



SUIVI ENVIRONNEMENTAL COLONNE D'EAU 2010-2012
QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX ET
CONCENTRATIONS EN METAUX DISSOUS

St16

mars, mai, août et novembre 2010



CONTRAT DE CONSULTANCE AEL-LEA/VALE-NC

Convention n° C2445

SUIVI ENVIRONNEMENTAL COLONNE D'EAU 2010-2012 :
QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX ET
CONCENTRATIONS EN METAUX DISSOUS

St16

Mars, mai, août et novembre 2010

Le Grand H.
Dolbecq M.
Moreton B.
Goyaud A.
Fernandez JM.

AEL-LEA, Nouvelle-Calédonie, décembre 2010

Nombre de pages : 30

	N/Ref	V/Ref
Identification	C2445	
Titre	Suivi environnemental « colonne d'eau » (2010-2012) : Qualité physico-chimique des eaux et concentration en métaux dissous. St16 : Mars, mai, août et novembre 2010.	
Auteurs	Le Grand H., Dolbecq M., Moreton B., Goyaud A., Malet A., Fernandez 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. Ce programme de surveillance du milieu marin est réalisé trimestriellement au niveau de la station St16 du port de commerce, dans la Baie du Prony. Le suivi a consisté en quatre campagnes de prélèvements d'eau (mars, mai, août et novembre 2010) afin de déterminer les principaux paramètres physico-chimiques, les concentrations en métaux dissous ainsi que les concentrations en hydrocarbures. Les données recueillies permettent de mettre en évidence l'importance du régime pluvial sur la qualité physico-chimique des masses d'eau et de leurs concentrations en métaux dissous, comme notamment lors de la campagne de mai 2010 qui a mis en évidence une très nette augmentation des concentrations de certains métaux (Co, Cr(VI), Cr(tot), Mn, Ni) dans la couche de surface. Cette couche, également moins salée et plus froide que le reste de la colonne d'eau, est le reflet des importantes précipitations (environ 90 mm en 36 heures) ayant eu lieu 3 jours avant la campagne de prélèvements. Les concentrations en cuivre sont à suivre.

APPROBATION			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Hélène Le Grand		31/12/2010
Vérificateur	Anne-Sophie Kerbrat		31/12/2010
Approbateur(s)	Jean-Michel Fernandez		31/12/2010

EVOLUTION		
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE
V1.0		31/12/2010

COPIE - DIFFUSION	
NOM	ORGANISME
C. Casalis	VALE NC, Département Environnement

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	6
OBJECTIFS.....	6
METHODOLOGIE	6
Site d'étude.....	6
Conditions météorologiques	7
Campagne du 16 mars 2010	7
Campagne du 26 mai 2010.....	7
Campagne du 4 août 2010.....	7
Campagne du 9 novembre 2010	8
Conditions hydrodynamiques.....	9
Echantillonnage	9
Paramètres physico-chimiques et analyse	10
RESULTATS	11
Paramètres physico-chimiques	11
Structures des masses d'eau	11
Eléments majeurs et pH.....	13
Matières en suspension (MES)	13
Carbonates (Station St16)	13
Hydrocarbures totaux	14
Distribution des métaux dissous dans la colonne d'eau	14
CONCLUSION	16
REFERENCES	17
LISTE DES FIGURES	18
LISTE DES TABLEAUX	18
LISTE DES ANNEXES	19

INTRODUCTION

Le programme de travail ici présenté a été défini en réponse au cahier des charges proposé par la Province-Sud de Nouvelle-Calédonie au titre des arrêtés ICPE relatifs à l'autorisation d'exploitation des installations industrielles et portuaires.

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 (Conventions IRD-Goro-Ni n°1124 de 2005 et n°1312 de 2007).

Dans le but de se conformer aux arrêtés ICPE, Vale-NC poursuit un programme de suivi des paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau depuis août 2008.

Ce document présente les résultats des campagnes de prélèvements de la station St16 (zone portuaire de la Baie du Prony) réalisée en mars, mai, août et novembre 2010.

OBJECTIFS

Ce programme de surveillance du milieu marin est réalisé trimestriellement au niveau de la station St16 du port de commerce, dans la Baie du Prony.

Le suivi a consisté en quatre campagnes de prélèvements d'eau afin de déterminer les principaux paramètres physico-chimiques, les concentrations en métaux dissous ainsi que les concentrations en hydrocarbures.

Les techniques de prélèvement, de conditionnement, de traitement et d'analyses sont spécifiques et reconnues scientifiquement pour l'analyse en milieu marin et saumâtre.

METHODOLOGIE

Site d'étude

Les opérations de terrain ont été réalisées à la station St16, correspondant à la zone portuaire de la Baie du Prony, à travers quatre campagnes successives. Les échantillonnages de la station St16 (166°53.365 E ; 22°21.210 S, profondeur 25 m) se sont déroulés lors des deux campagnes semestrielles, « saison humide » (16 mars 2010) et « saison sèche » (4 août 2010) ainsi que lors de deux campagnes de prélèvements trimestrielles qui ont eu lieu le 26 mai et le 9 novembre 2010.

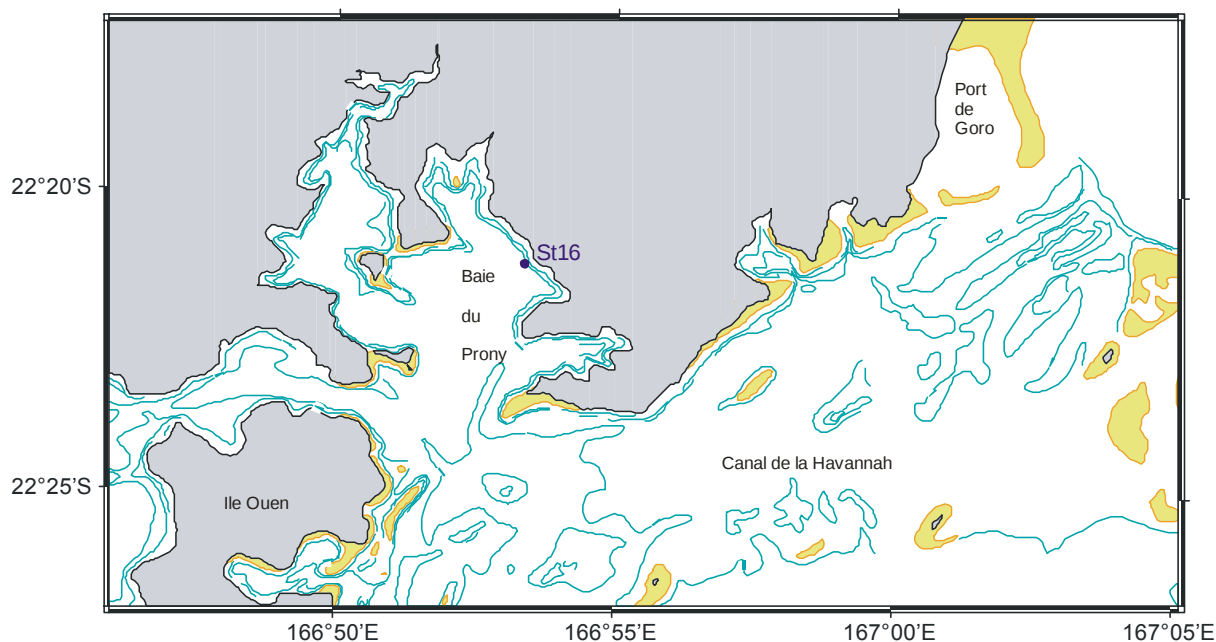


Figure 1 : Localisation géographique de la station de prélèvements St16.

Conditions météorologiques

La hauteur des précipitations quotidiennes des journées de campagnes de prélèvements trimestrielles et des cinq jours précédents sont regroupées dans le Tableau 1.

Campagne du 16 mars 2010

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements:

- Vent : SE 25-30 nœuds, rafales à 35 nœuds ;
- Pluie : 57,2 mm cumulés en cinq jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Vent : 15-20 nœuds, pluie, mer agitée ;
- Pluie : 12,2 mm.

Campagne du 26 mai 2010

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

- Vent : 5-10 nœuds ;
- Pluie : 90,2 mm accumulés en cinq jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Vent : SE < 5 nœuds ;
- Pluie : 0 mm.

Campagne du 4 août 2010

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements:

- Vent : 5-10 nœuds ;
- Pluie : 1,2 mm cumulés en cinq jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Vent : O-NO 10 nœuds ;
- Pluie : 0 mm.

Campagne du 9 novembre 2010

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

- Vent : 5-10 nœuds ;
- Pluie : 44 mm cumulés en cinq jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Vent : N-NE < 5noeuds ;
- Pluie : 0 mm.

Tableau 1 : Hauteur des précipitations quotidiennes (mm) ayant eu lieu cinq jours avant et pendant les campagnes de prélèvements de mars, mai, août et novembre 2010.

Campagne	Date	Hauteur des précipitations quotidiennes (mm)
Mars 2010	11/03	11,2
	12/03	18,2
	13/03	6,6
	14/03	13,2
	15/03	8,0
	16/03	12,2
Mai 2010	21/05	0,0
	22/05	27,8
	23/05	59,4
	24/05	3,0
	25/05	0,0
	26/05	0,0
Août 2010	30/07	4,6
	31/07	0,0
	01/08	2,6
	02/08	1,0
	03/08	0,2
	04/08	0,0
Novembre 2010	05/11	0,0
	06/11	30,5
	07/11	5,4
	08/11	8,1
	09/11	0,0
	10/11	0,0

Conditions hydrodynamiques

Les prélèvements ont été effectués dans différentes conditions de marées présentées à travers les marégrammes des Figures 2 et 3.

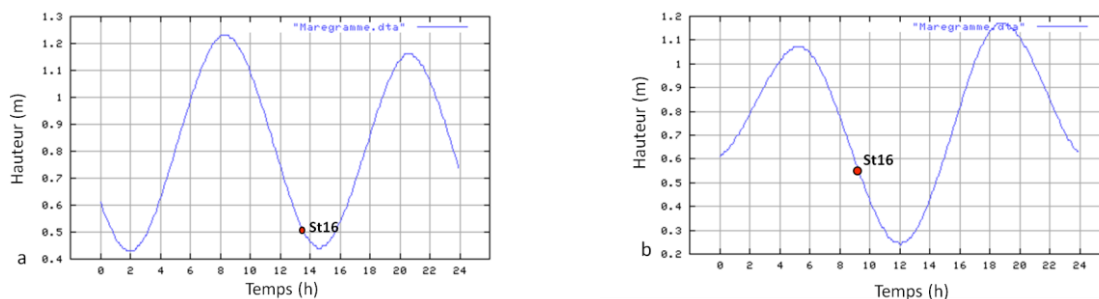


Figure 2 : Heure de prélèvements dans la colonne d'eau et marégrammes des campagnes trimestrielles du 16 mars 2010 (a) et du 26 mai 2010 (b).

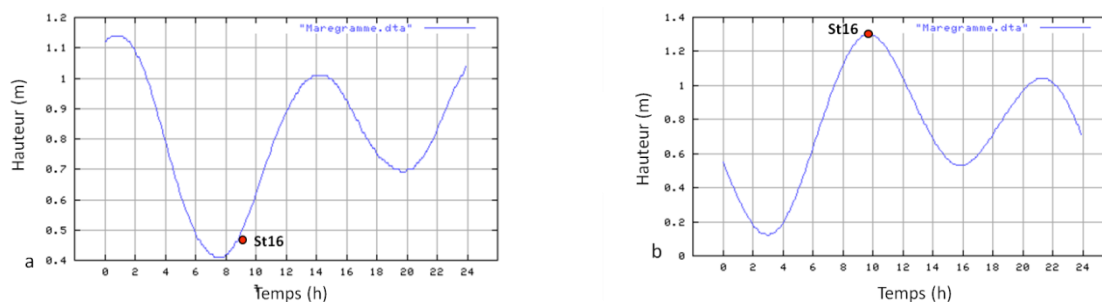


Figure 3 : Heure de prélèvements dans la colonne d'eau et marégrammes des campagnes trimestrielles du 4 août 2010 (a) et du 9 novembre 2010 (b).

Echantillonnage

Pour chaque station, les prélèvements d'eau ont été effectués : (i) pour le dosage des sels nutritifs (campagnes semestrielle uniquement) et les ions magnésium (Mg^{2+}), sulfates (SO_4^{2-}) et carbonates (CO_3^{2-}) ; (ii) pour le dosage des métaux dissous et des hydrocarbures totaux. L'eau a été échantillonnée à trois profondeurs :

- Sub-surface (-3 m) ;
- Mi-profondeur ;
- Proximité du fond (environ 3 m).

Lors des campagnes de prélèvement, les opérations suivantes ont été réalisées :

- Enregistrement des profils multiparamétriques à l'aide la sonde CTD 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 matières en suspension totales (MEST) et des concentrations en Mg^{2+} , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} ;
- Prélèvements d'eau pour l'analyse des sels nutritifs dissous (nitrate+nitrite, ammonium, phosphate, silicate, azote organique dissous, phosphore organique

dissous) et de la charge organique particulaire (carbone, azote, phosphore, pigments chlorophylliens). Ces prélèvements sont réalisés à une fréquence semestrielle (mars et août) ;

- Prélèvements d'eau pour l'analyse des hydrocarbures totaux ;
- Prélèvements d'eau pour l'analyse des métaux dissous par torche à plasma (ICP-OES) pour Co, Cu, Mn, Ni et Zn et par électrochimie (voltamétrie) pour les dosages du couple Cr/Cr(VI). Pour les campagnes semestrielles, As (voltamétrie) et Cd, Fe et Pb (ICP-OES) sont également analysés.

Paramètres physico-chimiques et analyse

Les méthodes sont décrites en Annexe 1.

RESULTATS

Paramètres physico-chimiques

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. 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). 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 d'efflorescences planctoniques (blooms). La fluorescence permet d'estimer la concentration en pigment chlorophylliens et donc de quantifier globalement la biomasse phytoplanctonique (Aminot et Kérouel 2004).

Les valeurs des paramètres température, salinité, turbidité et fluorescence mesurées à la station St16 sont reportées dans le tableau 2 et en Figure 4. L'ensemble des données est présenté en Annexe 2. Elles montrent que :

- Les **températures** des masses d'eau diminuent progressivement de mars (moy = $26,3 \pm 0,0$ °C) en août (moy = $22,8 \pm 0,1$ °C) puis se sont réchauffées jusqu'à $24,2 \pm 0,1$ °C en novembre. Les températures moyennes de mai ($24,2 \pm 0,4$ °C) sont similaires à celles mesurées en novembre. Les profils de températures sont homogènes d'une campagne à l'autre, à l'exception de celle du mois de mai où la température augmente d'un degré dans les 5 premiers mètres.
- La **salinité** est relativement constante d'une campagne à l'autre sur les couches inférieures à cinq mètres de profondeur (35,3-35,6 ‰). Toutefois, le profil du mois de mai montre une dessalure relative en surface avec une salinité passant de 31,7 ‰ à 35,2 ‰ dans les cinq premiers mètres. Ces plus faibles valeurs de salinité (et températures) des eaux de surface mesurées lors de la campagne de mai proviendraient d'un apport d'eau douce lié aux importantes précipitations ayant eu lieu la semaine précédant la campagne (90,2 mm).
- Les valeurs de **turbidité** des 30 premiers mètres sont homogènes entre les campagnes (environ 0,4 FTU). Les profils des mois de mars, mai et août présentent des couches benthiques néphéloïdes¹ où la turbidité peut atteindre des valeurs de 1,54, 1,98 et 1,32 FTU respectivement. En novembre, les 20 premiers mètres montrent des turbidités très faibles (<0,3 FTU), puis une augmentation progressive vers le fond avec une valeur maximale supérieure à 0,5 FTU à -37 m.
- Les valeurs de **fluorescence** varient entre chaque campagne. Les maxima sont relevés en mai avec des valeurs de $1,36 \text{ mg/m}^3$ à 20 m. Le profil de mars montre également un pic à 20 mètres d'une valeur de $1,02 \text{ mg/m}^3$. Enfin, les profils d'août et de novembre montrent des valeurs de fluorescence plus élevées au-delà de 20 m.

¹ Couches néphéloïdes : concentrations de particules non organiques en suspension dans l'eau.

Tableau 2 : Valeurs de température, salinité, fluorescence et turbidité de la station St16 lors des campagnes de mars, mai, août et novembre 2010.

		Température (°C)	Salinité (‰)	Turbidité (FTU)	Fluorescence (mg/m ³)
Mars	Minimum	26,24	35,13	0,21	0,35
	Maximum	26,42	35,31	1,54	1,02
	Moyenne	26,30	35,29	0,38	0,75
	Ecart-type	0,05	0,02	0,25	0,17
Mai	Minimum	23,05	31,72	0,20	0,22
	Maximum	24,48	35,39	1,98	1,36
	Moyenne	24,24	34,85	0,42	0,64
	Ecart-type	0,42	1,11	0,27	0,32
Août	Minimum	22,48	35,46	0,26	0,12
	Maximum	22,92	35,54		0,53
	Moyenne	22,79	35,51	0,43	0,33
	Ecart-type	0,14	0,02	0,24	0,132
Novembre	Minimum	24,04	35,62	0,26	0,00
	Maximum	24,24	35,63	0,57	0,81
	Moyenne	24,17	35,62	0,34	0,48
	Ecart-type	0,06	0,00	0,07	0,24

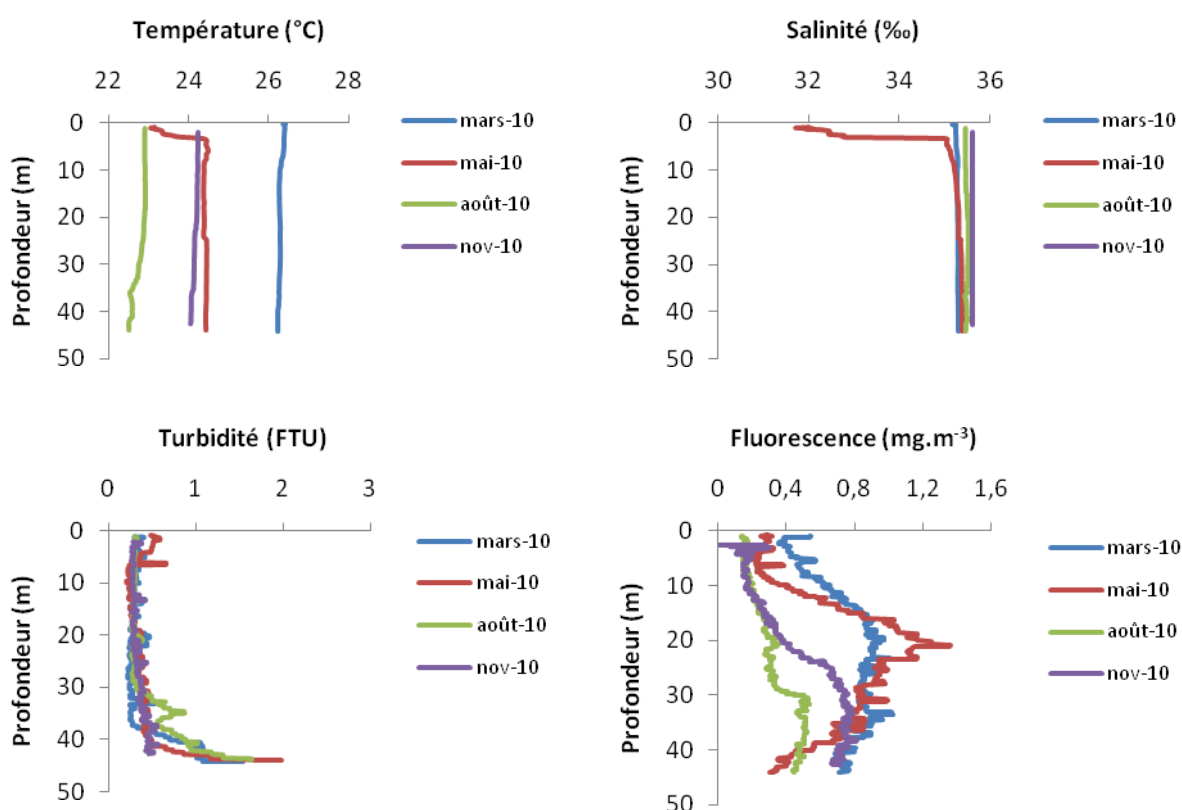


Figure 4 : Profils de température (°C), salinité (‰), fluorescence (mg/m³) et turbidité de la station St16 (Port de Prony) aux campagnes de mars, mai, août et novembre 2010.

En résumé (Figure 4), les apports particuliers d'origine terrigène semblent constants d'une saison à l'autre (turbidité) et seules les précipitations modifient les quantités introduites. Ces pluies influencent également la composition des premiers mètres de la colonne d'eau

(salinité). En ce qui concerne la saisonnalité, celle-ci affecte l'ensemble de la colonne d'eau (température) et conditionne la composition phytoplanctonique, notamment celles des eaux intermédiaires et profondes.

Eléments majeurs et pH

Les résultats d'analyse des éléments majeurs et les mesures de pH sont réunis en Annexe 3.

Les valeurs de pH ainsi que les concentrations des ions majeurs (Magnésium et Sulfates) sont conformes aux valeurs attendues, en fonction des 4 campagnes et des profondeurs d'échantillonnage, soit pour les valeurs moyennes :

- pH = $8,17 \pm 0,06$
- Magnésium (Mg^{2+}) : 1331 ± 92 mg/L.
- Sulfates (SO_4^{2-}) : 2391 ± 201 mg/L.

Matières en suspension (MES)

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

Les résultats de la détermination des MES sont répertoriés en Annexe 3.

Les maxima observés sont relevés lors de la campagne d'août (moy = $1,22 \pm 0,23$ mg/L) et les minima lors de la campagne de mars (moy = $0,29 \pm 0,09$ mg/L). Les concentrations de MES sont homogènes le long de la colonne pour ces deux mois ; alors que pour le mois de mai et de novembre, des variations sont observées le long de la colonne avec des valeurs plus élevées en profondeur en mai et en mi-profondeur en novembre.

Il n'existe pas de corrélation entre ces variations de valeurs de MES et celles observées le long des profils physico-chimiques.

Carbonates (Station St16)

Les résultats d'analyse des carbonates de la station St16 sont présentés dans la Figure 5 et regroupés en Annexe 3. Les concentrations en Carbonates sont traduites par les valeurs d'alcalinité totale exprimées en eq/L.

Les résultats d'analyse des carbonates des campagnes de mai, août et novembre 2010 sont relativement similaires et conformes aux valeurs attendues (2,3 à 2,4 eq/L). Les valeurs obtenues lors de la campagne de mars sont légèrement plus élevées que celles mesurées pour les trois autres prélèvements (moy = $2,80 \pm 0,05$ eq/L).

Pour les 4 campagnes, les valeurs de carbonates ne varient pas significativement le long de la colonne d'eau,

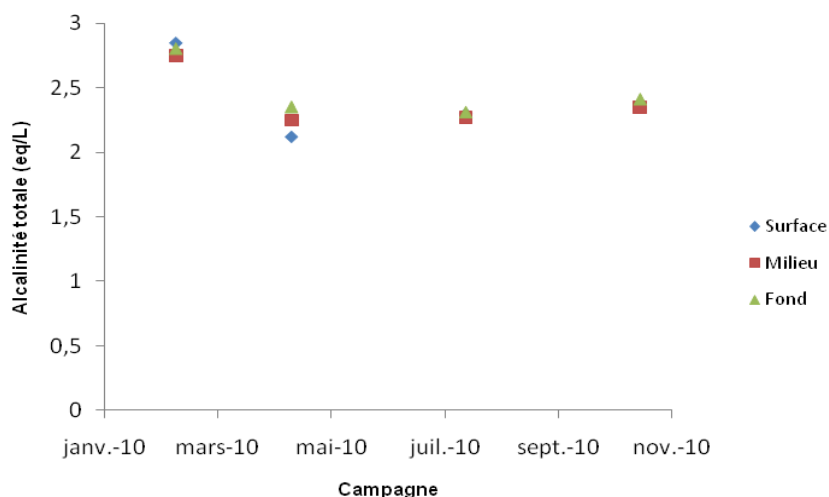


Figure 5 : Concentrations des carbonates de la station St16 lors des 4 campagnes de prélèvement de mars, mai, août et novembre 2010 aux 3 profondeurs (surface, milieu, fond).

Hydrocarbures totaux

L'analyse des prélèvements de la station St16 (Annexe 4) n'a pas permis de mettre en évidence des concentrations en hydrocarbures totaux supérieures à la limite de détection de la méthode ($LD < 0,1 \text{ mg/L}$).

Distribution des métaux dissous dans la colonne d'eau

Les résultats d'analyse des métaux dissous sont regroupés dans l'Annexe 5.

Les concentrations de Cr(VI) (Figure 6), Cr(tot) (Figure 7), Mn (Figure 8), Ni (Figure 9) et Co (Figure 10) présentent la même distribution au cours du temps ; celle-ci semble directement liée au régime pluvial. En effet, les concentrations de ces métaux présentent des valeurs particulièrement élevées pour les eaux de surface de la campagne de mai où 90,2 mm de pluie sont tombés 5 jours avant les prélèvements. Bien que bien moins marquée, cette influence est également perceptible pour les prélèvements effectués en mars où il a été enregistré 57,2 mm au cours de la semaine qui a précédé la campagne. En août et novembre, où il n'est accumulé que 1,2 et 44 mm, respectivement, les concentrations sont bien plus faibles. Cette différence, particulièrement notable pour les eaux de surface du mois de mai montre des concentrations de 2 à 8 fois supérieures à celles mesurées normalement.

A l'inverse les concentrations de Cu (Figure 11) et de Zn (Figure 12) ne semblent pas être liées au régime pluvial. Les concentrations de Zn diminuent au cours de l'année 2010 alors que les concentrations de Cu varient de manière aléatoire avec des concentrations supérieures en mai et août 2010 par rapport aux campagnes de mars et novembre 2010.

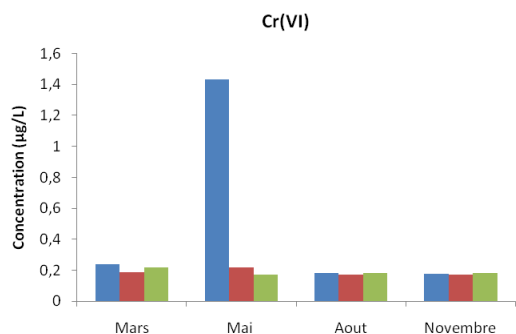


Figure 6 : Evolution des concentrations de Cr(VI) à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010

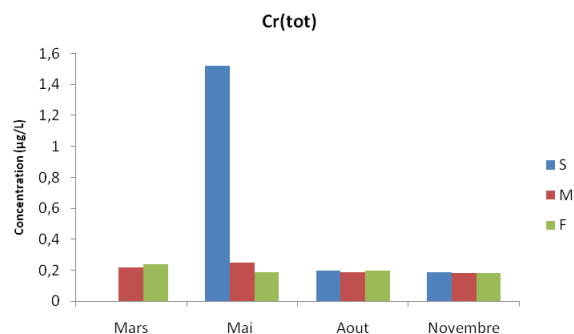


Figure 7 : Evolution des concentrations de Cr(tot) à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010

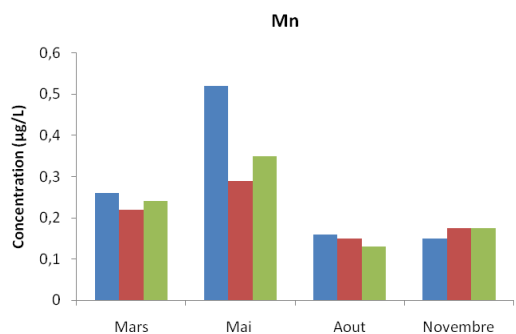


Figure 8 : Evolution des concentrations de Mn à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010

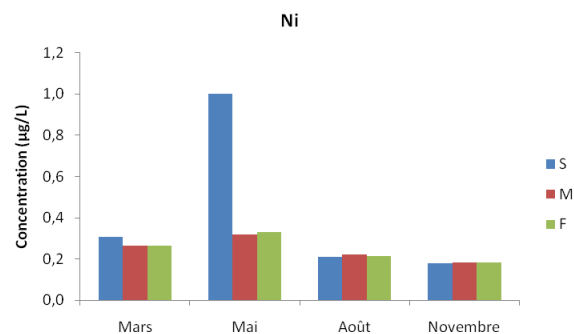


Figure 9 : Evolution des concentrations de Ni à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010

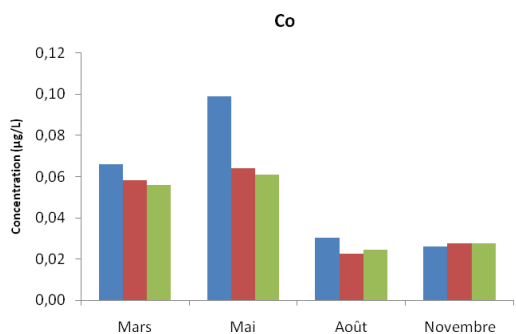


Figure 10 : Evolution des concentrations de Co à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010

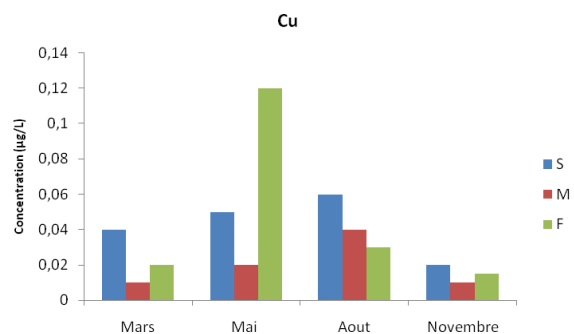


Figure 11 : Evolution des concentrations de Cu à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010

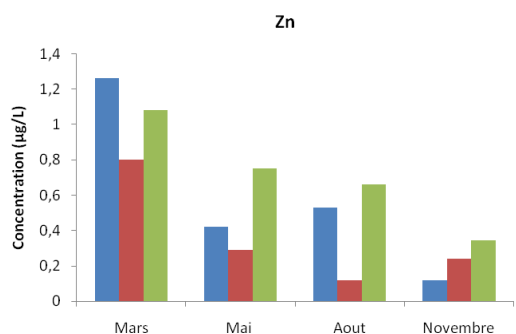


Figure 12 : Evolution des concentrations de Zn à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010

CONCLUSION

Cette étude présente le suivi physico-chimique de la colonne d'eau de la station St16 lors de quatre campagnes trimestrielles. Les données recueillies permettent de mettre en évidence l'importance du régime pluvial sur la qualité physico-chimique des masses d'eau et de leurs concentrations en métaux dissous.

En effet, lors de la campagne de mai 2010 (fortes pluies), une augmentation des concentrations de certains métaux tels que le Co, Cr(VI), Cr(tot), Mn et Ni est enregistrée dans la couche de surface. Cette augmentation peut être mise en parallèle avec les différences de paramètres physico-chimiques des masses d'eau de surface par rapport à celles des eaux du fond : température et salinité des eaux de surface plus basses que celle des eaux du fond. Cette couche d'eau dessalée et plus froide traduit, notamment, l'influence d'apports d'eau douce dans la baie du Prony (creeks) enrichis en métaux, à l'issue des importantes précipitations ayant eu lieu la semaine précédant la campagne de prélèvements.

Il est à noter également une augmentation des concentrations en Cu dans les prélèvements de mai et dans une moindre mesure d'août. Ces augmentations globales en cuivre peuvent être mises en relation avec les fortes concentrations mesurées dans les organismes biologiques (mollusques bivalves) issus de l'étude du « caging » (Contrat AEL/VALE-NC C2466).

REFERENCES

- Aminot A, Kérouel (2004) Hydrologie des systèmes marins. Paramètres et Analyses. Ed. Ifremer, 336 p.
- Fernandez JM, Moreton B, Gérard P, Dolbecq M, Belhandouz A (2007) Etat de référence : Qualité physico-chimique des eaux du Canal de la Havannah et de la Baie du Prony (saison humide). Convention IRD/Goro-Ni n°1312.
- Fernandez JM, Moreton B, Gérard P, Dolbecq M, Belhandouz A (2005) Etude sur le comportement, la dispersion et les effets biologiques des effluents industriels dans le lagon sud de la Nouvelle-Calédonie. Convention IRD/Goro-Ni n°1124.
- Breau L, Goyaud A, Le Grand H, Dolbecq M (2010) Suivi de la qualité écotoxicologique (métaux) des eaux de la zone sud du lagon de Nouvelle-Calédonie par transplantation d'espèces bioindicatrices (bioaccumulateurs). Convention AEL-LEA/Vale-NC n°C2466.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Localisation géographique de la station de prélèvements St16.	7
Figure 2 :	Heure de prélèvements dans la colonne d'eau et marégrammes des campagnes trimestrielles du 16 mars 2010 (a) et du 26 mai 2010 (b).	9
Figure 3 :	Heure de prélèvements dans la colonne d'eau et marégrammes des campagnes trimestrielles du 4 août 2010 (a) et du 9 novembre 2010 (b).	9
Figure 4 :	Profils de température (°C), salinité (‰), fluorescence (mg.m^{-3}) et turbidité de la station St16 (Port de Goro) aux campagnes de mars, mai, août et novembre 2010.	12
Figure 5 :	Concentrations des carbonates de la station St16 lors des quatre campagnes de prélèvement de mars, mai, août et novembre 2010 aux trois profondeurs (surface, milieu, fond).....	14
Figure 6 :	Evolution des concentrations de Cr(VI) à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010.....	15
Figure 7 :	Evolution des concentrations de Cr(tot) à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010.....	15
Figure 8 :	Evolution des concentrations de Mn à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010.....	15
Figure 9 :	Evolution des concentrations de Ni à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010.....	15
Figure 10 :	Evolution des concentrations de Co à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010.....	15
Figure 11 :	Evolution des concentrations de Cu à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010.....	15
Figure 12 :	Evolution des concentrations de Zn à la station St16 au cours des quatre campagnes 2010.....	15

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Hauteur des précipitations quotidiennes (mm) ayant eu lieu cinq jours avant et pendant les campagnes de prélèvements de mars, mai, août et novembre 2010.....	8
Tableau 2 :	Valeurs de température, salinité, fluorescence et turbidité de la station St16 lors des campagnes de mars, mai, août et novembre 2010.	12

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Méthodologie.

Annexe 2 : Principales caractéristiques physico-chimiques : Profils CTD de salinité, température, turbidité et fluorescence de la station St16 (Port industriel).

Annexe 3 : Valeurs du pH et des concentrations des éléments majeurs, des MES et des carbonates.

Annexe 4 : Concentrations en hydrocarbures totaux.

Annexe 5 : Concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau.

ANNEXE 1

METHODOLOGIE

Paramètres physico-chimiques et analyse

Profils verticaux

La structuration verticale des masses d'eau sur chacune des stations échantillonnées a été obtenue par des profils verticaux réalisés à l'aide d'une sonde océanographique multiparamètres (CTD). Les paramètres mesurés par la sonde CTD sont les suivants :

- La pression qui permet de calculer la profondeur ;
- La salinité déduite de la mesure de la conductivité ;
- La température (°C) ;
- La turbidité par mesure de la néphélométrie exprimée en FTU (Formazin Turbidity Units) : 1 FTU $\simeq$ 1 mg/L de matière particulaire sèche (capteur Sea Point) ;
- La fluorescence *in-vivo* exprimée en unités arbitraires et permettant après calibration par croisement avec les analyses effectuées sur les échantillons collectés, de calculer les concentrations en pigments chlorophylliens.

Eléments majeurs, pH et matière en suspension

Des prélèvements d'eau ont été réalisés à l'aide de bouteilles adaptées, puis sous-échantillonnés afin de réaliser le dosage des éléments suivants :

- Les ions Ca, Na, K et Mg, après dilution et analyse directe en spectrométrie d'émission atomique ;
- Les chlorures et des sulfates, par chromatographie ;
- La mesure du pH (pHmètre) ;
- L'évaluation de charge en Matières en suspension, obtenue après filtration d'un volume connu d'échantillon puis pesée du filtre.

Carbonates (Station St16)

Un sous-échantillonnage à partir des prélèvements en bouteilles a été effectué pour le dosage des carbonates.

La méthode utilisée consiste à effectuer une mesure de l'alcalinité totale à partir d'une titration de l'eau de mer par un acide fort.

Analyse des hydrocarbures totaux

Des sous-échantillons ont été collectés puis stockés en utilisant du flaconnage spécifique pour le dosage des HCT.

L'analyse des hydrocarbures totaux s'est effectuée soit par norme NF T90-203 ou bien DIN EN ISO 9377-2.

La définition de l'indice en hydrocarbure dissous revient au dosage des hydrocarbures des chaînes carbonées comprises entre C10 et C40 par chromatographie gazeuse (GC/FID). Cette

méthode permet de doser 0,1 mg/l d'hydrocarbures (elle est cependant moins sensible que l'ancienne norme NF T90-114 utilisant la méthode au CCl₄ aujourd'hui interdite en raison de la très haute toxicité du solvant organique).

Les analyses ont été confiées au laboratoire : Micropolluants Technologie S.A., Thionville, France.

Analyse des métaux dissous dans la colonne d'eau

Conditionnement et analyse

Pour chacune des stations de la campagne, les trois profondeurs (surface, mi-profondeur et fond) ont été prélevées en double :

- Les échantillons du premier lot de flacons ont été destinés aux analyses des éléments Cr/CrVI. Ces analyses ont été effectuées par électrochimie au laboratoire de AEL/LEA.
- Les échantillons du deuxième lot ont été directement filtrés en ligne puis prétraités le jour même du prélèvement.

De retour au laboratoire, les métaux ont été analysés par ICP-OES.

Validation des analyses

Deux échantillons certifiés pour le dosage des éléments traces (TM-26.3 et TMDA-61) délivrés par la société *Environment Canada* ont été intercalés dans chaque série d'analyses pour valider les calibrations. Les limites de quantification de cinq métaux analysés sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Résultats d'analyse des échantillons certifiés TM-26,3 et TMDA-61.

Elément	TM-26.3 (µg/L)		TMDA-61 (µg/L)	
	Valeur déterminée	Valeur certifiée	Valeur déterminée	Valeur certifiée
Co	9,1 ± 0,6	8,1 ± 1	66,4 ± 0,8	62,9 ± 5,8
Cu	13,8 ± 0,3	13,4 ± 1,9	72,8 ± 0,5	69,2 ± 7,4
Fe	19,9 ± 2,2	21 ± 3,6	80,5 ± 1,4	81,1 ± 10,1
Mn	17,8 ± 0,1	17 ± 1,4	78,3 ± 0,3	74,8 ± 7,3
Ni	10,2 ± 0,6	10,2 ± 1,3	63,8 ± 1,0	58,7 ± 6,4
Zn	38,3 ± 1,1	39*	70,3 ± 1,0	71,3 ± 8,7

*Donnée estimée pour information par *Environnement Canada*.

Tableau 2 : Limite de quantification des métaux Co, Cu, Fe, Mn et Ni.

Elément	LQ (µg/L)
Co	0,012
Cu	0,015
Fe	0,011
Mn	0,011
Ni	0,012

La validation des résultats d'analyse a été vérifiée par le dosage d'un échantillon certifié : CASS-4 Nearshore Seawater (Tableau 3).

Tableau 3 : Résultats d'analyses des échantillons de référence NASS-5 et CASS-4.

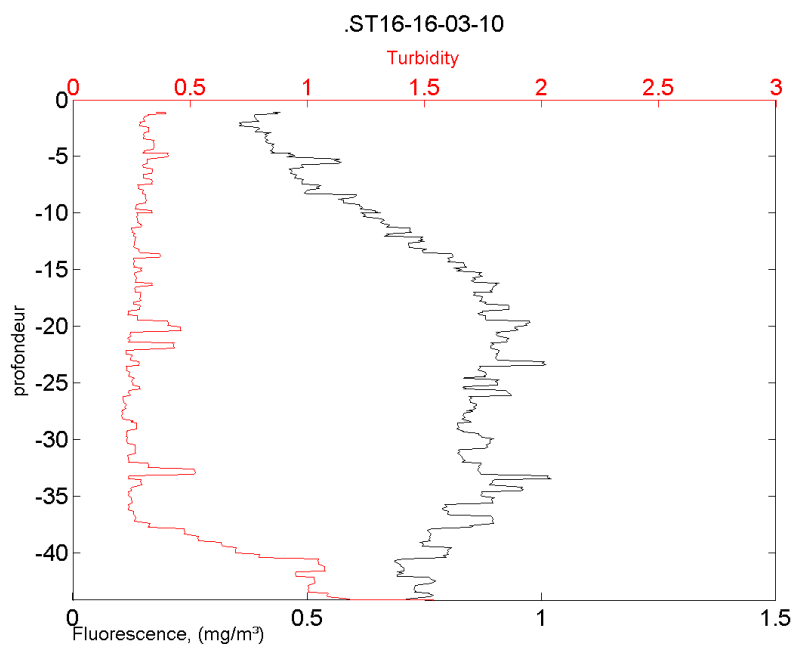
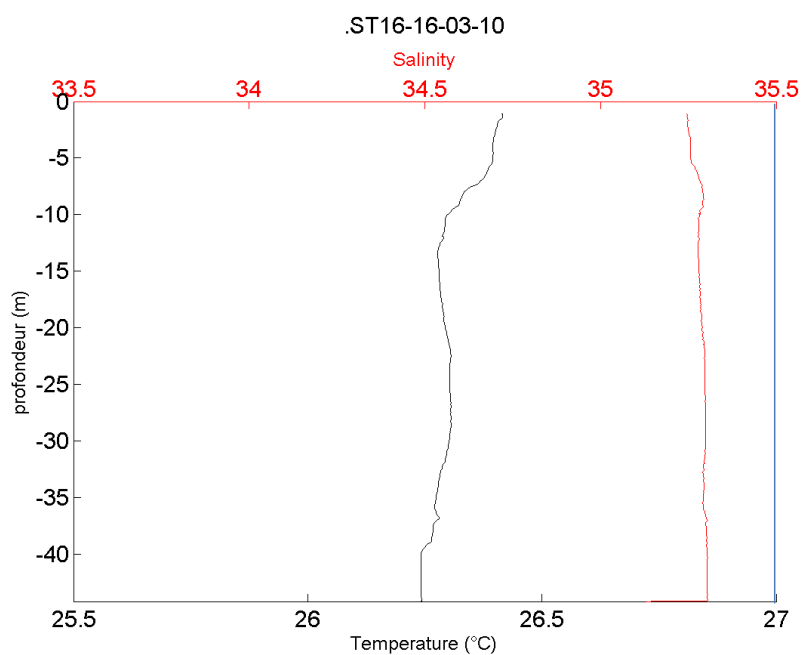
Elément	NASS-5 (µg/L)		CASS-4 (µg/L)	
	Valeur déterminée (n=1)	Valeur certifiée	Valeur déterminée	Valeur certifiée
Co	ND	ND	0,023 ± 0,007	0,026 ± 0,003
Cu	0,324	0,297 ± 0,046	0,558 ± 0,034	0,592 ± 0,055
Fe	0,281	0,207 ± 0,035	0,635 (n=1)	0,713 ± 0,058
Mn	1,010	0,919 ± 0,057	2,75 ± 0,06	2,78 ± 0,19
Ni	0,273	0,253 ± 0,028	0,295 ± 0,025	0,314 ± 0,030

ANNEXE 2

Principales caractéristiques physico-chimiques : Profils CTD de salinité, température, turbidité et fluorescence de la station St16 (Port industriel).

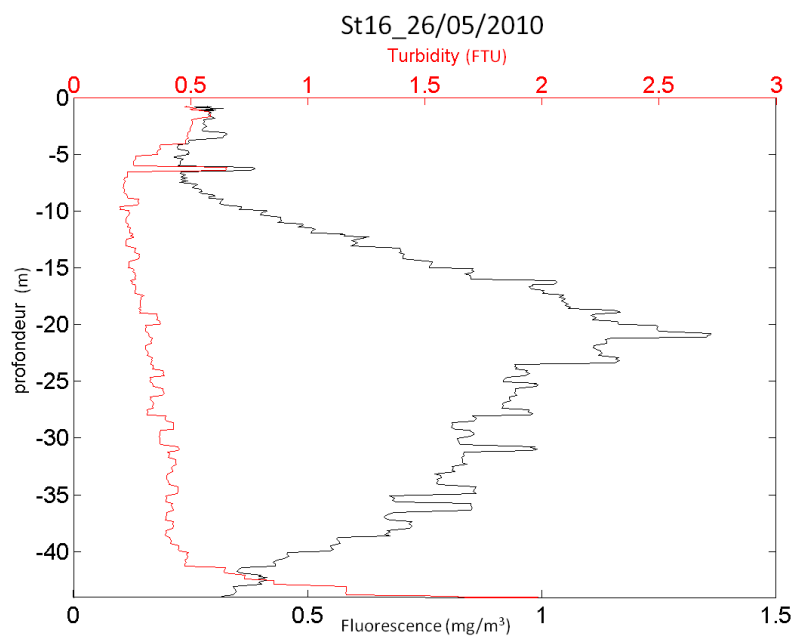
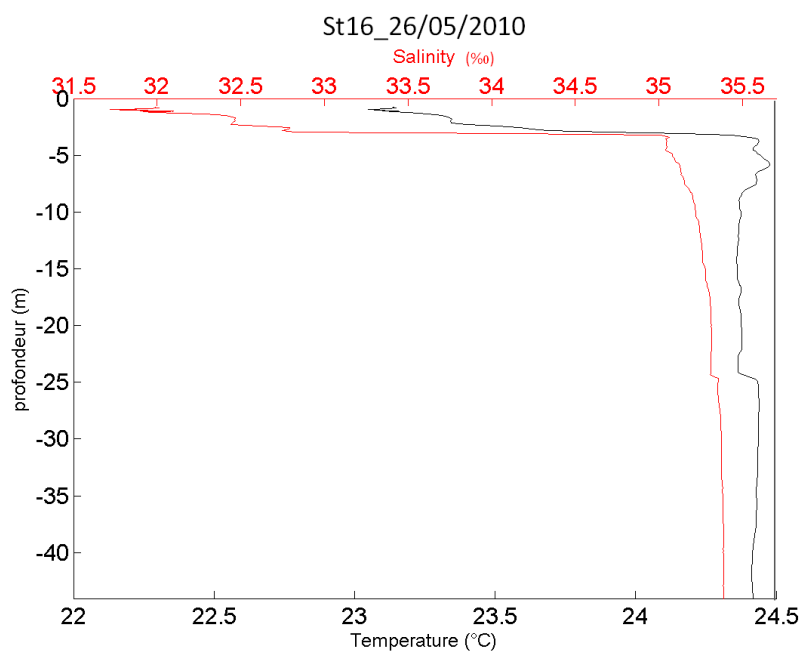
Campagne 1 – Mars 2010

Profils CTD obtenus avec une sonde multiparamétrique SBE 19 lors de la campagne semestrielle du 16 mars 2010.



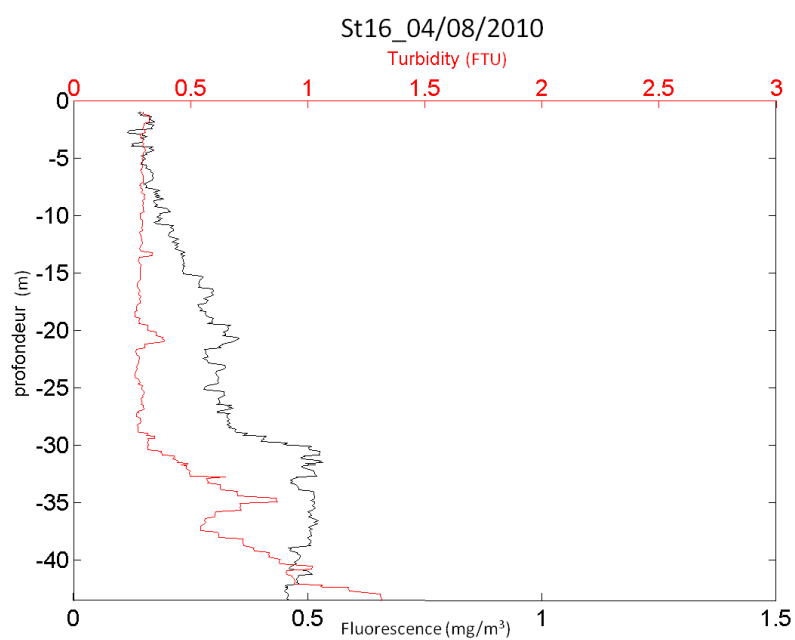
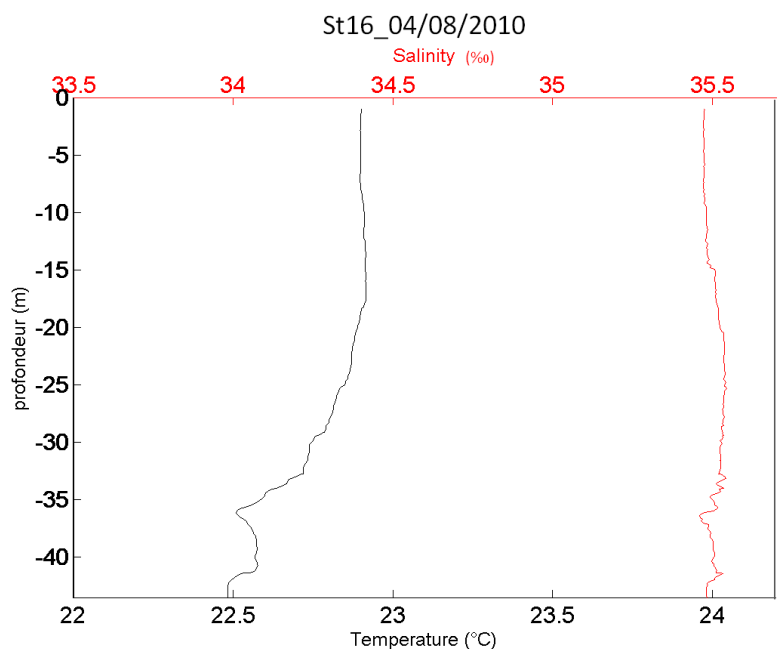
Campagne 2 – Mai 2010

Profils CTD obtenus avec une sonde multiparamétrique SBE 19 lors de la campagne trimestrielle du 26 mai 2010.



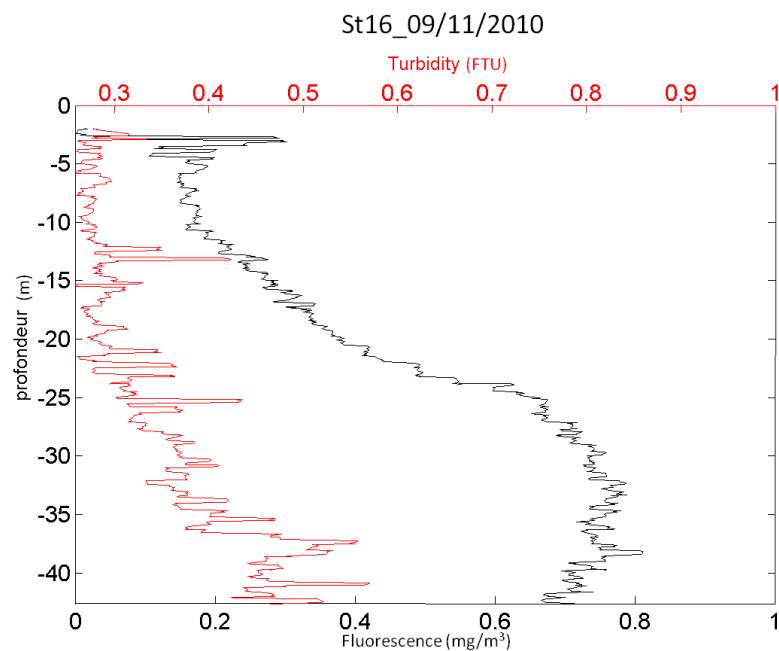
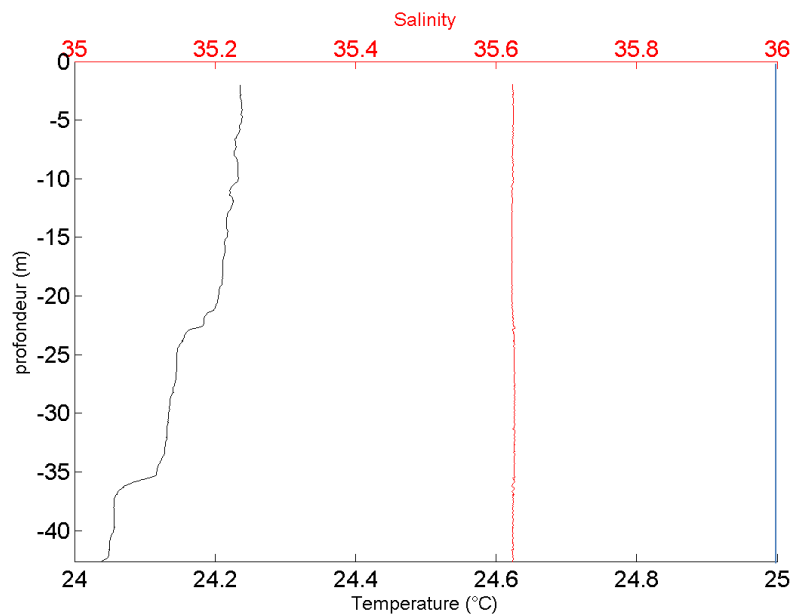
Campagne 3 – Août 2010

Profils CTD obtenus avec une sonde multiparamétrique SBE 19 lors de la campagne semestrielle du 4 août 2010.



Campagne 4 – Novembre 2010

Profils CTD obtenus avec la sonde multiparamétrique SBE 19 lors de la campagne trimestrielle du 9 Novembre 2010.



ANNEXE 3

Valeurs du pH et des concentrations des éléments majeurs, des MES et des carbonates

Valeurs du pH et des concentrations des éléments majeurs (Mg^{2+} et SO_4^{2-}), des matières en suspension (MES) et des carbonates de la station St16 (Port industriel) de la Baie du Prony lors des quatre campagnes de prélèvement trimestrielles de mars, mai, août et novembre 2010 ; Les profondeurs de prélèvement sont : S = surface + 3 m ; M = mi-profondeur ; F = fond -3m ; (#) = Triplicats ; (-) = Echantillon non traité.

Campagne 1 – Mars 2010

Station	Profondeur	pH	Mg^{2+} (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	MES (mg/L)	Alcalinité totale (eq/L)
ST16	S	8,20	1351	2133	0,20	2,85
ST16	M	8,18	1342	2459	0,38	2,75
ST16	F	8,20	1346	2291	0,28	2,80

Campagne 2 – Mai 2010

Station	Profondeur	pH	Mg^{2+} (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	MES (mg/L)	Alcalinité totale (eq/L)
ST16	S	-	1280	2315	0,01	2,12 ± 0,05 #
ST16	M	-	1470	2115	0,35	2,25
ST16	F	-	1435	2467	0,69	2,35

Campagne 3 – Août 2010

Station	Profondeur	pH	Mg^{2+} (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	MES (mg/L)	Alcalinité totale (eq/L)
ST16	S	8,22	1205	2800	1,48	2,30
ST16	M	8,23	1195	2541	1,02	2,27
ST16	F	8,22	1189	2736	1,17	2,31

Campagne 4 – Novembre 2010

Station	Profondeur	pH	Mg^{2+} (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)	MES (mg/L)	Alcalinité totale (eq/L)
ST16	S	8,05	1377	2238 ± 145 #	0,44	2,35 ± 0,03 #
ST16	M	8,14	1409	2235	0,96	2,35
ST16	F	8,15	1372	2363	0,54	2,41

ANNEXE 4

Concentrations en hydrocarbures totaux

Concentration en hydrocarbures totaux des eaux de la station St16 (Port industriel) de la Baie du Prony lors des campagnes trimestrielles de mars, mai, août et novembre 2010 ; Les profondeurs de prélèvement sont : S = surface + 3 m ; M = mi-profondeur ; F = fond -3m ; n = 1.

Campagne 1 – Mars 2010

Station	Profondeur	Hydrocarbures mg/L
ST16	S	< 0,1
ST16	M	< 0,1
ST16	F	< 0,1

Campagne 2 – Mai 2010

Station	Profondeur	Hydrocarbures mg/L
ST16	S	< 0,1
ST16	M	< 0,1
ST16	F	< 0,1

Campagne 3 – Août 2010

Station	Profondeur	Hydrocarbures mg/L
ST16	S	< 0,1
ST16	M	< 0,1
ST16	F	< 0,1

Campagne 4 – Novembre 2010

Station	Profondeur	Hydrocarbures mg/L
ST16	S	< 0,1
ST16	M	< 0,1
ST16	F	< 0,1

ANNEXE 5

Concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau

Concentrations des métaux dissous analysés de la station St16 lors des campagnes trimestrielles de mars, mai, août et novembre 2010 ; Les profondeurs de prélèvement sont : S = surface + 3 m ; M = mi-profondeur ; F = fond -3m ; (< LD) = Valeur inférieure à la limite de détection de l'ICP-OES ; (*) Valeurs inférieures à la limite de quantification ; (#) = Triplicats ; (-) = Echantillon non traité.

Campagne 1 – Mars 2010

Station	Profondeur	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Cr(VI) (µg/L)	Cr tot (µg/L)	Zn (µg/L)
ST16	S	0,07	0,04	0,26	0,31	0,24	-	1,26
ST16	M	0,06	0,01	0,22	0,26	0,19	0,22	0,80
ST16	F	0,06	0,02	0,24	0,27	0,22	0,24	1,08

Campagne 2 – Mai 2010

Station	Profondeur	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Cr(VI) (µg/L)	Cr tot (µg/L)	Zn (µg/L)
ST16	S	0,099	0,05	0,52	1,00	1,43	1,52	0,42
ST16	M	0,064	0,02	0,29	0,32	0,22	0,25 ± 0,01 #	0,29
ST16	F	0,061	0,12	0,35	0,33	0,17	0,19 ± 0,00 #	0,75

Campagne 3 – Aout 2010

Station	Profondeur	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Cr(VI) (µg/L)	Cr tot (µg/L)	Zn (µg/L)
ST16	S	0,030	0,06	0,16	0,21	0,18	0,20	0,53
ST16	M	0,023	0,04	0,15	0,22	0,17	0,19	0,12
ST16	F	0,025	0,03	0,13	0,22	0,18	0,20	0,66

Campagne 4 – Novembre 2010

Station	Prof	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Cr(VI) (µg/L)	Cr tot (µg/L)	Zn (µg/L)
ST16	S	0,026 ± 0,002 [#]	0,02 ± 0,01 [#]	0,15 ± 0,02 [#]	0,18 ± 0,01 [#]	0,17	0,19 ± 0,02 [#]	0,12 ± 0,08 [#]
ST16	S					0,18		
ST16	M	0,031	0,01	0,21	0,2	0,15	0,18	0,23
ST16	M	0,024	0,01	0,14	0,17	0,19 ± 0,02 [#]	-	0,25
ST16	F	0,029	0,01	0,20	0,2	0,18	0,18	0,37
ST16	F	0,026	0,02	0,15	0,17	0,18	-	0,32