

CONTRAT DE CONSULTANCE IRD/GORO-NI

Convention n° 2172

SUIVI ENVIRONNEMENTAL

**QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX ET
CONCENTRATIONS EN METAUX DISSOUS**

St16

Août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008



Rapport IRD-Nouméa, 20/06/09

Fernandez JM, Moreton B, Dolbecq M, Gérard P, Belhandouz A

UR-103 CAMELIA, IRD-Nouméa

Nouvelle-Calédonie

SOMMAIRE

INTRODUCTION	5
OBJECTIFS	5
METHODOLOGIE	5
ECHANTILLONNAGE	5
METEOROLOGIE ET HYDRODYNAMIQUE.....	6
PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	7
<i>Profils verticaux</i>	7
<i>Analyse des ions majeurs</i>	7
<i>Carbonates</i>	8
<i>Sels nutritifs dissous</i>	8
<i>Matière organique particulaire</i>	9
ANALYSE DES HYDROCARBURES TOTAUX.....	10
ANALYSE DES METAUX	10
<i>Conditionnement et analyse</i>	10
RESULTATS	12
PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	12
<i>Structure des masses d'eau</i>	12
<i>Eléments majeurs et MES</i>	13
<i>Carbonates (Station St16)</i>	13
<i>Sels nutritifs dissous</i>	13
<i>Carbone, azote et phosphore organiques</i>	14
<i>Chlorophylle a et phéopigments</i>	15
HYDROCARBURES TOTAUX	16
DISTRIBUTION DES METAUX DISSOUS DANS LA COLONNE D'EAU	16
CONCLUSION	16
BIBLIOGRAPHIE	17
LISTE DES FIGURES	18
LISTE DES TABLEAUX	19
LISTE DES ANNEXES	20
ANNEXE 1	21
ANNEXE 2	24
ANNEXE 3	25
ANNEXE 4	27
ANNEXE 5	29

INTRODUCTION

Ce document regroupe les études conduites en réponse au cahier des charges proposé par la Province-Sud de Nouvelle-Calédonie et fait suite à la définition de l'état de référence de la qualité physico-chimique de la colonne d'eau marine qui a été initiée dès 2000 et s'est poursuivie jusqu'en 2007.

La zone d'études correspond à la station St16 localisée en Baie du Prony, site concerné par les activités portuaires du complexe.

Dans le but de se conformer à l'arrêté d'autorisation d'exploiter les installations portuaires au titre des arrêtés ICPE, Goro-Nickel a demandé le démarrage d'un programme de suivi mensuel des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer pour les mois d'août à décembre 2008.

OBJECTIFS

Ce programme de surveillance du milieu marin concerne la Baie du Prony (St16).

Le suivi consiste à déterminer dans la colonne d'eau les principaux paramètres physico-chimiques (Salinité, température, turbidité,...), les concentrations en métaux dissous ainsi qu'en sels nutritifs dissous et particulaires, selon les techniques spécifiques reconnues qui ont été retenues pour l'analyse en milieu salin.

METHODOLOGIE

Echantillonnage

Les opérations de terrain ont été réalisées à bord du *N/O CORIS* de l'IRD, au cours de 5 campagnes de prélèvements espacées d'un mois entre août et décembre 2008 (Tableau 1 et Figure 1). Les opérations suivantes ont été réalisées :

- Profils multiparamétriques avec la sonde CTD (Seabird, modèle SBE 19);
- Prélèvements d'eau pour l'analyse des sels nutritifs dissous et de la matière organique particulaires, la détermination de la charge en MES ;
- Prélèvement d'eau pour la détermination des cations et anions majeurs ainsi que des hydrocarbures totaux ;
- Prélèvements d'eau pour l'analyse des métaux dissous.

Les prélèvements d'eau destinés à la détermination des paramètres trophiques (sels nutritifs) et les ions majeurs ont été effectués par bouteille General Oceanics, modèle Niskin. Pour l'analyse des métaux dissous et les hydrocarbures totaux, les prélèvements ont été réalisés avec une bouteille General Oceanics, Metal-Free (GoFlo, modèle 1080).

Les profondeurs échantillonnées ont été les suivantes : Sub-surface (-2 m), mi-profondeur et

fond (2 m au-dessus du fond). Au total 15 échantillonnages ont été effectués pendant les 5 campagnes de prélèvement.

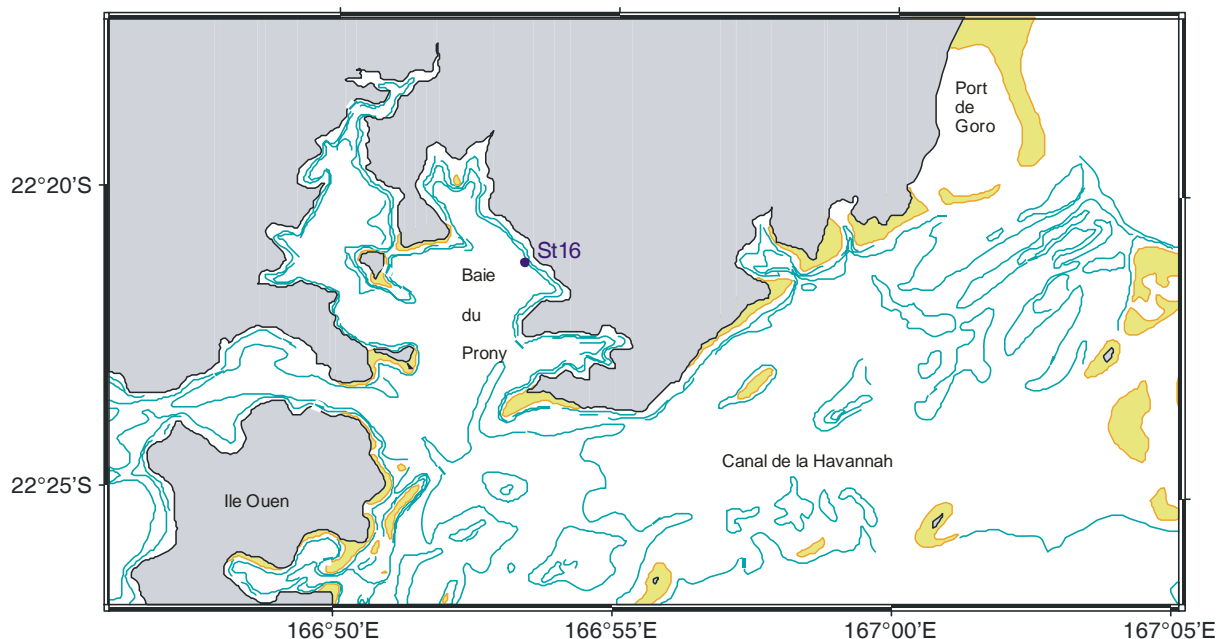


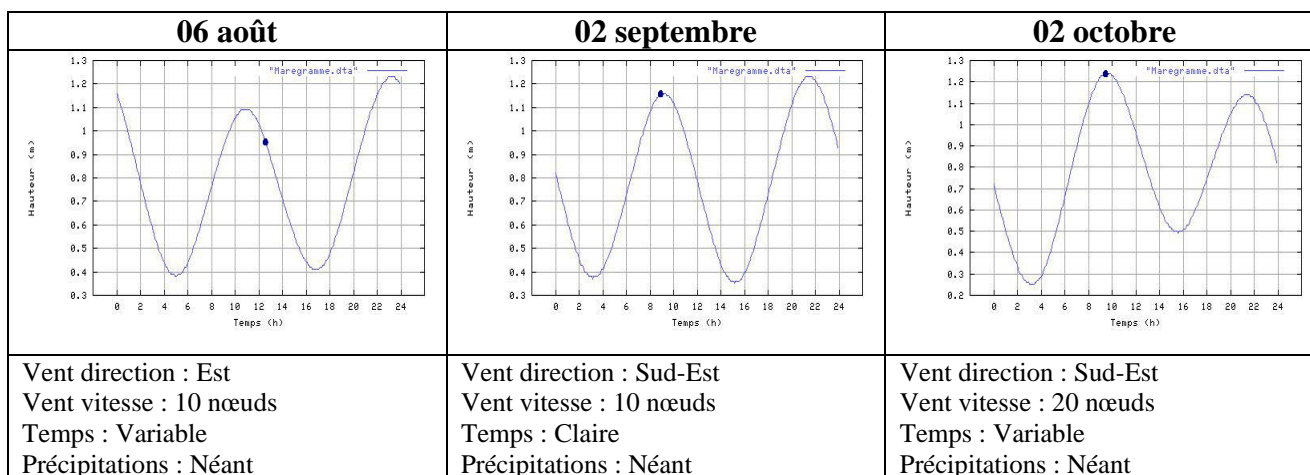
Figure 1: Localisation géographique de la station de prélèvements St16.

Tableau 1 : Localisation en longitude et latitude de la station St16.

Stations	N°	Station « colonne d'eau »		
		Longitude E	Latitude S	Prof. (m)
Prony Wharf	16	166° 53' 365	22° 21' 210	40

Météorologie et hydrodynamique

Les observations météorologiques et hydrodynamiques effectuées pendant les 5 campagnes de prélèvements mensuels sont regroupées dans la figure 2.



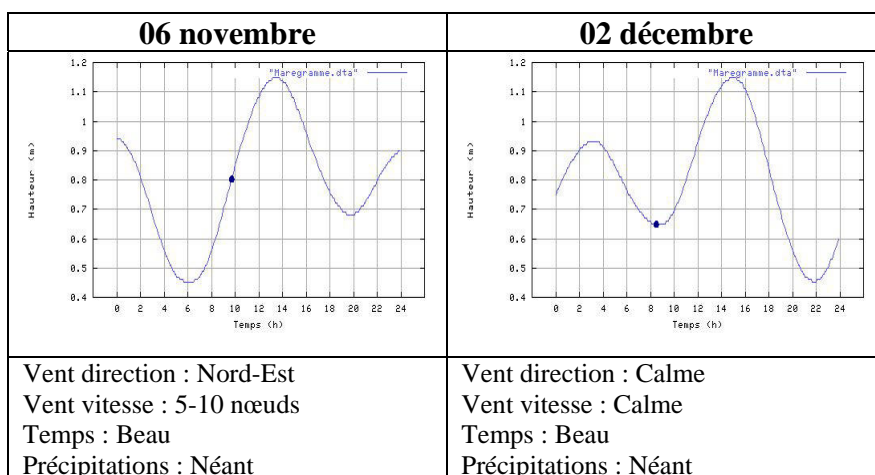


Figure 2 : Marégrammes des campagnes de prélèvements à la station St16 pour les mois d'août à décembre 2008. Le point représente l'heure du prélèvement.

Paramètres physico-chimiques

Profils verticaux

La structuration verticale des masses d'eau a été obtenue par des profils verticaux réalisés à l'aide d'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 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) : 1FTU \simeq 1 mg L⁻¹ 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 (capteur Wet labs).

Analyse des ions majeurs

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

- L'évaluation de charge en MEST. Celle-ci a été obtenue après filtration d'un volume connu et pesée du filtre (Nucleopore de 0,45 μ m de porosité).
- Le dosage de Mg a été effectué par analyse directe à l'ICP-OES (Perkin-Elmer, modèle Optima 3200 DV) de solutions diluées.

- Les dosages des sulfates ont été réalisés par chromatographie ionique capillaire (Waters, CIA).

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

Carbonates

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

La méthode utilisée est adaptée de celle d'Anderson et Robertson (1970) qui consiste à effectuer un dosage potentiométrique de l'alcalinité totale à partir d'une titration de l'eau de mer par un acide fort (HCl, 0,1N).

Le flaconnage utilisé est en PEHD et les échantillons ont été conservés au froid (4°C) jusqu'à leur analyse.

Sels nutritifs dissous

Les échantillons d'eau nécessaires aux différentes déterminations analytiques ont été directement conditionnés à bord dans du flaconnage soit en :

- PEHD pour être stockés à -20°C en vue de leur traitement ultérieur à l'IRD. Ces dosages concernent les nitrates+nitrites (NO₃), les phosphates (PO₄), l'azote organique dissous (NOD) et le phosphore organique dissous (POD). Chaque niveau échantillonné a fait l'objet d'un duplicat ;
- Verre borosilicaté et addition de réactif pour le dosage quotidien (dans les 24 heures) de l'ammonium (NH₄). Compte tenu des faibles valeurs attendues, chaque niveau échantillonné a fait l'objet d'un triplicat.

Nitrates + Nitrites

L'ion nitrate est la forme oxydée stable de l'azote en solution aqueuse. Compte tenu des faibles concentrations océaniques et des interférences possibles, la méthode retenue pour leur dosage est celle fondée sur le dosage des ions nitrites obtenu par réduction des ions nitrates. Cette méthode conduit à une mesure de la somme des concentrations nitrites+nitrates par photométrie (Oudot et al., 1988), les concentrations en nitrites dans les eaux de surfaces étant quasiment nulles. Cette méthode permet de couvrir une gamme d'analyse comprise entre 0,2 et 1 µmol.L⁻¹ avec des limites de détection d'environ 0,002 µmol.L⁻¹. Les mesures ont été effectuées avec un auto-analyseur en flux continu Bran & Luegbe, modèle Autoanalyseur III.

Ammonium

En solution, l'azote ammoniacal est présent sous forme d'ammoniac NH₃ et d'ion ammonium NH₄⁺ ce dernier étant prépondérant dans le milieu marin. Dans les régions tropicales, les teneurs sont généralement très faibles de l'ordre de quelques dizaines de nanomoles et la méthode décrite par Holmes et al. (1999) est la plus adaptée. Il s'agit d'une méthode manuelle basée sur le principe d'une mesure fluorométrique qui permet de doser des quantités sub micromolaires d'ammonium. Les proportions de réactifs ont été déterminées pour des

concentrations maximales d'ammonium de $3 \mu\text{mol.L}^{-1}$, la limite de détection de la méthode est de $1,5 \text{ nmol.L}^{-1}$.

Phosphates

Le dosage des orthophosphates a été effectué selon la méthode de Murphy et Riley (1962) basée sur la formation en milieu acide ($\text{pH} < 1$) de phosphomolybdate d'ammonium, complexe de couleur jaune dosable par photométrie. Le domaine de concentrations mesurable s'étend de 0 à $28 \mu\text{mol.L}^{-1}$, la limite de détection étant de $0,01 \mu\text{mol.L}^{-1}$ avec un intervalle de confiance de 95% sur la gamme de 0 à $3 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Silicates

La méthode qui sert de référence est celle de Mullin et Riley (1965), modifiée par Fanning et Pilson (1973). Le dosage colorimétrique est fondé sur la formation d'un complexe silicomolybdique qui, après réduction donne une coloration bleue intense. Le domaine de concentrations mesurables s'étend de 0 à $140 \mu\text{mol.L}^{-1}$, la limite de détection est de $0,05 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et l'intervalle de confiance de 98,5% sur une gamme de 0 à $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$ de Si.

Azote et phosphore organiques dissous

Le dosage de la matière organique ne peut s'effectuer directement. Celle-ci est d'abord dégradée (minéralisée) et les composés inorganiques qui sont produits sont alors dosés selon les méthodes précédemment décrites pour les nitrates+nitrites et les phosphates. La méthode d'oxydation par voie humide utilisée (Raimbault et al., 1999) présente l'avantage d'être simple et rapide à mettre en oeuvre et ne nécessite pas d'appareillage lourd ou sophistiqué. Pour l'azote, dans le domaine de concentrations $> 1 \mu\text{mol.L}^{-1}$, la limite de détection est de $0,020 \mu\text{mol.L}^{-1}$, pour le phosphore cette limite est $10 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Matière organique particulaire

La charge organique particulaire a été déterminée sur des échantillons d'eau collectés à bord puis filtrés au laboratoire quotidiennement sur des filtres Whatman GF/F (porosité $0,7 \mu\text{m}$). Leur conservation a été assurée par congélation à -20°C jusqu'à dosage du contenu en :

- Carbone ;
- Azote ;
- Phosphore ;
- Pigments chlorophylliens (chlorophylle A et phéo-pigments).

Carbone et azote

L'analyse des filtres a été conduite sur un analyseur CHN (Perkin Elmer, modèle 2400) selon le principe de la combustion de la matière organique par l'oxygène, suivi d'un dosage du dioxyde de carbone et de l'azote formés. Avec cette technique, $20 \mu\text{g}$ de C correspondent à la quantité limite au dessus de laquelle il est communément admis que l'erreur sur la mesure du carbone (COP) est négligeable. Pour l'azote (NOP) cette quantité limite est repoussée à $10 \mu\text{g}$ de N dans l'échantillon.

Phosphore organique particulaire

Les filtres ont été soumis au même traitement que pour le dosage du phosphore organique dissous. Dans le domaine de concentrations étudié en mer, la limite de détection est de $0,010 \mu\text{mol.L}^{-1}$.

Pigments chlorophylliens

Les dosages ont été effectués par la méthode fluorométrique de Lorenzen (1966) qui présente une très grande sensibilité. Les pigments chlorophylliens sont extraits du filtre par un solvant organique, leur détection s'effectue, après excitation dans un faisceau lumineux à 450 nm, par mesure de la fluorescence émise à 670 nm (ce principe est identique à celui utilisé par le capteur de fluorescence *in-situ* équipant la sonde multiparamétrique SBE 19). Sur chaque extrait, la mesure de fluorescence est effectuée deux fois, avant et après acidification. L'écart de fluorescence observé entre ces deux lectures est en relation avec le pourcentage relatif de chlorophylle a par rapport à la somme chlorophylle a + Phéophytine a. Etant donné les interférences dues aux chlorophylles b et c, la précision des mesures dépend de la nature même des communautés de producteurs primaires. La limite de détection pour le matériel utilisé (Turner design 700) est de 10ng.L⁻¹.

Analyse des hydrocarbures totaux

Des sous-échantillons ont été collectés à partir des prélèvements en bouteilles General Oceanics, modèle Go-Flo (Coating interne en Teflon®).

Les eaux ont été conditionnées dans des flacons en verre afin d'éviter tout contact prolongé avec des matières plastiques pouvant induire une contamination potentielle.

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 : SGS Multilab –Environnemental Services, Courcouronnes, Evry, France

Analyse des métaux

Conditionnement et analyse

Pour chaque campagne, les 3 profondeurs (surface, mi-profondeur et fond) ont été prélevées en double :

- Les 3 échantillons du premier lot ont été conditionnés pour les analyses des éléments As et Cr/CrVI. Ces analyses sont effectuées par voltamétrie au laboratoire : *Marine Biogeochemistry Lab., National Oceanography Centre Southampton, United Kingdom.*
- Les 3 échantillons du deuxième lot ont été directement filtrés à 0,45 µm en ligne (filtres Millipore, qualité HA, pré-lavés) puis passés sur les résines cationiques OnGuard II M enfin de concentrer les métaux dissous dès le jour même du prélèvement. Les percolations terminées, chaque colonne de résine a été fermée à

chaque extrémité avec des bouchons (Luer) puis stockée dans un portoir fermé hermétiquement.

De retour au laboratoire, les métaux ont été élués de la résine par lavage des colonnes à l'acide nitrique (2M) et analysés à l'IRD-Nouméa par ICP-OES (Marque Perkin Elmer, modèle Optima 3200 DV). Les dosages ont été réalisés aux longueurs d'ondes suivantes : Cd 228.802 ; Co 230.786 ; Cu 327.393 ; Fe 238.204 ; Mn 257.610 ; Ni 231.604 ; Pb 217.000 ; Zn 206.200.

Deux échantillons certifiés d'eaux douces pour le dosage des éléments traces (TM-26.3 et TMDA-61) délivrées par la société *Environment Canada* (Tableau 2) ont été intercalés dans chaque série pour valider les calibrations.

Tableau 2 : Résultats d'analyse des échantillons certifiés TM-26.3 et TMDA-61.

Elément	TM-26.3 ($\mu\text{g l}^{-1}$)		TMDA-61 ($\mu\text{g l}^{-1}$)	
	Valeur déterminée	Valeur certifiée	Valeur déterminée	Valeur certifiée
Co	9,0 \pm 0,5	8,1 \pm 1	66,5 \pm 1,0	62,9 \pm 5,8
Cu	12,3 \pm 0,5	13,4 \pm 1,9	66,9 \pm 2,1	69,2 \pm 7,4
Fe	23,2 \pm 0,7	21 \pm 3,6	84,9 \pm 1,2	81,1 \pm 10,1
Mn	18,2 \pm 0,3	17 \pm 1,4	82,4 \pm 0,8	74,8 \pm 7,3
Ni	8,7 \pm 0,4	10,2 \pm 1,3	62,1 \pm 0,8	58,7 \pm 6,4
Zn	39,6 \pm 1,4	39,0	67,3 \pm 1,4	71,3 \pm 8,7

Validation des résultats

La validation des résultats d'analyse des éluats de résines a été effectuée par le dosage deux échantillons certifiés (CASS-4 Nearshore Seawater et NASS-5 Open Ocean Seawater du National Research Council, du Canada, Tableau 3), traités selon le même protocole.

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

Elément	NASS-5 ($\mu\text{g l}^{-1}$)		CASS-4 ($\mu\text{g l}^{-1}$)	
	Valeur déterminée	Valeur certifiée	Valeur déterminée	Valeur certifiée
Co	ND	ND	0,023 \pm 0,007	0,026 \pm 0,003
Cu	0,324	0,297 \pm 0,046	0,558 \pm 0,034	0,592 \pm 0,055
Fe	0,281	0,207 \pm 0,035	0,635	0,713 \pm 0,058
Mn	1,010	0,919 \pm 0,057	2,75 \pm 0,06	2,78 \pm 0,19
Ni	0,273	0,253 \pm 0,028	0,295 \pm 0,025	0,314 \pm 0,030

(CASS-4 n=5) ND = Non déterminé

RESULTATS

Paramètres physico-chimiques

Structure des masses d'eau

Les valeurs des paramètres, température, fluorescence, turbidité et salinité obtenues pour l'ensemble des 5 campagnes de 2008 (Annexe 1) montrent que :

- Les masses d'eau se sont réchauffées progressivement. Ce réchauffement s'est opéré d'abord en surface puis s'est étendu à l'ensemble de la couche d'eau. Les températures ont évolué de d'environ 22°C en août à environ 25,2°C en décembre ;
- La salinité est relativement constante ($S = 35,2 \text{ ‰}$) d'une campagne à l'autre sur les couches inférieures à 10 m de profondeur. Toutefois, pendant les mois de novembre et de décembre 2008, les profils montrent des dessalures relatives en surface ($34,2 < S\text{‰} < 34,6$) ;
- Hormis de fortes turbidités en octobre, novembre ($\approx 3,1 \text{ FTU}$) et décembre ($>5 \text{ FTU}$) 2008 enregistrées dans les derniers mètres de la couche de fond, la valeur moyenne de la turbidité dans les veines supérieures est environ de 1,3 FTU ;
- Les valeurs de la fluorescence sont très dispersées d'un prélèvement à l'autre, les plus fortes étant enregistrées en dessous des 20 m de profondeur. La valeur maximale est de $0,12 \text{ mg/m}^3$ alors que la moyenne est comprise entre $0,06$ et $0,08 \text{ mg/m}^3$.

Tableau 4 : Synthèse des valeurs de température, fluorescence, turbidité et salinité.

		Aout 2008	Sept 2008	Oct 2008	Nov 2008	Dec 2008
Température (°C)	Minimum	21,95	21,86	22,25	22,99	24,55
	Maximum	22,22	21,91	22,64	24,94	26,30
	Moyenne	22,07	21,87	22,41	23,45	25,48
	Ecart-type	0,07	0,01	0,13	0,45	0,47
Salinité (‰)	Minimum	35,19	35,20	35,09	34,29	34,49
	Maximum	35,24	35,21	35,22	35,21	35,28
	Moyenne	35,24	35,20	35,18	35,13	35,00
	Ecart-type	0,01	0,00	0,04	0,17	0,32
Turbidié (FTU)	Minimum	1,26	1,42	1,26	1,04	1,11
	Maximum	1,56	1,71	3,34	3,15	6,44
	Moyenne	1,32	1,46	1,40	1,26	1,25
	Ecart-type	0,07	0,02	0,23	0,43	0,34
Fluorescence (µg/L)	Minimum	0,06	0,07	0,06	0,05	0,00
	Maximum	0,09	0,08	0,11	0,12	0,10
	Moyenne	0,07	0,08	0,09	0,07	0,07
	Ecart-type	0,01	0,00	0,02	0,02	0,02

Eléments majeurs et MES

Les charges en matière en suspension augmentent régulièrement entre les mois d'août et de décembre. Par ailleurs, les concentrations maximales sont mesurées dans la couche de surface en novembre et décembre 2008.

- Les résultats d'analyses pour les ions majeurs sont conformes aux valeurs attendues, soit : Sulfates : 2816 ± 50 mg/L ;
- Mg : 1368 ± 23 mg/L.

Les concentrations de l'ensemble des stations du domaine étudié sont regroupées dans les Annexes 2 et 5.

Carbonates (Station St16)

Les résultats d'analyses de l'alcalinité carbonatée est conforme aux valeurs attendues, soit : 2332 ± 57 $\mu\text{eq/L}$.

Les concentrations au niveau de la station St16 sont regroupées dans les Annexe 2 et 5.

Sels nutritifs dissous

Nitrates + Nitrites

Rappel : L'ion nitrate est la forme oxydée stable de l'azote en solution aqueuse. Il entre dans le cycle de l'azote comme support principal de la croissance du phytoplancton qui une fois dégradé rend au système l'azote sous forme minérale. La vitesse de régénération peut-être parfois différente de la vitesse d'utilisation, il en résulte des concentrations en nitrates variables qui peuvent être un facteur influençant la croissance des algues.

C'est au mois d'octobre que les concentrations en nitrates+nitrites sont les plus élevées d'une façon générale et pour les eaux de surface en particulier ($0.416 \mu\text{mol L}^{-1}$), comme en novembre. Le reste de l'année les valeurs sont quasiment demeurées inférieures à $0,100 \mu\text{mol L}^{-1}$, notamment en décembre.

Ammonium

Rappel : Dans le milieu marin, la forme prépondérante de l'azote ammoniacal est l'ammonium. Naturellement, il provient des excréctions animales et de la dégradation bactérienne des composés organiques azotés. Dans les régions tropicales, les teneurs sont généralement très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de nanomoles.

Hormis une valeur qui semble aberrante pour la couche de surface en septembre 2008 ($0,166 \mu\text{mol/L}$), la moyenne est de $0,034 \pm 0,026 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et les valeurs extrêmes vont de $0,008$ à $0,094 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (Tableau 5 et Annexe 3).

Phosphates

Rappel : Dans l'eau de mer le phosphore dissous est essentiellement présent sous forme d'ions orthophosphates. Leur concentration dépend de phénomènes physiques et biologiques ou chimiques. Les teneurs sont généralement très faibles en surface et augmentent avec la profondeur au-dessous de la zone euphotique (La zone euphotique correspond à la hauteur d'eau qui est pénétrée par la lumière). En milieu côtier, une augmentation des concentrations est un signe d'influence terrigène.

Globalement les concentrations en phosphates augmentent régulièrement sur toute la colonne d'eau entre août et octobre puis diminuent jusqu'en décembre. Dans les couches de surface et de fond sont mesurées les concentrations les plus fortes, respectivement 0,114 et 0,092 $\mu\text{mol/L}$ (Tableau 5 et Annexe 3).

Silicates

Rappel : Bien que le silicium ne soit pas un composant de la matière vivante proprement dite, il constitue l'essentiel des squelettes de divers organismes marins. Sa concentration dans l'eau de mer qui peut devenir insuffisante par suite de sa très faible solubilité, varie en fonction de l'origine et la nature des eaux. Ainsi, dans le domaine océanique, les concentrations en surface sont généralement très faibles mais elles augmentent progressivement à mesure que l'on se rapproche des côtes ou des fonds abyssaux.

Inversement aux phosphates, les valeurs les plus faibles ont été mesurées en octobre, où l'on enregistre des concentrations entre 2 et 3 fois moins élevées. Peu de variations dans la colonne d'eau sont constatées (Tableau 5 et Annexe 3).

Tableau 5 : Distribution des concentrations en sels nutritifs dissous (nitrates+nitrites, ammonium, phosphates et silicates) à la station St16 d'août à décembre 2008.

	NH4 ($\mu\text{mol/L}$)	NO2+NO3 ($\mu\text{mol/L}$)	PO4 ($\mu\text{mol/L}$)	SiO4 ($\mu\text{mol/L}$)
Minimum	0,008	0,011	0,017	0,425
Maximum	0,166	0,416	0,114	2,021
Moyenne	0,043	0,126	0,058	1,221
Ecart-type	0,042	0,120	0,029	0,560

Carbone, azote et phosphore organiques

Rappel : La distinction entre la matière dissoute et particulaire est arbitraire, cependant dans les études environnementales, il est admis que la limite de taille pour les séparer est de 0,45 μm (Strickland et Parsons, 1972).

Azote et phosphore dissous

Rappel : La contribution naturelle de l'azote et du phosphore provient de la dégradation de matière de nature biogénique qu'elle soit d'origine océanique (bactéries, phytoplancton, zooplancton, macro-organismes pélagiques, ...) ou terrestre (bactéries, débris végétaux, ...) voire éolienne (bactéries, pollens, ...). D'une manière générale, la concentration en composés dissous est très faible particulièrement dans l'océan ouvert.

Les concentrations en azote dissous sont peu variables d'une campagne à l'autre et ne montrent pas non plus de grandes variations à l'intérieur de la colonne d'eau ((Tableau 6 et Annexe 3).

En ce qui concerne le phosphore dissous, les eaux s'appauvrissent progressivement entre les campagnes d'août et décembre. Ce phénomène est particulièrement remarquable dans les eaux de fond où la concentration passe de 0,211 à 0,040 $\mu\text{mol/L}$ (Tableau 6 et Annexe 3).

Carbone, azote et phosphore particulaires

Rappel : La fraction particulaire de ces éléments est constituée des matières en suspension de tailles diverses qui sont transportées au sein des masses d'eau. Leur origine est également océanique, terrestre voir éolienne. Les concentrations présentent d'ordinaire un gradient de côte-large et peuvent montrer des discontinuités verticales en fonction de l'existence ou non de couches turbides.

Les fractions particulaires de l'azote se distribuent selon un schéma identique à celui de l'ammonium : augmentation progressive des concentrations entre les mois d'août et décembre 2008 ; les valeurs les plus faibles étant de l'ordre de $0,698 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en septembre et la plus élevée de $1,384 \mu\text{mol.L}^{-1}$ en décembre dans la couche en surface (Tableau 6 et Annexe 3).

Le carbone organique particulaire suit une distribution spatiale semblable à celle de l'azote et du phosphore, c'est-à-dire une augmentation globale entre août et décembre. Les valeurs les plus fortes sont cependant mesurées pour le mois d'octobre, le maximum étant relevé dans la couche turbide de fond ($251,15 \mu\text{mol.L}^{-1}$), (Tableau 6 et Annexe 3).

Tableau 6 : Distribution des concentrations en carbone, azote et phosphore organiques dissous et particulaires à la station St16 d'août à décembre 2008.

	POD ($\mu\text{mol/l}$)	NOD ($\mu\text{mol/l}$)	POP ($\mu\text{mol/L}$)	NOP (tec) ($\mu\text{mol/L}$)	C _{org} (CHN)
Minimum	0,040	2,620	0,018	0,698	56
Maximum	0,223	4,310	0,104	1,384	252
Moyenne	0,145	3,591	0,067	0,911	116
Ecart-type	0,056	0,522	0,056	0,189	55

Chlorophylle a et phéopigments

Rappel : La chlorophylle est indispensable à la photosynthèse des algues, son dosage permet donc d'estimer la biomasse phyto-planctonique et de ce fait le niveau trophique (oligotrophie/eutrophie) du milieu (Fichez et al., 2005). Sa dégradation donne de nombreux composés dont principalement les phéopigments.

Pour la chlorophylle peu de variations sont enregistrées entre les campagnes d'août et d'octobre, bien que les eaux profondes soient sensiblement plus riches. En novembre et décembre, des pics de concentration sont mesurés, respectivement dans les eaux de surface ($1,42 \mu\text{g/L}$) et de mi-profondeur ($2,19 \mu\text{g/L}$), (Tableau 6 et Annexe 3).

La distribution des phéopigments est exactement identique, à savoir, des valeurs maximales de concentration pour les mois de novembre et de décembre, respectivement en surface ($0,32 \mu\text{g/L}$) et à mi-profondeur ($0,37 \mu\text{g/L}$), (Tableau 7 et Annexe 3).

Tableau 7 : Distribution des concentrations en carbone, azote et phosphore organiques dissous et particulaires à la station St16 d'août à décembre 2008.

	Chl a ($\mu\text{g/l}$)	Pheo ($\mu\text{g/l}$)
Minimum	0,282	0,076
Maximum	2,193	0,365
Moyenne	0,657	0,183
Ecart-type	0,507	0,087

Hydrocarbures totaux

L'analyse des 3 prélèvements mensuels à la station St16 (Annexe 2), n'a pas permis de mettre en évidence des concentrations en hydrocarbures totaux supérieures à la limite de détection de la méthode ($ld < 0,05 \text{ mg/L}$).

Distribution des métaux dissous dans la colonne d'eau

Les résultats d'analyses des métaux dissous sont regroupés dans les Annexes 4 et 5.

Bien que les valeurs restent très homogènes dans leur ensemble, les analyses montrent en particulier pour le manganèse, le cobalt, le nickel et le chrome une sensible augmentation des concentrations dans la couche de surface en novembre et décembre 2008, accroissement qui s'amorce dès le mois d'octobre (Tableau 8 et Annexes 4 et 5). Pour le nickel par exemple, la concentration passe de $0,353 \text{ } \mu\text{g/L}$ en août à $0,636 \text{ } \mu\text{g/L}$ en novembre 2008. Exception faites de ces deux mesures, les concentrations en nickel sont remarquablement constantes ($0,321 \pm 0,043 \text{ } \mu\text{g/L}$ tout le long des campagnes de prélèvement).

Tableau 8 : Distribution au cours du temps des valeurs de métaux dissous dans les eaux de la station St16.

	As ($\mu\text{g/L}$)	Cr (VI) ($\mu\text{g/L}$)	Cr (total) ($\mu\text{g/L}$)	Co ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Fe ($\mu\text{g/L}$)	Mn ($\mu\text{g/L}$)	Ni ($\mu\text{g/L}$)	Zn ($\mu\text{g/L}$)
Min	0,221	0,113	0,148	0,026	0,056	0,019	0,132	0,246	0,143
Max	1,271	0,221	0,229	0,092	0,528	0,126	0,395	0,636	1,011
Moyenne	0,603	0,139	0,162	0,045	0,144	0,062	0,232	0,358	0,515
Ecart-type	0,346	0,033	0,026	0,017	0,119	0,034	0,077	0,107	0,235

CONCLUSION

Bien qu'aucune tendance systématique ne soit perceptible au cours de ce suivi (Tableau 8), on peut observer toutefois des augmentations nettes dans les concentrations de métaux dissous en fin de période d'études (novembre et décembre). Ces augmentations concernent particulièrement la couche des eaux de surfaces et peuvent être mises en parallèle avec les variations des paramètres physico-chimiques des masses d'eau (profils CTD) sans toutefois pour autant, qu'il existe une relation explicite. Seule, la présence de couches dessalées détectées en surface (Annexe 1) peut traduire l'arrivée sporadique d'eaux continentales qui sont plus riches en métaux.

BIBLIOGRAPHIE

- Anderson D.H. and Robinson R.J., 1947. Rapid electrometric determination of the alkalinity of sea water using a glass electrode. *Ind. Eng. Chem. Anal.*, ISSN 0096-4484, 18 :767-769
- Fanning G.O., Pilson M.E.Q., 1973. On the spectrophotometric determination of dissolved silica in natural waters. *Anal. Chem.*, 45 : 136-140.
- Fichez R., Moreton B., Pringault O., Viret H., 2005 – Fiche 1 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux. Convention de Recherche IRD/Goro-Ni N°9104
- Fichez R., Adjeroud M., Bozec Y.M., Breau L., Chancerelle Y., Chevillon C., Douillet P., Fernandez J.M., Frouin P., Kulbicki M., Moreton B., Ouillon S., Payri C., Perez T., Sasal P., Thébault J., 2005. A review of selected indicators of particle, nutrient and metals inputs in coral reef lagoon systems. *Aquatic Living Resources*, 18: 125-147
- Holms-Hansen O., Lorenzen C.J., Holmes R.W., Strickland J.D.H., 1965. Fluorimetric determination of chlorophyll. *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, 30 : 3-15.
- Lorenzen C.J., 1966. A method for the continuous measurement of in vivo chlorophyll concentration. *Deep Sea Res.*, 13 : 223-227.
- Murphy J., Riley J.P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27 : 31-36.
- Oudot C., Montel Y., 1988. A high sensitivity method for the determination of nanomolar concentrations of nitrate and nitrite in seawater with a Technicon Autoanalyzer II. *Mar. Chem.*, 24 : 239-252.
- Raimbault P., Slawyk G., Coste B., Fry J., 1990. Feasibility of measuring an automated colorimetric procedure for the determination of seawater nitrate in the 0 to 100nM range : examples from field and culture. *Mar. Biol.*, 104 : 347-351.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Localisation géographique de la station de prélèvements St16.	6
Figure 2 : Marégrammes des campagnes de prélèvements à la station St16 pour les mois d'août à décembre 2008. Le point représente l'heure du prélèvement.	7

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Localisation en longitude et latitude de la station St16.....	6
Tableau 2 : Résultats d'analyse des échantillons certifiés TM-26.3 et TMDA-61.	11
Tableau 3 : Résultats d'analyses des échantillons de référence NASS-5 et CASS-4.	11
Tableau 4 : Synthèse des valeurs de température, fluorescence, turbidité et salinité.....	12
Tableau 5 : Distribution des concentrations en sels nutritifs dissous (nitrates+nitrites, ammonium, phosphates et silicates) à la station St16 d'août à décembre 2008.	14
Tableau 6 : Distribution des concentrations en carbone, azote et phosphore organiques dissous et particulaires à la station St16 d'août à décembre 2008.....	15
Tableau 7 : Distribution des concentrations en carbone, azote et phosphore organiques dissous et particulaires à la station St16 d'août à décembre 2008.....	15
Tableau 8 : Distribution au cours du temps des valeurs de métaux dissous dans les eaux de la station St16.	16

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1

Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 :
Principales caractéristiques physico-chimiques : Profils CTD obtenus avec une sonde multiparamétrique SBE 19 pour la station St16 (Baie du Prony).

Annexe 2

Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 :
Concentration en matières en suspension (MEST), Mg, carbonates, sulfates, hydrocarbures et pH pour les 3 niveaux de prélèvements de la station St16 (Baie du Prony).

Annexe 3

Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 :
Concentrations en sels nutritifs dissous (Nitrates+nitrites, ammonium, Phosphates, Silicates azote et phosphore organique) et particulaires (Carbone, azote, phosphore, pigments chlorophylliens) pour les 3 niveaux de prélèvements de la station St16 (Baie du Prony).

Annexe 4

Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 :
Concentrations des métaux dissous (As, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) pour les 3 niveaux de prélèvements de la station St16 (Baie du Prony).

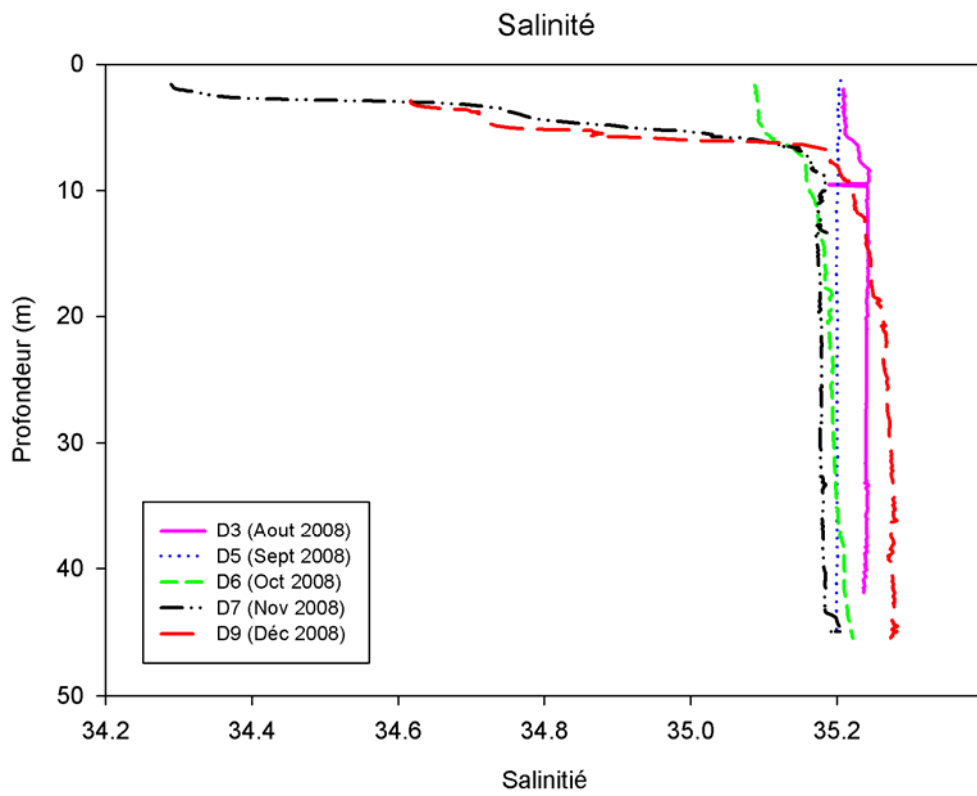
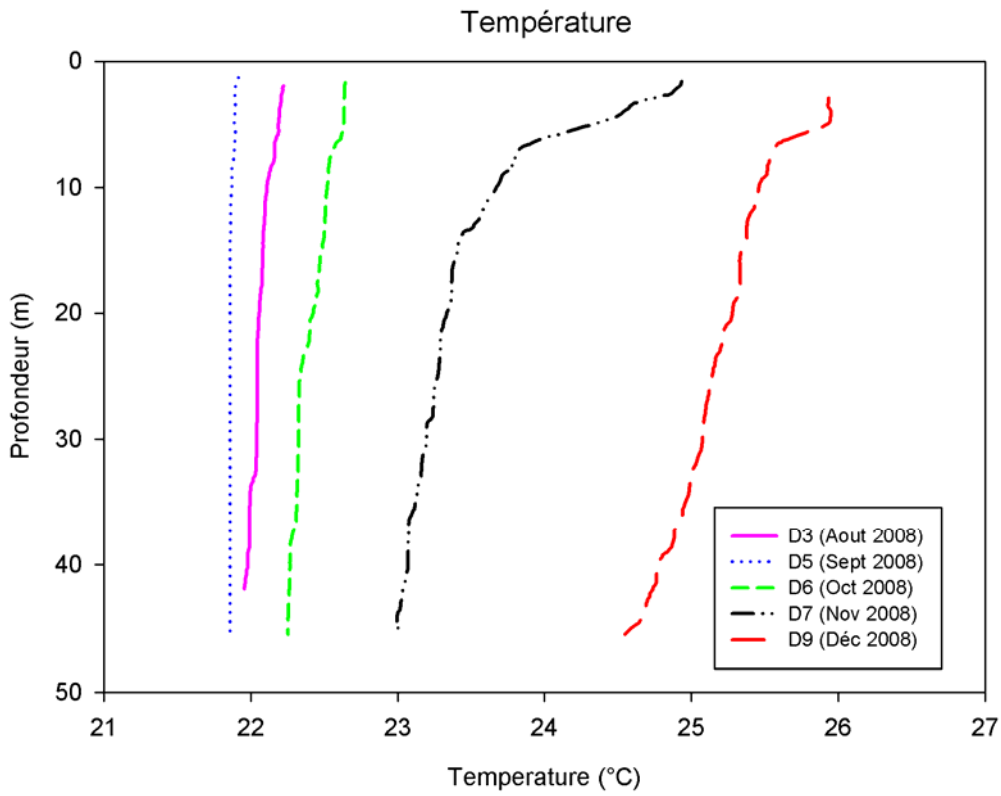
Annexe 5

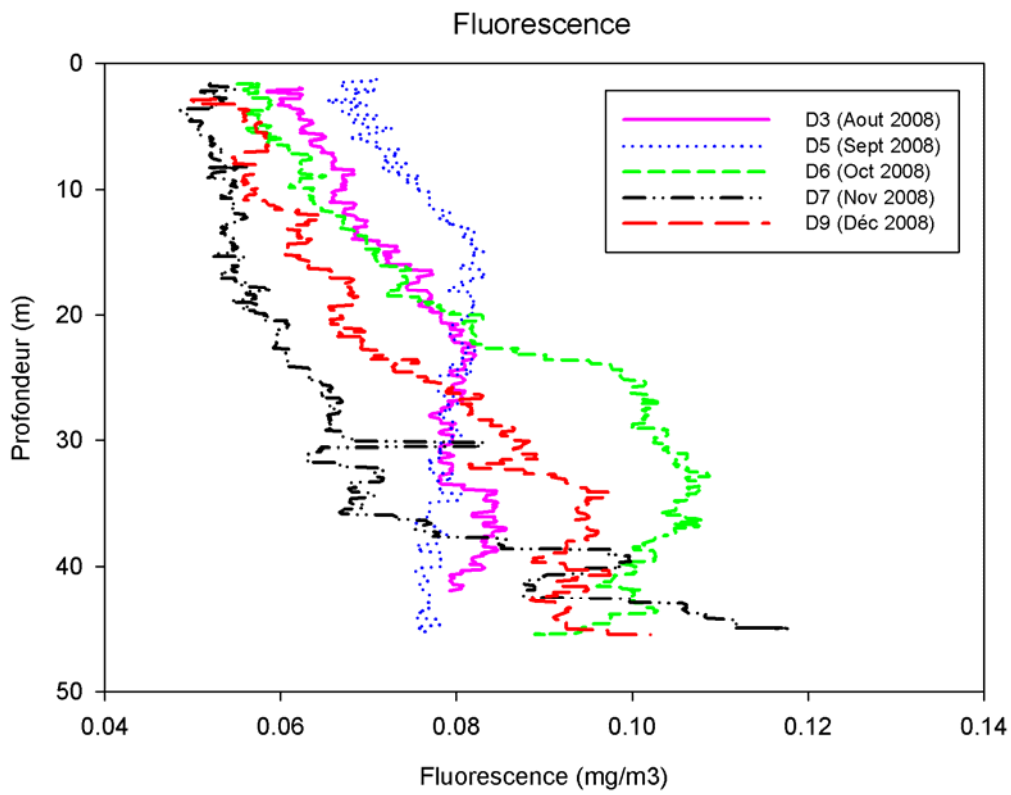
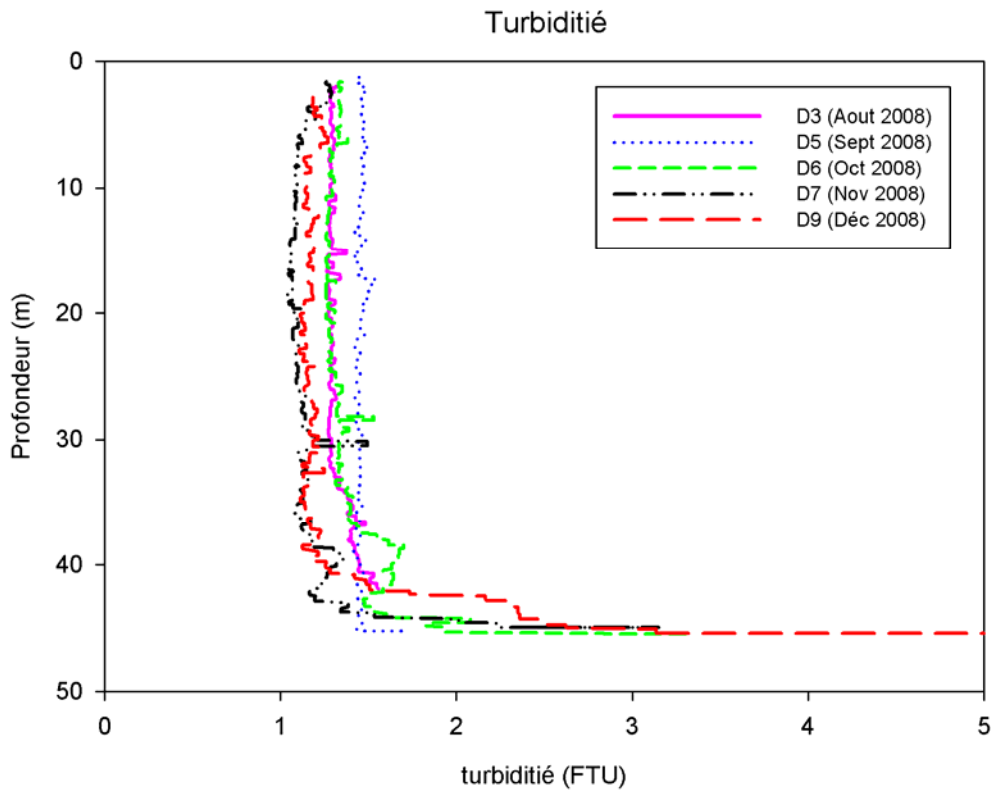
Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 :
Evolutions temporelles des concentrations des métaux dissous (As, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Mn, Ni et Zn), ammonium, chlorophylle a, phéo-pigments, phosphates, silicates, NOD, POD, NO₂+NO₃, POP, COP, NOP et matière en suspension (MES).

ANNEXE 1

Principales caractéristiques physico-chimiques : Profils CTD obtenus avec une sonde multiparamétrique SBE 19.

Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 : Les valeurs des paramètres température, salinité, turbidité, fluorimétrie et irradiance sont regroupées par série temporelles





ANNEXE 2

Paramètres physico-chimiques et hydrocarbures totaux

Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 : Concentration en matières en suspension (MES), Mg, sulfates (SO_4^{2-}), carbonates CO_3^{2-} et hydrocarbures total (HC) et valeurs du pH pour les 3 niveaux de prélèvements de la station St16 (Port industriel) de la Baie du Prony ; Les profondeurs de prélèvement sont : S = surface + 3 m ; M = mi-profondeur ; F = fond -3m ; (*) = Echantillon non traité ; (-) Absence de résultat ; (Nd) = Non déterminée.

		août-08	sept-08	oct-08	nov-08	déc-08
MES (mg/L)	S	0,46	0,30	0,53	0,77	1,45
	M	0,46	0,35	0,49	0,49	1,09
	F	0,47	0,30	0,23	0,51	0,60
pH	S	8,25	8,13	8,15	8,16	8,09
	M	8,25	8,14	8,14	8,16	8,06
	F	8,25	8,16	8,15	8,16	8,12
Mg (mg/L)	S	1391	1368	1376	1347	1305
	M	1395	1357	1365	1376	1368
	F	1355	1397	1392	1376	1359
CO ₃ (µEq/L)	S	2278	2361	2258	2361	2209
	M	2423	2299	2361	2403	2347
	F	2361	2299	2299	2361	2354
SO ₄ (mg/L)	S	2 883	2895	2792	2832	2789
	M	2 801	2816	2870	2748	2844
	F	2 761	2734	2783	2865	2831
HC (mg/L)	S	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	M	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
	F	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

ANNEXE 3

Sels nutritifs

Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 : Concentration en ($\text{NO}_2 + \text{NO}_3$), NH_4 , PO_4 , SiO_4 , N et P organique dissous (NOD et POD), C, N et P organique particulaire (COP, NOP et POP), N et P totaux, Chlorophylle a et en Phéopigments dans les eaux de la station St16 de la Baie du Prony ; Les profondeurs de prélèvement sont : S = surface + 3 m ; M = mi-profondeur ; F = fond -3m ; (*) = Echantillon non traité ; (-) = Echantillon unique, pas d'écart-type calculable ou absence de résultat.

		Août-08	sept-08	oct-08	nov-08	déc-08
NH₄ (μmol/L)	S	0,010	0,166	0,026	0,031	0,036
	M	0,008	0,036	0,019	0,020	0,018
	F	0,011	0,036	0,083	0,094	0,048
NO₂ + NO₃ (μmol/L)	S	0,076	0,104	0,416	0,374	0,048
	M	0,070	0,113	0,130	0,011	0,025
	F	0,076	0,076	0,178	0,177	0,023
Chlorophylle a (μg/L)	S	0,36	0,59	0,30	1,42	0,28
	M	0,38	0,63	0,47	0,44	2,19
	F	0,57	0,59	0,78	0,36	0,48
Phéo-pigments (μg/L)	S	0,10	0,16	0,08	0,32	0,10
	M	0,11	0,20	0,17	0,14	0,37
	F	0,17	0,21	0,31	0,15	0,15
POD (μmol/L)	S	0,194	0,223	0,109	0,139	0,111
	M	0,189	0,200	0,140	0,107	0,099
	F	0,210	0,211	0,087	0,116	0,040
NOD (μmol/L)	S	3,776	2,620	3,690	3,779	4,310
	M	4,028	3,419	3,548	3,968	3,862
	F	4,084	3,927	2,837	3,341	2,672
POP (μmol/L)	S	0,104	0,064	0,018	0,052	0,085
	M	0,102	0,077	0,067	0,06	0,055
	F	0,075	0,081	0,058	0,060	0,041

		Août-08	sept-08	oct-08	nov-08	déc-08
NOP (µmol/L)	S	0,67	1,66	1,98	1,06	1,93
Valeurs Technicon	M	0,50	1,53	1,81	1,17	0,95
	F	0,78	1,05	3,93	0,93	2,02
C organique (µg/L)	S	72,8	97,7	137,6	90,0	87,2
	M	56,6	100,1	174,7	72,0	181,0
	F	94,4	74,8	251,5	76,0	167,3
PO₄ (µmol/L)	S	0,017	0,043	0,114	0,028	0,022
	M	0,019	0,044	0,064	0,060	0,029
	F	0,024	0,039	0,092	0,092	0,063
SiO₄ (µmol/L)	S	1,99	1,64	0,57	1,37	1,27
	M	1,69	1,73	0,42	0,72	0,82
	F	2,02	1,78	0,53	0,85	0,92

ANNEXE 4

Concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau

Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 : Concentrations des métaux dissous (As, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Fe, Mn, Ni et Zn) analysés dans la colonne d'eau à 3 profondeurs : S = surface -3m, M = mi-profondeur, F = fond + 3 m ; (<DL) = Valeur inférieure à la limite de détection de l'ICP-OES ; (-) = Dosage non effectué,

		Août-08	Sept-08	Oct-08	Nov-08	Déc-08
As (µg/L)	S	0,221	1,271	0,613	-	-
	M	0,302	0,930	0,349	-	-
	F	0,837	0,437	0,468	-	-
Co (µg/L)	S	0,050	0,043	0,044	0,092	0,065
	M	0,048	0,044	0,026	0,032	0,028
	F	0,051	0,045	0,030	0,038	0,034
Cr (VI) (µg/L)	S	0,116	0,137	0,221	0,296	0,217
	M	0,116	0,139	0,128	0,116	0,087
	F	0,113	0,136	0,143	0,110	0,107
Cr (total) (µg/L)	S	0,150	0,160	0,229	0,415	0,330
	M	0,152	0,161	0,149	0,188	0,0196
	F	0,148	0,150	0,156	0,188	0,177
Cu (µg/L)	S	0,181	0,170	0,528	0,113	0,203
	M	0,090	0,058	0,112	0,056	0,091
	F	0,063	0,178	0,185	0,063	0,067
Fe (µg/L)	S	0,117	0,061	0,058	0,047	0,057
	M	0,126	0,019	0,053	0,037	0,087
	F	0,119	0,032	0,044	0,035	0,041
Mn (µg/L)	S	0,275	0,188	0,363	0,395	0,260
	M	0,273	0,153	0,204	0,227	0,132
	F	0,250	0,170	0,162	0,275	0,159

		Août-08	sept-08	oct-08	nov-08	déc-08
Ni (µg/L)	S	0,353	0,310	0,410	0,636	0,562
	M	0,349	0,291	0,323	0,246	0,284
	F	0,350	0,320	0,357	0,289	0,284
Zn (µg/L)	S	0,490	1,011	0,467	0,734	0,493
	M	0,625	0,143	0,283	0,486	0,383
	F	0,485	0,955	0,308	0,471	0,395

ANNEXE 5

Concentrations des métaux dissous, sels nutritifs et MES dans la colonne d'eau

Campagnes d'août, septembre, octobre, novembre et décembre 2008 : Evolutions temporelles des concentrations des métaux dissous (As, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Mn, Ni et Zn), ammonium, chlorophylle a, phéo-pigments, phosphates, silicates, NOD, POD, NO₂+NO₃, POP, COP, NOP et matière en suspension (MES). Les graphiques montrent les résultats d'analyses obtenues dans la colonne d'eau à 3 profondeurs : S = surface -3m, M = mi-profondeur, F = fond + 3 m ; (<DL) = Valeur inférieure à la limite de détection de l'ICP-OES ; (-) = Dosage non effectué.

