QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX (ST15 & ST16) CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013

SYNTHESE

Mars, mai, août et novembre 2013

AEL-LEA

7 février 2014

Photos de couverture AEL : Filtre jaune, station « Prony Wharf », paysage du sud, CTD

CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL-LEA

Convention n° T1368

QUALITE PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX (ST15 & ST16)
Campagnes trimestrielles de 2013

Le Grand H.
Kaplan H.
Haddad L.
Senia J.
Pluchino S.
Raynal A.
Moreton B.
Kumar-Roiné S.
Fernandez JM.

Nombre de pages : 38

	N/Ref :	V/Ref :
Identification	121205-VI-18	T1368
Titre complet	Suivi environnemental du milieu marin (2013-2015) Qualité physico-chimique des eaux (St15 & St16) : Campagnes trimestrielles de 2013	
Auteurs	Le Grand H., Kaplan H., Haddad L., Senia J., Pluchino S., Raynal A., Moreton B., Kumar-Roiné S., 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 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, avril, août et novembre) afin de déterminer les principaux paramètres physico-chimiques, les concentrations en métaux dissous ainsi que les concentrations en hydrocarbures. Cette étude met en évidence l'influence des apports d'eaux douces sur la qualité physico-chimique des masses d'eaux et leurs concentrations en métaux dissous. L'étude des concentrations des métaux dissous Co, Cr(VI), Mn, Ni et Cu mesurées depuis le début des campagnes trimestrielles n'a dégagé aucune tendance particulière au fils des années. L'évolution de ces concentrations, notamment à la station St15, est à relier aux phénomènes météorologiques naturels tels que les précipitations, la marée ou la force et direction du vent.	

APPROBATION			
FONCTION	**NOMS**	**VISA**	**DATE**
Rédacteur	Le Grand H		05/02/2014
Vérificateur	Pousse C		18/01/2014
Approbateur	Fernandez JM		05/02/2014

EVOLUTION		
VERSION	**DESCRIPTION DES MISES A JOUR**	**DATE**
V1	Rapport final (St15+St16)	07/02/2014

COPIE - DIFFUSION	
NOM	**ORGANISME**
Céline Casalis	VALE NC, Département Environnement

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 6
METHODOLOGIE 7
A. SITE D'ETUDE 7
B. CONDITIONS METEOROLOGIQUES DES PRELEVEMENTS 8
C. CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES 9
D. ECHANTILONNAGE 10
E. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET ANALYSES 10
RESULTATS 11
F. STRUCTURES DES MASSES D'EAU 11
1) Eléments majeurs et pH 15
2) Matière en suspension 16
3) Carbonates (Station St16) 17
4) Hydrocarbures totaux 18
5) Distribution des Métaux dissous 18
SYNTHESE 22
A. ST15 22
B. ST16 25
CONCLUSION 28
REFERENCES 29
LISTE DES FIGURES 30
LISTE DES TABLEAUX 36
LISTE DES ANNEXES 37

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 novembre 2013 ;
- une synthèse des résultats des concentrations en métaux dissous mesurées semestriellement entre 2008 et 2011 puis trimestriellement depuis octobre 2011 sur la station St15 et trimestriellement depuis août 2008 sur la station St16.

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

METHODOLOGIE

A. SITE D'ETUDE

Les échantillonnages de la colonne d'eau se sont déroulés lors des deux campagnes semestrielles, « saison humide » (26 mars 2013) et « saison sèche » (8 août 2013) ainsi que lors de deux campagnes trimestrielles qui ont eu lieu le 14 mai et le 24 octobre 2013.

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

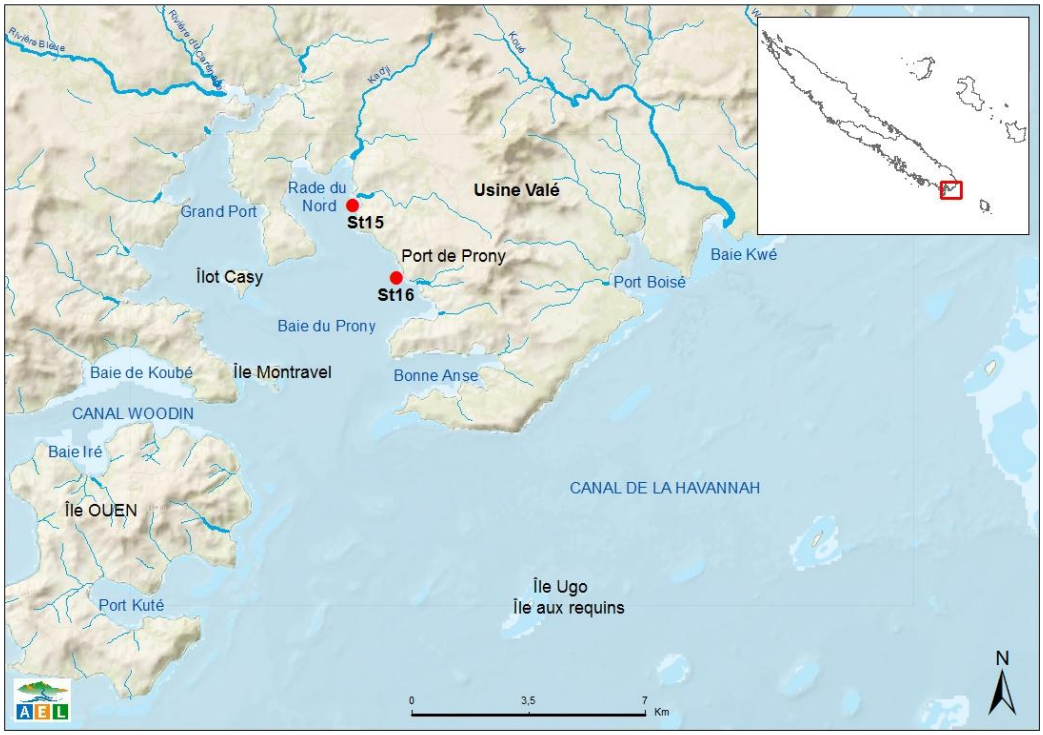

Figure 1 : Localisation géographique des stations de prélèvements dans la colonne d'eau.

B. CONDITIONS METEOROLOGIQUES DES PRELEVEMENTS

Les conditions météorologiques de chaque campagne sont décrites ci-dessous. Les hauteurs des précipitations quotidiennes pendant les campagnes et la semaine précédant celle-ci sont regroupées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.

Campagne du 26 mars 2013 :

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

- Vent : ~ 15-20 Nds ;
- Pluie : 33 mm cumulés en 5 jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Conditions générales : beau temps avec quelques nuages ;
- Vent : Vent E 15 Nds ;
- Pluie : 1,2 mm ont été relevés pendant la campagne.

Campagne du 14 mai 2013 :

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

- Vent : ~15 Nds avec un maximum relevé à 28 Nds le 11/05/13.
- Pluie : 14,4 mm accumulés en 5 jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Conditions générales : beau temps, mer calme ;
- Vent : <5 Nds ;
- Pluie : pas de pluie.

Campagne du 8 août 2013 :

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

- Vent : ~5-10 Nds ;
- Pluie : 8,8 mm accumulés en 5 jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Conditions générales : beau temps, mer calme ;
- Vent : <5 Nds ;
- Pluie : 80 mm ont été relevés le 8 août ; ces précipitations ont eu lieu après les prélèvements.

Campagne du 24 octobre 2013 :

Conditions météorologiques de la semaine précédant la campagne de prélèvements :

- Conditions générales : nuageux avec averses,
- Pluie : 45,3 mm cumulés en 5 jours.

Conditions météorologiques pendant la campagne de prélèvements :

- Conditions générales : Pluie et brouillard ;
- Vent : SO 15-20 Nds ;
- Pluie : 22 mm ont été relevés pendant la campagne.

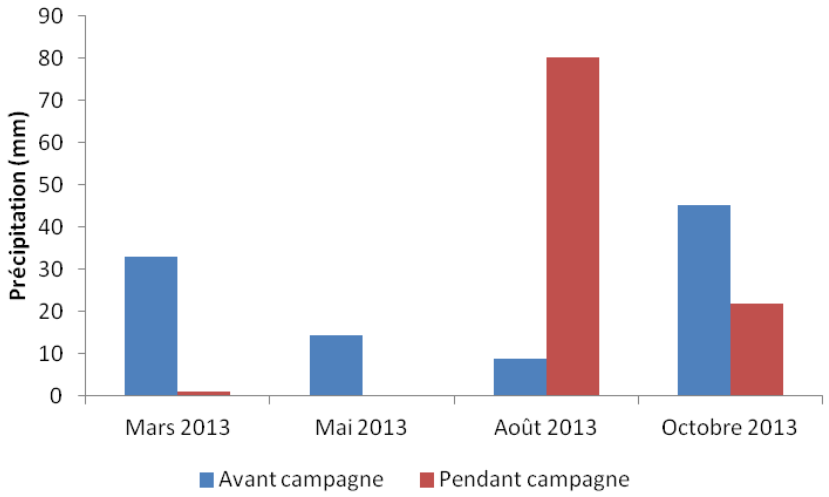

Figure 2 : Cumul des précipitations avant (5 jours) et pendant les campagnes trimestrielles de 2013.

C. CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES

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

Les prélèvements ont été réalisés autour de l'étale de marée haute pour les 3 dernières campagnes et de marée basse pour la première (mars 2013).

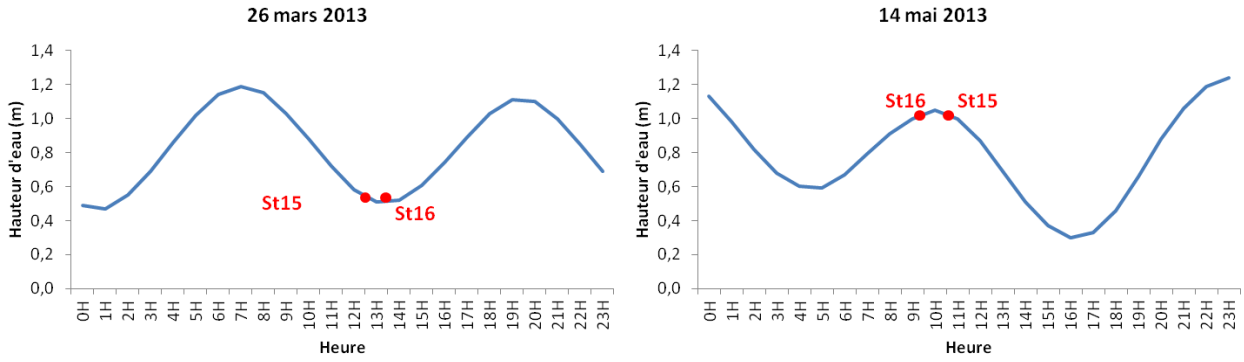

Figure 3 : Heures de prélèvements dans la colonne d'eau et marégrammes des campagnes trimestrielles du 26 mars et 14 mai 2013.

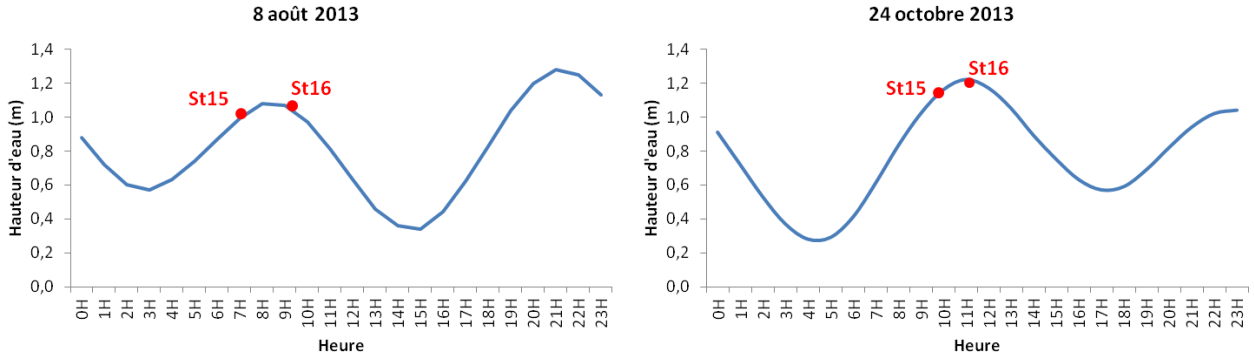

Figure 4 : Heures de prélèvements dans la colonne d'eau et marégrammes des campagnes trimestrielles du 8 août et du 24 octobre 2013.

D. ECHANTILONNAGE

Le détail des opérations d'échantillonnage est décrit dans les deux rapports semestriels de 2013 (Le Grand et al., 2013a et 2013b.

En bref, pour chaque station, les prélèvements d'eau ont été effectués : *(i)* par bouteille « Niskin » pour la détermination des paramètres physico-chimiques ; *(ii)* par bouteille « Goflo, Metal-Free » pour le dosage des métaux dissous et des hydrocarbures totaux.

Les profondeurs d'échantillonnage ont été les suivantes :

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

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

- profils multiparamétriques avec la sonde CTD (Seabird, modèle SBE 19 Plus) afin de déterminer la salinité, la température, la turbidité et la fluorescence dans la colonne d'eau ;
- prélèvements d'eau pour la détermination du pH, des MES, et des concentrations en magnésium, sulfates et, carbonates (pour la station St16 uniquement) ;
- prélèvements d'eau pour l'analyse des hydrocarbures totaux ;
- prélèvements d'eau à des fins d'analyse des métaux dissous spectrométrie d'émission couplée à une torche à plasma (ICP-OES) pour Co, Cu, Mn, Ni et Zn et par électrochimie (Voltammétrie) pour les dosages du couple Cr/Cr(VI).

E. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET ANALYSES

Les méthodes sont décrites en Annexe 1.

RESULTATS

F. 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 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 pigment chlorophyllien et donc de quantifier globalement la biomasse phytoplanctonique (Aminot et Kérouel 2004).*

Les valeurs des paramètres physico-chimiques (température, salinité, fluorescence et turbidité) mesurées aux stations St15 et St16 lors des campagnes de mars, mai, août et octobre 2013 sont reportées dans les Figure 5, Figure 6, Tableau 1 et Tableau 2.

L'ensemble des données montre que :

- La **température** dans la colonne d'eau est relativement homogène pour les stations St15 et St16, toutes campagnes confondues. Toutefois, elles sont maximales en mars (St15 : 25,80 ± 0,25 °C ; St16 : 25,42 ± 0,21 °C) et inférieures de 7 à 5 °C en août (St15 : 18,43 ± 0,04 °C ; St16 : 20,92 ± 0,03 °C). A la station St15, la température moyenne mesurée en août 2013 est bien plus faible que celle mesurée à la station St16, les apports d'eaux douces provenant du Creek de la Rade Nord contribuant au refroidissement des eaux ; cette différence de température entre les 2 stations n'a pas été observée lors des 3 autres campagnes. Durant les intersaisons, les eaux sont comprises entre 24,19 ± 0,24 °C (St15) et 23,79 ± 0,20 °C (St16) en mai et 23,59 ± 0,15 °C (St15) et 23,38 ± 0,03°C (St16) en octobre.
- Les profils de **salinité** mettent en évidence une nette stratification des masses d'eau à la station St15 avec des valeurs plus faibles jusqu'à 10 mètres sous la surface. La plus forte dessalure (33,74 ‰) a été mesurée en mars et résulte de l'effet cumulé des précipitations ayant eu lieu avant la campagne ainsi que de l'horaire de cette mesure, celle-ci ayant été effectuée à l'étale de marée basse. À la station St16, ce sont les profils de mai et août qui présentent une nette stratification des eaux de surface et affectent les 10 premiers mètres ; les profils de mars et octobre présentant une salinité très homogène au sein de la colonne d'eau. La faible salinité de surface mesurée en mai et août 2013 n'est pas directement corrélable aux précipitations, d'une part car les pluies ont été faibles en mai et, d'autre part, les fortes précipitations

d'août aurait dues être logiquement beaucoup plus marquées à la station St15 (Creek de la Rade Nord) qu'en St16, or tel n'est pas le cas. La présence de bassins de décantation dans l'enceinte de l'usine permet probablement de déverser des flux d'eaux douces en déphasage avec les précipitations.

- Les stations St15 et St16 présentent les mêmes variations de **fluorescence**. Celle-ci diminue avec la profondeur en mars et octobre 2013 et présente un pic à mi-profondeur en mai et août 2013 ; les maximums de fluorescence ayant été relevés en mai (St15 = 1,58 ; St16 = 1,21 mg/m^3). Les pics de fluorescence observés lors de cette campagne coïncident avec la présence d'un néphéloide benthique. Des travaux récents (Le Borgne et al., 2010) ont montré que la concentration de chlorophylle *a* la plus élevée était mesurée entre mai et juillet dans le lagon calédonien, d'une part à cause de la diminution de l'intensité lumineuse et, d'autre part, de la diminution de pression due au broutage du zooplancton dont la biomasse diminue en hiver.

- Globalement, la **turbidité** présente des valeurs plus élevées en profondeur. Certains profils mettent en évidence des néphéloïdes benthiques ; à la station St15 en mai (3,02 NTU) et à la station St16 en mars 2013 (1,12 NTU). La valeur maximale de turbidité a été mesurée en profondeur à la station St16 en octobre 2013 (3,12 NTU). A l'inverse, la turbidité mesurée à la station St15 en octobre ne présente pas de variation particulière.

  Globalement, la turbidité mesurée lors des différentes campagnes 2013 n'est pas directement corrélée aux précipitations enregistrées. En effet, à la station St15, la plus influencée par les apports terrigènes, la turbidité maximale a été enregistrée pendant la campagne de mai en profondeur alors que les précipitations cumulées avant et pendant la campagne sont faibles. Ce néphéloïde benthique peut provenir d'une remise en suspension des sédiments provoquée par le vent qui était assez fort avant la campagne (e.g. max à 28 Nds mesurée le 11/05/14).

CE QU'IL FAUT RETENIR

Les profils des variables physico-chimiques mettent en évidence l'influence des apports d'eaux douces provenant du Creek de la Baie du Prony sur la station St15, notamment au niveau des eaux de surface dont la salinité est plus faible.

Ces profils montrent également que certaines variations ne sont pas nécessairement directement liées aux apports d'eaux douces des creeks, mais s'expliquent également par d'autres phénomènes tels que la direction et la force du vent pouvant remettre en suspension les sédiments et entrainer la formation de néphéloïdes benthiques (St15 en mai 2013). L'horaire de la marée peut également accentuer ou diminuer les apports d'eaux douces dans la Baie du Prony. La fluorescence présente également une variation saisonnière, celle-ci étant plus élevée en saison fraîche, entre mai et juillet.

Les profils de salinité de la station St16 ne montrent pas de corrélation avec les apports d'eaux douces récents des creeks adjacents mais sont reliés aux flux contrôles provenant des bassins de décantation de l'usine.

PRONY CREEK BAIE NORD : ST15

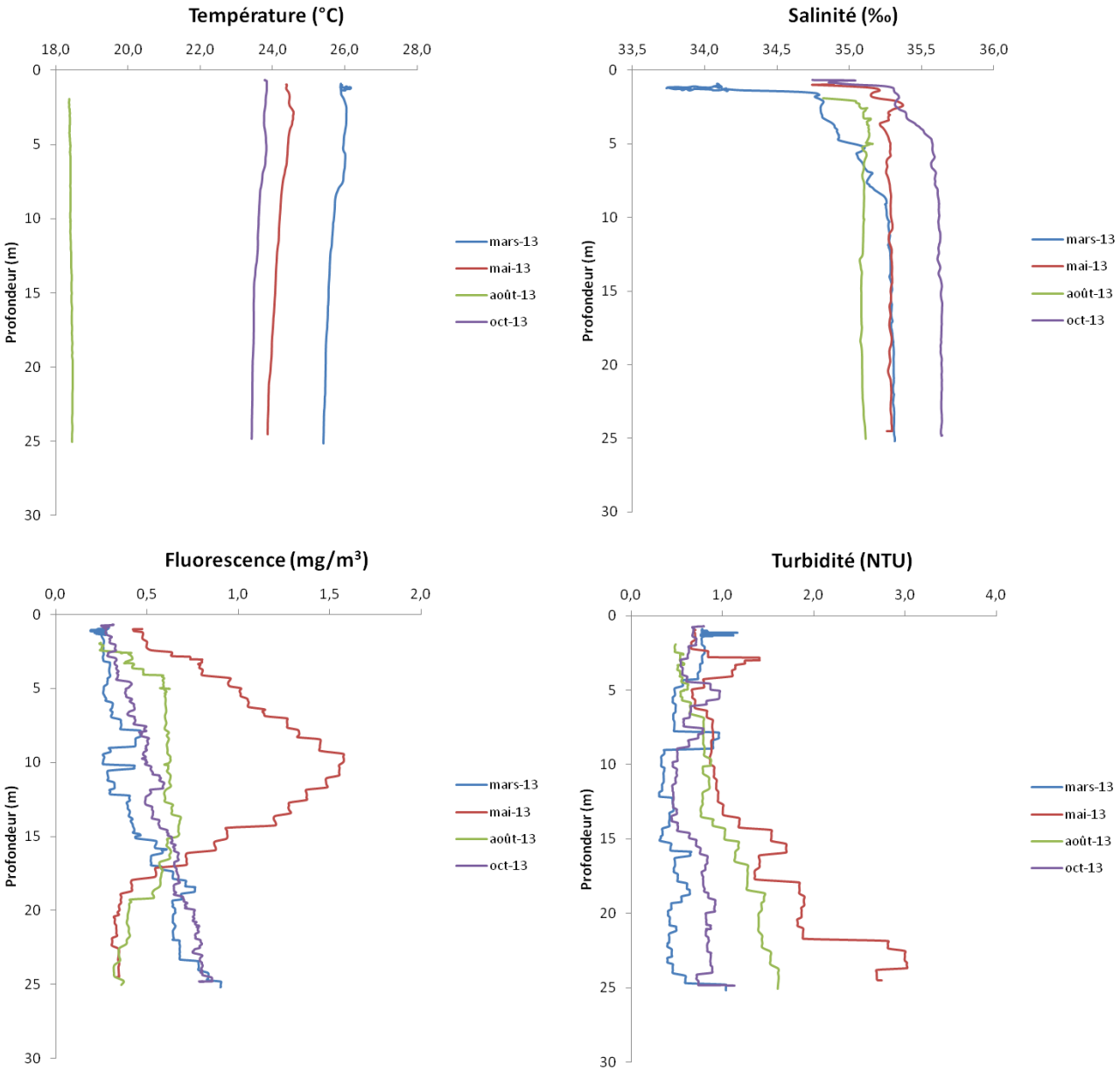

Figure 5 : Profils de température (°C), salinité (‰), fluorescence (mg/m^{-3}) et turbidité (NTU) de la station St15 aux campagnes trimestrielles de 2013.

PORT DE COMMERCE : STATION ST16

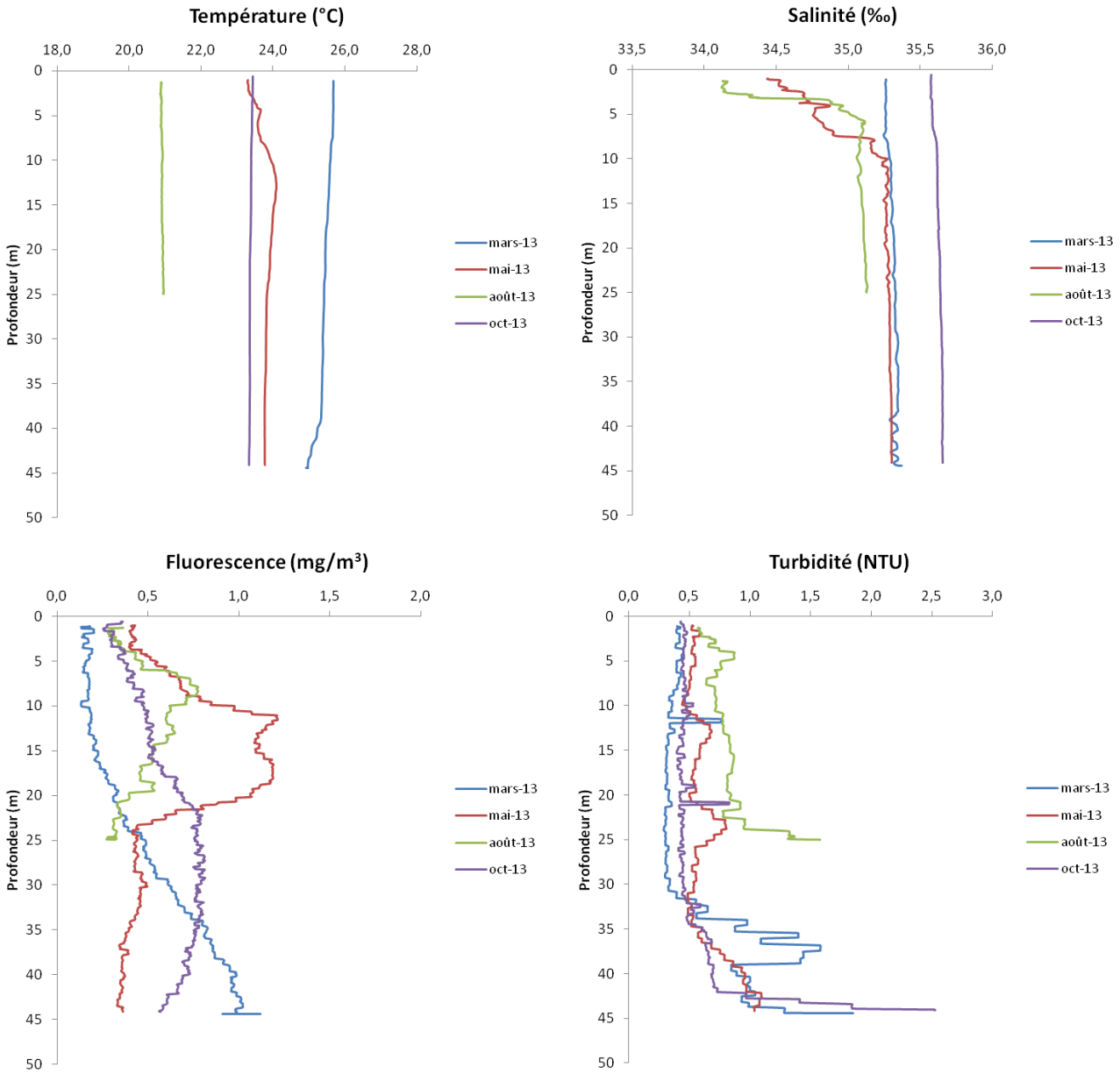

Figure 6 : Profils de température (°C), salinité (‰), fluorescence (mg/m^{-3}) et turbidité (NTU) de la station St16 aux campagnes trimestrielles de 2013.

Tableau 1 : Minimums, maximums et moyennes des valeurs de température, salinité, fluorescence et turbidité de la station St15 lors des campagnes trimestrielles de 2013.

Campagne		Température (°C)	Salinité (‰)	Fluorescence (mg/m^3)	Turbidité (NTU)
Mars	Min	25,41	33,74	0,19	0,31
	Max	26,18	35,31	0,91	1,17
	Moyenne	**25,83 ± 0,24**	**34,64 ± 0,63**	**0,37 ± 0,18**	**0,67 ± 0,20**
Mai	Min	23,87	34,74	0,31	0,66
	Max	24,58	35,37	1,58	3,02
	Moyenne	**24,19 ± 0,24**	**35,25 ± 0,11**	**0,79 ± 0,42**	**1,40 ± 0,73**
Août	Min	18,36	34,82	0,24	0,48
	Max	18,48	35,16	0,69	1,61
	Moyenne	**18,42 ± 0,03**	**35,10 ± 0,04**	**0,53 ± 0,12**	**0,89 ± 0,35**
Octobre	Min	23,42	34,74	0,25	0,44
	Max	23,84	35,65	0,86	1,13
	Moyenne	**23,59 ± 0,15**	**35,55 ± 0,19**	**0,56 ± 0,18**	**0,72 ± 0,17**

Tableau 2 : Minimums, maximums et moyennes des valeurs de température, salinité, fluorescence et turbidité de la station St16 lors des campagnes trimestrielles de 2013.

Campagne		Température (°C)	Salinité (‰)	Fluorescence (mg/m3)	Turbidité (NTU)
Mars	Min	24,92	35,25	0,13	0,29
	Max	25,68	35,37	1,12	1,85
	Moyenne	**25,42 ± 0,21**	**35,31 ± 0,03**	**0,50 ± 0,32**	**0,63 ± 0,45**
Mai	Min	23,29	34,44	0,33	0,44
	Max	24,10	35,30	1,21	1,09
	Moyenne	**23,79 ± 0,20**	**35,14 ± 0,26**	**0,64 ± 0,30**	**0,61 ± 0,15**
Août	Min	20,87	34,12	0,27	0,57
	Max	20,97	35,13	0,78	1,58
	Moyenne	**20,92 ± 0,03**	**34,78 ± 0,43**	**0,42 ± 0,14**	**0,82 ± 0,25**
Octobre	Min	23,34	35,57	0,25	0,40
	Max	23,44	35,63	0,58	2,53
	Moyenne	**23,38 ± 0,03**	**35,60 ± 0,02**	**0,44 ± 0,09**	**0,54 ± 0,28**

1) ELEMENTS MAJEURS ET PH

Les résultats d'analyse des ions magnésium (Mg^{2+}) et sulfates (SO_4^{2-}) et des valeurs de pH des stations St15 et St16 sont regroupés dans les Tableau 3 et Tableau 4.

Les concentrations de Mg^{2+} et SO_4^{2-} ne diffèrent pas entre les stations St15 et St16. Les concentrations de Mg^{2+} mesurées en octobre 2013 sont légèrement plus faibles que celles mesurées lors des autres campagnes. Pour les concentrations de SO_4^{2-}, les plus faibles ont été mesurées en mars 2013. Les concentrations maximales de Mg^{2+} ont été observées en mars 2013 alors celles de sulfates en août 2013.

Le pH est très stable entre les campagnes.

Les valeurs moyennes de Mg^{2+}, SO_4^{2-} et pH sont conformes aux valeurs attendues et similaires avec celles obtenues lors des campagnes de suivi précédentes (Contrat AEL-LEA/Vale-NC N°C2445).

Tableau 3 : Concentrations des ions SO_4^{2-} et Mg^{2+} et valeurs du pH mesurées lors des campagnes trimestrielles 2013 à la station St15.

Campagne	Niveau	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	pH
Mars 2013	S	1479	2264	8,23
	M	1594	2205	8,22
	F	1583	2077	8,21
Mai 2013	S	1452	3016	8,21
	M	1547	2333	8,23
	F	1517	2995	8,24
Août 2013	S	1459	2215	8,18
	M	1565	3140	8,20
	F	1574	3269	8,20
Octobre 2013	S	1415	2809	8,21
	M	1414	2774	8,21
	F	1431	2850	8,22
	Moyenne	1502 ± 69	2662 ± 418	8,21 ± 0,02

Tableau 4 : Concentrations des ions SO_4^{2-} et Mg^{2+} et valeurs du pH mesurées lors des campagnes trimestrielles 2013 à la station St16.

Campagne	Niveau	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	pH
Mars 2013	S	1577	2122	8,23
	M	1620	2087	8,24
	F	1572	1896	8,24
Mai 2013	S	1499	2515	8,23
	M	1587	2388	8,25
	F	1597	2322	8,23
Août 2013	S	1465	3016	8,18
	M	1577	3031	8,20
	F	1569	3202	8,20
Octobre 2013	S	1430	2754	8,22
	M	1464	2978	8,22
	F	1425	2935	8,21
	Moyenne	1532 ± 70	2604 ± 439	8,22 ± 0,02

2) MATIERE EN SUSPENSION

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 côtiers et estuariens, ces valeurs peuvent varier de 0,5 à 5 mg/L (Aminot et Kérouel 2004).*

Les résultats des concentrations des matières en suspension (MES) des stations St15 et St16 pour les campagnes trimestrielles 2013 sont regroupés dans les Figure 7 et Figure 8 ainsi qu'en Annexe 2.

Les concentrations de MES varient différemment entre les campagnes 2013. La concentration de MES la plus forte de la station St15 (2,04 mg/L) a été mesurée en profondeur en mai, celle-ci correspond au néphéloïde benthique observé sur le profil de turbidité. En revanche, à la station St16, aucune corrélation avec les profils des paramètres physico-chimiques n'est observée. En effet, la concentration maximale de MES a été mesurée lors de la campagne de mars 2013 en surface (2,31 mg/L).

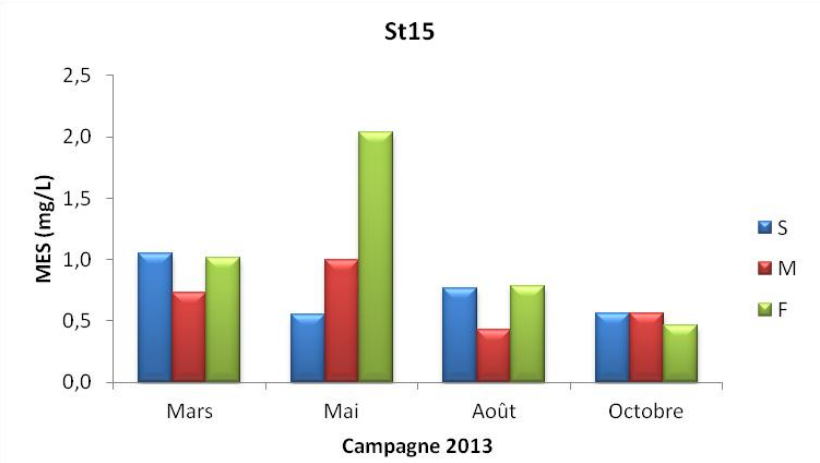

Figure 7 : Concentrations des MES de la station St15 aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes trimestrielles de 2013.

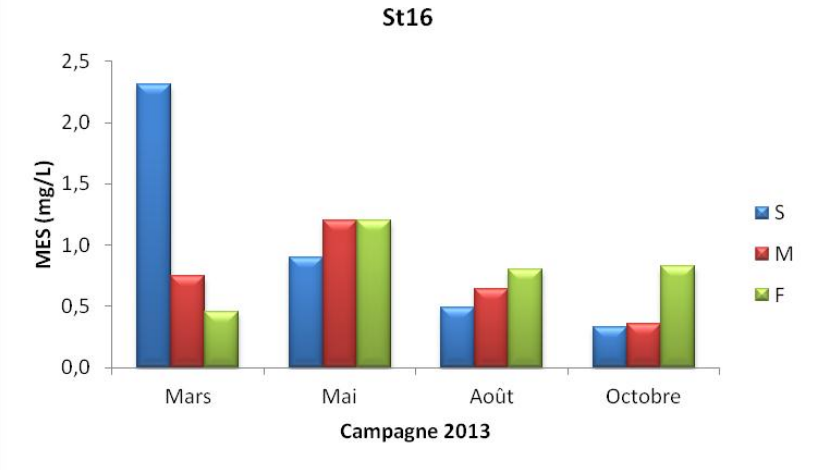

Figure 8 : Concentrations des MES de la station St16 aux trois niveaux de profondeur échantillonnés (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes trimestrielles de 2013.

3) CARBONATES (STATION ST16)

Les résultats d'analyse des carbonates mesurés à la station St16 lors des campagnes trimestrielles 2013 sont reportés dans le Tableau 5.

Les concentrations de carbonates sont comprises entre 2,23 et 2,83 meq/L avec une valeur moyenne de 2,47 ± 0,16 meq/L. Les concentrations obtenues lors des campagnes de mars, août et octobre 2013 sont très homogènes. En mai 2013, celles-ci ne diffèrent que légèrement selon la profondeur prélevée ; 2,83 meq/L à mi-profondeur, 2,59 meq/L en surface et 2,47 meq/L au fond. Bien que légèrement plus élevées que les valeurs moyennes mesurées en 2011 (2,26 ± 0,08 meq/L) et 2012 (2,29 ± 0,07 meq/L), les concentrations moyennes de carbonates de 2013 (2,43 ± 0,24 meq/L) sont dans le même ordre de grandeur (Contrat AEL-LEA/Vale N°C2445).

Les concentrations de carbonates de 2013 sont globalement similaires et conformes aux valeurs attendues.

Tableau 5 : Concentrations des ions carbonates mesurées lors des campagnes trimestrielles 2013 à la station St16.

Campagne	Niveau	Alcalinité totale (meq/L)
Mars 2013	S	2,51
	M	2,57
	F	2,53
Mai 2013	S	2,59
	M	2,83
	F	2,47
Août 2013	S	2,39
	M	2,38
	F	2,34
Octobre 2013	S	2,31
	M	2,45
	F	2,23

4) HYDROCARBURES TOTAUX

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

5) DISTRIBUTION DES METAUX DISSOUS

Les résultats d'analyse des métaux dissous des stations St15 et St16 des campagnes trimestrielles 2013 sont regroupés dans les Figure 9, Figure 10, Figure 11, Figure 12, Figure 13 et Figure 14 ainsi qu'en Annexe 3**.**

En St16, les concentrations de **cobalt** (Co), **manganèse** (Mn) et **nickel** (Ni) présentent la même distribution entre les campagnes (Figure 9, Figure 10 et Figure 11) : les concentrations les plus élevées sont mesurées en mai 2013 dans les eaux de surface dessalées (Figure 6). Les concentrations de surface de Co (0,18 µg/L), Mn (1,94 µg/L) et Ni (0,93 µg/L) sont 5, 7 et 2 fois plus élevées que celles mesurées en profondeur (Co : 0,03 µg/L ; Mn 0,27 µg/L ; Ni : 0,40 µg/L), respectivement. A la station St15, d'importantes concentrations sont observées dans la couche de fond (les données en surface sont manquantes) en correspondant probable avec la présence du néphéloïde benthique observé en mai 2013.

Les concentrations de chrome hexavalent (Cr(VI)) et de chrome total (Cr_{tot}) des stations St15 et St16 présentent sensiblement la même répartition entre les différentes campagnes (Figure 12) : les concentrations de surface sont systématiquement plus élevées que celles mesurées à mi-profondeur et fond. Les concentrations de surface des stations St15 (Cr(VI) : 0,62 µg/L ; Cr_{tot} : 0,67 µg/L) et St16 (Cr(VI) : 0,64 µg/L ; Cr_{tot} : 0,76 µg/L) de la campagne d'août 2013 sont les maximales enregistrées entre toutes les campagnes. Ces concentrations de surface coïncident avec la couche dessalée formée par les apports d'eaux douces et mise en évidence aux stations St15 et St16 (Figure 5 ; Figure 6).

Les concentrations de cuivre (Cu) des stations St15 et St16 ne présentent pas la même distribution entre les campagnes (Figure 13). La concentration maximale de Cu a été relevée en surface lors de la campagne d'octobre pour la station St15 (0,12 µg/L) et celle de la station St16 a été mesurée à mi-profondeur en mai (0,35 µg/L). Un léger gradient vertical apparait lors des campagnes de mars, août et octobre. Par exemple, en octobre la concentration de surface de la station St15 (0,12 µg/L) est 4 fois plus élevée qu'au fond (0,03 µg/L). A l'inverse, à la station St16, la concentration de Cu mesurée à mi-profondeur (0,35 µg/L) est 5 et 9 fois plus élevée que celles mesurées en surface (0,06 µg/L) et fond (0,04 µg/l). Cette valeur, particulièrement élevée, est à interpréter avec précaution car il s'agit une mesure ponctuelle et cette concentration n'a été atteinte qu'une seule fois entre toutes les campagnes.

La répartition des concentrations de zinc (Zn) diffère entre les stations et entre les campagnes ; celles-ci ne montrent pas de gradient particulier avec la profondeur (Figure 14).

Remarque : *L'échantillon de surface de la station St15 prélevé en mai 2013, n'a pas été analysé en raison d'un problème analytique.*

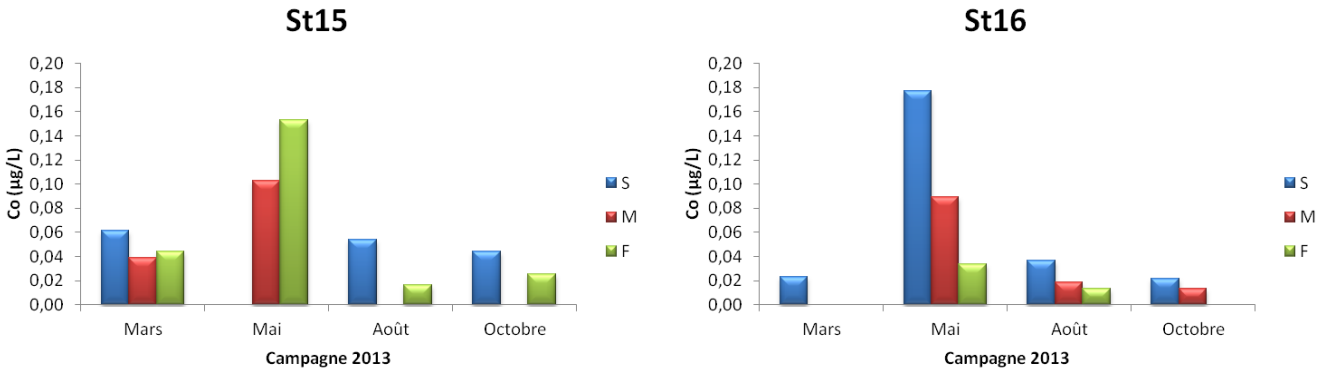

Figure 9 : Concentrations de Co aux stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeurs échantillonnés (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes trimestrielles de 2013.

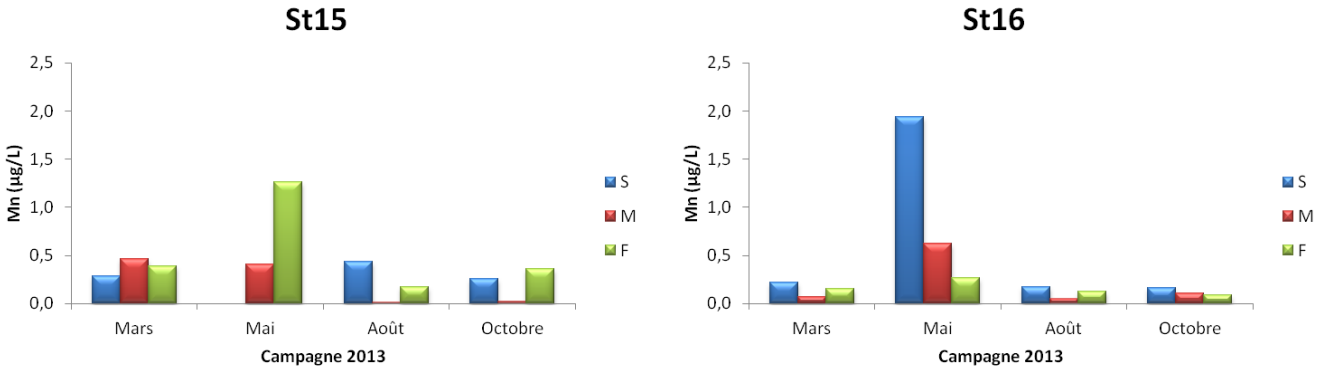

Figure 10 : Concentrations de Mn aux stations St15 et St16 aux trois niveaux de profondeurs échantillonnés (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes trimestrielles de 2013.

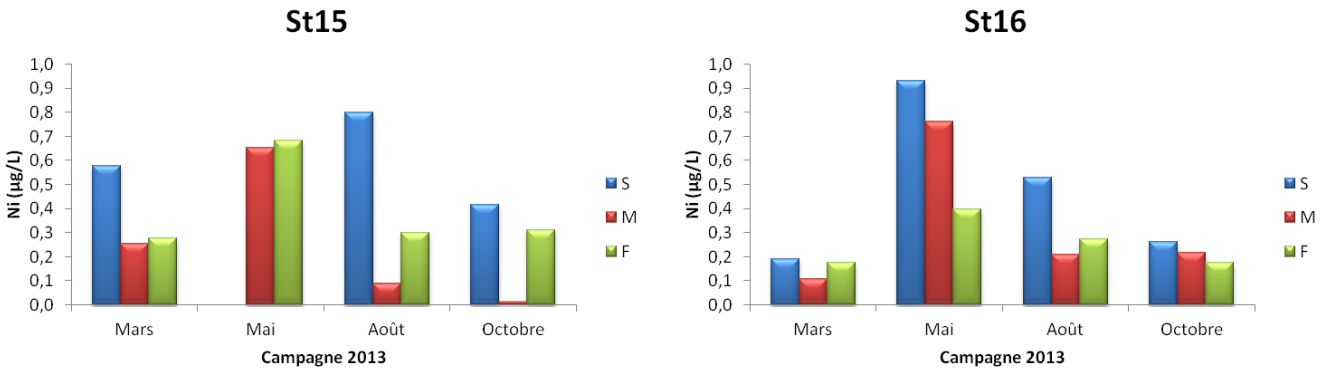

Figure 11 : Concentrations de Ni aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs échantillonnées (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes trimestrielles de 2013.

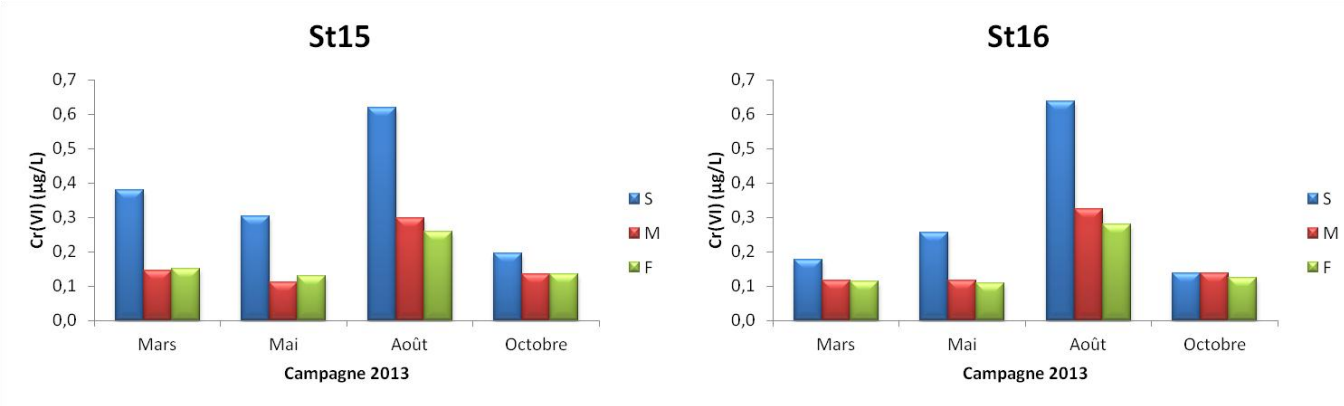

Figure 12 : Concentrations de Cr(VI) aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs échantillonnées (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes trimestrielles de 2013.

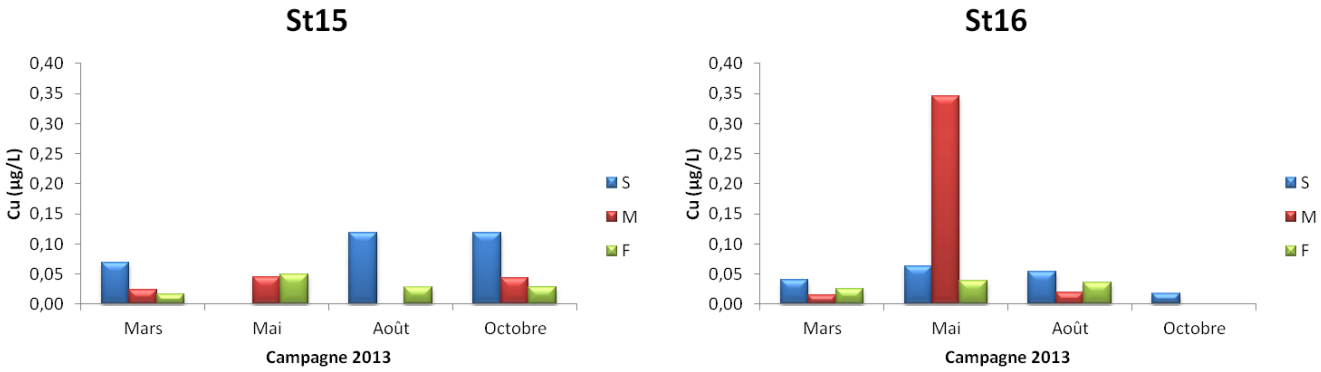

Figure 13 : Concentrations de Cu aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs échantillonnées (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes trimestrielles de 2013.

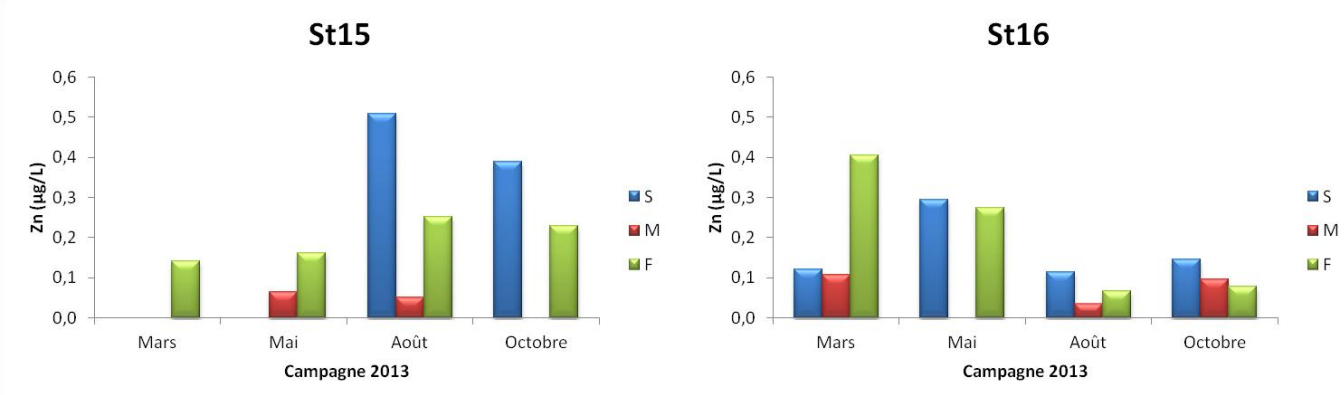

Figure 14 : Concentrations de Zn aux stations St15 et St16 aux trois profondeurs échantillonnées (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) lors des campagnes trimestrielles de 2013.

CE QU'IL FAUT RETENIR :

Les concentrations en métaux dissous (Co, Mn et Ni) mesurées aux stations St15 et St16 présentent des distributions similaires entre les différentes campagnes. Par ailleurs, les concentrations maximales ont été observées lors de la campagne de mai 2013, celles-ci coïncidant avec le maximum de turbidité (St15) ou le minimum de salinité (St16).

Les concentrations de Cr (Cr(VI) et Cr_{tot}) présentent sensiblement la même distribution entre les campagnes aux deux stations étudiées avec des valeurs maximales atteintes dans les eaux de surface en août 2013. Ces concentrations sont à reliées avec les apports d'eaux douces qui perdurent en surface et mis en évidence par les profils de salinité.

Les concentrations de Cu et Zn ne montrent pas de similitudes de distribution entre les deux stations étudiées. La concentration du Cu la plus élevée a été mesurée à la station St16 à mi-profondeur lors de la campagne de mai 2013.

SYNTHESE

Les conditions météorologiques, notamment les précipitations, ayant une influence sur les concentrations en métaux dissous, le cumul des précipitations avant (5 jours) et pendant les campagnes ont donc été reportées depuis 2007 (Figure 15).

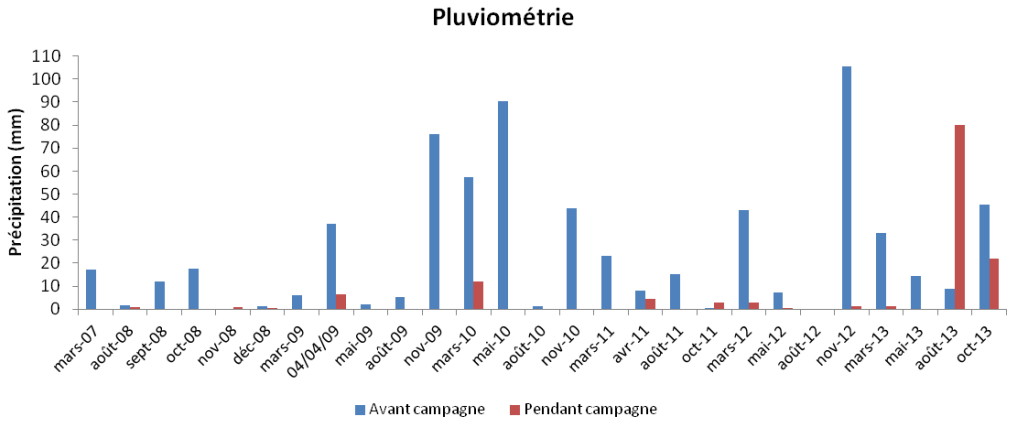

Figure 15 : Cumul des précipitations avant les campagnes (5 jours) et pendant les campagnes de prélèvement effectuées entre 2007 et 2013.

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

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

A. ST15

Les concentrations des métaux dissous Co, Cr(VI), Mn, Ni et Cu analysés depuis 2007 à la station St15 sont regroupées dans les Figure 16, Figure 17, Figure 18, Figure 19 et Figure 20, respectivement.

Les droites de régression obtenues pour chaque métal ne montrent pas de tendance particulière et l'examen visuel confirme l'absence de variation remarquable au fils des années. Certaines droites (ex : Co à mi-profondeur ou

surface) dessinent une tendance, cependant les pentes de ces droites sont si faibles qu'elles ne permettent pas de mettre en évidence de variations significatives, ni à l'augmentation, ni à la diminution.

Les coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les différentes droites sont tous très faibles et ne permettent pas de dégager de tendance statistique fiable, de plus, ils soulignent la forte dispersion des valeurs, notamment celles des valeurs de surface et fond.

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

Pour le Cu**,** seulement deux concentrations se démarquent ; celles mesurées lors des campagnes de mars 2012 en surface (0,48 µg/L) et d'août 2012 en profondeur (0,53 µg/L). Les concentrations de Cu ne montrent, cependant, pas de tendance particulière au fils des campagnes.

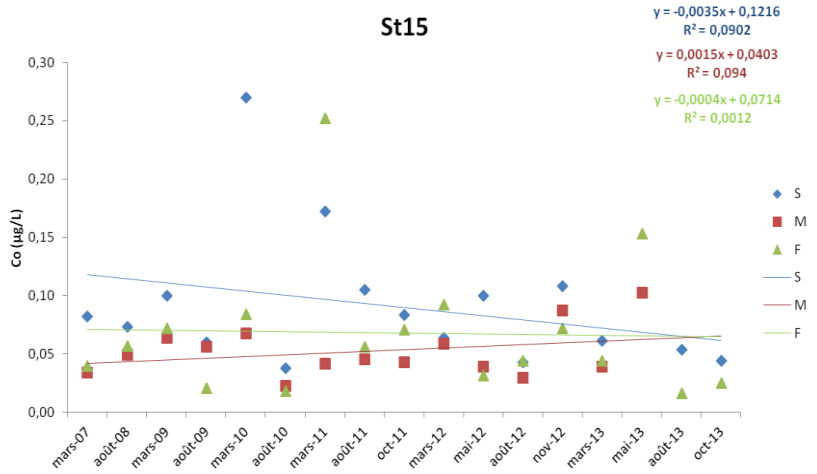

Figure 16 : Concentrations de Co mesurées à l St15 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond campagnes de prélèvement réalisées entre 20 2013.

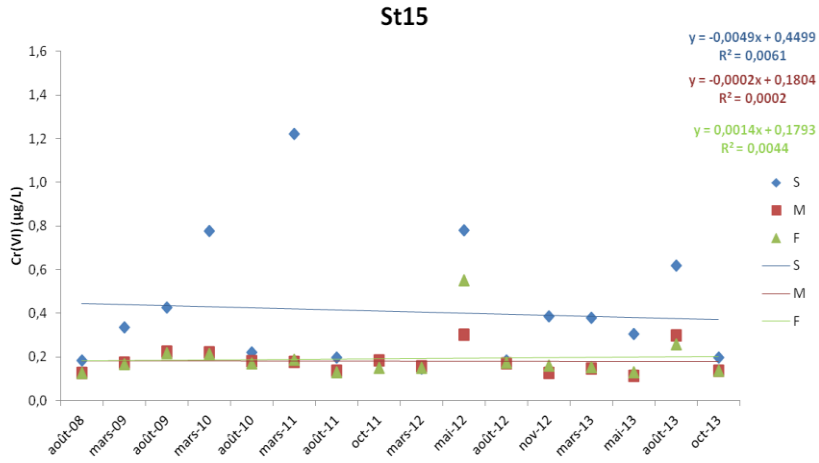

Figure 17 : Concentrations de Cr(VI) mesure station St15 (S : surface ; M : mi-profondeur ; lors des campagnes de prélèvement réalisé 2008 et 2013.

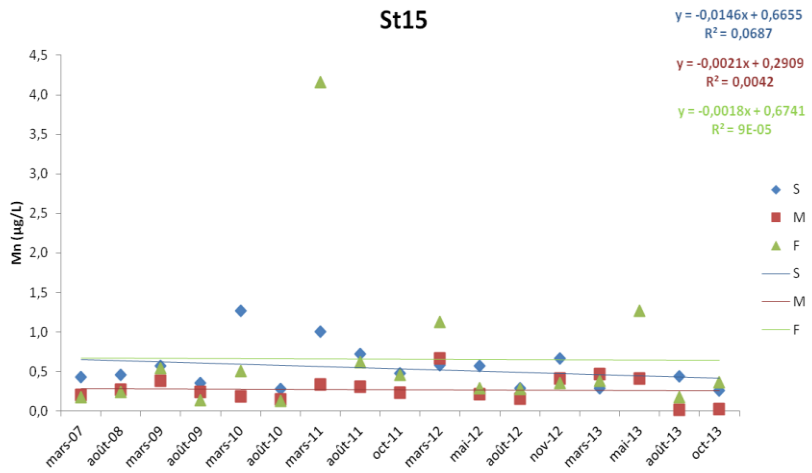

Figure 18 : Concentrations de Mn mesurées à l
station St15 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F
lors des campagnes de prélèvement réalisées
2007 et 2013.

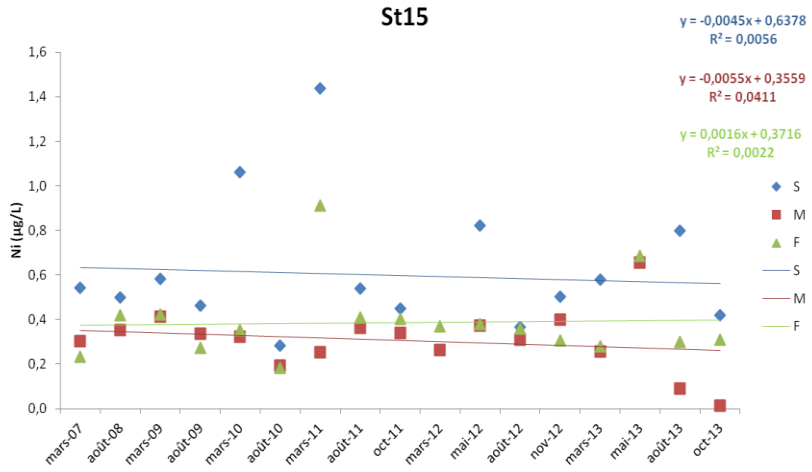

Figure 19 : Concentrations de Ni mesurées à la
St15 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond)
des campagnes de prélèvement réalisées entr
et 2013.

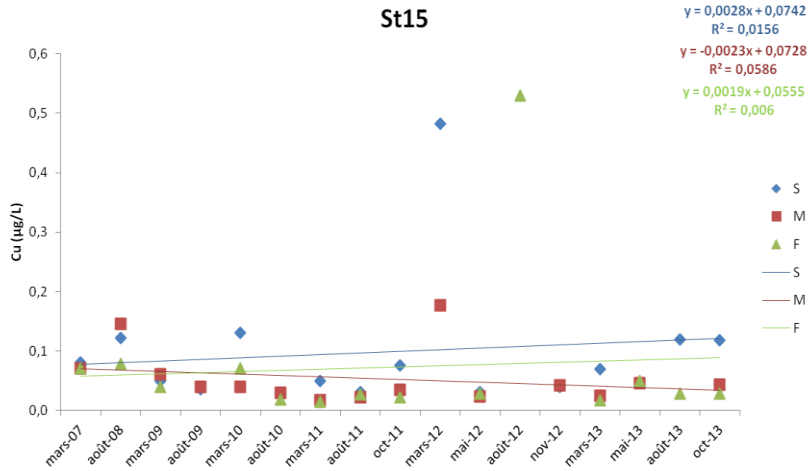

Figure 20 : Concentrations de Cu mesurées à la
station St15 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F
fond) lors des campagnes de prélèvement réal
entre 2007 et 2013.

B. ST16

Les concentrations des métaux dissous Co, Cr(VI), Mn, Ni et Cu mesurées campagnes de suivis de la station St16 réalisées depuis 2007 sont regroupées dans les Figure 21, Figure 22, Figure 23, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Figure 25.

Comme observé pour la station St15, les droites de régression obtenues pour chaque métal ne montrent pas de tendance particulière avérée.au fils des années. On peut cependant remarquer que certaines droites de régression, comme celles calculées pour les concentrations de Cr(VI) et Mn, dessinent une tendance à l'augmentation même si les pentes de ces droites sont tellement faibles (Cr(VI) = 2 % ; Mn = 1 %) que la tendance observée ne peut être considérée comme significative.

Les coefficients de corrélation (R^2) obtenus pour les différentes droites sont tous très faibles et ne permettent pas de dégager de tendance statistique fiable.

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) et pour Cr(VI) et Ni en mai 2010 (Cr(VI) = 1,43 µg/L ; Ni = 1,0 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 3 % des mesures sur cette station depuis 2007.

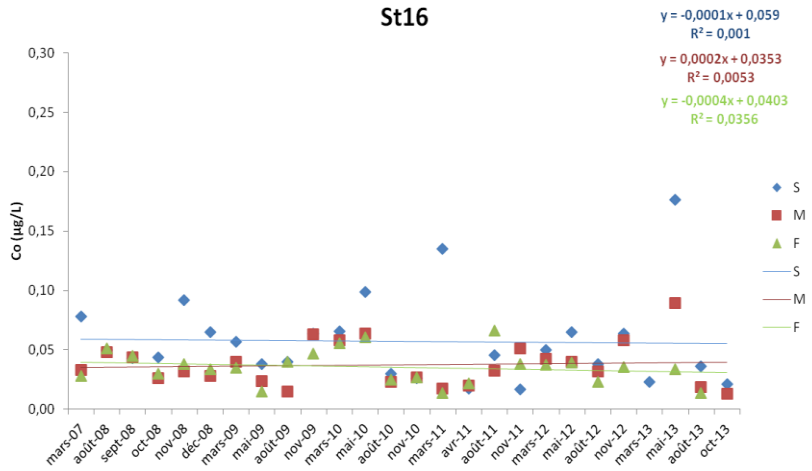

Figure 21 ; Concentrations de Co mesurées à la St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) des campagnes de prélèvement réalisées entre et 2013.

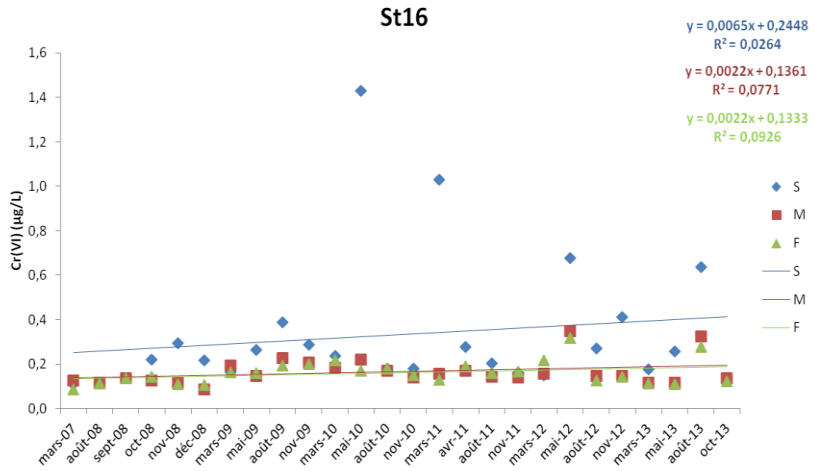

Figure 22 : Concentrations de Cr(VI) mesurées
station St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F
lors des campagnes de prélèvement réalisées
2007 et 2013.

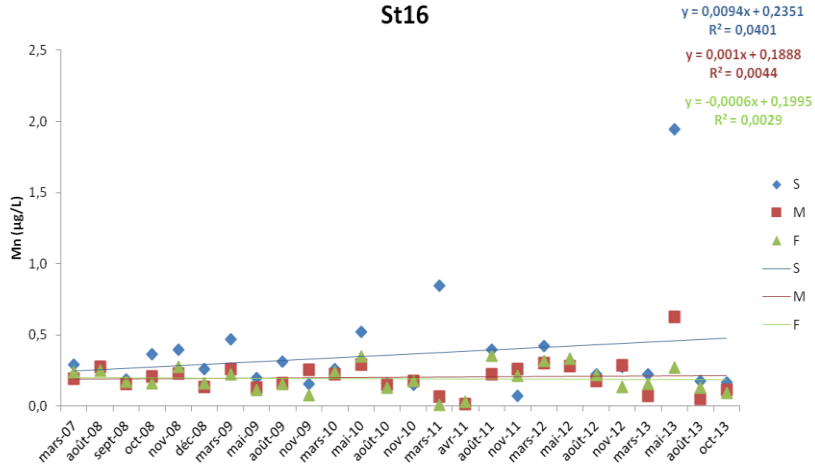

Figure 23 : Concentrations de Mn mesurées à l
station St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F
fond) lors des campagnes de prélèvement réal
entre 2007 et 2013.

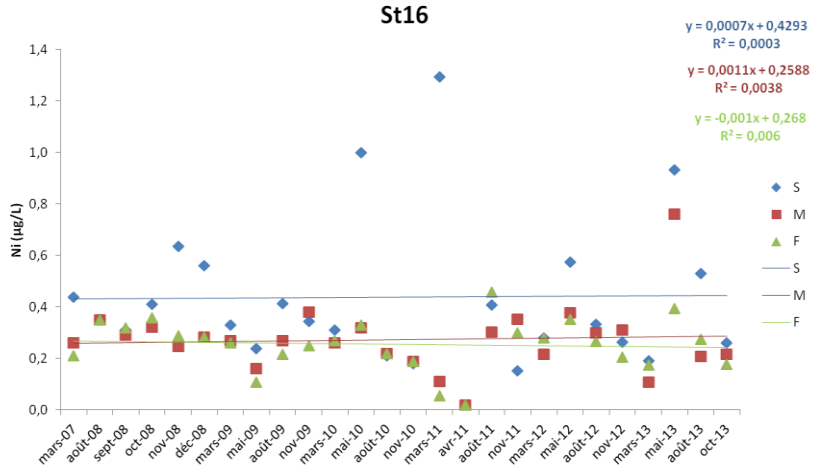

Figure 24 : Concentrations de Ni mesurées à la
station St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F
fond) lors des campagnes de prélèvement réal
entre 2007 et 2013.

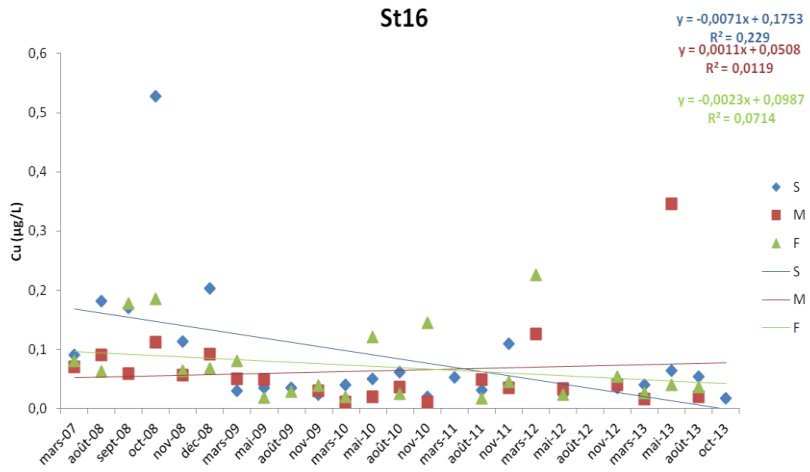

Figure 25 : Concentrations de Cu mesurées à la St16 (S : surface ; M : mi-profondeur ; F : fond) des campagnes de prélèvement réalisées entre et 2013.

CE QU'IL FAUT RETENIR :

Bien que ponctuellement quelques valeurs de métaux dissous se démarquent (ex : mars 2011), les concentrations des métaux dissous ne présentent pas de tendance particulière au fils des années.

Certaines concentrations de métaux, notamment celles mesurées en surface, sont à relier aux conséquences des précipitations responsables d'apports terrigènes relayés par les creeks de la Baie du Prony (ex : mars 2010) mais celles-ci ne peuvent, à elles seules, expliquer les augmentations de métaux observées dans les eaux de surface ou fond. D'autres paramètres entrent probablement en jeu comme la remise en suspension des particules sédimentées le long des côtes en fonction de l'état de la marée, la direction et force du vent.

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 et notamment, leurs concentrations en métaux dissous. 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 2013, les variables physico-chimiques et les concentrations de Co, Mn et Ni ont montré une corrélation forte avec les apports d'eaux douces dont l'importance est plus marquée que lors des autres campagnes.

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 2013.

L'évolution temporelle des concentrations en métaux dissous ne dessinent 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 » (Béliaeff et al., 2011). Toutefois, des concentrations de Mn, Ni et Cr(VI) peuvent ponctuellement et momentanément atteindre des valeurs classant le milieu, pendant un laps de temps, dans la catégorie « fortement perturbé ». 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. 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 de première sédimentation.

REFERENCES

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

Beliaeff B, Bouvet G, Fernandez JM, David C, Laugier T, 2011. Guide pour le suivi de la qualité du milieu marin en Nouvelle-Calédonie. Programme ZONECO et programme CNRT "Le Nickel et son environnement". 169pp

Le Borgne R, Douillet P, Fichez R, Torréton JP (2010) Hydrography and plankton temporal variabilities at different time scales in the southwest lagoon of New Caledonia: A review. Marine Pollution Bulletin 61: 297-308.

Le Grand H, Dolbecq M, Moreton B, Goyaud A, Fernandez JM (2010) Suivi environnemental colonne d'eau 2010-2012 : Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous. Suivi saison humide (1er semestre 2010). Convention AEL-LEA/Vale-Nc n°C2445, 79 p.

Le Grand H, Dolbecq M, Moreton B, Goyaud A, Fernandez JM (2010) Suivi environnemental colonne d'eau 2010-2012 : Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous. Suivi saison humide (2ième semestre 2010). Convention AEL-LEA/Vale-Nc n°C2445, 73 p.

Le Grand H, Dolbecq M, Kerbrat AS, Moreton B, Goyaud A, Haddad L, Creuzil J, Fernandez JM (2011) Suivi environnemental colonne d'eau 2010-2012 : Qualité physico-chimique des eaux et concentrations en métaux dissous des eaux (1er semestre 2011). Convention AEL-LEA/Vale-Nc n°C2445, 73 p.

Le Grand H, Moreton B, Roupsard F, Haddad L, Hulliger M, Fernandez JM (2012) Suivi environnemental du milieu marin 2010-2012 : Qualité physico-chimique des eaux (St15 & St16) et des sédiments (St16). Convention AEL-LEA/Vale-Nc n°C2445, 58 p.

Le Grand H, Kaplan H, Haddad L, Goyaud A, Moreton B, Kumar-Roiné S et Fernandez JM, 2013. Suivi environnemental du milieu marin (2013-2015). 1er semestre. Contrat Vale-NC/AEL N°T1368, rapport AEL 121205-VI-18, 80p.

Le Grand H, Kaplan H, Senia J, Pluchino S, Raynal A, Kumar-Roiné S et Fernandez JM, 2013. Suivi environnemental du milieu marin (2013-2015). 2ième semestre. Contrat Vale-NC/AEL n° T1368, Rapport AEL 121205-VI-18, 84p.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DES STATIONS DE PRELEVEMENTS DANS LA COLONNE D'EAU. 7
FIGURE 2 : CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT (5 JOURS) ET PENDANT LES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 9
FIGURE 3 : HEURES DE PRELEVEMENTS DANS LA COLONNE D'EAU ET MAREGRAMMES DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DU 26 MARS ET 14 MAI 2013. 9
FIGURE 4 : HEURES DE PRELEVEMENTS DANS LA COLONNE D'EAU ET MAREGRAMMES DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DU 8 AOUT ET DU 24 OCTOBRE 2013. 10
FIGURE 5 : PROFILS DE TEMPERATURE (°C), SALINITE (‰), FLUORESCENCE (MG/M^{-3}) ET TURBIDITE (NTU) DE LA STATION ST15 AUX CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 13
FIGURE 6 : PROFILS DE TEMPERATURE (°C), SALINITE (‰), FLUORESCENCE (MG/M^{-3}) ET TURBIDITE (NTU) DE LA STATION ST16 AUX CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 14
FIGURE 7 : CONCENTRATIONS DES MES DE LA STATION ST15 AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 17
FIGURE 8 : CONCENTRATIONS DES MES DE LA STATION ST16 AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEUR ECHANTILLONNES (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 17
FIGURE 9 : CONCENTRATIONS DE CO AUX STATIONS ST15 ET ST16 AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEURS ECHANTILLONNES (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 19
FIGURE 10 : CONCENTRATIONS DE MN AUX STATIONS ST15 ET ST16 AUX TROIS NIVEAUX DE PROFONDEURS ECHANTILLONNES (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 19
FIGURE 11 : CONCENTRATIONS DE NI AUX STATIONS ST15 ET ST16 AUX TROIS PROFONDEURS ECHANTILLONNEES (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 20
FIGURE 12 : CONCENTRATIONS DE CR(VI) AUX STATIONS ST15 ET ST16 AUX TROIS PROFONDEURS ECHANTILLONNEES (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 20
FIGURE 13 : CONCENTRATIONS DE CU AUX STATIONS ST15 ET ST16 AUX TROIS PROFONDEURS ECHANTILLONNEES (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 20
FIGURE 14 : CONCENTRATIONS DE ZN AUX STATIONS ST15 ET ST16 AUX TROIS PROFONDEURS ECHANTILLONNEES (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES TRIMESTRIELLES DE 2013. 21
FIGURE 15 : CUMUL DES PRECIPITATIONS AVANT LES CAMPAGNES (5 JOURS) ET PENDANT LES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT EFFECTUEES ENTRE 2007 ET 2013. 22
FIGURE 16 : CONCENTRATIONS DE CO MESUREES A LA STATION ST15 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2013. 23
FIGURE 17 : CONCENTRATIONS DE CR(VI) MESUREES A LA STATION ST15 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2008 ET 2013. 23
FIGURE 19 : CONCENTRATIONS DE MN MESUREES A LA STATION ST15 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2013. 24
FIGURE 20 : CONCENTRATIONS DE NI MESUREES A LA STATION ST15 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2013. 24
FIGURE 21 : CONCENTRATIONS DE CU MESUREES A LA STATION ST15 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2013. 24

FIGURE 21 ; CONCENTRATIONS DE CO MESUREES A LA STATION ST16 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2013. 25
FIGURE 22 : CONCENTRATIONS DE CR(VI) MESUREES A LA STATION ST16 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2013. 26
FIGURE 23 : CONCENTRATIONS DE MN MESUREES A LA STATION ST16 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2013. 26
FIGURE 24 : CONCENTRATIONS DE NI MESUREES A LA STATION ST16 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2013. 26
FIGURE 25 : CONCENTRATIONS DE CU MESUREES A LA STATION ST16 (S : SURFACE ; M : MI-PROFONDEUR ; F : FOND) LORS DES CAMPAGNES DE PRELEVEMENT REALISEES ENTRE 2007 ET 2013. 27

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2 : Minimums, maximums et moyennes des valeurs de temperature, salinite, fluorescence et turbidite de la station St15 lors des campagnes trimestrielles de 2013. 15

Tableau 3 : Minimums, maximums et moyennes des valeurs de temperature, salinite, fluorescence et turbidite de la station St16 lors des campagnes trimestrielles de 2013. 15

Tableau 4 : Concentrations des ions SO_4^{2-} et Mg^{2+} et valeurs du pH mesurees lors des campagnes trimestrielles 2013 a la station St15. 16

Tableau 5 : Concentrations des ions SO_4^{2-} et Mg^{2+} et valeurs du pH mesurees lors des campagnes trimestrielles 2013 a la station St16. 16

Tableau 6 : Concentrations des ions carbonates mesurees lors des campagnes trimestrielles 2013 a la station St16. 18

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Méthodologie

Annexe 2 : Concentrations des matières en suspension (MES)

Annexe 3 : Concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau

ANNEXE 1

METHODOLOGIE

Eléments majeurs, MES et pH

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

- le dosage des ions magnésium (Mg^{2+}) a été déterminé par analyse directe à l'ICP-OES (Spectrométrie d'Emission Optique couplée à une torche plasma, marque Varian, modèle 730 ES) ;
- le dosage des sulfates (SO_4^{2-}) a été réalisé par chromatographie ionique capillaire (Waters, CIA) ;
- la mesure du pH (pHmètre WTW) ;
- la détermination de la concentration en MES (Matière en Suspension) obtenue après filtration d'un volume connu d'échantillon et pesée du filtre (Nucleopore® de 0,45 µm de porosité).

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

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/m^3, 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

Analyse des métaux dissous dans la colonne d'eau

Conditionnement et analyse

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

- Les échantillons du premier lot ont été filtrés en ligne à 0,45 µm (filtres Millipore®, qualité HA, pré-lavés) le jour même des prélèvements. Ces échantillons sont destinés aux analyses des éléments Cr(total)/Cr(VI) effectuées par électrochimie (Voltampérométrie) au laboratoire de AEL ;
- Les échantillons du deuxième lot ont été filtrés en ligne à 0,45 µm (filtres Millipore®, qualité HA, pré-lavés) le jour même des prélèvements. Ces échantillons sont destinés aux analyses des ions magnésium et sulfates ;
- Les échantillons du troisième 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 afin de concentrer les métaux dissous le jour même du prélèvement. Les percolations terminées, chaque colonne de résine a été bouchée 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). L'analyse des éléments dissous Co, Cu, Mn, Ni et Zn a ensuite été effectués par ICP-OES (Marque Varian, modèle Vista).

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

Tableau 2 : Limite de quantification des métaux dissous.

Elément	LQ (µg/L)
Co	0,012
Cr(VI)	0,030
Cu	0,015
Mn	0,011
Ni	0,012
Zn	0,015

Validation de la méthode de percolation et de l'analyse des métaux dissous (Co, Fe, Mn, Ni et Zn)

Un échantillon certifié pour le dosage des éléments traces (TMDA-61) délivrés par la société *Environment Canada* a été intercalé dans chaque série d'analyses pour valider les calibrations (Tableau 3).

La validation des résultats d'analyse a été vérifiée par le dosage d'un échantillon certifié d'eau de mer : CASS-5 (Tableau 4).

Tableau 3 : Résultats d'analyse de l'échantillon certifié TMDA-61.

	TMDA-61 (µg/L)	
Elément	Valeur déterminée	Valeur certifiée
Co	72,0 ± 0,7	62,9 ± 5,8
Cu	73,1 ± 0,3	69,2 ± 7,4
Fe	87,5 ± 0,8	81,1 ± 10,1
Mn	82,2 ± 0,5	74,8 ± 7,3
Ni	68,2 ± 1,0	58,7 ± 6,4
Zn	87,1 ± 7,0	71,3 ± 8,7

Tableau 4 : Résultats d'analyses de l'échantillon de référence CASS-5 (09/10/12).

CASS-5 (n=3)	Co (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)
Conc. obtenue	**0,104**	**1,07**	**2,48**	**0,279**	**0,772**
Ecart-type +/-	**0,006**	**0,13**	**0,25**	**0,006**	**0,167**
Conc. Certifié	0,095	1,44	2,62	0,330	0,719
Ecart-type +/-		0,11	0,2	0,023	0,068

ANNEXE 2

Concentrations des matières en suspension

Concentrations des matières en suspension (MES) des stations St15 et St16 échantillonnées lors des campagnes trimestrielles de mars, mai, août et novembre 2013. Niveaux de prélèvement : S = surface +3m ; M = mi-profondeur ; F = fond -3m.

Campagne	Niveau	St15	St16
Mars 2013	S	1,05	2,31
	M	0,73	0,75
	F	1,02	0,45
Mai 2013	S	0,55	0,90
	M	1,00	1,20
	F	2,04	1,20
Août 2013	S	0,76	0,49
	M	0,43	0,64
	F	0,79	0,80
Novembre 13	S	0,56	0,33
	M	0,56	0,35
	F	0,46	0,83

ANNEXE 3

Concentration des métaux dissous dans la colonne d'eau

Concentrations des métaux dissous (Co, Cr(VI), Cu, Mn, Ni et Zn) des stations St15 et St16 échantillonnées lors des campagnes trimestrielles de mars, mai, août et novembre 2013. Niveaux de prélèvement : S = surface +3m ; M = mi-profondeur ; F = fond -3m. <LQ : Valeur inférieure à la limite de quantification ; Nd : Valeur non déterminée suite à un problème de pré-traitement ou d'analyse.

Station St15

Campagne	Niveau	Co (µg/L)	Cr(VI) (µg/L)	Cr tot (µg/L)	Cu (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)
Mars 2013	S	0,06	0,38	0,41	0,07	0,29	0,58	<LQ
	M	0,04	0,15	0,15	0,02	0,46	0,26	<LQ
	F	0,04	0,15	0,16	0,02	0,39	0,28	0,141
Mai 2013	S	Nd	0,30	0,30	Nd	Nd	Nd	Nd
	M	0,10	0,11	0,16	0,05	0,41	0,65	0,06
	F	0,15	0,13	0,17	0,05	1,26	0,68	0,16
Août 2013	S	0,05	0,62	0,67	0,12	0,44	0,80	0,51
	M	<LQ	0,30	0,33	<LQ	0,02	0,09	0,05
	F	0,02	0,26	0,31	0,03	0,17	0,30	0,25
Novembre 2013	S	0,04	0,20	0,21	0,12	0,26	0,42	0,39
	M	<LQ	0,14	0,14	0,04	0,02	0,01	<LQ
	F	0,03	0,14	0,17	0,03	0,36	0,31	0,23

Station St16

Campagne	Niveau	Co (µg/L)	Cr(VI) (µg/L)	Cr tot (µg/L)	Cu (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)
Mars 2013	S	0,02	0,18	0,19	0,04	0,22	0,19	0,12
	M	<LQ	0,12	0,14	0,02	0,07	0,11	0,11
	F	<LQ	0,11	0,14	0,03	0,16	0,17	0,40
Mai 2013	S	0,18	0,26	0,30	0,06	1,94	0,93	0,30
	M	0,09	0,12	0,17	0,35	0,62	0,76	ND
	F	0,03	0,11	0,14	0,04	0,27	0,40	0,27
Août 2013	S	0,04	0,64	0,76	0,05	0,18	0,53	0,12
	M	0,02	0,32	0,34	0,02	0,05	0,21	0,04
	F	0,01	0,28	0,31	0,04	0,13	0,27	0,07
Novembre 2013	S	0,02	0,14	0,15	0,02	0,17	0,26	0,15
	M	0,01	0,14	0,15	<LQ	0,11	0,22	0,10
	F	<LQ	0,12	0,14	<LQ	0,09	0,18	0,08