CONTROLE QUALITE DES METHODES D'ANALYSE DES METAUX DISSOUS

La qualité des mesures effectuées en métaux dissous (Co, CrVI, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) a été évaluée lors des campagnes semestrielles de mars et d'août en suivant trois approches complémentaires :

- en étudiant la fidélité de la méthode de prélèvement et d'analyse à l'aide de 10 % de triplicatas ;
- en étudiant la reproductibilité de la méthode de prélèvement et d'analyse par les analyses inter-laboratoires sur au moins 10 % de duplicatas;
- en vérifiant la justesse de la méthode d'analyse d'AEL par la participation à un exercice inter-laboratoire international, organisé par Quasimeme en 2015.

Ces résultats d'analyses sont consultables dans les rapports «Suivi de la qualité physico-chimique de l'eau de mer de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie. Campagne semestrielle : **1^{er} semestre 2016 et 2^{ème} semestre**. Contrat AEL/Vale-NC n°3052-Avenant n°1 » (2016a et 2016b).

ANNEXE 2

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 2016.

Campagne	St15				
	Statistique	Température (°C)	Salinité (‰)	Turbidité (NTU)	Fluorescence (mg/m3)
Mars 2016	Minimum	26,55	35,37	0,21	0,00
	Maximum	28,06	35,62	3,39	1,18
	Moyenne	26,89	35,59	0,56	0,35
	Ecart-type	0,38	0,05	0,39	0,23
Mai 2016	Minimum	25,27	35,09	0,23	0,22
	Maximum	26,16	35,54	9,83	1,29
	Moyenne	25,54	35,48	1,14	0,74
	Ecart-type	0,26	0,09	1,41	0,30
Août 2016	Minimum	22,65	35,46	0,21	0,16
	Maximum	23,15	35,76	1,62	0,80
	Moyenne	22,83	35,67	0,53	0,54
	Ecart-type	0,17	0,10	0,32	0,20
Octobre 2016	Minimum	ND	ND	ND	ND
	Maximum	ND	ND	ND	ND
	Moyenne	ND	ND	ND	ND
	Ecart-type	ND	ND	ND	ND

Campagne	St16				
	Statistique	Température (°C)	Salinité (‰)	Turbidité (NTU)	Fluorescence (mg/m3)
Mars 2016	Minimum	25,45	35,42	0,02	0,00
	Maximum	27,45	35,65	1,05	5,40
	Moyenne	26,52	35,59	0,45	0,84
	Ecart-type	0,58	0,04	0,17	0,75
Mai 2016	Minimum	24,51	34,95	0,01	0,06
	Maximum	25,86	35,59	8,97	1,27
	Moyenne	25,23	35,50	0,96	0,46
	Ecart-type	0,32	0,09	1,70	0,19
Août 2016	Minimum	22,59	35,54	0,14	0,11
	Maximum	22,89	35,79	1,91	0,61
	Moyenne	22,78	35,72	0,42	0,41
	Ecart-type	0,10	0,09	0,39	0,17
Octobre 2016	Minimum	ND	ND	ND	ND
	Maximum	ND	ND	ND	ND
	Moyenne	ND	ND	ND	ND
	Ecart-type	ND	ND	ND	ND

ANNEXE 3

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 2016 en surface(S), mi-profondeur (M) et fond (F).

Campagne	Niveau	MES (mg/L)	
		St15	St16
Mars 2016	S	0,307	0,184
	M	<0,1	0,312
	F	0,237	0,595
Mai 2016	S	0,444	0,200
	M	0,156	0,162
	F	0,467	1,203
Août 2016	S	0,507	0,376
	M	0,281	0,279
	F	0,571	1,100
Octobre 2016	S	0,287	<0,1
	M	0,212	0,233
	F	0,529	0,332
Moyenne		0,364	0,452
Ecart type		0,144	0,366

ANNEXE 4

Concentrations en métaux dissous

Concentrations en métaux dissous (Co, Cr, Cr-total, Cu, Mn, Ni, Zn) à la station St15 lors des campagnes de mars, mai, août et octobre 2016 en surface (S), mi-profondeur (M) et fond (F).

St15								
Campagne	Niveau	Métaux dissous (µg/L)						
		Co	Cr ^{VI}	Cr-total	Cu	Mn	Ni	Zn
Mars 2016	S	0,032	0,197	0,230	0,014	0,136	0,213	<0,333
	M	0,014	0,158	0,177	<0,008	0,066	0,101	<0,333
	F	0,012	0,139	0,193	<0,008	0,063	0,086	<0,333
Mai 2016	S	0,172	0,436	NE	<0,008	1,433	0,946	<0,333
	M	0,067	0,186	NE	<0,008	0,431	0,329	<0,333
	F	0,043	0,132	NE	<0,008	0,326	0,198	<0,333
Août 2016	S	0,086	0,212	NE	0,298	0,389	0,498	2,37
	M	0,052	0,159	NE	0,015	0,218	0,351	0,81
	F	0,056	0,150	NE	0,016	0,480	0,452	0,68
Octobre 2016	S	0,073	0,146	NE	0,014	0,175	0,357	0,63
	M	0,061	0,123	NE	<0,008	0,389	0,455	1,05
	F	0,031	0,131	NE	<0,008	0,148	0,270	0,81
Moyenne		0,058	0,181	0,200	0,071	0,355	0,355	1,057
Ecart-type		0,043	0,085	0,027	0,127	0,369	0,229	0,659

Surlignée en jaune : donnée entre <LQ (0,027 ; 0,025 µg/L et 1,000), respectivement pour Co, Cu et Zn et >LD (0,009 ; 0,008 µg/L et 0,333µg/L respectivement, pour Co, Cu et Zn). * : les analyses effectuées par un laboratoire prestataire dont les valeurs en dessous de la LQ n'étant pas fournies sont minorées à LQ/3. NE : Non Exploitable

Concentrations en métaux dissous (Co, Cr, Cr-total, Cu, Mn, Ni, Zn) à la station St16 lors des campagnes de mars, mai, août et octobre 2016 en surface (S), mi-profondeur (M) et fond (F).

St16								
Campagne	Niveau	Métaux dissous (µg/L)						
		Co	Cr ^{VI}	Cr-total	Cu	Mn	Ni	Zn
Mars 2016	S	0,019	0,188	0,222	<0,008	0,068	0,131	<0,333
	M	0,010	0,189	0,192	<0,008	0,051	0,105	<0,333
	F	0,015	0,178	0,246	<0,008	0,016	0,075	<0,333
Mai 2016	S	0,048	0,229		<0,008	0,153	0,257	<0,333
	M	0,020	0,143		<0,008	0,096	0,154	<0,333
	F	0,020	0,126		<0,008	0,128	0,227	<0,333
Août 2016	S	0,066	0,226		0,058	0,232	0,373	3,90
	M	0,042	0,140		0,041	0,239	0,321	0,39
	F	0,041	0,150		<0,008	0,170	0,285	<0,333
Octobre 2016	S	0,041	0,222		<0,008	0,079	0,247	0,39
	M	0,028	0,153		<0,008	0,113	0,256	0,43
	F	0,022	0,146		0,009	0,115	0,278	1,24
Moyenne		0,031	0,174	0,220	0,036	0,122	0,226	1,059
Ecart-type		0,016	0,037	0,027	0,025	0,068	0,091	1,515

Surlignée en jaune : donnée entre <LQ (0,027 , 0,025 µg/L et 1,000), respectivement pour Co ,Cu et Zn et >LD (0 ,009 et 0,008 µg/L, 0,333µg/L respectivement, pour Co, Cu et Zn). * : les analyses effectuées par un laboratoire prestataire dont les valeurs en dessous de la LQ n'étant pas fournies sont minorées à LQ/3.