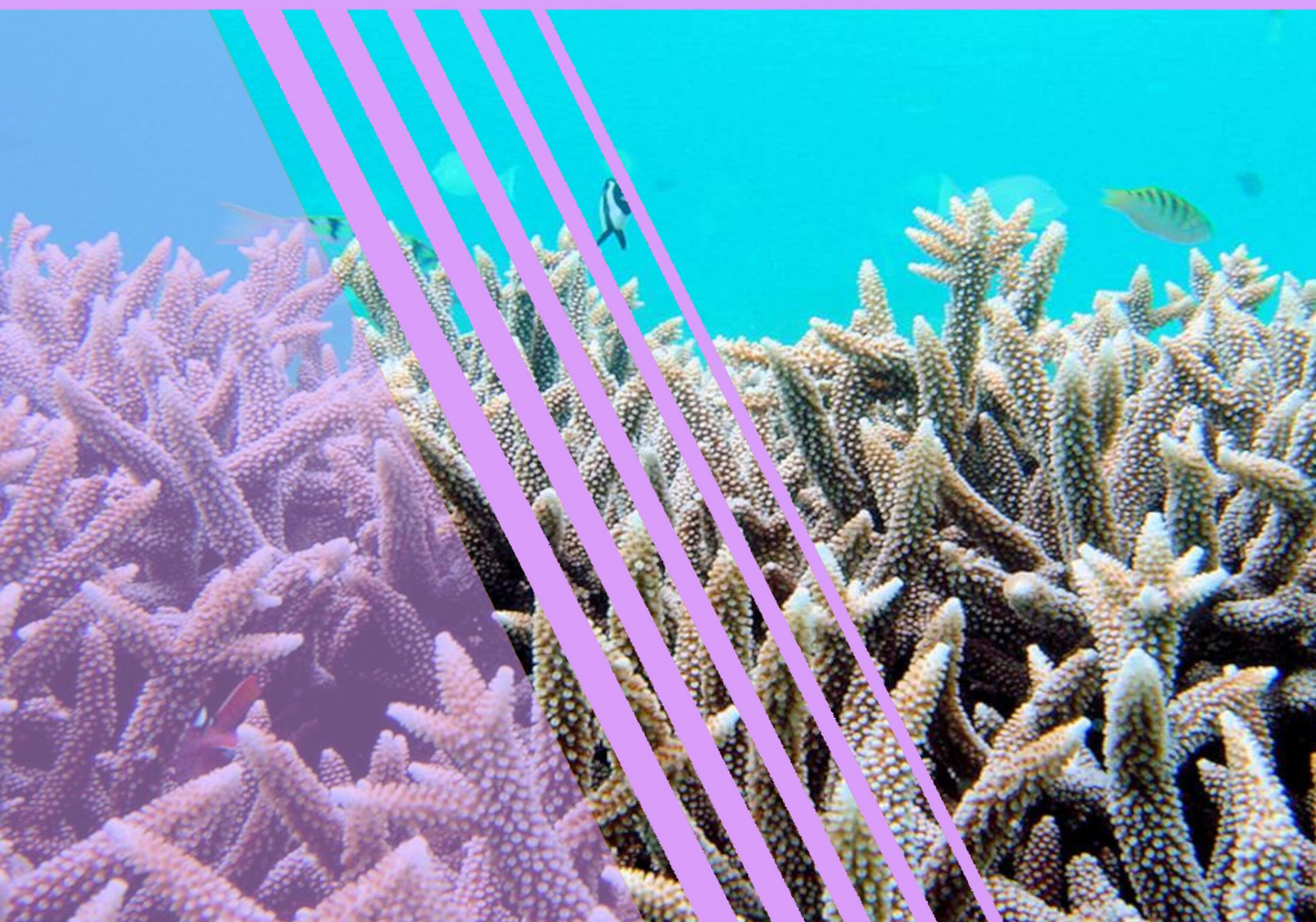


Rapport scientifique

Edition 2019

DYNAMINE

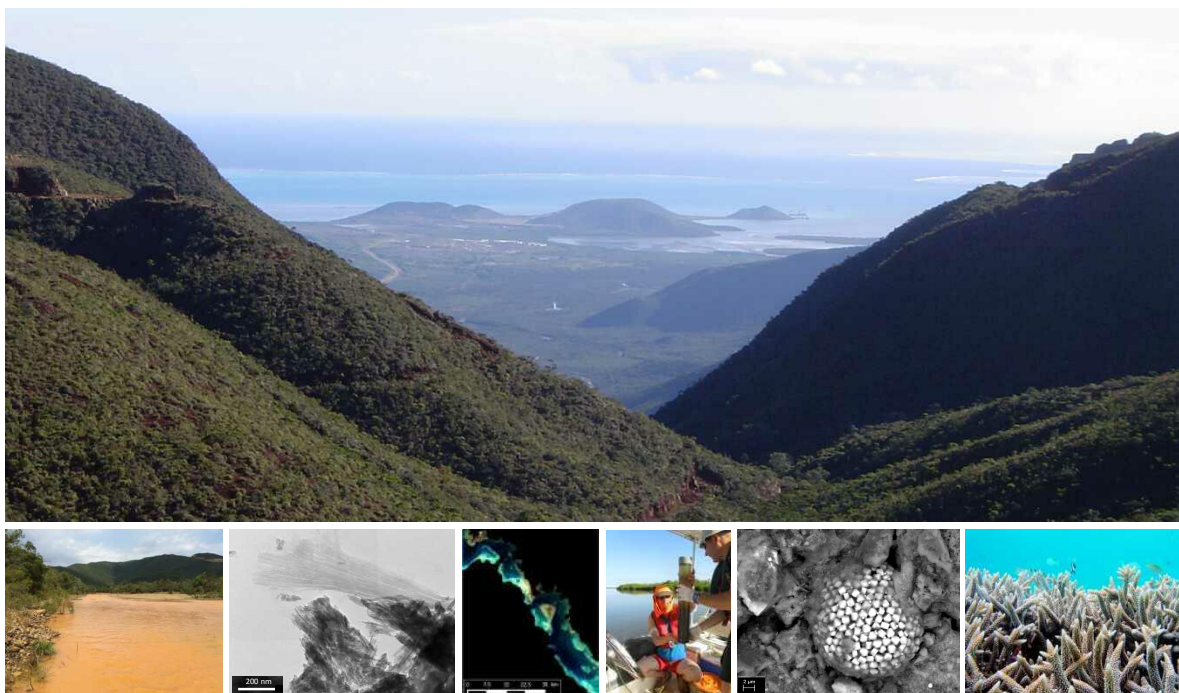
Dynamique des métaux
de la mine au lagon
dans l'hydrosphère en
Nouvelle-Calédonie
[Volume 2]



Rapport Scientifique

2019

DYNAMIQUE DES MÉTAUX DE LA MINE AU LAGON DANS L'HYDROSPHÈRE EN NOUVELLE-CALÉDONIE



Étude réalisée dans le cadre des programmes de recherche financés par le CNRT « Nickel & son environnement »

CNRT
NICKEL
& son environnement

Octobre 2019

anrt
association nationale
recherche technologie

GINGER
SOPRONER

KONIAMBO
NICKEL SAS

IRD
Institut de Recherche
pour le Développement
FRANCE

UNC
UNIVERSITÉ
NOUVELLE-CALÉDONIE

CNRS

**UNIVERSITÉ
DE MÉDITERRANÉE
AIX-MARSEILLE II**

**UNIVERSITÉ DE
LA RÉUNION**
D'ouvrir aux mondes

IPGP
INSTITUT DE RECHERCHE
GÉOLOGIQUE

AEL

PROJET DYNAMINE

« Dynamique des métaux de la mine au lagon dans l'hydrosphère »

Rapport scientifique final

Octobre 2019

Ouvrage collectif coordonné par Farid Juillot (CRCN-HDR IRD) - Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie IMPMC (Sorbonne Université – UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 – Muséum National d'Histoire Naturelle).

Pour le consortium IRD, UNC, IPGP, UPMC, CNRS, AMU, AEL

AUTEURS :

AEL	Jean-Michel Fernandez, Responsable AEL Benjamin Moreton – Ingénieur AEL
CEREGE (Aix-Marseille Univ. - UMR CNRS 7330 – UMR IRD 161)	Jean-Paul Ambrosi - CRHC CNRS Ferdaous Hamidi – Stagiaire M1 Aix-Marseille Université Olivier Radakovitch – MCF Aix-Marseille Université
ENTROPIE (Univ. de La Réunion - UMR IRD 250)	Tom Biscere - Doctorant Sorbonne Université (CIFRE IRD/KNS/Ginger Soproner) Fanny Houllbrèque – CRCN IRD
IMPMC (Sorbonne Université - UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206)	Pierre-Jean Apiazari – Stagiaire 2eme année DUT Université Lyon 2 Robin Cirou – Stagiaire 3eme année ENSEEIHT Léonore Flipo – Stagiaire M1 Sorbonne Université Maya Ikogou – Doctorante Sorbonne Université Farid Juillot – CRCN IRD Jordan Mercier – Stagiaire CUIR Université de la Nouvelle-Calédonie Pauline Merrot – Doctorante Sorbonne Université Guillaume Morin – DR CNRS Georges Ona-Nguéma - MCF Sorbonne Université Daphné Peyresaubes – Stagiaire L3 Sorbonne Université Sarah Steinmetz – Stagiaire M1 Sorbonne Université
IPGP (Univ.Paris Diderot - UMR CNRS 7154)	Eric Viollier - MCF Université Paris Diderot
MOI (Aix-Marseille Univ. - UMR CNRS 7294 – UMR IRD 235)	Cécile Dupouy - CRHC IRD Guillaume Wattlez – Ingénieur CDD
ISEA (Univ. de la Nouvelle-Calédonie)	Lisa Berto – Stagiaire M2 Université de la Nouvelle-Calédonie Aurélie Boula - Doctorante Université de la Nouvelle-Calédonie Peggy Gunkel-Grillon – MCF Université de la Nouvelle-Calédonie Wilson Heron Tagar – Stagiaire M2 Univ. de la Nouvelle-Calédonie Christine Laporte-Magoni - MCF Université de la Nouvelle-Calédonie Cyrille Métayer - MCF Université de la Nouvelle-Calédonie Michaël Meyer - MCF Université de la Nouvelle-Calédonie Kevin Schneider – Stagiaire M1 Université de Nice Sophia Antipolis Nazha Selmaoui-Folcher - MCF Université de la Nouvelle-Calédonie

RÉVISION DU DOCUMENT

Réf.	CSF n° 9PS2013-CNRT.IRD/DYNAMINE du 03/06/2015			
Version	Date	Rédacteur(s)	Qualité du rédacteur(s)	Révision pour CNRT
Vf	10/10/2019	Farid JUILLOT (IRD)	Coordinateur scientifique du programme	France BAILLY (CNRT)

CITATION DU DOCUMENT

Mots clés : Métaux, Dynamique, Continuum, Bassin-versant, Rivière, Lagon, Activité minière, Nouvelle-Calédonie

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Juillot F. et coll. (2019) – *Rapport scientifique final*. Programme « *Dynamique des métaux de la mine au lagon* ». CNRT « Nickel & son environnement ». 202 pages.

PREAMBULE

Le thème de la dispersion et de la toxicité potentielle des métaux dans l'environnement jusqu'à la biosphère et *in fine* la population, est abordé par le CNRT au travers du programme intégré : « **Dispersion et exposition humaine aux métaux en Nouvelle-Calédonie** » composé de trois projets complémentaires qui se sont déroulés de 2015 à 2019 et qui ont donné lieu à l'édition de 4 volumes :

Volume 1 : DMML – Dispersion des métaux de la mine au lagon : rôle du compartiment atmosphérique et dispersion au sein du compartiment biotique dulçaquicole et estuarien (2019)

Volume 2 : DYNAMINE – Dynamique des métaux de la mine au lagon dans l'hydrosphère (2019)

Volume 3 : METEXPO – Niveaux d'imprégnation et déterminants de l'exposition humaine aux métaux en Nouvelle-Calédonie (2017)

Un ouvrage séparé regroupe les synthèses de chacun des trois projets et propose une conclusion commune ouvrant sur les perspectives en termes de recherche :

Volume 4 : SYNTHESE – Dispersion et exposition humaine aux métaux en Nouvelle-Calédonie (2019)

Ce programme intégré ouvre la voie à d'autres sujets de recherche qui sont encore à mener pour compléter les connaissances sur les causes, les mécanismes, les conséquences et les risques associés à la présence de ces métaux dans l'environnement.

SOMMAIRE

PREAMBULE	5
1. CONTEXTE, STRUCTURATION ET OBJECTIFS	16
2. SITE D'ETUDE	18
3. DYNAMIQUE DE LA MATIERE ET DES METAUX ASSOCIES LE LONG DU CONTINUUM MASSIF MINIER – RIVIERE – LAGON	24
3.1. FLUX DE METAUX DANS LES RIVIERES	24
3.1.1. BRUIT DE FOND GEOCHIMIQUE DES RIVIERES ET INDICATEURS GEOCHIMIQUES D'ANTHROPISATION.....	24
3.1.1.1. BRUIT DE FOND GEOCHIMIQUE DES RIVIERES CALEDONIENNES SUR SUBSTRAT ULTRABASIQUE	25
3.1.1.2. COMPARAISON DES SIGNATURES GEOCHIMIQUES DES RIVIERES ENTRE BASSIN VERSANT ULTRABASIQUE NON ANTHROPISE ET SOUS L'INFLUENCE D'UNE ACTIVITE MINIERE	30
3.1.2. VALIDATION STATISTIQUE DE L'IDENTIFICATION D'INDICATEURS GEOCHIMIQUES DE L'ACTIVITE MINIERE SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DES RIVIERES DES BASSINS VERSANTS ULTRABASIQUES.....	33
3.1.3. FONCTIONNEMENT HYDROLOGIQUE DES RIVIERES.....	35
3.1.4. QUANTIFICATION DES FLUX DE METAUX TRANSPORTES PAR LES RIVIERES	40
3.1.5. ELEMENTS DE COMPARAISON ENTRE LES PERIODES ANTE ET POST ACTIVITE MINIERE	45
3.2. FLUX DE METAUX VERS LES SEDIMENTS DU LAGON.....	48
3.2.1. FLUX ACTUELS DE METAUX VERS LES SEDIMENTS DU LAGON.....	48
3.2.2. FLUX ANCIENS DE METAUX VERS LES SEDIMENTS DU LAGON.....	57
3.2.3. ELEMENTS DE COMPARAISON ENTRE LES FLUX ACTUELS ET ANCIENS DE METAUX VERS LES SEDIMENTS DU LAGON.....	61
3.3. SOURCES DES METAUX DANS LES SEDIMENTS DU LAGON	65
3.3.1. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES DES SEDIMENTS DU LAGON... ..	65
3.3.2. TRACAGE DES SOURCES DE SEDIMENTS VERS LE LAGON.....	67
4. PROPRIETES DE LA MATIERE ET DES METAUX ASSOCIES LE LONG DU CONTINUUM MASSIF MINIER – RIVIERE – LAGON	73
4.1. (BIO)DISPONIBILITE DES METAUX LE LONG DU CONTINUUM	73
4.1.1. DANS LES MATERIAUX SOURCES (LATERITES) ET LES SEDIMENTS DES RIVIERES	74
4.1.2. LE CHROME HEXAVALENT ECHANGEABLE AU KH_2PO_4	76
4.1.2.1. L'ARSENIC INORGANIQUE ECHANGEABLE AU KH_2PO_4	77
4.1.2.2. FRACTIONS DE METAUX ECHANGEABLES AU $CaCl_2$	79
4.1.2.3. EXTRACTIONS CINETIQUES DES METAUX A L'EDTA	80
4.1.3. DANS LES SEDIMENTS DU LAGON	86
4.2. COMPORTEMENT DES MES/SEDIMENTS A L'INTERFACE RIVIERE - LAGON	91
4.2.1. mise en évidence d'une fraction colloïdale de métaux dans les rivières.....	91
4.2.2. APPROCHE EXPERIMENTALE AU LABORATOIRE.....	94
4.2.3. SUIVI PAR TELEDETECTION.....	98
4.3. CRISTALLOCHIMIE DES SEDIMENTS DU LAGON ET SPECIATION DES METAUX	107
4.3.1. CRISTALLOCHIMIE DES SEDIMENTS DU LAGON	107
4.3.2. SPECIATION DES METAUX DANS LES SEDIMENTS DU LAGON	111
4.3.3. RELATIONS ENTRE SPECIATION ET BIODISPONIBILITE DNS LES SEDIMENTS DU LAGON... ..	116
5. IMPACTS DE LA MATIERE ET DES METAUX ASSOCIES SUR LA BIODIVERSITE DU LAGON	120
5.1. PREMIERE EVALUATION DES IMPACTS SUR LES ECOSYSTEMES CORALLIENS	120
5.1.1. APPROCHE EXPERIMENTALE AU LABORATOIRE.....	120
5.1.1.1. EFFETS DU NICKEL.....	120

5.1.1.2.	EFFETS DU MANGANESE ET DU FER.....	122
5.1.2.	APPROCHE SUR SITE PAR TRANSPLANTATIONS CORALLIENNES	123
6.	TOXICITE POTENTIELLE DES EAUX PORALES DES SEDIMENTS DU LAGON VIS A VIS DES COMMUNAUTES BENTHIQUES.....	128
7.	CONCLUSION GENERALE	135
8.	BIBLIOGRAPHIE	137
	COMMUNICATION SCIENTIFIQUE EN LIEN AVEC LE PROJET DYNAMINE	143
9.	ENCADREMENT D'ETUDIANTS EN LIEN AVEC LE PROJET DYNAMINE.....	146
10.	ANNEXES	148
	ANNEXES 1 : CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS MAJEURS ET MÉTAUX DANS LES FRACTIONS TOTALE ET DISSOUTE DES RIVIÈRES DU MASSIF DU KONIAMBO SUIVIES DANS LE CADRE DU PROJET	148
	ANNEXES 2 : COMPARAISON ENTRE LES CONCENTRATIONS EN FER (Fe), NICKEL (Ni), MANGANÈSE (Mn), CHROME (Cr) ET COBALT (Co) DANS LES FRACTIONS TOTALE ET DISSOUTE DES RIVIÈRES DU MASSIF DU KONIAMBO SUIVIES DANS LE CADRE DU PROJET ENTRE LES PÉRIODES 1997-2009 ET 2009-2016	151
	ANNEXES 3 : VARIATION TEMPORELLE DES PARAMÈTRES MÉTÉOROLOGIQUES ET DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES MES ACCUMULÉES DANS LES PIÈGES À SÉDIMENTS DÉPLOYÉS DANS LES BAIES DE KATAVITI, VAVOUTO ET CHASSELOUP DURANT LES CAMPAGNES DE JUIN – AOÛT 2017 ET AOÛT – SEPTEMBRE 2018	159
	ANNEXES 4 : TENEURS TOTALES EN ÉLÉMENTS MAJEURS ET TRACES DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES BAIES DE VAVOUTO, KATAVITI ET CHASSELOUP	164
	ANNEXES 5 : MINÉRALOGIE DES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES BAIES DE VAVOUTO, KATAVITI ET CHASSELOUP.....	173
	ANNEXES 6 : PHYSICO-CHIMIE DES ÉCHANTILLONS DE SOLS KNS TAMISÉS À 100 µM ET DES SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES RIVIÈRES TALÉA ET COCO	185
	ANNEXES 7 : TENEURS TOTALES ET ÉCHANGEABLES EN CHROME (Cr), ARSENIC (As), NICKEL (Ni), COBALT (Co), FER (Fe) ET MANGANÈSE (Mn) DANS LES ÉCHANTILLONS DE SOLS KNS TAMISÉS À 100µM ET DE SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES RIVIÈRES TALÉA ET COCO	190
	TABLEAU A7-6. POURCENTAGES (PAR RAPPORT AUX CONCENTRATIONS TOTALES) DE NICKEL (Ni), COBALT (Co), MANGANÈSE (Mn) ET FER (Fe) RAPIDEMENT (Bio)DISPONIBLES (F1), LENTEMENT (Bio)DISPONIBLES (F2) ET NON (Bio) DISPONIBLES (F3) DANS LES ÉCHANTILLONS DE SOLS KNS TAMISÉS À 100 µM ET DE SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES RIVIÈRES TALÉA ET COCO.....	194
	ANNEXES 8 - SPÉCIATION DU NICKEL (Ni) ET DU FER (Fe) DÉFINIES À L'AIDE DES DONNÉES EXAFS DANS LES SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES BAIES DE VAVOUTO, KATAVITI ET CHASSELOUP	195
	ANNEXES 9 : CONCENTRATIONS EN FER (Fe), MANGANÈSE (Mn), NICKEL (Ni), COBALT (Co) ET CHROME (Cr) DANS LES EAUX PORALES DES SÉDIMENTS	198

LISTE DES FIGURES

- Figure 1 :** Présentation du site d'étude (Koniambo) avec la délimitation des bassins versants suivis et les emplacements des différents points de mesure et d'échantillonnage sur les rivières et dans le lagon20
- Figure 2 :** Représentation simplifiée du contexte géologique du site d'étude (Koniambo). Le fonds de carte provient de Google et les informations géologiques sont issues de Géorep (2019).22
- Figure 3 :** Représentation simplifiée du contexte pédologique du site d'étude (Koniambo). Le fonds de carte provient de Google et les informations pédologiques sont issues de Fritsch (2012).23
- Figure 4 :** Paramètres des boxplots (d'après Tukey, 1977).27
- Figure 5 :** Signatures géochimiques des rivières sur substrat ultrabasique. En violet, partie supérieure, les concentrations dans la fraction totale.28
- Figure 6 :** Valeurs médianes des concentrations en éléments dans les fractions totale (haut) et dissoute (bas)30
- Figure 7 :** Comparaison entre les valeurs médianes des concentrations en éléments dans la fraction totale de la rivière Foachiamboué et le bruit de fond géochimique établi pour les 4 rivières "non impactées" (Coco, Pandanus, Confiance, Népia).32
- Figure 8 :** Comparaison entre les valeurs médianes des concentrations en éléments dans la fraction dissoute de la rivière Foachiamboué et le bruit de fond géochimique établi pour les 4 rivières "non impactées" (Coco, Pandanus, Confiance, Népia).32
- Figure 9 :** Arbres de décisions obtenus pour les concentrations dans les fractions totale (gauche) et dissoute (droite).35
- Figure 10 :** Courbes de tarage obtenues aux stations des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE sur la base des données fournies par la société KNS. Les périodes de suivi sur lesquelles reposent ces courbes sont précisées dans le Tableau 3.37
- Figure 11 :** Hyétoigrammes (pluie) et hydrogrammes (débit) établis aux stations des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE sur la base des données fournies par la société KNS. Les périodes de suivi sur lesquelles reposent ces courbes sont précisées dans le Tableau 338
- Figure 12 :** Exemple du débit mensuel moyen (m^3/s) de la rivière Confiance calculé à partir des débits moyens quotidiens sur la période 2010-2015 (Figure 11)39
- Figure 13 :** Comparaison des concentrations ($\mu g/L$) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) mesurées dans les fraction dissoute ($< 0,45 \mu m$) et totale des eaux de rivières des différents bassins versants du massif du Koniambo suivis dans le cadre du projet DYNAMINE sur l'ensemble de la période 1997-2016. Pour chaque élément, les boites délimitent les valeurs comprises entre le premier quartile (25% des valeurs inférieures) et le troisième quartile (75% des valeurs inférieures), la barre horizontale indique la valeur médiane (50% des valeurs inférieures) et les traits pointillés verticaux indiquent la gamme complète de valeurs mesurées. Données présentées en échelle logarithmique.41
- Figure 14 :** Flux annuels de métaux (kg/an) calculés pour les rivières des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE à partir des débits moyens annuels (m^3/s) et des valeurs médianes de concentrations ($\mu g/L$) reportées respectivement dans les Tableaux 4 et 543
- Figure 15 :** Répartition des flux annuels de métaux (kg/an) en fonction du régime hydraulique (basses eaux vs. hautes eaux) des rivières des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE. Les données présentées ont été calculées à partir des débits moyens annuels (m^3/s) et des valeurs médianes de concentrations ($\mu g/L$) reportées respectivement dans les Tableaux 4 et 544
- Figure 16 :** Comparaison des concentrations ($\mu g/L$) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) mesurées dans les fraction dissoute (haut) et totale (bas) de l'ensemble des rivières suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 et 2009-201645
- Figure 17 :** Variation (%) des concentrations médianes ($\mu g/L$) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) dans la fraction dissoute (première barre) et totale (deuxième

barre) de l'ensemble des rivières suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 et 2009-2016	46
Figure 18 : Photographies du piège déployé dans la baie de Vavouto lors de la seconde campagne (gauche) et des flacons après collecte des particules ayant sédimenté dans chacun des trois pièges à sédiments durant la première campagne	48
Figure 19 : Flux quotidiens de MES (g/m ² /j) dans les baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto durant les trois campagnes de pose des pièges à sédiments réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE (les échelles diffèrent d'une campagne à l'autre). ns : différence des moyennes non significative ..	49
Figure 20 : Direction moyenne quotidienne des vents durant les trois campagnes de pose des pièges à sédiments réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE	50
Figure 21 : Comparaison des conditions météorologiques (vent et pluie), des quantités de matières en suspension (MES) accumulées et de leur rapport Ca/Fe dans les trois pièges à sédiments durant la première campagne (novembre 2016 – janvier 2017)	52
Figure 22 : Comparaison des concentrations (mg/kg) en calcium (Ca), cobalt (Co), chrome (Cr), fer (Fe), manganèse (Mn) et nickel (Ni) dans les matières en suspension (MES) accumulées dans les trois pièges à sédiments durant la première campagne (novembre 2016 – janvier 2017).....	53
Figure 23 : Concentrations en métaux (mg/kg) dans les Mes collectées en baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto durant les trois campagnes de pose des pièges à sédiments réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE (les échelles diffèrent d'un élément à l'autre).....	54
Figure 24 : Profils théoriques d'activités en ²¹⁰ Pb le long d'une carotte sédimentaire en fonction de différents scénarios	57
Figure 25 : Profils d'activités en ²¹⁰ Pb mesurées sur les carottes des baies de Vavouto (gauche) et de Kataviti (droite)	58
Figure 26 : Évolution des valeurs de ln(²¹⁰ Pb _{xs}) en fonction de la profondeur dans les échantillons utilisés pour le calcul des taux de sédimentation le long des carottes KL2, KL1 et LG2B	59
Figure 27 : Profils de concentrations (mg/kg) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) dans les sédiments des baies de Vavouto (haut), Kataviti (milieu) et Chasseloup (bas). D'après Merrot (2019)	60
Figure 28 : Variations des flux de métaux calculées selon l'équation (7) dans les baies de Kataviti et Vavouto (respectivement, première et deuxième barre pour chaque métal)	63
Figure 29 : Exemple de diffractogrammes de rayons X obtenus sur les horizons de surface des carottes VE2, WR2 et LG2B (baie de Vavouto). Ab : albite. Arg : aragonite. Cal-Mg : calcite magnésienne. Kln : kaolinite. Mca : mica. Py : pyrite. Qtz : quartz. Srp : serpentine. D'après Merrot (2019)	66
Figure 30 : Résultat de l'analyse en composantes principales des concentrations en éléments majeurs et traces dans les sédiments des trois baies de la zone d'étude.	67
Figure 31 : Contribution des différentes sources de sédiments le long de chaque carotte de la zone d'étude. Les contributions de chaque source ont été déterminées à l'aide des formules établies sur la base des résultats de l'ACP réalisée sur les concentrations totales en éléments majeurs et traces. D'après Merrot (2019)	69
Figure 32 : Résultat de l'analyse en composantes principales des proportions en différents minéraux dans les sédiments des trois baies de la zone d'étude. Les minéraux encadrés sont ceux qui ont été utilisés pour le traçage des trois sources identifiées. D'après Merrot (2019).....	70
Figure 33 : Contribution des différentes sources de sédiments dans les échantillons à 8 cm de profondeur de chaque carotte de la zone d'étude.....	71
Figure 34 : Corrélation entre les proportions des trois sources (volcano-sédimentaire, ultrabasique, marine) calculées sur la base des résultats de l'ACP réalisée sur les concentrations totales en éléments majeurs et traces et celles calculées sur la base des résultats de l'ACP réalisée sur les proportions des différents minéraux dans les échantillons à 8 cm de profondeur de chaque carotte. D'après Merrot (2019)	71

Figure 35 :	Points d'échantillonnage des sols latéritiques KNS1, KNS3, KNS4, KNS6 et KNS10 et des sédiments prélevés dans les rivières Taléa et Coco sur le massif du Koniombo (gauche), schéma du plan d'échantillonnage des sols (haut droite) et photographie de la zone d'échantillonnage du sol KNS1 (bas droite)	74
Figure 36 :	Photographie de la rivière Coco suite à l'épisode pluvieux et au débordement du bassin de sédimentation en mars 2015 (gauche), photographies des sédiments latéritiques déposés après la fuite du décanteur en mars 2015 et collectés en novembre 2015 a- au niveau de la Taléa, bras gauche, et b- dans le lit de la Coco sous forme de la croûte de dessèchement (gauche).....	75
Figure 37 :	Teneurs en chrome hexavalent échangeable en mg/kg pour les sols miniers et sédiments miniers (<100µm) échantillonnés sur le massif du Koniombo.....	77
Figure 38 :	Adsorption de l'arsenite As(III) et de l'arsenate As(V) sur l'échantillon Coco préalablement lavé	78
Figure 39 :	Quantités (a) et pourcentages (b) de nickel (Ni), manganèse (Mn) et cobalt (Co) extraits des latérites du massif du Koniombo et sédiments des rivières Taléa et Coco (fractions < 100 µm) après 24h de réaction avec une solution CaCl ₂ (mode batch)	79
Figure 40 :	Exemples de cinétique d'extraction du cobalt (Co) par une solution d'EDTA dans les échantillons KNS4 (gauche) et KNS 6 (droite).....	80
Figure 41 :	Distribution du manganèse (Mn), du cobalt (Co), du nickel (Ni) et du fer (Fe) dans les fractions F ₁ (rapidement biodisponible, en rouge), F ₂ (lentement biodisponible, en bleu) et F ₃ (inerte donc non biodisponible, en vert) les latérites (terme source) et les MES/sédiments des rivières Taléa et Coco	82
Figure 42 :	Rapport entre les quantités rapidement (Q ₁) et lentement (Q ₂) biodisponibles pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les latérites (terme source) et les MES/sédiments des rivières Taléa et Coco	83
Figure 43 :	Quantités rapidement (Q ₁) et lentement (Q ₂) biodisponibles pour pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les latérites (terme source) et les MES/sédiments des rivières Taléa et Coco	84
Figure 44 :	Constantes cinétiques pour les fractions rapidement (λ ₁) et lentement (λ ₂) extractibles à l'EDTA (respectivement rapidement et lentement biodisponibles) pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les latérites et MES/sédiments des rivières Taléa et Coco	85
Figure 45 :	Distribution du manganèse (Mn), du cobalt (Co), du nickel (Ni) et du fer (Fe) dans les fractions F ₁ (rapidement biodisponible, en rouge), F ₂ (lentement biodisponible, en bleu) et F ₃ (inerte donc non biodisponible, en vert) des sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniombo.....	87
Figure 46 :	Quantités rapidement (Q ₁) et lentement (Q ₂) biodisponibles pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniombo	88
Figure 47 :	Rapport des quantités rapidement (Q ₁) et lentement (Q ₂) biodisponibles pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniombo	88
Figure 48 :	Constantes cinétiques pour les fractions rapidement (λ ₁) et lentement (λ ₂) extractibles à l'EDTA, donc respectivement rapidement et lentement biodisponibles, pour le nickel (Ni), du cobalt (Co), du manganèse (Mn) et du fer (Fe) dans les sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniombo	89
Figure 49 :	Distribution des tailles et nature de différentes particules colloïdales dans l'environnement. D'après Lead and Wilkinson (2006).....	91
Figure 50 :	Comparaison entre les concentrations en nickel (Ni), chrome (Cr), cobalt (Co), manganèse (Mn), fer (Fe) et aluminium (Al) dans les fractions < 0,45 µm (histogrammes bleus) et < 0,20 µm histogrammes rouges) des rivières Confiance (SW020), Pandanus (SW021) et Coco (SW216)	92

Figure 51 :	Proportion de nickel (Ni), chrome (Cr), cobalt (Co), fer (Fe) et aluminium (Al) dans la fraction granulométrique comprise entre 0,45 µm et 0,20 µm dans les rivières Confiance (SW020), Pandanus (SW021) et Coco (SW216)	93
Figure 52 :	Viscosité limite en fonction de la fraction massique des échantillons préparés à partir des sédiments des rivières Coco (haut gauche) Confiance (haut droite), Tivoli (bas gauche) et Pandanus (bas droite)	94
Figure 53 :	Images de microscopie électronique en transmission (MET) illustrant la morphologie anisotrope des particules constituant les sédiments collectés dans les rivières Coco (gauche) et Pandanus (droite) et étudiées dans le cadre du projet DYNAMINE pour leur comportement rhéologique	95
Figure 54 :	Contrainte τ (en Pa) en fonction du taux de cisaillement $d\gamma/dt$ (en 1/s) mesurée sur des suspensions de MES/sédiments (fraction massique à 40 %) issus des rivières Coco (gauche) et Pandanus (droite)	95
Figure 55 :	Résultats d'expériences de sédimentation réalisées avec des suspensions de MES/sédiments des rivières Pandanus, Coco, Tivoli et Confiance dans de l'eau douce ou salée (35 g.L ⁻¹). Les valeurs $U-U_0$ (V) en ordonnée sont corrélées à la transparence de la suspension. Plus ces valeurs sont élevées, plus la suspension est claire (plus les MES/sédiments ont sédimenté rapidement)	96
Figure 56 :	Variation de la charge de surface de la goethite (haut) et de la serpentine (base) en fonction du pH. Le pH pour lequel le potentiel zéta est nul correspond à point de charge nul (point of zero charge ou PZC en anglais). D'après Kosmulski et al. (2003) et Alvarez-Silva et al. (2010)	97
Figure 57 :	Corrélations entre la turbidité estimée à partir des différents modèles et la turbidité mesurées in situ. A. Modèle n'intégrant que les canaux optiques. B. Modèle intégrant les canaux optiques et la bathymétrie. C. Modèle intégrant les canaux optiques, la bathymétrie et la couleur du fond. D'après Wattelez et al. (2017)	100
Figure 58 :	Turbidité dans le lagon de Koné le 24 juin 2014. A. Turbidité mesurée in situ. B. Turbidité estimée à l'aide du modèle développé par Ouillon et al., (2008). C. Turbidité estimée à l'aide du modèle développé dans le cadre du projet DYNAMINE (Wattelez et al., 2017)	102
Figure 59 :	Image satellite de la zone VKP le 31 juillet 2017 (gauche) et cartographie des fonds réalisée selon la méthode Minghelli-Roman & Dupouy (2014)	104
Figure 60 :	Exemple de résultats obtenus lors des observations et analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les sédiments du lagon	108
Figure 61 :	Exemple de résultats obtenus lors des observations et analyses par microscopie électronique en transmission (MET) sur les sédiments du lagon	110
Figure 62 :	Délimitation des régions XANES et EXAFS qui composent un spectre d'absorption des rayons X (l'exemple donné ici correspond à un spectre enregistré au seuil K du manganèse)	112
Figure 63 :	Comparaison entre les spectres XANES (gauche) d'un échantillon de sédiments du lagon de la zone d'étude, d'une argile de référence et d'une calcite de référence et de leurs dérivées premières (droite)	112
Figure 64 :	Spéciation du fer (Fe) et du nickel (Ni) définie à l'aide des données XANES enregistrées sur certains des sédiments échantillonnés le long des carottes VE2, WR et LG2B dans la baie de Vavouto.	113
Figure 65 :	Spéciation du chrome (Cr) et du manganèse (Mn) définie à l'aide des données XANES enregistrées sur certains des sédiments échantillonnés le long des carottes VE2, WR et LG2B dans la baie de Vavouto	115
Figure 66 :	Taux de croissance de boutures d' <i>Acropora muricata</i> (moy \pm SD, n = 7) exposées pendant 8 semaines à 26 ou 32°C à des concentrations normales (1,00 µg/L, histogrammes blancs) ou enrichies en nickel (3,52 µg/L, histogrammes gris). D'après Biscere et al. (2017)....	121
Figure 67 :	Taux de croissance de boutures d' <i>Acropora muricata</i> (moy \pm SD, n = 3) exposées pendant 4 semaines à 25°C à des concentrations normales (0,12 µg/L Ni et 0,26 µg/L urée, ctrl)	

ou enrichies (3,50 µg/L Ni et 5,52 µg/L urée, Ur) en nickel et en urée. D'après Biscere et al. (2018b)	121
Figure 68 : Efficacité photosynthétique de boutures de <i>Stylophora pistillata</i> (moy ± SD, n = 5) exposées pendant 6 semaines à 26 ou 32°C à des concentrations normales (0,06 µg/L Mn et 0,22 µg/L Fe ; Control) ou à des concentrations plus élevées (4,1 µg/L Mn et 3,0 µg/L Fe) en manganèse et fer. D'après Biscere et al. (2018b)	122
Figure 69 : Représentation schématique de l'effet positif du manganèse vis-à-vis de la résistance au blanchissement des coraux. D'après Biscere et al. (2018b)	123
Figure 70 : Exemple de la plaque de transplantation installée à la station TB1 sur laquelle ont été fixées des boutures des trois espèces : <i>Acropora muricata</i> , <i>Montipora stellata</i> et <i>Stylophora pistillata</i>	124
Figure 71 : Variation des flux terrigènes (mg.cm ⁻¹ .d ⁻¹) mesurés selon les stations TB1, TB2 et TB3 pour les années 2012 à 2016	124
Figure 72 : Variation des concentrations dissoutes (µg.L ⁻¹) dans l'eau du lagon pour les principaux métaux détectés dans la baie de Vavouto selon les stations TB1, TB2 et TB3	125
Figure 73 : Taux de croissance en mg.g ⁻¹ .j ⁻¹ mesurés pour <i>M. stellata</i> selon les stations TB1, TB2 et TB3	126
Figure 74 : Efficacité photosynthétique effective (Fv/Fm') mesurée pour les colonies de <i>M. stellata</i> selon les stations TB1, TB2 et TB3	126
Figure 75 : Profils de concentrations (µg/L) en fer (Fe), manganèse (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr) dans les sédiments de la baie de Vavouto (stations VE2, WR2 et LG2B). D'après Merrot (2019)	129
Figure 76 : Exemple d'une courbe théorique de distribution de sensibilité d'espèces (Species Sensitivity Distribution SSD) indiquant les valeurs EC50 (concentration pour laquelle 50% des espèces testées montrent des effets) et ECx (concentration pour laquelle X% des espèces testées montrent des effets). D'après Payet et Hugonnot (2013)	132
Figure 77 : Exemple d'une courbe théorique de distribution de sensibilité d'espèces (Species Sensitivity Distribution SSD) pour la toxicité du nickel vis-à-vis de différentes espèces marines tropicales. D'après Gissi et al., (2016)	133

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Caractéristiques des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE	19
Tableau 2 : Coordonnées GPS des différentes stations suivies dans le cadre du projet DYNAMINE pour les mesures hydrologiques et hydrochimiques des rivières (bassins versants), l'échantillonnage des carottes de sédiments du lagon et les croissances coralliennes	21
Tableau 3 : Paramètres des courbes de tarage obtenues aux stations des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE pour la période mai 2013 – juin 2016 sur la base des données fournies par la société KNS	35
Tableau 4 : Débits moyens (m ³ /s) et fréquence annuelle des périodes de basses eaux et de hautes eaux ayant été utilisés pour calculer les débits moyens annuels (m ³ /s) aux stations des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE (à l'exception de la station du bassin versant Tivoli) sur les années 2010-2015	39
Tableau 5 : Concentrations médianes (µg/L) en fer (Fe), nickel (Ni), chrome (Cr), manganèse (Mn) et cobalt (Co) dans les fractions dissoute et totale des rivières des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE	40
Tableau 6 : Flux (kg/an) en fer (Fe), chrome (Cr), nickel (Ni), manganèse (Mn) et cobalt (Co) dans les fractions dissoute (< 0,45 µm) et totale des rivières des différents bassins versants du massif	

du Koniambo suivis dans le cadre du projet DYNAMINE (à l'exception du bassin versant Tivoli)....	42
Tableau 7 : Coordonnées des stations de pose des pièges à sédiments durant les trois campagnes réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE	48
Tableau 8 : Flux quotidiens de MES (g/m ² /j) dans les baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto durant les trois campagnes de pose des pièges à sédiments réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE	49
Tableau 9 : Concentrations moyennes en métaux (mg/kg) dans les sédiments collectés dans les pièges durant les trois campagnes réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE. D'après Merrot (2019)	55
Tableau 10 : Flux quotidiens actuels de MES (g/m ² /j) dans les baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto selon les deux hypothèses envisagées (hypothèse 1 : trois campagnes et hypothèse 2 : uniquement deuxième et troisième campagnes).....	55
Tableau 11 : Flux quotidiens actuels de métaux (mg/m ² /j) dans les baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto selon les deux hypothèses envisagées (hypothèse 1 : trois campagnes et hypothèse 2 : uniquement deuxième et troisième campagnes).....	56
Tableau 12 : Concentrations moyennes en métaux (mg/kg) dans les sédiments des carottes KL1, KL2 et LG2B et flux anciens de métaux (mg/m ² /j) calculés à partir des taux de sédimentation estimés pour ces carottes.	61
Tableau 13 : Comparaison entre les flux anciens de métaux (mg/m ² /j) estimés à partir des taux de sédimentation pour les carottes KL2 et LG2B et les flux actuels (mg/m ² /j) estimés à l'aide des pièges à sédiments déployés dans les baies de Kataviti et Vavouto. Les variations des flux de métaux calculées selon l'équation (7) sont également présentées.....	62
Tableau 14 : Résultats des tests d'adsorption de l'arsénite As(III) et de l'arséniate As(V) sur l'échantillon de MES/sédiments de la rivière Coco préalablement lavé (surface spécifique de 0,563 m ² /g)	78
Tableau 15 : Corrélation de Spearman entre les différentes formes du manganèse (Mn), du fer (Fe), du nickel (Ni) et du chrome (Cr) quantifiées à l'aide des données XANES et les fractions labile (Q ₁) et moins labile (Q ₂) de ces métaux quantifiées par l'ajustement des courbes de cinétiques d'extraction à l'EDTA. D'après Merrot (2019).....	117
Tableau 16 : Concentrations (µg/L) en fer (Fe), manganèse (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr) en fonction de la profondeur dans les sédiments de la baie de Vavouto (stations VE2, WR2 et LG2B). D'après Merrot (2019).....	130

LISTE DES SIGLES & ABREVIATIONS

ACP	Analyse en Composantes Principales
AEL	Analytical Environmental Laboratory
ANOVA	Analysis of Variance
CEREGE	Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences
CFCS	Constant Flux – Constant Sedimentation
CL50	Concentration Létale 50%
CNRT	Centre National de Recherche Technologique
COD	Carbone Organique Dissous
CTD	Conductivity Temperature Depth
DRX	Diffraction des Rayons X
EDTA	Ethylen Diamine Tetra-acetic Acid
EDS	Energy Dispersive Spectrometer
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectrometer
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
GPS	Global Positioning System
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HC5	Hazardous Concentration 5%
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy
IMPMC	Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie
IRD	Institut de Recherche pour le Développement
ISEA	Institut des Sciences Exactes et Appliquées
KNS	Koniambo Nickel SAS

MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MES	Matières en Suspension
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MODIS	Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PCB	Polychlorobiphényles
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PZC	Point of Zero Charge
SSD	Species Sensitivity Distribution
SVR	Support Vector Regression
UNC	Université de la Nouvelle-Calédonie
US-EPA	United States – Environmental Protection Agency
VKP	Voh-Koné-Pouembout
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure

1. CONTEXTE, STRUCTURATION ET OBJECTIFS

En Nouvelle-Calédonie, l'apport massif de matériaux latéritiques plus ou moins riches en métaux (fer, nickel, chrome, cobalt, manganèse) vers la mangrove et le lagon représente le risque d'impact le plus important pour ces écosystèmes littoraux fragiles. Ces apports sont d'origine naturelle (érosion), mais ils sont susceptibles d'être fortement augmentés par l'activité minière qui est une des principales activités industrielles du territoire. Dans un tel contexte, les études portant sur un suivi intégré de la dynamique des métaux le long du continuum massif minier – rivière – écosystèmes littoraux s'avèrent très importantes pour évaluer l'impact potentiel de l'activité minière sur le fonctionnement et la biodiversité des écosystèmes littoraux.

C'est dans ce contexte que le projet *DYNAMINE* proposait de quantifier et qualifier les flux de métaux potentiellement toxiques tels que le fer (Fe), le nickel (Ni), le chrome (Cr), le cobalt (Co) et le manganèse (Mn), le long du continuum massif minier – rivière – écosystèmes littoraux sur un site représentatif de l'activité minière du territoire, dans le but de mieux évaluer la contribution relative des phénomènes naturels et anthropiques (activité minière) sur les flux et les cycles biogéochimiques de ces métaux au sein des hydro-systèmes de Nouvelle-Calédonie.

Le projet *DYNAMINE* était structuré en trois volets principaux consacrés respectivement à l'étude (1) de la dynamique des métaux à l'échelle du continuum massif minier – rivière – lagon, (2) des propriétés des métaux associés le long de ce continuum et (3) des impacts potentiels des métaux sur la biodiversité du lagon.

Chacun de ces volets comportait plusieurs actions étant elles-mêmes organisées en 2 ou 3 Tâches (à l'exception de la première action).

Le premier volet était constitué de trois actions complémentaires. La première était destinée à (1) caractériser le bruit de fonds géochimique des rivières sur massif minier, (2) identifier les marqueurs géochimiques de l'activité minière au sein de ces rivières et (3) quantifier les flux de métaux transportés par les hydro-systèmes. La deuxième avait pour objectif de comparer les flux historiques et actuels de métaux transportés vers les sédiments du lagon dans le but de mettre en évidence une éventuelle variation de ces flux qui pourrait être imputée à l'activité minière. Enfin, la troisième action avait pour ambition de retracer les sources de métaux vers les sédiments du lagon dans le but de mieux évaluer l'importance des massifs latéritiques dans ces flux.

Le deuxième volet du projet *DYNAMINE* était également constitué de trois actions complémentaires. La première avait pour objectif d'estimer la biodisponibilité des métaux le long du continuum massif minier – rivière – lagon. La deuxième action était focalisée sur le comportement des métaux à l'interface rivière / lagon qui est marquée par un gradient marqué de salinité. Enfin, la troisième action avait pour objectif de préciser la cristallogénèse des sédiments du lagon et de mieux décrire la spéciation des métaux dans ces sédiments.

Le troisième et dernier volet du projet *DYNAMINE* était constitué de deux actions destinées à établir une première évaluation des impacts des métaux sur la biodiversité lagonaire. Cette évaluation a été abordée sous deux angles complémentaires, le premier reposant sur une étude directe de la toxicité de certains métaux sur la physiologie des écosystèmes coralliens et le second s'appuyant sur une comparaison entre les concentrations mesurées dans les eaux porales des sédiments du lagon et les valeurs connues de toxicité des métaux dans des contextes environnementaux similaires.

Bien que certains nécessitent encore quelques approfondissements, les résultats obtenus dans le cadre des différentes actions du projet *DYNAMINE* représentent une source d'information qui devrait s'avérer utile pour mieux évaluer les effets du forçage anthropique lié à l'activité minière sur les flux et cycles biogéochimiques des métaux le long du continuum massif minier – rivière – lagon, ainsi que sur leurs impacts éventuels sur la biodiversité au sein du lagon calédonien.

Par ailleurs, ces résultats se veulent complémentaires de ceux obtenus dans le cadre de deux autres projets de la programmation scientifique 2013 du CNRT :

Le premier projet (*Impacts des métaux de la mine au lagon - IMMILA*) développé dans la thématique "Bassin Versant : de la mine au lagon" du CNRT. Il est focalisé sur le site de Thio, ce qui permet d'envisager de pouvoir aborder la question de la dynamique des métaux le long du continuum massifs

miniers – lagon sous deux contextes très complémentaires (côte Ouest vs. côte Est – cessation d'activité minière vs. démarrage d'activité minière).

Le second projet (*Dispersion des métaux de la mine au lagon - DMML*) développé dans le cadre de de la thématique "Santé, toxicité et écotoxicité des métaux & de l'amiante : Dispersion des métaux" du CNRT. Il propose de tracer la dispersion par voie atmosphérique des métaux potentiellement toxiques (nickel, chrome, cobalt) autour du massif minier ultrabasique du Koniambo, tout en intégrant un volet relatif à l'entrée de ces métaux dans la chaîne trophique marine. La complémentarité de ce second projet avec le projet *DYNAMINE* permet d'envisager une couverture de l'ensemble des aspects relatifs à la dynamique des métaux potentiellement toxiques depuis les massifs miniers ultrabasiques jusqu'au lagon sur un même site : le massif du Koniambo.

2. SITE D'ETUDE

Le site d'étude du projet *DYNAMINE* constitue un continuum entre milieu terrestre et milieu lagunaire.

Pour le milieu terrestre, les différents bassins versants suivis sont localisés sur le massif du Koniambo (côte Ouest, Province Nord) (Figure 1). Ces bassins versants sont équipés d'un réseau météorologique (pluviographes) et hydrologique (stations limnimétriques) opéré par la société Koniambo Nickel SAS (KNS) depuis une vingtaine d'années dans le cadre du suivi environnemental en lien avec la mise en exploitation du massif.

Dans le cadre du projet, les données hydrologiques et géochimiques de 7 bassins versants (Foachiamboué, Taléa droite, Taléa gauche, Pandanus, Confiance, Népia et Tivoli) ont plus particulièrement été utilisées. Parmi ces bassins versants, celui de la rivière Foachiamboué garde les stigmates d'une activité minière passée datant du 19^{ème} siècle qui se traduit par la présence de plusieurs carrières abandonnées et de nombreuses ravines, visibles directement à l'aval de mines orphelines. La conséquence est un charriage sédimentaire récurrent et important (coloration rouge/ocre du cours d'eau). Le bassin versant de la rivière Foachiamboué, jamais réhabilité, est donc considéré comme influencé par une activité minière passée pour laquelle aucune gestion des eaux de surface n'a été mise en place. Les bassins versants des rivières Taléa droite, Taléa gauche, Pandanus, Confiance et Népia sont quant à eux considérés comme pas ou peu influencés par l'activité minière antérieure à la mise en exploitation du massif du Koniambo par la société KNS. Enfin, le bassin versant de la rivière Tivoli a également été sélectionné comme référence, car il n'est pas directement connecté à la zone minière du massif du Koniambo.

Les caractéristiques de ces différents bassins versants sont présentées dans le Tableau 1.

La partie du lagon qui a fait l'objet de cette étude se situe au Nord-Ouest de la Nouvelle-Calédonie, au nord de la ville de Koné et au sud de la ville de Voh, à 270 km au nord de Nouméa. Elle correspond à la zone dite Voh-Koné-Pouembout ou VKP.

Pour ce milieu lagunaire, 7 stations de collecte de carottes de sédiments et 3 stations de suivi des coraux ont été mises en place dans le cadre du projet (Figure 1). Les 3 stations de suivi des coraux sont localisées dans la baie de Vavouto. Les 7 stations de collecte de carottes de sédiments se répartissent entre la baie de Vavouto (stations VE2, WR2, LG2B), la baie de Kataviti (stations KTV, KL1, KL2) et la baie de Chasseloup (station ST16). Les stations dans les baies de Vavouto et Chasseloup ont été sélectionnées pour représenter un gradient décroissant d'apports continentaux. La station dans la baie de Chasseloup a été sélectionnée pour représenter un site de référence d'apports continentaux en dehors de l'influence directe des rivières du massif du Koniambo.

Les positions GPS de l'ensemble des points de prélèvements et suivis réalisés dans le cadre du projet *DYNAMINE* sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 1 : Caractéristiques des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE.

Bassin versant Surface	Géologie (%)	Aménagements et type d'écoulement	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	TOC (mg/L)
Foachiamboué 8,1 km ²	Péridotites (63%) Latérites (10%) Serpentinites (18%)	Quelques routes d'exploration et d'importantes carrières anciennes Couverture végétale assez dense Court d'eau non pérenne avec un écoulement turbulent	206	8,2	0,1
Taléa droite 25,8 km ²	---	Quelques routes d'exploration et anciennes carrières Couverture végétale assez dense Court d'eau pérenne avec un écoulement plutôt laminaire	257	8,2	1,0
Taléa gauche 25,8 km ²	---	Quelques routes d'exploration et anciennes carrières Couverture végétale assez dense Court d'eau pérenne avec un écoulement plutôt laminaire	195	8,0	3,7
Coco 35,1 km ²	Péridotites (54%) Latérites (28%) Serpentinites (8%)	Quelques routes d'exploration et anciennes carrières Couverture végétale assez dense Court d'eau pérenne avec un écoulement plutôt laminaire	360	8,0	4,7
Pandanus 25,8 km ²	Péridotites (31%) Latérites (50%) Serpentinites (7%) Silts (6%)	Vaste réseau de routes d'exploration en amont Couverture végétal plus ou moins dense Court d'eau pérenne avec un écoulement plutôt laminaire	144	7,8	2,0
Népia 8,9 km ²	Péridotites (57%), Serpentinites (10%) Latérites (7%) Silts (14 %)	Pas de routes d'exploration en amont Quelques ravines Couverture végétale dense Court d'eau non pérenne avec un écoulement turbulent	519	8,8	10,1
Confiance 7,6 km ²	Péridotites (62%) Latérites (13%) Serpentinites (12%) Silts (5%)	Quelques routes d'exploration Quelques ravines Couverture végétale assez dense Court d'eau non pérenne avec un écoulement plutôt laminaire	182	7,9	1,1
Tivoli 1,8 km ²	---	Pas de réseau de routes d'exploration en amont Quelques ravines bien marquées Couverture végétale dense Court d'eau pérenne avec un écoulement turbulent	186	8,1	1,0

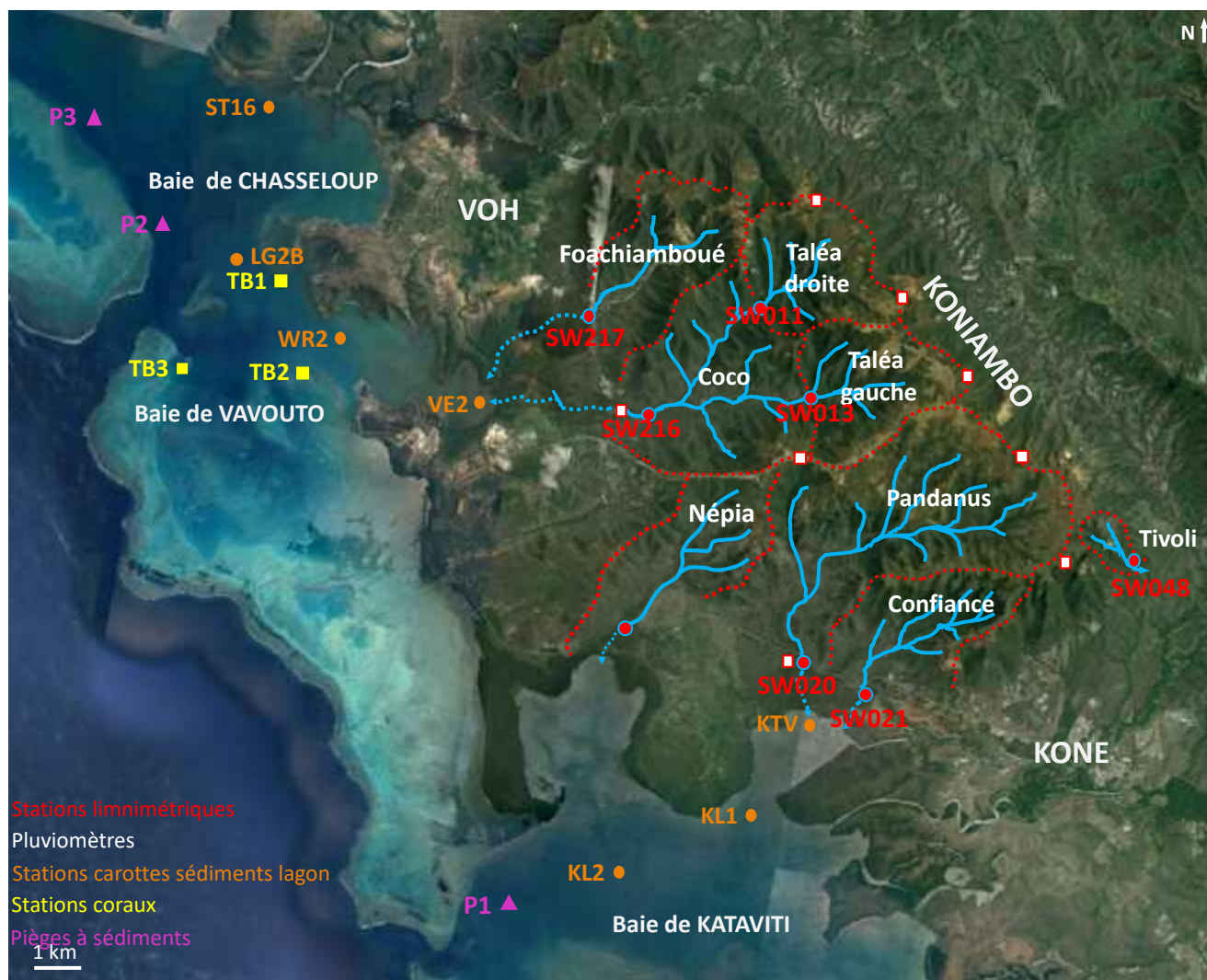


Figure 1 : Présentation du site d'étude (Koniambo) avec la délimitation des bassins versants suivis et les emplacements des différents points de mesure et d'échantillonnage sur les rivières et dans le lagon.

Tableau 2 : Coordonnées GPS des différentes stations suivies dans le cadre du projet DYNAMINE pour les mesures hydrologiques et hydrochimiques des rivières (bassins versants), l'échantillonnage des carottes de sédiments du lagon et les croissances coralliennes.

Bassin Versant	Latitude	Longitude	Sédiments lagon	Latitude	Longitude	Coraux lagon	Latitude	Longitude
COCO (SW216)	20°59'57.009"S	164°44'15.322"E	ST16	20°56'36.600"S	164°37'57.120"E	TB1	20°58'54.720"S	164°38'38.580"E
TALEA DROITE (SW011)	20°58'13.657"S	164°45'36.132"E	LG2B	20°58'47.820"S	164°37'57,120"E	TB2	21°00'01.800"S	164°39'19.980"E
TALEA GAUCHE (SW013)	20°59'19.327"S	164°46'17.520"E	VE2	20°59'50.040"S	164°41'59,700"E	TB3	21°00'19.140"S	164°37'30.300"E
PANDANUS (SW020)	21°02'40.938"S	164°46'47.825"E	WR2	20°59'38.940"S	164°39'51,540"E			
CONFIANCE (SW021)	21°02'54.801"S	164°47'41.218"E	KTV	21°03'39.900"S	164°47'25.380"E			
TIVOLI (SW048)	21°00'43.928"S	164°51'33.891"E	KL1	21°05'36.180"S	164°47'00,120"E			
			KL2	21°06'16.680"S	164°44'50.100"E			

La géologie de la zone d'étude peut être résumée à deux grands ensembles : un ensemble de formations volcano-sédimentaires et un ensemble de formations ultrabasiques (Figure 2). Les formations volcano-sédimentaires sont constituées des micaschistes et quartzites du cycle anté sénonien (carbonifère supérieur – crétacé inférieur) de l'unité de la Boghen, d'une couverture sédimentaire de cherts et de flyschs couvrant la période fin crétacé/paléocène et des basaltes éocène de l'unité de Poya. Les formations ultrabasiques sont quant à elles représentées par la nappe des Péridotites exhumées à l'oligocène inférieur et constituée de serpentinites, dunites, harzburgites et cumulats à gabbros. Ces péridotites sont généralement latéritisées sur une épaisseur qui peut atteindre une soixantaine de mètres par endroit.

Pour ce qui concerne la zone d'étude, la nappe des Péridotites est représentée par le massif du Koniambo, qui est long de 20 km, large de 6 à 10 km et dont l'altitude maximale est de 930 m (Figure 2). Les péridotites qui constituent la roche-mère du massif du Koniambo ont été altérées durant des millions d'années, ce qui a produit une couverture latéritique relativement épaisse (environ 60 m) et caractérisée par des concentrations élevées en Fe, Mn, Cr, Ni et Co (respectivement 50-55 wt%, 8-9 wt%, 3-4 wt%, 2.0-2.5 wt% et 0.5-0.6 wt%, Fandeur et al., 2009b; Dublet et al., 2012; 2017). Le massif du Koniambo est exploité pour ses gisements de nickel par la société Koniambo Nickel SAS (KNS) depuis 2014, mais les premiers travaux miniers (traçage de pistes, sondages géologiques) remontent à la fin des années 90. Ainsi, si des traces plus anciennes indiquent que l'activité minière sur ce massif existe depuis une centaine d'années, cette dernière s'est particulièrement intensifiée pour passer véritablement à une échelle industrielle il y a une vingtaine d'années.

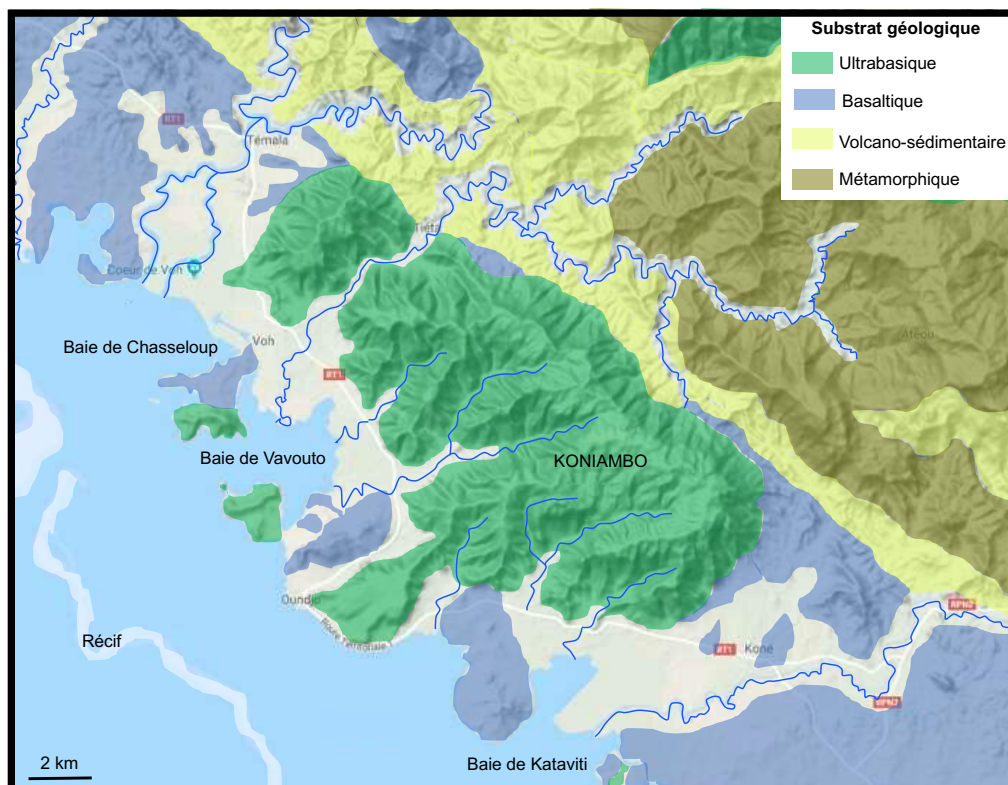


Figure 2 : Représentation simplifiée du contexte géologique du site d'étude (Koniambo). Le fonds de carte provient de Google et les informations géologiques sont issues de Géopre (2019).

La pédologie de la zone d'étude est fortement liée à la géologie (Figure 3). Les roches ultrabasiques de la nappe des Péridotites (massif du Koniambo) supportent des Ferralsols dans leur partie sommitale et des Cambisols à leur base. Des Cambisols se développent également sur les basaltes de l'unité de Poya et les micaschistes/quartzites de l'Unité de la Boghen. Les basaltes de l'unité de Poya favorisent également le développement de Vertisols. Les cherts supportent quant à eux des Acrisols. Enfin, les formations alluvionnaires récentes sont associées à des Fluvisols et des sols de mangrove. La zone

d'étude est ainsi constituée de 6 grands ensembles de sols aux caractéristiques physico-chimiques contrastées (Fritsch, 2012 ; Vincent et al., 2018).

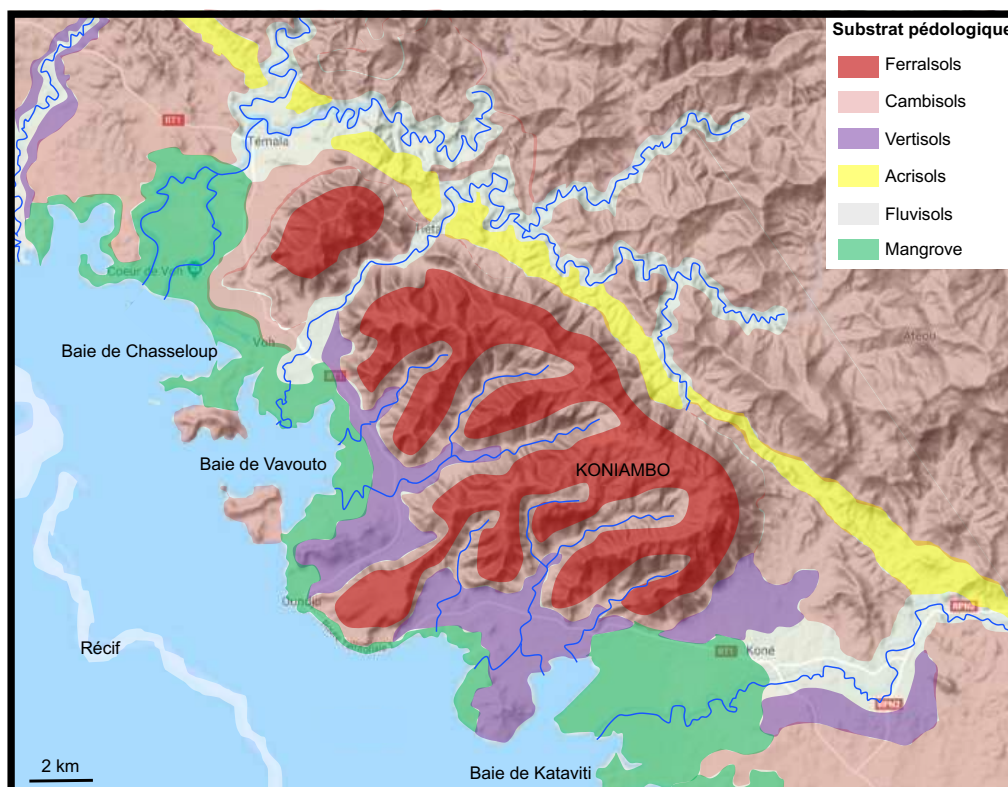


Figure 3 : Représentation simplifiée du contexte pédologique du site d'étude (Koniambo). Le fonds de carte provient de Google et les informations pédologiques sont issues de Fritsch (2012).

Les baies de Vavouto et de Kataviti sont toutes les deux situées à l'aval du massif du Koniambo, et elles sont donc censées recevoir majoritairement des apports sédimentaires provenant de roches ultrabasiques latéritisées (Ferralsols, et dans une moindre mesure Cambisols et sols de mangrove). La présence de basaltes peut également contribuer à des apports en provenance de Vertisols, surtout pour la baie de Kataviti. La baie de Chasseloup est, quant à elle, située à l'aval de formations volcano-sédimentaires et elle est donc censée recevoir principalement des apports sédimentaires provenant de Cambisols, d'Acrisols et de sols de mangrove.

Compte tenu des concentrations en métaux significativement élevées dans les Ferralsols (Fandeur et al., 2009a ; 2009b ; Dublet et al., 2012 ; 2014 ; 2015 ; 2017 ; Vincent et al., 2018), les baies de Vavouto et Kataviti représentent donc les sites exposés aux impacts de l'activité minière, alors que la baie de Chasseloup représente un site de référence.

3. DYNAMIQUE DE LA MATIERE ET DES METAUX ASSOCIES LE LONG DU CONTINUUM MASSIF MINIER – RIVIERE – LAGON

3.1. FLUX DE METAUX DANS LES RIVIERES

Un des objectifs du projet *DYNAMINE* était de tenter de quantifier les flux de métaux le long du réseau hydrologique en milieux non impacté et impacté par l'activité minière. Pour atteindre cet objectif, une première étape a consisté à définir le bruit de fond géochimique des rivières du massif du Koniambo et à identifier les marqueurs géochimiques de l'activité minière. Au cours d'une seconde étape, le fonctionnement hydrologique des rivières a été caractérisé. Les informations obtenues à l'issue de ces deux étapes ont ensuite été convoluées pour proposer une estimation des flux de métaux transportés par les rivières du massif du Koniambo, dans le but de mieux comprendre les réponses des hydro-systèmes au forçage anthropique que constitue l'activité minière et de mieux évaluer les quantités de métaux susceptibles d'impacter les écosystèmes littoraux (mangrove et lagon) à l'aval des bassins versants miniers.

3.1.1. BRUIT DE FOND GEOCHIMIQUE DES RIVIERES ET INDICATEURS GEOCHIMIQUES D'ANTHROPISATION

Les sédiments transportés par les rivières calédoniennes sur bassins versants ultrabasiques sont fortement concentrés en métaux, notamment l'aluminium (Al), le fer (Fe), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le nickel (Ni) (Dublet et al., 2017 ; Pasquet et al., 2018 ; Merrot et al., 2019). Cependant, pour les bassins versants situés en aval des centres miniers, il demeure très difficile de distinguer dans ces transports sédimentaires, la part qui relève d'une érosion naturelle et celle imputable à l'activité minière, donc anthropique. En effet, les roches érodées/extraites dans les deux cas, sont très proches minéralogiquement. L'une des approches envisageables est de tenter d'établir à partir de bassins versants non anthropisés, la signature géochimique « naturelle » des eaux de surface présentes sur substrat ultrabasique. Il s'agit plus particulièrement de définir la « ligne de base géochimique » de ces eaux de surface. Cette ligne de base est constituée par les valeurs de concentration en éléments (métalliques ou non) qui témoignent de leur variabilité en dehors de toute influence anthropique. Les rivières calédoniennes constituent une ressource en eau exploitée au quotidien par les populations (pêche, arrosage des plantations, baignades...). Le suivi de la qualité des eaux douces relève donc d'une veille sanitaire. Dans ce cadre, le signal géochimique « naturel », ou ligne de base géochimique, sert de référence. Un enrichissement des concentrations des eaux de surface de bassins versants sous influence minière, par rapport à la ligne de base géochimique caractérise alors un impact environnemental. Les éléments dont les concentrations sont modifiées significativement d'un point de vue statistique par l'activité anthropique constituent des indicateurs géochimiques de l'impact environnemental et leur quantification est privilégiée lors du suivi de la qualité des eaux de surface. La difficulté majeure est de pouvoir disposer d'une quantité suffisante de données pour définir un signal géochimique fiable et réellement représentatif des variabilités naturelles des concentrations de ces eaux de surface (cycles naturels pluriannuels d'étiage et de crues). L'absence de telle base de données explique, sans doute, l'absence de définition d'une ligne de base géochimique des eaux drainant des bassins versants ultrabasiques dans la littérature scientifique.

Dans le cadre du suivi environnemental préalable à toute ouverture de zone d'exploitation minière, la société Koniambo Nickel SAS (KNS) a capitalisé, de 1994 à 2009, des données hydrologiques et géochimiques sur 5 bassins versants situés sur un substrat ultrabasique. Cette base de données hydrogéochimiques est exceptionnelle par la période étudiée, qui couvre 15 années de suivi et capitalise 4483 valeurs. Elle se compose, entre autres, des concentrations totales (matières en suspension + fraction dissoute) et dissoutes (surnageant de filtration à 0,45 µm) en un grand nombre d'éléments (métalliques ou non). Les 5 rivières étudiées sur le massif du Koniambo sont la Coco, la Pandanus, la Confiance, la Népia et la Foachiamboué. À noter que le bassin versant de la rivière Foachiamboué

garde les stigmates d'une activité minière importante datant du 19^{ème} siècle. L'absence de réhabilitation du site se traduit par la présence de plusieurs carrières abandonnées et de nombreuses ravines, visibles directement à l'aval de mines orphelines. La conséquence est un charriage sédimentaire récurrent et important (coloration rouge/ocre du cours d'eau) lors d'évènements pluvieux. Le bassin versant de la rivière Foachiamboué, jamais réhabilité, est donc considéré sous influence anthropique, donc impacté par l'activité minière.

Les données hydrogéochimiques ont été analysées par statistiques descriptives, après extraction de la base de données des valeurs non robustes (82 valeurs exclues au total). La méthode statistique utilisée est celle des *boxplots* (Tukey, 1977). Cette approche de statistique descriptive est particulièrement efficace pour visualiser la variabilité des paramètres et obtenir une représentation graphique de groupes de valeurs numériques (Reimann et al., 2005; Reimann and Garrett 2005; Fok et al., 2013; Hao et al., 2014; Levitan et al., 2014). L'analyse statistique a été appliquée séparément sur les échantillons totaux et sur la fraction dissoute, pour chaque bassin versant.

L'identification des indicateurs géochimiques, marqueurs potentiels de l'influence de l'activité minière sur la composition chimique des eaux de surface, a reposé sur la comparaison des résultats statistiques obtenus à partir des données du suivi des 4 bassins versants non impactés (Coco, Pandanus, Confiance, Népia) et de celles du bassin versant impacté de la rivière Foachiamboué. La vérification de la robustesse statistique des écarts identifiés entre les valeurs du bruit de fond et les concentrations mesurées dans le cours d'eau anthropisé a été réalisée par le calcul des « P-values ». Enfin, L'approche statistique nommée « arbre de décision » a été utilisée pour évaluer le poids de chaque indicateur géochimique dans la séparation entre bassins versants non-impactés et impacté, et pour tenter d'obtenir de premières valeurs seuils des concentrations des indicateurs géochimiques.

Trois points sont plus particulièrement abordés dans la suite :

1. Le bruit de fond géochimique des rivières sur substrat ultrabasique ;
2. La comparaison des signatures géochimiques des eaux de surface sous et sans influence d'activité minière ;
3. La validation statistique de l'identification d'indicateurs géochimiques de l'influence de l'activité minière sur la composition chimique des eaux de surface.

3.1.1.1. BRUIT DE FOND GEOCHIMIQUE DES RIVIERES CALEDONIENNES SUR SUBSTRAT ULTRABASIQUE

Les valeurs définissant le bruit de fond géochimique représentent les intervalles de concentrations qui caractérisent les eaux de surface avant toute anthropisation et servent de référence (Albanese et al. 2007 ; Sultan and Shazili 2009 ; Hao et al. 2014). Les caractéristiques géochimiques des eaux des bassins versants non anthropisés résultent quasi exclusivement, des échanges entre l'eau douce et les réservoirs géogéniques (roches composant le substrat et particules minérales transportées). Ces transferts d'éléments dépendent donc des capacités de relargage des phases minérales, mais également de la composition et des propriétés physico-chimiques des eaux douces en contact (pH, température, potentiel d'oxydo-réduction...).

Les données géochimiques et physico-chimiques des rivières Coco, Confiance, Népia et Pandanus, capitalisées de 1994 à 2009 dans la base du suivi environnemental *ante* exploitation du massif minier du Koniambo, offrent l'opportunité de définir un bruit de fond géochimique de rivières peu ou pas anthropisés sur substrat ultrabasique. Comme tous les massifs ultrabasiques calédoniens, le massif du Koniambo résulte de l'altération tropicale supergène, pendant plus de 35 millions d'années, des péridotites composant l'unité ophiolitique. Le profil d'altération qui en résulte, s'étend sur environ 60m d'épaisseur. Sa base est représentée par les péridotites serpentinisées (combinaison de silicates ferromagnésiens). Pour des profondeurs décroissantes mais une altération croissante, le profil se compose de saprolites (phyllosilicates nickélifères tels que la willemséite, la népouite et la garniérite) qui se sont transformées en latérites (les principaux minéraux sont la goéthite – α FeO(OH), avec quelques traces d'hématite, et un niveau basal d'oxydes de manganèse et de cobalt - asbolane), puis en cuirasse de fer qui représente le stade ultime du lessivage (composée majoritairement de la goéthite associée à de l'hématite) (Audet, 2008). Ces altérites composent le substrat des 5 bassins versants suivis et leur

érosion génère les sédiments qui sont transportés par les rivières drainant ces bassins versants (Tableau 1).

Les modifications minéralogiques consécutives à l'altération perturbent également les concentrations en éléments dans le profil. Les concentrations des éléments majeurs solubles, tels que le silicium et le magnésium, décroissent pour une altération croissante. Les plus faibles concentrations sont donc mesurées dans les altérites de surface. A l'inverse les éléments peu solubles, tels que le fer, l'aluminium et le chrome, s'accumulent dans les phases minérales résiduelles et leurs concentrations augmentent vers la surface. La présence dans le profil d'oxydes/hydroxydes de manganèse et de fer favorise le piégeage de ces éléments (Audet, 2008 ; Dublet et al., 2012 ; 2015). Les sédiments issus de l'érosion de ces altérites et présents dans les écosystèmes avals (notamment le lagon) présentent ainsi des concentrations élevées en fer, manganèse, chrome, nickel et cobalt (Ambatsian et al., 1997; Fernandez et al., 2006; Migon et al., 2007).

La base de données hydrogéochimiques initiales résulte du suivi réalisé sur chacun des bassins versants, au travers de différentes stations de prélèvements réparties de l'amont vers l'aval. En période d'étiage, les prélèvements d'eau ont été réalisés manuellement, et par préleveur automatique lors des fortes eaux (modèle *Teledyne Isco*). La quantité de données par bassin versant est hétérogène : 1489 pour la Pandanus, 1140 pour la Coco, 446 pour la Confiance et 334 pour la Népia. Ces valeurs représentent les concentrations totales de 24 éléments (Al, Fe, Ca, Na, K, Si, Mg, B, Mn, Ni, Zn, Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb, Sn et V) et les concentrations de 18 éléments dans la fraction dissoute (Al, Fe, Mg, B, Mn, Ni, Zn, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb, and Sn).

Avant tout traitement statistique, une base de données doit être vérifiée et préparée. Dans le cas présent, la sélection des valeurs a été réalisée en fonction des critères suivants :

- *Cohérence des valeurs de concentration avec les signatures géochimiques des unités géologiques sources des apports sédimentaires ou composant le substrat des bassins versants.* Tous les bassins versants étudiés reposent sur des substrats ultrabasiques dont la minéralogie du profil d'altération est très proche. L'érosion des différents niveaux de ce profil d'altération est à l'origine des apports sédimentaires qui constituent les matières en suspension (MES) dans les cours d'eau situés en aval. Les apports géogéniques sont donc caractérisés par une relative homogénéité géochimique. De plus, les aquifères qui peuvent alimenter les eaux de surface de façon récurrentes, sont également localisés dans des réservoirs de roches ultrabasiques (Jeanpert, 2017 ; Genthon et al., 2017). Il est donc logique d'attendre une cohérence entre les caractéristiques géochimiques des eaux des bassins versants et celles des roches ultrabasiques ou résiduelles. Les valeurs de concentration qui ne suivaient pas ce critère ont été éliminées de la base de données.

- *Répétition des valeurs pendant les 15 années de suivi environnemental.* Un climat tropical peut comporter des épisodes cycloniques associés à des épisodes pluvieux extrêmes qui génèrent une très forte augmentation des concentrations. Cependant la périodicité de tels événements extrêmes est de plusieurs décades. Ils ne peuvent donc pas être considérés comme représentatifs de la ligne de base géochimique des bassins versants peu ou pas anthropisés. Seuls les maxima dont les valeurs sont répétées sur la période de 15 années sont considérés comme significatifs de la ligne de base géochimique et conservés.

- *Une corrélation entre les fortes concentrations des eaux, l'augmentation de la pluviométrie et des maximas de concentrations en matières en suspension.* En effet, les bassins versants étant peu ou pas anthropisés seuls les événements pluvieux peuvent expliquer les variations des concentrations en éléments chimiques des eaux de surface. L'augmentation des concentrations des matières en suspension au cours des crues favorise les échanges entre phase solide et phase liquide.

À la suite de l'application de ces critères, 82 valeurs jugées aberrantes ont été exclues de la base de données, initiale.

La base principale a été scindée, pour chacun des 5 bassins versants, en deux sous bases en fonction du type d'échantillon d'eau : d'une part les échantillons totaux, incluant les matières en suspension (MES) et la fraction dissoute; et d'autre part, la fraction dissoute, composée de la solution après filtration à 0,45 µm de l'échantillon total.

Chaque sous base a fait l'objet d'une analyse en statistique descriptive, suivant la méthode des *boxplots* ou « boîtes à moustache » (Tukey, 1977 ; Figure 4). Cette description statistique a été réalisée par élément. Cette méthode ne nécessite pas d'exclure les échantillons présentant des valeurs manquantes de concentration.

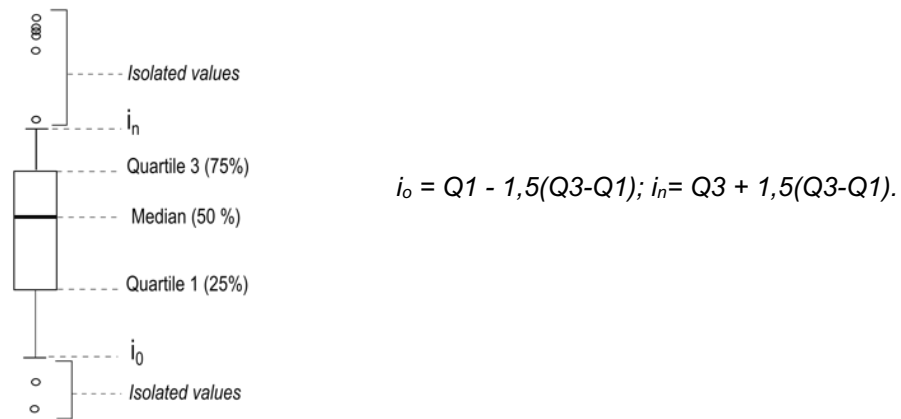


Figure 4 : Paramètres des boxplots (d'après Tukey, 1977).

Les valeurs des 1er et 3eme quartiles (Q1 et Q3, respectivement) et des médianes obtenues pour chacun des éléments permettent de les classer par ordre croissant et de comparer leur variabilité. Il est alors possible de décrypter leur comportement entre phases solide et liquide, qui dépend notamment des conditions physico-chimiques du milieu et des contributions géogéniques. Les représentations graphiques des valeurs médianes des concentrations obtenues pour chacun des éléments chimiques, par bassin versant, pour chaque sous base de données (concentrations totales et concentrations dans le dissous) définissent le bruit de fond géochimique.

Les eaux de surface des rivières sur substrat ultrabasique du massif du Koniambo, peu ou pas influencées par l'activité minière (Coco, Pandanus, Confiance, Népia) possèdent des pH basiques compris entre 7,9 et 8,8. Ces valeurs sont cohérentes avec celles disponibles dans la littérature scientifique et caractéristiques des eaux douces sur substrats ultrabasiques (Neal et al., 2002 ; Cipolli et al., 2004 ; Nikić et al., 2013 ; Bolaños-Benitez et al., 2018).

Les résultats des analyses statistiques descriptives des eaux de ces quatre rivières confirment que les signatures géochimiques des eaux de surface sont quasi exclusivement d'origine géogénique (Figure 5).

Les éléments majeurs qui présentent les plus fortes concentrations sont le fer ($Q3_{max} = 8941 \mu\text{g/L}$), le calcium ($Q3_{max} = 2700 \mu\text{g/L}$), le sodium ($Q3_{max} = 11325 \mu\text{g/L}$), le silicium ($Q3_{max} = 34500 \mu\text{g/L}$) et le magnésium ($Q3_{max} = 118000 \mu\text{g/L}$) pour la fraction totale, et l'aluminium ($Q3_{max} = 112,75 \mu\text{g/L}$), le fer ($Q3_{max} = 777,5 \mu\text{g/L}$) et le magnésium ($Q3_{max} = 37050 \mu\text{g/L}$) pour la fraction dissoute (Annexes 1). L'origine géogénique des signatures géochimiques des eaux de surface est confirmée par les concentrations en métaux.

Pour la fraction totale, les valeurs de $Q3_{max}$ les plus élevées sont obtenues pour le cobalt, le chrome, le manganèse et le nickel, avec des valeurs de $Q3_{max}$ comprises entre 40 et 285 $\mu\text{g/L}$. Pour la fraction dissoute, ce sont le manganèse, le chrome et le nickel, avec des valeurs de $Q3_{max}$ comprises entre 29,75 et 60,5 $\mu\text{g/L}$. Ce sont les mêmes éléments qui dominent dans la composition des roches ultrabasiques et de leurs produits d'altération. Ces roches constituent le substrat des bassins versants et leur érosion alimente les eaux de surface en matières en suspension (MES) (Trescases, 1969 ; Audet, 2008 ; Pasquet et al., 2016).

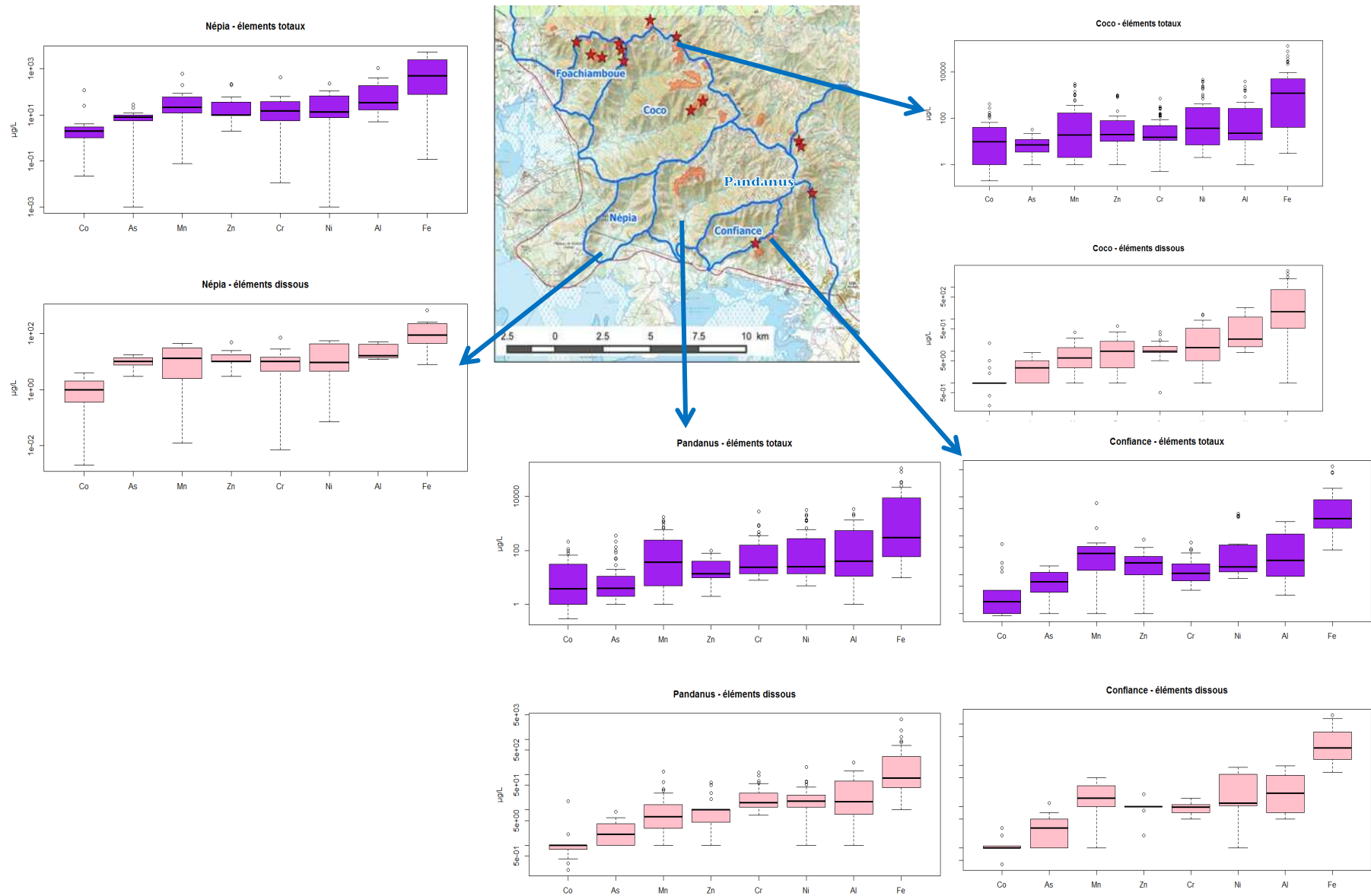


Figure 5 : Signatures géochimiques des rivières sur substrat ultrabasique. En violet, partie supérieure, les concentrations dans la fraction totale. En rose, partie inférieure, les concentrations dans la fraction dissoute. Les étoiles sur la carte localisent les figures d'érosions consécutives à des aménagements ou exploitations minières.

Les analyses statistiques descriptives montrent que la valeur de $Q3_{max}$ de l'arsenic (As) dans la fraction dissoute ($14 \mu\text{g/L}$, eaux de surface de la rivière Népia) est supérieure à la valeur seuil de potabilité de $10 \mu\text{g/L}$ recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2004). Ces concentrations élevées en arsenic semblent limitées aux eaux de la Népia. Les trois autres rivières, non anthropisées possèdent des valeurs de $Q3$ près de trois fois inférieures pour l'arsenic (de 4 à $5 \mu\text{g/L}$). Les valeurs élevées de conductivité des eaux de la rivière Népia et la présence plus importante de matière organique pourraient expliquer ces valeurs élevées en arsenic. En effet, une conductivité élevée favorise la solubilité de l'arsenic (Ryan et al., 2011).

Il est également possible que les valeurs élevées de $Q3$ pour le silicium et le magnésium de la rivière Népia, témoignent d'une contribution plus importante des roches peu altérées (péridotites serpentinisées) qui sont plus présentes dans les réservoirs ultrabasiques des eaux souterraines (Jeanpert, 2017). Ces roches possèdent également des concentrations plus élevées en arsenic que les altérites. Les eaux de la rivière Népia pourraient donc être caractérisées par une contribution significative des eaux souterraines. Ces propriétés hydrogéologiques spécifiques au bassin versant de la rivière Népia pourraient expliquer, au moins en partie, les fortes concentrations en arsenic « naturelles » de ses eaux de surface.

La valeur $Q3_{max}$ du chrome est élevée ($161 \mu\text{g/L}$) dans les échantillons totaux. Cependant, la valeur seuil de potabilité de $50 \mu\text{g/L}$ en chrome total recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 2004), n'est pas atteinte dans la fraction dissoute. En effet, la valeur $Q3_{max}$ dans cette fraction est de $30 \mu\text{g/L}$. Ceci n'exclut pas ponctuellement des valeurs maximales de concentration en chrome au-dessus du seuil de référence (Figure 5).

Les valeurs médianes des concentrations en métaux dans les fractions totale et dissoute des 4 rivières peu ou pas influencées par l'activité minière varient peu. Cela confirme que les traces ponctuelles de faible activité anthropique, telles que la présence de routes d'accès (concerne les rivières Coco, Confiance et Pandanus), ou de petites carrières (visibles uniquement sur la rivière Coco) n'influencent pas significativement la signature géochimique des eaux de surface de ces bassins versants ultrabasiques. Sur la base de ces signatures géochimiques proches, il est donc considéré, que le domaine définit entre les valeurs médianes minimum et maximum représente le bruit de fond géochimique des rivières « non anthropisées » sur substrat ultrabasique en Nouvelle-Calédonie. Ce bruit de fond diffère suivant que l'on considère les fractions totale (MES + dissous) ou dissoute de ces rivières (Figure 6).

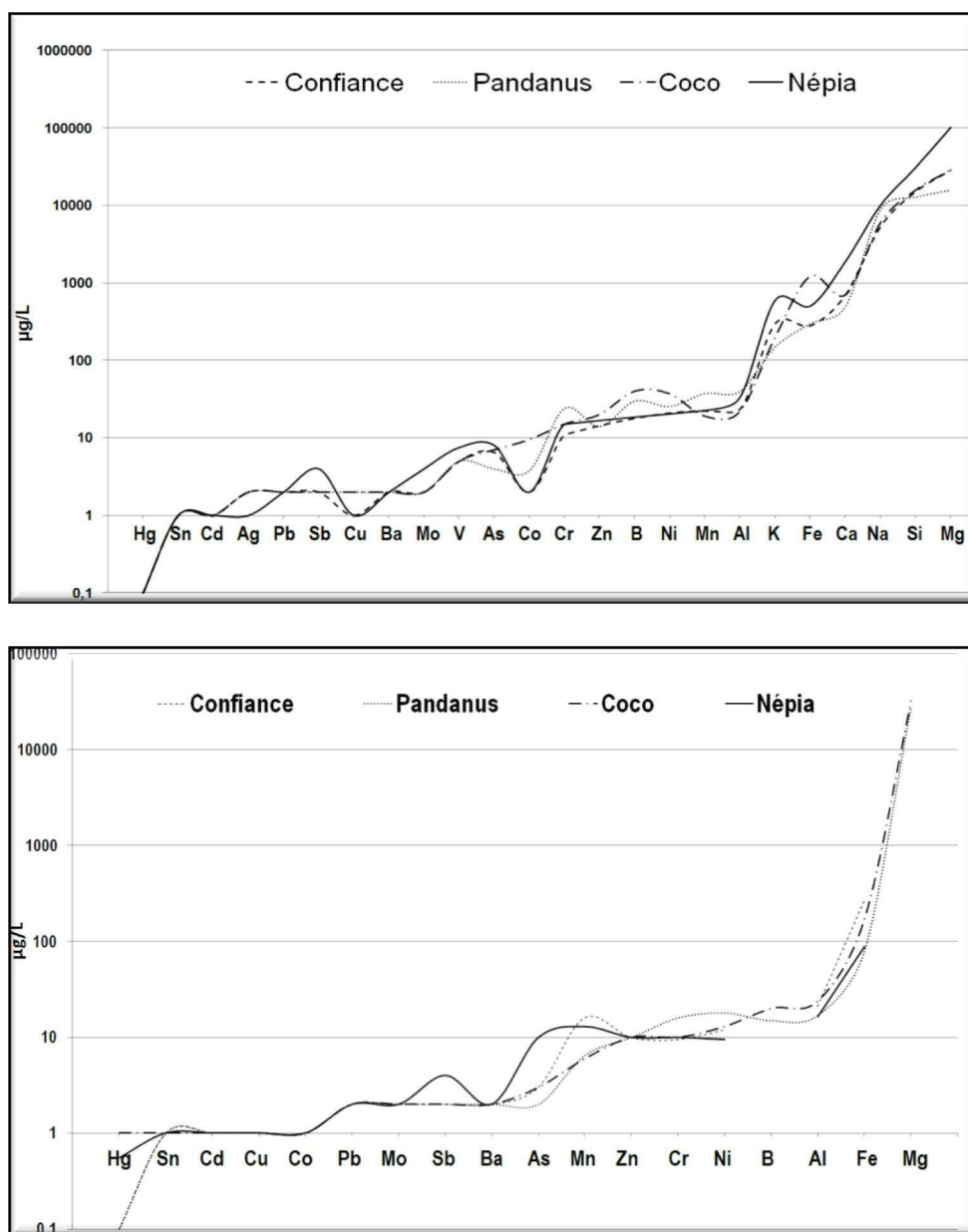


Figure 6 : Valeurs médianes des concentrations en éléments dans les fractions totale (haut) et dissoute (bas).

3.1.1.2. COMPARAISON DES SIGNATURES GEOCHIMIQUES DES RIVIERES ENTRE BASSIN VERSANT ULTRABASIQUE NON ANTHROPISE ET SOUS L'INFLUENCE D'UNE ACTIVITE MINIERE

La géologie du substrat du bassin versant de la rivière Foachiamboué ne diffère pas de celle des autres bassins versants ultrabasiques du Massif du Koniambo. Par contre, ce bassin versant de la rivière Foachiamboué est le seul à présenter sur sa partie amont les stigmates d'une activité minière importante datant du début du 19^{ème} siècle. À ce titre, les données de la base de suivi environnemental sur la période de 1994 à 2009 qui concernent le bassin versant de la rivière Foachiamboué sont considérées comme représentatives d'eau de surface sous influence minière (Figure 7). La comparaison du bruit de fond géochimique de cette rivière avec celui des rivières des bassins versants sur substrat ultrabasique

peu ou pas influencées par l'activité minière (Coco, Pandanus, Confiance, Népia) permet d'identifier les éléments chimiques dont les concentrations sont modifiées sous l'influence des activités minières.

Les valeurs de concentrations représentatives de la signature géochimique des eaux de surface de la rivière Foachiamboué ont été définies, comme précédemment, à partir des résultats d'analyse descriptive obtenus par la méthode des *boxplots*. Les valeurs médianes obtenues pour chacune des deux sous bases des échantillons d'eau de la rivière Foachiamboué (fraction totale et après filtration à 0,45 µm) ont été comparées graphiquement au bruit de fond géochimique des eaux des rivières des bassins versants ultrabasiques peu ou pas influencées par l'activité minière (Coco, Pandanus, Confiance, Népia). Les éléments qui présentent des valeurs médianes dans la rivière Foachiamboué supérieures aux valeurs du bruit de fond géochimique sont considérés comme des indicateurs géochimiques potentiels de l'activité minière dans les eaux des rivières sur bassin versant ultrabasique en Nouvelle-Calédonie.

Pour la fraction totale, les eaux de la rivière Foachiamboué montrent des valeurs médianes supérieures aux valeurs maximales du bruit de fond géochimique pour le nickel, le fer, le chrome, le manganèse, l'aluminium et le cobalt, avec des valeurs du rapport $\text{Médiane}_{\text{Foachiamboué}}/\text{Médiane}_{\text{Max bruit de fond}}$ respectivement de 59,2 ; 30,8 ; 27,5 ; 25, 2 ; 25 et 13,8). Dans une moindre mesure l'arsenic et le zinc (Zn) présentent également un rapport $\text{Médiane}_{\text{Foachiamboué}}/\text{Médiane}_{\text{Max bruit de fond}}$ relativement élevé ($\approx 2,6$).

Pour la fraction dissoute, seuls le chrome, le nickel, l'aluminium et le fer montrent des valeurs médianes supérieures aux valeurs maximales du bruit de fond géochimique. Par ailleurs, l'enrichissement est moins important que pour la fraction totale, avec des rapports $\text{Médiane}_{\text{Foachiamboué}}/\text{Médiane}_{\text{Max bruit de fond}}$ compris entre 6,8 et 2,1 (Figures 7 et 8).

Les eaux de la rivière Foachiamboué présentent également des concentrations en matières en suspension (MES) supérieures aux eaux des rivières peu ou pas influencées par l'activité minière (Coco, Pandanus, Confiance, Népia). La valeur $Q3_{\text{MES Foachiamboué}}$ est de 1185 mg/L (avec $[\text{MES}]_{\text{Foachiamboué}}$ maximale de 5740 mg/L) contre 210 mg/L pour la valeur maximale de $Q3_{\text{MES}}$ des rivières non anthropisées (avec $[\text{MES}]_{\text{rivières non anthropisées}}$ maximale de 2867 mg/L).

L'exploitation de mines à ciel ouvert implique la mobilisation importante de matériau considéré comme stérile. L'absence de couvert végétal, les pentes importantes des reliefs, et les précipitations tropicales intenses, sont autant de facteurs qui favorisent une érosion très importante. La mise en place d'ouvrages de gestion des eaux de surface sur site minier ne suffit souvent pas pour retenir l'afflux de sédiments à l'aval des bassins versants (eaux chargées en MES qui se teintent en rouge/orangé par la présence d'oxydes/hydroxydes de fer). Les sols miniers érodés sont naturellement chargés en métaux. L'augmentation des concentrations en MES dans les rivières implique donc la présence d'une réserve croissante de métaux potentiellement solubles. Les analyses par statistiques descriptives identifient dans la fraction totale le nickel, le fer, le chrome, le manganèse, l'aluminium, le cobalt, l'arsenic et le zinc comme des marqueurs de l'activité minière sur la qualité des eaux des rivières. Dans la fraction dissoute, ces marqueurs sont le fer, l'aluminium, le nickel, et le chrome.

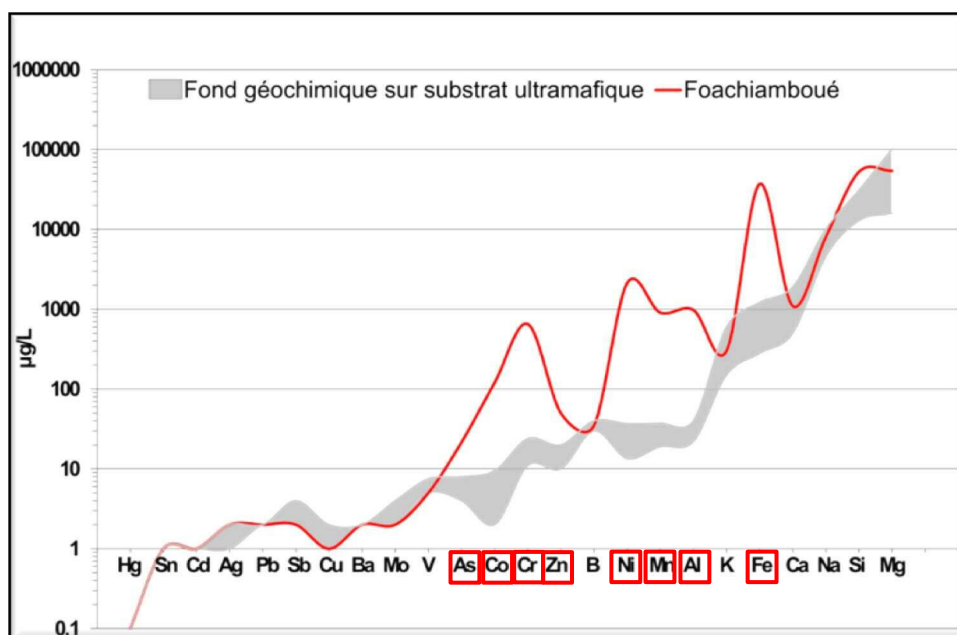


Figure 7 : Comparaison entre les valeurs médianes des concentrations en éléments dans la fraction totale de la rivière Foachiamboué et le bruit de fond géochimique établi pour les 4 rivières “non impactées” (Coco, Pandanus, Confiance, Népia). Les cadres rouges indiquent les éléments enrichis dans la fraction totale de la rivière Foachiamboué par rapport au bruit de fond géochimique des rivières sur substrat ultrabasique “non impacté”.

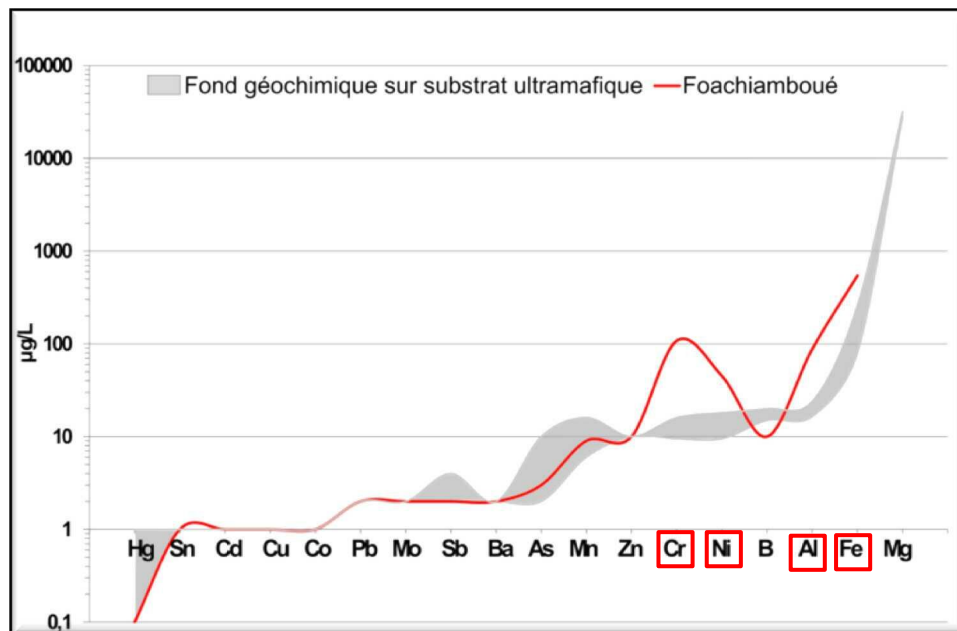


Figure 8 : Comparaison entre les valeurs médianes des concentrations en éléments dans la fraction dissoute de la rivière Foachiamboué et le bruit de fond géochimique établi pour les 4 rivières “non impactées” (Coco, Pandanus, Confiance, Népia). Les cadres rouges indiquent les éléments enrichis dans la fraction dissoute de la rivière Foachiamboué par rapport au bruit de fond géochimique des rivières sur substrat ultrabasique “non impacté”.

Le chrome et l'aluminium, comme le fer et le nickel, sont présents à des concentrations supérieures au bruit de fond géochimique, à la fois dans les fractions totale et dissoute. L'extraction du minerai de nickel par des mines à ciel ouvert génère la mise à l'affleurement des altérites et roches de la base du profil d'altération, généralement peu ou pas exposées en milieu non anthropisé. Il s'agit essentiellement de saprolites, riches en nickel, et de péridotites peu altérées, composées d'une part plus importante de minéraux silicatés ferro-magnésiens. Lors des événements pluvieux intenses, l'érosion et le transport particulaire de ces roches « anormalement » exposées expliquent certainement les fortes concentrations en aluminium associées aux fortes teneurs en nickel dans la fraction dissoute des eaux de la rivière Foachiamboué (les concentrations en silicium et magnésium, indicateurs privilégiés des apports des minéraux silicatés, n'ont pas été mesurées dans la fraction dissoute au cours du suivi environnemental).

Les concentrations élevées en chrome dans les terrains miniers sont principalement associées à la présence de chromite $[(Mg,Fe)(Al,Cr,Fe)_2O_4]$. Cependant, l'enrichissement en chrome dans les eaux du bassin versant impacté de la rivière Foachiamboué semble trop important pour s'expliquer par cette seule origine. En effet, nos travaux antérieurs sur le site de Thio (côte Est) ont démontré que les sédiments issus de l'exploitation des sols ultrabasiques des mines de nickel sont une source de libération de chrome lors des événements pluvieux importants (débordement des bassins de rétention ; Gunkel-Grillon et al., 2014). Le transfert du chrome de la mine vers les bassins versants situés en aval de la mine est facilité par l'affinité du Cr(VI), la forme chimique la plus soluble du chrome, pour les oxydes/hydroxydes de fer tels que la goéthite. Si le chrome s'avère être un élément essentiel notamment pour l'homme, il est reconnu comme hautement toxique et cancérigène à concentration élevée sous sa forme soluble Cr(VI). Le seuil de potabilité défini par l'Organisation Mondiale de la Santé est de 50 µg/L pour les eaux de consommation (OMS, 2004). La valeur médiane des concentrations en chrome dans la fraction dissoute de la rivière Foachiamboué est de 108 µg/L, avec une valeur Q3 de 153 µg/L, ce qui dépasse largement le seuil de potabilité. L'augmentation des concentrations en chrome dans les eaux de rivières sous influence minière est donc susceptible de présenter un problème de santé publique.

3.1.2. VALIDATION STATISTIQUE DE L'IDENTIFICATION D'INDICATEURS GEOCHIMIQUES DE L'ACTIVITE MINIERE SUR LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DES RIVIERES DES BASSINS VERSANTS ULTRABASIQUES

L'identification des indicateurs géochimiques de l'activité minière sur la chimie des rivières sur bassins versants ultrabasiques présentée ci-dessus demande à être statistiquement validée. Il est en effet primordial de disposer d'outils permettant d'évaluer la significativité statistique des différences relevées graphiquement entre les valeurs médianes des concentrations en éléments dans les rivières des bassins versants non impactés et dans la rivière Foachiamboué. Les indicateurs géochimiques de l'activité minière sur la qualité des eaux de surface peuvent en effet posséder une « sensibilité » différente, ce qui les rend plus ou moins performants pour individualiser les bassins non impactés de ceux impactés. Le suivi de la qualité des eaux de surface requiert également de disposer de valeurs seuils de concentration pour chaque indicateur géochimique, qui lorsqu'elles sont dépassées, indiquent que le milieu est significativement perturbé par l'anthropisation.

Pour valider statistiquement l'identification des marqueurs géochimiques de l'activité minière, des tests de type ANOVA (analyse de variance) ont été réalisés sur les concentrations des éléments dans les fractions totale et dissoute. Pour les deux catégories d'échantillons, les tests ont été menés entre les concentrations du groupe des rivières non impactées (intégrées globalement sans classement par cours d'eau, cette fois-ci) et des eaux de la rivière Foachiamboué, rivière impactée par l'activité minière.

L'obtention des *p-value* par élément chimique testé permet de définir si la différence de concentrations entre le groupe impacté et le groupe non impacté est statistiquement significative. Cette approche repose sur le postulat que si la *p-value* d'un test de comparaison de la variance d'un paramètre entre deux groupes est inférieure à 0,05 (intervalle de confiance à 95%), alors l'hypothèse que la variance de ce paramètre entre les deux groupes est similaire (hypothèse nulle) est non vérifiée. Plus la valeur de *p-value* sera faible et plus la probabilité que l'hypothèse nulle ne soit pas vérifiée sera forte, donc plus la variance du paramètre entre les deux groupes sera différente, donc plus les deux groupes seront significativement différents (Hogg et al., 1987). En première approximation, dans notre problématique, cela signifie que si la valeur de *p-value* est inférieure à 0.05 alors, pour l'élément étudié, la différence

de concentration entre le groupe impacté et le groupe non-impacté est suffisamment robuste statistiquement et devient significative. Les éléments qui fournissent des *p-value* inférieures à 0.05 sont donc considérés comme de réels indicateurs géochimiques de l'influence de l'activité minière sur la qualité des eaux de surface.

Les résultats des tests ANOVA confirment l'identification de l'aluminium, l'arsenic, le cobalt, le chrome, le fer, le manganèse et le nickel comme marqueurs géochimiques de l'activité minière sur la fraction totale des eaux de surface. Les *p-value* obtenues (de $1,18 \cdot 10^{-8}$ à 0,002) sont en effet bien inférieures à 0,05. En revanche, la *p-value* obtenue pour le zinc est de 0,48. Ceci indique que cet élément précédemment identifié comme un marqueur géochimique potentiel de l'activité minière ne présente pas de différence de concentrations statistiquement significative entre les fractions totales des eaux des rivières sur bassins versants impactés et non impactés.

La *p-value* de $6,6 \cdot 10^{-12}$ obtenue pour les concentrations en chrome dans la fraction dissoute des eaux de surface suggère que cet élément est un bon marqueur géochimique de l'activité minière. Cette *p-value* est la plus faible de toutes celles obtenues à l'issue de ces tests ANOVA. Les *p-value* de 0,03 obtenues pour les concentrations en nickel et aluminium sont légèrement inférieures au seuil admis de 0,05. Ces valeurs ne permettent cependant pas d'écarter définitivement ces deux éléments comme des marqueurs géochimiques potentiels d'anthropisation. En revanche, la *p-value* de 0,21 obtenue pour le fer permet d'exclure cet élément de la liste des marqueurs géochimiques de l'activité minière sur la composition en éléments dissous des rivières des bassins versants ultrabasiques du Koniambo.

En matière de suivi environnemental, il est utile de définir des valeurs seuils pour chaque indicateur géochimique, notamment pour séparer un environnement impacté par une activité anthropique d'un environnement non impacté. Pour tenter d'identifier ces valeurs seuils la méthode des arbres de décisions a été utilisée. Cette méthode a été appliquée sur les concentrations des éléments dans les fractions totale et dissoute, limitées aux échantillons dont les concentrations de tous les éléments chimiques étudiés étaient connues. Les arbres de décisions construisent un modèle hiérarchisé de tests qui permettent de séparer des groupes de données (dans le cas présent les eaux de rivières impactées ou non-impactées). La force de cette méthode est qu'elle fournit également les valeurs des variables qui marquent chaque étape de test (Quinlan, 1986). Concrètement, les objectifs de l'application de la méthode des arbres de décisions appliquée sur les concentrations des éléments dans les fractions totale et dissoute sont d'évaluer l'efficacité des éléments chimiques à séparer les deux groupes impactés et non-impactés, ainsi qu'obtenir les valeurs des concentrations qui permettent cette séparation.

La figure 9 présente les arbres de décisions correspondant à la séparation des deux groupes « impactés » et « non impactés » obtenue à partir des concentrations dans les fractions totale et dissoute. L'arbre de décision des concentrations dans la fraction totale montre que le chrome, le manganèse et l'arsenic sont les marqueurs géochimiques qui permettent de classer quasiment la totalité des échantillons entre les deux groupes « impactés » et « non impactés ».

Les concentrations qui représenteraient les valeurs seuils, séparant les deux groupes, sont $[Cr] = 367 \mu\text{g/L}$, $[Mn] = 192 \mu\text{g/L}$ et $As = 10 \mu\text{g/L}$. Le taux de précision du classement est de 89,5%. L'arbre indique que le groupe « non impactés » possède des concentrations en arsenic supérieures à celles du groupe « impactés ». Ce résultat qui peut sembler contradictoire est la conséquence des concentrations élevées en arsenic dissous dans les eaux de la rivière Népia, qui est un bassin versant non anthropisé. Il s'agit ici de premiers résultats qui devront être confirmés par l'exploitation de bases de données plus conséquentes et représentatives des autres bassins versants ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie.

L'arbre de décision séparant les groupes « impactés » et « non impactés » à partir des concentrations en éléments dissous requiert exclusivement le chrome comme élément décisif. Le taux de précision du classement atteint 92,94%. La première valeur seuil de concentration en chrome ainsi obtenue est de $58 \mu\text{g/L}$, qui est proche de la limite de potabilité ($[Cr] = 50 \mu\text{g/L}$, OMS 2004). Ce résultat confirme qu'il peut exister un risque sanitaire lors de l'utilisation domestique des eaux des rivières impactées par l'activité minière.

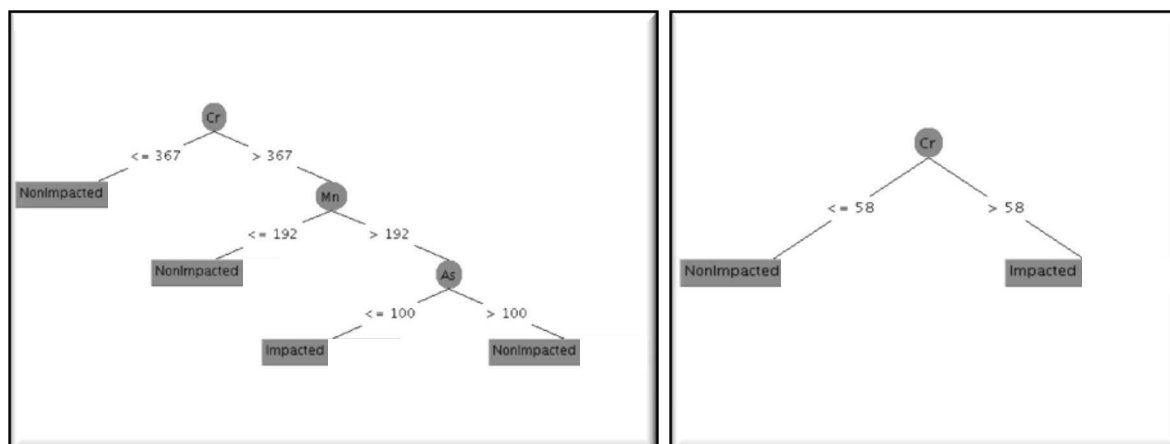


Figure 9 : Arbres de décisions obtenus pour les concentrations dans les fractions totale (gauche) et dissoute (droite).

3.1.3. FONCTIONNEMENT HYDROLOGIQUE DES RIVIERES

Les données des suivis hydrologiques réalisés par la société KNS sur les différentes rivières sélectionnées pour le projet (Figure 1 ; Tableaux 1 et 2) ont fait l'objet de plusieurs phases de traitement pour aboutir à une estimation des flux de métaux transportés actuellement par les rivières du massif du Koniambo.

Dans un premier temps, ces données ont été utilisées pour établir les courbes de tarage des différentes stations limnimétriques suivies par la société KNS. Les courbes de tarage ainsi obtenues sont présentées en Figure 10. En dépit d'un manque de données disponibles sur les hauts débits, elles peuvent être considérées comme fiables pour les débits faibles à moyens ($< 1.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et leurs caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Paramètres des courbes de tarage obtenues aux stations des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE pour la période mai 2013 – juin 2016 sur la base des données fournies par la société KNS.

Site	Equation courbe tarage	R ²	H min. (m)	H max. (m)	Q min. (m ³ /s)	Q max. (m ³ /s)	Période mesure débits
Coco (SW216)	$H = 0.46 * Q^{0.171}$	0.978	0.18	0.58	0.000	2.610	06/04/2014 06/09/2016
Taléa Droite (SW011)	$H = 0.439 * Q^{0.154}$	0.906	0.20	0.50	0.005	0.933	28/02/2011 09/04/2015
Taléa Gauche (SW013)	$H = 0.486 * Q^{0.201}$	0.847	0.23	0.50	0.023	1.006	05/08/2014 06/21/2016
Pandanus (SW020)	$H = 0.577 * Q^{0.19}$	0.821	0.18	0.86	0.005	3.613	05/30/2013 06/09/2016
Confiance (SW021)	$H = 0.403 * Q^{0.315}$	0.860	0.12	0.58	0.033	2.120	01/09/2013 06/22/2016

Dans un second temps, les courbes de tarage des différentes stations limnimétriques ont été utilisées pour calculer les débits moyens quotidiens des rivières suivies à partir des mesures automatiques de hauteur d'eau réalisées à l'aide de capteurs de pression mis en place par la société KNS. Cette partie du travail a été limitée aux données disponibles sur la période 2010-2016, car les données antérieures se sont avérées peu fiables sans une analyse plus détaillée qui aurait nécessité un investissement en temps incompatible avec la durée du projet (Figure 11).

Les débits moyens quotidiens de chacune des rivières suivies ont ensuite été utilisés pour calculer les modules des débits de chaque rivière (moyenne des débits mensuels sur plusieurs années), ce paramètre servant à séparer les périodes de basses eaux (débit inférieur au module) et de hautes eaux (débit supérieur au module) (Figure 12).

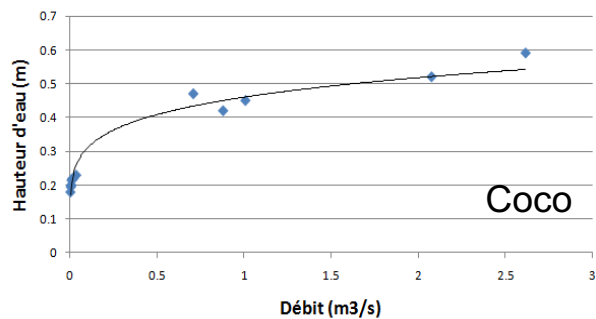
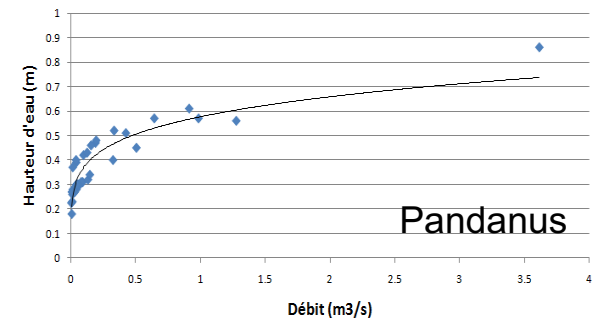
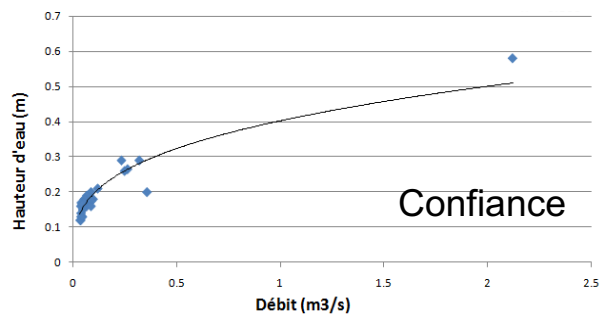
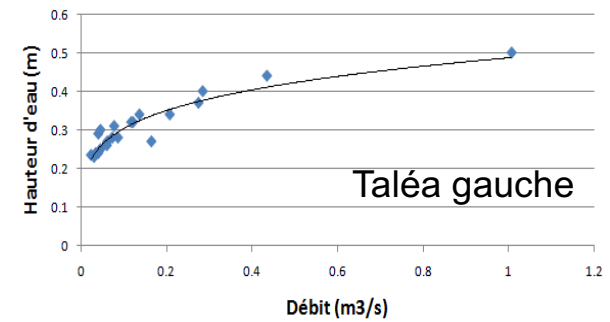
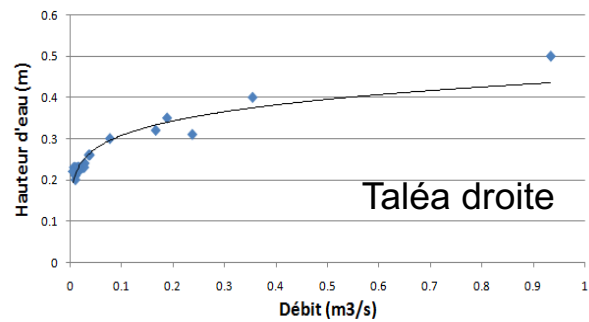


Figure 10 : Courbes de tarage obtenues aux stations des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE sur la base des données fournies par la société KNS. Les périodes de suivi sur lesquelles reposent ces courbes sont précisées dans le Tableau 3.

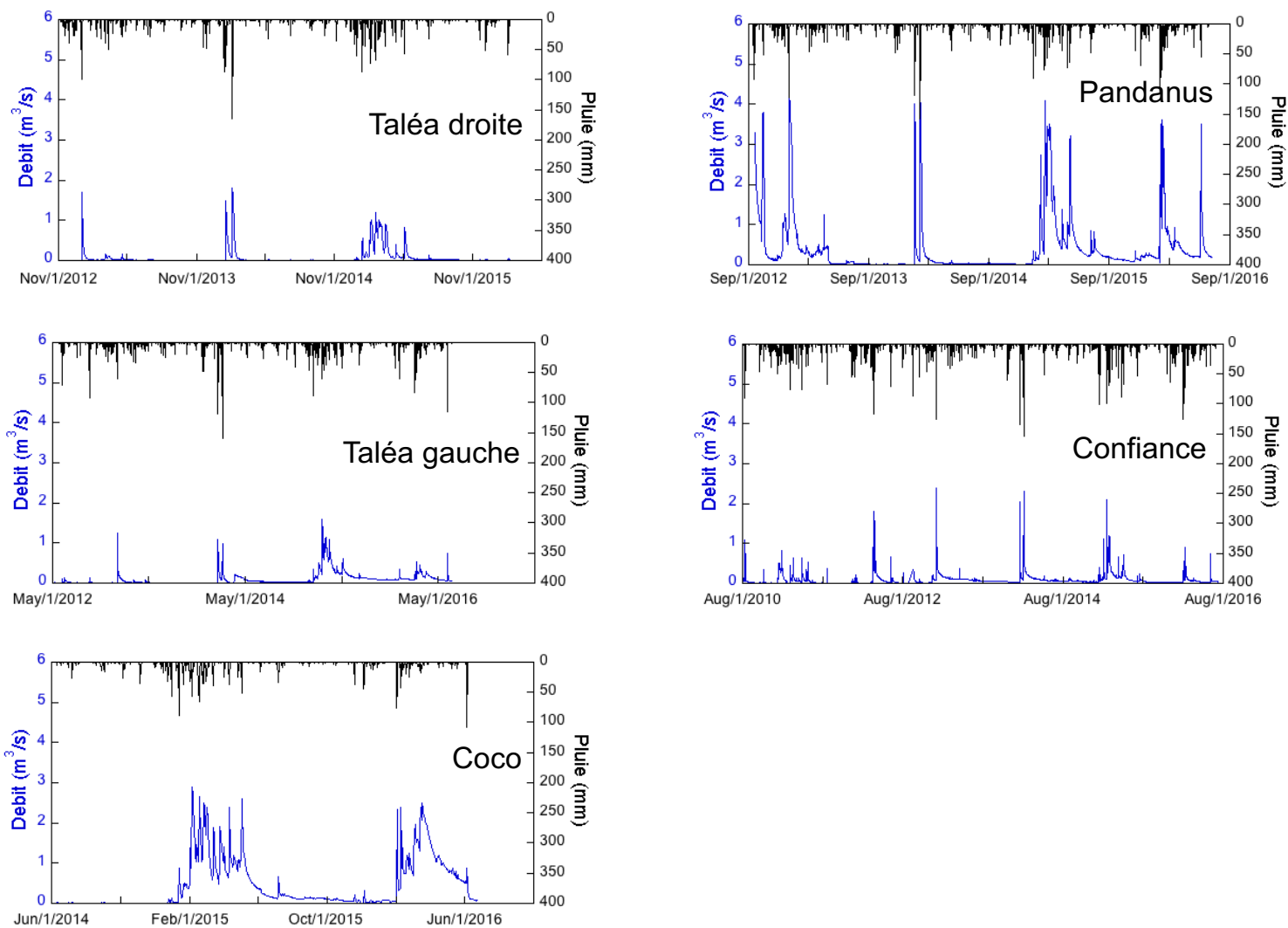


Figure 11 : Hyétogrammes (pluie) et hydrogrammes (débit) établis aux stations des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE sur la base des données fournies par la société KNS. Les périodes de suivi sur lesquelles reposent ces courbes sont précisées dans le Tableau 3.

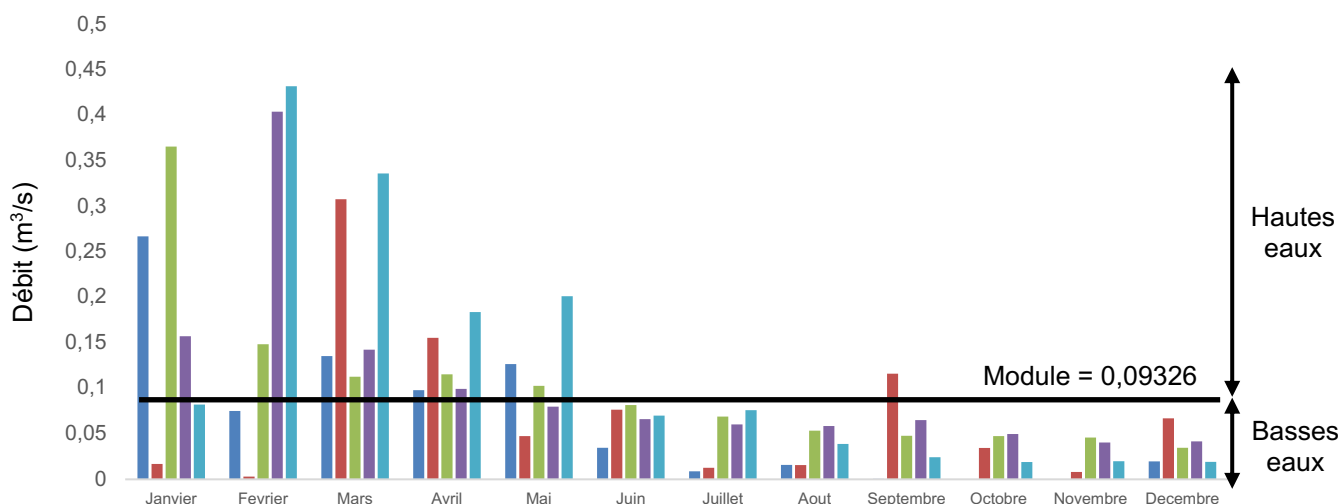


Figure 12 : Exemple du débit mensuel moyen (m^3/s) de la rivière Confiance calculé à partir des débits moyens quotidiens sur la période 2010-2015 (Figure 11).

Les débits moyens pour chaque période de basses eaux et de hautes eaux, ainsi que la fréquence annuelle de ces périodes, ont ensuite été calculés et ces données ont été utilisées pour calculer le débit moyen annuel des différentes rivières suivies (Tableau 4). Cette première phase de traitement simple des données hydrologiques indique que les périodes de basses eaux sont plus fortement représentées que les périodes de hautes eaux.

Elle souligne néanmoins des différences significatives entre les rivières suivies avec une fréquence annuelle de période de basses eaux qui varie de 60% pour la rivière Coco à 80% pour la rivière Taléa droite (Tableau 4). De la même manière, les débits moyens annuels calculés varient de $0,0837 m^3/s$ pour la rivière Taléa droite à $0,5051 m^3/s$ pour la rivière Coco (Tableau 4).

Tableau 4 : Débits moyens (m^3/s) et fréquence annuelle des périodes de basses eaux et de hautes eaux ayant été utilisés pour calculer les débits moyens annuels (m^3/s) aux stations des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE (à l'exception de la station du bassin versant Tivoli) sur les années 2010-2015.

Site	Basses eaux		Hautes eaux		$Q_{\text{moyen}} \text{ annuel}$
	Q_{moyen}	Fréquence annuelle	Q_{moyen}	Fréquence annuelle	
Coco (SW216)	0,0716	60 %	1,1553	40 %	0,5051
Taléa Droite (SW011)	0,0124	80 %	0,3667	20 %	0,0837
Taléa Gauche (SW013)	0,0420	62 %	0,2128	38 %	0,1072
Pandanus (SW020)	0,0858	72 %	1,2610	28 %	0,4207
Confiance (SW021)	0,0381	66 %	0,2455	34 %	0,1084

3.1.4. QUANTIFICATION DES FLUX DE METAUX TRANSPORTES PAR LES RIVIERES

Les valeurs moyennes de débits pour les périodes de basses eaux et de hautes eaux ont ensuite été combinées aux concentrations en métaux mesurées dans les fractions totale et dissoute (< 0,45 µm) des rivières pour calculer les flux annuels (kg/an) de métaux actuellement transportés par les rivières du massif du Koniambo. Ces concentrations montrent une grande variabilité, à la fois d'un bassin versant à l'autre, mais également au sein d'un même bassin versant (Figure 13). Cette variabilité s'explique par la durée couverte par les analyses (1997-2015) qui intègre des périodes de basse eaux et de hautes eaux, ainsi que des épisodes climatiques extrêmes.

Dans la fraction dissoute, ce sont les concentrations en fer qui atteignent les valeurs les plus élevées (> 1000 µg/L), suivies des concentrations en nickel (> 100 µg/L), puis de celles en chrome et manganèse (environ 50 µg/L). Les concentrations en cobalt ne dépassent pas (2,5 µg/L). Les concentrations les plus élevées sont globalement observées dans les rivières Confiance et Pandanus, à l'exception du chrome et du cobalt qui présentent respectivement des concentrations élevées dans les rivières Tivoli et Taléa droite (Figure 13). Ces tendances se reflètent globalement dans les concentrations mesurées dans les fractions totales, même si ces dernières sont significativement plus élevées que celles mesurées dans les fractions dissoutes.

Compte tenu de la variabilité des concentrations en métaux dans les fractions totale et dissoute (< 0,45 µm), ce sont les valeurs médianes et non les valeurs moyennes (Tableau 5) qui ont été retenues pour calculer les flux annuels (kg/an) de métaux transportés actuellement par les rivières du massif du Koniambo.

Tableau 5 : Concentrations médianes (µg/L) en fer (Fe), nickel (Ni), chrome (Cr), manganèse (Mn) et cobalt (Co) dans les fractions dissoute et totale des rivières des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE. Les concentrations ont été calculées à partir des valeurs répertoriées dans la base de données KNS pour la période 1997-2016.

Bassin versant	Fraction dissoute					Fraction totale				
	Fe	Ni	Cr	Mn	Co	Fe	Ni	Cr	Mn	Co
Coco (SW216)	3.0	4.0	11.3	0.5	0.1	9.5	4.1	12.0	0.8	0.6
Taléa Droite (SW011)	75.5	6.2	6.0	2.0	1.5	11.0	7.6	6.0	1.0	1.0
Taléa Gauche (SW013)	13.0	6.9	12.0	1.0	0.6	16.0	7.1	13.3	1.0	1.0
Pandanus (SW020)	107.5	15.5	16.0	9.5	1.0	347.0	26.5	23.0	37.5	1.7
Confiance (SW021)	140.0	11.0	7.4	17.0	1.0	215.0	14.0	9.0	38.9	1.0
Tivoli (SW048)	10.0	8.2	7.0	1.0	0.2	24.0	10.1	8.8	5.1	1.0

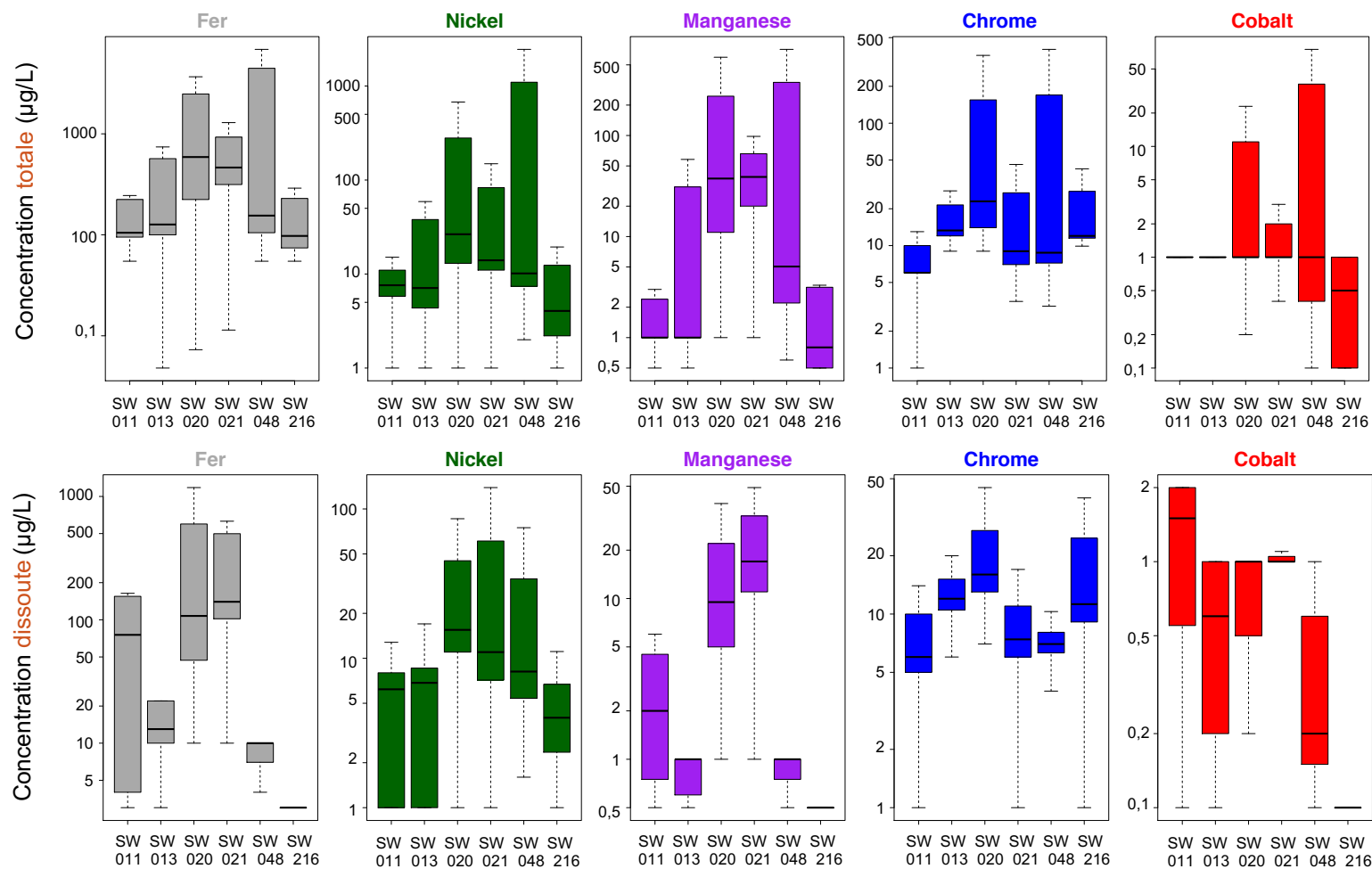


Figure 13 : Comparaison des concentrations ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) mesurées dans les fraction dissoute ($< 0,45 \mu\text{m}$) et totale des eaux de rivières des différents bassins versants du massif du Koniambo suivis dans le cadre du projet DYNAMINE sur l'ensemble de la période 1997-2016. Pour chaque élément, les boîtes délimitent les valeurs comprises entre le premier quartile (25% des valeurs inférieures) et le troisième quartile (75% des valeurs inférieures), la barre horizontale indique la valeur médiane (50% des valeurs inférieures) et les traits pointillés verticaux indiquent la gamme complète de valeurs mesurées. Données présentées en échelle logarithmique.

Les résultats obtenus indiquent que les flux actuels de métaux dans la fraction dissoute des rivières suivies varient d'environ 1,4 kg/an pour le cobalt en sortie du bassin versant Coco à plus de 1400 kg/an pour le fer en sortie du bassin versant Pandanus (Figure 14 ; Tableau 6). Les flux dans la fraction totale varient quant à eux d'environ 2,6 kg/an pour le manganèse en sortie du bassin versant Taléa droite à plus de 4600 kg/an pour le fer en sortie du bassin versant Pandanus (Figure 14 ; Tableau 6).

Cette grande variabilité des flux de métaux est liée d'une part à la variabilité des signatures géochimiques des rivières (Tableau 5), et d'autre part à la grande variabilité de leur fonctionnement hydrologique (en lien avec la taille des bassins versants, mais également avec la répartition annuelle des périodes de basses eaux et de hautes eaux ; Tableau 4).

Que ce soit dans la fraction dissoute ou dans la fraction totale, les résultats obtenus avec cette approche indiquent que les flux annuels de métaux actuellement transportés par les rivières Taléa Droite et Taléa Gauche sont les plus faibles. Les flux estimés pour la rivière Coco correspondent sensiblement à la somme de ceux estimés pour ces deux rivières. Les flux estimés pour la rivière Confiance sont plus de deux fois supérieurs et ceux estimés pour la rivière Pandanus sont, de loin, les plus élevés (Figure 14 ; Tableau 6).

Les mêmes calculs réalisés en tenant compte de la répartition des périodes de hautes eaux et de basses eaux pour chaque bassin versant suivi (Tableau 4), indiquent que les périodes de hautes eaux concentrent plus de 95% des flux annuels de métaux dans les fractions totales et dissoutes transportées le long des bassins versants des rivières Taléa droite, Coco et Pandanus (Figure 15). Cette contribution des périodes de hautes eaux aux flux de métaux diminue à 90% pour le bassin versant de la rivière Confiance et à 85% pour celui de la rivière Taléa gauche.

Tableau 6 : Flux (kg/an) en fer (Fe), chrome (Cr), nickel (Ni), manganèse (Mn) et cobalt (Co) dans les fractions dissoute (< 0,45 µm) et totale des rivières des différents bassins versants du massif du Koniambo suivis dans le cadre du projet DYNAMINE (à l'exception du bassin versant Tivoli). Les valeurs présentées ont été estimées à partir des concentrations médianes en ETM mesurées dans les rivières sur la période 1997-2016 et des débits moyens estimés sur la période 2010-2016.

Bassin versant	Fe		Cr		Ni		Mn		Co	
	Dissous	Total	Dissous	Total	Dissous	Total	Dissous	Total	Dissous	Total
Taléa droite (SW011)	199,2	29,0	15,8	15,8	16,4	20,1	5,3	2,6	4,0	2,7
Taléa gauche (SW013)	44,0	54,1	40,6	45,0	23,2	24,0	3,4	3,4	2,0	3,4
Coco (SW216)	40,8	129,1	152,8	163,0	54,3	55,0	6,8	10,9	1,4	8,2
Pandanus (SW020)	1426,1	4603,4	212,3	305,1	205,6	351,6	126,0	497,5	13,3	22,6
Confiance (SW021)	478,4	734,7	25,3	30,8	37,6	47,8	58,1	132,9	3,4	3,4

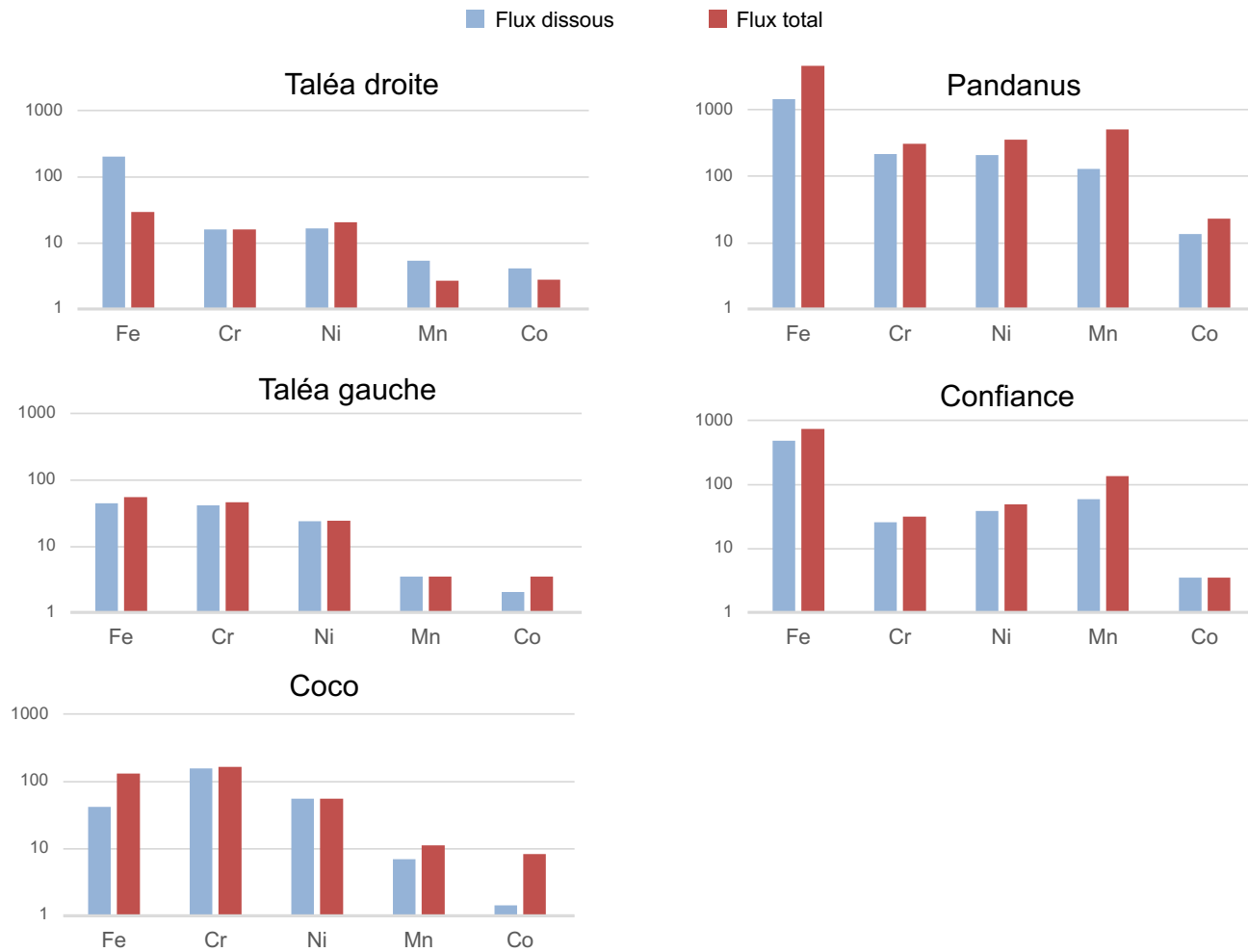


Figure 14 : Flux annuels de métaux (kg/an) calculés pour les rivières des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE à partir des débits moyens annuels (m^3/s) et des valeurs médianes de concentrations ($\mu g/L$) reportées respectivement dans les Tableaux 4 et 5.

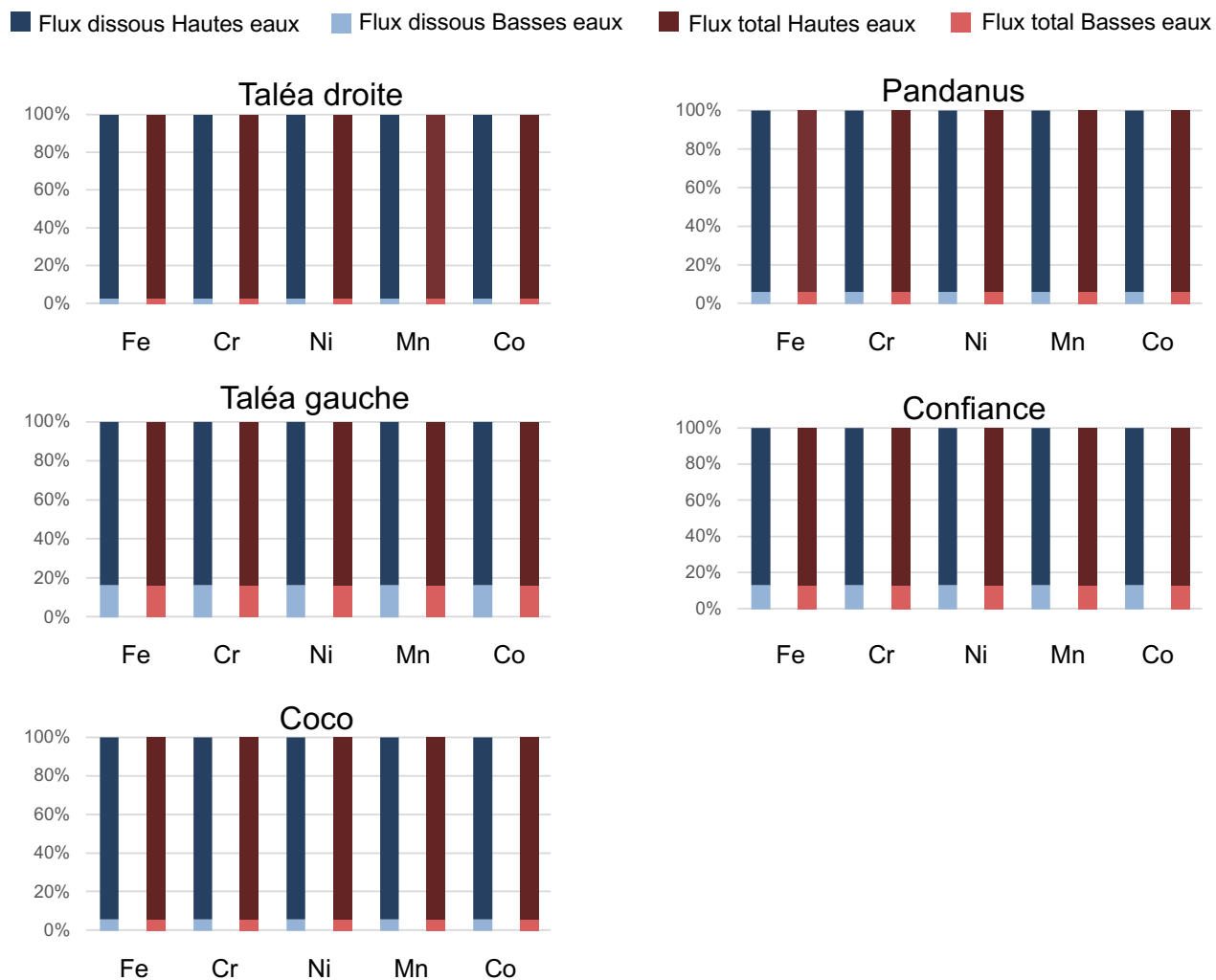


Figure 15 : Répartition des flux annuels de métaux (kg/an) en fonction du régime hydraulique (basses eaux vs. hautes eaux) des rivières des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE. Les données présentées ont été calculées à partir des débits moyens annuels (m³/s) et des valeurs médianes de concentrations (µg/L) reportées respectivement dans les Tableaux 4 et 5.

3.1.5. ELEMENTS DE COMPARAISON ENTRE LES PERIODES ANTE ET POST ACTIVITE MINIERE

Les valeurs médianes des concentrations en métaux dans les fractions dissoute et totale de l'ensemble des rivières suivies dans le cadre du projet *DYNAMINE* ont été calculées en séparant les périodes 1997-2009 et 2009-2016 de manière à mettre en évidence une éventuelle évolution de la signature géochimique de ces rivières entre les périodes *ante* et *post* activité minière sur le massif du Koniambo.

Les résultats obtenus suggèrent que les concentrations en métaux mesurées dans les fractions dissoute et totale de l'ensemble des rivières durant la période *post* activité minière (2009-2016) sont plus faibles que celles mesurées durant la période *ante* activité minière (1997-2009) (Figure 16; Annexes 2).

Cette différence semble particulièrement marquée dans la fraction dissoute des rivières suivies dans le cadre du projet.

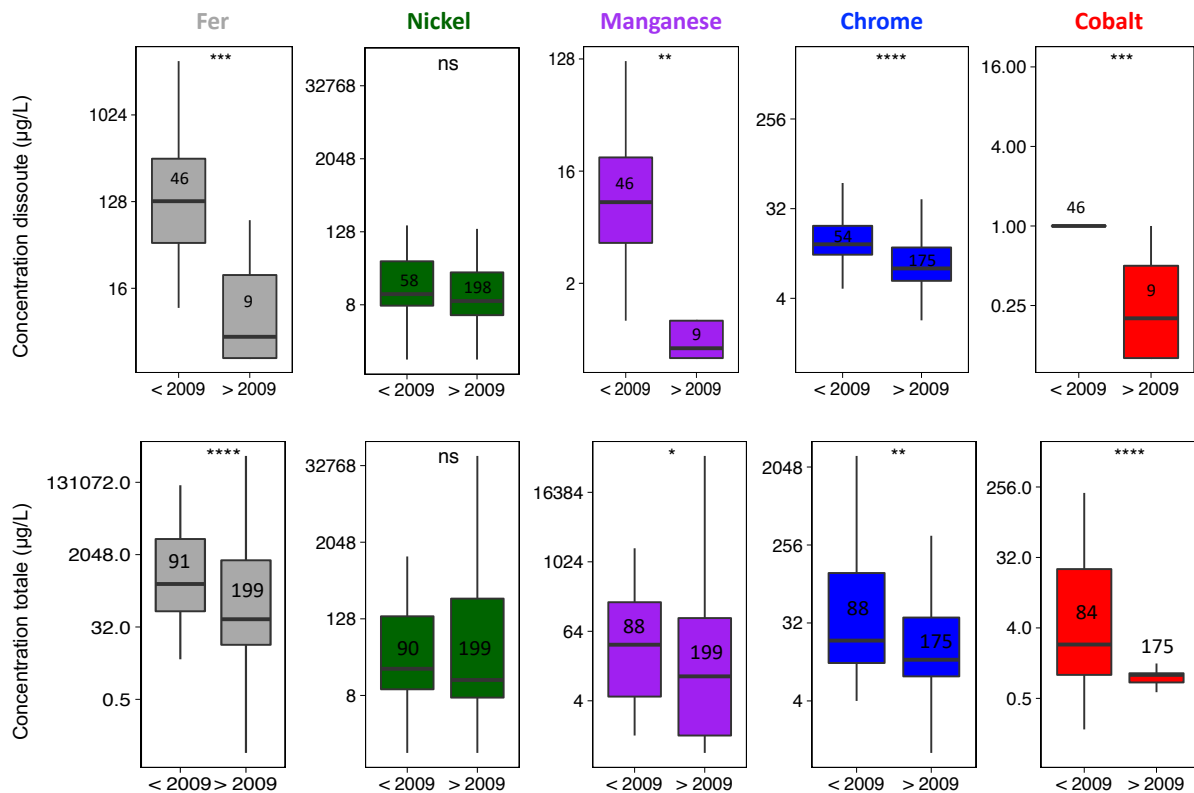


Figure 16 : Comparaison des concentrations ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) mesurées dans les fraction dissoute (haut) et totale (bas) de l'ensemble des rivières suivies dans le cadre du projet *DYNAMINE* entre les périodes 1997-2009 et 2009-2016. Les nombres d'étoiles indiquent la significativité de la différence entre deux boxplots selon un test de rangs de type Wilcoxon (ns : différence non significative). Les chiffres indiqués pour chaque boxplot correspondent au nombre d'analyses.

Compte tenu de ces premiers résultats, une estimation de la variation des valeurs médianes des concentrations en métaux dans les fractions dissoute et totale des rivières suivies entre les périodes *ante* et *post* activité minière a été réalisée selon l'équation (1).

$$\text{Variation } C_i (\%) = [(C_i \text{ 1997-2009} - C_i \text{ 2009-2016}) / C_i \text{ 1997-2009}] * 100 \quad (1)$$

Les résultats obtenus indiquent des variations des valeurs médianes des concentrations en métaux de -96% pour le fer, -45% pour le nickel, -93% pour le manganèse, -42% pour le chrome et -80% pour le cobalt dans la fraction dissoute des rivières suivies et de -86% pour le fer, -45% pour le nickel, -71% pour le manganèse, -40% pour le chrome et -60% pour le cobalt dans la fraction totale (Figure 17 ; Annexes 2).

Ces résultats suggèrent que les concentrations en métaux dans les rivières suivies dans le cadre du projet auraient diminué de manière significative entre les périodes *ante* et *post* activité minière.

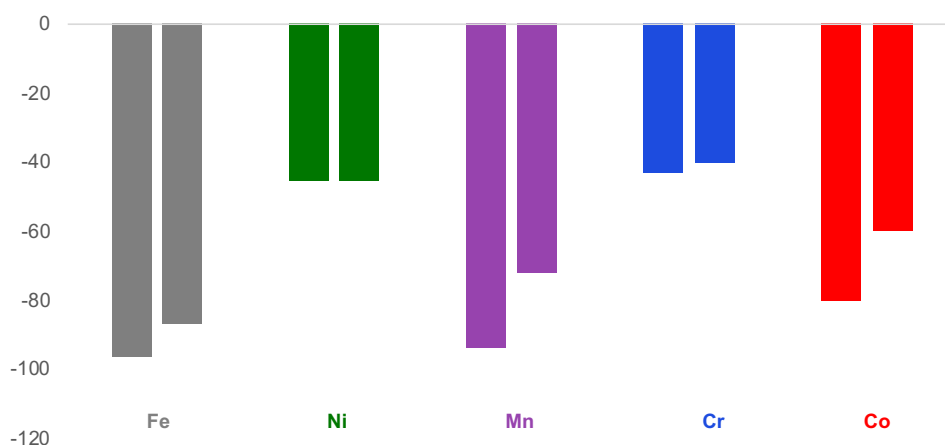


Figure 17 : Variation (%) des concentrations médianes (µg/L) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) dans la fraction dissoute (première barre) et totale (deuxième barre) de l'ensemble des rivières suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 et 2009-2016.

Cette évolution pourrait être liée à la mise en place des ouvrages de gestion des eaux de surface lors de la mise en exploitation du massif du Koniambo.

Elle doit cependant être confirmée, notamment du point de vue statistique car le nombre de données disponibles pour certains bassins versants est faible et les différences observées pourraient donc être liées à la taille limitée d'une partie du jeu de données.

De plus, même si la diminution des concentrations en métaux dans les rivières suivies entre les périodes *ante* et *post* activité minière est confirmée statistiquement, le travail d'analyse devra être poursuivi pour savoir si les flux de métaux transportés par ces rivières ont également diminué.

Cette étape nécessitera notamment l'évaluation des variations éventuelles des débits des rivières entre les périodes *ante* et *post* activité minière. Mais comme cela a déjà été expliqué précédemment, les données hydrologiques fournies par la société KNS sont pour le moment difficilement exploitables pour ce qui concerne la période *ante* activité minière du fait d'un mauvais calage des courbes de tarage.

Faute de temps, ce point n'a pas pu être corrigé dans le cadre du projet DYNAMINE, et il devra donc faire l'objet d'une attention particulière dans la suite de l'exploitation des données hydrologiques et hydrochimiques fournies par la société KNS.

Il apparaît ainsi que les données hydrologiques et hydrochimiques sur les rivières suivies dans le cadre du projet DYNAMINE nécessitent d'être renforcées avant d'envisager de pouvoir conclure sur l'influence éventuelle de la mise en exploitation du massif du Koniambo sur les flux de métaux transportés par ces rivières.

Les points à retenir ...

Le bruit de fond géochimique des cours d'eau sur substrat ultrabasique au sein du massif du Koniambo est conforme aux caractéristiques géochimiques des apports géogéniques, que ce soit les sédiments transportés ou les roches formant le lit des rivières, tous issus du profil d'altération des péridotites. Les 4 rivières des bassins versants ultrabasiques peu ou pas influencés par l'activité minière (Coco, Pandanus, Confiance, Népia) présentent un bruit de fond géochimique très similaire pour l'ensemble des éléments mesurés au cours du suivi environnemental pré-exploitation.

Pour la fraction totale, l'arsenic, le cobalt, le chrome, le zinc, le nickel, le manganèse, l'aluminium et le fer voient leur concentration croître dans les eaux de la rivière Foachiamboué, cours d'eau sous influence de l'activité minière. Pour la fraction dissoute (filtration à 0,45µm), ce phénomène est observé pour le nickel, l'aluminium, le chrome et le fer. Cependant les tests ANOVA indiquent que seuls l'aluminium, l'arsenic, le cobalt, le chrome, le nickel, le manganèse et le fer dans la fraction totale et le chrome dans la fraction dissoute présentent des concentrations significativement différentes entre les rivières sur bassins versants ultrabasiques « impactés » et « non impactés ». Ces éléments apparaissent donc comme des indicateurs géochimiques de l'activité minière sur la qualité des eaux de surface.

De plus, le chrome, le manganèse et l'arsenic semblent être les indicateurs géochimiques les plus pertinents pour discriminer les rivières sur bassins versants ultrabasiques « impactés » et « non impactés » par l'activité minière, sur la base des concentrations dans la fraction totale, avec des valeurs seuils respectivement de 367 µg/L, 192 µg/L et 10µg/L. Avec une valeur seuil de 58 µg/L, le chrome apparaît quant à lui comme l'indicateur géochimique le plus performant pour discriminer les rivières sur bassins versants ultrabasiques « impactés » et « non impactés ». Cette valeur est légèrement supérieure aux recommandations de l'OMS pour les concentrations en chrome dans les eaux potables (50 µg/L), ce qui suggère qu'il pourrait exister un risque sanitaire associé aux concentrations en chrome dans les rivières sur bassins versants ultrabasiques « impactés » par l'activité minière.

L'analyse hydrologique des rivières indique des différences significatives de comportement entre les rivières suivies, avec une fréquence annuelle de période de basses eaux qui varie de 60% pour la rivière Coco à 80% pour la rivière Taléa droite. De la même manière, les débits moyens annuels calculés varient de 0,0837 m³/s pour la rivière Taléa droite à 0,5051 m³/s pour la rivière Coco.

Les flux annuels de métaux dans la fraction dissoute calculés sur la base des débits annuels moyens et de la signature géochimique des rivières varient d'environ 1,4 kg/an pour le cobalt en sortie du bassin versant Coco à plus de 1400 kg/an pour le fer en sortie du bassin versant Pandanus. Les flux dans la fraction totale varient quant à eux d'environ 2,6 kg/an pour le manganèse en sortie du bassin versant Taléa droite à plus de 4600 kg/an pour le fer en sortie du bassin versant Pandanus.

Que ce soit dans la fraction dissoute ou dans la fraction totale, les flux annuels de métaux actuellement transportés par les rivières Taléa Droite et Taléa Gauche sont les plus faibles. Les flux estimés pour la rivière Coco correspondent sensiblement à la somme de ceux estimés pour ces deux rivières. Les flux estimés pour la rivière Confiance sont plus de deux fois supérieurs et ceux estimés pour la rivière Pandanus sont, de loin, les plus élevés.

Cette grande variabilité des flux de métaux est liée d'une part à la variabilité des signatures géochimiques des rivières, et d'autre part à la variabilité de leur fonctionnement hydrologique (en lien avec la taille des bassins versants, mais également avec la répartition annuelle des périodes de basses eaux et de hautes eaux).

La comparaison des concentrations en métaux dans les rivières entre les périodes *anté* et *post* activité minière suggère que ces concentrations auraient diminué entre ces deux périodes. Cette évolution qui reste à confirmer pourrait être liée à la mise en place des ouvrages de gestion des eaux de ruissellement imposés par le code minier.

Les données hydrologiques disponibles ne permettent pas pour l'instant d'estimer la variabilité des flux de métaux entre les périodes *anté* et *post* activité minière.

Ces premiers résultats devront être confirmés en appliquant une démarche similaire sur l'ensemble des cours d'eau des bassins versants sur substrat ultrabasique de la Nouvelle-Calédonie.

3.2. FLUX DE METAUX VERS LES SEDIMENTS DU LAGON

Un des objectifs du projet *DYNAMINE* était de tenter de préciser le lien éventuel entre l'activité minière et l'augmentation des apports sédimentaires au lagon calédonien en estimant la variabilité spatiale et temporelle des flux de métaux à l'exutoire des bassins versants suivis. La démarche choisie consistait à comparer les flux actuels et anciens de métaux vers les sédiments du lagon de manière à mettre en évidence une éventuelle augmentation de ces flux depuis la mise en exploitation du massif du Koniambo.

3.2.1. FLUX ACTUELS DE METAUX VERS LES SEDIMENTS DU LAGON

L'estimation des flux actuels de métaux vers les sédiments du lagon a été réalisée à l'aide de trois pièges à sédiments déployés dans les baies de Kataviti, de Vavouto et de Chasseloup (Figure 1). Ces pièges à sédiments ont été installés à 3 mètres du fond dans des zones qui présentent une hauteur d'eau supérieure à une douzaine de mètres (Tableau 7).

Tableau 7 : Coordonnées des stations de pose des pièges à sédiments durant les trois campagnes réalisées dans le cadre du projet *DYNAMINE*.

	Latitude	Longitude	Hauteur d'eau
Piège 1	S 20°58.596	E 164°37.356	39 m
Piège 2	S 20°57.156	E 164°35.666	27 m
Piège 3	S 20°06.547	E 164°43.466	29 m

Chaque piège possède 12 flacons qui s'ouvrent séquentiellement selon une fréquence choisie qui varie en fonction de la durée de la campagne (Figure 18). Pour la première campagne qui a duré 60 jours (du 26 novembre 2016 au 25 janvier 2017), la durée d'ouverture de chaque flacon était de 5 jours. Pour les deuxième et troisième campagnes qui ont duré 48 jours (du 26 juin 2017 au 25 août 2017 et du 3 août 2018 au 19 septembre 2018), la durée d'ouverture de chaque flacon était de 4 jours

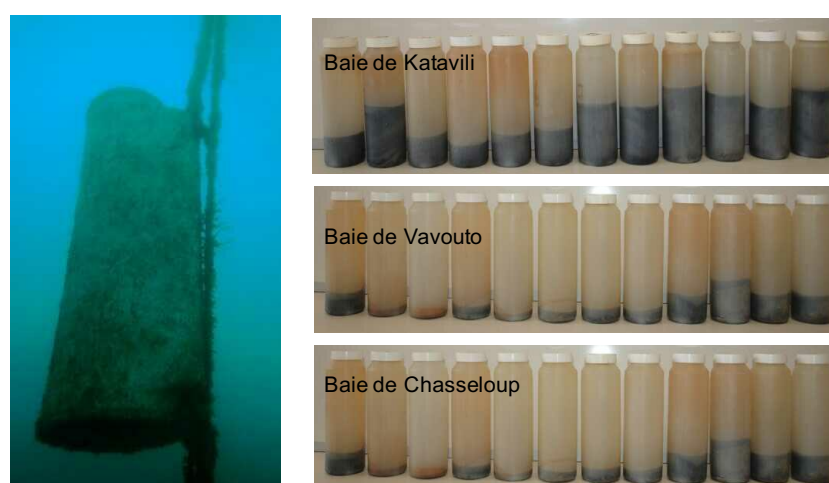


Figure 18 : Photographies du piège déployé dans la baie de Vavouto lors de la seconde campagne (gauche) et des flacons après collecte des particules ayant sédimenté dans chacun des trois pièges à sédiments durant la première campagne. La comparaison visuelle des quantités de sédiments accumulés dans les flacons durant cette première campagne souligne les flux de MES plus élevés

dans la baie de Kataviti, tendance confirmée lors des deux autres campagnes (Figure 19; Tableau 8).

La masse (g) moyenne de sédiments déposés dans chaque piège par période de 4 ou 5 jours a dans un premier temps été convertie en flux quotidiens de sédiments ($\text{g/m}^2/\text{jour}$) selon l'équation (2).

$$\text{Flux (g/m}^2/\text{jour)} = [\text{masse(g)} / (\text{nb jours d'ouverture de chaque bouteille} * 0,05)] \quad (2)$$

Le coefficient 0,05 dans cette équation tient compte du diamètre d'ouverture des flacons.

Les flux quotidiens de sédiments ($\text{g/m}^2/\text{jour}$) ainsi calculés durant chacune des trois campagnes sont de $113 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ (baie de Kataviti), $44 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ (baie de Vavouto) et $52 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ (baie de Chasseloup) pour la première campagne, de $25 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ (baie de Kataviti) $14 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ (baie de Vavouto) et $19 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ (baie de Chasseloup) pour la deuxième campagne et de $32 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ (baie de Kataviti), $21 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ (baie de Vavouto) et $22 \text{ g/m}^2/\text{jour}$ (baie de Chasseloup) pour la troisième campagne (Figure 19 ; Tableau 8).

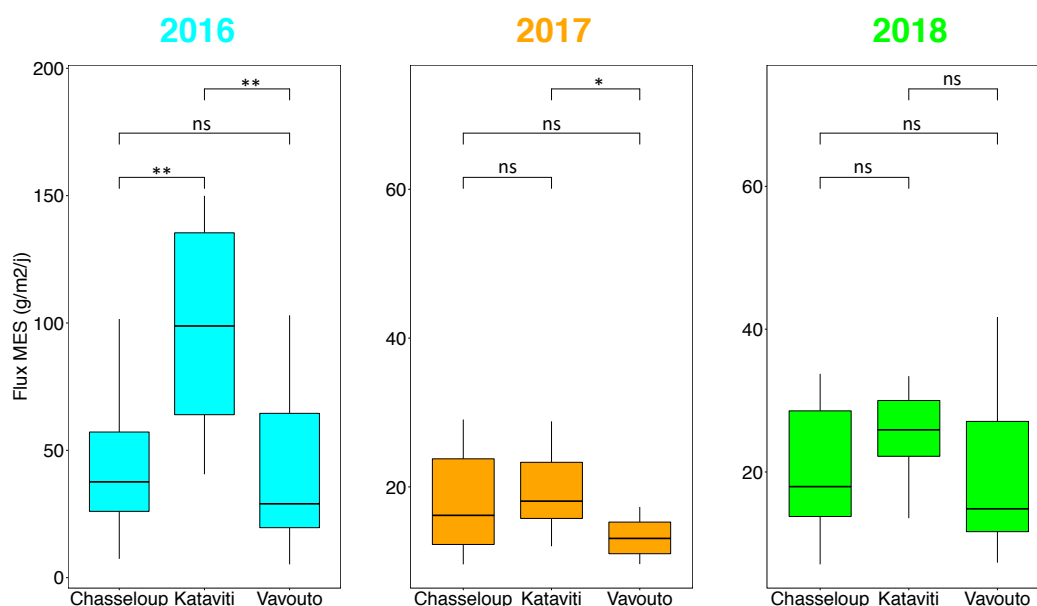


Figure 19 : Flux quotidiens de MES ($\text{g/m}^2/\text{j}$) dans les baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto durant les trois campagnes de pose des pièges à sédiments réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE (les échelles diffèrent d'une campagne à l'autre). ns : différence des moyennes non significative. Les nombres d'étoiles indiquent la significativité de la différence entre deux boxplots selon un test de rangs de type Wilcoxon (ns : différence non significative).

Tableau 8 : Flux quotidiens de MES ($\text{g/m}^2/\text{j}$) dans les baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto durant les trois campagnes de pose des pièges à sédiments réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE.

	Campagne 1 (2016)	Campagne 2 (2017)	Campagne 3 (2018)
Baie de Kataviti	113	25	32
Baie de Vavouto	44	14	21

Ces premiers calculs suggèrent que les flux quotidiens dans la baie de Kataviti sont plus élevés que ceux dans les deux autres baies. Ils indiquent également que la première campagne a été marquée par des flux quotidiens de sédiments significativement plus élevés que les deux autres campagnes.

De manière intéressante, les conditions météorologiques, et notamment la direction moyenne des vents, étaient également différentes entre les campagnes (Figure 20).

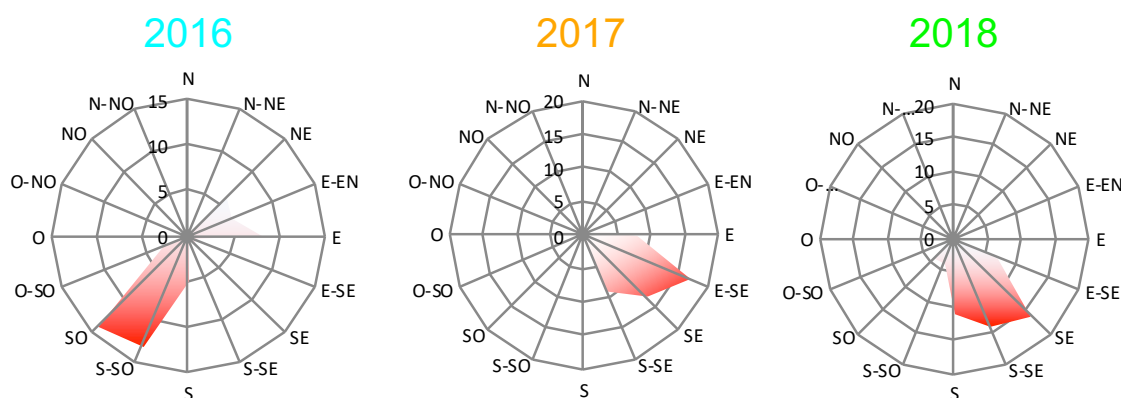


Figure 20 : Direction moyenne quotidienne des vents durant les trois campagnes de pose des pièges à sédiments réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE.

En effet, la première campagne (2016) était caractérisée par des vents moyens de secteur Sud à Sud-Ouest à Sud-Ouest ce qui traduit l'existence d'évènements de type "coup d'ouest" se superposant au régime classique d'alizés, alors que les deux autres campagnes (2017 et 2018) étaient caractérisées par des vents moyens de secteur Sud à Sud-Est à Sud-Est qui correspondent au régime des alizés (Figure 20).

Compte tenu de ces premières observations, les relations entre les différentes conjonctions météorologiques et les flux de MES et de métaux lors de la première campagne (2016) ont été plus particulièrement analysées. Les résultats concernant les deux autres campagnes sont présentés en Annexes 3 pour information.

La première campagne (2016) se caractérise par deux événements pluvieux significatifs, le premier dans la semaine du 26-30 novembre 2016 et le second dans la semaine du 5-9 janvier 2017 (Figure 21). Les précipitations enregistrées au cours de ces deux événements cumulent respectivement 52 mm et 131 mm. Trois rotations des vents de secteur Sud-Ouest à Est se sont succédées, générant momentanément des vents épisodiquement soutenus dont l'intensité quotidienne moyenne a été proche de 6 m/s. Ces vitesses sont considérées comme suffisantes pour générer des phénomènes de remise en suspension des sédiments côtiers. Ces facteurs météorologiques ont pour conséquence une variabilité dans le temps et l'espace des apports et du transport des MES dans la zone d'étude du lagon.

Les principales variations observées durant cette première campagne soulignent notamment la différence d'enregistrement à la station Kataviti par rapport aux stations Vavouto et Chasseloup (Figure 21).

En effet, les flux de MES et de métaux enregistrés à la station Kataviti sont majoritairement d'origine continentale (signature géochimique faiblement carbonatée avec un rapport Ca/Fe globalement compris entre 2 et 3 ; Figure 22). Cette influence s'exerce jusqu'à des distances importantes de la côte du fait des vents de secteur Est relativement fréquents qui poussent les panaches de MES vers le large. Les apports de MES à cette station résultent, soit de mécanismes de remise en suspension/transport favorisés par des vents évoluant du secteur Sud-Est vers le secteur Est, soit d'apports par les rivières lorsque les précipitations dépassent les 40 mm et qu'elles sont accompagnées de vents de secteur Est. Les influences marines à la station Kataviti ne sont mises en évidence que lors de vents de secteur

Sud, voire Sud-Ouest, qui mobilisent les sédiments carbonatés des platiers proches de la barrière récifale.

Par opposition, les flux de MES et de métaux enregistrés aux stations Vavouto et Chasseloup sont majoritairement d'origine marine (signature géochimique carbonatée avec un rapport Ca/Fe globalement supérieur à 4 ; Figure 21). Toutefois, le second épisode de précipitation qui caractérise cette première campagne indique que l'origine continentale des MES peut ponctuellement être marquée, ce qui se traduit par des flux de métaux associés temporairement élevés (Figure 22). Le temps de transfert de ces MES d'origine continentale semble relativement court, particulièrement lorsque les vents tournent au secteur Est avec une faible intensité et sont accompagnés de pluies significatives. En dépit de ces évolutions temporelles similaires, les MES accumulées dans le piège à sédiments déployé dans la baie de Chasseloup présentent une composition plus carbonatée, probablement en raison de la proximité du platier récifal. La composante carbonatée des MES accumulée à cette station est en effet la plus importante des trois stations d'étude pour cette campagne. Cette particularité se traduit par des concentrations (et donc des flux) plus faibles en métaux.

KATAVITI (26 nov 16 – 24 jan 17)

VAVOUTO (26 nov 16 – 24 jan 17)

CHASSELOUP (26 nov 16 – 24 jan 17)

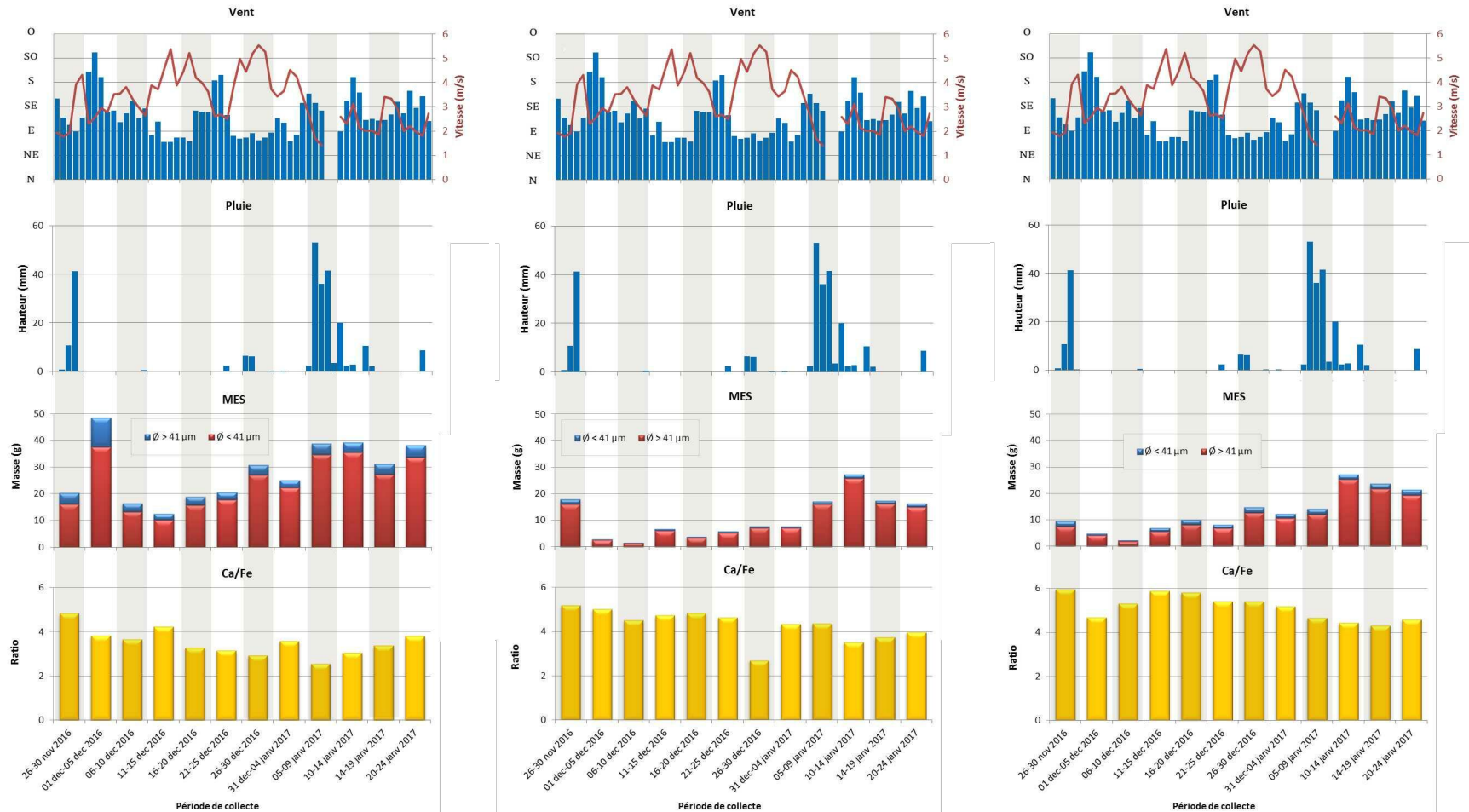


Figure 21 : Comparaison des conditions météorologiques (vent et pluie), des quantités de matières en suspension (MES) accumulées et de leur rapport Ca/Fe dans les trois pièges à sédiments durant la première campagne (novembre 2016 – janvier 2017).

KATAVITI (26 nov 16 – 24 jan 17)

VAVOUTO (26 nov 16 – 24 jan 17)

CHASSELOUP (26 nov 16 – 24 jan 17)

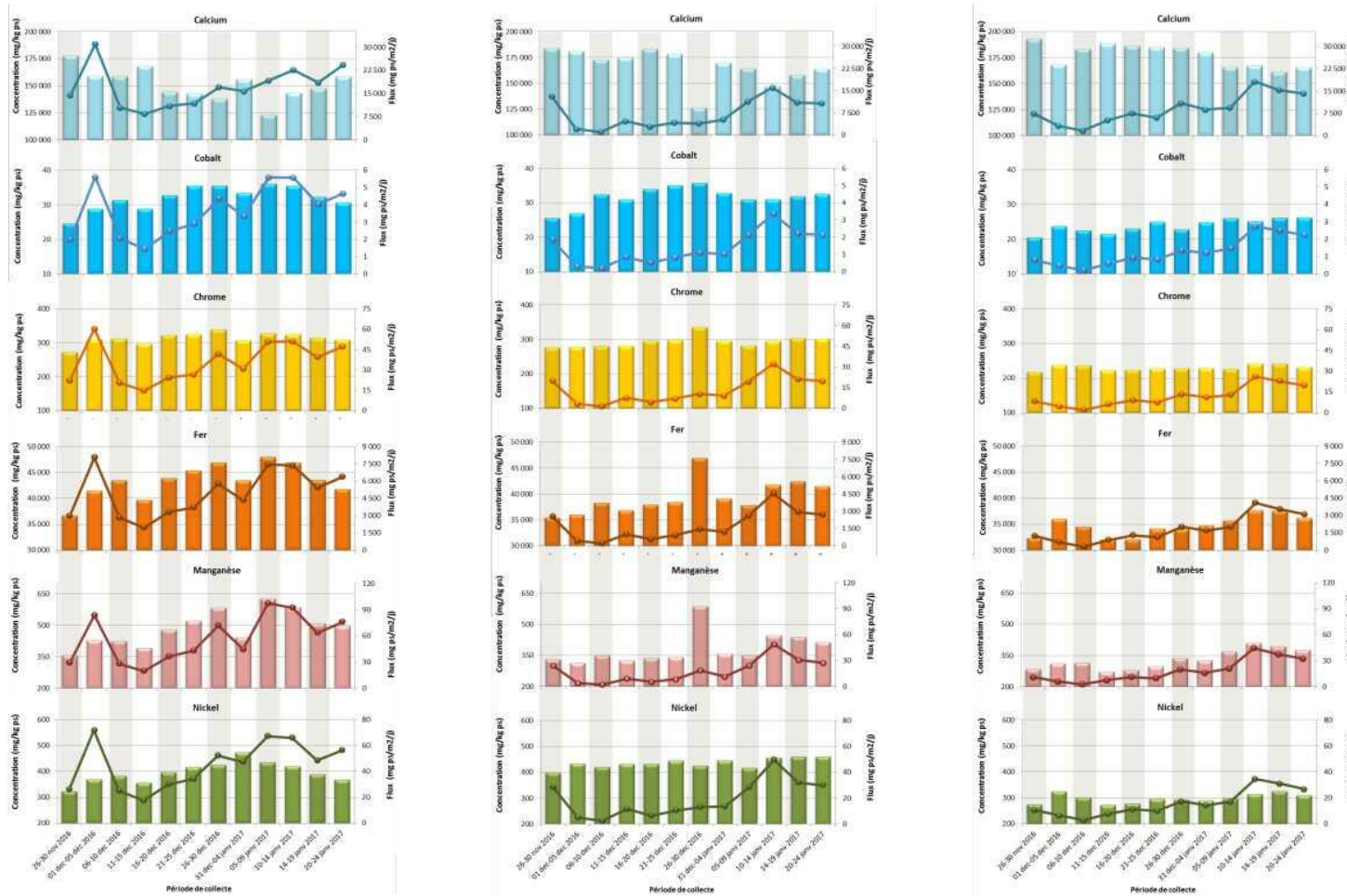


Figure 22 : Comparaison des concentrations (mg/kg) en calcium (Ca), cobalt (Co), chrome (Cr), fer (Fe), manganèse (Mn) et nickel (Ni) dans les matières en suspension (MES) accumulées dans les trois pièges à sédiments durant la première campagne (novembre 2016 – janvier 2017).

Dans un second temps, les flux quotidiens de sédiments ($\text{kg/m}^2/\text{jour}$) ont été utilisés pour estimer les flux quotidiens de métaux ($\text{mg/m}^2/\text{j}$) sédimentant actuellement dans les baies de Kataviti, Vavouto et Chasseloup selon l'équation (3).

$$\text{Flux métaux (mg/m}^2/\text{j)} = \text{Conc métaux (mg/kg)} * \text{Flux sédiments (kg/m}^2/\text{j)}(3)$$

Pour ces calculs, les concentrations en métaux (fer, nickel, manganèse, chrome et cobalt) dans les sédiments collectés dans les pièges (Figure 23) durant les trois campagnes ont été moyennées (Tableau 9).

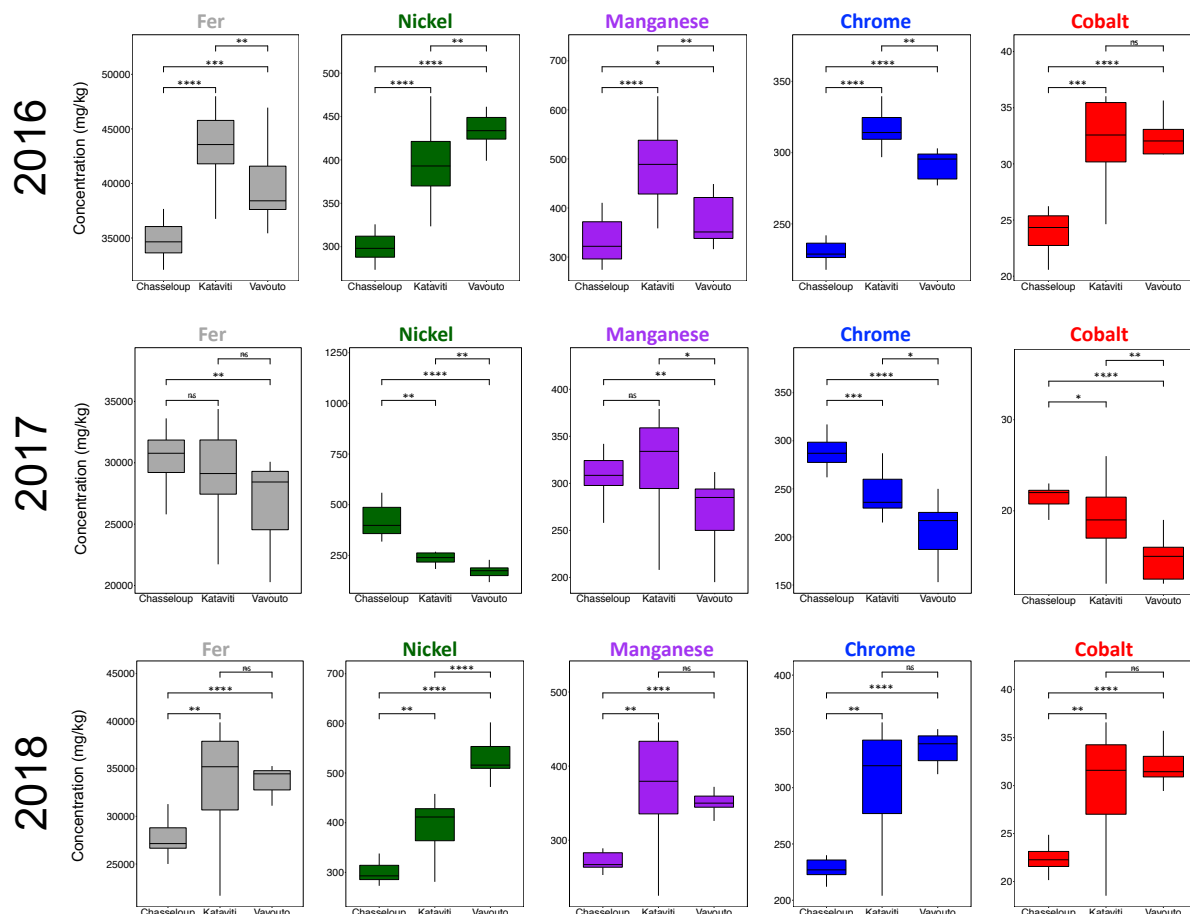


Figure 23 : Concentrations en métaux (mg/kg) dans les Mes collectées en baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto durant les trois campagnes de pose des pièges à sédiments réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE (les échelles diffèrent d'un élément à l'autre). ns : différence des moyennes non significative.

Les concentrations moyennes en métaux ainsi estimées sont :

- 33.294 mg/kg pour Fe, 384 mg/kg pour Ni, 372 mg/kg pour Mn, 303 mg/kg pour Cr et 30 mg/kg pour Co dans la baie de Kataviti;
- 33.871 mg/kg pour Fe, 532 mg/kg pour Ni, 350 mg/kg pour Mn, 335 mg/kg pour Cr et 32 mg/kg pour Co dans la baie de Vavouto;
- 27.553 mg/kg pour Fe, 300 mg/kg pour Ni, 277 mg/kg pour Mn, 231 mg/kg pour Cr et 22 mg/kg pour Co dans la baie de Chasseloup.

Tableau 9 : Concentrations moyennes en métaux (mg/kg) dans les sédiments collectés dans les pièges durant les trois campagnes réalisées dans le cadre du projet DYNAMINE. D'après Merrot (2019).

Campagne 1 (2016)					
	Fe	Ni	Mn	Cr	Co
Baie de Kataviti	43486 ±3208	397 ±40	488 ±88	314 ±7	32 ±3
Baie de Vavouto	39402 ±3253	436 ±19	384 ±78	294 ±16	32 ±3
Baie de Chasseloup	34765 ±1933	299 ±18	332 ±46	230 ±8	24 ±2
Campagne 2 (2017)					
Baie de Kataviti	29217 ±3585	288 ±161	320 ±51	241 ±30	19 ±4
Baie de Vavouto	26832 ±3275	171 ±33	269 ±37	208 ±28	15 ±2
Baie de Chasseloup	30606 ±2159	473 ±200	308 ±22	290 ±22	22 ±3
Campagne 3 (2018)					
Baie de Kataviti	33294 ±6156	384 ±65	372 ±77	303 ±53	30 ±6
Baie de Vavouto	33871 ±1342	532 ±40	350 ±14	335 ±14	32 ±2
Baie de Chasseloup	27553 ±1749	300 ±21	277 ±23	231 ±13	22 ±2
Moyenne					
Baie de Kataviti	33294 ±6156	384 ±65	372 ±77	303 ±53	30 ±6
Baie de Vavouto	33871 ±1342	532 ±40	350 ±14	335 ±14	32 ±2
Baie de Chasseloup	27553 ±1749	300 ±21	277 ±23	231 ±13	22 ±2

Par ailleurs, la différence marquée entre la première campagne (2016) et les deux autres (2017 et 2018) nous a conduit à considérer deux hypothèses pour le calcul des flux quotidiens actuels de MES dans les trois baies suivies. La première hypothèse intègre les trois campagnes, alors que seules les deuxième (2017) et troisième (2018) campagnes ont été considérées pour la seconde hypothèse (Tableau 10).

Tableau 10 : Flux quotidiens actuels de MES ($g/m^2/j$) dans les baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto selon les deux hypothèses envisagées (hypothèse 1 : trois campagnes et hypothèse 2 : uniquement deuxième et troisième campagnes).

	Hypothèse 1 (2016 / 2017 / 2018)	Hypothèse 2 (2017 / 2018)
Baie de Kataviti	57	29
Baie de Vavouto	26	18
Baie de Chasseloup	31	21

Les flux quotidiens actuels (mg/m²/j) de métaux ainsi estimés à l'aide des pièges à sédiments selon l'hypothèse 1 (intégration des trois campagnes) sont (Tableau 11):

- 1897,8 mg/m²/j pour Fe, 22,9 mg/m²/j pour Ni, 21,2 mg/m²/j pour Mn, 17,3 mg/m²/j pour Cr et 1,7 mg/m²/j pour Co dans la baie de Kataviti;
- 880,6 mg/m²/j pour Fe, 13,8 mg/m²/j pour Ni, 9,1 mg/m²/j pour Mn, 8,7 mg/m²/j pour Cr et 0,8 mg/m²/j pour Co dans la baie de Vavouto;
- 854,1 mg/m²/j pour Fe, 9,3 mg/m²/j pour Ni, 8,6 mg/m²/j pour Mn, 7,2 mg/m²/j pour Cr et 0,7 mg/m²/j pour Co dans la baie de Chasseloup.

Les flux quotidiens actuels (mg/m²/j) de métaux estimés selon l'hypothèse 2 (intégration des deuxième et troisième campagnes) sont (Tableau 11):

- 965,5 mg/m²/j pour Fe, 11,1 mg/m²/j pour Ni, 10,8 mg/m²/j pour Mn, 8,8 mg/m²/j pour Cr et 0,9 mg/m²/j pour Co dans la baie de Kataviti;
- 609,7 mg/m²/j pour Fe, 9,6 mg/m²/j pour Ni, 6,3 mg/m²/j pour Mn, 6,0 mg/m²/j pour Cr et 0,6 mg/m²/j pour Co dans la baie de Vavouto;
- 578,6 mg/m²/j pour Fe, 6,3 mg/m²/j pour Ni, 5,8 mg/m²/j pour Mn, 4,8 mg/m²/j pour Cr et 0,5 mg/m²/j pour Co dans la baie de Chasseloup.

Ces flux quotidiens actuels de métaux sont comparés à ceux estimés à partir des datations des sédiments par la méthode du ²¹⁰Pb (chapitre 1.2.2) dans le chapitre 1.2.3.

Tableau 11 : Flux quotidiens actuels de métaux (mg/m²/j) dans les baies de Chasseloup, Kataviti et Vavouto selon les deux hypothèses envisagées (hypothèse 1 : trois campagnes et hypothèse 2 : uniquement deuxième et troisième campagnes).

	Hypothèse 1 (2016 / 2017 / 2018)					Hypothèse 2 (2017 / 2018)				
	Fe	Ni	Mn	Cr	Co	Fe	Ni	Mn	Cr	Co
Baie de Kataviti	1897,8	22,9	21,2	17,3	1,7	965,5	11,1	10,8	8,8	0,9
Baie de Vavouto	880,6	13,8	9,1	8,7	0,8	609,7	9,6	6,3	6,0	0,6
Baie de Chasseloup	854,1	9,3	8,6	7,2	0,7	578,6	6,3	5,8	4,8	0,5

En plus des flux quotidiens actuels de métaux (mg/m²/j), les flux quotidiens de sédiments (kg/m²/jour) estimés à l'aide des pièges à sédiments ont été utilisés pour calculer les taux annuels actuels de sédimentation (cm/an) dans les baies de Kataviti, vavouto et Chasseloup.

Ces calculs ont été réalisés selon l'équation (4).

$$\text{Taux sédimentation (cm/an)} = \text{Flux sédiments (kg/m}^2\text{/jour)} * 365 * (100/\rho) \quad (4)$$

En considérant une masse volumique moyenne ρ de 2500 kg/m³, les taux annuels actuels de sédimentation ainsi calculés sont de 1,65 cm/an (baie de Kataviti), 0,64 cm/an (baie de Vavouto) et 0,76 cm/an (baie de Chasseloup) pour la première campagne (2016), de 0,37 cm/an (baie de Kataviti), 0,20 cm/an (baie de Vavouto) et 0,28 cm/an (baie de Chasseloup) pour la deuxième campagne (2017) et de 0,47 cm/an (baie de Kataviti), 0,31 cm/an (baie de Vavouto) et 0,32 cm/an (baie de Chasseloup) pour la troisième campagne (2018).

Ces taux annuels actuels de sédimentation sont comparés aux taux annuels anciens de sédimentation estimés à partir des datations des sédiments par la méthode du ^{210}Pb (chapitre 1.2.2) dans le chapitre 1.2.3.

3.2.2. FLUX ANCIENS DE METAUX VERS LES SEDIMENTS DU LAGON

Dans le cadre du projet *DYNAMINE*, la quantification des flux anciens de métaux vers les sédiments du lagon a été abordée par datation de carottes sédimentaires à l'aide de la méthode du ^{210}Pb (Plomb-210) (Mabit et al., 2008 ; 2014).

Une centaine d'échantillons ont été collectés sur les sept carottes étudiées dans les baies de Vavouto, de Kataviti et de Chasseloup (Figure 1). Cette collecte n'a pas été effectuée sous atmosphère d'azote car la datation par la méthode du ^{210}Pb n'est pas sensible à la minéralogie des échantillons, et donc tout changement éventuel de cette minéralogie sous l'effet du contact avec l'atmosphère (oxydation) n'aurait aucune influence sur le résultat de la datation.

Le ^{210}Pb est un radioélément naturel communément utilisé pour évaluer les taux d'accumulation sédimentaire sur une période couvrant le dernier siècle. Chaque colonne d'eau contient du ^{210}Pb à l'état dissous issus de deux sources principales : le dépôt continu de ^{210}Pb atmosphérique et du ^{210}Pb résultant de la décroissance radioactive *in situ* du ^{226}Ra dissous. Ce ^{210}Pb dissous présente une forte affinité pour la phase particulaire et va d'abord s'adsorber sur les particules en suspension dans l'eau, puis sédimenter avec elles. Une fois déposé et enfoui dans le sédiment, ce ^{210}Pb va décroître selon sa période radioactive (22,3 ans) et l'évolution de l'activité en profondeur va permettre de déterminer la vitesse d'enfouissement et donc d'accumulation.

En réalité, il faut distinguer deux fractions de ^{210}Pb sur les particules : celle qui correspond aux atomes de ^{210}Pb présents au sein même de la structure cristalline (fraction dite « supporté ») et celle due aux atomes qui se sont effectivement adsorbés en surface de la particule durant son séjour dans l'eau, et qui est dite fraction « en excès ». Seule cette dernière est utilisée pour la datation. Ainsi, si l'on considère que les particules qui se déposent ont toujours la même activité à l'interface du sédiment, un profil normal de ^{210}Pb dans le sédiment montre une décroissance exponentielle avec la profondeur et tend vers des valeurs stables. Ces valeurs stables au fond de la carotte sont considérées comme étant égales à la fraction « supportée », que l'on considère comme constante dans la carotte. Cette valeur est déduite de la mesure du ^{210}Pb total pour obtenir le ^{210}Pb en excès ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) (Figure 24).

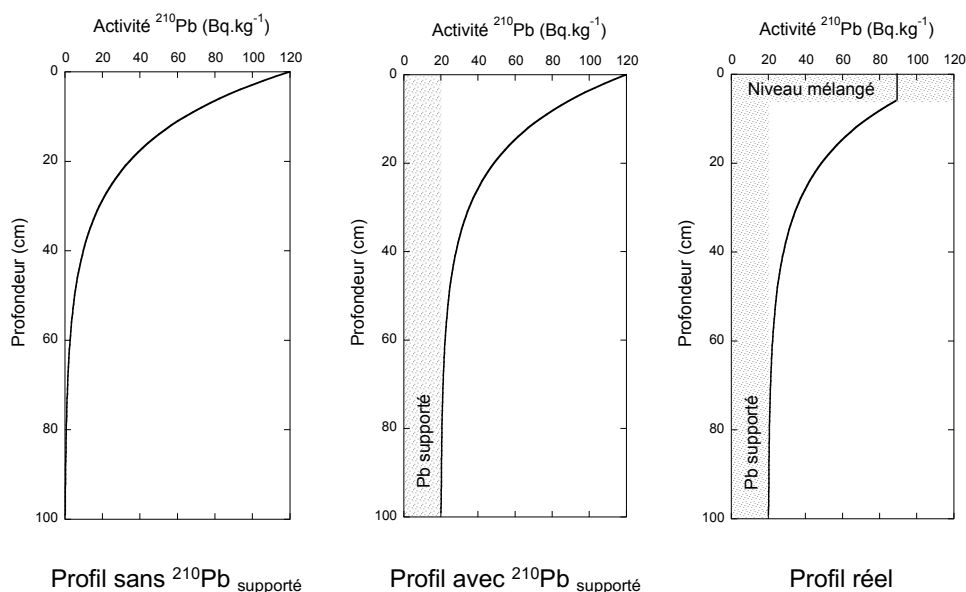


Figure 24 : Profils théoriques d'activités en ^{210}Pb le long d'une carotte sédimentaire en fonction de différents scénarios.

Le modèle CFCS (Constant Flux - Constant Sedimentation) développé par Goldberg (1963) et Krishnaswami et al. (1971) est un modèle qui suppose un flux de ^{210}Pb et un taux d'accumulation constant. La quantité de matériel déposée à l'interface eau-sédiment est exprimée par le taux de sédimentation linéaire (R) en cm.an^{-1} .

Selon les principes de radioactivité, l'activité A (Bq.kg^{-1}) en ^{210}Pb se trouvant à une profondeur donnée s'exprime selon l'équation (5).

$$A = A_0 \exp(-\lambda t) \quad (5)$$

avec A_0 l'activité en ^{210}Pb en surface du sédiment, t le temps écoulé depuis que ce niveau n'est plus en surface, λ la constante de désintégration du ^{210}Pb ($0,0313 \text{ an}^{-1}$).

Dans le modèle CFC, le taux de sédimentation s'exprime par : $R = z/t$ et donc t dans l'équation (5) peut être remplacé par z/R . Cette équation devient alors l'équation (6).

$$A = A_0 \exp(-\lambda.z/R) \quad (6)$$

Un diagramme $\ln(A)$ en fonction de z donne une droite de pente $-\lambda/R$ qui permet de déterminer le taux de sédimentation linéaire (R) en cm.an^{-1} .

Le ^{210}Pb a été mesuré par spectrométrie alpha au Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences (CEREGE, Aix-Marseille Université). Cette technique particulièrement maîtrisée et validée depuis de nombreuses années consiste à mesurer l'activité du ^{210}Po (Polonium-210), un élément radioactif produit par la désintégration du ^{210}Pb . Pour ceci, 250 mg de sédiment sont attaqués par des solutions acides et passés en phase dissoute. Le ^{210}Po est ensuite adsorbé sur une plaque d'argent qui est mesurée à l'aide d'un compteur alpha pour déterminer le nombre d'atomes radioactifs. Les valeurs de ^{210}Pb pour les carottes de la baie de Vavouto (VE2, WR2 et LG2B) et de la baie de Kataviti (KTV, KL1 et KL2) sont présentées en Figure 25.

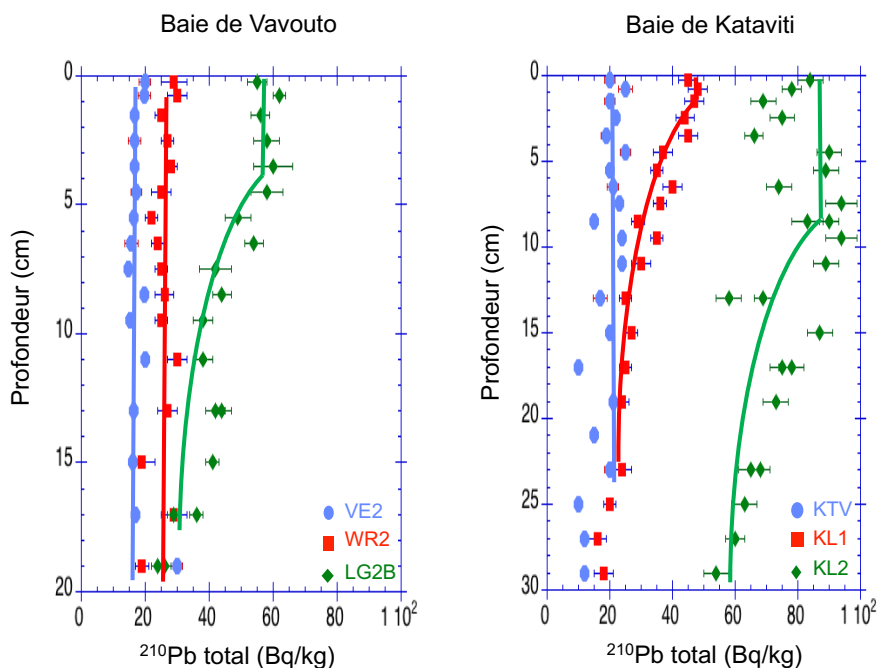


Figure 25 : Profils d'activités en ^{210}Pb mesurées sur les carottes des baies de Vavouto (gauche) et de Kataviti (droite).

Ces valeurs montrent peu de variation avec la profondeur pour les carottes de fond de baie KTV et VE2, ce qui indique un mélange des sédiments pour ces deux stations. Ce résultat n'est pas vraiment surprenant compte tenu de la faible hauteur d'eau de ces deux stations (0,8 m et 1,3 m pour les carottes VE2 et KTV, respectivement).

De la même manière, les valeurs de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ pour la carotte WR2 apparaissent trop constantes avec la profondeur pour être interprétées comme un véritable profil de sédimentation non perturbé. Ceci est encore une fois à relier à la hauteur d'eau relativement faible de cette station (4,0 m), caractéristique à laquelle s'ajoute probablement la proximité avec le chenal permettant l'accès au port de l'usine KNS (Figure 1).

Finalement, seules les carottes KL1 (6,0 m de hauteur d'eau), KL2 (12,0 m de hauteur d'eau) et LG2B (11,0 m de hauteur d'eau) montrent une décroissance traduisant une sédimentation, et peuvent donc être interprétées en termes de datation (Figure 25).

Les valeurs de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ pour la carotte KL1 montrant un mélange des sédiments sur le premier centimètre, le taux de sédimentation a été calculé sur la profondeur 1 - 20 cm. Le résultat obtenu indique un taux de sédimentation de 0,33 cm.an⁻¹, avec une assez bonne statistique ($R^2=0,89$; Figure 26).

Les valeurs de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ pour la carotte KL2 montrent un niveau mélangé en surface plus important et qui s'étend jusqu'à au moins 9 cm de profondeur. Le niveau 12-14 cm est particulier car son activité en $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ est nettement plus basse que les autres niveaux (valeur confirmée par une double analyse). Si l'on ne tient pas compte de ce niveau, le taux de sédimentation calculé sur la profondeur 9 - 25 cm est de 0,28 cm.an⁻¹. Il est important de préciser que le niveau mélangé en surface empêche de proposer des dates de dépôt pour chaque niveau. Les valeurs de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ atteintes à la base de la carotte KL2 sont très supérieures à ceux atteints à la base des autres carottes (Figure 25). Il est possible que l'activité en $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ à cette profondeur le long de cette carotte ne corresponde pas uniquement à du ^{210}Pb supporté et que la décroissance continue dans les niveaux inférieurs (non échantillonnés). Ceci suppose que la carotte ne recoupe pas la totalité des dépôts accumulés sur les 100-150 ans.

Les valeurs de $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ pour la carotte LG2B montrent un profil particulièrement complexe qui s'explique par la forte variabilité en fraction granulométrique sableuse. Si le profil d'activité en $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ montre un mélange complet entre 0 et 4-5 cm de profondeur, la partie inférieure est difficile à interpréter car elle présente une décroissance irrégulière de l'activité en $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ due aux passées sableuses (Figure 25). Les niveaux 10 - 12 cm, 16 - 18 cm et 18 - 20 cm présentent par exemple une granulométrie plus grossière que les autres niveaux et de faibles activités en $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$. En considérant un niveau de 4 à 18 cm de profondeur, la pente de l'activité en $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ permet de calculer un taux de sédimentation de 0,45 cm.an⁻¹. Cette valeur est cependant à prendre avec précaution du fait du profil perturbé de cette carotte et d'une faible statistique sur la pente.

La figure 26 reporte les pentes utilisées pour ces calculs. Compte tenu des taux de sédimentation estimés et des profondeurs sur lesquelles ces estimations ont été réalisées, la période couverte par la partie exploitable des carottes KL1 (0,33 cm/an – 19 cm), KL2 (0,28 cm/an – 16 cm) et LG2B (0,45 cm/an – 14 cm) est respectivement estimée à 57 ans, 57 ans et 31 ans.

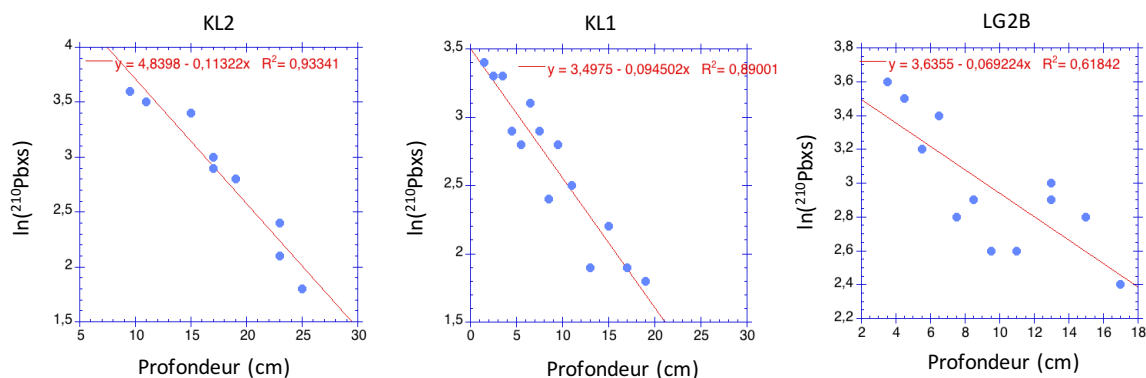


Figure 26 : Évolution des valeurs de $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}})$ en fonction de la profondeur dans les échantillons utilisés pour le calcul des taux de sédimentation le long des carottes KL2, KL1 et LG2B.

Dans un premier temps, les valeurs de taux de sédimentation ont été transformées en flux de sédiments selon l'équation (7).

$$\text{Flux sédiments (kg/m}^2\text{/j)} = [\text{Taux sédimentation (cm/an)} / (365 \cdot 100)] \cdot \rho \text{ (kg/m}^3\text{)} \quad (7)$$

Dans un second temps, les flux de sédiments ainsi estimés ont été couplés aux concentrations moyennes en métaux quantifiées le long des carottes de sédiments (Figure 27; Annexes 4) pour estimer les flux quotidiens anciens de métaux selon l'équation (3) déjà mentionnée au Chapitre 1.2.1.

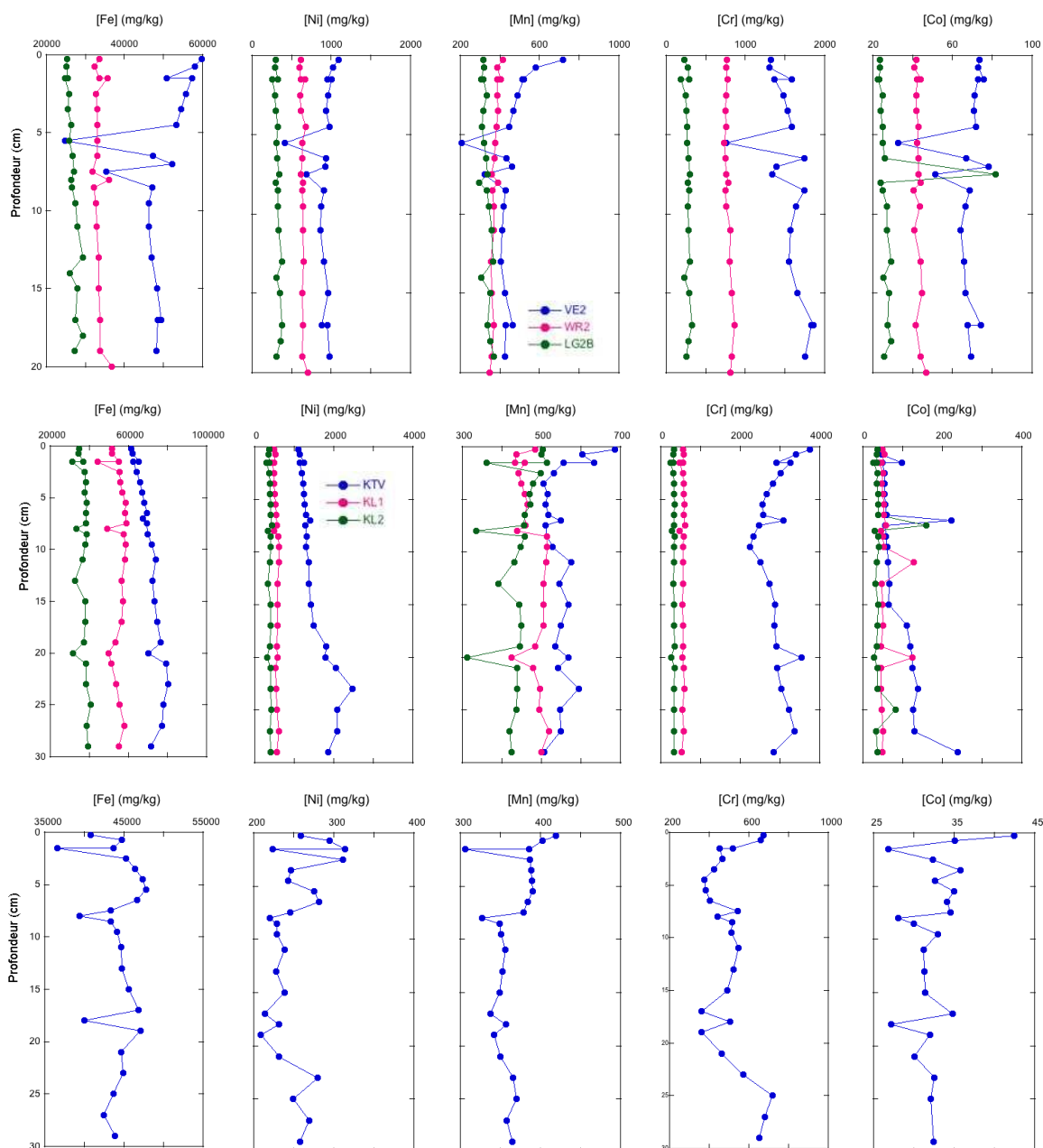


Figure 27 : Profils de concentrations (mg/kg) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) dans les sédiments des baies de Vavouto (haut), Kataviti (milieu) et Chasseloup (bas). D'après Merrot (2019).

Les concentrations en métaux diffèrent d'une station à l'autre (Figure 27 ; Annexes 4). Les sédiments de la station KTV en baie de Kataviti présentent les concentrations en métaux les plus élevées (7,1 %pds pour Fe; 2900 mg/kg pour Cr, 1500 mg/kg pour Ni, 540 mg/kg pour Mn, 85 mg/kg pour Co ; Figure 26), suivis de ceux de la station VE2 en baie de Vavouto (4,9 %pds pour Fe; 1500 mg/kg pour Cr, 900 mg/kg pour Ni, 440 mg/kg pour Mn, 70 mg/kg pour Co ; Figure 26). Les sédiments de la station ST16 présentent quant à eux les concentrations en métaux les plus faibles (4,5 %pds pour Fe; 520 mg/kg pour Cr, 250 mg/kg pour Ni, 370 mg/kg pour Mn, 45 mg/kg pour Co ; Figure 27 ; Annexes 4).

Ces contrastes sont à relier à la localisation de ces stations, les stations KTV et VE2 étant localisées à l'aval du massif du Koniombo et la station ST16 étant quant à elle localisée à l'aval de formations volcano-sédimentaires (Figures 2 et 3).

Même si cette évolution semble moins marquée pour le manganèse et le cobalt en baie de Kataviti, les métaux montrent tous des concentrations décroissantes le long du gradient côte-récif dans les baies de Vavouto et de Kataviti (Figure 27; Annexes 4).

Le calcul des flux de métaux vers les sédiments du lagon à partir des enregistrements sédimentaires n'a été réalisé que sur les carottes KL1, KL2 et LG2B car ce sont les trois seules carottes sur lesquelles les flux de sédiments ont pu être estimés par datation à l'aide de la méthode du ²¹⁰Pb (Plomb-210). Les concentrations moyennes en métaux estimées sur ces carottes KL1, KL2 et LG2B, ainsi que les flux quotidiens anciens de métaux estimés selon cette approche sont reportés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Concentrations moyennes en métaux (mg/kg) dans les sédiments des carottes KL1, KL2 et LG2B et flux anciens de métaux (mg/m²/j) calculés à partir des taux de sédimentation estimés pour ces carottes.

	Concentrations moyennes en métaux (mg/kg)					Flux anciens de métaux (mg/m ² /j)				
	Fe	Ni	Mn	Cr	Co	Fe	Ni	Mn	Cr	Co
KL1	55894	553	482	570	50	1263	10,9	12,9	12,5	1,1
KL2	37549	390	456	334	39	720	7,5	8,7	6,4	0,7
LG2B	26715	327	335	278	26	823	10,1	10,3	8,6	0,8

Pour la carotte KL1, ces flux quotidiens anciens de métaux sont estimés à 1263 mg/m²/j pour Fe, 10,9 mg/m²/j pour Ni, 12,9 mg/m²/j pour Mn, 12,5 mg/m²/j pour Cr et 1,1 mg/m²/j pour Co.

Pour la carotte KL2, ils sont estimés à 720 mg/m²/j pour Fe, 7,5 mg/m²/j pour Ni, 8,7 mg/m²/j pour Mn, 6,4 mg/m²/j pour Cr et 0,7 mg/m²/j pour Co.

Enfin, pour la carotte LG2B ils sont estimés à 823 mg/m²/j pour Fe, 10,1 mg/m²/j pour Ni, 10,3 mg/m²/j pour Mn, 8,6 mg/m²/j pour Cr et 0,8 mg/m²/j pour Co.

Ces flux anciens de métaux sont comparés aux flux actuels estimés à partir des pièges à sédiments (chapitre 1.2.1) dans le chapitre 1.2.3.

3.2.3. ELEMENTS DE COMPARAISON ENTRE LES FLUX ACTUELS ET ANCIENS DE METAUX VERS LES SEDIMENTS DU LAGON

La comparaison des flux anciens de métaux estimés à partir des carottes de sédiments et des flux actuels de métaux estimés à l'aide des pièges à sédiments a été réalisée selon l'équation (8) pour donner une première estimation de la variation historique des flux de métaux sur le site d'étude.

$$\text{Variation Flux (\%)} = [(\text{Flux actuels} - \text{Flux anciens}) / \text{Flux anciens}] * 100 \quad (8)$$

Pour cette estimation, la carottes KL2 a été considérée comme un analogue ancien du piège à sédiments déployé dans la baie de Kataviti et la carotte LG2B comme un analogue ancien du piège à sédiments déployé dans la baie de Vavouto.

L'application de l'équation (8) aux flux anciens de métaux estimés à partir du taux de sédimentation de la carotte KL2 et aux flux actuels de métaux estimés à l'aide du piège à sédiments déployé dans la baie de Kataviti selon l'hypothèse 1 conduit à une variation des flux de métaux de +68% pour le fer, +63% pour le nickel, +67% pour le manganèse, +63% pour le chrome et +61% pour le cobalt. La même approche appliquée aux flux anciens de métaux estimés à partir du taux de sédimentation de la carotte LG2B et aux flux actuels de métaux estimés à l'aide du piège à sédiments déployé dans la baie de Vavouto conduit à une variation des flux de métaux de +16% pour le fer, +9% pour le nickel, -3% pour le manganèse, -7% pour le chrome et 0% pour le cobalt (Tableau 13 ; Figure 28).

Les mêmes calculs en considérant l'hypothèse 2 pour l'estimation des flux actuels de métaux conduit à une variation des flux de métaux de +19% pour Fe, +1% pour Ni, +14% pour Mn, +18% pour Cr et 0% pour Co dans la baie de Kataviti et de -46% pour Fe, -45% pour Ni, -80% pour Mn, -65% pour Cr et -100% pour Co dans la baie de Vavouto (Tableau 13 ; Figure 28).

Tableau 13 : Comparaison entre les flux anciens de métaux (mg/m²/j) estimés à partir des taux de sédimentation pour les carottes KL2 et LG2B et les flux actuels (mg/m²/j) estimés à l'aide des pièges à sédiments déployés dans les baies de Kataviti et Vavouto. Les variations des flux de métaux calculées selon l'équation (7) sont également présentées.

	Hypothèse 1 (2016 / 2017 / 2018)						Hypothèse 2 (2017 / 2018)					
	Ancien KL2	Récent Kataviti		Ancien LG2B	Récent Vavouto		Ancien KL2	Récent Kataviti		Ancien LG2B	Récent Vavouto	
Fe	730,5	2296,1	+68	1174,1	986,9	+16	861,0	899,1	+19	1174,1	562,3	-46
Ni	7,5	20,5	+63	8,6	11,1	+9	7,5	7,6	+1	8,6	6,5	-45
Mn	8,8	26,2	+67	10,1	10,0	-3	8,8	10,1	+14	10,1	5,7	-80
Cr	10,3	17,4	+63	10,3	8,0	-7	10,3	7,8	+18	10,3	5,2	-65
Co	0,7	1,8	+61	0,8	0,8	0	0,7	0,7	0	0,8	0,4	-100

Ces résultats indiquent, qu'en fonction de l'hypothèse considérée pour le calcul des flux actuels de métaux à partir des pièges à sédiments, les flux actuels de métaux dans le lagon à l'aval du massif du Koniambo peuvent être considérés comme significativement supérieurs ou inférieurs aux flux anciens.

L'estimation de l'influence de la mise en exploitation du massif du Koniambo sur les flux de métaux dans le lagon apparaît ainsi très dépendante des hypothèses considérées pour le calcul des flux actuels de métaux à partir des pièges à sédiments. Or, nous avons vu précédemment que ces calculs sont très dépendants des conditions météorologiques, et notamment de la pluie et du vent (direction et intensité).

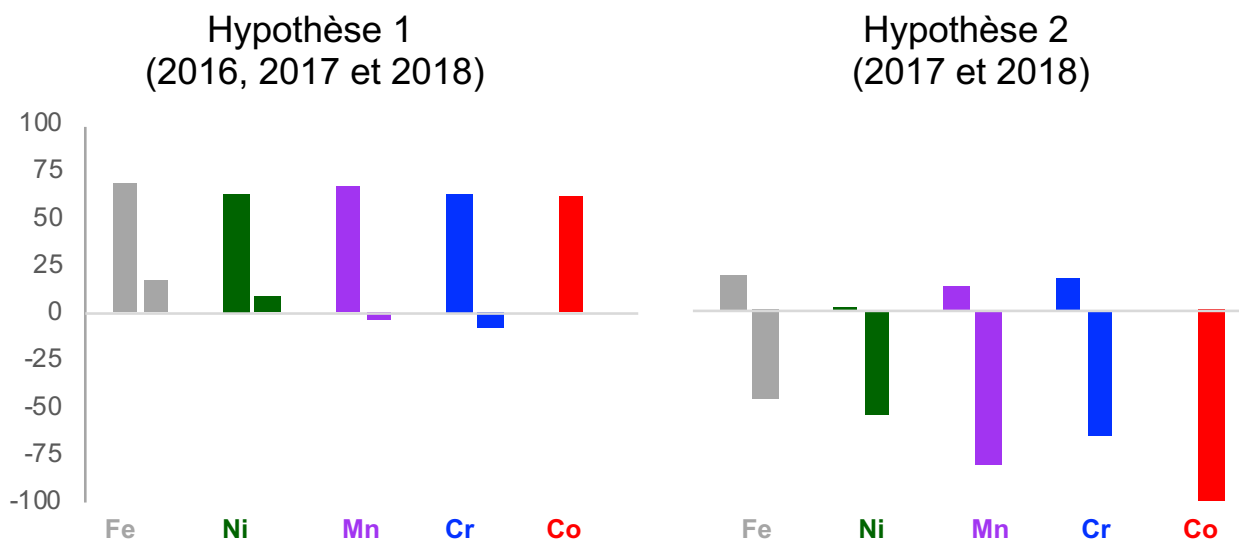


Figure 28 : Variations des flux de métaux calculées selon l'équation (7) dans les baies de Kataviti et Vavouto (respectivement, première et deuxième barre pour chaque métal).

Il apparaît ainsi que les données sur les flux de métaux vers les sédiments du lagon collectées dans le cadre du projet *DYNAMINE* nécessitent davantage de traitement statistique avant d'envisager de pouvoir conclure sur la mise en évidence d'une éventuelle influence de la mise en exploitation du massif du Koniambo.

Un point important est que les flux actuels de métaux ont été estimés à l'aide de données collectées sur trois périodes de 2 mois (pièges à sédiments) dont la représentativité par rapport aux flux anciens de métaux calculés sur les cinquante dernières années (carottes de sédiments) reste à établir.

Ce point fera plus particulièrement l'objet de l'analyse statistique des données météorologiques (pluies et vents) qui est envisagée pour les prochains mois et qui permettra de préciser la représentativité saisonnière de chacune des trois campagnes réalisées dans le but d'établir un bilan des flux annuels de métaux intégrant cette variabilité saisonnière.

Les points à retenir ...

La quantification des flux annuels actuels de métaux (fer, nickel, manganèse, chrome et cobalt) a été réalisée par l'étude des matières en suspension (MES) collectées dans des pièges à sédiments déployés sur des périodes d'environ 2 mois durant trois campagnes. Compte tenu de la différence marquée entre la première campagne et les deux autres, deux hypothèses ont été développées pour cette quantification. La première hypothèse intègre les trois campagnes, alors que seules les deuxième et troisième campagnes ont été considérées pour la seconde hypothèse.

Les flux annuels actuels de métaux ainsi calculés varient d'environ 1900 mg/m²/j pour le fer dans la baie de Kataviti selon la première hypothèse à environ 1 mg/m²/j pour le cobalt dans la même baie selon la deuxième hypothèse. Quelle que soit l'hypothèse considérée, les flux annuels actuels de métaux dans la baie de Kataviti sont supérieurs à ceux dans la baie de Vavouto, qui sont eux-mêmes supérieurs à ceux dans la baie de Chasseloup.

La quantification des flux anciens annuels de métaux vers les sédiments du lagon a été abordée par datation de carottes sédimentaires à l'aide de la méthode du ²¹⁰Pb (Plomb-210), qui permet de calculer les taux annuels de sédimentation. La combinaison de ces taux annuels de sédimentation avec les concentrations en métaux dans les sédiments permet ensuite de calculer les flux annuels anciens de métaux.

Les taux de sédimentation calculés en baie de Kataviti (0,33 cm/an à la station KL1 et 0,28 cm/an à la station KL2) apparaissent plus faibles que ceux calculés en baie de Vavouto (0,45 cm/an à la station LG2B). Cependant, compte tenu de concentrations en métaux plus élevées dans les sédiments, les flux annuels anciens de métaux apparaissent plus élevés dans la baie de Kataviti, puis dans celle de Vavouto et enfin dans celle de Chasseloup. Ces flux annuels anciens de métaux varient d'environ 1400 mg/m²/j pour le fer dans la baie de Kataviti à environ 1 mg/m²/j pour le cobalt dans la même baie.

Une première estimation de l'influence de la mise en exploitation du massif du Koniambo sur les flux de métaux dans le lagon a été réalisée sur la base de la comparaison des flux annuels anciens de métaux estimés à partir des carottes de sédiments et des flux annuels actuels de métaux estimés à l'aide des pièges à sédiments. Cependant, les résultats obtenus apparaissent très dépendants des hypothèses considérées pour le calcul des flux annuels actuels de métaux à partir des pièges à sédiments

Il apparaît ainsi que les données sur les flux de métaux vers les sédiments du lagon collectées dans le cadre du projet *DYNAMINE* nécessitent davantage de traitement statistique avant d'envisager de pouvoir conclure sur la mise en évidence d'une éventuelle influence de la mise en exploitation du massif du Koniambo.

3.3. SOURCES DES METAUX DANS LES SEDIMENTS DU LAGON

Les formations ultrabasiques latéritisées du massif du Koniambo sont entourées de formations volcano-sédimentaires et métamorphiques constituées de basaltes, de cherts, de quartzites et de micaschistes (Figure 2). En dépit des nombreuses rivières prenant leurs sources dans le massif du Koniambo (Taléa-Coco, Pandanus, Confiance) qui alimentent les baies de Vavouto et Katavili, d'autres comme les rivières Voh et Koné prennent leurs sources et/ou traversent ces formations volcano-sédimentaires et métamorphiques (Figure 2).

Ainsi, bien que la zone d'étude ait été choisie pour la présence du massif du Koniambo qui représente les formations ultrabasiques latéritisées riches en métaux de Nouvelle-Calédonie, les baies de Vavouto et Kataviti ne sont manifestement pas alimentées uniquement par des apports latéritiques en provenance de ce massif, mais également par des apports en provenance des formations volcano-sédimentaires et métamorphiques qui l'entourent.

3.3.1. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES DES SEDIMENTS DU LAGON

Cette diversité se reflète dans la composition chimique des sédiments de la zone d'étude qui indique notamment des concentrations élevées en silicium et relativement faibles en fer par rapport aux formations ultrabasiques latéritisées du massif du Koniambo (Annexes 4).

La minéralogie des sédiments du lagon de la zone d'étude supporte également une certaine diversité des sources. Cette minéralogie a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPIC, Sorbonne Université) avec un appareil de type Panalytical® X'Pert Pro équipé d'un détecteur X'celerator®, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du Co pour limiter l'absorption des rayons X par le fer contenu dans les échantillons et pour ainsi mieux détecter les phases porteuses de fer. Le mode de collecte continue a été utilisé sur une plage de 5- 80° (2 θ) avec un pas de 0,033° en comptant 2h par diffractogramme. Pour ces analyses, les échantillons ont été déposés sur des plaques de silicium avec de l'éthanol, séchés et montés dans une cellule anoxique, le tout en boîte à gants sous atmosphère d'azote pour éviter leur oxydation et donc les changements d'état redox et de minéralogie.

Les résultats obtenus indiquent une nette évolution de la composition minéralogique des sédiments du lagon en fonction de la distance à la côte (gradient d'exposition), avec un enrichissement en minéraux carbonatés à mesure que l'on s'approche de la barrière de corail.

A titre d'exemple, les diffractogrammes des échantillons de surface des carottes prélevées dans la baie de Vavouto (stations VE2, WR2 et LG2B) sont présentés dans la Figure 29 (l'ensemble des diffractogrammes sont présentés en Annexes 5).

La minéralogie des sédiments de la carotte proche de la côte (VE2) est dominée par le quartz (SiO_2), l'albite ($NaAlSi_3O_8$), la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) et la serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$). Ces minéraux sont également présents dans les sédiments de la carotte intermédiaire (WR2), auxquels s'ajoutent l'aragonite ($CaCO_3$), la calcite ($CaCO_3$) et la calcite magnésienne ($(Mg,Ca)CO_3$). Ces minéraux carbonatés sont également présents dans les échantillons de la carotte la plus éloignée de la côte (LG2B) où ils sont associés au quartz, à la serpentine et à la halite ($NaCl$). La pyrite (FeS_2) n'est détectée que dans les sédiments proches de la côte (VE2). Enfin, des phyllosilicates de type muscovite ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$) / illite ($(K_{1-x}Al_{1-x}Si_{3+x}Al)O_{10}(OH)_2$) / smectite ($(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$), chrysotile ($(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$) et greenalite ($Fe_3Si_2O_5(OH)_4$) / berthierine ($(Fe,Al)_3(Si,Al)_2O_5(OH)_4$) sont également détectés en plus faibles quantités dans certains des sédiments.

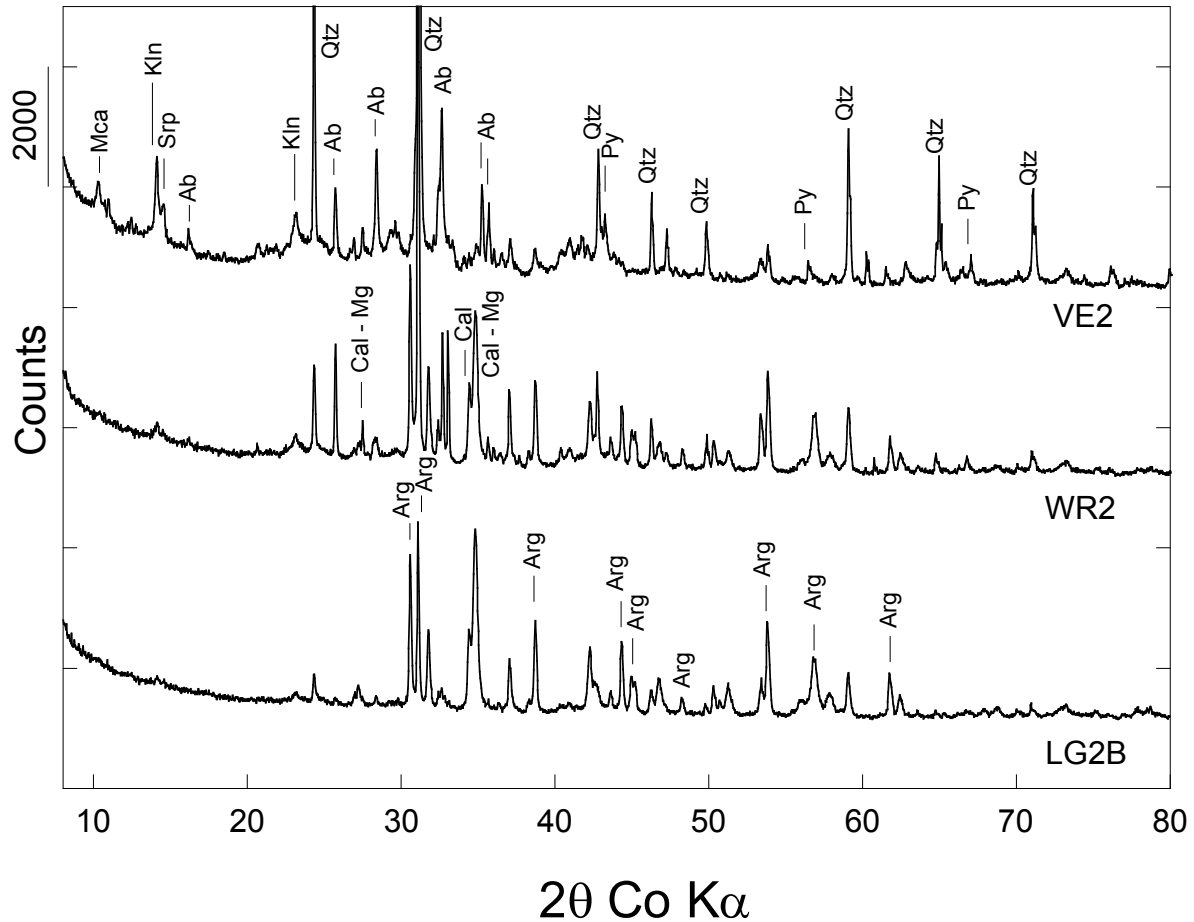


Figure 29 : Exemple de diffractogrammes de rayons X obtenus sur les horizons de surface des carottes VE2, WR2 et LG2B (baie de Vavouto). Ab : albite. Arg : aragonite. Cal-Mg : calcite magnésienne. Kln : kaolinite. Mca : mica. Py : pyrite. Qtz : quartz. Srp : serpentine. D'après Merrot (2019).

Ainsi, la minéralogie des échantillons de la carotte VE2 correspond davantage à des apports continentaux, alors que la minéralogie des échantillons de la carotte LG2B correspond davantage à des apports marins. Du fait de sa position intermédiaire, la minéralogie des échantillons de la carotte WR2 correspond à un mélange d'apports continentaux et d'apports marins.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse quantitative des diffractogrammes de rayons X par affinement Rietveld qui a permis de déterminer précisément les proportions respectives des minéraux présents dans les différents échantillons étudiés et de souligner leur évolution en fonction des gradients d'exposition (éloignement à la côte) et redox (profondeur) (Annexes 5).

Cette analyse quantitative des diffractogrammes de rayons X confirme que les silicates sont les minéraux les plus abondants dans les sédiments proches de la côte (KTV dans la baie de Kataviti, VE2 dans la baie de Vavouto et ST16 dans la baie de Chasseloup), alors que les carbonates sont les minéraux les plus abondants dans les sédiments proches du récif (KL2 et KL2 dans la baie de Kataviti et LG2B dans la baie de Vavouto ; Annexes 5). Par ailleurs, l'analyse quantitative des diffractogrammes de rayons X de l'ensemble des sédiments étudiés suggère qu'il n'y a pas d'évolution significative de la nature des minéraux en fonction de la profondeur (Annexes 5).

Ces résultats de minéralogie quantitative sont en accord avec les variations observées des concentrations en éléments majeurs et traces le long du gradient côte-récif et entre les stations proches de la côte (Figure 27; Annexes 4).

3.3.2. TRACAGE DES SOURCES DE SEDIMENTS VERS LE LAGON

Compte tenu de ces variations chimiques et minéralogiques, une étude préliminaire du traçage des contributions respectives des sources volcano-sédimentaire et ultrabasique, mais également marine, des sédiments du lagon de la zone d'étude a été réalisée.

Cette étude s'est appuyée sur une approche de type analyse en composantes principales (ACP) qui a été réalisée, dans un premier temps, sur les concentrations totales des éléments majeurs et traces dans tous les échantillons étudiés, puis dans un second temps sur la minéralogie quantitative établie sur certains échantillons.

Pour ce qui concerne l'ACP sur les concentrations totales des éléments majeurs et traces dans tous les échantillons étudiés, les résultats indiquent que le calcium (Ca) est globalement anti-corrélé à tous les autres éléments selon l'axe 1 (Figure 30). Bien que regroupés selon cet axe 1 de l'ACP, les autres éléments apparaissent divisés en trois groupes selon l'axe 2. Aux deux extrémités de cet axe 2, on trouve le potassium (K), le titane (Ti) et l'aluminium (Al), d'une part, et le nickel (Ni), le chrome (Cr) et le magnésium (Mg), d'autre part. Les autres éléments (cobalt Co, manganèse Mn, fer Fe, sodium Na et silicium Si) occupent plutôt une position intermédiaire entre ces deux groupes (toujours selon l'axe 2).

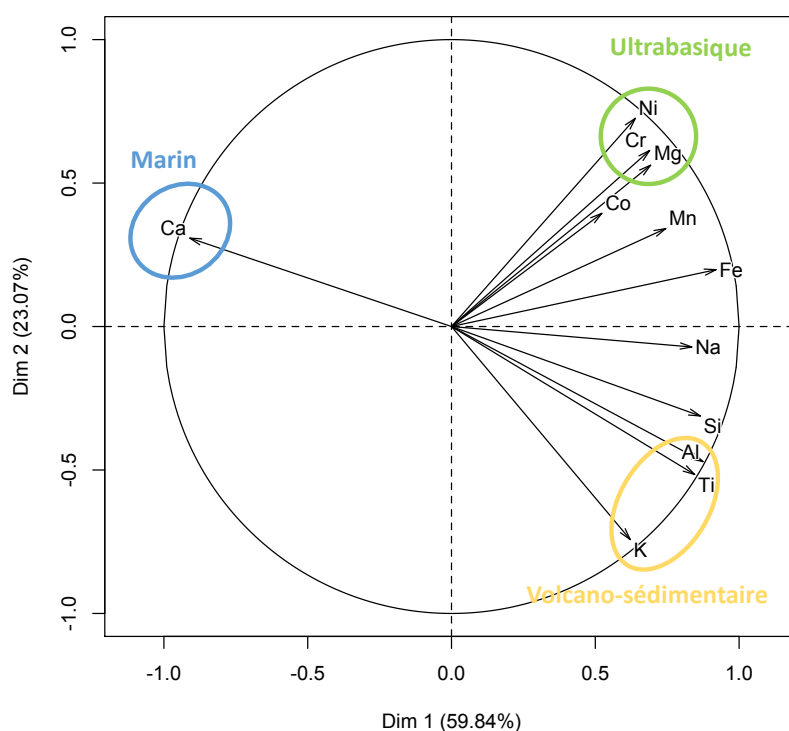


Figure 30 : Résultat de l'analyse en composantes principales des concentrations en éléments majeurs et traces dans les sédiments des trois baies de la zone d'étude. Les éléments encadrés sont ceux qui ont été utilisés pour le traçage des trois sources identifiées. D'après Merrot (2019).

Ainsi, les résultats de l'ACP sur les concentrations totales des éléments majeurs et traces dans tous les échantillons étudiés permettent de classer ces éléments en quatre groupes distincts :

- groupe 1 : Ca
- groupe 2 : K, Ti et Al
- groupe 3 : Ni, Cr et Mg
- groupe 4 : Co, Mn, Fe, Na et Si

Compte tenu de sa concentration élevée dans les minéraux carbonatés, le calcium peut être considéré comme un indicateur d'une source marine pour les sédiments. Compte tenu de leurs concentrations élevées dans les Cambisols et Vertisols développés sur basaltes et roches métamorphiques (Vincent et al., 2018), le potassium, le titane et l'aluminium peuvent quant à eux être considérés comme des indicateurs d'une source volcano-sédimentaire pour les sédiments. A l'inverse, le nickel, le chrome et le magnésium peuvent être considérés comme représentant la source ultrabasique du massif du Koniambo car leurs concentrations sont élevées dans les Ferralsols développés sur les péridotites de ce massif (Fandeur et al., 2009a ; 2009b ; Dublet et al., 2102 ; 2017 ; Ulrich et al., 2019). Enfin, la position intermédiaire du cobalt, du manganèse, du fer, du sodium et du silicium selon les axes 1 et 2 de l'ACP suggère que ces éléments ne seraient pas de bons indicateurs pour séparer les deux sources volcano-sédimentaire et ultrabasique. Ceci serait lié au fait qu'ils présentent des concentrations relativement similaires dans les sols développés sur les formations volcano-sédimentaires et ultrabasiques (Fandeur et al., 2009a ; 2009b ; Dublet et al., 2012 ; 2017 ; Vincent et al., 2018 ; Ulrich et al., 2019). Cette classification des éléments en trois catégories de sources (volcano-sédimentaire – ultrabasique – marine) a été utilisée pour proposer les formules suivantes destinées à tenter de tracer les contributions relatives de ces différentes sources aux sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo :

$$\text{Contribution}_{VS}(\%) = \frac{[K] + [Ti] + [Al]}{[K] + [Ti] + [Al] + [Ni] + [Cr] + [Mg] + [Ca]} * 100$$

$$\text{Contribution}_{UB}(\%) = \frac{[Ni] + [Cr] + [Mg]}{[K] + [Ti] + [Al] + [Ni] + [Cr] + [Mg] + [Ca]} * 100$$

$$\text{Contribution}_{Marin}(\%) = \frac{[Ca]}{[K] + [Ti] + [Al] + [Ni] + [Cr] + [Mg] + [Ca]} * 100$$

L'application de ces formules à tous les échantillons de sédiments qui font l'objet de cette étude a permis d'aboutir à une estimation des contributions relatives des sources volcano-sédimentaire, ultrabasique et marine pour chacune des carottes (Figure 31).

Les résultats obtenus montrent que les sédiments proches de la côte dans les baies de Vavouto (station VE2) et Kataviti (station KTV) correspondent principalement à des apports volcano-sédimentaires (Figure 31). La contribution de la source ultrabasique du massif du Koniambo ne représente qu'au maximum 20-25% des apports totaux de sédiments dans ces deux baies (Figure 31).

Cette contribution majoritaire des sources volcano-sédimentaires aux sédiments proches de la côte dans les baies de Vavouto et Kataviti est à mettre en regard de la présence des rivières Voh (baie de Vavouto) et Koné (baie de Kataviti) qui présentent des débits plus importants que les différentes rivières prenant leur source dans le massif du Koniambo (rivière Taléa-Coco pour la baie de Vavouto, et rivières Pandanus et Confiance pour la baie de Kataviti).

Les résultats obtenus montrent également que les sédiments en baie de Chasseloup (station ST16) correspondent principalement à des apports volcano-sédimentaires (Figure 31). Ceci est moins surprenant car cette station est localisée à l'aval de sols développés sur des formations volcano-sédimentaires.

Enfin, les résultats obtenus mettent bien en évidence une évolution des sources le long du gradient côte-récif, avec une augmentation progressive de la source marine lorsque l'on s'approche du récif-barrière (Figure 31). Encore une fois, ceci est en accord avec l'augmentation de la fraction des minéraux carbonatés (aragonite, calcite et calcite magnésienne) observée par diffraction des rayons X.

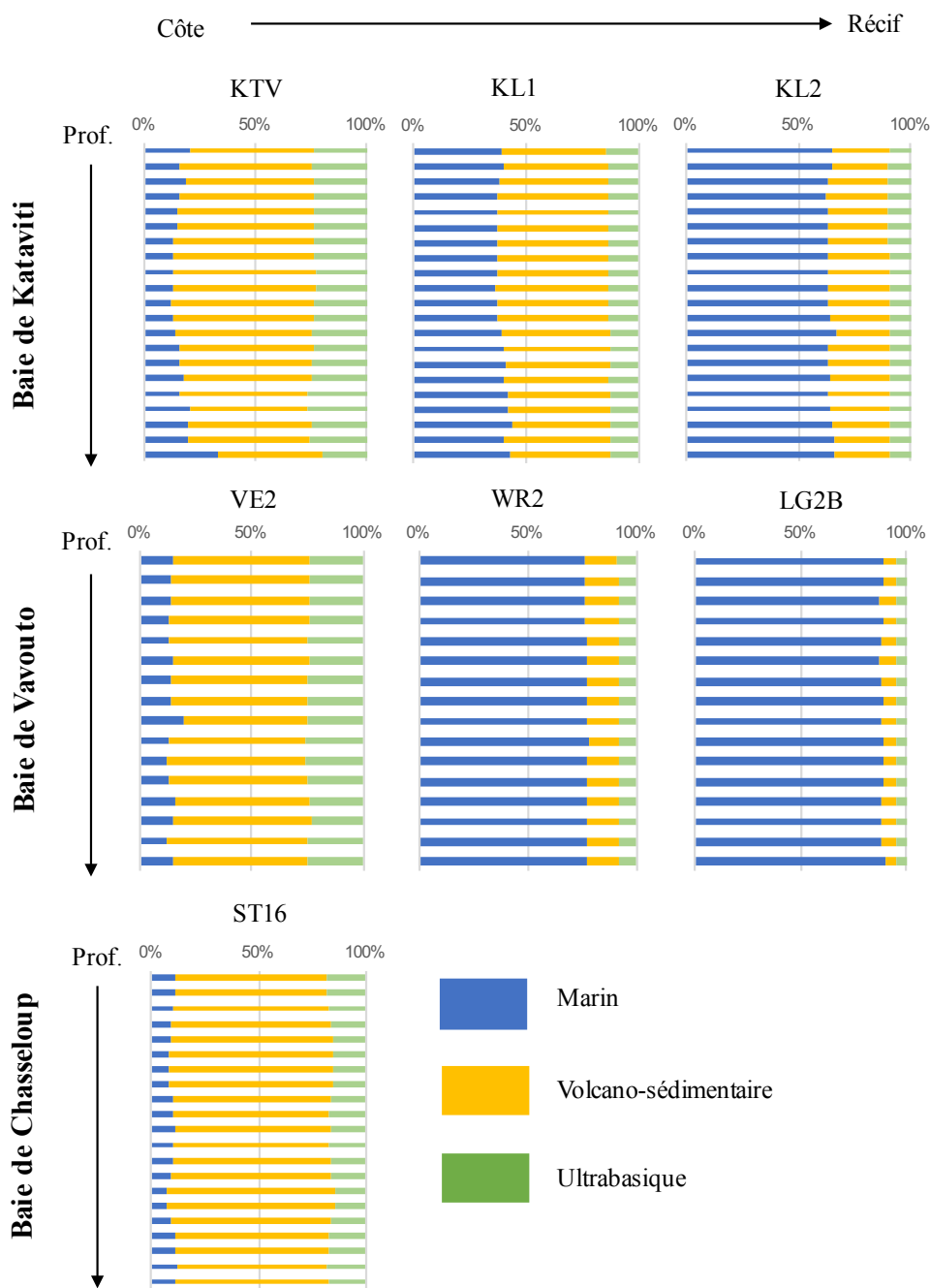


Figure 31 : Contribution des différentes sources de sédiments le long de chaque carotte de la zone d'étude. Les contributions de chaque source ont été déterminées à l'aide des formules établies sur la base des résultats de l'ACP réalisée sur les concentrations totales en éléments majeurs et traces. D'après Merrot (2019).

Ces résultats basés sur les concentrations totales des éléments majeurs ont été confrontés à ceux obtenus selon une seconde approche qui reposait sur une ACP sur la minéralogie quantitative établie sur certains échantillons.

Les résultats de cette seconde ACP indiquent que la calcite magnésienne et l'aragonite sont globalement anti-corrélées au quartz et à l'albite selon l'axe 1 (Figure 32). La lizardite et le chrysotile apparaissent quant à eux isolés des autres minéraux selon l'axe 2. Les autres minéraux (dolomite, calcite, pyrite, muscovite et halite) ne semblent pas présenter de regroupement particulier (Figure 32).

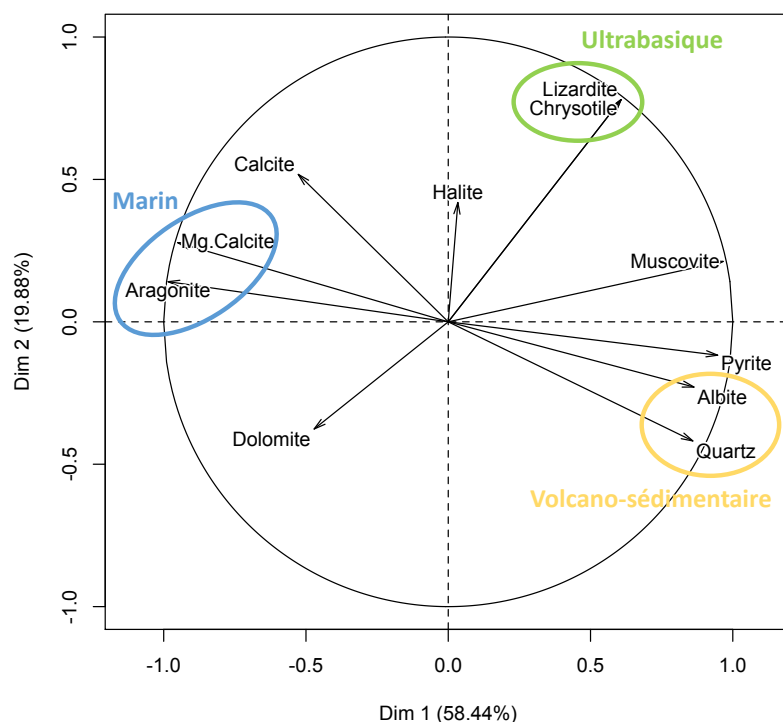


Figure 32 : Résultat de l'analyse en composantes principales des proportions en différents minéraux dans les sédiments des trois baies de la zone d'étude. Les minéraux encadrés sont ceux qui ont été utilisés pour le traçage des trois sources identifiées. D'après Merrot (2019).

Ainsi, les résultats de l'ACP sur la minéralogie quantitative établie sur certains échantillons permettent de classer les minéraux en quatre groupes distincts :

- groupe 1 : Aragonite et calcite magnésienne
- groupe 2 : Albite et quartz
- groupe 3 : Chrysotile et lizardite
- groupe 4 : Dolomite, calcite, pyrite, muscovite et halite

L'aragonite et la calcite magnésienne sont considérées comme les indicateurs d'une source marine, alors que l'albite et le quartz sont quant à eux considérés comme des indicateurs d'une source volcano-sédimentaire. Du fait de l'identification antérieure de ces phyllosilicates dans les massifs ultrabasiques (Dublet et al., 2102 ; Fritsch et al., 2016), le chrysotile et la lizardite représentent la source ultrabasique du massif du Koniambo. Enfin, la position intermédiaire des autres minéraux suggère qu'ils ne sont pas de bons indicateurs pour distinguer entre les trois sources possibles.

Des formules similaires à celles établies sur la base des résultats de l'ACP sur les compositions chimiques ont donc été établies pour tracer les contributions relatives des trois catégories de sources (volcano-sédimentaire – ultrabasique – marine) aux sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo. Ces formules sont les suivantes :

$$Contrib_{VS}(\%) = \frac{albite + quartz}{albite + quartz + chrysot + lizard + calc + aragon - Mg} * 100$$

$$Contrib_{UB}(\%) = \frac{chrysot + lizard}{albite + quartz + chrysot + lizard + calc + aragon - Mg} * 100$$

$$Contrib_{Marin}(\%) = \frac{calc + aragon - Mg}{albite + quartz + chrysot + lizard + calc + aragon - Mg} * 100$$

Bien qu'ils montrent une contribution de la source ultrabasique du massif du Koniambo encore plus faible, les résultats obtenus selon cette seconde approche confirment ceux obtenus selon la première (Figure 33). La contribution des sources volcano-sédimentaires aux sédiments est toujours majoritaire dans les sédiments proches de la côte dans les baies de Vavouto (station VE2) et Kataviti (Station KTV) et dans ceux de la baie de Chasseloup (station ST16). Ces résultats mettent également bien en évidence l'augmentation progressive de la contribution de la source marine le long du gradient côte-récif (Figure 33).

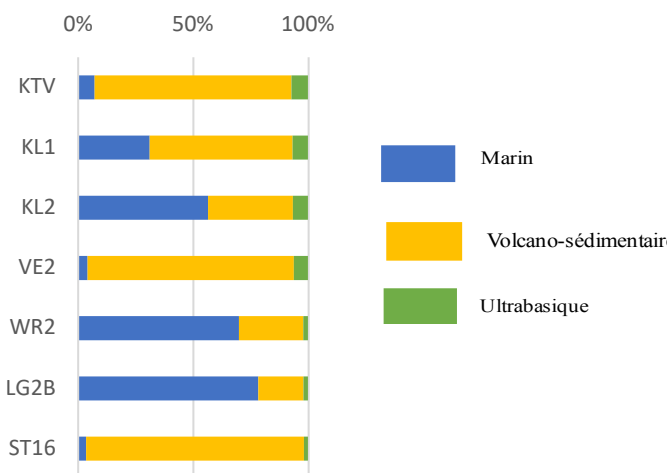


Figure 33 : Contribution des différentes sources de sédiments dans les échantillons à 8 cm de profondeur de chaque carotte de la zone d'étude. Les contributions de chaque source ont été déterminées à l'aide des formules établies sur la base des résultats de l'ACP réalisée sur les proportions des différents minéraux. D'après Merrot (2019).

La bonne corrélation entre les proportions des trois sources (volcano-sédimentaire, ultrabasique, marine) calculées sur la base des résultats de l'ACP réalisée sur les concentrations totales des éléments majeurs et traces (Figure 31) et celles calculées sur la base des résultats de l'ACP réalisée sur les proportions des différents minéraux (Figure 33) dans les échantillons à 8 cm de profondeur de chaque carotte permet d'accorder un certain degré de confiance aux résultats de ce traçage des différentes sources de sédiments dans le lagon de la zone d'étude (Figure 34).

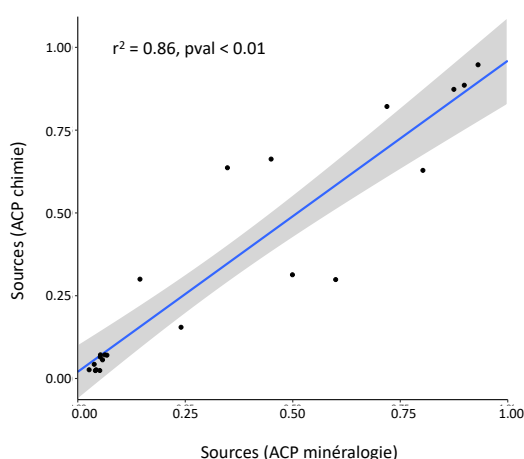


Figure 34 : Corrélation entre les proportions des trois sources (volcano-sédimentaire, ultrabasique, marine) calculées sur la base des résultats de l'ACP réalisée sur les concentrations totales en éléments majeurs et traces et celles calculées sur la base des résultats de l'ACP réalisée sur les proportions des différents minéraux dans les échantillons à 8 cm de profondeur de chaque carotte. D'après Merrot (2019).

Les points à retenir ...

La chimie des sédiments du lagon de la zone d'étude est marquée par des concentrations élevées en silicium (Si) qui sont confirmées par les proportions importantes de minéraux silicatés.

Ces caractéristiques chimiques et minéralogiques ne correspondent pas à des sédiments issus majoritairement des roches ultrabasiques latéritisées qui constituent le massif du Koniambo, ce qui suggère une contribution des formations volcano-sédimentaires qui entourent ce massif.

Le traçage des sources de sédiments dans le lagon de la zone d'étude sur la base de leur chimie et de leur minéralogie indique que les sédiments proches de la côte dans les baies de Vavouto et Kataviti reçoivent principalement des apports volcano-sédimentaires. La contribution de la source ultrabasique du massif du Koniambo ne représente pas plus de 20-25% des apports totaux de sédiments dans ces deux baies.

Cette contribution majoritaire des sources volcano-sédimentaires aux sédiments proches de la côte dans les baies de Vavouto et Kataviti est à mettre en regard de la présence des rivières Voh (baie de Vavouto) et Koné (baie de Kataviti) qui présentent des débits plus importants que les différentes rivières prenant leur source dans le massif du Koniambo (rivière Taléa-Coco pour la baie de Vavouto, et rivières Pandanus et Confiance pour la baie de Kataviti).

Ce traçage montre également que les sédiments en baie de Chasseloup reçoivent principalement des apports volcano-sédimentaires, ce qui est moins surprenant compte tenu de la localisation de cette station à l'aval de formations volcano-sédimentaires.

Enfin, les résultats du traçage des sources de sédiments dans le lagon de la zone d'étude mettent en évidence une augmentation de la source marine le long du gradient côte-récif.

4. PROPRIETES DE LA MATIERE ET DES METAUX ASSOCIES LE LONG DU CONTINUUM MASSIF MINIER – RIVIERE – LAGON

4.1. (BIO)DISPONIBILITE DES METAUX LE LONG DU CONTINUUM

L'approche développée dans le cadre du projet *DYNAMINE* pour évaluer la (bio)disponibilité des métaux le long du continuum massif minier – rivières - lagon a consisté à réaliser des expériences en batch de réactivité chimique au laboratoire sur des échantillons de latérites prélevés sur le massif du Koniambo et de sédiments/MES prélevés dans les rivières Taléa et Coco et dans le lagon (baie de Vavouto).

Ces expériences ont été réalisées avec des solutions CaCl_2 0,01M et EDTA 0,05M, réactifs communément utilisés pour étudier la mobilité des métaux (Sahuquillo et al., 2003 ; Degryse et al., 2009).

Parmi les solutions salines (CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 ...) qui permettent d'extraire les fractions solubles, facilement échangeables et adsorbées non spécifiquement, le chlorure de calcium est un extractant fréquemment utilisé car il modifie peu le pH du sol lors de l'extraction. Lors de la réaction, les ions Ca(II) qui présentent une forte affinité pour le complexe argilo-humique déplacent les ions fixés sur ce complexe par une réaction d'échange (Lebourg, 1996 ; Sahuquillo et al., 2003 ; Meers et al., 2007).

L'EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique) est communément utilisé pour évaluer le réservoir de métaux biodisponibles (Xu et al., 2013). L'EDTA est un chélatant/complexant fort qui met en solution les éléments échangeables, complexés par la matière organique et fixés à la surface des hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Ces minéraux étant eux-mêmes susceptibles d'être solubilisés par le réactif, l'EDTA contribue également à mettre en solution une partie des éléments inclus dans leur structure (Sahuquillo et al., 2003). L'extraction à l'EDTA fournit une estimation de la quantité de métaux qui est extractible à partir des fractions solides de sols ou de sédiments. Ces quantités extractibles sont considérées comme représentatives de la fraction dite "biodisponible" car les réactions de chélation/complexation sont considérées comme similaires à celles utilisées par les organismes vivants pour absorber des métaux.

Les réactions dans l'environnement étant rarement à l'équilibre, des approches spécifiques ont été développées autour de ces méthodes d'extractions chimiques pour estimer les cinétiques des réactions de solubilisation, le plus souvent en présence d'EDTA (Bermond et al., 2005 ; Camizuli et al., 2014 ; Labanowski et al., 2008).

Ces extractions cinétiques peuvent être modélisées par la somme de plusieurs réactions du premier ordre, mais deux sont généralement suffisantes (Gutzman et Langford, 1993). Cette modélisation permet de définir empiriquement deux fractions : une fraction de métaux « rapidement » extractibles et une fraction de métaux « lentement » extractibles (Fangueiro et al., 2005 ; Bermond et al., 2005).

Les extractions cinétiques permettent ainsi de discriminer des fractions de métaux par leur vitesse d'extraction (c'est-à-dire leur vitesse de mobilisation depuis la phase solide vers la phase liquide). Cette approche ne permet cependant pas de déterminer directement les phases porteuses des métaux, même si les cinétiques d'extraction à l'EDTA en dépendent étroitement. Une troisième fraction de métaux est définie comme étant la fraction non solubilisée par déduction des fractions extraites avec les concentrations totales.

Toutes ces approches d'étude du comportement à la lixiviation permettent de mieux cerner la capacité et les conditions de libération des métaux par les latérites et les sédiments/MES de rivières.

4.1.1. DANS LES MATERIAUX SOURCES (LATERITES) ET LES SEDIMENTS DES RIVIERES

Les échantillons de sols latéritiques étudiés dans le cadre du projet *DYNAMINE* ont été prélevés sur le site minier du Koniambo dans 5 zones dénudées par l'activité minière : KNS1, KNS3, KNS4, KNS6 et KNS10 (Figure 13). Les cinq zones ont été échantillonnées selon le plan d'échantillonnage en X également illustré en Figure 35.

Chaque échantillon est alors constitué de neuf sous-échantillons distants de 5 m, compris dans un carré de 14 m de côté et représentant une superficie de 196 m² (Figure 35).

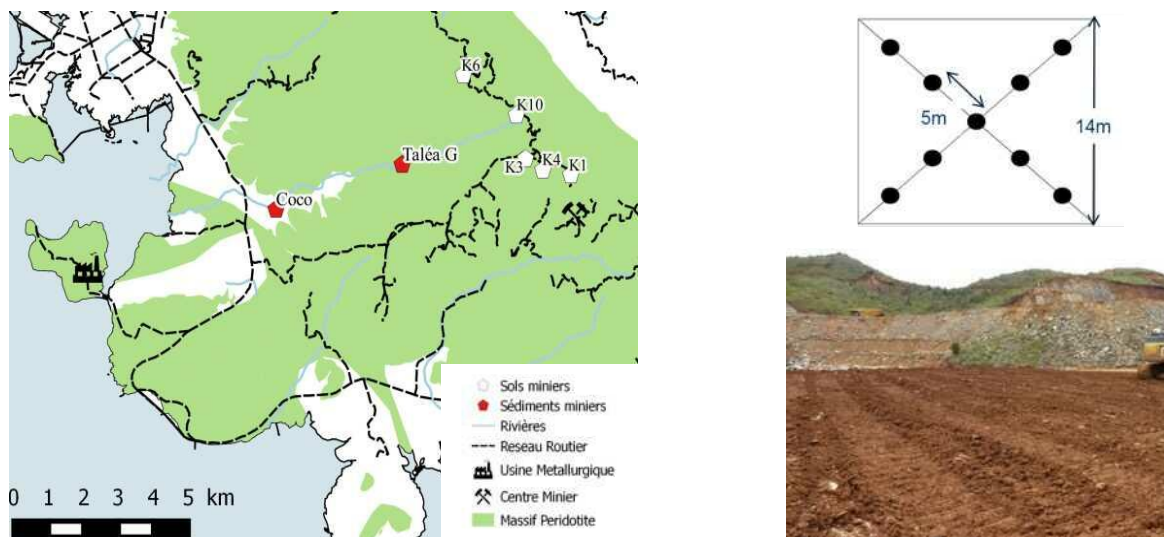


Figure 35 : Points d'échantillonnage des sols latéritiques KNS1, KNS3, KNS4, KNS6 et KNS10 et des sédiments prélevés dans les rivières Taléa et Coco sur le massif du Koniambo (gauche), schéma du plan d'échantillonnage des sols (haut droite) et photographie de la zone d'échantillonnage du sol KNS1 (bas droite).

Pour chaque sous-échantillon, une quantité variant de 1 à 2 kg a été prélevée sur les 10 premiers centimètres de sol (pour cibler le sol lessivable par les eaux de ruissellement). Au total pour les 5 échantillons, 45 sous-échantillons ont été prélevés, ce qui représente 180 kg de sol sur une superficie d'environ 2 000 m². Les 9 sous-échantillons de chaque site ont ensuite été rassemblés pour former un unique échantillon. Ce dernier a été tamisé à 100µm de manière à travailler sur une fraction relativement fine qui est considérée comme susceptible d'être facilement mobilisée par les eaux de ruissellement.

Les sédiments de rivières ont été prélevés en novembre 2015 sur la Taléa et sur la Coco, 8 mois après la fuite d'un bassin de décantation (« renard ») survenue en mars 2015. Un premier échantillon de sédiments a été prélevé en amont du bassin versant, au niveau du bras gauche de la Taléa. Ce prélèvement a été effectué au bord de la rivière sur une épaisseur maximale de 2 cm de manière à ne pas échantillonner les sédiments de rivière (Figure 36-a). Un second échantillon de sédiments a été prélevé plus en aval au niveau de la Coco (proche RT1). La rivière était asséchée et une croûte de dessèchement de sédiments latéritiques bien distincte était déposée dans le lit (Figure 36-b). C'est cette croûte de dessèchement qui a été prélevée.

Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons ont été déterminées au travers de diverses expériences.

La distribution de tailles des particules a été réalisée par granulométrie laser (Mastersizer S2000 associé à un système Hydro 2000SM Malvern®) avec les conditions suivantes d'analyse: un indice de réfraction des particules de 2,9 (indice de la goethite), indice de réfraction du dispersant (eau) de 1,33 ; agitation à 2100 trs/min sans ultrasons, cinq mesures par cycle de 20 s chacun et un modèle de calcul général de particules irrégulières.



Figure 36 : Photographie de la rivière Coco suite à l'épisode pluvieux et au débordement du bassin de sédimentation en mars 2015 (gauche), photographies des sédiments latéritiques déposés après la fuite du décanteur en mars 2015 et collectés en novembre 2015 a- au niveau de la Taléa, bras gauche, et b- dans le lit de la Coco sous forme de la croûte de dessèchement (gauche).

Les principales phases minérales des échantillons ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre équipé d'un détecteur courbe, INEL C120. Les mesures ont été effectuées en utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du cobalt ($\lambda=1,790 \text{ \AA}$) sous une tension de 30 kV et une intensité de 30 mA. Sur chaque diffractogramme enregistré en 60 minutes les phases ont été identifiées par comparaison (positions et intensités des raies diffractées) avec les diffractogrammes d'une base de données ICDD PDF-2 (Centre International des Données de Diffraction) grâce au logiciel Match®.

Les concentrations totales en nickel, cobalt, fer, manganèse et chrome ont été déterminées après mise en solution totale des échantillons de sol et sédiments suivant la norme NF X 31-147. Dans un bécher en PTFE, à 0,25 g d'échantillon préalablement calciné à 450°C est additionné 5 mL d'acide fluorhydrique et 1,5 mL d'acide perchlorique, puis chauffé à 160°C sur une plaque chauffante. Après évaporation, 1 mL d'acide chlorhydrique est ajouté puis chauffé à 105°C. Les concentrations totales en nickel, cobalt, fer, manganèse et chrome ont été analysées par ICP-AES. Les concentrations totales en As ont été déterminées après minéralisation de 0,5 g à l'eau régale (5 mL HCl 37% + 1 mL HNO₃ 69%) dans un digesteur microonde puis analysées par voltampérométrie avec un compteur V797 Metrohm et une électrode en fils d'or (Metrohm scTRACE Gold) en suivant la méthode Metrohm Application bulletin N° 416/1 e qui permet de mesurer l'arsenic total (As(III+V)).

Pour la mesure du chrome hexavalent échangeable (ions chromates $HCrO_4^-$ ou CrO_4^{2-}), 2 g d'échantillon ont été ajoutés à 68 mL de solution de KH_2PO_4 (0,1M à pH=5) et agités avec un agitateur Heidolph 3D Polymax 1040 pendant 1 heure. L'échantillon a ensuite été centrifugé pendant 10 min à 8000 tours par minute. Le surnageant a été filtré à travers un filtre-seringue (acétate de cellulose) à membrane de 0,45 μm . Toutes les expériences ont été réalisées en trois répliques. L'analyse du chrome hexavalent a été réalisée par polarographie avec un compteur V797 Metrohm, utilisé avec une électrode SMDE (static mercury drop electrode ou électrode de mercure à goutte statique), méthode Metrohm Application bulletin N° 116/3.

Pour la mesure de l'arsenic inorganique échangeable (ions arsenates $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} ou ions arsenites $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-}), 1,5 g d'échantillon ont été ajoutés à 25 mL de solution de KH_2PO_4 (0,2M à pH=5) et agités avec un agitateur Heidolph 3D Polymax 1040 pendant 2 heures. L'échantillon a ensuite été centrifugé pendant 10 min à 8000 tours par minute. Le surnageant a été filtré à travers un filtre-seringue (acétate de cellulose) à membrane de 0,45 μm . Toutes les expériences ont été réalisées en trois répliques. L'analyse de l'arsenic a été réalisée par voltampérométrie avec un compteur V797 Metrohm et une électrode en fils d'or (Metrohm scTRACE Gold) en suivant la méthode Metrohm Application bulletin N° 416/1 e qui permet de mesurer soit l'arsenic total (As(III+V)) soit l'arsenic.

L'arsenic n'était pas un élément ciblé au départ dans cette étude, il a été considéré au regard des résultats obtenus après analyse de la base de données fournie par KNS sur les concentrations en métaux des cours d'eau du massif du Koniambo. Cette analyse a en effet révélé des concentrations parfois élevées

en arsenic. L'arsenic échangeable a donc été déterminé sur l'échantillon de MES/sédiment de la rivière Coco uniquement.

Pour compléter ces mesures, des expériences d'adsorption d'As(III) et d'As(V) ont été réalisées avec cet échantillon. Avant de mener ces expériences d'adsorption, l'échantillon a été lavé (0,4M KH_2PO_4) puis rincé à l'eau ultra-pure pour enlever l'arsenic initialement adsorbé à la surface des particules. Puis 1g d'échantillon a été mis en contact d'une solution d'As(III) ou d'As(V) et agité pendant 1, 4, 8, 24 et 48h. Le surnageant a été centrifugé, puis filtré avant analyse par voltampérométrie de l'As(III) ou de l'As(V) resté en solution.

Des expériences d'extractions chimiques destinées à évaluer les fraction échangeables (CaCl_2 0,01M) et biodisponibles (EDTA 0,05M) des cations métalliques (Ni(II), Co(II), Co(III), Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III)) ont également été réalisées sur l'ensemble des échantillons.

Pour la fraction échangeable, ces expériences ont été réalisées en lixiviant 1g d'échantillon en présence de 10mL de solution de CaCl_2 (0,01M) et agité avec un agitateur Heidolph 3D Polymax 1040 pendant 2 heures ou pendant 24 heures avant centrifugation pendant 10 min à 8000 tours par minute. Le surnageant a été filtré à travers un filtre-seringue (acétate de cellulose) à membrane de 0,45 μm , avant analyse de sa concentration en métaux par ICP-AES. Toutes les expériences ont été réalisées en trois réplicas, puis les analyses ont été réalisées par ICP-AES.

Pour la fraction biodisponible, 3 g d'échantillon ont été mis en présence de 30mL d'EDTA (0,05M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ à pH = 6,5) et agités avec un agitateur Heidolph 3D Polymax 1040 pendant 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300, 500, et 1440 minutes. Pour chaque pas de temps, le surnageant a été obtenu après centrifugation pendant 4 min à 6000 tours par minute, puis filtré à travers un filtre-seringue (acétate de cellulose) à membrane de 0,45 μm avant analyse de sa concentration en métaux par ICP-AES. Toutes les expériences ont été dupliquées.

Pour ces diverses expériences d'extractions chimiques, le pourcentage extrait s'obtient en faisant le rapport de la quantité extraite après réaction avec CaCl_2 , KH_2PO_4 ou EDTA sur la teneur totale.

4.1.2. LE CHROME HEXAVALENT ECHANGEABLE AU KH_2PO_4

Dans l'environnement, le chrome peut être présent sous forme hexavalente anionique (HCrO_4^- , CrO_4^{2-}) et les extractions au KH_2PO_4 , par apport d'un excès d'anions phosphate PO_4^{3-} , permettent de libérer le chrome hexavalent par échange d'ions et donc de quantifier la fraction échangeable de ce chrome hexavalent.

Les teneurs totales en chrome sont très élevées pour les échantillons KNS1 à KNS10 (comprises entre 2380 et 20700 mg/kg) et les teneurs en chrome hexavalent échangeable sont comprises entre 20 et 509 mg/kg (Annexes 6). Le chrome hexavalent échangeable représente donc entre 0,4 et 1,7% du chrome total des sols miniers. Pour les sédiments Taléa et Coco, le chrome total n'a pas été analysé, le pourcentage échangeable ne peut donc être calculé mais les teneurs échangeables sont dans la gamme de teneurs mesurées dans les échantillons de sols miniers (Figure 37).

On note des teneurs échangeables très élevées et variables pour les différents échantillons, sans qu'aucune tendance ne puisse être dégagée, ni en fonction de l'origine de l'échantillon (prélevé sur site ou dans le milieu naturel), ni en fonction de la taille (car les distributions en taille de particules des échantillons sont très proches avec un diamètre volumique médian ($\text{dv}_{0,5}$) compris entre 12,8 et 33,7 μm (Annexes 6), ni en fonction de la nature des phases minérales qui constituent ces échantillons (Annexes 6).

Les teneurs en chrome hexavalent échangeable mesurées dans tous ces échantillons sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le cadre d'une précédente étude financée par le CNRT Nickel et son environnement (Étude du fonctionnement de petits bassins versants miniers) et menée sur le site minier de Poro (Gunkel-Grillon et al., 2014). Le chrome hexavalente anionique (HCrO_4^- , CrO_4^{2-}) adsorbé à la surface de ces particules est très soluble donc susceptible de passer très facilement dans la phase dissoute et ce en grande quantité (plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mg/kg). Les particules fines, de sols ou de sédiments sont donc des sources importantes de chrome hexavalent pour les eaux superficielles et ce chrome peut se retrouver en quantité significative dans la phase dissoute, et donc être facilement assimilable par les organismes vivants.

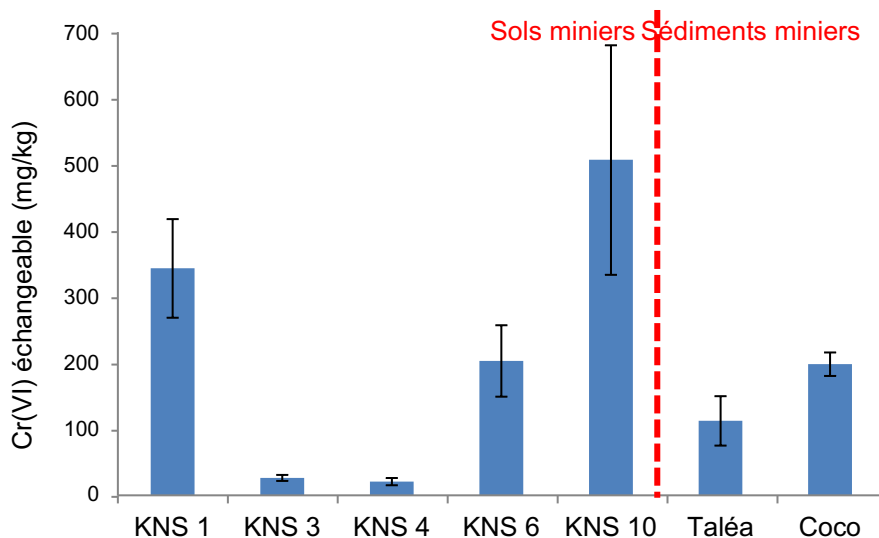


Figure 37 : Teneurs en chrome hexavalent échangeable en mg/kg pour les sols miniers et sédiments miniers (<100µm) échantillonnés sur le massif du Koniambo.

4.1.2.1. L'ARSENIC INORGANIQUE ECHANGEABLE AU KH₂PO₄

L'arsenic n'était pas un élément ciblé initialement dans le cadre du projet *DYNAMINE*. Il a été ajouté au regard des résultats obtenus après analyse de la base de données fournie par KNS qui a révélé des concentrations parfois élevées en cet élément dans les cours d'eau du Massif du Koniambo (Chapitre 1.1.1.1). En effet, les travaux réalisés sur la chimie des rivières du massif du Koniambo ont permis de montrer que les concentrations en arsenic total dans les eaux de la rivière Foachiamboué sont supérieures au bruit de fond géochimique des rivières du massif.

Dans l'environnement, l'arsenic peut être présent sous forme inorganique pentavalente (ions arsénates H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻) ou trivalente (ions arsénites H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻, AsO₃³⁻) et les extractions au KH₂PO₄, par apport d'un excès d'anions phosphate PO₄³⁻, permettent de les libérer l'arsenic inorganique par échange d'ions et donc de quantifier la fraction échangeable de cet arsenic inorganique.

La totalité des échantillons n'était plus disponible pour les analyses en arsenic échangeable, mesures qui nécessitent une quantité importante de matière (plusieurs grammes). L'arsenic échangeable a donc été déterminé uniquement sur l'échantillon de MES/sédiments de la rivière Coco. En revanche, les teneurs totales nécessitant moins de matière (0,25 g) ont toutes été déterminées. Ces teneurs totales en arsenic varient entre 0,20 et 5,14 mg/kg (Annexes 7). Elles sont donc faibles dans les sols miniers et très faibles au regard de ce qui peut être trouvé dans des échantillons de roches ultrabasiques, comme la serpentinite qui peut contenir entre 19 et 449 mg/kg d'arsenic (Ryan et al., 2011).

Pour ce qui concerne la teneur en arsenic inorganique échangeable dans l'échantillon de MES/sédiments de la rivière Coco, seul l'arsenic pentavalent a été détecté à une teneur de 1,19 mg/kg, ce qui représente 51,5% de l'arsenic total. L'arsenic inorganique échangeable est donc uniquement présent sous sa forme pentavalente qui est moins mobile et moins toxique que la forme trivalente. Au regard des teneurs initialement faibles dans les échantillons, les quantités susceptibles de passer très facilement en solution sont donc faibles.

Bien que les quantités totales d'arsenic soient faibles, une proportion significative pourrait être adsorbée à la surface des particules. Les oxydes de fer sont en effet connus pour leur forte affinité de surface vis-à-vis de l'arsenic inorganique (Mamindy-Pajany et al., 2009 ; Aredes et al., 2013 ; Siddiqui et al., 2017). Comme souligné par Seddique et al. (2008), même si l'origine de cet arsenic est difficile à déterminer car souvent présent dans des phases secondaires formées au cours de l'altération, il semblerait que l'échantillon de MES/sédiments prélevés dans la rivière Coco présente une forte capacité à adsorber l'arsenic.

Afin de comparer la capacité d'adsorption de cet échantillon avec des données de la littérature, des expériences préliminaires d'adsorption d'As(III) et d'As(V) ont été réalisées. Les résultats de ces expériences montrent que cet échantillon a la capacité d'adsorber aussi bien l'As(III) que l'As(V) (Figure 38). En effet, à la fin des expériences, entre 85 et 92% de l'As(III) et entre 70 et 72% de l'As(V) initialement dans la solution ont été adsorbés (Tableau 14).

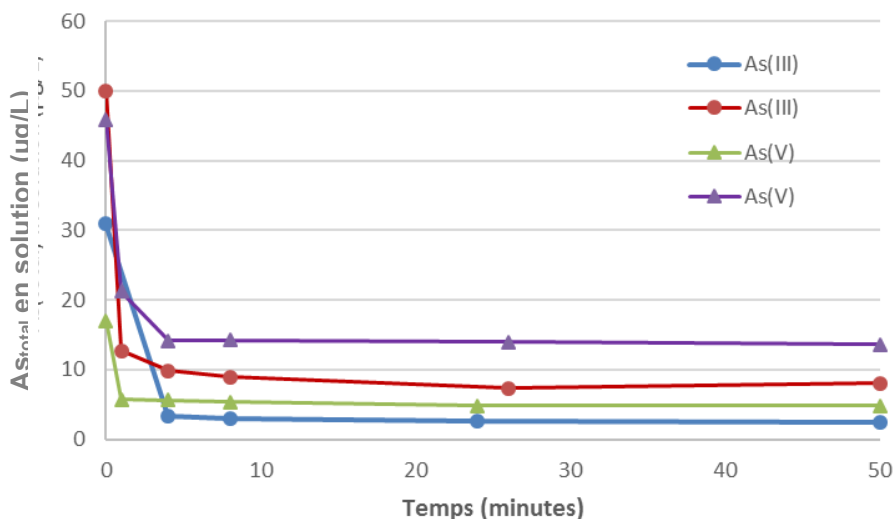


Figure 38 : Adsorption de l'arsénite As(III) et de l'arsénate As(V) sur l'échantillon Coco préalablement lavé.

Les MES/sédiments de la rivière Coco testés peuvent être considérés comme saturés au bout de 50 minutes, puisque la totalité de l'arsenic initialement présent n'a pas été adsorbé. La quantité d'arsenic adsorbé par unité de surface est de l'ordre de 0,001mg/m² ce qui est comparable au résultat de Aredes et al. (2012) obtenu pour un échantillon de latérite (0,0006 mg/m²). Cette quantité est en revanche plus faible que le résultat obtenu pour de la goéthite pure (0,004 mg/m²) et beaucoup plus faible que celui obtenu pour de l'hématite pure (0,055 mg/m²). L'échantillon de MES/sédiments de la rivière Coco contient à la fois de la goéthite et de l'hématite, mais également d'autres phases minérales qui n'ont pas nécessairement une forte affinité pour l'arsenic (Annexes 6).

Les MES/sédiments d'origine minière ont donc la capacité d'adsorber des quantités significatives d'arsenic inorganique et donc de le disperser dans l'environnement si ces MES/sédiments sont eux-mêmes dispersés par les eaux de ruissellement.

Tableau 14 : Résultats des tests d'adsorption de l'arsénite As(III) et de l'arséniate As(V) sur l'échantillon de MES/sédiments de la rivière Coco préalablement lavé (surface spécifique de 0,563 m²/g).

As ajouté	As initial (µg/L)	As adsorbé (%)	As adsorbé (mg/kg)	As adsorbé (mg/m ²)
As(III)	31	92	0,71	0,00127
	50	85	1,05	0,00186
As(V)	17	72	0,31	0,00054
	46	70	0,81	0,00143

4.1.2.2. FRACTIONS DE METAUX ECHANGEABLES AU CaCl₂

Dans l'environnement, le fer, le nickel, le cobalt et le manganèse peuvent être présents sous forme cationique (Ni(II), Co(II), Co(III), Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Fe(II), Fe(III)). Les extractions au CaCl₂ permettent de quantifier la fraction de cations métalliques échangeables par apport d'un excès de cations Ca²⁺ qui entrent en compétition avec les cations métalliques faiblement fixés à la surface des minéraux (Annexes 2).

Les quantités extraites au CaCl₂ pour le fer n'ayant pas pu être détectées par ICP-AES, ce métal n'est donc pas échangeable en quantités significatives. Les teneurs échangeables sont très faibles pour le nickel, le cobalt et le manganèse (de 0,009 à 4,9 mg/kg ; Figure 39-a).

Les pourcentages extraits, c'est-à-dire les quantités extraites par rapport aux teneurs totales sont également très faibles (de 0,0009% à 0,13% ; Figure 39-b). Le manganèse est le cation extrait en plus forte proportion par rapport aux teneurs totales, avec des pourcentages plus élevés que pour le nickel et le cobalt. À noter que pour le manganèse, les pourcentages les plus élevés sont obtenus pour les échantillons de MES/sédiments des rivières Taléa et Coco (Figure 39-b).

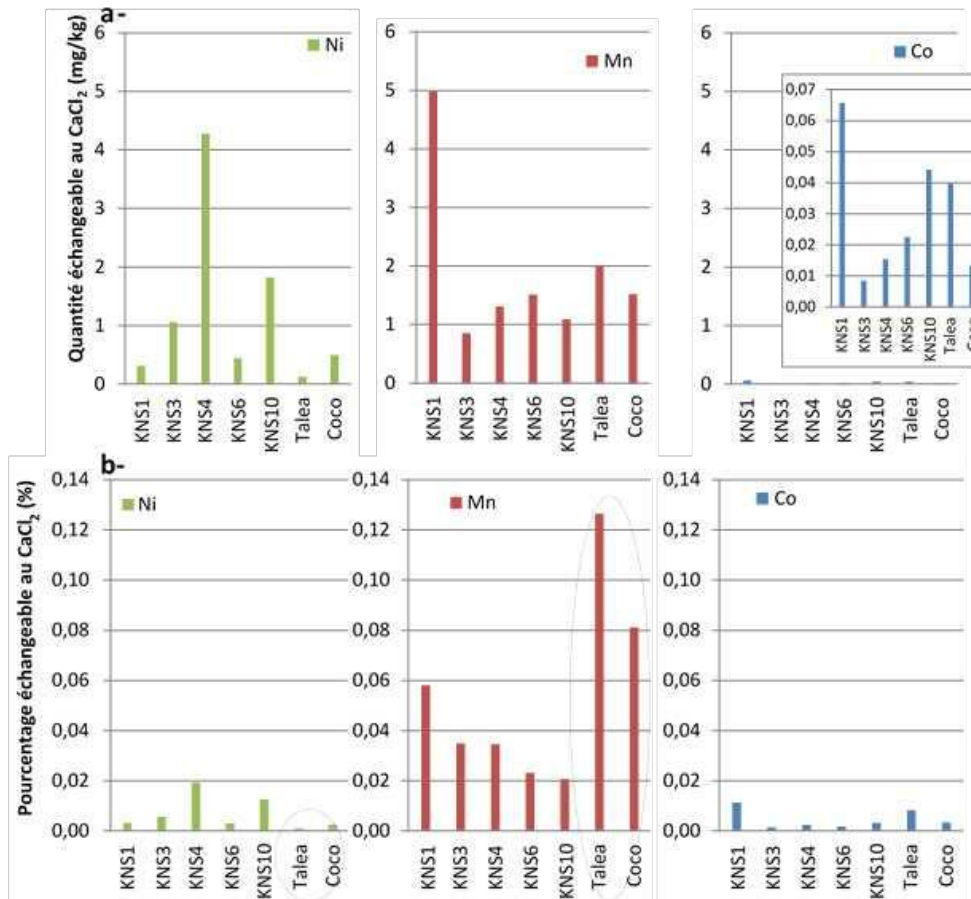


Figure 39 : Quantités (a) et pourcentages (b) de nickel (Ni), manganèse (Mn) et cobalt (Co) extraits des latérites du massif du Koniambo et sédiments des rivières Taléa et Coco (fractions < 100 µm) après 24h de réaction avec une solution CaCl₂ (mode batch)

L'interprétation qui est faite de ces résultats est que les conditions d'immersion dans le décanteur, puis dans le milieu naturel favoriseraient la réduction partielle des oxydes de manganèse. Le manganèse libéré serait alors en partie adsorbé sous forme d'ions Mn(II)/Mn(III)/Mn(IV) à la surface des particules, d'où un pourcentage plus élevé de manganèse échangeable pour les échantillons de MES/sédiments

issues des rivières Taléa et Coco. Les pourcentages de nickel échangeables plus faibles pour les mêmes échantillons pourraient s'expliquer par le lessivage de ces échantillons.

Les échantillons de MES/sédiments des rivières Taléa et Coco ayant séjourné dans le milieu naturel pendant 8 mois, après un temps de séjour inconnu dans le décanteur, semblent présenter des comportements à la lixiviation quelque peu différents des échantillons collectés sur le site minier. Les proportions manganèse échangeable sont notamment plus élevées, alors que les proportions de nickel échangeable sont plus faibles. Toutefois, les concentrations en nickel, cobalt, fer et manganèse très facilement mobilisables sont toujours faibles, voire très faibles (inférieures ou égales à 4,9 mg/kg alors que pour le chrome la fraction échangeable est inférieure ou égale à 344 mg/kg). Les teneurs en nickel, cobalt, fer et manganèse susceptibles de passer facilement en solution sont donc très faibles ;

4.1.2.3. EXTRACTIONS CINÉTIQUES DES MÉTAUX A L'EDTA

Les quantités de métal extraites à l'EDTA des échantillons augmentent rapidement avec le temps (forte pente), puis elles atteignent une valeur maximale qui peut être calculée par modélisation si le palier n'est pas atteint en 24 heures d'expérience (Figure 40).

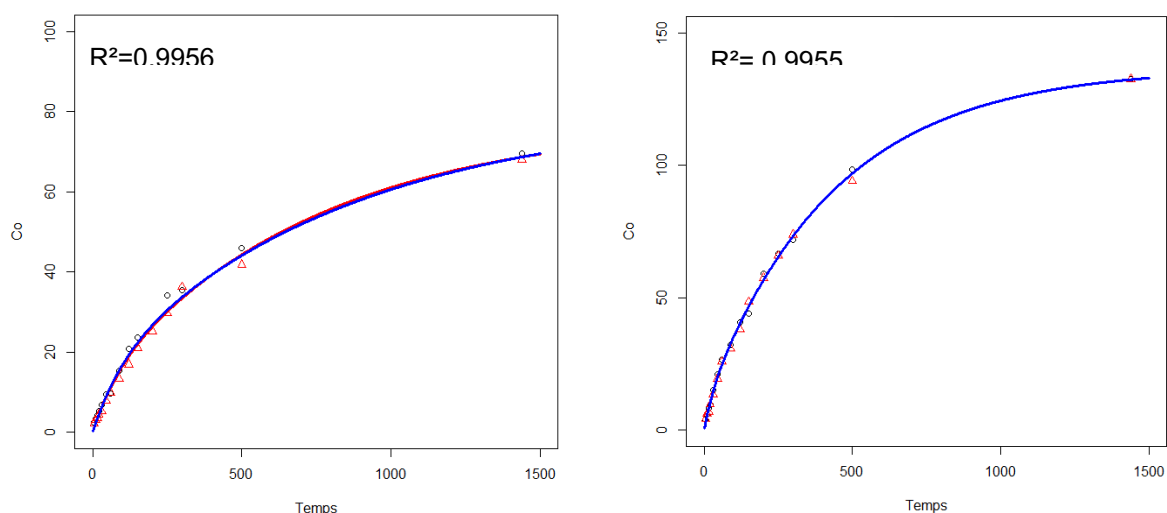


Figure 40 : Exemples de cinétique d'extraction du cobalt (Co) par une solution d'EDTA dans les échantillons KNS4 (gauche) et KNS 6 (droite). La quantité de cobalt extraite est exprimée en mg/kg de sol sec et le temps est exprimé en minutes. Les ronds et les triangles correspondent aux données issues d'une même expérience répliquée deux fois. Les traits pleins correspondent au modèle.

Cette évolution en fonction du temps peut être modélisée par la somme de deux réactions du premier ordre selon l'équation (8):

$$Q_i(t) = Q_{1,i}(1 - e^{-\lambda_1 t}) + Q_{2,i}(1 - e^{-\lambda_2 t}) + \varepsilon_i \quad (8)$$

Dans cette équation, $Q_i(t)$ correspond à la quantité de métal extraite par masse de sol (en mg.kg^{-1}) à un instant t (en min) et $Q_{1,i}$ et $Q_{2,i}$ correspondent respectivement au pool libéré « rapidement » et « lentement » (en mg.kg^{-1}). Les grandeurs Q_1 et Q_2 sont toutes deux associées à des constantes cinétiques, respectivement λ_1 et λ_2 (exprimées en min^{-1}) et ε_i fait référence au terme d'erreur. Le terme i permet de distinguer les différentes sessions ($i = 1$ ou 2).

Pour l'ensemble des échantillons étudiés, les paramètres Q_1 , Q_2 , λ_1 et λ_2 ont été estimés par régression mixte non linéaire (Pinheiro et al., 2018) pour le nickel, le cobalt, le fer et le manganèse. Les résultats

très satisfaisants ($R^2 > 0,99$) obtenus montrent que l'extraction EDTA de ces métaux peut être modélisée par la somme de 2 réactions d'extraction de premier ordre. La quantité de métal non extrait par l'EDTA, Q_3 (en mg.kg^{-1}), a été obtenue par soustraction de la somme ($Q_1 + Q_2$) de la concentration totale en métal, Q_{tot} , mesurée après dissolution totale à l'acide.

Les résultats des extractions cinétiques à l'EDTA pour le nickel, le cobalt, le fer et le manganèse montrent que la fraction non biodisponible (Q_3) est toujours supérieure à 65% ce qui signifie que ces métaux sont majoritairement non biodisponibles à plus ou moins long terme (Figure 41).

Ces résultats sont liés au fait que les métaux sont principalement inclus dans les structures des minéraux qui constituent les différents échantillons étudiés. Ces métaux sont donc peu mobiles au regard des quantités totales présentes dans le réservoir qui sont comprises entre 396 et 559.000 mg/kg (Annexes 6). De plus, le pourcentage de métal lentement biodisponible (Q_2) apparaît plus important que le pourcentage rapidement biodisponible (Q_1). Ces résultats indiquent que parmi le faible pourcentage de nickel, cobalt, fer et manganèse biodisponibles, la plus grande proportion l'est sur le long terme (cinétique lente de mise en solution).

Le rapport Q_2/Q_1 est supérieur ou égal à 3 pour la plupart des échantillons, ce qui signifie que les quantités lentement biodisponibles sont au moins 3 fois plus importantes que celles rapidement biodisponibles (Figure 42). Ce rapport varie de 2,4 à 6,6 pour le nickel, de 2,2 à 16,7 pour le cobalt, de 0,5 à 17,4 pour le manganèse et de 4,8 à 16,3 pour le fer. Donc le réservoir de métaux que constituent les sols miniers ou les sédiments latéritiques transportés sous forme solide par lessivage des surfaces dénudées lors des pluies (Chapitre 2.1.1.3) contient principalement des métaux solubilisables sur le long terme.

Pour le manganèse et le cobalt, le rapport Q_2/Q_1 est cependant particulièrement faible pour les échantillons de MES/sédiments des rivières Taléa et Coco. Pour ces échantillons, les différences de quantités de manganèse et cobalt extraites lentement et rapidement biodisponibles sont donc moins importantes et ceci est principalement dû au fait que la quantité rapidement biodisponible (Q_1) de ces métaux est plus élevée (Figure 42).

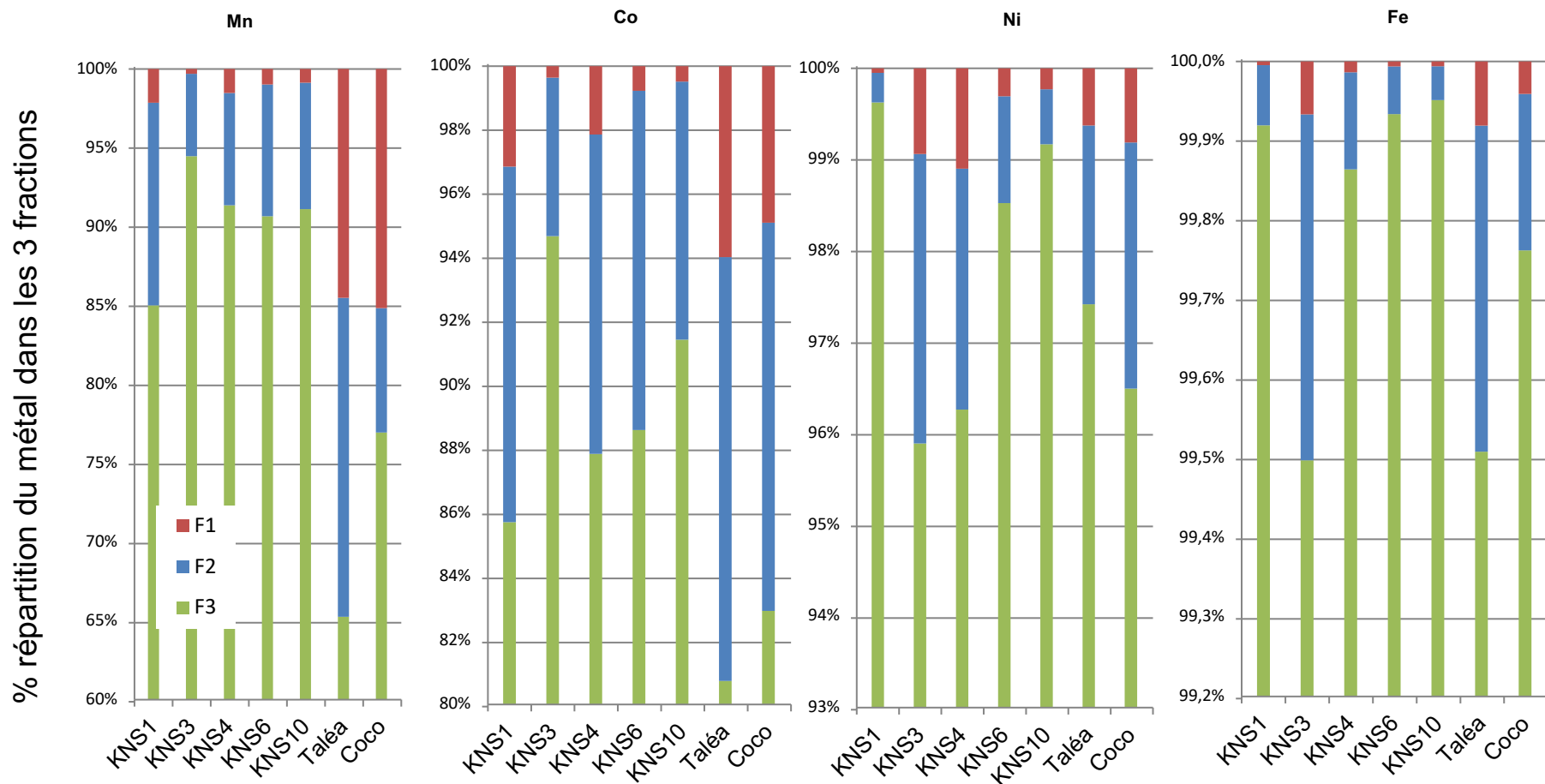


Figure 41 : Distribution du manganèse (Mn), du cobalt (Co), du nickel (Ni) et du fer (Fe) dans les fractions F₁ (rapidement biodisponible, en rouge), F₂ (lentement biodisponible, en bleu) et F₃ (inerte donc non biodisponible, en vert) les latérites (terme source) et les MES/sédiments des rivières Taléa et Coco.

Ces résultats suggèrent que le séjour dans le décanteur et dans le milieu naturel, qui engendre des périodes d'anoxie donc réductrices plus ou moins importantes, aurait altéré de manière significative ces échantillons par réduction partielle des oxydes de manganèse. Le comportement à la lixiviation du manganèse et du cobalt aurait donc été significativement modifié après stagnation dans le décanteur et libération dans le milieu naturel. Il est probable qu'en conditions réductrices (due à l'immersion plus ou moins longue), les oxydes de manganèse, phases minérales souvent aussi porteuses de cobalt, aient été partiellement réduites libérant ainsi du manganèse et du cobalt sous forme ionique (Mn(II)/Mn(III)/Mn(IV), Co(II)/Co(III)) et que ces ions se soient alors adsorbés à la surface des particules (Chapitre 2.1.1.3). Ces ions pourraient également avoir re-précipité sous formes d'oxydes de manganèse mal cristallisés et donc plus facilement et plus rapidement solubilisables à l'EDTA, d'où une augmentation de la quantité extraite rapidement Q_1 . La tendance similaire observée pour le cobalt, serait liée au fait que ce métal est souvent associé aux oxydes de manganèse.

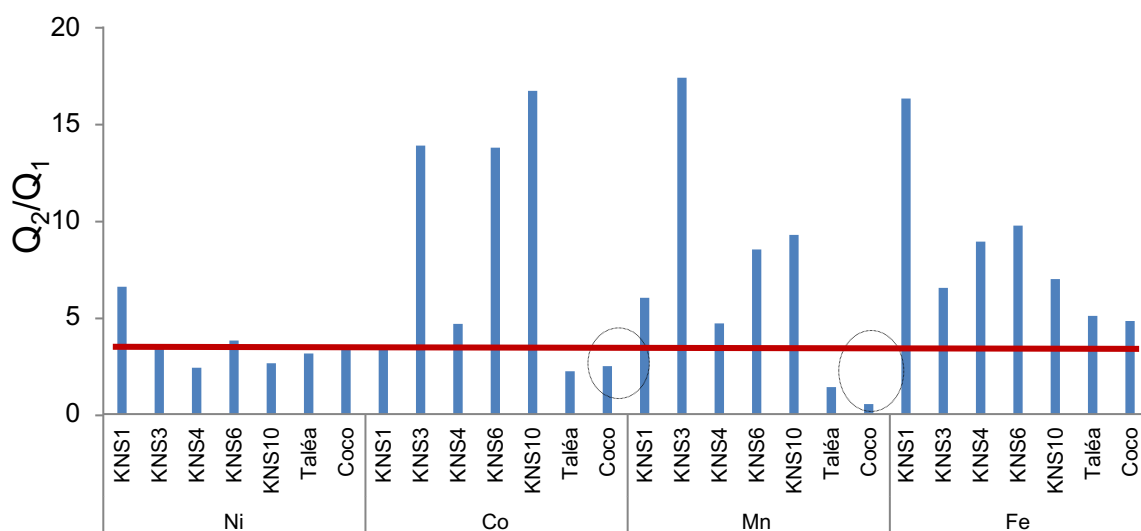


Figure 42 : Rapport entre les quantités rapidement (Q_1) et lentement (Q_2) biodisponibles pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les latérites (terme source) et les MES/sédiments des rivières Taléa et Coco.

Pour le fer et le nickel, il faut noter, même si elles sont faibles, que les proportions lentement biodisponibles (F2) sont plus importantes pour les échantillons KNS3, KNS4, Taléa et Coco (Figure 42).

Pour le fer, les diffractogrammes de rayons X (Annexes 6) montrent que les échantillons KNS1, KNS6 et KNS10 sont constitués de fortes proportions d'oxydes de fer cristallisés sous forme de goethite et d'hématite, tandis que les échantillons KNS3, KNS4, Taléa et Coco présentent des pics de plus faible intensité pour ces minéraux. Le fer cristallisé est plus difficile à solubiliser, et donc moins biodisponible. Or, tous les échantillons sont très riches en fer (Annexes 7). Ceci suggère que celui-ci pourrait être davantage présent sous forme amorphe dans les échantillons KNS3, KNS4, Taléa et Coco. Le fer sous forme amorphe serait alors plus facilement solubilisé, d'où une proportion plus importante dans la fraction lentement biodisponible F2.

Pour le nickel, les diffractogrammes de rayons X des échantillons KNS3, KNS4, Taléa et Coco présentent des pics importants de lizardite. Cette phase minérale résulte de l'hydratation de phases silicatées telle que l'olivine, minéral constitutif de la péridotite. L'olivine étant riche en nickel, fer et magnésium, la lizardite contient donc une réserve mobilisable importante en ces éléments mais leur cinétique de dissolution est alors lente car la fraction F2 est la plus importante.

Dans le cadre d'un système dynamique où ces matières en suspension ont un temps de séjour relativement court dans les petits bassins versants miniers (sauf pour les matières en suspension de gros diamètre qui vont rapidement sédimenter, mais nous avons travaillé sur la fraction granulométrique fine < 100 μm), il est probable qu'une très faible proportion de ces métaux passent en solution

rapidement. Lors des événements pluvieux, il y a un apport de matières en suspension, mais également un apport d'eau de pluie. Si la quantité de nickel, cobalt, fer et manganèse mobilisable rapidement (Q_1) est faible alors la réaction de solubilisation pourrait être compensée par l'effet de dilution et leur concentration n'augmenterait donc pas nécessairement dans la phase dissoute. La possible augmentation des teneurs en métaux dissous dans les rivières en lien avec la réactivité des MES/sédiments transportés dépendrait ainsi des conditions hydrodynamiques du bassin versant (débit, teneurs en matières en suspension, pluviométrie).

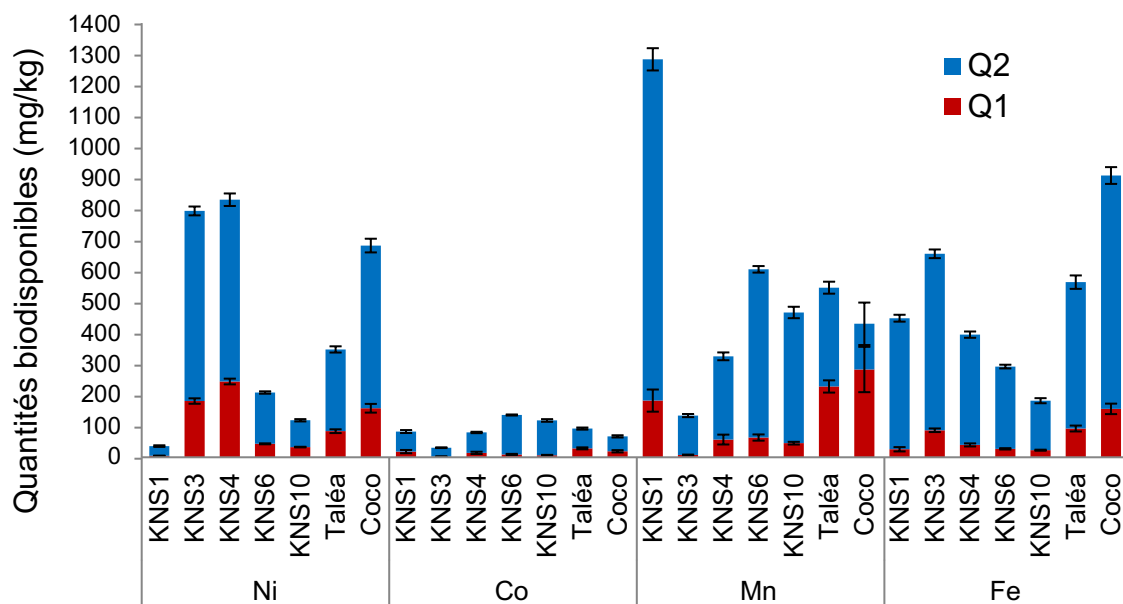


Figure 43 : Quantités rapidement (Q_1) et lentement (Q_2) biodisponibles pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les latérites (terme source) et les MES/sédiments des rivières Taléa et Coco.

Du point de vue des quantités, les fractions de métaux extraites à l'EDTA sont relativement élevées puisque les sommes Q_1+Q_2 peuvent représenter plusieurs centaines de mg/kg (Figure 43). Les quantités biodisponibles Q_1+Q_2 varient en effet de 36 à 833 mg/kg pour le nickel, de 31 à 137 mg/kg pour le cobalt, de 135 à 1287 mg/kg pour le manganèse et de 183 à 658 mg/kg pour le fer. Ainsi, en dépit des faibles pourcentages biodisponibles (<35%, Figure 41), les sols et MES/sédiments des massifs latéritiques représentent un réservoir important de métaux potentiellement mobilisables à plus ou moins long terme. Ces métaux étant susceptibles d'être assimilés par les organismes aquatiques, ceci suggère l'existence d'un risque réel pour les écosystèmes aquatiques au sein et l'aval des massifs latéritiques miniers.

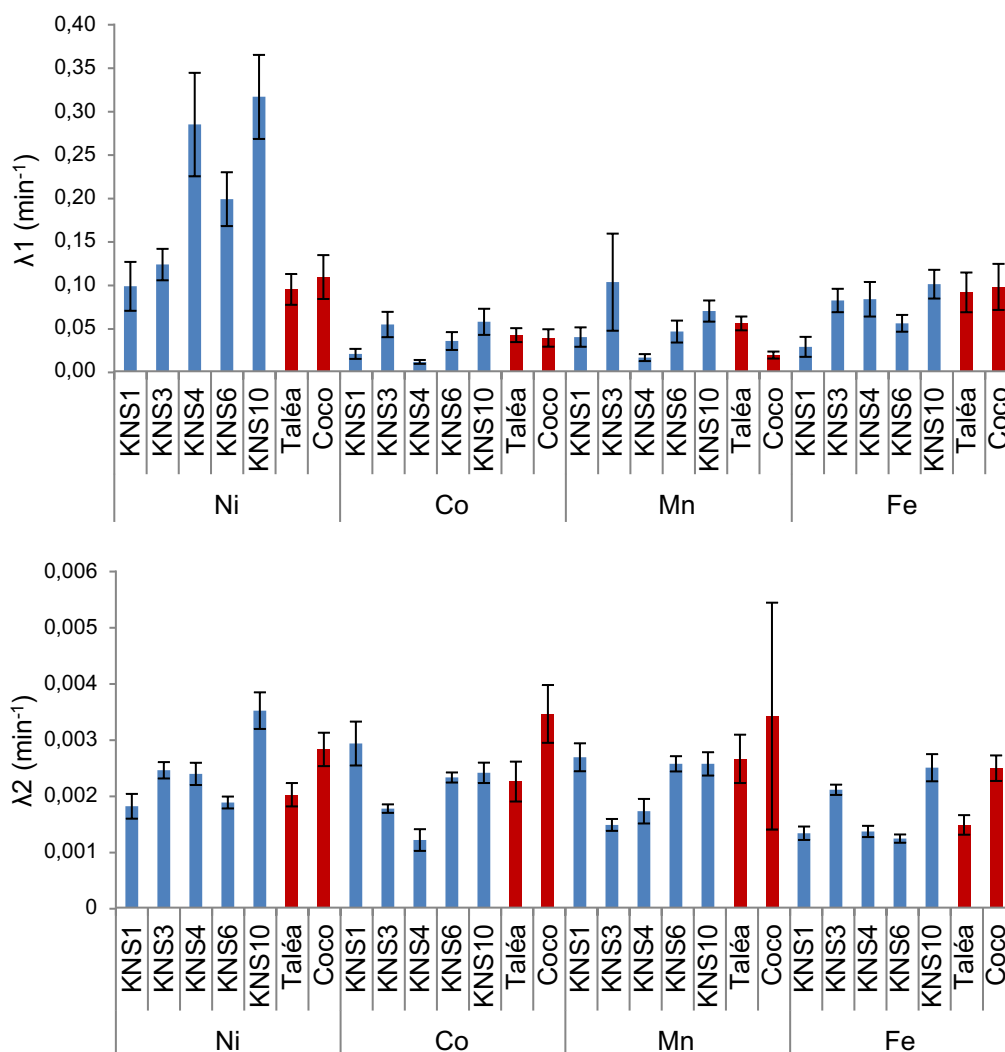


Figure 44 : Constantes cinétiques pour les fractions rapidement (λ_1) et lentement (λ_2) extractibles à l'EDTA (respectivement rapidement et lentement biodisponibles) pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les latérites et MES/sédiments des rivières Taléa et Coco.

Quel que soit le métal étudié, les résultats des modélisations indiquent que les plages de variation des constantes cinétiques λ_1 ou λ_2 sont similaires : 0,011 à 0,317 min⁻¹ pour λ_1 (Figure 44-a) et 1,2.10⁻³ à 3,5.10⁻³ min⁻¹ pour λ_2 (Figure 44-b). Ces résultats montrent également qu'il ne semble pas y avoir de cinétiques différentes entre les échantillons de latérites et les sédiments/MES des rivières Taléa et Coco.

Les fractions rapidement et lentement biodisponibles des métaux sont donc mobilisable à des vitesses très proches, quel que soit l'élément considéré et quelle que soit la nature de l'échantillon (prélevé sur site minier ou dans le milieu naturel). Seule la fraction rapidement biodisponible pour le nickel semble présenter des constantes cinétiques λ_1 plus élevées (toutes supérieures ou égales à 0.095 min⁻¹) que pour les autres métaux (Figure 44-a).

4.1.3. DANS LES SEDIMENTS DU LAGON

Comme pour les latérites en sommet de massif et les sédiments des rivières Taléa et Coco, la biodisponibilité du nickel, du cobalt, du fer et du manganèse dans les sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo a été estimée par le biais d'extractions cinétiques à l'EDTA. Ces expériences ont été réalisées sur deux échantillons (un échantillon de surface et un échantillon en profondeur) de chacune des carottes collectées dans la baie de Vavouto (VE2, WR2 et LG2B).

Les résultats obtenus montrent que la fraction non biodisponible (Q_3) des métaux est toujours supérieure à 70%, ce qui signifie que ces métaux sont majoritairement non biodisponibles à plus ou moins long terme (Figure 45). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur les échantillons de latérites et de sédiments de rivières (Figure 41).

De plus, les résultats obtenus sur les sédiments du lagon indiquent une différence de biodisponibilité entre les métaux. Le manganèse est l'élément le plus biodisponible (jusqu'à 30% de la fraction totale), suivi du fer (jusqu'à 13,5% de la fraction totale), puis du cobalt (jusqu'à 10% de la fraction totale), du nickel (jusqu'à 5% de la fraction totale) et du chrome (pas plus de 1% de la fraction totale).

Ces résultats suggèrent que le transfert potentiel des métaux depuis la fraction solide vers l'eau porale des sédiments peut être considéré comme faible pour le nickel et le chrome, limité pour le cobalt et le fer et significatif pour le manganèse.

Du fait de concentrations initialement élevées dans les sédiments (Figure 27 ; Annexes 4), les concentrations extraites peuvent être significatives (Figure 46). En effet, les fractions totales de métaux extraites à l'EDTA (Q_1+Q_2) correspondent à des concentrations qui varient de 5 à 130 mg/kg pour le nickel, de 30 à 140 mg/kg pour le manganèse et de 500 à 6500 mg/kg pour le fer. Pour le cobalt, les concentrations sont plus faibles (inférieures à 10 mg/kg).

Ceci soulève la question d'un risque éventuel pour la biodiversité lagonaire. Cependant, cette question concerne principalement les sédiments proches de la côte, car les résultats des extractions cinétiques à l'EDTA indiquent l'existence d'un gradient décroissant de biodisponibilité des métaux depuis la côte jusqu'au récif-barrière (Figure 45). Cet aspect est abordé plus en détails dans le Chapitre 3.1.

Pour ce qui concerne, les aspects cinétiques, la fraction labile (Q_1) est relativement faible par rapport à la fraction moins labile (Q_2) pour tous les métaux.

Comme dans les latérites ou les sédiments des rivières Taléa et Coco (Figure 44), ceci indique que la biodisponibilité des métaux s'opère essentiellement sur des temps relativement longs (plusieurs heures). La remobilisation potentielle des métaux lors des perturbations courtes du milieu lagonaire (épisodes de remise en suspension des sédiments, par exemple) devrait donc être limitée.

Comme dans les latérites ou les sédiments des rivières Taléa et Coco (Figure 42), le rapport Q_2/Q_1 pour le manganèse est particulièrement faible du fait d'une quantité rapidement biodisponible (Q_1) plus élevée (Figure 47). L'explication est la même que celle avancée pour les sédiments des rivières Taléa et Coco : les conditions anoxiques qui se développent dans les sédiments au cours de la diagenèse précoce favorisent la dissolution-réductive des oxydes de manganèse, ce qui altère leur stabilité de manière significative.

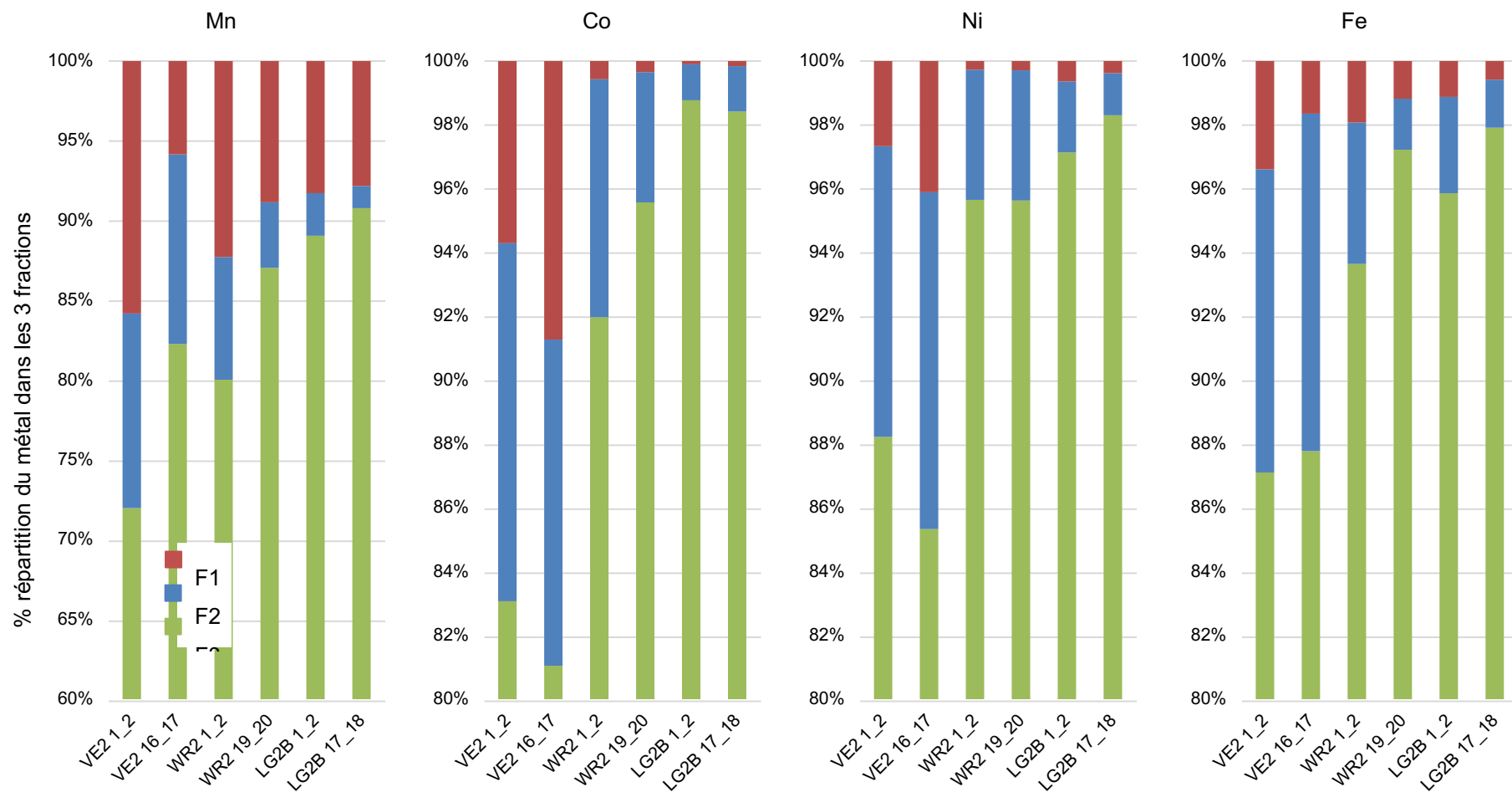


Figure 45 : Distribution du manganèse (Mn), du cobalt (Co), du nickel (Ni) et du fer (Fe) dans les fractions F₁ (rapidement biodisponible, en rouge), F₂ (lentement biodisponible, en bleu) et F₃ (inerte donc non biodisponible, en vert) des sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo.

Dans le cas des sédiments des rivières Taléa et Coco, un comportement similaire avait été observé pour le cobalt et expliqué par le fait que les oxydes de manganèse sont souvent porteurs de cobalt. La situation apparaît différente dans les sédiments du lagon, car le cobalt ne présente pas des rapports Q_2/Q_1 particulièrement faibles (Figure 47). Cette différence est probablement à relier à la spéciation du cobalt dans les sédiments du lagon (Chapitre 2.5).

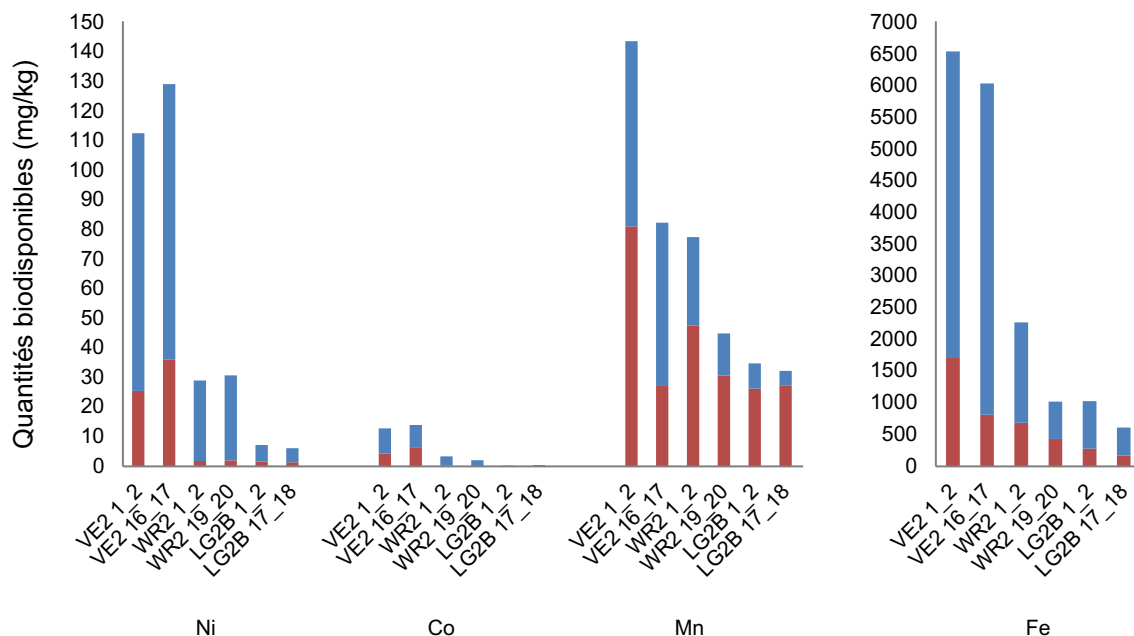


Figure 46 : Quantités rapidement (Q_1) et lentement (Q_2) biodisponibles pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo.

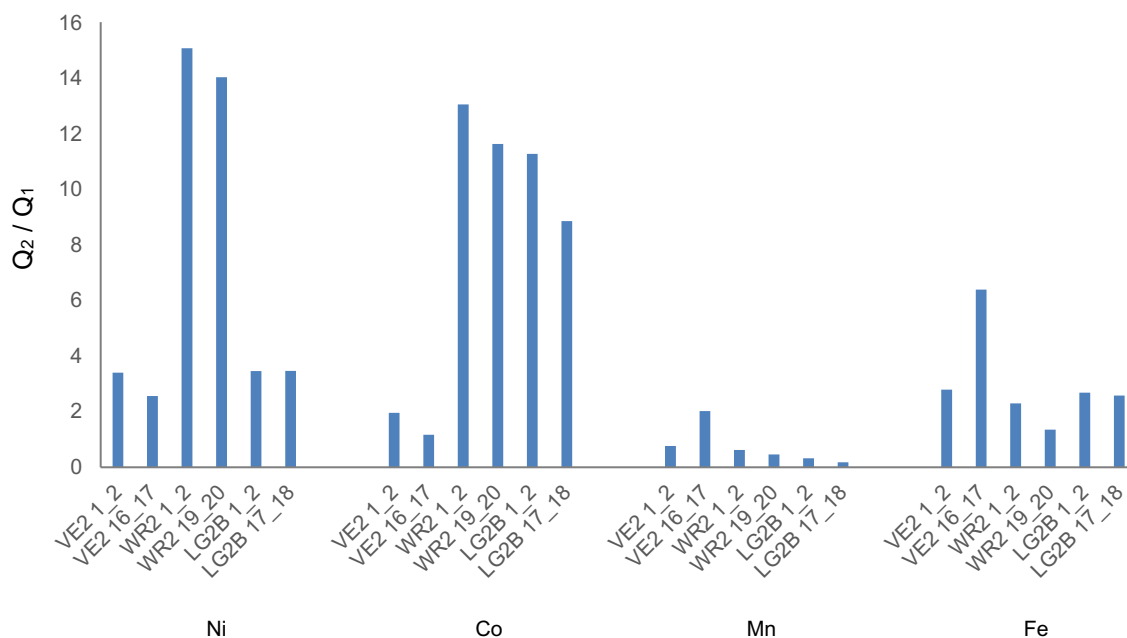


Figure 47 : Rapport des quantités rapidement (Q_1) et lentement (Q_2) biodisponibles pour le nickel (Ni), le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le fer (Fe) dans les sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo.

Les constantes cinétiques associées à la fraction labile (Q_1) sont de l'ordre de 10^{-3}min^{-1} pour le nickel et le cobalt et 10^{-1}min^{-1} pour le manganèse et le fer et celles associées à la fraction moins labile (Q_2) sont de l'ordre de 10^{-5}min^{-1} pour le nickel et le cobalt et 10^{-3}min^{-1} pour le manganèse et le fer.

Contrairement aux résultats obtenus sur les latérites et les sédiments des rivières Taléa et Coco (Figure 44), les fractions labiles et moins labiles du nickel et du cobalt sont donc mobilisables à des vitesses différentes de celles du manganèse et du fer (Figure 48). Ces différences de comportement sont à relier à la spéciation de ces métaux dans les sédiments du lagon (Chapitre 2.5).

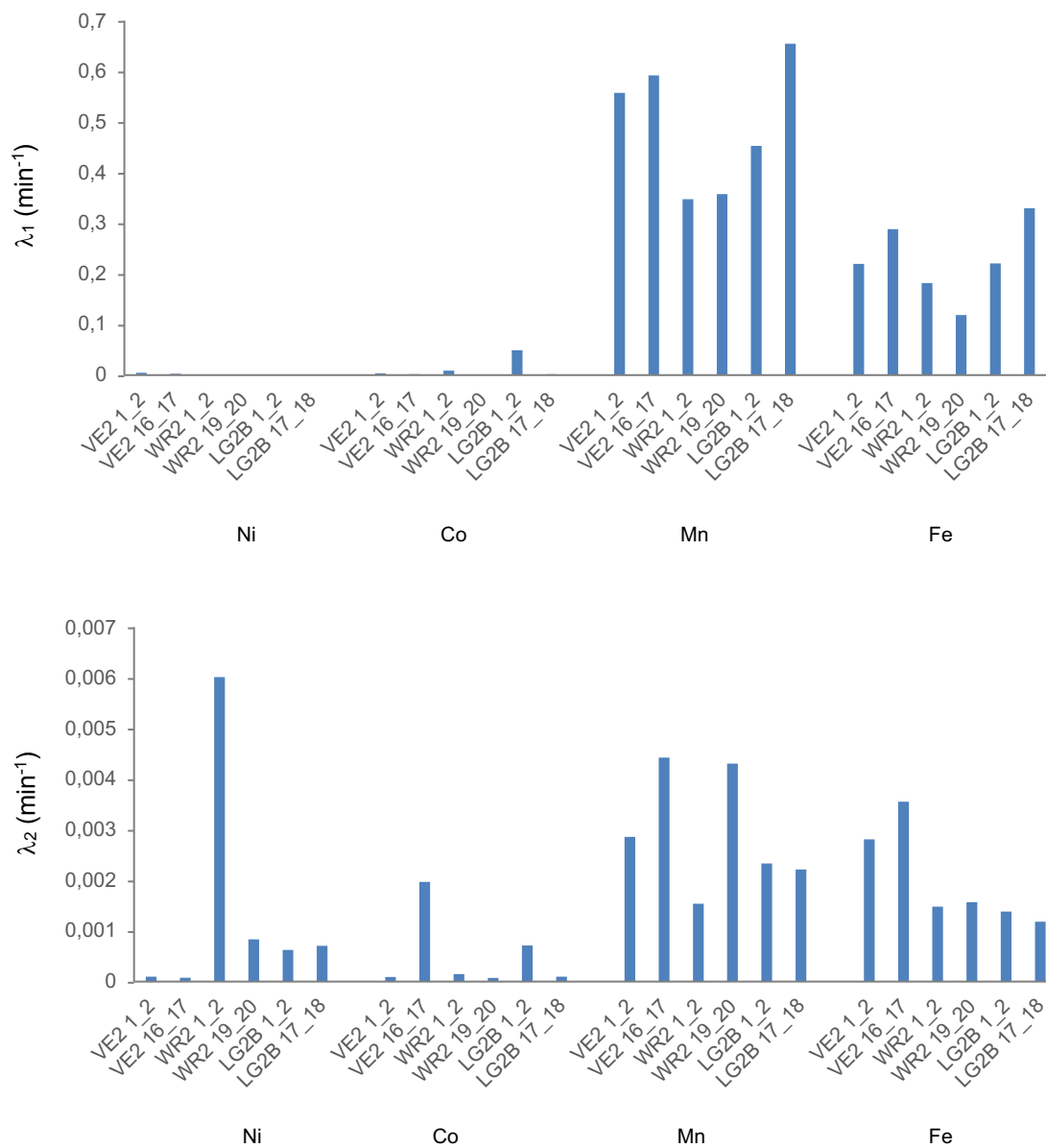


Figure 48 : Constantes cinétiques pour les fractions rapidement (λ_1) et lentement (λ_2) extractibles à l'EDTA, donc respectivement rapidement et lentement biodisponibles, pour le nickel (Ni), du cobalt (Co), du manganèse (Mn) et du fer (Fe) dans les sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo.

Les points à retenir ...

Les études du comportement à la lixiviation de sols latéritiques prélevés sur mine et de MES/sédiments dispersés dans le bassin versant de la Taléa-Coco après une fuite d'un bassin de décantation montrent que les quantités de chrome hexavalent échangeable sont importantes (entre 20 et 509 mg/kg). Cela signifie que le chrome hexavalent initialement associé à la fraction solide des MES/sédiments peut facilement passer en solution. Le chrome est donc susceptible de présenter un risque significatif pour les organismes aquatiques des hydro-systèmes en contexte latéritique minier en Nouvelle-Calédonie.

Les échantillons de latérite contiennent de faibles teneurs en arsenic (0,2 à 5,1 mg/kg) par rapport aux teneurs mesurées pour les autres métaux. Bien que l'échantillon étudié ait montré que 50% de cet arsenic est échangeable, cet élément est majoritairement présent sous sa forme pentavalente, forme inorganique qui est la moins toxique. Au regard des concentrations en jeu, les quantités d'arsenic susceptibles de passer en solution sont faibles et l'arsenic ne semble donc pas présenter de risque significatif pour les organismes aquatiques des hydro-systèmes en contexte latéritique minier de Nouvelle-Calédonie.

Pour le nickel, le cobalt, le fer et le manganèse, les quantités échangeables sont faibles, voire très faibles (inférieures à 4,9 mg/kg). Cependant, les extractions cinétiques à l'EDTA qui modélisent des fractions biodisponibles à plus ou moins long terme avec un scénario de "pire situation", montrent que même si la fraction biodisponible de ces métaux est faible par rapport aux fractions totales, les quantités de nickel, cobalt, fer et manganèse mises en jeu sont importantes (de l'ordre de plusieurs centaines de mg/kg). Ceci signifie que les risques de transfert de ces métaux vers les organismes aquatiques est significatif.

Ces dernières conclusions sont également applicables aux sédiments du lagon proches de la côte. En effet, bien que ces sédiments lagunaires présentent des quantités de métaux extractibles à l'EDTA inférieures à celles quantifiées dans les sédiments des rivières Taléa et Coco, ces quantités demeurent néanmoins significatives.

Les fractions biodisponibles des métaux dans ces sédiments du lagon présentant un gradient décroissant depuis la côte vers le récif (en accord avec les concentrations décroissantes observées le long de ce gradient côte-récif), le risque de transfert des métaux vers les organismes aquatiques semble moins important pour les sédiments lagunaires proches du récif.

L'ensemble de ces résultats souligne la nécessité de poursuivre les études destinées à mieux comprendre, voire à prédire, la dynamique des métaux au sein des hydro-systèmes en contexte latéritique minier de Nouvelle-Calédonie. Sur ce dernier point, l'importance de la fraction biodisponible à « long terme » mise en évidence souligne la nécessité d'une approche intégrant la variabilité temporelle du fonctionnement de ces hydro-systèmes.

4.2. COMPORTEMENT DES MES/SEDIMENTS A L'INTERFACE RIVIERE - LAGON

4.2.1. MISE EN ÉVIDENCE D'UNE FRACTION COLLOÏDALE DE METAUX DANS LES RIVIERES

Le terme *colloïdes* a été mentionné pour la première fois par Graham en 1861, avec une définition qui reposait sur une taille comprise entre 1 micromètre ($1 \mu\text{m} = 10^{-3} \text{ m}$) et 1 nanomètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Ce domaine de taille est toujours d'actualité, car de nos jours les colloïdes sont définis comme des particules dont l'une des dimensions est comprise entre $1 \mu\text{m}$ et 1 nm (Figure 49 ; Lead and Wilkinson, 2006).

Les particules colloïdales sont ubiquistes dans l'environnement (sols, sédiments, eaux de surface et souterraines, estuaires, milieu marin) et elles peuvent exercer un rôle plus ou moins important sur le transport, la réactivité chimique ou la biodisponibilité des métaux, mais également des nutriments et des polluants organiques (PCB, HAP,...).

C'est la raison pour laquelle, une série d'expériences ont été réalisées dans le but de tenter de mettre en évidence la présence des métaux dans ces fractions colloïdales dans les rivières suivies dans le cadre du projet *DYNAMINE*.

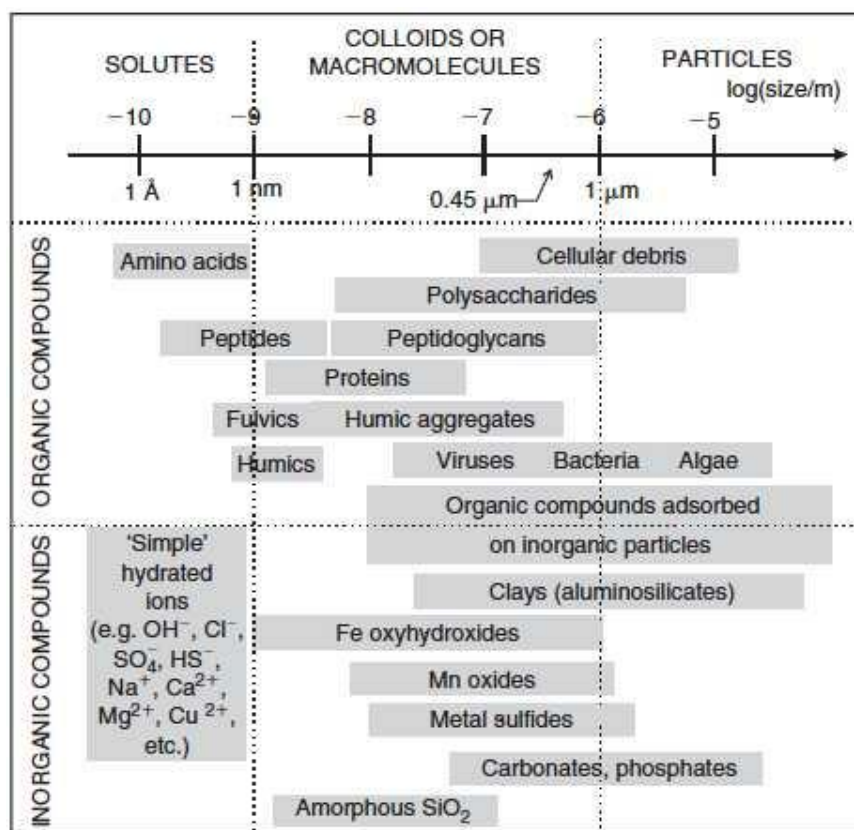


Figure 49 : *Distribution des tailles et nature de différentes particules colloïdales dans l'environnement. D'après Lead and Wilkinson (2006).*

Pour ces expériences qui ont été réalisées sur les rivières Confiance, Pandanus et Coco (Figure 1), un volume de 40 mL d'eau a été filtré à $0,45 \mu\text{m}$, puis scindé en deux sous-échantillons de 20 mL. Le premier de ces deux sous-échantillons de 20 mL a été conservé pour analyses et le second a été filtré à $0,20 \mu\text{m}$. Les eaux de rivières filtrées à $0,45 \mu\text{m}$ et celles filtrées à $0,45 \mu\text{m}$, puis $0,20 \mu\text{m}$ ont ensuite

été analysées par ICP-MS de manière à quantifier les concentrations en fer, nickel, chrome, manganèse, cobalt et aluminium.

Les concentrations mesurées pour chaque métal dans chacune des deux fractions granulométriques ont ensuite été normalisées à la concentration mesurée dans la fraction < 0,45 µm afin de s'affranchir des variabilités entre les trois rivières sélectionnées (Figure 50).

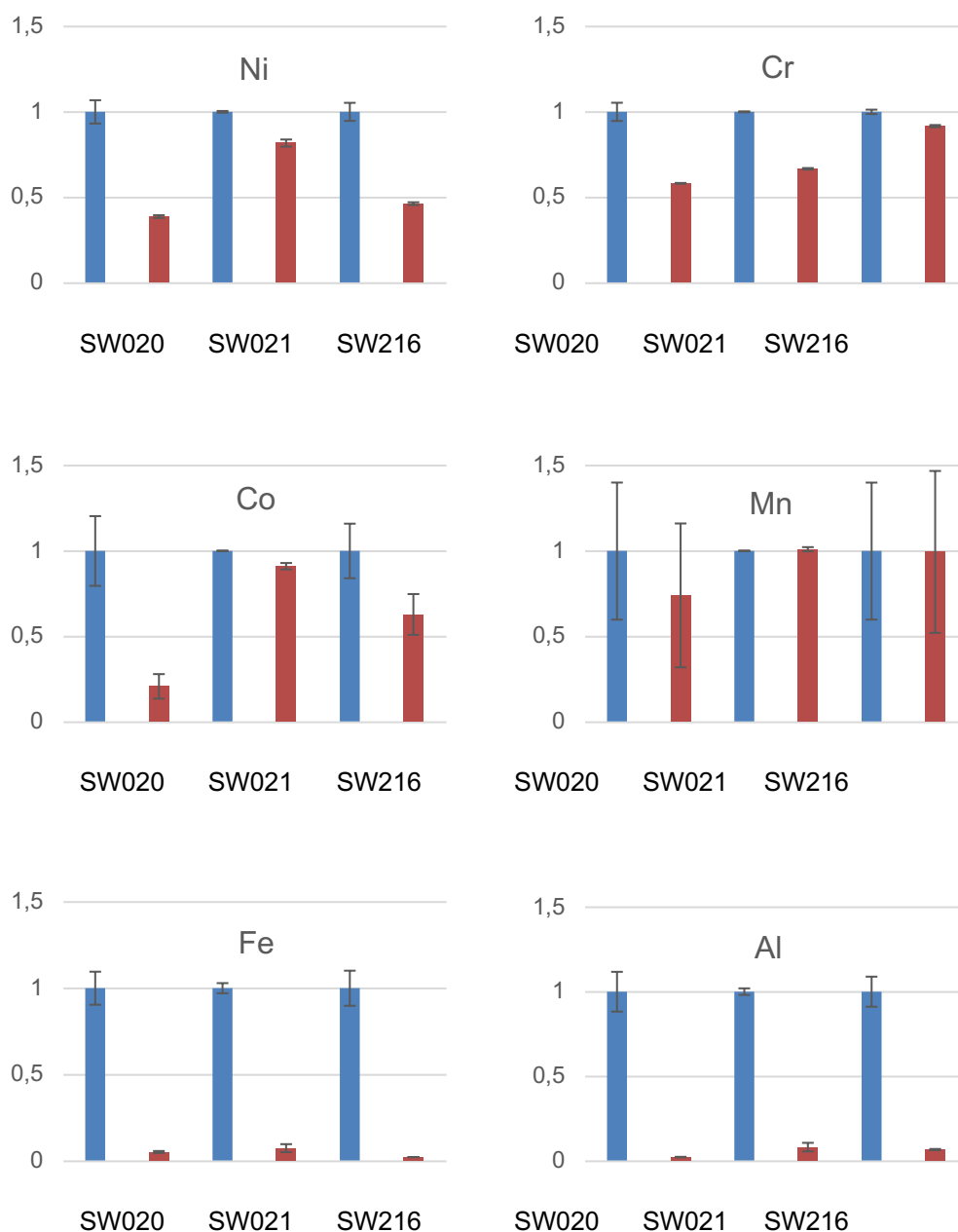


Figure 50 : Comparaison entre les concentrations en nickel (Ni), chrome (Cr), cobalt (Co), manganèse (Mn), fer (Fe) et aluminium (Al) dans les fractions < 0,45 µm (histogrammes bleus) et < 0,20 µm (histogrammes rouges) des rivières Confiance (SW020), Pandanus (SW021) et Coco (SW216). Pour chaque métal, les concentrations ont été normalisées à celles mesurées dans la fraction < 0,45 µm.

Cette représentation permet de souligner la diminution systématique des concentrations en métaux entre les fractions < 0,45 µm et < 0,2 µm (Figure 42). La seule exception est le manganèse pour lequel

les incertitudes ne permettent pas d'affirmer qu'il existe une différence de concentration entre les deux fractions granulométriques.

Les différences de concentrations mesurées entre les fractions $< 0,45 \mu\text{m}$ et $< 0,2 \mu\text{m}$ varient de 20% à 60% pour le nickel, de 10% à 50% pour le chrome et de 10% à 80% pour le cobalt (Figure 51). Ceci suggère qu'une fraction de ces métaux est présente sous forme de particules (organiques et/ou minérales) dont la taille est comprise entre $0,45 \mu\text{m}$ et $0,2 \mu\text{m}$ dans les trois rivières sélectionnées.

A l'inverse, les différences de concentrations entre les deux fractions granulométriques sont particulièrement marquées pour le fer et l'aluminium, avec des valeurs supérieures à 95% (Figure 51). Ceci suggère que ces deux éléments sont majoritairement présents sous forme de particules (organiques et/ou minérales) dont la taille est comprise entre $0,45 \mu\text{m}$ et $0,2 \mu\text{m}$ dans les trois rivières étudiées.

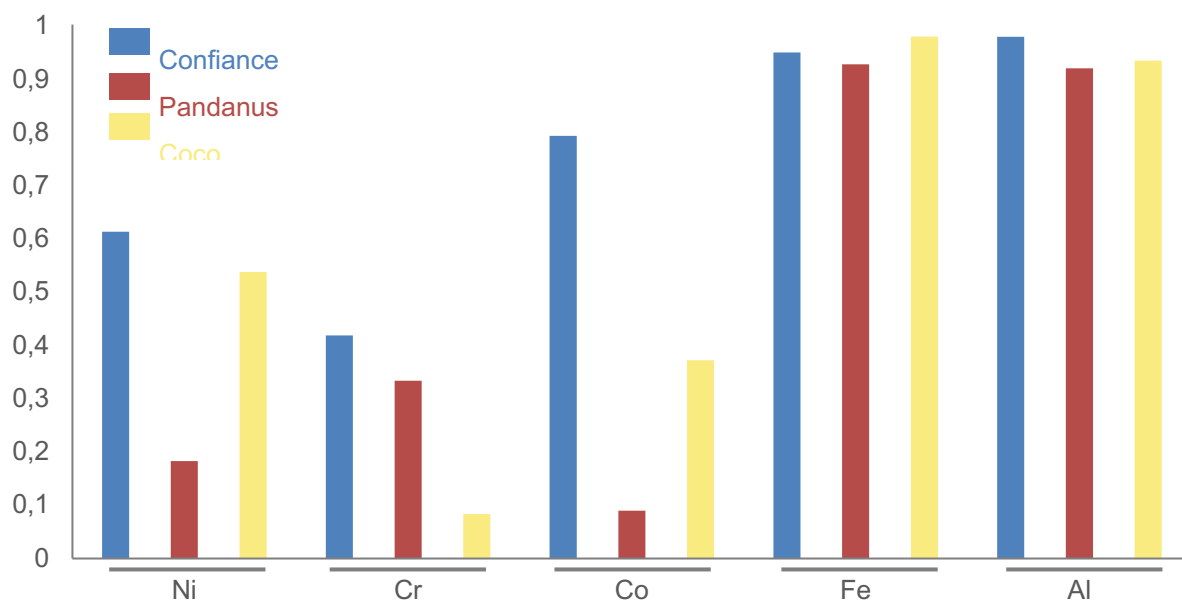


Figure 51 : Proportion de nickel (Ni), chrome (Cr), cobalt (Co), fer (Fe) et aluminium (Al) dans la fraction granulométrique comprise entre $0,45 \mu\text{m}$ et $0,20 \mu\text{m}$ dans les rivières Confiance (SW020), Pandanus (SW021) et Coco (SW216).

Ces résultats indiquent que les fractions des eaux de rivières classiquement considérées comme dissoute car filtrées à $0,45 \mu\text{m}$ sont en fait susceptibles de contenir une fraction plus ou moins importante de métaux sous forme colloïdale. Dans le cas du fer et de l'aluminium, cette fraction peut même représenter la quasi-totalité de l'élément. Dans le cas des autres métaux suivis, la proportion présente sous forme colloïdale peut être significative.

Un point important concerne l'influence de cette présence des métaux sous forme colloïdale sur leur dynamique à l'interface rivière – lagon, qui correspond au lieu géographique du plus fort contraste de salinité le long du continuum massifs miniers – rivières – lagon. En effet, à travers ce gradient de salinité, les particules colloïdales sont soumises à des phénomènes d'aggrégation-floculation plus ou moins marqués (Lead and Wilkinson, 2006).

La présence des métaux sous forme colloïdale dans les rivières suivies dans le cadre du projet DYNAMINE suggère donc que leur dynamique à l'interface rivière – lagon est susceptible d'être fortement contrôlée par ces phénomènes d'aggrégation-floculation.

4.2.2. APPROCHE EXPERIMENTALE AU LABORATOIRE

Compte tenu des résultats présentés dans le chapitre précédent, un des objectifs du projet *DYNAMINE* était d'apporter des éléments de compréhension sur le comportement physique des matières en suspension (MES) à l'interface rivière – lagon. Une étude du comportement rhéologique de MES a ainsi été réalisée dans le but de mieux comprendre la nature des interactions entre particules à l'interface eau douce/eau salée, interactions qui ont une forte influence sur la formation d'agrégats et donc sur le comportement hydrodynamique de ces MES lors de leur arrivée dans le lagon.

A défaut de quantités significatives de MES, ce sont les sédiments, échantillonnés de manière ponctuelle (environ 200 g d'échantillon de surface par site) dans le lit mineur des rivières Coco, Confiance et Tivoli aux différentes stations limnimétriques (Figure 1), qui ont été étudiés dans le cadre de ces expériences.

Les expériences ont été réalisées sur des suspensions de sédiments préparées avec des fractions massiques de 35%, 40% et 45% de sédiments de l'eau distillée. Pour la série d'échantillons dont la fraction volumique solide est égale à 40 %, une seconde série d'échantillons a été préparée avec une solution de chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de 35 g/L (concentration identique à celle de l'eau de mer). L'appareil utilisé pour les mesures est un rhéomètre HAAKE MARS III avec une configuration de mesure en cône plan. Les mesures ont été réalisées en mode d'écoulement avec une vitesse de cisaillement comprise entre 2500 et 0,2 s⁻¹.

La Figure 52 présente les résultats de viscosités limites obtenues pour les différents échantillons préparés à partir des sédiments des rivières Coco, Pandanus et Tivoli. Les valeurs de viscosité limite augmentent, d'environ trois ordres de grandeur pour des valeurs de fraction massique comprises entre 30% et 40% pour l'échantillon prélevé sur la rivière Coco et d'environ deux ordres de grandeur pour des valeurs de fraction massique comprises entre 30% et 40% pour les échantillons prélevés sur les rivières Pandanus et Tivoli.

Cette gamme de valeurs pour laquelle la viscosité augmente fortement est très inférieure à la valeur dite de « packing » d'un système de sphères dures qui est plutôt comprise entre 64% et 80% de fraction massique.

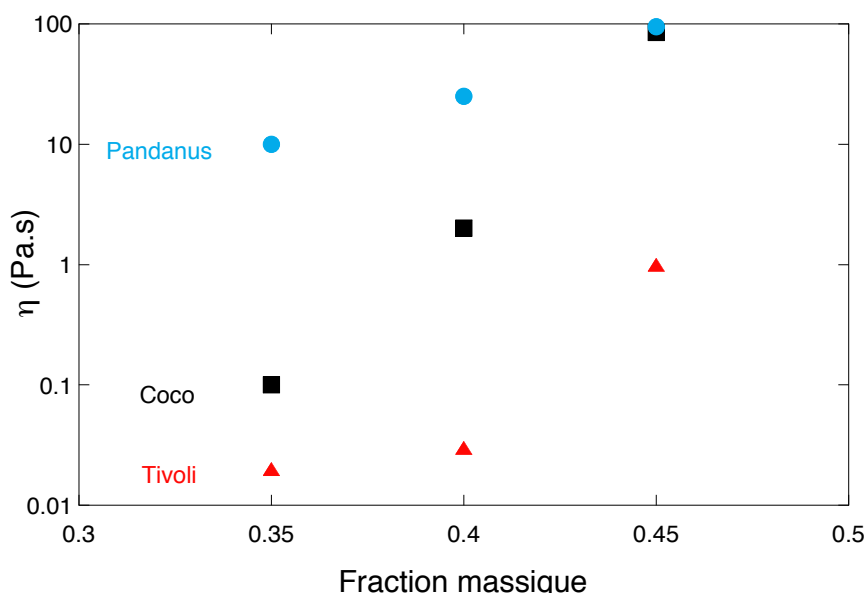


Figure 52 : Viscosité limite en fonction de la fraction massique des échantillons préparés à partir des sédiments des rivières Coco (haut gauche) Confiance (haut droite), Tivoli (bas gauche) et Pandanus (bas droite).

Ce résultat est caractéristique d'un comportement de particules anisotropes, ce qui est cohérent avec les observations effectuées en microscopie électronique en transmission (MET ; Figure 53). Ces observations MET indiquent également que les particules constituant les sédiments prélevés dans la rivière Coco présentent une morphologie de type "plaquette", alors que celles constituant les sédiments prélevés dans la rivière Pandanus présentent une morphologie de type baguette/fibre (Figure 53).

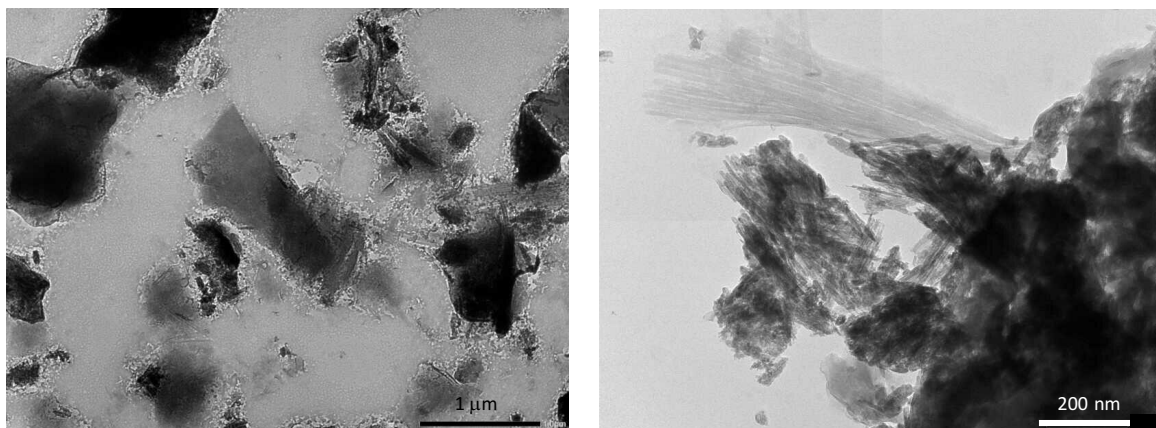


Figure 53 : Images de microscopie électronique en transmission (MET) illustrant la morphologie anisotrope des particules constituant les sédiments collectés dans les rivières Coco (gauche) et Pandanus (droite) et étudiées dans le cadre du projet DYNAMINE pour leur comportement rhéologique.

La Figure 54 présente les mesures de la contrainte τ en fonction du taux de cisaillement $d\gamma/dt$ (vitesse de la déformation de cisaillement appliquée à l'échantillon) au cours d'expériences réalisées sur des suspensions de MES/sédiments des rivières Coco et Pandanus. La contrainte critique de cisaillement correspond à la valeur de contrainte pour laquelle l'échantillon commence à s'écouler. Il s'agit de la plus haute valeur de la contrainte pour laquelle le taux de cisaillement est nul.

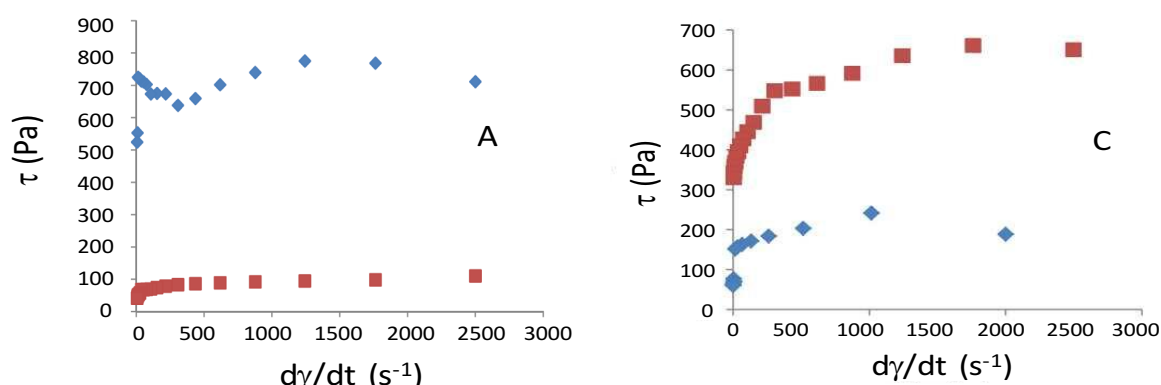


Figure 54 : Contrainte τ (en Pa) en fonction du taux de cisaillement $d\gamma/dt$ (en 1/s) mesurée sur des suspensions de MES/sédiments (fraction massique à 40 %) issus des rivières Coco (gauche) et Pandanus (droite). Les points rouges représentent les données obtenues pour les suspensions dans une solution de NaCl (35 g.L⁻¹) et les points bleus représentent les données obtenues pour les suspensions dans l'eau distillée.

De manière générale, l'augmentation de la salinité d'une suspension réduit la portée des interactions électrostatiques entre particules car ces dernières sont alors écrantées par les contre-ions du sel. Ainsi, l'augmentation de la salinité devrait avoir pour effet de diminuer la résistance de la suspension à la contrainte.

Les résultats des expériences réalisées soulignent ce comportement pour les suspensions de MES/sédiments de la rivière Coco, avec des contraintes critiques de cisaillement plus faibles dans l'eau salée que dans l'eau distillée. Ces résultats indiquent en revanche, un comportement inverse pour la suspension de MES/sédiments de la rivière Pandanus, avec une augmentation de la résistance de la suspension à la contrainte dans l'eau salée (Figure 54).

Ces différences de comportement entre les MES/sédiments des rivières Coco et Pandanus sont également observées au cours d'expériences de suivi des vitesses de sédimentation par mesure d'absorption laser réalisées sur des suspensions dans l'eau distillée ou dans l'eau salée (Figure 55).

Ces expériences indiquent d'une part la stabilité des suspensions de MES/sédiments dans l'eau distillée, par opposition à la sédimentation provoquée par l'eau salée. Ces résultats confirment l'influence de la salinité de l'eau sur la dynamique de sédimentation des MES/sédiments (Figure 55).

Comme évoqué précédemment, cette influence de la salinité sur la dynamique de sédimentation des MES/sédiments s'exerce au travers de la réduction de la portée des interactions électrostatiques entre particules. Mais, elle peut également s'exercer au travers de l'établissement de ponts cationiques Na^+ entre les MES/sédiments qui favoriseraient leur agrégation/floculation et accélérerait leur sédimentation.

Cependant, les résultats des expériences de suivi des vitesses de sédimentation par mesure d'absorption laser indiquent également que la dynamique de sédimentation des MES/sédiments de la rivière Coco dans l'eau salée est significativement plus lente que celle des MES/sédiments de la rivière Pandanus (Figure 55).

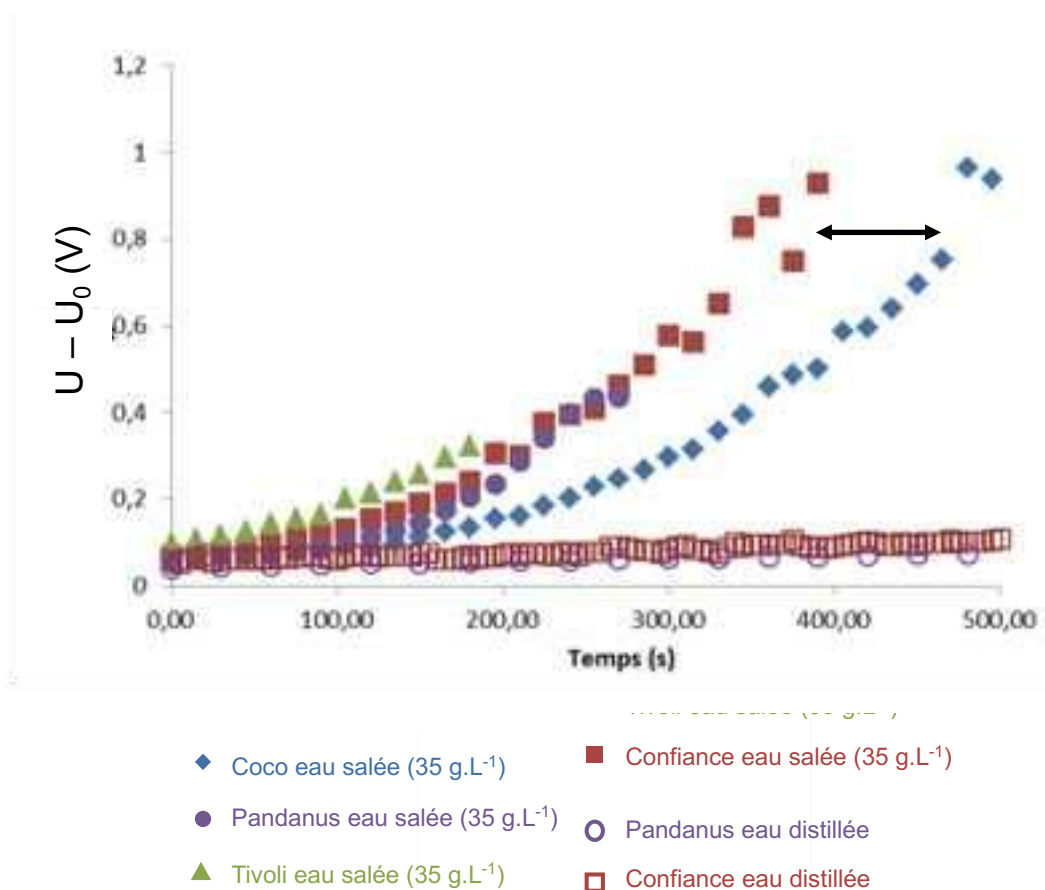


Figure 55 : Résultats d'expériences de sédimentation réalisées avec des suspensions de MES/sédiments des rivières Pandanus, Coco, Tivoli et Confiance dans de l'eau douce ou salée (35 g.L⁻¹). Les valeurs $U - U_0$ (V) en ordonnée sont corrélées à la transparence de la suspension. Plus ces valeurs sont élevées, plus la suspension est claire (plus les MES/sédiments ont sédimenté rapidement).

Ce dernier point confirme ainsi la différence de comportement rhéologique et sédimentologique des MES/sédiments des rivières Coco et Pandanus vis-à-vis de la salinité.

Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par la nature minéralogique des sédiments des rivières Coco et Pandanus. Par exemple, la morphologie en plaquette des particules constituant les sédiments de la rivière Coco mise en évidence par les observations MET suggère une proportion plus importante d'(hydr)oxydes de fer de type goethite (FeOOH) ou hémateite (Fe_2O_3). A l'inverse, la morphologie en baguette/fibre des particules constituant les sédiments de la rivière Pandanus mise en évidence par les observations MET suggère une proportion plus importante de phyllosilicates de type talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) ou serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Ces hypothèses sont confirmées par les analyses par diffraction des rayons X qui ont permis de préciser la minéralogie quantitative de ces deux types de sédiments. Ces analyses indiquent en effet que les sédiments de la rivière Pandanus sont constitués de 44 % de serpentine de type antigorite, de 33% de talc, de 20% de goethite, de 2% de quartz (SiO_2) et de 1% d'hématite, alors que ceux de la rivière Coco sont constitués de 47 % de goethite, de 44% de serpentine de type antigorite, de 7% de quartz (SiO_2), de 1% de talc et de 1% d'hématite.

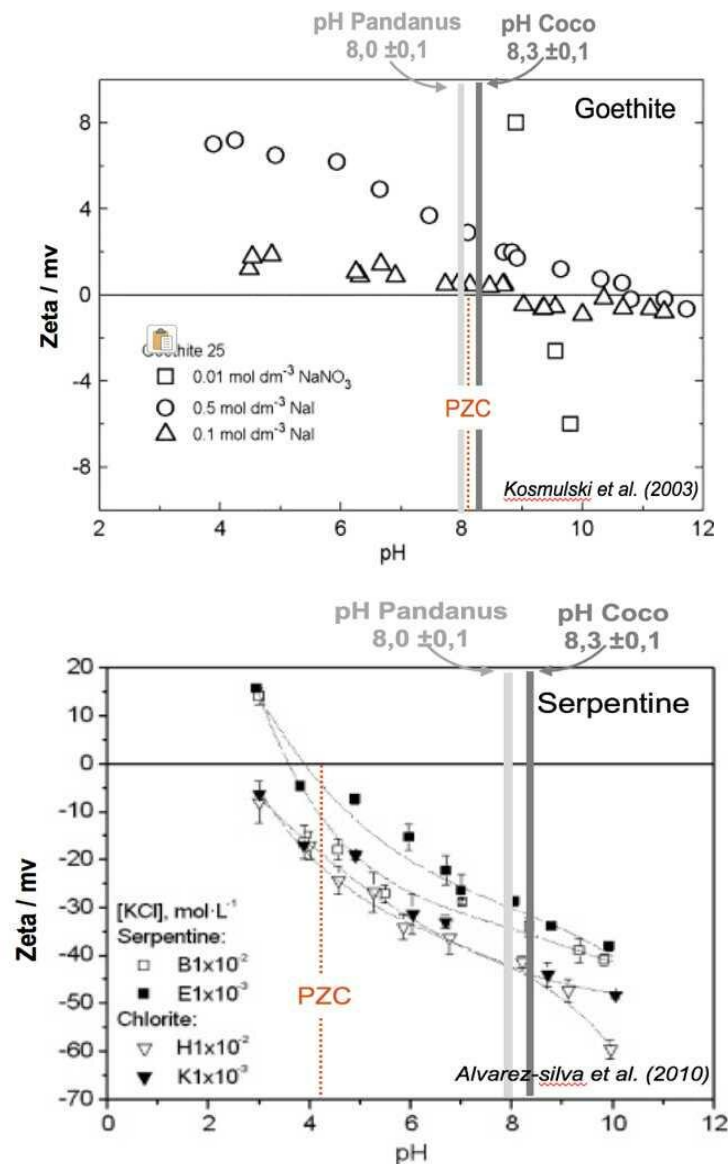


Figure 56 : Variation de la charge de surface de la goethite (haut) et de la serpentine (base) en fonction du pH. Le pH pour lequel le potentiel zéta est nul correspond à point de charge nul (point of zero charge ou PZC en anglais). D'après Kosmulski et al. (2003) et Alvarez-Silva et al. (2010).

Or, les propriétés de surface de ces deux catégories de minéraux ((hydr)oxydes de fer et phyllosilicates) sont très différentes. Ceci est illustré sur la Figure 56 qui présente des données issues de la littérature montrant l'évolution de la charge de surface (potentiel zéta) de la goethite et d'une serpentine en fonction du pH.

Ces données indiquent que la surface de la goethite est globalement neutre pour un pH proche de 8 (valeur indiquée par le point de charge nulle ou point of zero charge – PZC en anglais), alors que le pH de neutralité de surface de la serpentine est plutôt proche de 4. Cette dernière valeur de point de charge nulle est représentative de celle des phyllosilicates en général.

La charge de surface des minéraux tend vers des valeurs positives lorsque le pH est inférieur au point de charge nulle car les sites de surface sont progressivement saturés par les protons (ions H⁺) de la solution. A l'inverse, elle tend vers des valeurs négatives lorsque le pH augmente pour cause de saturation des sites de surface par les hydroxydes (OH⁻).

Le pH des rivières Coco et Pandanus est proche de 8, soit une valeur proche du point de charge nulle de la goethite mais bien supérieure au point de charge nulle de la serpentine (et donc des phyllosilicates). La surface de la goethite doit donc être globalement neutre dans les deux rivières, alors que celle des phyllosilicates doit être fortement chargée négativement.

Les MES/sédiments de la rivière Pandanus sont donc majoritairement constitués de phyllosilicates chargés négativement, alors que ceux de la rivière Coco sont constitués en fraction équivalente de goethite non chargée et de phyllosilicates chargés négativement.

Dans ces conditions, une augmentation de salinité est susceptible d'accélérer fortement la sédimentation des MES/Sédiments de la rivière Pandanus par l'établissement de ponts cationiques entre les ions Na⁺ et les surfaces négatives des phyllosilicates. En revanche, l'effet est censé être moins marqué sur les MES/sédiments de la rivière Coco qui contiennent une fraction moins importante de minéraux chargés.

Ainsi, les différences de propriétés de surface des minéraux qui constituent les MES/sédiments des rivières Coco et Pandanus, notamment pour ce qui concerne leur charge électrique, semblent expliquer leurs différences de comportement rhéologique et sédimentologique vis-à-vis de la salinité.

Les résultats obtenus font donc apparaître la minéralogie des MES/sédiments des rivières comme un paramètre particulièrement important pour comprendre et modéliser leur dynamique à l'interface eau douce / eau salée, et donc à l'interface rivière/lagon.

Une perspective intéressante pourrait consister à étendre ces expérimentations sur le comportement rhéologique et sédimentologique des MES/sédiments des rivières du massif du Koniombo aux différentes fractions granulométriques qui constituent ces échantillons afin de souligner un effet éventuel de ce paramètre sur les propriétés observées, notamment au regard des expériences qui ont montré la présence de métaux dans des fractions de très petites tailles (fractions colloïdales).

4.2.3. SUIVI PAR TELEDETECTION

Parallèlement à ces études en laboratoire, l'étude de la dynamique des MES/Sédiments à l'interface rivière/lagon a également été abordée dans le cadre du projet *DYNAMINE* en tentant de quantifier la turbidité des eaux du lagon de la zone VKP (Voh-Koné-Pouembout) sur la base d'images satellite MODIS.

Cette approche a pu être développée grâce à la mise à disposition par le laboratoire Analytical Environmental Laboratory (AEL) d'une base de données de valeurs de turbidité *in situ* (mesures réalisées par sonde CTD) établie durant plusieurs années dans le cadre de différents suivis environnementaux réalisés pour la société KNS.

Dans le cadre du travail réalisé, les valeurs de turbidité *in situ* de 2014 et 2015 ont été utilisées. Ces valeurs de turbidité *in situ* étant relativement homogènes, c'est la valeur médiane des mesures quotidiennes qui a été retenue pour chaque station. Les coïncidences entre ces valeurs médianes de turbidité *in situ* et les mesures satellite ont ensuite été déterminées à une différence temporelle de 2 jours maximum. Cette approche a permis d'identifier 494 coïncidences entre images MODIS et valeurs de turbidité *in situ*.

Une fois établies, ces coïncidences ont été utilisées pour développer un modèle SVR (Support Vector Regression) destiné à estimer la turbidité à partir de paramètres optiques accessibles par images satellite, telle que la réflectance. La modélisation SVR consiste à construire un modèle sur la base d'un jeu de données servant à la phase d'apprentissage du modèle (calage des paramètres), pour ensuite tester ce modèle sur un jeu de données d'application.

Dans le cadre de cette étude, le jeu de données d'apprentissage représentait environ 70% des mesures *in situ* disponibles et le jeu de données d'application du modèle représentait environ 30% de ces mesures *in situ* disponibles. Chaque modèle créé a été testé sur 10 jeux de données d'application extraits aléatoirement des mesures *in situ* réservées à l'application du modèle. Davantage de détails sur l'implémentation du modèle SVR sont disponibles dans Wattelez et al. (2017).

Dans un premier temps, plusieurs canaux satellite dans le domaine du visible ont été testés avec cette approche par modélisation SVR, et les meilleurs résultats obtenus correspondent aux corrélations linéaires calculées entre les mesures *in situ* de turbidité et les valeurs des canaux satellite de réflectance $R_{rs}(555)$, $R_{rs}(645)$ et $R_{rs}(667)$.

Dans un second temps, des paramètres tels que la bathymétrie et la couleur du fond ont ensuite été intégrés à la modélisation SVR pour tester leur influence sur la qualité des corrélations entre turbidité estimées et turbidité *in situ*.

Les résultats obtenus avec les deux types de modélisation (canaux optiques uniquement ou canaux optiques et paramètres additionnels tels que bathymétrie et couleur du fond) sont présentés en Figure 57.

Ces résultats indiquent que la corrélation entre turbidité estimée et turbidité *in situ* est meilleure après intégration de la bathymétrie dans la modélisation SVR ($R^2 = 0,34$ comparativement à celle obtenue sur la base des seuls canaux optiques ($R^2 = 0,26$)). Ils indiquent également que cette corrélation est encore meilleure ($R^2 = 0,46$) lorsque la modélisation SVR intègre la couleur du fond.

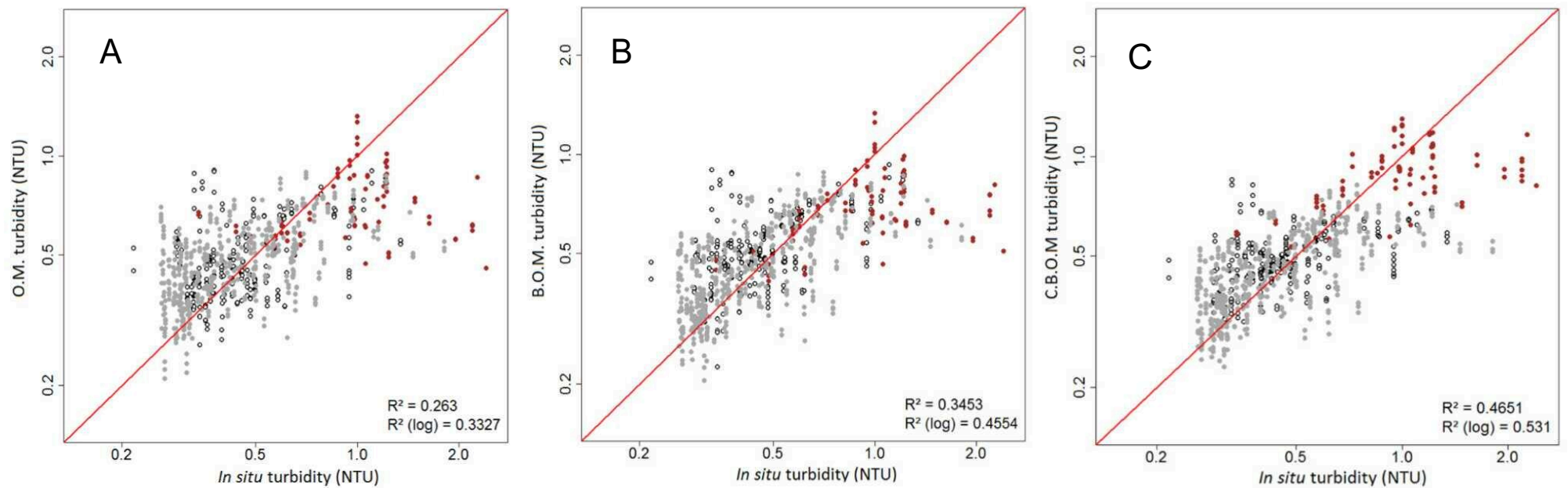


Figure 57 : Corrélations entre la turbidité estimée à partir des différents modèles et la turbidité mesurées in situ. A. Modèle n'intégrant que les canaux optiques. B. Modèle intégrant les canaux optiques et la bathymétrie. C. Modèle intégrant les canaux optiques, la bathymétrie et la couleur du fond. D'après Wattelez et al. (2017).

Sur la base de ces bonnes corrélations obtenues avec la modélisation SVR, des essais de représentation spatiale de la turbidité estimée à l'échelle du lagon de Koné ont été réalisés en intégrant les canaux optiques et la bathymétrie.

En dépit de l'amélioration notable de la modélisation lorsque la couleur des fonds est également intégrée au modèle, ce dernier paramètre n'a pas pu être considéré pour ces premiers essais car il n'existe pas de cartographie de la couleur des fonds dans le lagon de Nouvelle-Calédonie.

Un exemple de résultat de cette modélisation intégrant les paramètres optiques et la bathymétrie est présenté pour des données satellites collectées le 24 juin 2014 (Figure 58).

Ces résultats indiquent que l'approche par modélisation SVR est capable de restituer des valeurs de turbidité réalistes par rapport aux turbidités mesurées *in situ*.

De plus, l'approche par modélisation SVR développée dans le cadre de cette étude améliore significativement la qualité des turbidités estimées par rapport au précédent algorithme développé par Ouillon et al. (2008).

Cette différence est essentiellement due au fait que la modélisation SVR intègre la bathymétrie, ce que ne faisait pas le modèle développé par Ouillon et al. (2008) car ce dernier était principalement basé sur un jeu de données provenant de zone en eau relativement profondes (lagon Sud de la Nouvelle-Calédonie et Fidji).

Compte tenu de l'amélioration apportée par l'intégration de la couleur des fonds dans la modélisation SVR, mais de l'absence de cartographie des fonds lagonaires en Nouvelle-Calédonie, un travail supplémentaire a été entrepris dans le cadre du projet *DYNAMINE* dans le but de générer une cartographie des fonds dans la zone du lagon VKP.

Pour ce faire, une image satellite Sentinel-2 correspondant à une situation sans turbidité a été sélectionnée. Cette image correspond à la date du 31 juillet 2017. Pour le cas présent, nous n'avons considéré que les fichiers de réflectance avec correction des effets de pente (fichiers FRE) et les fichiers de masque nuage (fichiers CLM).

Certaines bandes spectrales ayant une résolution de 10 m (bandes à 496,6 nm, 560 nm, 664,5 nm et 835,1 nm), alors que d'autres ont une résolution de 20 m (bandes à 703,9 nm, 740,2 nm, 782,5 nm et 864,8 nm), la résolution des bandes à 10 m a été dégradée à 20 m dans un souci d'homogénéisation. Enfin, les pixels terrestres, nuageux et trop profonds (profondeur supérieure à 30 m) ont été filtrés et n'ont pas été traités.

Puis, la méthode de Lyzenga (Minghelli-Roman & Dupouy, 2014) a été appliquée sur l'image afin de corriger le signal perçu par le satellite en retirant la contribution de l'eau. L'image sélectionnée ne comportant pas de signal de turbidité, cette étape de retrait du signal de l'eau avait pour objectif de ne conserver que le signal du fond sur l'image satellite.

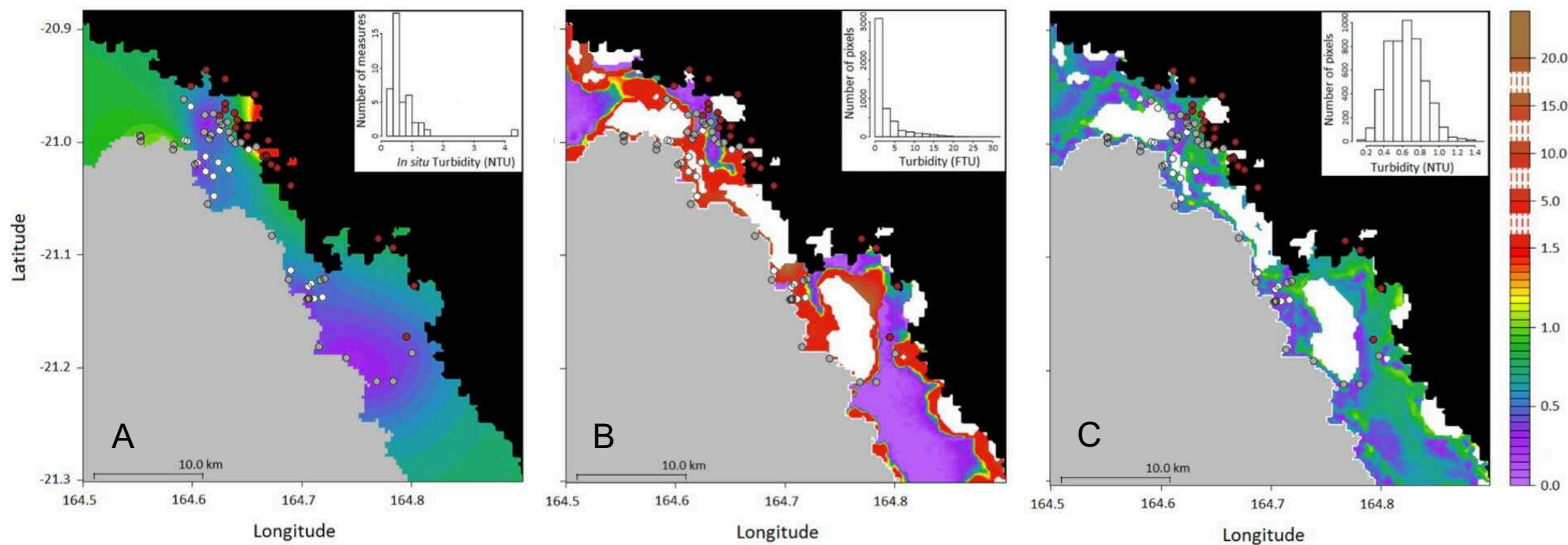


Figure 58 : Turbidité dans le lagon de Koné le 24 juin 2014. A. Turbidité mesurée in situ. B. Turbidité estimée à l'aide du modèle développé par Ouillon et al., (2008). C. Turbidité estimée à l'aide du modèle développé dans le cadre du projet DYNAMINE (Wattelez et al., 2017).

L'approche développée reposait sur l'équation (9) qui indique que la réflectance de surface $\rho_s(\lambda)$ est fonction de la réflectance du fond $\rho_b(\lambda)$, de la réflectance de l'eau profonde $\rho_w(\lambda)$, du coefficient d'atténuation $k_d(\lambda)$ et de la distance entre la surface de l'eau et le plancher océanique z (Maritorena et al., 1994).

$$\rho_s(\lambda) = [\rho_b(\lambda) - \rho_w(\lambda)] e^{-2k_d(\lambda)z} + \rho_w(\lambda) \quad (9)$$

L'objectif étant d'obtenir la réflectance supposée permanente du fond $\rho_b(\lambda)$ pour chaque pixel de l'image, l'équation (9) a été inversée pour obtenir l'équation (10).

$$\rho_b(\lambda) = [\rho_s(\lambda) - \rho_w(\lambda)] e^{2k_d(\lambda)z} + \rho_w(\lambda) \quad (10)$$

La bathymétrie z étant déjà connue sur la zone du lagon VKP, la détermination de la réflectance du fond $\rho_b(\lambda)$ à partir de la réflectance de surface $\rho_s(\lambda)$ donnée par le satellite a nécessité l'estimation du coefficient d'atténuation de l'eau $k_d(\lambda)$ et de la réflectance de l'eau profonde « sans fond » $\rho_w(\lambda)$.

Cette estimation a été réalisée selon la méthode décrite dans Minghelli-Roman & Dupouy (2014) qui repose sur plusieurs conditions et hypothèses.

Tout d'abord, cette méthode nécessite qu'au moins un des pixels de l'image satellite corresponde à une situation en eau profonde. Sur ce pixel, la réflectance en eau profonde ρ_w peut alors être estimée par la réflectance de surface ρ_s . La valeur obtenue est ensuite propagée à l'ensemble de l'image satellite, en faisant l'hypothèse d'homogénéité et de constance du coefficient ρ_w sur l'ensemble de l'image. Bien entendu, si plusieurs pixels correspondent à la situation en eau profonde, c'est alors la valeur moyenne des réflectances de surface ρ_s qui est utilisée comme valeur de la réflectance en eau profonde ρ_w .

Ensuite, la méthode Minghelli-Roman & Dupouy (2014) repose sur l'hypothèse selon laquelle le coefficient d'atténuation k_d est constant et faible sur l'ensemble de l'image. Les valeurs de ce coefficient d'atténuation k_d sont alors estimées pour plusieurs longueurs d'onde par régression sur plusieurs points de l'image dont la profondeur est connue et dont la colonne d'eau n'est pas contaminée par des particules en suspension (nécessité de disposer d'une image correspondant à une situation sans turbidité).

Cette deuxième étape de la méthode a été appliquée à l'ensemble des pixels de l'image dont la profondeur était inférieure à 30 m pour des valeurs de longueur d'onde λ de 496,6 nm, 560 nm, 664,5 nm et 703,9 nm (une série a également été réalisée en ajoutant les longueurs d'onde de 740,2 nm et 782,5 nm).

Une fois le coefficient d'atténuation k_d , la réflectance en eau profonde ρ_w , la profondeur z et la réflectance de surface ρ_s connus, la réflectance du fond ρ_b a été estimée pour chaque pixel de l'image.

Les valeurs de réflectance du fond ρ_b estimées pour chaque pixel ont ensuite été utilisées pour réaliser une classification non supervisée à l'aide de l'algorithme des centres mobiles (k-means) afin de séparer les pixels en différents groupes sur la base de la caractéristique spectrale du fond.

Le traitement des données a été réalisé avec le logiciel R version 3.1.0 (R Core Team, 2014). La classification par les centres mobiles a été effectuée avec la fonction « kmeans » de la bibliothèque « stats » et la fonction « kmeansruns » de la bibliothèque « fpc » qui permettait de calculer l'indice de Calinski-Harabasz.

La cartographie des groupes de fonds ainsi établie est présentée en Figure 59. Cette cartographie qui repose sur la distinction de 5 groupes de fonds présente une très grande similitude avec l'image satellite.

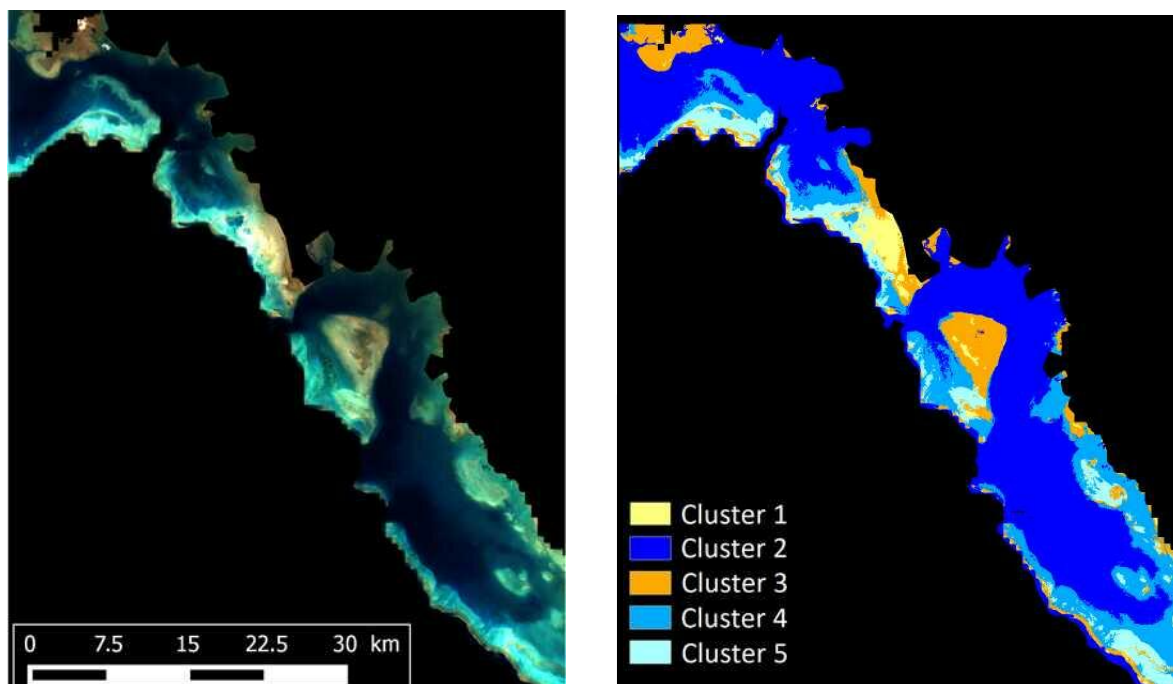


Figure 59 : Image satellite de la zone VKP le 31 juillet 2017 (gauche) et cartographie des fonds réalisée selon la méthode Minghelli-Roman & Dupouy (2014).

Cette cartographie des fonds sur la zone VKP a vocation à être utilisée pour le modèle SVR développé pour estimer la turbidité sur la zone VKP du lagon et qui indiquait que l'ajout de la couleur des fonds était censé améliorer la modélisation (Figure 57).

Cette approche sera également utilisée pour quantifier la concentration en chlorophylle-*a* dans les eaux du lagon de la zone VKP à partir d'images satellite. En effet, bien que cette quantification de la concentration en chlorophylle-*a* ait déjà été réalisée avec succès dans le lagon Est à l'aval de Thio (Wattelez et al., 2016), l'algorithme développé n'était jusqu'à présent pas applicable au lagon de la zone VKP car il n'intègre pas la contribution du fond (le lagon Est étant principalement en eaux profondes et la contribution de ce fond étant donc inexistante).

Les images satellite devraient ainsi pouvoir être utilisées pour estimer la variabilité spatio-temporelle de la turbidité et de la chlorophylle-*a* à l'échelle de la Nouvelle-Calédonie, dans le but d'améliorer notre compréhension des liens possibles entre ces deux paramètres. Les informations ainsi obtenues seraient alors susceptibles d'être utilisées pour estimer les impacts potentiels de la mise en exploitation des massifs miniers sur la production primaire (phytoplancton) dans le lagon calédonien.

Les points à retenir ...

A l'exception du manganèse pour lequel les incertitudes ne permettent pas de conclure, les concentrations des métaux dans les eaux des rivières Confiance, Pandanus et Coco filtrées à 0,45 µm sont systématiquement plus élevées que celles mesurées dans les mêmes eaux filtrées à 0,20 µm.

Les différences de concentrations entre ces deux fractions granulométriques pour le nickel (20% à 60%), le chrome (10% à 50%) et le cobalt (10% à 80%) suggèrent qu'une fraction significative de ces métaux est présente sous forme de particules (organiques et/ou minérales) dont la taille est comprise entre 0,45 µm et 0,2 µm dans les trois rivières sélectionnées. Pour le fer et l'aluminium, les différences de concentrations encore plus marquées (> 95%) suggèrent une présence majoritaire sous cette forme.

Ces résultats indiquent que les fractions des eaux de rivières classiquement considérées comme dissoute car filtrées à 0,45 µm sont en fait susceptibles de contenir une fraction plus ou moins importante de métaux sous forme colloïdale.

Cette présence des métaux sous forme colloïdale suggère que leur dynamique a travers du gradient de salinité caractéristique de l'interface rivière – lagon est susceptible d'être fortement contrôlée par des phénomènes d'aggrégation-floculation.

Les résultats d'expériences réalisées en laboratoire confirment l'influence de la salinité sur le comportement rhéologique de suspensions sédimentaires et sur la dynamique de sédimentation des MES/sédiments.

Ces résultats soulignent également des différences de comportement entre les MES/sédiments de la rivière Coco et ceux de la rivière Pandanus, qui sont attribuées à la nature des MES/sédiments.

En effet, les MES/sédiments de la rivière Pandanus sont majoritairement constitués de phyllosilicates chargés négativement, alors que ceux de la rivière Coco sont constitués en fraction équivalente de goethite non chargée et de phyllosilicates chargés négativement.

Les résultats obtenus font donc apparaître la minéralogie des MES/sédiments des rivières comme un paramètre particulièrement important pour comprendre et modéliser leur dynamique à l'interface eau douce / eau salée, et donc à l'interface rivière/lagon.

Parallèlement à ces études en laboratoire, l'étude de la dynamique des MES/Sédiments à l'interface rivière/lagon a également été abordée en tentant de quantifier la turbidité des eaux de la zone VKP du lagon sur la base d'images satellite MODIS.

Cette étude a consisté à développer un modèle SVR (Support Vector Regression) destiné à estimer la turbidité à partir de paramètres optiques accessibles par images satellite, tels que la réflectance, sur 494 coïncidences entre les valeurs de turbidité *in situ* disponibles pour la période 2014-2015 et les images satellites.

Dans un premier temps, plusieurs canaux satellite dans le domaine du visible ont été testés, et les meilleurs résultats ont été obtenus pour les canaux satellite de réflectance $R_{RS}(555)$, $R_{RS}(645)$ et $R_{RS}(667)$. Dans un second temps, des paramètres tels que la bathymétrie et la couleur du fond ont été intégrés pour tester leur influence sur la qualité de la modélisation SVR.

Les résultats obtenus indiquent une amélioration de la modélisation après intégration de la bathymétrie, comparativement à celle réalisée sur la base des seuls canaux optiques. Ils indiquent également une modélisation encore améliorée lorsque la couleur du fond est considérée

Sur la base de ces bonnes modélisations, des essais de représentation spatiale de la turbidité estimée à l'échelle du lagon de Koné ont été réalisés en intégrant les canaux optiques et la bathymétrie. La couleur des fonds n'a pas pu être considérée pour ces premiers essais du fait de l'absence de cartographie de la couleur des fonds dans le lagon de Nouvelle-Calédonie.

La cartographie obtenue indique que l'approche par modélisation SVR développée dans le cadre de cette étude améliore significativement la qualité des turbidités estimées par rapport à l'algorithme qui était utilisé jusqu'à présent.

Compte tenu de l'amélioration apportée par l'intégration de la couleur des fonds dans la modélisation SVR, mais de l'absence de cartographie des fonds lagonaire en Nouvelle-Calédonie, un travail supplémentaire a été entrepris dans le cadre du projet *DYNAMINE* dans le but de générer une cartographie des fonds dans la zone VKP du lagon.

Ce travail supplémentaire a été réalisé sur une image satellite Sentinel-2 correspondant à une situation sans turbidité sur laquelle la contribution de l'eau a été supprimée afin de ne conserver que le signal du fond.

Le signal du fond pour chaque pixel a ensuite été utilisé pour réaliser une classification non supervisée à l'aide de l'algorithme des centres mobiles (k-means) afin de séparer les pixels en différents groupes sur la base de la caractéristique spectrale du fond.

La cartographie des groupes de fonds ainsi établie repose sur la distinction de 5 groupes de fonds et elle présente une très grande similitude avec l'image satellite.

Cette cartographie des fonds sur la zone VKP du lagon sera utilisée prochainement pour le modèle SVR qui indiquait que l'ajout de la couleur des fonds était censé améliorer la modélisation. Elle sera également utilisée pour modéliser la distribution de la chlorophylle-*a*.

Les images satellite devraient ainsi pouvoir être utilisées pour estimer la variabilité spatio-temporelle de la turbidité et de la chlorophylle-*a* à l'échelle de la Nouvelle-Calédonie dans le but d'améliorer notre compréhension des liens possibles entre ces deux paramètres.

4.3. CRISTALLOCHIMIE DES SEDIMENTS DU LAGON ET SPECIATION DES METAUX

Les environnements sédimentaires sont bien connus pour leurs conditions physico-chimiques particulières favorables au développement d'une activité bactérienne basée sur les réactions d'oxydo-réduction de nombreux éléments (fer, manganèse, nitrates, sulfates...) qui interviennent dans plusieurs cycles métaboliques vitaux (respiration, photo- ou chimiosynthèse). Cette activité bactérienne conduit généralement au développement de conditions anoxiques dans les premiers centimètres des sédiments. Dans ces conditions, la réduction microbienne des (hydr)oxydes de Fe(III) peut conduire à la transformation de ces phases minérales en (hydr)oxydes et sulfures de Fe(II)-Fe(III), tels que des magnétites biogéniques (Lovley et al., 1987), des rouilles vertes (fougérite) (Génin et al., 1998) et des sulfures de fer (Rickard and Luther, 2007).

En Nouvelle-Calédonie, les métaux étant principalement apportés aux écosystèmes littoraux sous forme associée (co-précipités et/ou adsorbés) avec les (hydr)oxydes de Fe(III) (Becquer et al., 2001 ; 2006 ; Quantin et al., 2002 ; Perrier et al., 2006 ; Fandeur et al., 2009a, 2009b, Dublet et al., 2012 ; 2013), ceci soulève la question de la dynamique des métaux en lien avec ces réactions de transformation des phases porteuses au cours de la diagenèse précoce.

C'est dans le but de répondre à cette question qu'un des volets du projet *DYNAMINE* concernait l'étude de la cristallogénie des sédiments du lagon et de la spéciation des métaux.

4.3.1. CRISTALLOCHIMIE DES SEDIMENTS DU LAGON

Dans un premier temps, l'étude de la cristallogénie des sédiments du lagon a été abordée par microscope électronique à balayage couplée à l'analyse EDS (MEB-EDS). Ces analyses ont été réalisées à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC, Sorbonne Université) avec un appareil de type GEMINI ZEISS Ultra55 équipé d'un canon à effet de champs.

Dans un premier temps, les analyses MEB-EDS ont permis de mettre en évidence différentes phases porteuses du nickel. En effet, certaines de ces analyses indiquent une association du nickel avec des sulfures de fer (probablement de la pyrite FeS_2 si l'on se réfère aux analyses minéralogiques), alors que d'autres analyses montrent que le nickel est associé à un silicate riche en fer, et qui présente des concentrations non-négligeables en aluminium et en magnésium (Figure 60).

Un premier point important de ces résultats est que la pyrite ne contient pas systématiquement du nickel, comme cela est illustré dans les analyses MEB-EDS de la Figure 60. Cette hétérogénéité avait déjà été observée dans les sédiments de mangrove de la baie de Vavouto (Noël et al., 2014 ; 2015). Cependant, la fréquence d'observation des pyrites contenant du nickel dans les sédiments du lagon apparaît plus faible que dans les sédiments de mangrove.

Un second point important est que le nickel est systématiquement associé à la phase silicatée et que cette dernière contient également des concentrations significatives en d'autres métaux comme le chrome et le manganèse.

Les analyses MEB-EDS de cette phase silicatée présentent des concentrations variables en silicium et en oxygène, ce qui laisse supposer qu'elle pourrait être intimement mélangée à des (hydr)oxydes de fer plus ou moins riches en nickel. Cette contribution des (hydr)oxydes de fer à la spéciation du nickel a déjà été décrite dans les sédiments de mangroves (Noël et al., 2014), dans les massifs latéritiques (Dublet et al., 2012 ; Fandeur et al., 2009a) et dans les sédiments de lagon de la baie de Dumbéa (Ambatsian et al., 1997).

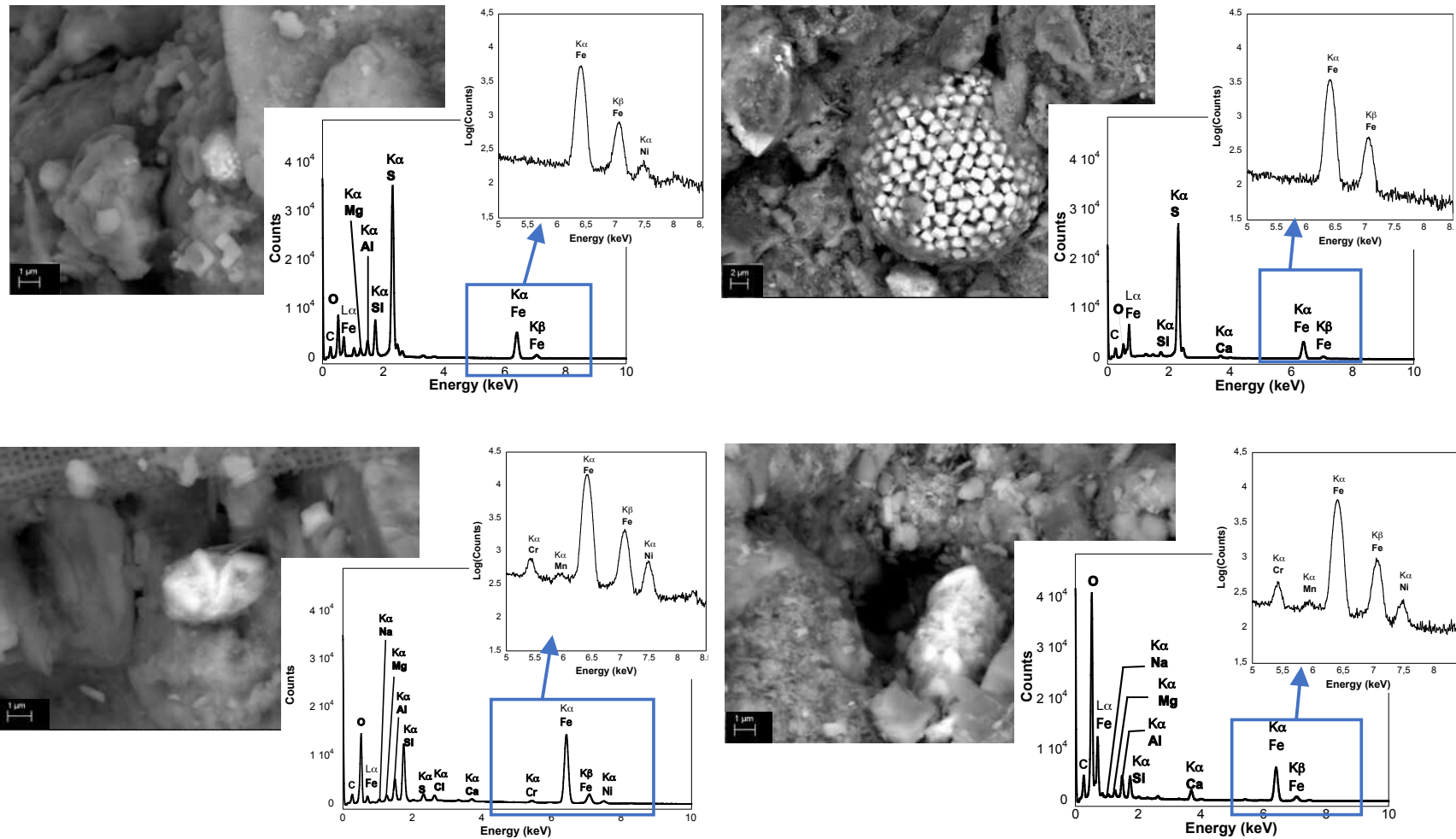


Figure 60 : Exemple de résultats obtenus lors des observations et analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les sédiments du lagon. Les images (mode électrons secondaires) et analyses SEM-EDS du haut indiquent la présence de pyrite (FeS_2), alors que celles du bas indiquent la présence d'une phase minérale contenant du silicium, du fer, de l'aluminium et du magnésium. Les analyses du haut indiquent que les concentrations en nickel dans la pyrite sont faibles, voire nulles dans certains cas. A l'inverse, les analyses du bas indiquent des concentrations significatives en nickel dans la phase silicatée. D'après Merrot (2019).

Dans l'hypothèse d'un tel mélange de deux phases minérales de compositions différentes, l'analyse MEB-EDS ne permet pas de discriminer les associations des métaux avec les différentes phases de taille micronique. C'est la raison pour laquelle la microscopie électronique à transmission couplée à l'analyse EDX (MET-EDX) a été mise en œuvre pour analyser cette phase silicatée individuellement.

Ces observations et analyses MET-EDX ont été réalisées à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPIC, Sorbonne Université) avec un appareil de type MET-JEOL 2100F couplé à un détecteur EDX. Pour ces analyses, quelques milligrammes d'échantillons secs ont été dilués dans de l'éthanol et placés dans un bain à ultrasons pendant quelques dizaines de minutes. Une goutte de cette solution a ensuite été déposée sur une grille de cuivre.

Les résultats de ces analyses MET-EDX de la phase silicatée confirment la composition chimique observée en MEB-EDS, à savoir une concentration élevée en fer et des concentrations plus faibles en aluminium et en magnésium (Figure 61). Par ailleurs, les observations visuelles indiquent que la phase silicatée en question présente une morphologie de type "plaquette" avec des limites plus ou moins flexueuses.

Ces observations suggèrent que la phase silicatée en question correspond à un phyllosilicate. Compte tenu de la chimie indiquée par les analyses MET-EDX, ce phyllosilicate pourrait correspondre à une smectite ferrifère de type nontronite $[(Ca,Na)_xFe_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O]$ ou à un mica ferrifère de type glauconite $[(Ca,Na,K)_x(Fe,Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O]$, plus communément appelé "green-clays" (Baldermann et al., 2015).

La caractérisation fine de ces phyllosilicates porteurs de nickel (accessoirement du chrome et du manganèse) par des analyses par diffraction des rayons X sur préparation orientées, après différents traitements physico-chimiques (chauffage, échange à l'éthylène-glycol) a permis de préciser le caractère smectitique (capacité de gonflement et/ou de rétractation) de certains d'entre eux.

Il est intéressant de noter que la contribution de la smectite au piégeage des métaux dans le lagon de Nouvelle-Calédonie a été récemment évoquée dans le cadre d'une étude portant sur les matières en suspension dans les baies de St Vincent, Boulari et Dumbéa (Fernandez et al., 2017). La mise en évidence d'une contribution de phyllosilicates de type glauconite au piégeage des métaux dans les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie est quant à elle nouvelle.

De plus, d'autres analyses MET-EDX indiquent la présence de phyllosilicates de type serpentine identifiés comme du chrysotile et de la greenalite/berthierine. Compte tenu de la présence relativement abondante de chrysotile dans certains niveaux du massif ultrabasique du Koniambo, ce minéral argileux est considéré comme hérité dans les sédiments du lagon. En revanche, la phase de type greenalite/berthierine est considérée comme néoformée dans ces sédiments.

L'ensemble des résultats de cristallographie indiquent ainsi la présence de trois types de minéraux argileux porteurs de fer et de nickel : un phyllosilicate riche en fer de type smectite (nontronite) et deux phyllosilicates de type serpentine identifiés comme du chrysotile et une phase de type greenalite/berthierine.

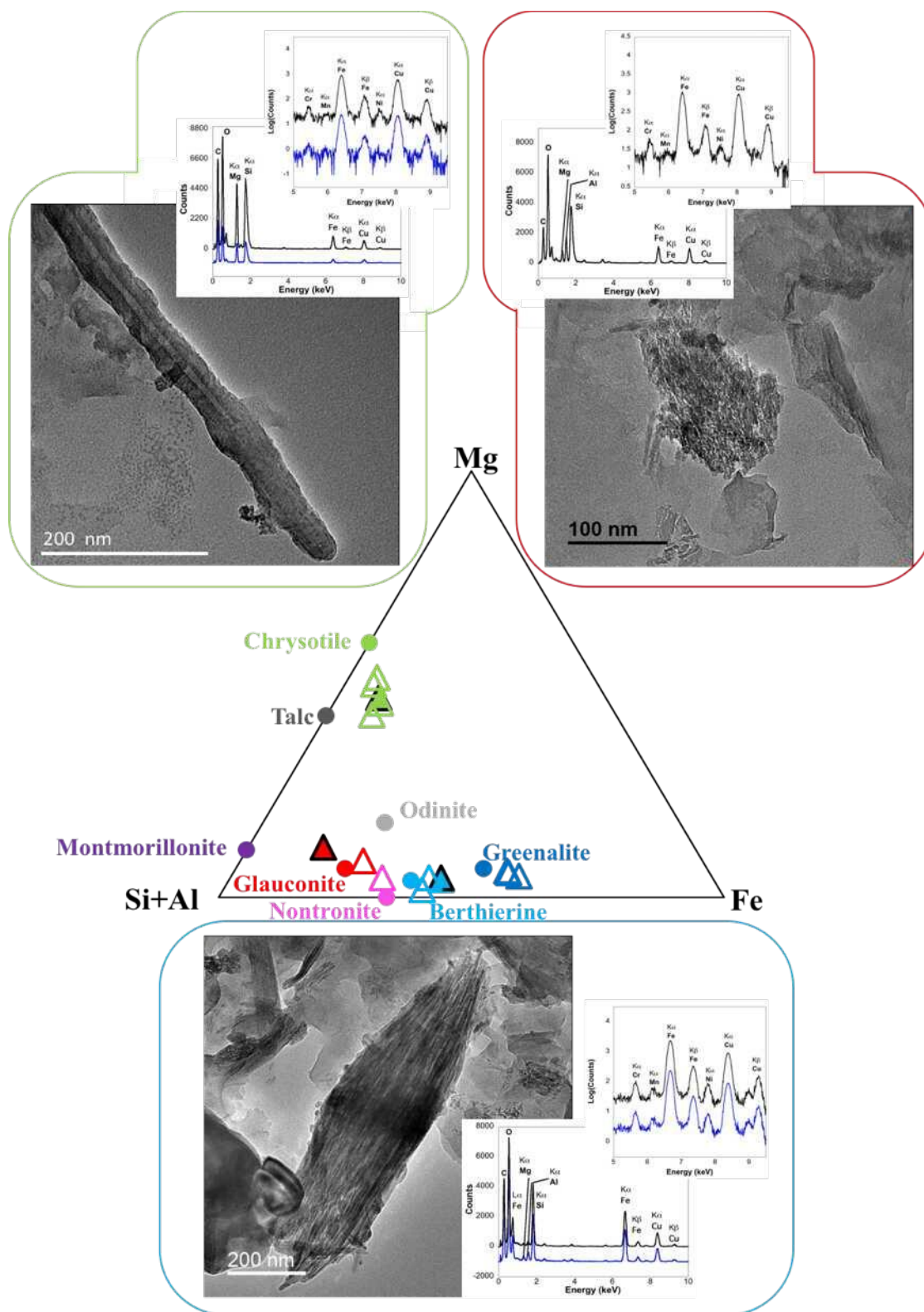


Figure 61 : Exemple de résultats obtenus lors des observations et analyses par microscopie électronique en transmission (MET) sur les sédiments du lagon. Les images MET illustrent les différentes phases argileuses observées et les spectres MET-EDX soulignent leurs compositions chimiques. Une fois reportées dans un diagramme ternaire Mg/Fe/(Si+Al), ces compositions chimiques indiquent la présence de minéraux argileux de type nontronite (triangle rose) glauconite (triangles rouges), greenalite/berthierine (triangles bleus), et chrysotile/talc (triangles verts). Les triangles rouge, bleu et vert cerclés en noir correspondent aux spectres MET-EDX présentés. D'après Merrot (2019).

4.3.2. SPECIATION DES METAUX DANS LES SEDIMENTS DU LAGON

Une fois la minéralogie et la cristalochimie des sédiments du lagon précisées, le travail réalisé dans le cadre du projet *DYNAMINE* a été focalisé sur l'étude de la spéciation du nickel, du fer, du chrome et du manganèse dans ces sédiments.

Dans le cas du nickel et du fer, il s'agissait d'évaluer l'importance du rôle des sulfures de fer (minéraux classiques des environnements sédimentaires) sur le cycle biogéochimique du nickel au cours de la diagenèse précoce de sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie. Dans le cas du chrome, il s'agissait de contrôler la présence éventuelle d'ions chromates (Cr(VI)) afin de déterminer le risque potentiel pour la biodiversité du lagon de Nouvelle-Calédonie. Le chrome réduit (Cr(III)) étant susceptible d'engager des réactions d'oxydo-réduction avec les oxydes de manganèse, la spéciation du manganèse a été suivie en parallèle de manière à détecter la présence éventuelle de ces oxydes de manganèse.

Les analyses ont été réalisées le long d'un gradient de contamination s'étendant depuis la côte jusqu'au récif-barrière de manière à mettre en évidence un éventuel gradient de spéciation pour ces différents métaux.

Les analyses de spéciation ont été réalisées par spectroscopie d'absorption de rayons X sur rayonnement synchrotron. Cette technique analytique a en effet démontré sa grande capacité à permettre la caractérisation de la spéciation des métaux dans l'environnement (Brown and Sturchio, 2002 ; McNear et al., 2005 ; Sparks, 2006 ; Brown and Calas, 2011 ; Sparks, 2015).

La spectroscopie d'absorption de rayons X repose sur la propriété des atomes à absorber les rayons X lorsque ces derniers ont une énergie proche de l'énergie de liaison des électrons des couches électroniques proches du noyau (Teo, 1986). Cette absorption de rayons X est associée à des transitions électroniques entre différents niveaux électroniques. Chaque élément présentant une structure électronique qui lui est propre, un même élément absorbera donc les rayons X à des énergies caractéristiques. Une expérience d'absorption des rayons X sur rayonnement synchrotron consiste donc à envoyer un faisceau de rayons X sur un échantillon et à suivre l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie de ce faisceau de rayons X incident. Les énergies caractéristiques auxquelles les rayons X sont absorbés apparaissent alors sous forme de seuils qui traduisent une augmentation brutale du coefficient d'absorption de l'échantillon. Un même élément possède plusieurs seuils d'absorption, qui correspondent chacun à une transition électronique et qui sont propres à cet élément. Par exemple, le seuil d'absorption K pour le fer est à 7112 eV tandis que celui pour le nickel est à 8333 eV.

Lors d'une expérience de spectroscopie d'absorption des rayons X, le balayage en énergie autour du seuil d'absorption de l'élément à analyser permet donc d'obtenir un spectre d'absorption. Ce dernier présente deux régions spectrales différentes en fonction de la gamme d'énergie des rayons X (Figure 62).

La région XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) s'étend de quelques eV avant le seuil d'absorption (E_0) jusqu'à environ 50-80 eV après le seuil. La région EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) correspond à la partie du spectre qui s'étend de 50-80 eV jusqu'à plus de 1000 eV au-delà du seuil.

Dans le cadre de ce rapport, seuls les résultats obtenus dans la région XANES des spectres d'absorption des rayons X enregistrés aux seuils K du fer, du nickel, du manganèse et du chrome sont présentés. Cette région du XANES est composée du pré-seuil et du seuil d'absorption. Le pré-seuil est une région du spectre très sensible à la géométrie des sites cristallographiques dans lesquels se trouve l'élément étudié. Il est notamment utilisé pour distinguer les sites de géométrie tétraédrique et octaédrique. Le pré-seuil peut donc s'avérer très intéressant pour renseigner sur le degré d'oxydation de certains éléments. C'est par exemple le cas du chrome, car l'ion Cr(VI) est stabilisé dans des sites tétraédriques alors que l'ion Cr(III) est stabilisé dans des sites octaédriques (Fandeur et al., 2009). En plus du pré-seuil, la région du XANES intègre également le seuil d'absorption dont la position en énergie est également sensible au degré d'oxydation de l'élément. C'est par exemple le cas de l'arsenic (As), avec l'ion As(III) qui présente un seuil d'absorption à 11871 eV alors que l'ion As(V) présente un seuil d'absorption à 11875 eV (Morin et al., 2003).

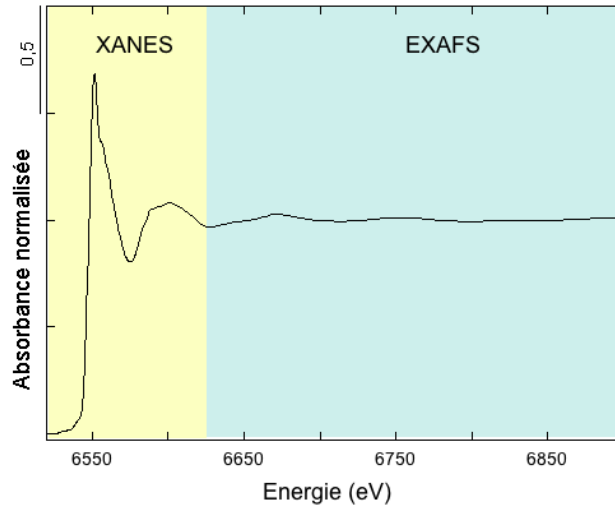


Figure 62 : Délimitation des régions XANES et EXAFS qui composent un spectre d'absorption des rayons X (l'exemple donné ici correspond à un spectre enregistré au seuil K du manganèse).

L'analyse des spectres d'absorption des rayons X se fait classiquement par l'application d'un modèle qui consiste à reproduire l'environnement structural autour de l'élément étudié dans une approche "couche par couche". Cependant, cette approche n'est valable que lorsque l'élément étudié est présent sous une forme chimique unique dans l'échantillon analysé. Cette condition est rarement remplie lorsque l'on étudie des échantillons naturels et l'utilisation de la spectroscopie d'absorption des rayons X pour l'étude de la spéciation des éléments dans le milieu naturel nécessite donc une approche différente. Cette dernière consiste à comparer le signal EXAFS ou XANES obtenu sur les échantillons naturels avec ceux obtenus sur des composés de référence dans lesquels la spéciation de l'élément étudié est parfaitement connue. La première étape de cette analyse consiste à comparer qualitativement les spectres d'une base de données la plus large possible avec le spectre de l'échantillon analysé. Une fois les spectres des composés de référence les plus probables identifiés, la seconde étape de l'analyse consiste à tenter de reproduire le spectre de l'échantillon analysé en cherchant la meilleure combinaison de spectres de référence (approche reposant sur la méthode des moindres carrés pour comparer le spectre de l'échantillon et le spectre calculé à partir des spectres de composés de référence). Dans le cadre du projet *DYNAMINE*, cette approche a été développée sur les dérivées premières des spectres XANES de manière à augmenter les contrastes entre les différentes structures visibles sur ces spectres (Figure 63).

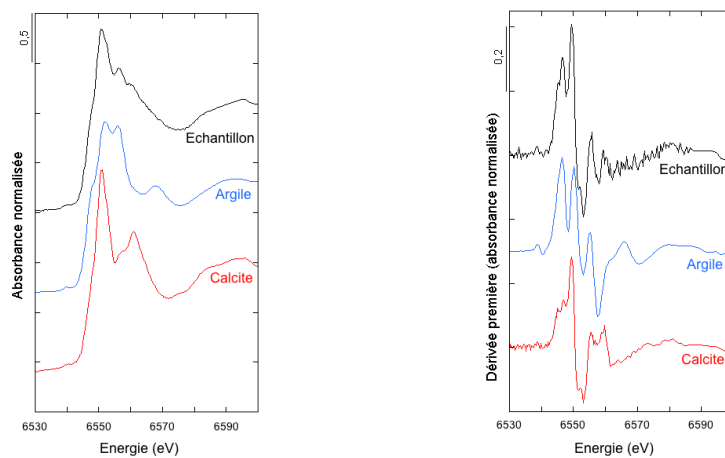


Figure 63 : Comparaison entre les spectres XANES (gauche) d'un échantillon de sédiments du lagon de la zone d'étude, d'une argile de référence et d'une calcite de référence et de leurs dérivées premières (droite). L'exemple donné ici correspond à des spectres enregistrés au seuil K du manganèse.

Les résultats obtenus pour le fer et le nickel indiquent une spéciation similaire dans les différents sédiments étudiés le long du gradient côte-récif, avec une contribution sensiblement équivalente des (oxyhydr)oxydes de fer de type goethite et des argiles. De plus, ces résultats soulignent la faible contribution de la pyrite (FeS_2) à la spéciation du fer et l'absence de contribution détectable de ce minéral à la spéciation du nickel dans les sédiments du lagon (Figure 64). De plus, la contribution de la pyrite à la spéciation du fer n'est détectée que dans les sédiments proches de la côte.

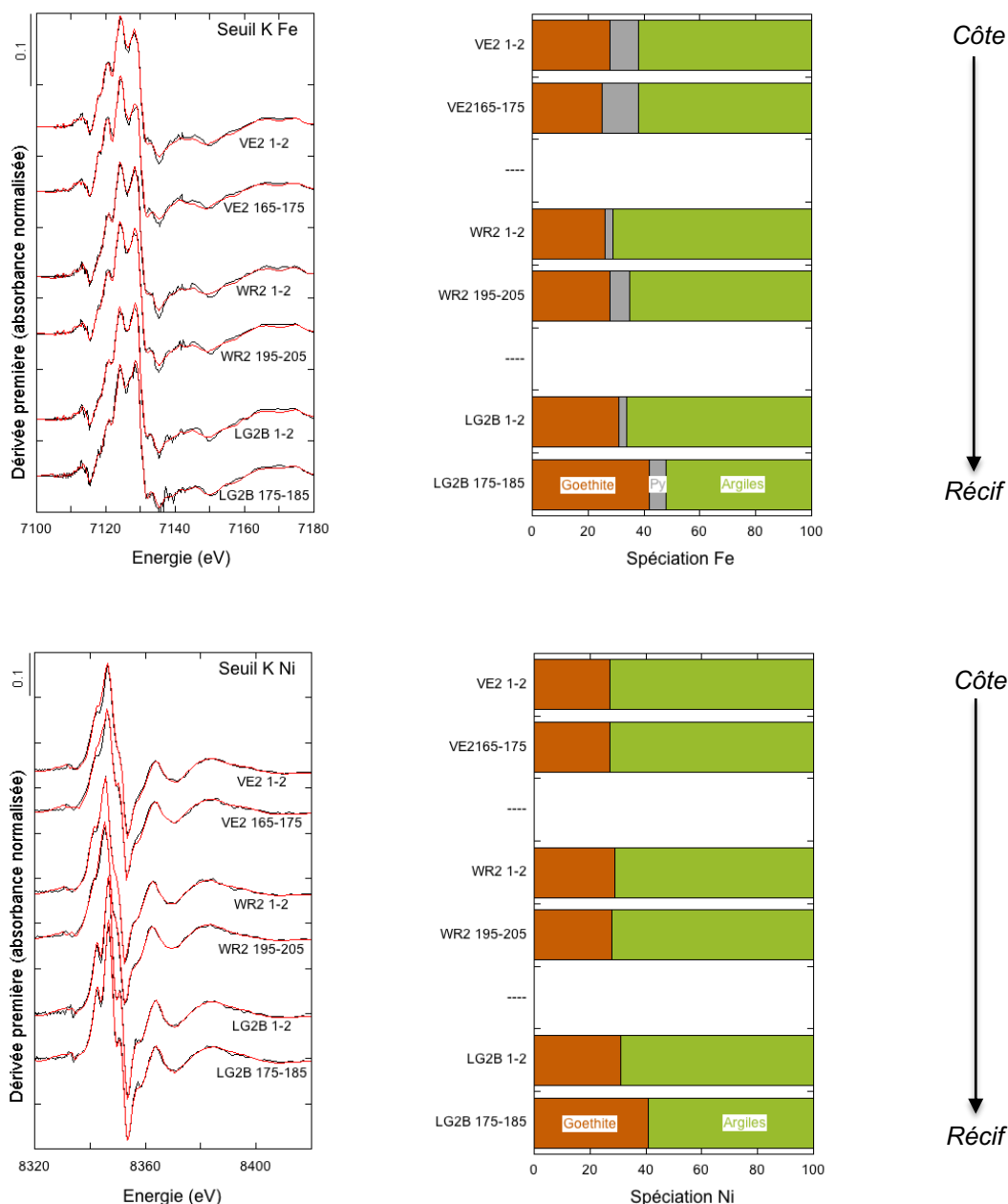


Figure 64 : Spéciation du fer (Fe) et du nickel (Ni) définie à l'aide des données XANES enregistrées sur certains des sédiments échantillonnés le long des carottes VE2, WR et LG2B dans la baie de Vavouto. Les spectres noirs et rouges sur la figure de gauche correspondent respectivement aux données expérimentales et aux données ajustées. Py = Pyrite. D'après Merrot (2019).

Ainsi, à la différence des sédiments de mangroves, où la spéciation du fer et du nickel évoluait avec la profondeur avec une contribution importante des oxyhydroxydes de fer en surface et de la pyrite en

profondeur (Noel et al., 2014 ; 2015), cette dernière varie très peu verticalement dans les sédiments du lagon.

La comparaison de ces résultats de spéciation du nickel et du fer avec ceux de cristallographie des sédiments suggère que le fer est essentiellement porté par une smectite de type nontronite qui serait héritée des sédiments de mangrove, alors que le nickel est essentiellement porté par deux types de serpentines : une première correspondant à du chrysotile qui serait héritée des massifs ultrabasiques ou des mangroves et une seconde correspondant à une phase argileuse de type greenalite/berthierine. Cette dernière phase argileuse, non identifiées dans les sédiments de mangroves et/ou dans les massifs ultrabasiques, se formerait dans les sédiments du lagon au cours de la diagenèse précoce. La formation authigène des "green clays" dans les lagons tropicaux représenterait ainsi un processus important dans les cycles biogéochimiques des métaux comme le fer et le nickel (mais également le chrome et le manganèse, comme le suggèrent les analyses MET-EDX). Ce dernier point suggère que les "green clays" pourraient représenter, ou avoir représenté par le passé, un compartiment important des cycles biogéochimiques de nombreux métaux, et ceci aussi bien dans les sédiments marins profonds que dans les sédiments côtiers.

La faible contribution des sulfures de fer à la spéciation du fer et nickel dans les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques peut s'expliquer par différentes raisons.

Elle serait tout d'abord liée à l'importance du fer sous forme d'oxyhydroxydes de fer par rapport à la concentration de carbone organique. En effet, dans un tel contexte, les espèces réduites du soufre (H_2S et HS^-) formées par l'activité microbienne favorisée par la diagenèse précoce peuvent être ré-oxydées au travers de réactions d'oxydo-réduction avec les oxyhydroxydes de fer (réactions dites de sulfuration des oxyhydroxydes de fer ; Poulton ; 2003 ; Poulton et al., 2004 ; Kumar et al., 2018). L'activité microbienne dans les sédiments du lagon de la zone VKP ne produirait donc pas suffisamment d'espèces réduites du soufre (H_2S et HS^-) pour qu'une partie significative puisse réagir ensuite avec le Fe^{2+} aqueux pour former des sulfures de fer en quantités significatives.

Malgré le développement de conditions anoxiques dès les premiers centimètres, les sédiments du lagon à l'aval des massifs ultrabasiques constitueraient ainsi un milieu peu favorable à la formation de sulfures de fer du fait d'une instabilité des espèces réduites du soufre (H_2S et HS^-) formées.

De plus, les conditions météorologiques locales peuvent être ponctuellement favorables à une remise en suspension des horizons de surface des sédiments, ce qui est susceptible de contribuer également à une oxydation plus ou moins forte des sulfures de fer qui se seraient formés précédemment.

Ainsi, la contribution importante des argiles à la spéciation du nickel (et du fer) suggère que ces minéraux (et donc le silicium) pourraient jouer un rôle plus important que les sulfures (et donc le soufre) sur le cycle biogéochimique du nickel (et du fer) dans les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques riches en métaux.

Les résultats de spéciation pour le chrome indiquent une présence uniquement sous sa forme réduite Cr(III) et majoritairement sous forme de chromite ($FeCr_2O_4$), dans les sédiments localisés près de la côte (Figure 65). Cependant, cette contribution de la chromite à la spéciation du chrome diminue le long du gradient de contamination, au profit de celle de la goethite qui devient majoritaire dans les sédiments localisés près du récif-barrière. Enfin, une partie non négligeable du chrome est également incorporée dans des argiles, avec une contribution sensiblement constante de la côte vers le récif-barrière. Cette spéciation du chrome le long du gradient de contamination suggère un héritage continental pour cet élément dans les sédiments du lagon.

Les résultats pour le manganèse indiquent une spéciation contrôlée par l'incorporation dans des argiles dans les sédiments localisés près de la côte, mais cette contribution diminue le long du gradient de contamination au profit des carbonates qui représentent environ 50% de la spéciation du manganèse près du récif-barrière (Figure 65). Cette évolution de la spéciation du manganèse le long du gradient de contamination souligne un changement progressif de sources pour cet élément, depuis une source continentale près de la côte vers une source marine près du récif-barrière.

L'absence d'oxydes de manganèse dans les sédiments étudiés est considérée comme la principale explication de la présence du chrome uniquement sous sa forme réduite Cr(III) dans ces sédiments. En effet, ces minéraux sont les seuls susceptibles de catalyser les réaction d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI), et la double présence de chrome et d'oxydes de manganèse est donc souvent associée à la présence de chrome sous forme oxydée Cr(VI), comme cela a déjà été mis en évidence dans les latérites du massif du Koniambo (Fandeur et al., 2009a ; 2009b).

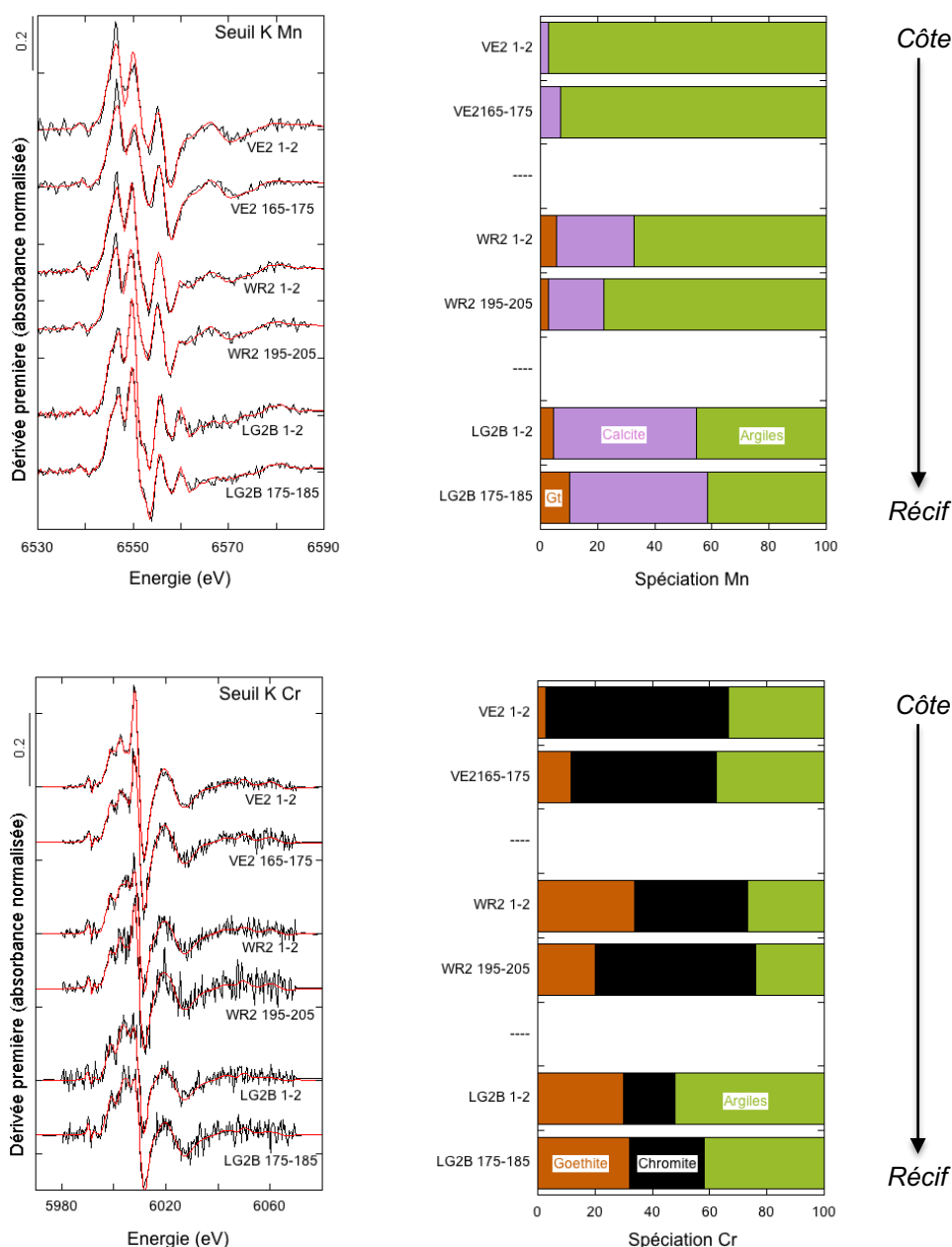


Figure 65 : Spéciation du chrome (Cr) et du manganèse (Mn) définie à l'aide des données XANES enregistrées sur certains des sédiments échantillonnés le long des carottes VE2, WR et LG2B dans la baie de Vavouto. Les spectres noirs et rouges sur la figure de gauche correspondent respectivement aux données expérimentales et aux données ajustées. Gt = Goethite.

En dépit de concentrations totales en chrome significatives, les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques ne représenteraient donc pas un risque significatif pour la biodiversité lagunaire du fait de la présence de cet élément exclusivement sous sa forme réduite Cr(III) et de l'absence de minéraux susceptibles de catalyser les réaction d'oxydation du Cr(III) en Cr(VI).

Cependant, la diminution de la contribution de la chromite à la spéciation du chrome au profit de celle de la goethite de la côte vers le récif suggère une possible dissolution partielle de la chromite lors du transport des sédiments/MES le long de ce gradient côte-récif. Ceci soulève la question d'une éventuelle remise en solution d'une partie du chrome au cours d'un tel mécanisme. Si tel était le cas, cette remise en solution de chrome pourrait représenter un risque pour la biodiversité lagunaire.

Ce dernier point souligne la nécessité de mieux évaluer la stabilité de la chromite dans le contexte lagunaire de Nouvelle-Calédonie et de quantifier les flux qui pourraient être associés à une dissolution partielle de ce minéral au cours de son transport depuis la côte jusqu'au récif.

4.3.3. RELATIONS ENTRE SPECIATION ET BIODISPONIBILITE DNS LES SEDIMENTS DU LAGON

Les résultats de spéciation du fer, du nickel, du chrome et du manganèse dans les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie montrent ainsi une contribution importante des minéraux argileux et des oxyhydroxydes de fer, mais également des carbonates pour le manganèse et de la chromite pour le chrome. Si ces résultats permettent de mieux comprendre les cycles biogéochimiques de ces métaux dans ce type d'environnement, ils ne permettent pas de quantifier leur transfert potentiel depuis la fraction solide vers les eaux porales (puis éventuellement vers la colonne d'eau). Ce point est pourtant fondamental lorsque l'on s'intéresse à la question du risque potentiel pour la biodiversité de la présence de ces métaux en quantités significatives dans les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques.

C'est la raison pour laquelle les résultats de spéciation du fer, du nickel, du chrome et du manganèse ont été mis en parallèle de ceux de biodisponibilité des métaux pour tenter de mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre ces deux paramètres.

Cette mise en parallèle a été réalisée au travers du calcul des coefficients de corrélation de *Spearman* entre les fractions de métaux sous leurs diverses formes minérales et les fractions labile (Q₁) et moins labile (Q₂) issues des ajustements des courbes d'extractions cinétiques à l'EDTA (Tableau 15).

Dans le cas du fer, les fractions labile et moins labile apparaissent significativement anti-corrélées à la fraction sous forme d'oxyhydroxydes (goethite) et corrélées à celle sous forme de sulfures (pyrite). Ces résultats signifient que plus le fer est présent sous forme d'oxyhydroxydes, moins il est biodisponible. A l'inverse, plus la fraction de fer sous forme de sulfures augmente, plus la biodisponibilité de cet élément augmente. Les réactions caractéristiques de la diagenèse précoce favorisant la formation des sulfures de fer avec la profondeur dans les sédiments, ces résultats suggèrent que la biodisponibilité du fer pourrait montrer un gradient croissant depuis la surface des sédiments vers les horizons profonds.

Dans le cas du manganèse, la fraction moins labile est significativement corrélée à la fraction sous forme de phyllosilicates 2/1 (kérolite) et anti-corrélée à celle sous forme de carbonates. Ces résultats suggèrent que plus le manganèse est présent sous forme de forme d'argiles, plus il est lentement biodisponible. A l'inverse, plus cet élément est présent sous forme de carbonates, moins il est biodisponible. Compte tenu de l'augmentation de la fraction de manganèse sous forme de carbonates observée depuis la côte vers le récif (Figure 58), la biodisponibilité de cet élément devrait donc diminuer le long du gradient côte-récif.

Dans le cas du nickel, seule la fraction labile est significativement anti-corrélée à celle sous forme d'oxyhydroxydes (goethite). La fraction moins labile semble également anti-corrélée à la fraction du nickel sous forme d'oxyhydroxydes (goethite), mais de façon non significative (pour un intervalle de confiance de 95%). De la même manière, la fraction labile semble corrélée à celle sous forme de phyllosilicates 2/1 (smectite), mais de façon non significative (pour un intervalle de confiance de 95%). Ces résultats suggèrent que plus le nickel est sous forme d'oxyhydroxydes (goethite), plus sa biodisponibilité diminue. L'incorporation du nickel dans la structure des oxyhydroxydes de fer semble donc représenter l'un des modes de piégeage les plus efficaces pour limiter la biodisponibilité de cet élément dans les sédiments du lagon.

Enfin, les différentes formes du chrome ne présentent pas de relation significative particulière avec les fractions labile et moins labile de cet élément. Les fraction labile et moins labile semblent anti-corrélées à celle sous forme d'oxyhydroxydes (goethite), mais de façon non significative (pour un intervalle de confiance de 95%). De la même manière, la fraction labile apparait corrélée à la fraction sous forme d'argiles, mais de façon non significative (pour un intervalle de confiance de 95%).

Ces différents résultats suggèrent ainsi que plus la fraction de fer, de chrome et de nickel est piégée sous forme d'oxyhydroxydes (goethite), plus la biodisponibilité de ces métaux est réduite.

Tableau 15 : Corrélation de Spearman entre les différentes formes du manganèse (Mn), du fer (Fe), du nickel (Ni) et du chrome (Cr) quantifiées à l'aide des données XANES et les fractions labile (Q₁) et moins labile (Q₂) de ces métaux quantifiées par l'ajustement des courbes de cinétiques d'extraction à l'EDTA. D'après Merrot (2019)

Mn	Mn_kerolite	Mn_serpentine	Mn_carbonate	Q ₁ (%)	Q ₂ (%)
Mn_kerolite	1.00	-0.64	-0.93***	0.37	0.94***
Mn_serpentine	----	1.00	0.34	-0.41	-0.55
Mn_carbonate	----	----	1.00	-0.17	-0.87**
Q ₁ (%)	----	----	----	1.00	0.43
Q ₂ (%)	----	----	----	----	1.00
Fe	Fe_oxyde	Fe_sulfure	Fe_argile	Q ₁ (%)	Q ₂ (%)
Fe_oxyde	1.00	-0.85**	-0.06	-0.83**	-0.94***
Fe_sulfure	----	1.00	-0.41	0.54	0.85**
Fe_argile	----	----	1.00	0.20	-0.06
Q ₁ (%)	----	----	----	1.00	0.77*
Q ₂ (%)	----	----	----	----	1.00
Ni	Ni_oxyde	Ni_serpentine	Ni_smectite	Q ₁ (%)	Q ₂ (%)
Ni_oxyde	1.00	0.22	-0.84**	-0.84**	-0.46
Ni_serpentine	----	1.00	-0.44	-0.18	-0.49
Ni_smectite	----	----	1.00	0.66	0.12
Q ₁ (%)	----	----	----	1.00	0.52
Q ₂ (%)	----	----	----	----	1.00
Cr	Cr_oxyde	Cr_chromite	Cr_argile	Q ₁ (%)	Q ₂ (%)
Cr_oxyde	1.00	-0.89**	-0.93***	-0.37	-0.43
Cr_chromite	----	1.00	0.72	0.14	0.26
Cr_argile	----	----	1.00	0.46	0.41
Q ₁ (%)	----	----	----	1.00	0.94***
Q ₂ (%)	----	----	----	----	1.00

Les points à retenir ...

La spéciation du fer, du nickel, du manganèse et du chrome dans les sédiments du lagon de la zone d'étude a été analysée par spectroscopie d'absorption de rayons X sur rayonnement synchrotron.

Les résultats obtenus pour le fer et le nickel indiquent une spéciation similaire dans les différents sédiments étudiés, avec une contribution sensiblement équivalente des (oxyhydr)oxydes de fer de type goethite et des minéraux argileux.

La comparaison avec les résultats de cristallographie des sédiments suggère que le fer est essentiellement porté par une smectite de type nontronite (probablement héritée des sédiments de mangrove), alors que le nickel est essentiellement porté par deux types de serpentines : du chrysotile (probablement hérité des massifs ultrabasiques ou des mangroves) et une phase de type greenalite/berthierine (probablement néoformée au cours de la diagenèse précoce). Cette formation authigène des "green clays" dans les lagons tropicaux représenterait un processus important dans les cycles biogéochimiques des métaux comme le fer et le nickel (mais également le chrome et le manganèse).

Les résultats de spéciation du fer et du nickel soulignent également la faible contribution de la pyrite (FeS_2) à la spéciation de ces métaux. Cette faible contribution s'expliquerait par la présence significative de fer sous forme d'oxyhydroxydes de fer qui favoriseraient la ré-oxydation des formes réduites du soufre (H_2S et HS^-) produites par l'activité bactérienne, au travers de réactions dites de sulfuration des oxyhydroxydes de fer. Les conditions météorologiques favorisant la remise en suspension épisodique des horizons de surface des sédiments contribueraient également à la ré-oxydation plus ou moins forte des sulfures de fer formés précédemment.

L'ensemble de ces résultats suggère que les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques constitueraient un environnement plutôt favorable au piégeage du fer et du nickel par les minéraux argileux, plutôt que par les sulfures de fer. Ces conclusions semblent pouvoir être étendues au chrome et au manganèse (voir ci-dessous). Le silicium pourrait donc jouer un rôle plus important que le soufre dans les cycles biogéochimiques des métaux classiquement rencontrés dans les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques.

Les résultats de spéciation pour le chrome indiquent une présence majoritaire sous forme de chromite (FeCr_2O_4) dans les sédiments localisés près de la côte, puis de goethite dans les sédiments localisés près du récif-barrière. Une partie non négligeable du chrome est également incorporée dans des argiles, avec une contribution sensiblement constante de la côte vers le récif-barrière.

La spéciation du manganèse apparaît quant à elle dominée par l'incorporation dans des argiles dans les sédiments localisés près de la côte, mais cette contribution diminue le long du gradient de contamination au profit des carbonates qui représentent environ 50% de la spéciation du manganèse près du récif-barrière. Cette évolution le long du gradient de contamination souligne un changement progressif de sources pour le manganèse, depuis une source continentale près de la côte vers une source marine près du récif-barrière.

L'absence d'oxydes de manganèse dans les sédiments de la zone d'étude est considérée comme la principale explication de la présence du chrome uniquement sous sa forme réduite (Cr(III)) dans ces sédiments. En dépit de concentrations totales en chrome significatives, les sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques ne représenteraient donc pas un risque significatif pour la biodiversité lagonaire.

Cependant, la possible dissolution partielle de la chromite lors du transport des sédiments/MES le long du gradient côte-récif soulève la question d'une éventuelle remise en solution d'une partie du chrome au cours d'un tel mécanisme.

Ce dernier point souligne la nécessité de mieux évaluer la stabilité de la chromite dans le contexte lagonaire de Nouvelle-Calédonie et de quantifier les flux qui pourraient être associés à une dissolution partielle de ce minéral au cours de son transport depuis la côte jusqu'au récif.

Pour finir, la comparaison des résultats de spéciation des métaux et des fractions labiles et moins labiles quantifiées à l'aide des extractions cinétiques à l'EDTA permet de mettre en évidence certaines relations.

Dans le cas du fer, du nickel et du chrome, cette comparaison indique en effet une anti-corrélation entre les fractions plus ou moins labiles et les fractions présentes sous forme d'oxyhydroxydes de fer. Dans le cas du manganèse, une anti-corrélation est observée entre la fraction moins labile et celle sous forme de carbonates.

Ces résultats suggèrent que le piégeage du fer, du chrome et du nickel sous forme d'oxyhydroxydes de fer diminue la biodisponibilité de ces métaux. Dans le cas du manganèse, c'est le piégeage sous forme de carbonates qui semble diminuer la biodisponibilité.

5. IMPACTS DE LA MATIERE ET DES METAUX ASSOCIES SUR LA BIODIVERSITE DU LAGON

5.1. PREMIERE EVALUATION DES IMPACTS SUR LES ECOSYSTEMES CORALLIENS

L'un des objectifs du projet *DYNAMINE* était d'envisager une première évaluation des impacts potentiels des métaux en lien avec l'activité minière sur la dynamique des écosystèmes coralliens dans le but de guider les actions de gestion et de conservation à mettre en œuvre pour maintenir l'intégrité des écosystèmes coralliens, et les services écosystémiques associés, lorsqu'ils sont localisés à l'aval des massifs miniers en Nouvelle-Calédonie.

Cet objectif a été visé par une approche combinant des expérimentations au laboratoire permettant de contrôler les différents paramètres environnementaux testés et une approche sur site destinée à restituer les résultats de ces expérimentations vis-à-vis des conditions du milieu.

5.1.1. APPROCHE EXPERIMENTALE AU LABORATOIRE

L'approche en laboratoire a consisté en plusieurs expériences en aquarium destinées à étudier les effets croisés de l'augmentation de la température et des teneurs en métaux (nickel, fer et manganèse) sur plusieurs espèces de coraux parmi les plus représentatives du lagon calédonien (*Stylophora pistillata*, *Acropora muricata*, *Pocillopora damicornis*).

5.1.1.1. EFFETS DU NICKEL

De mai à juillet 2016, une expérience en aquarium a été effectuée dans les locaux de l'Aquarium des Lagon de Nouméa. Cette expérience avait pour but d'étudier les effets croisés du réchauffement des océans et d'un enrichissement en nickel dissous sur une des espèces de coraux la plus représentative du lagon calédonien, *Acropora muricata*.

Les boutures ont été prélevées directement en milieu naturel puis attachées avec du fil en nylon avant d'être suspendues dans les bacs. Huit bacs ont été installés afin de tester deux conditions de température (température ambiante et 32°C) et deux concentrations en nickel (naturelle à 1,00 µg/L et enrichie à 3,52 µg/L, cette dernière correspondant aux concentrations les plus élevées mesurées le long des côtes de Nouvelle-Calédonie). Les températures étaient contrôlées par un système autonome IKS couplé à des résistances. L'enrichissement en nickel des bacs à partir d'une solution mère était assuré par une pompe péristaltique.

Ces expériences ont été réalisées en duplicata. Les boutures ont été acclimatées pendant 2 semaines aux conditions en aquarium. La moitié des aquariums a ensuite été enrichie en nickel (T_0) pendant cinq semaines. A $T_{0+5\text{semaines}}$, pour chaque concentration en nickel, les colonies coralliennes ont été soit maintenues à la température normale en juin dans le lagon (23 °C) soit soumises à une température de 32°C pendant 3 semaines. Des prélèvements pour analyses et des suivis de croissance, de photosynthèse, de respiration, d'efficacité photosynthétique ont été réalisés à T_0 , T_{0+4} et T_{0+8} .

Plusieurs résultats intéressants ont été obtenus dans le cadre de ces expériences. Il a tout d'abord été mis en évidence qu'à température ambiante, un apport en nickel stimule de 27 à 47% les taux de croissance des coraux (Figure 66). En revanche, lors d'un stress de température, cet apport en nickel amplifie les effets négatifs du réchauffement des eaux en diminuant jusqu'à 37% la croissance de ces mêmes coraux (Figure 66).

La croissance des coraux dépend fortement de leur capacité à fixer du carbone inorganique dissous pour l'associer au calcium afin de produire leur squelette de carbonate de calcium. Ainsi, toute substance qui favorise la présence de carbone inorganique dissous dans l'environnement des coraux est susceptible de favoriser leur vitesse de calcification, et donc leur taux de croissance. Parmi ces

substances, l'uréase est une enzyme qui catalyse la transformation de l'urée en carbone inorganique dissous et en ammoniacque (Krajewska, 2009). Or, le nickel est un co-facteur de cette enzyme (Biscere et al., 2017).

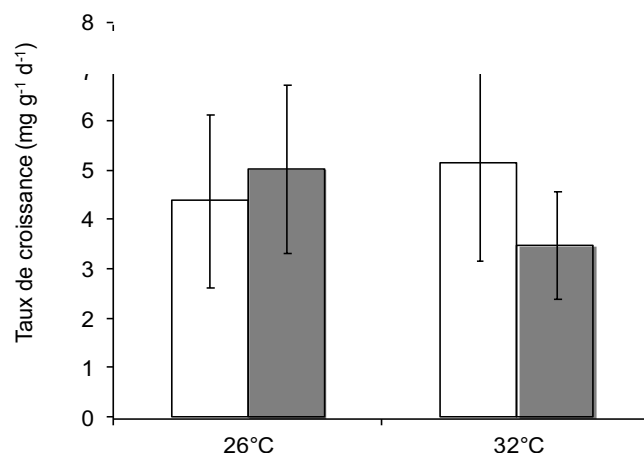


Figure 66 : Taux de croissance de boutures d'*Acropora muricata* (moy ± SD, n = 7) exposées pendant 8 semaines à 26 ou 32°C à des concentrations normales (1,00 µg/L, histogrammes blancs) ou enrichies en nickel (3,52 µg/L, histogrammes gris). D'après Biscere et al. (2017).

Ainsi l'interprétation proposée pour expliquer l'augmentation de la croissance corallienne lors d'une augmentation de la concentration en nickel dans des proportions raisonnables par rapport aux concentrations environnementales est que cette augmentation stimulerait l'activité de cette enzyme, donc favoriserait la production de carbone inorganique dissous, et donc stimulerait la calcification des coraux.

C'est sur la base de ces premiers résultats et de ces interprétations qu'une deuxième expérience a été réalisée sur la même espèce de coraux, en combinant cette fois-ci des ajouts de nickel et d'urée.

Les résultats de cette seconde expérience ont permis de confirmer l'hypothèse de stimulation du nickel sur la calcification. Un apport raisonnable en nickel stimule donc plus spécifiquement l'activité de l'enzyme uréase, dont les produits formés (l'ammonium et le carbone inorganique), favorisent le processus de calcification des coraux (Figure 67).

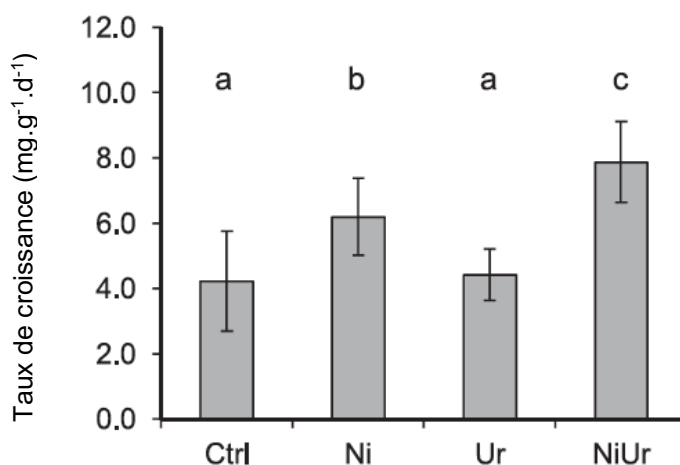


Figure 67 : Taux de croissance de boutures d'*Acropora muricata* (moy ± SD, n = 3) exposées pendant 4 semaines à 25°C à des concentrations normales (0,12 µg/L Ni et 0,26 µg/L urée, ctrl) ou enrichies (3,50 µg/L Ni et 5,52 µg/L urée, Ur) en nickel et en urée. D'après Biscere et al. (2018b).

Ainsi, une augmentation modérée de la concentration en nickel par rapport aux concentrations environnementales ne semble pas avoir d'effet négatif sur la croissance des écosystèmes coralliens. Elle stimulerait même la calcification des coraux.

En revanche, la combinaison de cette augmentation modérée de la concentration en nickel avec celle de la température de quelques degrés semble avoir un effet inverse (Figure 66). Ce dernier résultat est interprété comme la conséquence d'une détérioration de l'uréase avec la température.

L'impact potentiel sur les écosystèmes coralliens d'une augmentation en nickel dans les eaux du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques pourrait donc être significatif dans l'hypothèse d'une augmentation de quelques degrés de la température des océans en lien avec le contexte actuel du changement climatique.

5.1.1.2. EFFETS DU MANGANESE ET DU FER

Des expériences similaires à celles réalisées avec le nickel ont été conduites avec le manganèse et le fer sur des coraux de l'espèce *Stylophora pistillata* (Biscere et al., 2018b).

Les résultats obtenus indiquent des effets opposés pour les deux métaux testés. En effet, un apport modéré en manganèse (concentrations équivalentes à celles mesurées le long des côtes de Nouvelle-Calédonie) permet d'améliorer l'efficacité photosynthétique des coraux, alors qu'un apport en fer semble diminuer cette efficacité photosynthétique (Figure 68).

L'effet positif du manganèse a également été observé sur la résistance des coraux au blanchissement dans le cadre d'une augmentation de température de quelques degrés. Comme pour l'efficacité photosynthétique, le fer a montré un effet inverse (Biscere et al., 2018b).

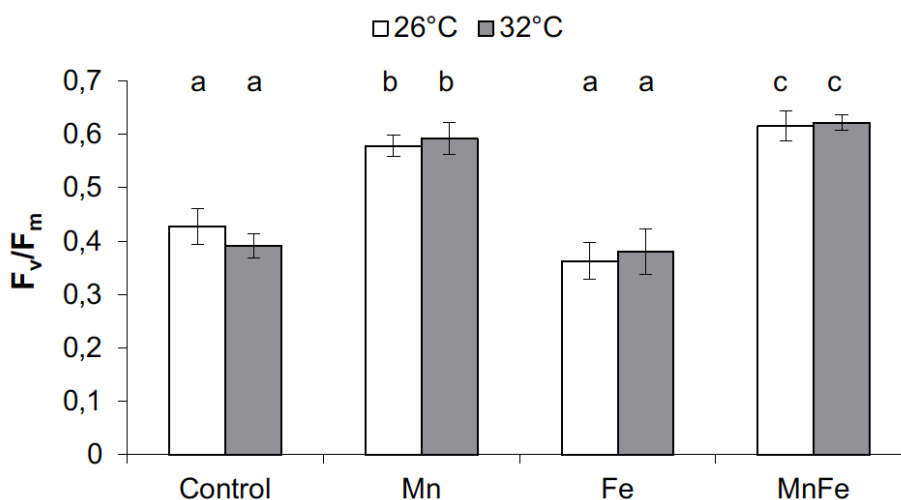


Figure 68 : Efficacité photosynthétique de boutures de *Stylophora pistillata* (moy ± SD, n = 5) exposées pendant 6 semaines à 26 ou 32°C à des concentrations normales (0,06 µg/L Mn et 0,22 µg/L Fe ; Control) ou à des concentrations plus élevées (4,1 µg/L Mn et 3,0 µg/L Fe) en manganèse et fer. D'après Biscere et al. (2018b)

Le manganèse semble donc jouer un rôle clef dans le métabolisme des coraux testés (Biscere et al., 2018b). Ce rôle s'expliquerait par le fait que cet élément est directement impliqué dans la synthèse de la chlorophylle (Millaleo et al., 2010) et qu'il est un co-facteur de l'enzyme superoxyde dismutase (Krueger et al., 2015) qui permet d'éliminer les espèces réactives de l'oxygène (reactive oxygen species ou ROS ; Weis, 2008). Ces espèces réactives de l'oxygène sont en effet considérées comme l'un des facteurs responsable du blanchissement des coraux (Figure 69).

Les différents résultats ainsi obtenus suggèrent donc une influence des métaux sur la physiologie des écosystèmes coralliens plus complexe qu'initialement envisagée, avec des effets positifs de certains

métaux sous certaines conditions environnementales et une inversion de ces effets lorsque les conditions environnementales changent.

A ce titre, la température apparaît comme un paramètre très important qui semble ne pas seulement jouer un rôle direct sur la physiologie des coraux (phénomène de blanchissement lorsque la température de l'eau augmente), mais également exercer un rôle indirect en exacerbant ou en inversant les effets des métaux.

Toute évaluation plus approfondie des impacts potentiels des métaux sur les écosystèmes coralliens dans le lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques devrait donc intégrer à la fois la diversité éventuelle des effets en fonction de l'élément considéré et celle éventuellement liée à la température.

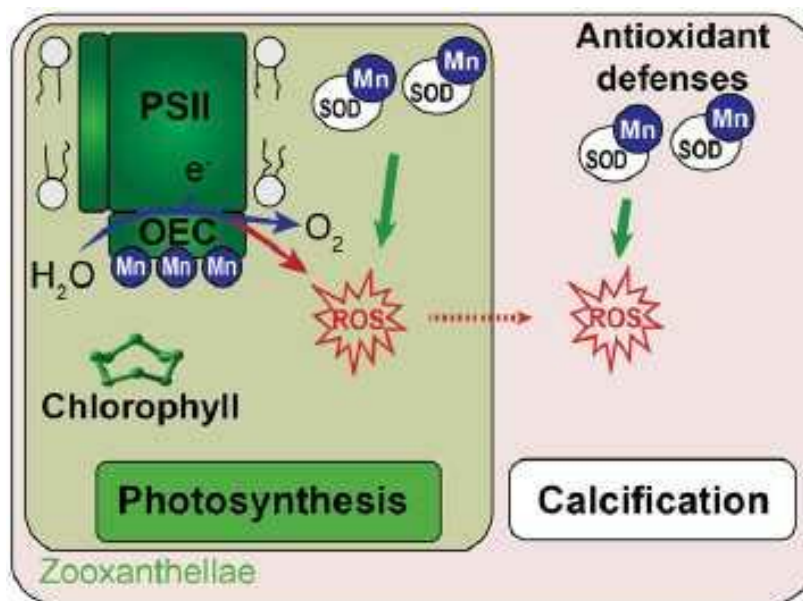


Figure 69 : Représentation schématique de l'effet positif du manganèse vis-à-vis de la résistance au blanchissement des coraux. D'après Biscère et al. (2018b).

5.1.2. APPROCHE SUR SITE PAR TRANSPLANTATIONS CORALLIENNES

En parallèle de l'approche expérimentale au laboratoire, l'approche sur site a reposé sur le suivi de transplantations coralliennes sur 3 stations (TB1, TB2 et TB3) en sortie de baie de Vavouto à l'aval du massif du Koniambo (Figure 1).

Cette approche sur site a été abordée en deux étapes. La première consistait à tenter de déterminer le niveau d'exposition aux métaux (nickel, cobalt, chrome, manganèse et fer) pour les coraux présents selon un gradient d'exposition croissante dans les baies de la zone VKP du lagon. La seconde étape consistait à suivre l'impact *in situ* des métaux sur la physiologie des colonies coralliennes par une étude sur le long terme sur 3 sites considérés comme représentatifs des différents contextes sédimentaires identifiés au cours de la première étape.

L'expérience de transplantation des colonies coralliennes a été lancée mi-janvier 2016 sur ces trois stations avec 3 espèces de coraux scléactiniaires constructeurs de récifs : *Acropora muricata*, *Montipora stellata* et *Stylophora pistillata* (Figure 70).

La première transplantation s'est déroulée juste avant le phénomène de blanchissement qui a touché la Nouvelle-Calédonie début Février 2016 et une grande partie des boutures transplantées ont été perdues. De nouvelles boutures ont été mises en place au mois de mai 2016, mais tous les individus de la station TB3 ont été consommés par des poissons perroquets. Une cage a donc été installée à la

station TB3 pour en protéger les boutures. L'expérience de transplantation a donc officiellement débuté en mai 2016. A l'issue de cette transplantation seule l'espèce *Montipora stellata* était présente aux 3 stations, l'espèce *Acropora muricata* n'étant quant à elle présente qu'aux stations TB1 et TB3.

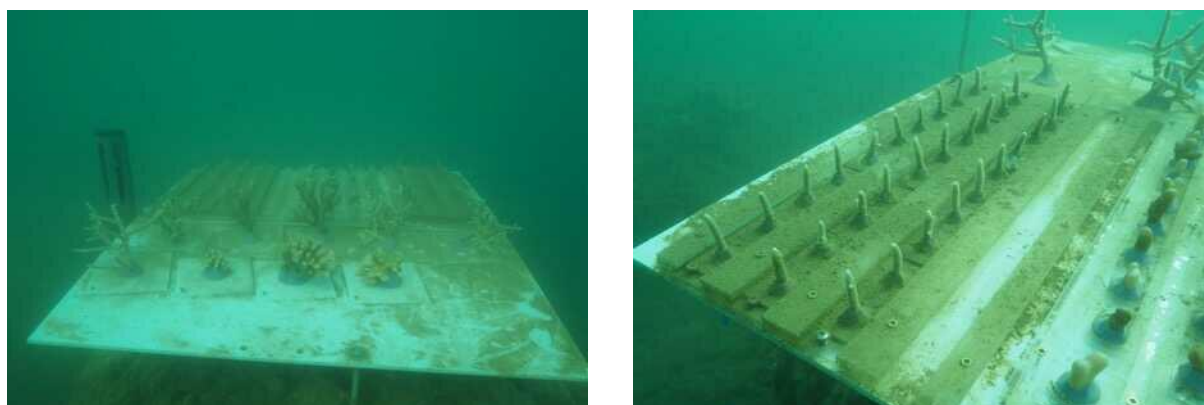


Figure 70 : Exemple de la plaque de transplantation installée à la station TB1 sur laquelle ont été fixées des boutures des trois espèces : *Acropora muricata*, *Montipora stellata* et *Stylophora pistillata*.

Un maximum de paramètres physico-chimiques (température, salinité, sels nutritifs, métaux dissous, flux terrigènes) ont été suivis au niveau des trois stations. Certains de ces paramètres (sels nutritifs, métaux dissous, flux terrigènes) étaient suivis depuis 2011 via le suivi physico-chimique de la baie de Vavouto réalisé par la société KNS.

Les flux terrigènes quantifiés aux trois stations (Figure 71) montrent un gradient important (Anova, $p < 0.001$). La station TB1 reçoit un apport terrigène significativement plus élevé que les deux autres stations. La luminosité de cette station TB1 ($715 \pm 24 \mu\text{mol photon m}^{-2} \text{s}^{-1}$, saison estivale à 8h par 4m de fond) reste cependant équivalente à celle de la station TB3 ($799 \pm 38 \mu\text{mol photon m}^{-2} \text{s}^{-1}$, saison estivale à 8h par 5m de fond). En revanche la luminosité de la station TB2 est réduite de moitié ($311 \pm 62 \mu\text{mol photon m}^{-2} \text{s}^{-1}$, saison estivale à 8h par 3m de fond) malgré un apport sédimentaire modéré.

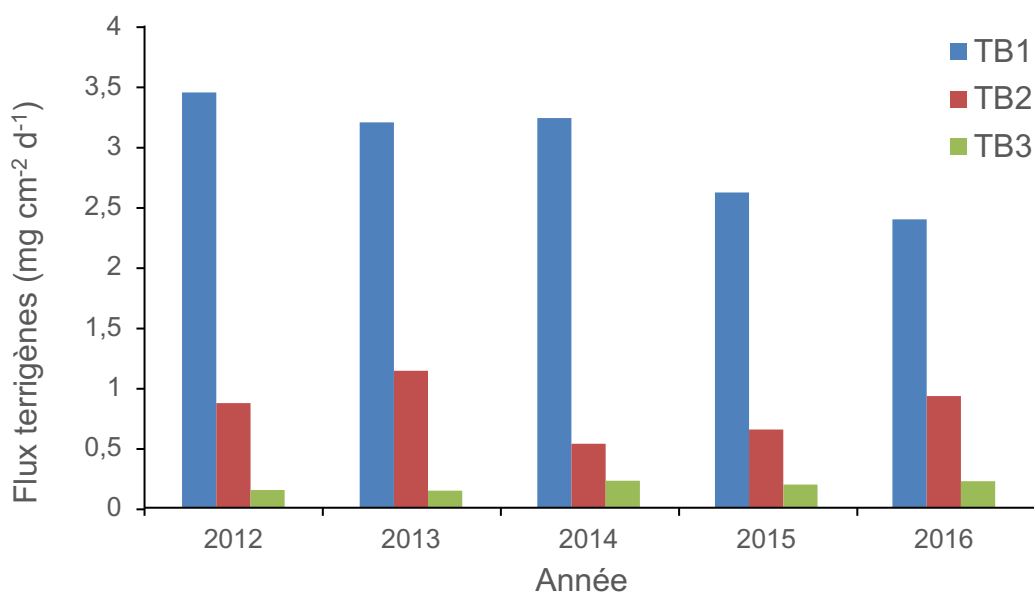


Figure 71 : Variation des flux terrigènes ($\text{mg.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$) mesurés selon les stations TB1, TB2 et TB3 pour les années 2012 à 2016.

La Figure 72 présente les concentrations moyennes des principaux métaux (cobalt, cuivre, fer, manganèse, nickel et zinc) sur 6 ans (2011-2016). A l'exception du manganèse et du nickel, aucun métal n'affiche de gradient significatif des concentrations dissoutes entre les trois stations (anova, $p > 0.05$). En revanche, les concentrations dissoutes en manganèse et en nickel montrent un gradient significatif entre les trois stations.

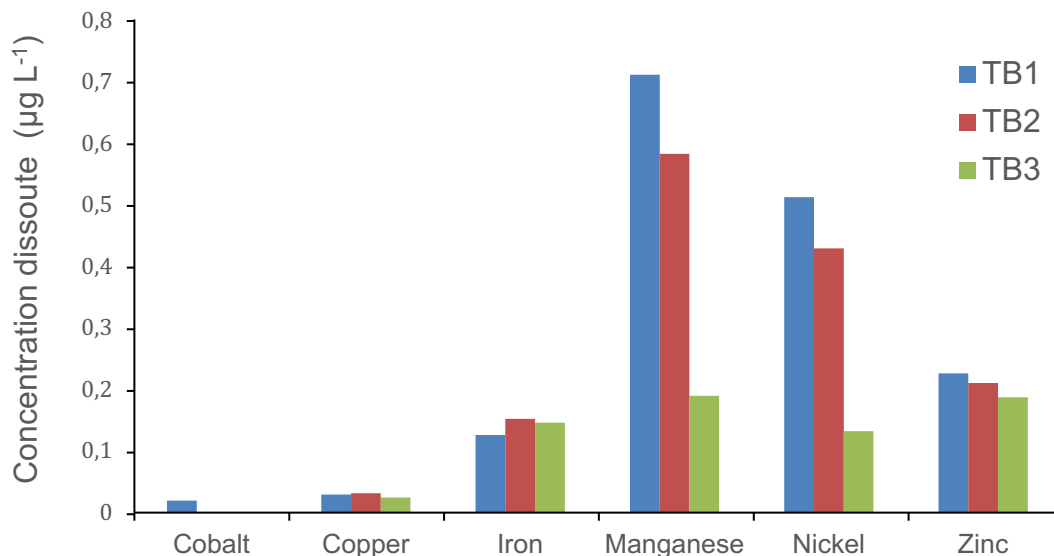


Figure 72 : Variation des concentrations dissoutes ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dans l'eau du lagon pour les principaux métaux détectés dans la baie de Vavouto selon les stations TB1, TB2 et TB3.

Les Figures 73 et 74 montrent l'évolution au cours de l'année 2017 de l'activité physiologique des coraux à travers deux paramètres : leur croissance (Figure 73) et leur efficacité photosynthétique (Figure 74), cette dernière étant représentée par le paramètre F_v/F_m' qui est mesuré grâce à un *diving-PAM* fluorimètre. Les valeurs d'efficacité photosynthétique effective des colonies coralliennes ainsi mesurées correspondent à l'efficacité de transmission des électrons à la chaîne photosynthétique.

Outre les variations dues au cycle saisonnier, une nette diminution des valeurs de croissance et d'efficacité photosynthétique est observée sur la période Juin-Août, notamment aux stations TB1 et TB2. Les boutures de la station TB1 ne parviennent pas à retrouver une croissance proche de l'état initial malgré de bonnes valeurs d'efficacité photosynthétique.

Une augmentation de cette efficacité photosynthétique à chacune des stations est notée lors de l'hiver austral, puis une diminution lors de l'été austral suivant. Ces variations sont associées aux variations d'intensité lumineuse et de température auxquelles sont exposés les coraux.

En hiver il est en effet établi que pour compenser notamment la diminution de l'irradiance, la densité en *Symbiodiniaceae* (les microalgues vivant en symbiose dans les tissus coralliens) et leur efficacité photosynthétique augmentent.

A l'inverse, en été, l'activité des différentes enzymes du métabolisme corallien, dont par exemple l'anhydrase carbonique impliquée dans les processus de calcification, se trouvent stimulées par l'augmentation des températures, expliquant en partie l'augmentation de croissance à cette saison.

Une analyse plus détaillée de l'ensemble des données physiologiques et physico-chimiques collectées dans le cadre de ce suivi sur site est toujours en cours au moment de la rédaction de ce rapport. Les résultats de cette analyse permettront de resituer dans un contexte naturel plus réaliste les résultats des expériences réalisées en laboratoire sur les effets des métaux sur la physiologie des coraux.

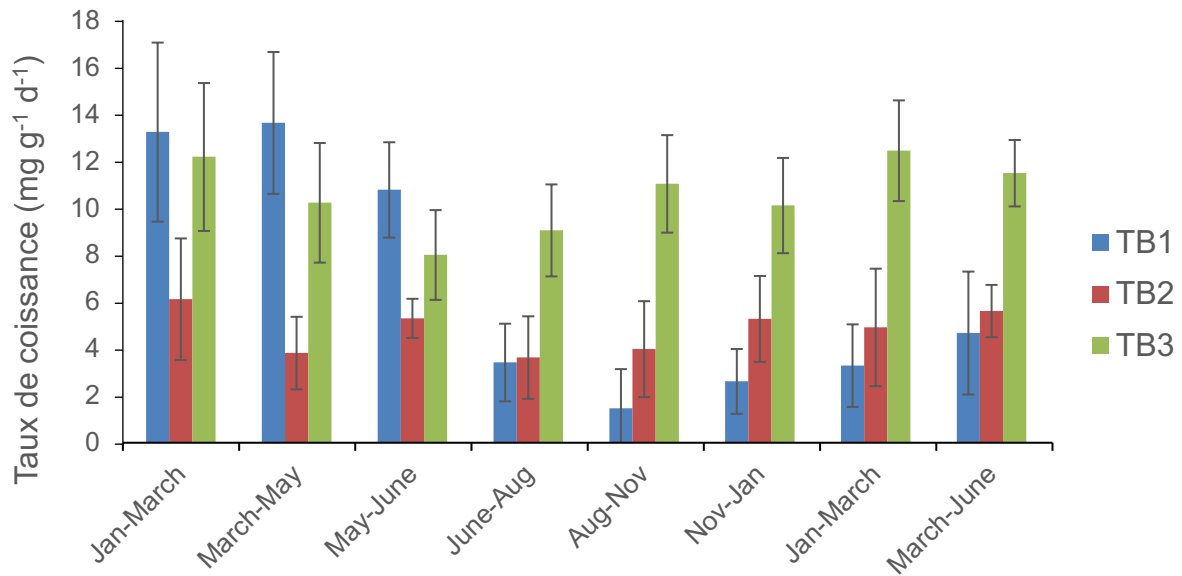


Figure 73 : Taux de croissance en $\text{mg.g}^{-1}.\text{j}^{-1}$ mesurés pour *M. stellata* selon les stations TB1, TB2 et TB3.

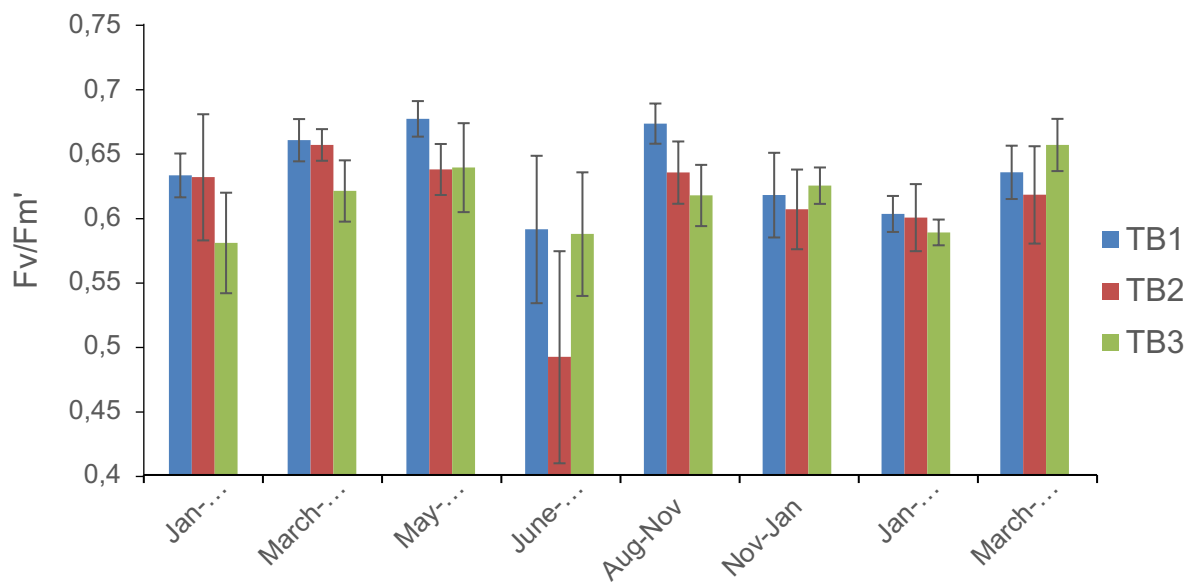


Figure 74 : Efficacité photosynthétique effective (F_v/F_m') mesurée pour les colonies de *M. stellata* selon les stations TB1, TB2 et TB3.

Les points à retenir ...

Une première évaluation des impacts potentiels des métaux en lien avec l'activité minière sur la dynamique des écosystèmes coralliens a été réalisée selon une approche combinant des expérimentations au laboratoire et un suivi sur site destiné à resituer les résultats de ces expérimentations vis-à-vis des conditions du milieu

L'approche en laboratoire a consisté en plusieurs expériences en aquarium destinées à étudier les effets croisés de l'augmentation de la température et des teneurs en métaux (nickel, fer et manganèse) sur plusieurs espèces de coraux parmi les plus représentatives du lagon calédonien (*Stylophora pistillata*, *Acropora muricata*, *Pocillopora damicornis*).

Les résultats de ces expériences montrent, qu'à température ambiante, une augmentation de la concentration en nickel dans des proportions raisonnables par rapport aux concentrations environnementales stimule la croissance corallienne. Cet effet positif sur la calcification est manifestement associé à l'importance du nickel pour l'activité de l'uréase, une enzyme qui favorise la calcification en dissociant l'urée en carbone inorganique dissous et ammoniacque, éléments indispensables à la calcification.

En revanche, les expériences réalisées indiquent qu'une augmentation combinée de la concentration en nickel et de la température de quelques degrés semble avoir un effet inverse. Ce dernier résultat est interprété comme la conséquence d'une détérioration de l'uréase avec la température.

Les résultats des expériences réalisées avec le manganèse indiquent qu'un apport modéré en cet élément permet d'améliorer l'efficacité photosynthétique des coraux, alors qu'un apport modéré en fer semble diminuer cette efficacité photosynthétique.

L'effet positif du manganèse a également été observé sur la résistance des coraux au blanchissement dans le cadre d'une augmentation de température de quelques degrés. Ce rôle clef du manganèse contre le blanchissement des coraux s'expliquerait par l'implication directe de cet élément dans la synthèse de la chlorophylle et dans la formation de certaines enzymes luttant contre le stress oxydant.

L'influence des métaux sur la physiologie des écosystèmes coralliens semble donc être plus complexe qu'initialement envisagée, avec des effets positifs de certains métaux sous certaines conditions environnementales et une inversion de ces effets lorsque les conditions environnementales changent.

A ce titre, la température apparaît comme un paramètre très important qui semble ne pas seulement jouer un rôle direct sur la physiologie des coraux (phénomène de blanchissement lorsque la température de l'eau augmente), mais également exercer un rôle indirect en exacerbant ou en inversant les effets des métaux.

Toute évaluation plus approfondie des impacts potentiels des métaux sur les écosystèmes coralliens dans le lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques devrait donc intégrer à la fois la diversité éventuelle des effets en fonction de l'élément considéré et celle éventuellement liée à la température.

6. TOXICITE POTENTIELLE DES EAUX PORALES DES SEDIMENTS DU LAGON VIS A VIS DES COMMUNAUTES BENTHIQUES

Les résultats des extractions de métaux à l'EDTA dans les sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo indiquent que la fraction biodisponible du fer, du nickel, du manganèse, du chrome et du cobalt est toujours significativement inférieure à la fraction inerte (Figure 45). Cependant, comme cela a déjà été évoqué, les concentrations de ces métaux dans les sédiments du lagon sont telles que les concentrations extraites à l'EDTA sont significatives, ce qui soulève la question de l'évaluation du risque éventuel pour la biodiversité benthique lagonaire.

Une première approche de l'évaluation de ce risque a été réalisée dans le cadre du projet *DYNAMINE* par l'analyse des concentrations en métaux dans les eaux porales des sédiments du lagon.

Ces eaux porales ont été extraites à différentes profondeurs par aspiration à l'aide de rhizons (des tubes poreux d'environ 4 mm de diamètre et d'une longueur variant de 5 cm à 15 cm, qui sont insérés dans le sédiment et sur lesquels une dépression est appliquée à l'aide d'une seringue).

Les concentrations en métaux dans les eaux porales collectées ont ensuite été quantifiées par ICP-MS, sans filtration préalable car le diamètre des pores de l'enveloppe externe poreuse des rhizons est de 0,15 µm.

Les concentrations en fer, manganèse, nickel et cobalt mesurées dans les eaux porales ainsi collectées le long des trois carottes dans la baie de Vavouto (VE2, WR2 et LG2B ; Figure 1) présentent des profils similaires, avec un pic à quelques centimètres de profondeur (Figure 75 ; Tableau 16).

Ce pic, qui est moins visible pour le chrome, traduit une augmentation rapide de la (bio)disponibilité des métaux avec la profondeur dans les premiers centimètres des sédiments. Cette évolution est en lien avec les réactions de la diagenèse précoce qui conduisent à la mise en place de conditions anoxiques dans lesquelles les minéraux tels que les oxyhydroxydes de fer et de manganèse, mais également certaines argiles, sont déstabilisés et se dissolvent plus ou moins partiellement (Lovley and Chapelle, 1992 ; Stumm and Sulzberger, 1992 ; Canfield et al., 1993 ; Thamdrup et al., 1994).

Les résultats de spéciation indiquant que le nickel et le chrome sont associés à des oxyhydroxydes de fer et des minéraux argileux dans les sédiments du lagon, le pic de concentrations de ces métaux dans les eaux porales dans les premiers centimètres des sédiments s'explique par la déstabilisation de ces minéraux en lien avec la diagenèse précoce.

Pour ce qui concerne le cobalt, bien que les études de spéciation n'aient pas été menées dans les sédiments, celles déjà réalisées dans les massifs miniers de Nouvelle-Calédonie indiquent une contribution importante des oxyhydroxydes de fer et de manganèse (Dublet et al., 2017). Encore une fois, le pic de concentration de cet élément dans les eaux porales dans les premiers centimètres des sédiments s'explique par la déstabilisation de ces minéraux en lien avec la diagenèse précoce.

En plus de ce pic à quelques centimètres de profondeur, les concentrations en fer, manganèse, nickel et cobalt mesurées dans les eaux porales collectées le long des trois carottes dans la baie de Vavouto (VE2, WR2 et LG2B ; Figure 1) présentent un gradient décroissant depuis la côte vers le récif (Figure 75 ; Tableau 16).

Les pics de concentrations en métaux dans les eaux porales des sédiments décroissent ainsi de 12000 µg/L à 6100 µg/L pour le fer, de 4300 µg/L à 490 µg/L pour le manganèse, de 44 µg/L à 8 µg/L pour le nickel, de 8 µg/L à 2 µg/L pour le cobalt depuis la carotte la plus proche de la côte (VE2 ; Figure 75 ; Tableau 16) vers celle la plus proche du récif (LG2B ; Figure 75 ; Tableau 16). Avec des pics de concentration proches de 3 µg/L, seul le chrome ne semble pas présenter ce gradient de concentration depuis la côte vers le récif (Figure 75 ; Tableau 16).

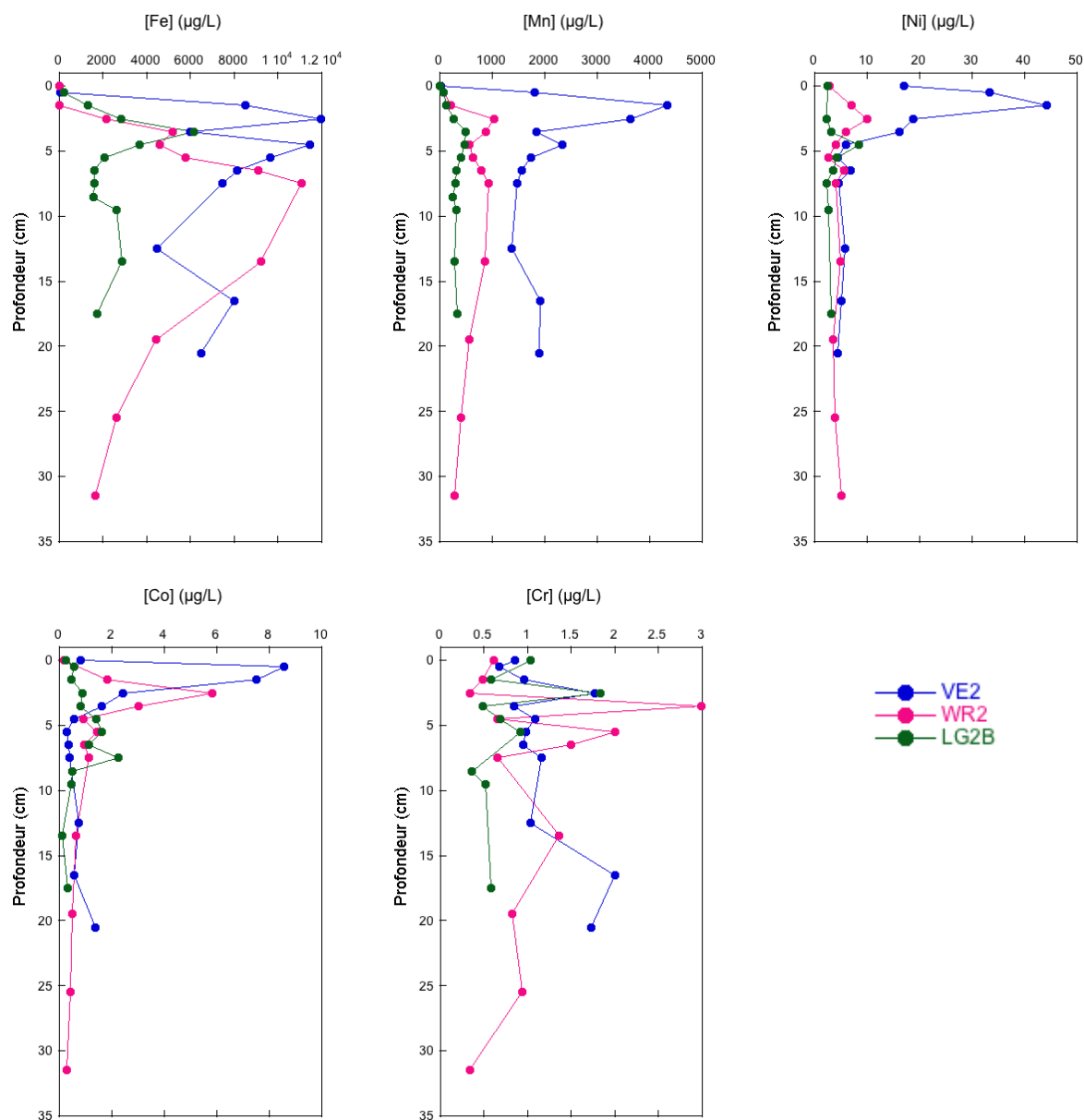


Figure 75 : Profils de concentrations (µg/L) en fer (Fe), manganèse (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr) dans les sédiments de la baie de Vavouto (stations VE2, WR2 et LG2B). D'après Merrot (2019).

Tableau 16 : Concentrations ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), manganèse (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr) en fonction de la profondeur dans les sédiments de la baie de Vavouto (stations VE2, WR2 et LG2B. D'après Merrot (2019).

Profondeur	Fe	Mn	Ni	Co	Cr
VE2					
0	nd	21,9	17,0	0,8	0,9
0,5	0,0	1813,1	33,3	8,6	0,7
1,5	8500	4331,5	44,1	7,5	1,0
2,5	12000	3630,1	18,8	2,4	1,8
3,5	6000	1849,8	16,2	1,6	0,8
4,5	11400	2330,9	6,0	0,6	1,1
5,5	9600	1731,1	4,5	0,3	1,0
6,5	8100	1560,9	6,9	0,4	1,0
7,5	7400	1478,0	4,6	0,4	1,2
12,5	4500	1365,0	5,8	0,7	1,0
16,5	8000	1907,1	5,1	0,6	2,0
20,5	6500	1890,5	4,4	1,4	1,7
WR2					
0	nd	3,8	2,8	0,2	0,6
1,5	nd	208,2	7,1	1,8	0,5
2,5	2200	1038,2	10,0	5,8	0,3
3,5	5200	870,7	6,1	3,0	3,0
4,5	4600	561,9	4,0	0,9	0,7
5,5	5800	625,4	2,7	1,5	2,0
6,5	9100	794,1	5,6	1,0	1,5
7,5	11100	927,4	4,0	1,1	0,7
13,5	9300	855,6	5,0	0,7	1,4
19,5	4400	567,9	3,5	0,5	0,8
25,5	2600	400,4	3,9	0,4	0,9
31,5	1700	284,5	5,1	0,3	0,3
LG2B					
0,0	nd	5,7	2,4	0,2	1,0
0,5	200	79,5	nd	0,6	nd
1,5	130	127,8	nd	0,5	0,6
2,5	2800	265,6	2,2	0,9	1,8
3,5	6100	492,8	3,2	0,8	0,5
4,5	3700	470,6	8,5	1,4	0,7
5,5	2100	404,4	4,2	1,6	0,9
6,5	1600	311,5	3,4	1,1	1,5
7,5	1600	303,3	2,4	2,3	nd
8,5	1600	254,2	nd	0,5	0,4
9,5	2600	321,4	2,6	0,5	0,5
13,5	2900	288,4	nd	0,1	nd
17,5	1700	330,3	3,1	0,3	0,6

Certaines de ces concentrations soulèvent la question d'un impact potentiel pour la biodiversité lagunaire benthique.

De nombreuses études se sont déjà intéressées à la question des valeurs seuil de toxicité des métaux sur les espèces marines, en considérant notamment les concentrations létales 50 (CL50) qui correspondent aux concentrations pour lesquelles un taux de mortalité de 50% de l'espèce étudiée est observé.

Cependant, les valeurs seuil ainsi obtenues sont souvent très variables d'une espèce à l'autre. A titre d'exemple, une CL50 de 17,7 mg/L pour le nickel est proposée pour le copépode *Tigriopus japonicus*, alors que la CL50 pour le copépode *Acartia pacifica* est de 3,4 mg/L (Mohammed et al., 2019). Cette hétérogénéité des valeurs seuils de toxicité peut même se retrouver au sein d'une même espèce, comme c'est le cas pour le copépode *Eurytemora affinis* pour lequel la CL50 est de 161 µg/L pour la femelle et de 90 µg/L pour le mâle (Zidour et al., 2019).

De plus, la CL50 n'est pas nécessairement le meilleur paramètre à considérer pour l'évaluation de la toxicité des concentrations en métaux dans les eaux porales de sédiments du lagon vis-à-vis de la biodiversité lagunaire benthique.

En effet, des impacts sur les fonctions physiologiques des espèces cibles peuvent être observés pour des concentrations bien inférieures à la CL50. A titre d'exemple, malgré la CL50 de 2,4 mg/L déjà mentionnée pour le copépode *Acartia pacifica*, des effets significatifs sur la production et l'éclosion des œufs sont rapportés pour des concentrations en nickel de 10 µg/L (Mohammed et al., 2019).

Ainsi, si l'on se réfère à la CL50 de 3,4 mg/L pour le copépode *Acartia pacifica*, les concentrations en nickel dans les eaux porales des sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie (Figure 75; Tableau 16) peuvent être considérées comme non préoccupantes du point de vue de la toxicité. En revanche, si l'on considère à la valeur de 10 µg/L pour laquelle des effets sur la reproduction sont observés, les concentrations maximales mesurées dans les eaux porales des sédiments des stations VE2 et WR2 dans la baie de Vavouto (respectivement 44 µg/L et 10 µg/L; Figure 75; Tableau 16) pourraient représenter un risque pour la survie de cette espèce.

Il apparaît ainsi délicat de s'appuyer uniquement sur la CL50 vis-à-vis de telle ou telle espèce pour évaluer le risque associé à la concentration en nickel dans les eaux porales des sédiments de la zone d'étude.

De plus, le lagon de Nouvelle-Calédonie héberge une très large biodiversité et l'évaluation du risque écologique vis-à-vis des organismes benthiques associé aux concentrations en nickel dans les eaux porales des sédiments doit tenir compte de cette diversité.

Une approche qui semble bien adaptée à cette problématique repose sur l'établissement de courbes de distribution de sensibilité d'espèces (Species Sensitivity Distribution ou SSD) qui consistent en une modélisation probabiliste d'un jeu de valeurs de sensibilités pour un nombre le plus grand possible d'espèces, à partir de laquelle une valeur seuil de toxicité pour cette communauté d'espèces peut être déduite (Figure 76 ; Newman et al., 2000 ; Belanger et al., 2016 ; Del Signore et al., 2016).

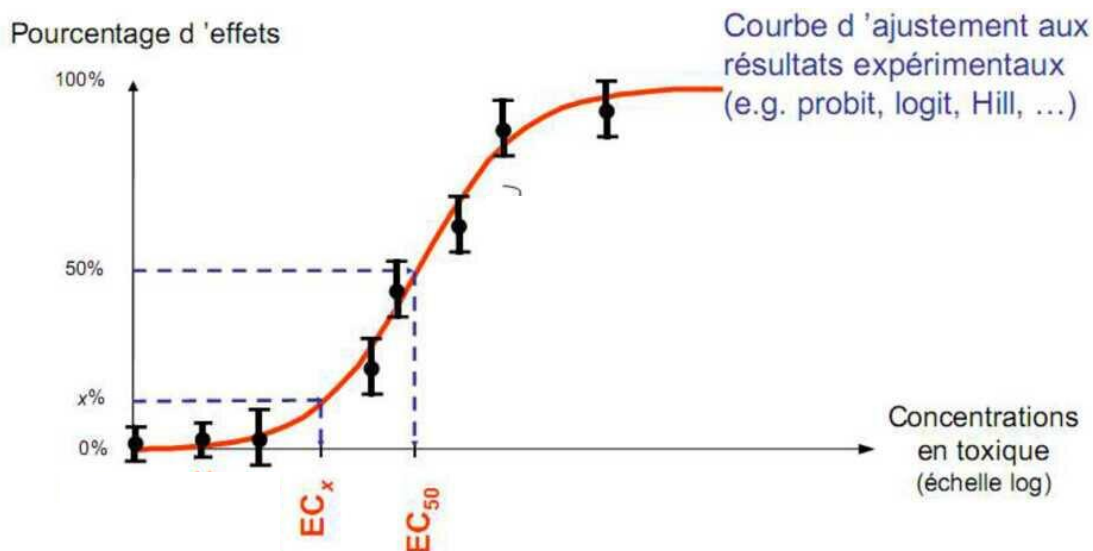


Figure 76 : Exemple d'une courbe théorique de distribution de sensibilité d'espèces (*Species Sensitivity Distribution SSD*) indiquant les valeurs EC_{50} (concentration pour laquelle 50% des espèces testées montrent des effets) et EC_x (concentration pour laquelle X% des espèces testées montrent des effets). D'après Payet et Hugonnot (2013).

A titre d'exemple, une revue récente a proposé une valeur seuil HC5 (5% des espèces présentent une sensibilité supérieure à cette valeur) de 16 µg/L pour le nickel sur la base d'une compilation de valeurs de sensibilités établies pour des échinodermes (oursins), des anémones, des copépodes, des polychètes, des micro-algues, des cyanobactéries et des coraux (Figure 77 ; Gissi et al., 2016).

Compte tenu du manque de données disponibles pour les espèces tropicales à l'époque, la valeur de protection à 95% (HC5) définie au début des années 2000 par l'Australie et la Nouvelle-Zélande pour le nickel en milieu marin était de 70 µg/L. Seulement, les autorités de ces deux pays ont décidé d'utiliser la valeur de protection à 1% (99% des espèces sont protégées) pour fixer leur valeur guide, ce qui correspond à une concentration dans l'eau de mer de 7 µg/L (Gissi et al., 2016). A titre de comparaison, l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US-EPA) a adopté une valeur guide de 8,2 µg/L (Gissi et al., 2016).

Si l'on se réfère à ces différentes valeurs, les concentrations maximales en nickel mesurées dans les eaux porales des sédiments aux stations VE2 et WR2 dans la baie de Vavouto (respectivement 44 µg/L et 10 µg/L; Figure 75 ; Tableau 16) sont susceptibles de représenter un risque pour la biodiversité lagonaire benthique de la zone d'étude.

Cette conclusion doit cependant être pondérée par le fait que les valeurs proposées par les autorités Australienne, Néo-Zélandaise et Américaine n'étaient pas dérivées de courbes SSD établies sur des espèces tropicales. De plus, bien que les courbes SSD établies par Gissi et al. (2016) concernent des espèces marines tropicales, ces dernières ne correspondent pas spécifiquement à celles du lagon de Nouvelle-Calédonie. Enfin, ces courbes SSD établies par Gissi et al. (2016) reposent sur la compilation de valeurs de toxicité diverses et qui sont fortement dépendantes de certains paramètres physico-chimiques, tels que le pH, la concentration en carbone organique dissous (COD) et en calcium (Niyogi and Wood, 2004 ; Chandler et al., 2014 ; Merrington et al., 2016 ; Holland et al., 2017 ; Binet et al., 2018).

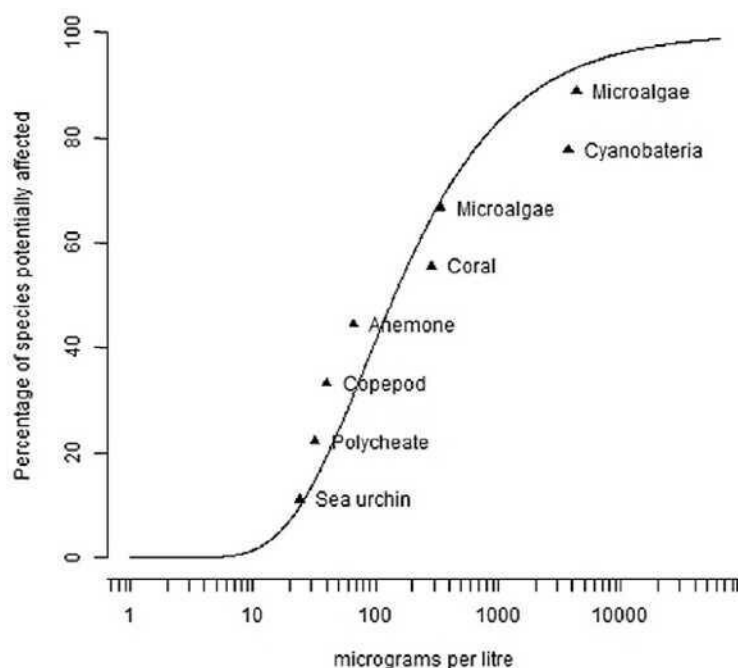


Figure 77 : Exemple d'une courbe théorique de distribution de sensibilité d'espèces (Species Sensitivity Distribution SSD) pour la toxicité du nickel vis-à-vis de différentes espèces marines tropicales. D'après Gissi et al., (2016).

Ces dernières considérations indiquent qu'une évaluation précise du risque écologique associé aux concentrations en nickel mesurées dans les eaux porales des sédiments à l'aval du massif du Koniambo reste à faire, et que cette dernière nécessiterait (1) une connaissance précise de ces paramètres physico-chimiques et (2) l'établissement de courbes SSD pour le nickel, adaptées aux espèces du lagon de Nouvelle-Calédonie.

Ces conclusions s'appliquent également aux autres métaux présents dans les eaux porales des sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo (fer, manganèse, chrome et cobalt) pour lesquels les données actuellement disponibles ne permettent pas d'établir des courbes SSD adaptées aux espèces locales.

Une évaluation précise des impacts potentiels des concentrations en métaux dans les eaux porales des sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques nécessite donc davantage d'études destinées à établir des courbes SSD fiables sur la base d'indices de sensibilité établis sur des espèces du lagon.

Les points à retenir ...

Les concentrations en métaux dans les eaux porales des sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo montrent un gradient depuis la côte vers le récif, probablement en lien avec le gradient similaire observé pour les concentrations totales dans la fraction solide.

Pour l'ensemble des carottes étudiées, ces concentrations en métaux dans les eaux porales des sédiments du lagon montrent un pic à quelques centimètres de profondeur, probablement en lien avec les réactions de la diagenèse précoce.

Les concentrations maximales atteintes sont de 12000 µg/L pour le fer, 4300 µg/L pour le manganèse, 44 µg/L pour le nickel et 8 µg/L pour le cobalt. Avec une concentration voisine de 2 µg/L, seul le chrome ne présente pas ce pic marqué de concentration.

Ces concentrations soulèvent la question de l'impact potentiel des métaux sur la biodiversité benthique du lagon.

Une approche qui semble bien adaptée pour aborder cette question repose sur l'établissement de courbes de distribution de sensibilité d'espèces (Species Sensitivity Distribution ou SSD), qui consistent à modéliser un jeu de valeurs de sensibilités pour un nombre le plus grand possible d'espèces et à en déduire une valeur seuil de toxicité pour cette communauté d'espèces).

Une revue récente a proposé une valeur seuil HC5 (5% des espèces présentent une sensibilité supérieure à cette valeur) de 16 µg/L pour le nickel sur la base d'une courbe SSD établie d'après une compilation de valeurs de sensibilités déterminées pour des échinodermes (oursins), des anémones, des copépodes, des polychètes, des micro-algues, des cyanobactéries et des coraux.

Les autorités Australienne et Néo-Zélandaise ont quant à elles décidé de fixer leur valeur guide à 7 µg/L et l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US-EPA) a adopté une valeur guide de 8,2 µg/L.

La comparaison de ces différentes valeurs avec les concentrations maximales mesurées dans les eaux porales des sédiments du lagon de la zone VKP suggère que les sédiments proches de la côte et ceux à une distance intermédiaire représentent un risque potentiel pour la biodiversité benthique lagonaire.

Cette première conclusion doit cependant être pondérée par le fait que les valeurs guides proposées ne sont pas dérivées de courbes SSD établies sur des espèces tropicales ou sont issues de courbes SSD établies sur des espèces tropicales différentes de celles du lagon de Nouvelle-Calédonie.

Enfin, les données actuellement disponibles pour les autres métaux (fer, manganèse, chrome et cobalt) ne permettent pas d'établir des valeurs guides sur la base de courbes SSD adaptées au contexte lagonaire calédonien.

Une évaluation précise des impacts potentiels des concentrations en métaux dans les eaux porales des sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie à l'aval des massifs ultrabasiques nécessite donc davantage d'études destinées à établir des courbes SSD fiables sur la base d'indices de sensibilité établis sur des espèces du lagon.

7. CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des résultats présentés dans ce rapport souligne la richesse des informations collectées dans le cadre du projet *DYNAMINE* pour quantifier et qualifier les flux des principaux métaux potentiellement toxiques (fer, nickel, chrome, cobalt et manganèse) classiquement rencontrés le long du continuum massif minier – rivière – lagon en Nouvelle-Calédonie et aborder la question de leurs impacts éventuels sur la biodiversité aquatique.

Pour ce qui concerne les hydrosystèmes, une première estimation de la signature géochimique en métaux dans les fractions dissoute et totale des rivières sur massif minier ultrabasique a pu être établie et les métaux marqueurs de l'activité minière ont pu être identifiés. Combinés aux estimations du fonctionnement hydrologique des rivières du massif du Koniambo, ces premiers résultats ont permis de proposer une première estimation des flux de métaux transitant sous forme dissoute et totale par les rivières sur massifs miniers ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie.

En outre, les résultats obtenus dans le cadre du projet *DYNAMINE* ont permis de souligner la contribution des fractions colloïdales à la dynamique de l'ensemble des métaux le long du continuum massif minier – rivière – lagon, avec une mention particulière pour le fer et l'aluminium qui semblent être particulièrement concernés par ce mode de transport dans le contexte des massifs miniers ultrabasiques. Les premiers résultats obtenus sur les différences de comportement des matières en suspension entre eau douce et eau salée suggèrent que ces fractions colloïdales pourraient jouer un rôle important sur la dynamique des métaux à l'interface rivière – lagon.

Sur cette question du suivi de la dynamique des matières en suspension en contexte estuarien réactif, les avancées réalisées dans le cadre du projet *DYNAMINE* sur le traitement des données satellites pour quantifier la turbidité en milieu lagonaire peu profond laissent envisager des perspectives d'utilisation de la télédétection particulièrement prometteuses.

Pour ce qui concerne ce milieu lagonaire, le projet *DYNAMINE* a également permis de proposer une première estimation des variations historiques des flux sédimentaires et des métaux associés. De plus, le traçage des sources de sédiments a permis de mettre en évidence la contribution relativement modeste du massif du Koniambo aux apports sédimentaires dans le lagon de la zone d'étude. En dépit de leurs teneurs élevées en métaux et de leur sensibilité à l'érosion, ceci souligne l'importance de bien considérer l'ensemble du contexte hydro-pédo-géomorphologique pour bien estimer la contribution des massifs miniers ultrabasiques aux apports sédimentaires dans le lagon de Nouvelle-Calédonie.

Par ailleurs, les résultats obtenus sur la spéciation des métaux dans les sédiments du lagon à l'aval du massif du Koniambo ont permis de mettre en évidence des comportements biogéochimiques contrastés entre les différents métaux, avec des changements marqués de spéciation pour le manganèse et le chrome le long du gradient côte-récif. Ces résultats viennent compléter ceux de précédents projets portés par le CNRT ces dernières années pour élargir notre compréhension du comportement biogéochimique des métaux le long du continuum massif minier – rivière – lagon en Nouvelle-Calédonie.

Pour ce qui concerne la question transversale des impacts sur la biodiversité aquatique, les résultats du projet *DYNAMINE* ont tout d'abord permis de mettre en évidence un premier gradient croissant de biodisponibilité des métaux depuis les sols latéritiques sur massifs miniers jusqu'aux sédiments de rivières. Ce premier gradient souligne l'influence des conditions de transport et de dépôt des matières en suspension et des sédiments sur la biodisponibilité des métaux.

Les résultats du projet *DYNAMINE* ont également permis de souligner l'existence d'un second gradient décroissant de biodisponibilité des métaux depuis les sédiments lagonaux côtiers vers les sédiments lagonaux proches du récif. Ce gradient décroissant s'observe également dans les concentrations en métaux mesurées dans les eaux porales des sédiments du lagon. L'ensemble de ces résultats renforce ainsi l'idée d'un gradient d'impacts sur la biodiversité, depuis la côte jusqu'au récif, au sein des sédiments du lagon à l'aval des massifs miniers ultrabasiques en Nouvelle-Calédonie.

Du point de vue de l'écotoxicologie des métaux, les résultats du projet *DYNAMINE* ont permis de souligner l'influence contrastée de certains métaux sur la physiologie des écosystèmes coralliens. De plus, ces résultats ont également permis de mettre en évidence l'importance de la température sur le caractère toxique de certains des métaux étudiés. Ce dernier point suggère que les impacts potentiels de l'activité minière sur les écosystèmes coralliens pourraient être modulés en fonction de changements

globaux, tels que l'augmentation de la température des océans dans le contexte du changement climatique.

Bien que certains nécessitent encore quelques approfondissements et analyses complémentaires, les résultats obtenus dans le cadre du projet *DYNAMINE* représentent ainsi une source d'information qui devrait s'avérer particulièrement utile pour mieux évaluer les effets du forçage anthropique lié à l'activité minière sur les flux et cycles biogéochimiques des métaux le long du continuum massif minier – rivière – lagon, ainsi que sur leurs impacts éventuels sur la biodiversité au sein du lagon de Nouvelle-Calédonie.

Dans cette perspective, la complémentarité du projet *DYNAMINE* avec les projets *DMML* (Dispersion des métaux de la mine au lagon) et *IMMILA* (*Impacts des métaux de la mine au lagon*) devrait permettre d'élargir la réflexion à d'autres modes de dispersion des métaux (aquatique vs. atmosphérique) et contextes (côte Ouest vs. côte Est – cessation d'activité minière vs. démarrage d'activité minière).

8. BIBLIOGRAPHIE

- Albanese S., De Vivo B., Lima A. and D. Cicchella (2007) Geochemical Background and Baseline Values of Toxic Elements in Stream Sediments of Campania Region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93, 21–34.
- Alvarez-Silva M., Mirnezami M., Uribe-Salas A. and Finch J.A. (2010) Point of zero charge, isoelectric point and aggregation of phyllosilicate minerals. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 49.
- Ambatsian P., Fernex F., Bernat M., Parron C. and Lecolle J. (1997) High Metal Inputs to Closed Seas: The New Caledonian Lagoon. *Journal of Geochemical Exploration*, 59, 59–74.
- Aredes S., Klein B. and Pawlik M. (2012), The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. *Clean. Prod.*, 60, 71-76.
- Audet M.A. (2008) Le massif du Koniambo, Nouvelle-Calédonie : Formation et obduction d'un complexe ophiolithique du type SSZ : Enrichissement en nickel, cobalt et scandium dans les profils résiduels. *Thèse de doctorat*, p. 327.
- Baldermann, A., Warr, L.N., Letofsky-Papst, I., Mavromatis, V., 2015. Substantial iron sequestration during green-clay authigenesis in modern deep-sea sediments. *Nature Geoscience*, 8, 885–889.
- Becquer T., Petard J., Duwig C., Bourdon E., Moreau R. and Herbillon A.J. (2001) Mineralogical, chemical and charge properties of Geric Ferralsols from New Caledonia. *Geoderma*, 103, 191-306.
- Becquer T., Quantin C., Rotte-Capet S., Ghanbaja J., Mustin C. and Herbillon A.J. (2006) Sources of trace metals in Ferralsols in New Caledonia. *Eur. J. Soil Science*, 57, 200–213.
- Belanger S., Barron M., Craig P., Galay-Burgos M., Hamer M., Marshall S., Posthuma L., Raimondo S. and Whitehouse P. (2016) Future needs and recommendations in the development of species sensitivity distributions: Estimating toxicity thresholds for aquatic ecological communities and assessing impacts of chemical exposures. *Integr. Environ. Assess. Manag.*, 13, 664-674.
- Bermond A., Varrault G., Sappin-Didier V. and Mench M. (2005) A kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: preliminary results. *Plant Soil*, 275, 21–29.
- Binet M.T., Adams M.S., Gissi F., Golding L.A., Sclekat C.E., Garman E.R., Merrington G. and Stauber J.L. (2018) Toxicity of nickel to tropical freshwater and sediment biota : A critical literature review and gap analysis. *Environ. Toxic. Chem.*, 37, 293-317.
- Biscéré T., Ferrier-Pagès C., Grover R., Gilbert A., Rottier C., Wright A., Payri C. and Houlbrèque F. (2018a) Enhancement of coral calcification via the interplay of nickel and urease. *Aquatic Toxicology*, 200, 247-256.
- Biscéré T., Ferrier-Pagès C., Gilbert A., Pichler T. and Houlbrèque F. (2018b) Evidence for mitigation of coral bleaching by manganese. *Sci. Rep.*, 8, 16789.
- Biscéré T., Lorrain A., Rodolfo-Metalpa R., Gilbert A., Wright A., Devissi C., Peignon C., Farman R., Duvieilbourg E., Payri C. and Houlbrèque F. (2017) Nickel and ocean warming affect scleractinian coral growth. *Marine Pollution Bulletin*, 120, pp 250–258.
- Bolaños-Benítez V., van Hullebusch E.D., Garnier J., Quantin C., Tharaud M., Lens P. N.L. and Sivry, Y. (2018) Assessing chromium mobility in natural surface waters: Colloidal contribution to the isotopically exchangeable pool of chromium. *Appl. Geochemistry*, 92, 19-29.

- Brown Jr. G.E. and Sturchio N.C. (2002) An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science. *Rev. Mineral. Geochem.*, 49, 1–115.
- Brown Jr. G.E. and Calas G. (2011) Environmental mineralogy – Understanding element behavior in ecosystems. *C.R. Geosciences*, 343, 90-112.
- Camizuli E., Monna F., Bermond A., Manouchehri N., Besancon S., Losno R., van Oort F., Labanowski J., Perreira A., Chateau C. and Alibert P. (2014) Impact of historical mining assessed in soils by kinetic extraction and lead isotopic ratios. *Sci. Total Environ.*, 472, 425–436.
- Canfield D.E., Thamdrup B. and Hansen J.W. (1993) The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 3867–3883.
- Chandler G.T., Schlekot C.E., Garman E.R., He L., Washburn K.M., Stewart E.R. and Ferry J.L. (2014) Sediment nickel bioavailability and toxicity to estuarine Crustaceans of contrasting bioturbative behaviors – An evaluation of the SEM-AVS paradigm. *Environmental Science & Technology*, 48, 12893-12901.
- Cipolli F., Gambardella B., Marini L., Ottonello G., Zuccolini M.V. (2004). Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO₂ sequestration in serpentinite aquifers. *Appl. Geochemistry*, 19, 787-802.
- Degryse F., Smolders E. and Parker D.R. (2009) Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications - A review. *European Journal of Soil Science*, 60, 590-612.
- Del Signore A., Hendriks A.J., Lenders H.J.R., Leuven R.S.E.W. and Breure A.M. (2016) Development and application of the SSD approach in scientific case studies for ecological risk assessment. *Environ. Toxic. Chem.*, 35, 2149-2161.
- Dublet G., Juillot F., Brest J., Noël V., Fritsch E., Proux O., Olivi L., Ploquin F. and Morin G. (2017) Vertical changes of the Co and Mn speciation along a lateritic regolith developed on peridotites (New Caledonia). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 217, 1–15.
- Dublet G., Juillot F., Morin G., Fritsch E., Fandeur D. and Brown Jr. G.E. (2015) Goethite aging explains Ni depletion in upper units of ultramafic lateritic ores from New Caledonia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 160, 1-15.
- Dublet G., Juillot F., Morin G., Fritsch E., Fandeur D., Ona-Nguema G. and Brown, G.E. (2012) Ni speciation in a New Caledonian lateritic regolith: A quantitative X-ray absorption spectroscopy investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 95, 119-133.
- Fandeur D., Juillot F., Morin G., Olivi L., Cognigni A., Webb S. M., Ambrosi J.-P., Fritsch E., Guyot F. and Brown, Jr. G. E. (2009) XANES Evidence for oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Mn-oxides in a lateritic regolith developed on serpentinitized ultramafic rocks of New Caledonia. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7384–7390
- Fandeur D., Juillot F., Morin G., Olivi L., Cognigni A., Ambrosi J.-P., Guyot F. and Fritsch E. (2009) Synchrotron-based speciation of chromium in an Oxisol from New Caledonia: Importance of secondary Fe-(oxyhydr)oxides. *American Mineralogist*, 94, 710–719.
- Fangueiro D., Bermond A., Santos E., Carapuça H. and Duarte A. (2005) Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*, 66, 844–57.
- Fernandez J.-M., Meunier J.-D., Ouillon S., Moreton B., Douillet P. and Grauby O. (2017) Dynamics of suspended sediments during a dry season and their consequences on metal transportation in a coral reef lagoon impacted by mining activities, New Caledonia. *Water*, 9, 338.

- Fernandez J.M., Ouillon S., Chevillon C., Douillet P., Fichez R. and Le Gendre R. (2006) A Combined Modelling and Geochemical Study of the Fate of Terrigenous Inputs from Mixed Natural and Mining Sources in a Coral Reef Lagoon (New Caledonia). *Marine Pollution Bulletin*, 52, 320–31.
- Fok L., Peart M.R., and Chen J. (2013) The Influence of Geology and Land Use on the Geochemical Baselines of the East River Basin, China. *Catena*, 101, 212–25.
- Fritsch E. (2012) Les sols. In: Atlas de la Nouvelle-Calédonie, Bonvallot J, Gay J-C, Habert E (eds). IRD & Congrès de la Nouvelle-Calédonie, Marseille.
- Génin J.M.R., Refait P., Simon L. and Drissi S.H. (1998) Preparation and Eh-pH diagrams of Fe(II)-Fe(III) green rust compounds; Hyperfine interaction characteristics and stoichiometry of hydroxy-chloride,-sulphate and-carbonate. *Hyperfine Interactions*, 112, 313-318.
- Genthon P., Join J.L. and Jeanpert J. (2017) Differential weathering in ultramafic rocks of New Caledonia: The role of infiltration instability. *J. Hydrol.*, 550, 268-278.
- Gissi F., Stauber J.L., Binet M.T., Golding L.A., Adams M.S., Schlekot C.E., Garman E.R. and Jolley D.F. (2016) A review of nickel toxicity to marine and estuarine tropical biota with particular reference to the South East Asian and Melanesian region. *Environmental Pollution*, 218, 1308-1323.
- Goldberg E.D. (1963) Geochronology with lead 210. In *Radioactive Dating*. pp. 121–131. IAEA, Vienna.
- Gunkel-Grillon P., Laporte-Magoni C., Le Mestre M. and Bazire N. (2014) Toxic chromium release from nickel mining sediments in surface waters, New Caledonia. *Environmental Chemistry Letters*, 12, N°4, 511-516.
- Gutzman D.W. and Langford C.H. (1993) Kinetic study of the speciation of copper(II) bound to a hydrous ferric oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1388–1393.
- Hao L., Zhao X., Zhao Y., Lu J. and Sun L. (2014) Determination of the Geochemical Background and Anomalies in Areas with Variable Lithologies. *Journal of Geochemical Exploration*, 139, 177–82.
- Hogg R.V. and Ledolter J. (1987) *Applied Statistics for Engineers and Physical Scientists*. Macmillan Publishing Company, NY.
- Holland A., Wood C.M., Smith D.S., Coreira T.G. and Val A.L. (2017) Nickel toxicity to cardinal tetra (*Paracheirodon axelrodi*) differs seasonally and among the black, white and clear river waters of the Amazon basin. *Water Research*, 123, 21-29.
- Jeanpert J. Structure et fonctionnement hydrogéologique des massifs de péridotites de la Nouvelle-Calédonie. (2017). Thèse de doctorat, pp. 1-337.
- Kosmulski M., Maczka E., Marczevska-Boczkowska K. and Rosenholm J. (2003) Electrokinetic potentials of mineral oxides and calcium carbonate in artificial seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 120–122.
- Krishnaswamy S., Lal D., Martin J.M. and Meybeck M. (1971) Geochronology of lake sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 11, 407–414.
- Krueger T., Hawkins T.D., Becker S., Pontash S., Dove S., Hoegh-Guldberg O., Leggat W., Fisher P.L. and Davy S.K. (2015) Differential coral bleaching-Contrasting the activity and response of enzymatic antioxidants in symbiotic partners under thermal stress. *Comp. Biochem. Physiol. - Part A : Molec. Integr. Physiol.*, 190, 15–25.
- Labanowski J., Monna F., Bermond A., Cambier P., Fernandez C., Lamy I. and van Oort F. (2008) Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environ. Pollut.*, 152, 693–701.

- Lebourg A. (1996) Etude de l'extraction des métaux en traces de sols pollués en vue de la détermination de leur biodisponibilité. *Thèse, Université des sciences et technologies de Lille*.
- Lead J.R. and Wilkinson K.J. (2006) Aquatic colloids and nanoparticles : Current knowledge and future trends. *Environ. Chem.*, 3, 159-171.
- Levitan D.M., Schreiber M.E., Seal R.R., Bodnar R.J. and Aylor J.G. (2014) Developing Protocols for Geochemical Baseline Studies: An Example from the Coles Hill Uranium Deposit, Virginia, USA. *Applied Geochemistry*, 43, 88–100.
- Lovley D.R. and Chapelle F.H. (1995) Deep subsurface microbial processes. *Reviews of Geophysics*, 33, 365-381.
- Lovley D.R., Stolz J.F., Nord G.L. and Phillips E.J.P. (1987) Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature*, 330, 252-254.
- Mabit L., Benmansour M. and Walling D.E. (2008) Comparative advantages and limitations of the fallout radionuclides ¹³⁷Cs, ²¹⁰Pb_{ex} and ⁷Be for assessing soil erosion and sedimentation. *J. Environ. Radioact.*, 99, 1799–1807.
- Mabit L., Benmansour M., Abril J.M., Walling D.E., Meusburger K., Iurian A.R., Bernard C., Tarjan S., Owens P.N., Blake W.H. and Alewell C. (2014) Fallout ²¹⁰Pb as a soil and sediment tracer in catchment sediments budget investigations : A review. *Earth Science Reviews*, 138, 335-351.
- Mamindy-Pajany Y., Hurel C., Marmier N. and Roméo M. (2009) Arsenic adsorption onto hematite and goethite. *C. R. Chimie*, 12, 876-881.
- Maritorena S., Morel A. and Gentili B. (1994) Diffuse reflectance of oceanic shallow waters : Influence of water depth and bottom albedo. *Limnol. Oceanogr.*, 39, 1689-1703.
- McNear D.H., Tappero R. and Sparks D.L. (2005) Shining light on metals in the environment. *Elements*, 1, 67-70.
- Meers E., Du Laing G., Unamuno V., Ruttens A., Vangronsveld J., Tack F.M.G. and Verloo M.G. (2007) Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, 141, 247-259.
- Merrington G., Peters A. and Schlekot C.E. (2016) Accounting for metal bioavailability in assessing water quality : A step change ? *Environ. Toxic. Chem.*, 35, 257-265.
- Merrot P. (2019) Géochimie, spéciation et mobilité des éléments traces métalliques (Fe, Ni, Cr et Mn) au sein des sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie. Thèse Sorbonne Université, pp. 337.
- Merrot P., Juillot F., Noël V., Lefebvre P., Brest J., Menguy N., Guigner J.-M., Blondeau M., Viollier E., Fernandez J.-M., Moreton B., Bargar J.R. and Morin G. (2019) Nickel and iron partitioning between clay minerals, Fe-oxides and Fe-sulfides in lagoon sediments from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, 689, 1212-1227.
- Migon C., Ouillon S., Mari, X. and Nicolas E. (2007) Geochemical and Hydrodynamic Constraints on the Distribution of Trace Metal Concentrations in the Lagoon of Nouméa, New Caledonia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 74, 756–65.
- Millaleo R., Reyes-Diaz M., Ivanov A., Mora M. and Alberdi M. (2010) Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance Mechanisms. *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 10, 470–481.
- Minghelli-Roman A. and Dupouy C. (2014) Correction of the water column attenuation. Application to the seabed mapping of the lagoon of New Caledonia using MERIS images. *IEEE J. Sel. Top., Appl. Earth Obs. Remote Sens.*, 7, 2617-2629.

- Mohammed E.H., Wang G. and Jiang J. (2019) The effects of nickel on the reproductive ability of three different marine copepods. *Ecotoxicology* 19, 911–916.
- Newman M.C., Ownby D.R., Mezin L.C.A., Powell D.C., Christensen T.R.L., Lerberg S.B. and Anderson B.A. (2000) Applying species-sensitivity distributions in ecological risk assessment: Assumptions of distribution type and sufficient number of species. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 508-515.
- Niyogi S. and Wood C.M. (2004) Biotic ligand model, a flexible tool for developing site specific water quality guidelines for metals. *Environmental Science & Technology*, 38, 6177-6192.
- Noël V., Morin G., Juillot F., Marchand C., Brest J., Bargar J.R., Muñoz M., Marakovic G., Ardo S. and Brown G.E. (2015) Ni cycling in mangrove sediments from New Caledonia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 169, 82–98.
- Noël V., Marchand C., Juillot F., Ona-Nguema G., Viollier E., Marakovic G., Olivi L., Delbes L., Gelebart F. and Morin G. (2014) EXAFS analysis of iron cycling in mangrove sediments downstream a lateritized ultramafic watershed (Vavouto Bay, New Caledonia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 136, 211–228.
- Organisation mondiale de la santé (OMS), *World Health Organisation (WHO)*, "Guidelines for drinking water quality". (2004). Geneva, pp. 1-540.
- Ouillon S., Douillet P., Petrenko A., Neveux J., Dupouy C., Froidefond J.-M., Andréfouët S. and Muñoz-Caravaca A. (2008) Optical Algorithms at satellite wavelengths for total suspended matter in tropical coastal waters. *Sensors*, 8, 4165–4185.
- Payet J. et Hugonnot O. (2013) Aquatic impact indicators database (AiiDA) - Guide méthodologique. pp. 40.
- Perrier N., Ambrosi J.P., Colin F. and Gilkes R.J. (2006) Biogeochemistry of a regolith: The New Caledonian Koniambo ultramafic massif. *J. Geochem. Explor.*, 88, 54–58.
- Pinheiro J., Bates D., BedRoy S., Sarrhar D. and R core team (2018). nlme: linear and non-linear mixed effects models. R package version 3.1-137. <https://CRAN.R-project/package=nlme>.
- Quantin C., Becquer T. and Berthelin J. (2002) Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferralsols. *Comptes Rendus Geoscience*, 334, 273–278.
- Quinlan J.R. (1986) Inductions of decision trees. *Machine learning*, 1, 81-106
- R Core Team (2014). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.
- Reimann C. and Garrett R.G. (2005) Geochemical background – Concept and reality. *Sci. Tot. Environ.*, 350, 12-27.
- Reimann C., Filmozer P. and Garrett R.G. (2005) Background and threshold : Critical comparison of methods of determination. *Sci. Tot. Environ.*, 346, 1-16.
- Rickard D. and Luther G.W. (2007) Chemistry of iron sulfides. *Chem. Rev.*, 107, 514-562.
- Ryan P.C., Kim J., Wall A.J., Moen J.C., Corenthal L.G., Chow D.R., Sullivan C.M. and Bright K.S. (2011) Ultramafic-Derived Arsenic in a Fractured Bedrock Aquifer. *Appl. Geochem.*, 26, 44–57.
- Sahuquillo A., Rigol A. and Rauret G. (2003) Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 22, N°3, 152-159.

- Seddique A.A., Masuda H., Mitamura M., Shinoda K., Yamanaka T., Itai T., Maruoka T., Uesugi K., Ahmed K.M. and Biswas D.K., (2008) Arsenic release from biotite into a Holocene groundwater aquifer in Bangladesh. *Appl. Geochem.*, 23, 2236–2248.
- Siddiqui S.I. and Chaudhry S.A. (2017) Iron oxide and its modified forms as an adsorbent for arsenic removal: A comprehensive recent advancement. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 3, 592-626.
- Sparks D.L. (2006) Advances in elucidating biogeochemical processes in soils : It is about scale and interfaces. *J. Geochem. Explor.*, 88, 243-245.
- Sparks D.L. (2015) Advances in coupling of kinetics and molecular scale tools to shed light on soil biogeochemical processes. *Plant Soil*, 387, 1-19.
- Stumm W. and Sulzberger B. (1992) The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 8, 3233-3257.
- Teo B.K. (1986) EXAFS : Basic principles and data analysis. Springer-Verlag, Berlin.
- Thamdrup B., Fossing H. and Jørgensen B.B. (1994) Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus bay, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 5115–5129.
- Trescases, J.J. (1969) Premieres Observations Sur L’alteration Des Peridotites de Nouvelle Caledonie. *Cahiers de l’ORSTOM, Série Géologie*, 1 ,27–57.
- Tukey J.W. (1977) Exploratory Data Analysis. *Analysis*, vol. 2, p. 688.
- Ulrich M., Cathelineau M., Muñoz M., Boiron M.-C., Teitler Y. and Karpoff A.M. (2019) The relative distribution of critical (Sc, REE) and transition metals (Ni, Co, Cr, Mn, V) in some Ni-laterite deposits of New Caledonia. *J. Geochem. Explor.*, 197, 93–113.
- Vincent B., Jourand P., Juillot F., Ducouso M. and Galiana A. (2018) Biological *in situ* nitrogen fixation by an Acacia species reaches optimal rates on extremely contrasted soils. *European Journal of Soil Biology*, 86, pp 52–62.
- Wattelez G., Dupouy C., Lefevre J., Ouillon S., Fernandez J.M. and Juillot F. (2017) Application of the Support Vector Regression method for turbidity assessment with MODIS on a shallow coral reef lagoon (Voh-Kone-Pouembout, New Caledonia). *Water*, 9, 737-758.
- Weis V. M. (2008) Cellular mechanisms of Cnidarian bleaching: stress causes the collapse of symbiosis. *Journal of Experimental Biology*, 211, 3059–3066.
- Xu D., Zhou P., Gao Y., Dou C. and Sun Q. (2013) Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 90, 103-111.
- Zidour M., Boubechiche Z., Pan Y.-J., Bialais C., Cudennec B., Grard T., Drider D., Flahaut C., Ouddane B. and Souissi S. (2019) Population response of the estuarine copepod *Eurytemora affinis* to its bioaccumulation of trace metals. *Chemosphere*, 220, 505–513.

COMMUNICATION SCIENTIFIQUE EN LIEN AVEC LE PROJET *DYNAMINE*

○ Publications

- Merrot P., Juillot F., Noël V., Lefebvre P., Brest J., Menguy N., Guigner J.M., Blondeau M., Viollier E., Fernandez J.M., Moreton B., Bargar J. and Morin G. (2019) Nickel and iron partitioning between clay minerals, Fe-oxides and Fe-sulfides in lagoon sediments from New Caledonia. *Science of the Total Environment*, 689, 1212-1227.
- Biscéré T., Ferrier-Pagès C., Gilbert A., Pichler T. and Houlbrèque F. (2018b) Evidence for mitigation of coral bleaching by manganese. *Scientific Reports*, 8, 16789.
- Biscéré T., Ferrier-Pagès C., Grover R., Gilbert A., Rottier C., Wright A., Payri C. and Houlbrèque F. (2018a) Enhancement of coral calcification via the interplay of nickel and urease. *Aquatic Toxicology*, 200, 247-256.
- Biscéré T., Lorrain A., Rodolfo-Metalpa R., Gilbert A., Wright A., Devissi C., Peignon C., Farman R., Duvieilbourg E., Payri C. and Houlbrèque F. (2017) Nickel and ocean warming affect scleractinian coral growth. *Marine Pollution Bulletin*, 120, Issues 1–2, 250-258.
- Wattelez G., Dupouy C., Lefèvre J., Ouillon S., Fernandez J.M. and Juillot F. (2017) Application of the Support Vector Regression method for turbidity assessment with MODIS on a shallow coral reef lagoon (Voh-Koné-Pouembout, New Caledonia). *Water*, 9, 737.
- Ikogou M., Ona-Nguema G., Juillot F., Le Pape P., Menguy N., Richeux N., Guignier J.M., Noël V., Morin G., Brest J., Baptiste B. and Morin G. (2016) Long-term sequestration of nickel after mackinawite formation by *Desulfovibrio capillatus* upon Fe(III)-citrate reduction in the presence of thiosulfate. *Applied Geochemistry*, 80, 143-154.
- Wattelez, G., Dupouy, C., Mangeas, M., Lefèvre, J., Touraivane, Frouin, R. (2016) A statistical algorithm for estimating chlorophyll concentration in the New Caledonian lagoon, *Remote Sensing*, 8, 45, 1-23.

○ Séminaires invités internationaux (*speaker)

- P. Gunkel-Grillon*, C. Laporte-Magoni, N. Selmaoui-Folcher, C. Pasquet, A. Boula, "Bioavailability-based Methods to Assess the Potential Environmental Risks of Nickel in Southeast Asia and Melanesia", 2 September 2017, NIPERA, TERAP (Tropical Environmental Risk Assessment Program) meeting, Gold Coast, Australia

○ Congrès internationaux

- Merrot P., Juillot F., Noël V., LePape P., Lefebvre P., Menguy N., Viollier E. and Morin G. (2019) Green clays and the biogeochemical cycling of trace metals. *29^{ème} Goldschmidt Conference*, Barcelone, Espagne, 18-23 août 2019.
- Gunkel-Grillon P., Boula A., Pasquet C., Schneider K., Le Mestre M., Laporte-Magoni C. and Selmaoui-Folcher N. (2019) Metals contamination of freshwaters due to Ni opencast mines, New-Caledonia. *SETAC Asia/Pacific Conference*, Darwin, Australie, 7-10 juillet.
- Juillot F., Noël V., Ikogou M., Ona-Nguema G., Le Pape P., Dublet G., Brest J., Baptiste B., Delbes L., Viollier E., Marakovic G., Marchand C., Bargar J., Brown Jr. G.E. and Morin G. (2018) Nickel biogeochemistry in mangrove sediments downstream lateritic ores in New Caledonia : Field observations and laboratory experiments. *22^{ème} Meeting of the International Mineralogical Association IMA*, Melbourne, Australia, 13-17 août 2018.
- Merrot P., Juillot F., Noël V., Viollier E., Bargar J. and Morin G. (2018) Ni speciation in the lagoon sediments of New Caledonia. *28^{ème} Goldschmidt Conference*, Boston, USA, 12-17 août 2018.

- Bailly F., Cordier S., Dominique Y., Fernandez J.M., Feurtet-Mazel A., Gunkel-Grillon P., Juillot F. and Barguil Y. (2017) Ecotoxicity of nickel and potential human health hazard in New Caledonia : An integrated research program. *SETAC Australasia Conference*, Goldcoast, Australie, 04-06 septembre 2017.
- Baudrimont M., Dominique Y., Gunkel-Grillon P., Juillot F., Boula A., Laporte-Magoni C., Selmaoui-Folcher N., Bellec J., Maury-Brachet R., Gonzales P., Gourves P.Y. and Feurtet-Mazel A. (2017) Transfer of Ni, Cr, Co, Mn and Fe from mining activities to freshwater trophic webs in rivers of New Caledonia. *SETAC Australasia Conference*, Goldcoast, Australie, 04-06 septembre 2017.
- Boula A., Laporte-Magoni C., Gunkel-Grillon P., Bour O. and Selmaoui-Folcher N. (2017) Chemical monitoring during flood in an ultramafic watershed (Koniambo Massif, New Caledonia). *SETAC Australasia Conference*, Goldcoast, Australie, 04-06 septembre 2017.
- Gilmore M., Golding L., Stauber J., Simpson S., Chariton A., Smith R., Juillot F., Schlekot C., Garman E. and Jolley D. (2017) Determining the toxicity of nickel in whole-sediment to tropical marine biota: test development and sensitivity. *SETAC Australasia Conference*, Goldcoast, Australie, 04-06 septembre 2017.
- Gunkel-Grillon P., Laporte-Magoni C., Selmaoui-Folcher N., Pasquet C. and Boula A. (2017) Bioavailability-based Methods to Assess the Potential Environmental Risks of Nickel in Southeast Asia and Melanesia. *SETAC Australasia Conference*, Goldcoast, Australie, 04-06 septembre 2017.
- Juillot F., Fritsch E., Morin G., Dublet G., Noel V., Ona-Nguema G., Marchand C., Merrot P., Landrot G., Proux O., Kappen P., Marakovic G. and Brown Jr. G.E. (2017) Synchrotron-derived crystal-chemistry of nickel in the coastal landscape of New Caledonia. *SETAC Australasia Conference*, Goldcoast, Australie, 04-06 septembre 2017.
- Viollier E., Noel V. and Juillot F. (2017) Oxygen dynamics in mangrove sediments, Vavouto Bay, New Caledonia. *27^{ème} Goldschmidt Conference*, Paris, France, 13-18 août 2017.
- Wattelez G., Dupouy C., Lefevre J., Mangea M., Ouillon S. and Juillot F. (2017) Using supervised learning for modeling biogeochemical parameters in New Caledonia with MODIS ocean color. *GIS/RS User Conference*, Suva, Fiji Islands, 27 novembre-02 décembre 2017.
- Gunkel-Grillon P., Boula A., Le Mestre M. and Laporte-Magoni C. (2016) Chromium contamination of water due to Ni mines in New Caledonia. *International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET 2016)*, Ghent, Belgique, 12-15 septembre 2016.
- Ikogou M., Ona-Nguema G.O., Juillot F., Richeux N., Le Pape P., Guigner J.M., Noel V., Brest J. and Morin G. (2016) Nickel behavior toward biogenic mackinawite during laboratory experiments aimed at mimicking mangrove sediments. *26^{ème} Goldschmidt Conference*, Yokohama, Japon, 27 juin-01 juillet 2016.
- Juillot F., Fritsch E., Morin G., Dublet G., Noel V., Ona-Nguema G., Marchand C., Ikogou M., Brest J., Belin S., Proux O., Hazemann J.L., Olivi L., Kappen P., Marakovic G. and Brown Jr G.E. (2016) From garnierite toward pyrite: A journey at the molecular level that depicts the crystal-chemistry of nickel in New Caladonia. *26^{ème} Goldschmidt Conference*, Yokohama, Japon, 27 juin-01 juillet 2016.
- Pasquet C., Gunkel-Grillon P., Laporte-Magoni C., Monna F., Losno R. and van Oort F. (2016) Kinetic extraction as an accurate tool to assess nickel bioavailability in ultramafic soils. *SETAC Asia/Pacific Conference*, Singapore, 16-19 septembre 2016.
- Dupouy, C. (2015) Satellite ocean color of the coastal zones around Pacific Islands in the frame of the GOPS program. *Pacific Island GIS & RS User Conference 2015*, Suva, Fiji, 16-19 novembre 2015.
- Juillot F., Morin G., Fritsch E., Dublet G., Noel V., Ona-Nguema G., Marchand C., Brest J., Ikogou M., Belin S., Proux O., Hazemann J.L., Olivi L., Kappen P., Marakovic G. and Brown Jr G.E. (2015) EXAFS insights into the crystal-chemistry of nickel in tropical ultramafic areas : A survey at the molecular environmental level in New Caladonia. *9th Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research, AOFSSR*, Melbourne, Australie, 25-27 novembre 2015.
- Martias, C., Dupouy C., Tedetti, M., Singh A., N'Yeurt D.R., Lal S., Douillet, P., M. Drouzy, M., Wattelez, G., J. Lefèvre (2015) Dynamic of CDOM in the South Pacific: an application of ocean color remote sensing. *Pacific Island GIS & RS User Conference 2015*, Suva, Fiji, 16-19 novembre 2015.

Wattelez, G., Dupouy, C., M. Mangeas, M., J. Lefèvre, Touraivane, R. Frouin, A. N'Yeurt, A. Singh, H. Jacot des Combes (2015) GIS for environmental issues in the South Pacific: focus on water color. *Pacific Island GIS & RS User Conference 2015*, Suva, Fiji, 16-19 novembre 2015.

○ **Conférences de vulgarisation grand public**

Boula, A., « *Traçage géochimique de l'anthropisation minière des cours d'eau sur substrat ultramafique - Massif minier du Koniambo -* », 2015, Doctoriales, Ecole doctorale du Pacifique, Nouméa.

9. ENCADREMENT D'ETUDIANTS EN LIEN AVEC LE PROJET DYNAMINE

○ Doctorats

- Pauline Merrot (2016-2019) – Géochimie, spéciation et mobilité des éléments traces métalliques (Fe, Ni, Cr et Mn) au sein des sédiments du lagon de Nouvelle-Calédonie. ED398 Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement, Université Pierre et Marie Curie. Directeur de thèse : Farid Juillot (CRCN HDR IRD, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC, Nouvelle-Calédonie), co-Directeur de thèse : Guillaume Morin (DR1 CNRS, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC, UPMC, Paris).
- Tom Biscéré (2015-2018) – Effet des métaux et des changements climatiques sur les coraux de Nouvelle-Calédonie. Thèse en convention CIFRE avec les sociétés KNS et SOPRONER. ED129 Sciences de l'Environnement, Université Pierre et Marie Curie. Directrice de thèse : Claude Payri (DR1 IRD, UMR IRD 250 ENTROPIE, Nouvelle-Calédonie), co-directrice de thèse : Fanny Houlbreque (CR1 IRD, UMR IRD 250 ENTROPIE, Nouvelle-Calédonie).
- Aurélie Boula (2013-2019) – Etude du transport d'éléments métalliques dans les bassins versants du Mont Koniambo. ED 469 Ecole Doctorale du Pacifique, Université de la Nouvelle-Calédonie. Directrice de thèse : Nazha Selmaoui-Folcher (MCF HDR UNC, PPME, UNC), co-Directeur de thèse : Olivier Bour (Pr., UMR CNRS 6118, Géosciences Rennes, Université de Rennes).

○ Stages

- Yann Levavasseur (2019). Stage M2 Informatique / DECIM (décision et optimisation) – Université de Caen-Normandie - *Etude et analyse de données hydrogéologiques* Encadrants : N. Selmaoui-Folcher (MCF UNC, ISEA) / P. Genthon (IRD – UMR CNRS 5569 - UMR IRD 050 - HSM) / J. Jeanpert (SGNC, DIMENC)
- Léonore Flipo (2018). Stage M1 Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie SDUEE, Spécialité Hydrogéologie, Hydrologie et Géochimie Environnementale - Université Pierre et Marie Curie – *Biodisponibilité des ETM (Cr, Mn, Fe, Ni, Co) dans les sédiments d'un lagon tropical sous influence minière (baie de Vavouto, Province Nord, côte Ouest de la Nouvelle-Calédonie)*. Encadrants : G. Morin (DR1 CNRS, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC) / P. Merrot (Doctorante UPMC, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC).
- Pierre-Jean Apiazari (2018). Stage 2eme année DUT Chimie, Lyon. *Répartition des ETM entre fractions particulières et colloïdales dans les MES issues de sols de Nouvelle-Calédonie*. Encadrant : Farid Juillot (CRCN HDR IRD, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC, Nouvelle-Calédonie)
- Ferdaous Hamidi (2017) – Stage M1 EAU, Spécialité Eau et Littoral - Université Montpellier – *Accumulation d'éléments traces métalliques dans les sédiments des baies de Nouvelle-Calédonie en réponse aux apports naturels et anthropiques*. Encadrant : O. Radakovitch (MCF Université Aix-Marseille, UMR CNRS 6730 – UMR IRD 161 - CEREGE).
- Daphné Peyresaubes (2017) – Stage L3 Découverte du Laboratoire - Université Pierre et Marie Curie – *Minéralogie des sédiments dans la baie de Vavouto (Province Nord, Nouvelle-Calédonie)*. Encadrants : G. Morin (DR1 CNRS, UMR CNRS 7590 – UMR IRD

- 206 - IMPMC) / P. Merrot (Doctorante UPMC, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC).
- Kevin Schneider (2017) – Stage M1 - Université de Nice Sophia Antipolis – *Analyse de l'arsenic par voltampérométrie dans les sédiments miniers*. Encadrante : Peggy Gunkel-Grillon (MCF HDR UNC, PPME, UNC).
 - Sarah Steinmetz (2017) – Stage M1 Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie SDUEE, Spécialité Environnement Continental et Hydrosociences - Université Pierre et Marie Curie – *Signatures chimiques et minéralogiques des matières en suspension en baie de Vavouto (Province Nord, Nouvelle-Calédonie) : Tentative de traçage des sources et estimation des flux d'éléments traces métalliques associés*. Encadrant : Farid Juillot (CRCN HDR IRD, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC, Nouvelle-Calédonie).
 - Lisa Berto (2016) – Stage Césure - Université de la Nouvelle-Calédonie – *Etude du comportement à la lixiviation des métaux des sédiments de rivière du Mont-Koniambo*. Encadrante : Peggy Gunkel-Grillon (MCF HDR UNC, PPME, UNC).
 - Robin Cirou (2016) – Stage M2 Ecole Nationale Supérieure d'Electrotechnique, d'Electronique, d'Informatique, d'Hydraulique et de Télécommunications (ENSEEIH) de Toulouse – *Analyse par télédétection de l'optique des eaux marines et modélisation des relations pluie- débit à l'échelle des bassins versants en vue de l'étude des transferts d'eau et de matière à l'interface Terre-Mer en Nouvelle-Calédonie*. Encadrants : Farid Juillot (CRCN HDR IRD, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC, Nouvelle-Calédonie) – Cécile Dupouy (CRCN HDR IRD, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - MIO, Nouvelle-Calédonie).
 - Alexandre Fayard (2016) – Stage L2 Métallurgie, Energétiques et Génie des Procédés MEGP - Université de la Nouvelle-Calédonie – *Evaluation du potentiel d'utilisation de la fluorescence X portable pour l'analyse chimique non destructive de matières en suspension déposées sur filtres*. Encadrant : Farid Juillot (CRCN HDR IRD, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC, Nouvelle-Calédonie).
 - Wilson Heron Tagar (2016) – Stage M2 Sciences pour l'Environnement SPE - Université de la Nouvelle-Calédonie – *Caractérisation minéralogique et étude de phénomènes de sédimentation de matières en suspension*". Encadrants : Michaël Meyer (MCF UNC, PPME, UNC) / Cyrille Métayer (MCF UNC, PPME, UNC).
 - Pierre Lolos (2016) – Stage L3 - Université de la Nouvelle-Calédonie – *Analyses physico-chimiques d'échantillons de latérites*. Encadrante : Peggy Gunkel-Grillon (MCF HDR UNC, PPME, UNC).
 - Jordan Mercier (2016) – Stage L3 Sciences de la Vie et de la Terre - Université de la Nouvelle-Calédonie – *Chimie des eaux et flux d'ETM (Cr, Mn, Co, Ni) à l'étiage dans les rivières du massif du Koniambo*. Encadrant : Farid Juillot (CRCN HDR IRD, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC, Nouvelle-Calédonie).
 - Jonathan Morandea (2015) – Stage L2 DEUST Géosciences - Université de la Nouvelle-Calédonie – *Etude en laboratoire de la réponse d'une sonde de mesure in situ de la turbidité*. Encadrant : Farid Juillot (CRCN HDR IRD, UMR CNRS 7590 – UMR IRD 206 - IMPMC, Nouvelle-Calédonie).

10. ANNEXES

ANNEXES 1 : CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS MAJEURS ET MÉTAUX DANS LES FRACTIONS TOTALE ET DISSOUTE DES RIVIÈRES DU MASSIF DU KONIAMBO SUIVIES DANS LE CADRE DU PROJET.

Tableau A1-1. Concentrations totales ($\mu\text{g/L}$) en éléments mesurés dans les eaux de surface des bassins versants sur substrats ultrabasiques (Massif du Koniambo). Q1 = premier quartile, Med = valeur médiane, Q3 = 3^{ème} quartile, n = nombre de valeurs. NA = non acquis.

	Coco				Confiance				Népia				Pandanus				Foachiamboué			
	Q1	Med	Q3	n	Q1	Med	Q3	n	Q1	Med	Q3	n	Q1	Med	Q3	n	Q1	Med	Q3	n
Hg	0,1	0,1	1	34	0,1	0,1	1	13	0,1	0,1	1	10	0,1	0,1	0,1	48	0,1	0,1	0,1	34
Sn	1	1	1	15	1	1	1	7	1	1	1	5	1	1	1	30	1	1	1	29
Cd	1	1	1	40	1	1	1	14	1	1	1	12	1	1	1	55	1	1	1	35
Ag	2	2	2	3	2	2	2,5	3	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Pb	2	2	2	38	2	2	2	14	2	2	4,5	12	2	2	2	55	2	2	2	34
Sb	2	2	4	23	2	2	4	9	4	4	4	5	2	2	6	35	2	2	6	32
Cu	1	2	4,75	26	1	1	1	9	1	1	1	7	1	2	14	41	1	1	1,5	31
Ba	2	2	2,25	12	1,5	2	2	3	1,004	2	2	3	2	2	2	6	2	2	6	3
Mo	2	2	2	10	2	2	2	2	3	4	5	2	2	2	2	4	2	2	4	3
V	5	5	5	2	5	5	5	2	6,25	7,5	8,75	2	5	5	5	2	5	5	5	2
As	3,75	7	12	40	3,75	6,5	9,75	16	5,5	8	9,5	15	2	4	10,5	54	14	21	39	37
Co	1,25	9,5	40	42	1	2	4	17	1	2	3	15	1	3,8	32	61	41,75	125,5	226,5	38
Cr	11	15	48	61	7	11	19	21	5,5	15	38	15	14	24	161	77	364,5	660	1199	39
Zn	10	20	80	43	10	20	30	15	10	10	22,5	12	10	14	40	60	20	50	200	37
B	35	40	135	3	NA	NA	NA	0	NA	NA	NA	0	25	30	35	2	22,5	35	47,5	2
Ni	7	37	285	49	12	16	58	21	8,25	13,5	64	16	14	25,5	272,2	70	96	2189	7479	40
Mn	2	19	168,5	47	13	35	53,5	19	12,5	21,5	57	16	5	37,5	247,2	68	297,8	945	1433,2	40
Al	11,5	22	260,5	47	11,25	23,5	97,5	18	17	33,5	180	16	11	40	559	65	248,8	1000	2695	40
K	100	200	250	11	275	300	325	8	550	600	650	3	100	150	325	12	200	300	500	5
Fe	42,5	1213,5	4495,2	46	170,2	280,5	826	22	80	504	2336	16	60	300	8941	67	10100	37425	133273	39
Ca	450	700	1200	43	400	700	1150	20	1100	1900	2700	13	300	500	800	59	625	1100	1200	38
Na	5000	6000	6275	26	4475	5350	6650	8	9100	10100	11325	6	4100	9000	5350	35	7550	8000	8325	8
Si	12650	15800	23050	31	13100	15100	17600	17	20525	31100	34500	10	11200	12900	17100	45	35900	50750	151000	34
Mg	13350	28500	42700	39	19600	28700	34500	18	35500	102000	118000	13	12500	15950	20875	56	38325	53300	84800	38

Tableau A1-2. Concentrations dissoutes ($\mu\text{g/L}$) en éléments mesurées dans les eaux de surface des bassins versants sur substrats ultrabasiques (Massif du Koniambo). Q1 = premier quartile, Med = valeur médiane, Q3 = 3^{ème} quartile, n = nombre de valeurs. Les valeurs guides de l'OMS (2004) pour les eaux de boisson sont reportées à titre indicatif. NA = non acquis.

	Coco				Confiance				Népia				Pandanus				Foachiamboué				Valeur guides OMS eaux de boisson
	Q1	Med	Q3	n	Q1	Med	Q3	n	Q1	Med	Q3	n	Q1	Med	Q3	n	Q1	Med	Q3	n	
Hg	0,1	1	1	23	0,1	0,1	1	10	0,1	0,55	1	6	0,1	0,1	1	25	0,1	0,1	0,1	32	6
Sn	1	1	1	13	1	1	1	8	1	1	5,75	4	1	1	1	21	1	1	1	29	No guideline value
Cd	1	1	1	29	1	1	1	12	1	1	1	7	1	1	1	34	1	1	1	33	3
Cu	1	1	1,75	22	1	1	1	8	1	1	1	6	1	1	1	27	1	1	1	30	200
Co	1	1	1	25	1	1	1,075	10	0,375	1	1,5	8	0,75	1	1	31	1	1	1	31	No guideline value
Pb	2	2	2	26	2	2	2	11	2	2	2	7	2	2	2	33	2	2	2	32	10
Mo	2	2	2	10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	2	2	2	3	70
Sb	2	2	2	21	2	2	2,5	8	2	4	4	5	2	2	2	22	2	2	2	29	20
Ba	2	2	2	11	1,5	2	2	3	1,002	2	2	3	1	2	2	8	2	2	2	3	700
As	1	3	5	24	1	3	4,75	10	7,5	10	14	7	1	2	4	25	2	3	5	31	10
Mn	3	6	13	28	10,5	16	29,75	10	2,75	13	27,75	8	3,25	6,5	13,75	38,0	4,75	9	12,5	32	400
Zn	3,25	10	20	30	10	10	10	10	10	10	17,5	7	4,5	10	10	35	10	10	10	33	No guideline value
Cr	9	10	14	56	7,25	9,5	11	14	4,75	10	14,25	12	12	16	30	71	68,25	108	152,5	36	50
Ni	5	13	51,5	43	10,5	12	60,5	15	4,75	9,5	40,25	12	12	18	26,5	55	23,75	45	65	34	70
B	20	20	20	1	NA	NA	NA	0	NA	NA	NA	0	12,5	15	17,5	2	10	10	10	1	500
Al	13,75	24	112,75	24	7	21	57	9	14,25	16,5	35,25	6	7,75	17	62,25	28	45,5	88	105,5	31	No guideline value
Fe	65,5	172	777,5	26	137	260	630	9	61,75	88,5	214	8	42,5	80	326,5	35	340,2	544	1116,5	30	No guideline value
Mg	27325	32050	36775	2	NA	NA	NA	0	NA	NA	NA	0	20650	28200	37050	3	NA	NA	NA	0	No guideline value

ANNEXES 2 : COMPARAISON ENTRE LES CONCENTRATIONS EN FER (Fe), NICKEL (Ni), MANGANÈSE (Mn), CHROME (Cr) ET COBALT (Co) DANS LES FRACTIONS TOTALE ET DISSOUTE DES RIVIÈRES DU MASSIF DU KONIAMBO SUIVIES DANS LE CADRE DU PROJET ENTRE LES PÉRIODES 1997-2009 ET 2009-2016.

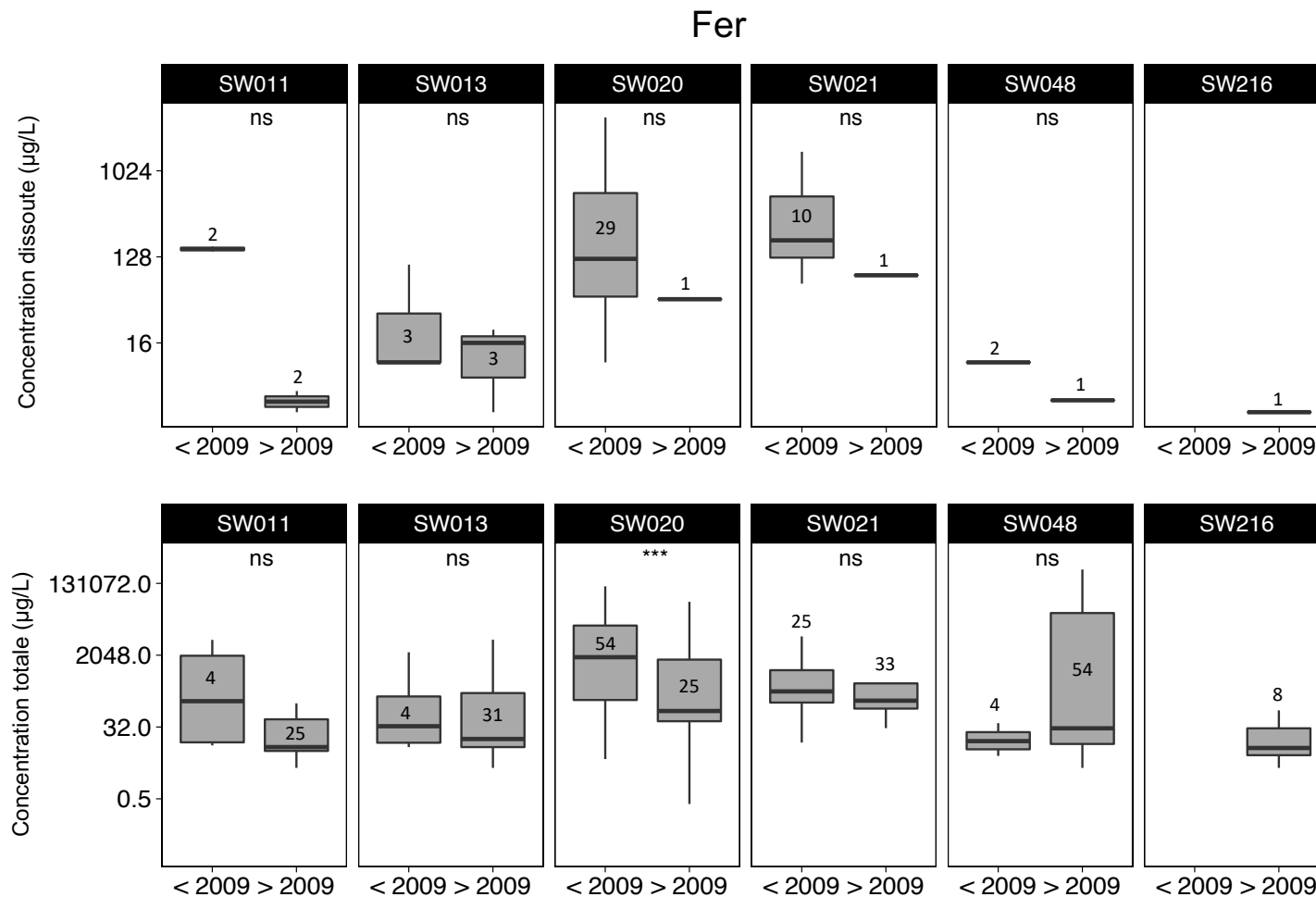


Figure A2-1. Comparaison des concentrations ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe) mesurées dans la fraction totale des rivières du massif du Koniambo suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 (haut) et 2009-2016 (bas). Les nombres d'étoiles indiquent la significativité de la différence entre deux boxplots selon un test de rangs de type Wilcoxon (ns : différence non significative). Les chiffres indiqués pour chaque boxplot correspondent au nombre d'analyses.

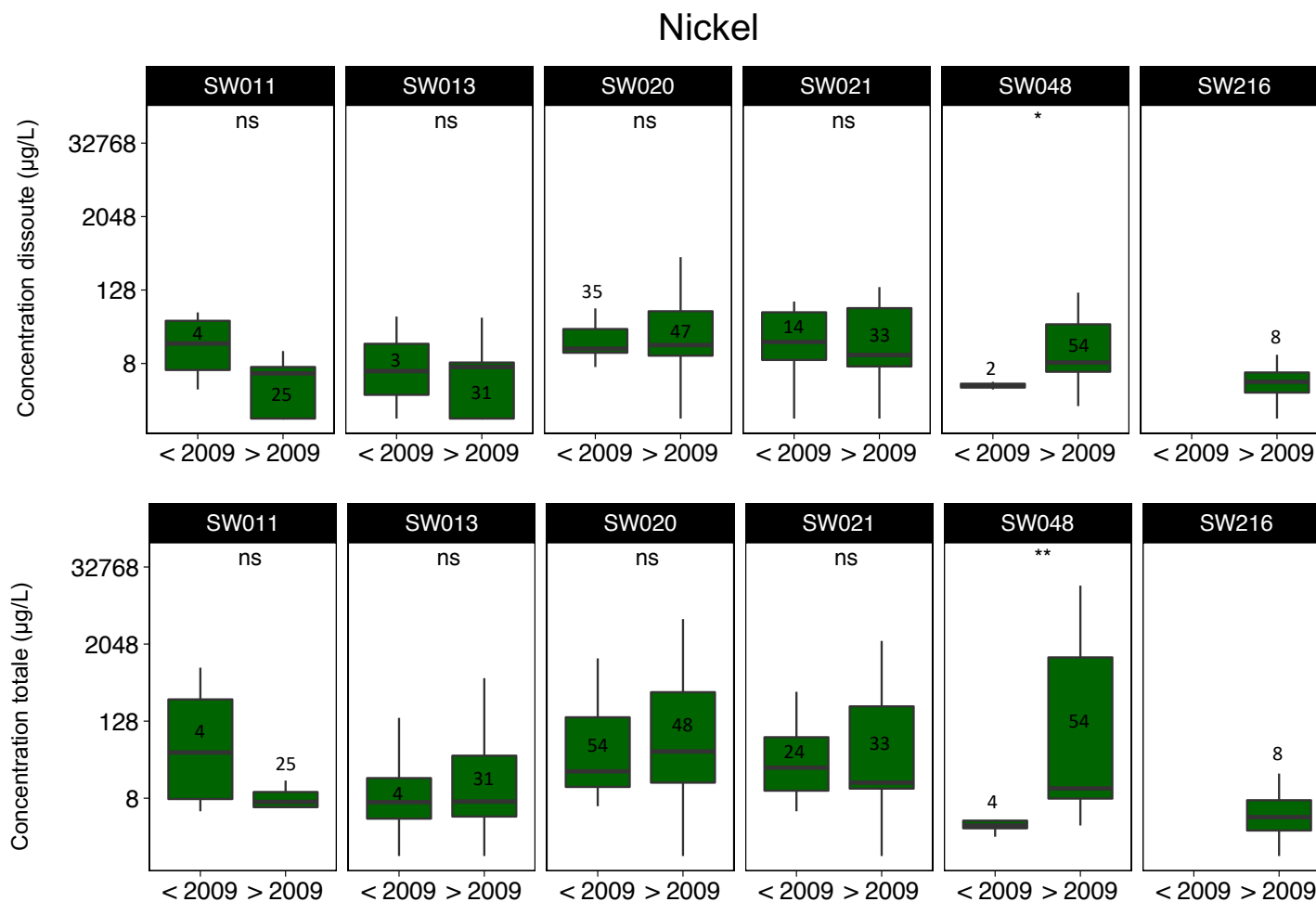


Figure A2-2. Comparaison des concentrations ($\mu\text{g/L}$) en nickel (Ni) mesurées dans la fraction totale des rivières du massif du Koniambo suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 (haut) et 2009-2016 (bas). Les nombres d'étoiles indiquent la significativité de la différence entre deux boxplots selon un test de rangs de type Wilcoxon (ns : différence non significative). Les chiffres indiqués pour chaque boxplot correspondent au nombre d'analyses.

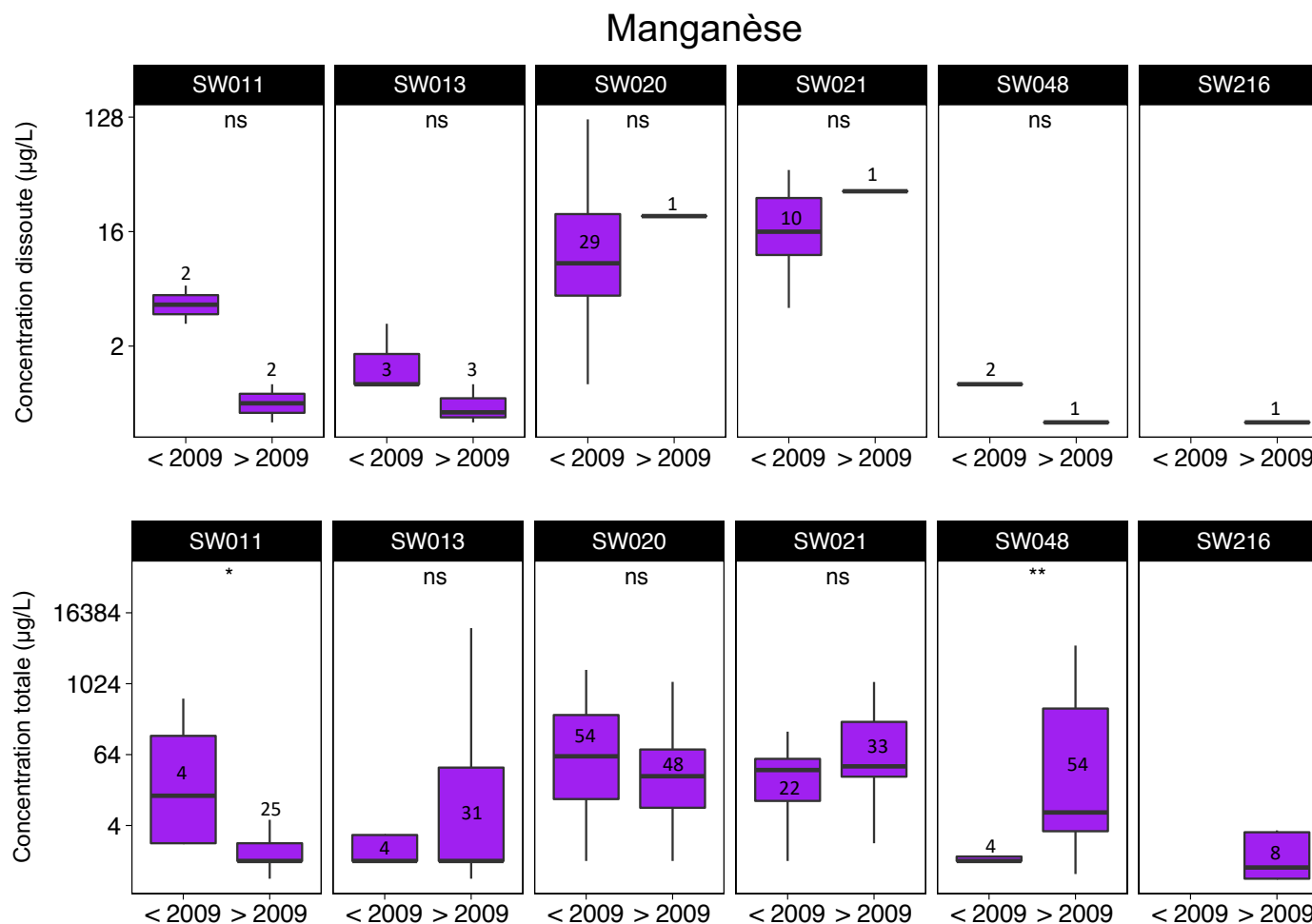


Figure A2-3. Comparaison des concentrations (µg/L) en manganèse (Mn) mesurées dans la fraction totale des rivières du massif du Koniambo suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 (haut) et 2009-2016 (bas). Les nombres d'étoiles indiquent la significativité de la différence entre deux boxplots selon un test de rangs de type Wilcoxon (ns : différence non significative). Les chiffres indiqués pour chaque boxplot correspondent au nombre d'analyses.

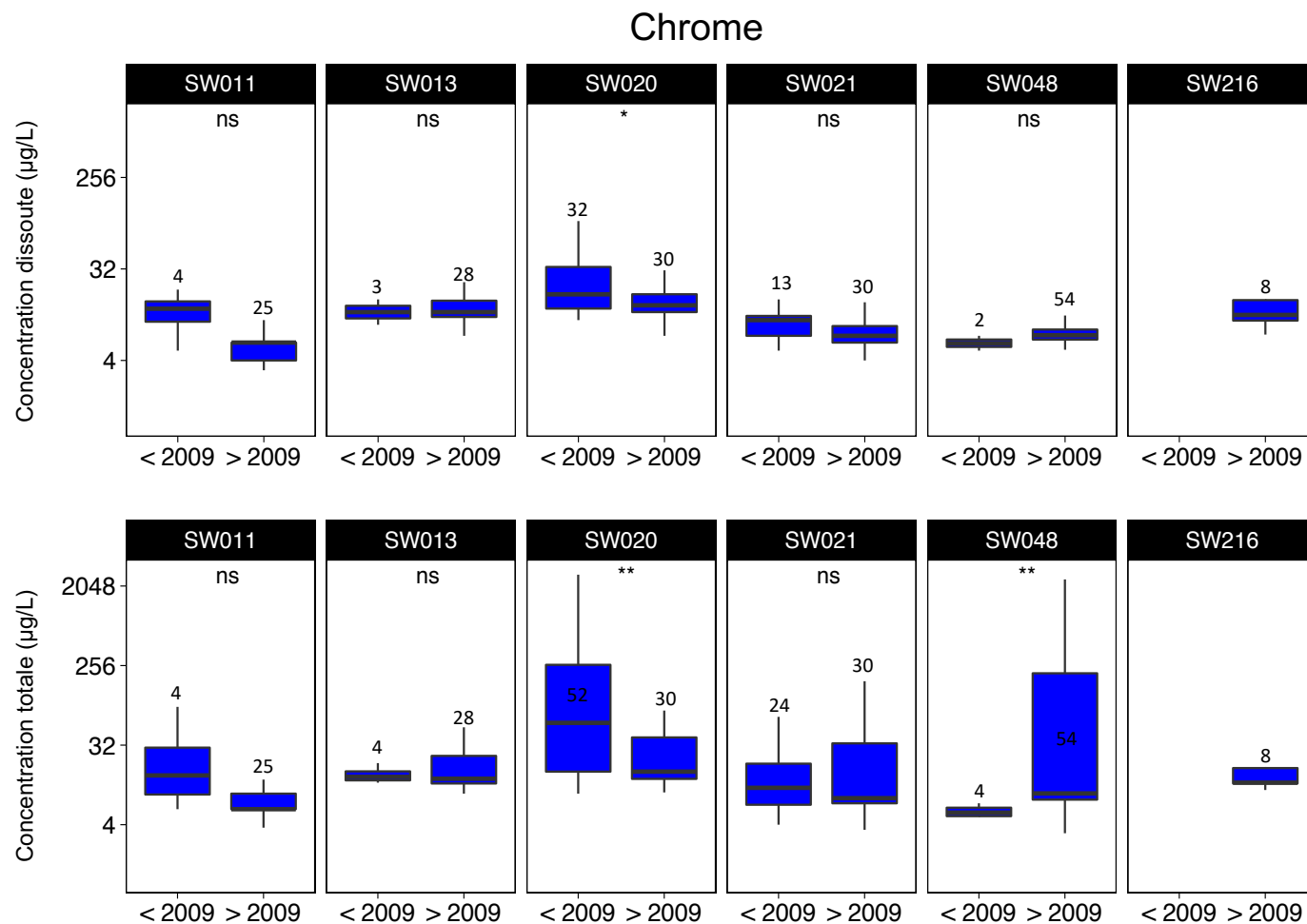


Figure A2-4. Comparaison des concentrations ($\mu\text{g/L}$) en chrome (Cr) mesurées dans la fraction totale des rivières du massif du Koniambo suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 (haut) et 2009-2016 (bas). Les nombres d'étoiles indiquent la significativité de la différence entre deux boxplots selon un test de rangs de type Wilcoxon (ns : différence non significative). Les chiffres indiqués pour chaque boxplot correspondent au nombre d'analyses.

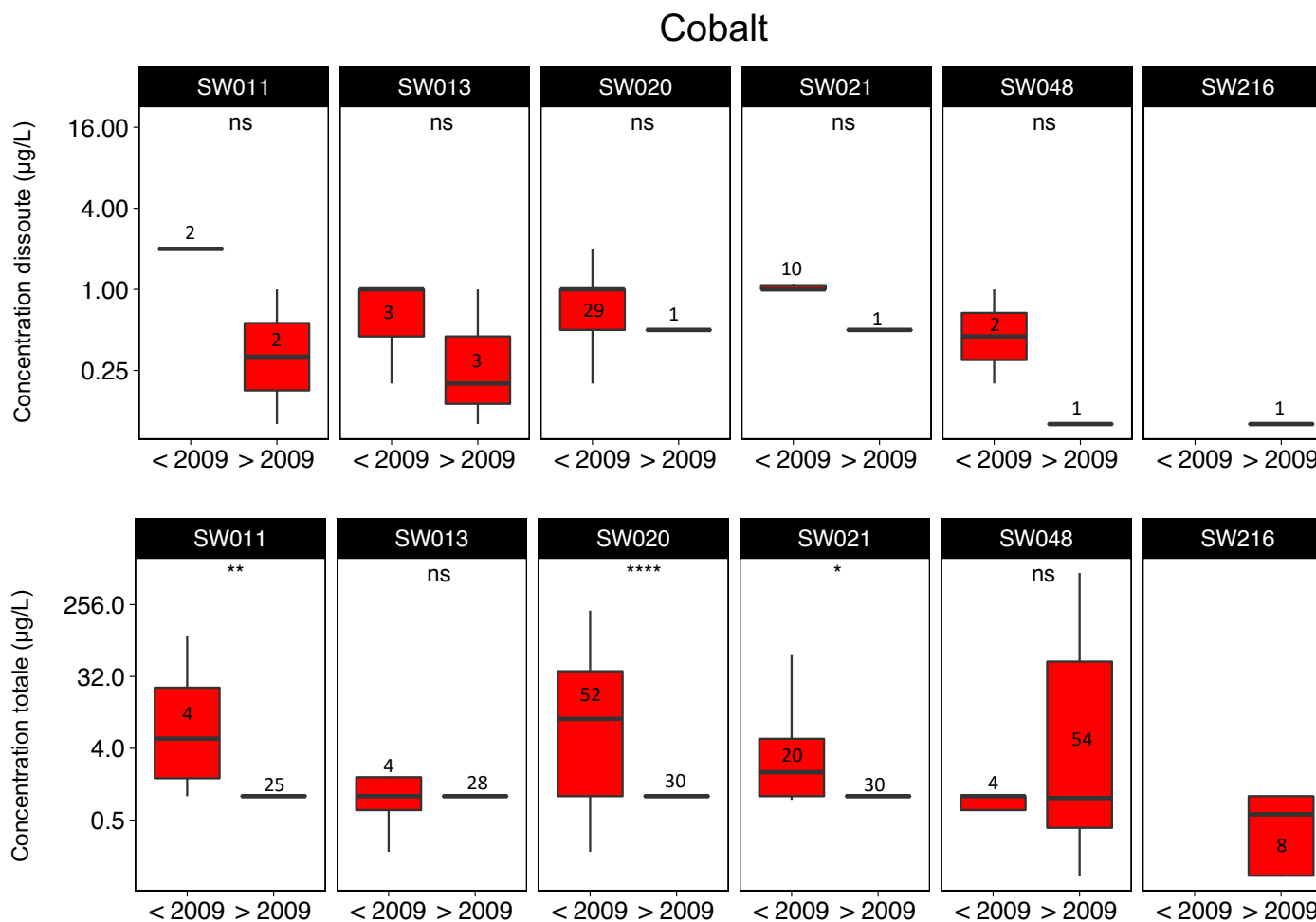


Figure A2-5. Comparaison des concentrations ($\mu\text{g/L}$) en cobalt (Co) mesurées dans la fraction totale des rivières du massif du Koniambo suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 (haut) et 2009-2016 (bas). Les nombres d'étoiles indiquent la significativité de la différence entre deux boxplots selon un test de rangs de type Wilcoxon (ns : différence non significative). Les chiffres indiqués pour chaque boxplot correspondent au nombre d'analyses.

Tableau A2-1. Concentrations médianes ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn) chrome (Cr) et cobalt (Co) mesurées dans les fractions dissoute et totale des rivières des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE durant la période ante activité minière (1997-2009).

Bassin versant	Fraction dissoute					Fraction totale				
	Fe	Ni	Mn	Cr	Co	Fe	Ni	Cr	Mn	Co
Coco (SW216)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Taléa Droite (SW011)	155.0	22.0	4.5	13.0	2.0	737.5	100.0	15.5	42.0	8.0
Taléa Gauche (SW013)	10.0	6.0	1.0	12.0	1.0	47.0	7.0	14.0	1.0	1.0
Pandanus (SW020)	122.0	18.0	9.0	18.0	1.0	1823	50.5	61.0	60.0	9.5
Confiance (SW021)	200.0	12.5	16.0	10.0	1.0	251.0	16.5	10.5	35.0	2.0
Tivoli (SW048)	10.0	3.5	1.0	6.0	0.6	15.0	3.0	5.5	1.0	1.0

Tableau A2-2. Concentrations médianes ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn) chrome (Cr) et cobalt (Co) dans les fractions dissoute et totale des rivières des bassins versants suivis dans le cadre du projet DYNAMINE durant la période post activité minière (2009-2016).

Bassin versant	Fraction dissoute					Fraction totale				
	Fe	Ni	Mn	Cr	Co	Fe	Ni	Cr	Mn	Co
Coco (SW216)	3.0	4.0	0.5	11.3	0.1	9.5	4.1	12.0	0.8	0.6
Taléa Droite (SW011)	4.0	5.5	0.8	6.0	0.6	10.0	7.0	6.0	1.0	1.0
Taléa Gauche (SW013)	16.0	7.0	0.6	12.0	0.2	16.0	7.1	13.3	1.0	1.0
Pandanus (SW020)	46.0	14.0	21.2	14.0	0.5	81.0	19.2	16.0	27.5	1.0
Confiance (SW021)	82.0	10.2	33.3	7.0	0.5	147.0	14.0	8.0	40.4	1.0
Tivoli (SW048)	4.0	8.3	0.5	7.1	0.1	30.0	11.4	9.1	6.8	0.9

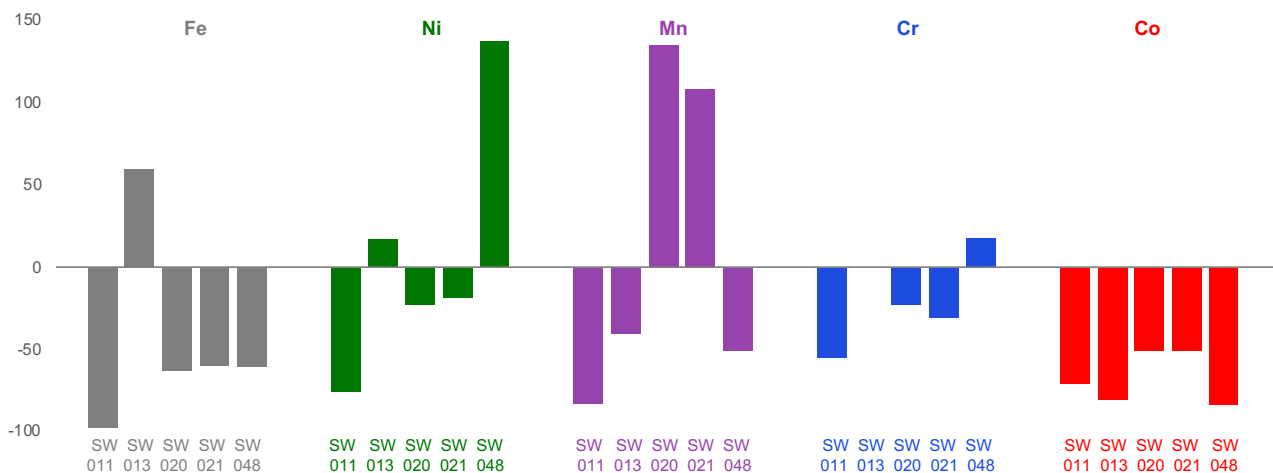


Figure A2-6. Variation (%) des concentrations médianes ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) dans la fraction dissoute des rivières suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 et 2009-2016.

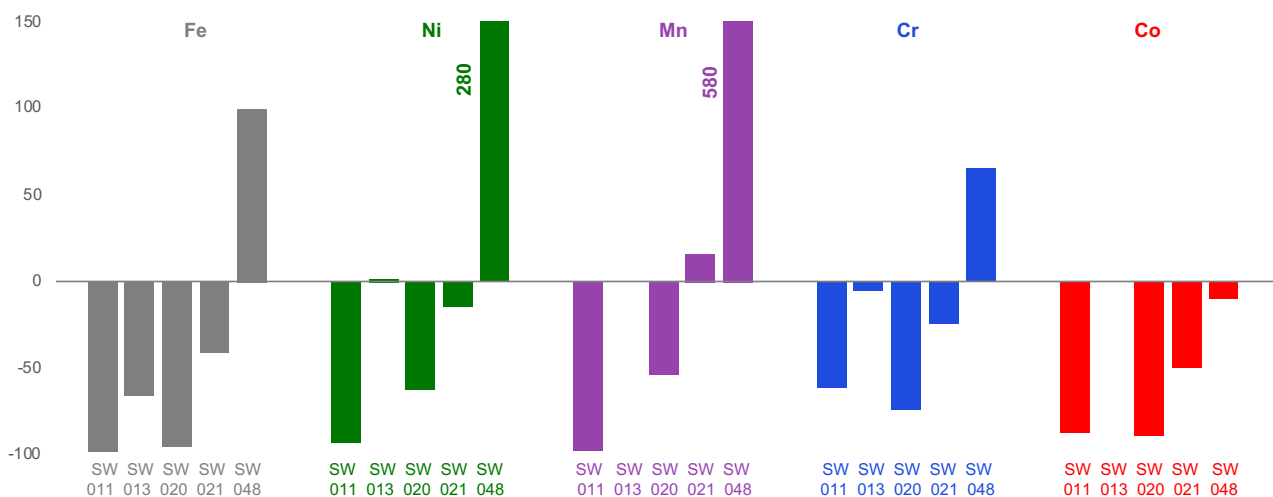


Figure A2-7. Variation (%) des concentrations médianes ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) dans la fraction totale des rivières suivies dans le cadre du projet DYNAMINE entre les périodes 1997-2009 et 2009-2016.

ANNEXES 3 : VARIATION TEMPORELLE DES PARAMÈTRES MÉTÉOROLOGIQUES ET DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES MES ACCUMULÉES DANS LES PIÈGES À SÉDIMENTS DÉPLOYÉS DANS LES BAIES DE KATAVITI, VAVOUTO ET CHASSELOUP DURANT LES CAMPAGNES DE JUIN – AOÛT 2017 ET AOÛT – SEPTEMBRE 2018.

KATAVITI (28 juin 17 – 14 août 17)

VAVOUTO (28 juin 17 – 14 août 17)

CHASSELOUP (28 juin 17 – 14 août 17)

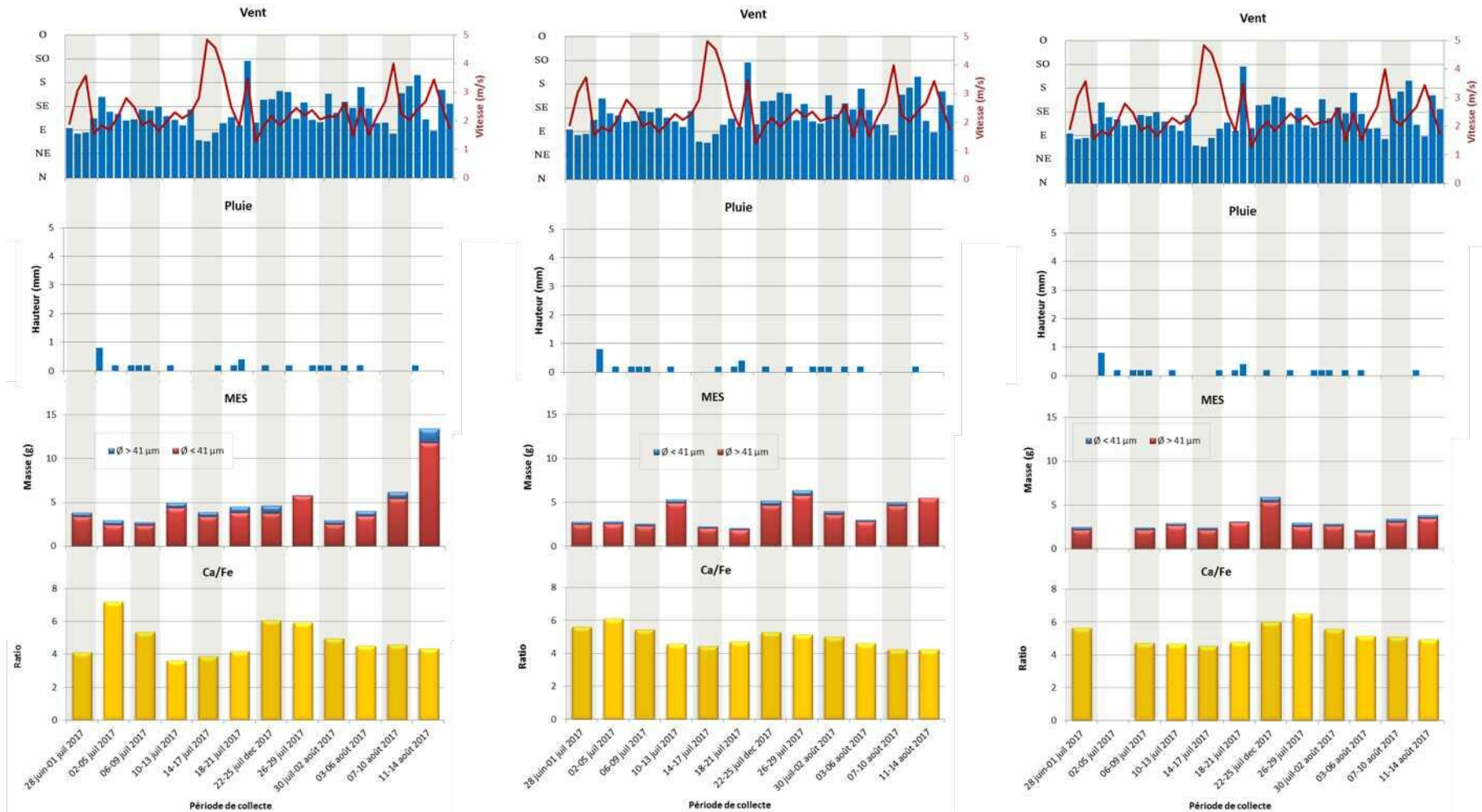


Figure A3-1. Comparaison des conditions météorologiques (vent et pluie), des quantités de matières en suspension (MES) accumulées et de leur rapport Ca/Fe dans les trois pièges à sédiments durant la deuxième campagne (juin 2017 – août 2017).

KATAVITI (28 juin 17 – 14 août 17)

VAVOUTO (28 juin 17 – 14 août 17)

CHASSELOUP (28 juin 17 – 14 août 17)

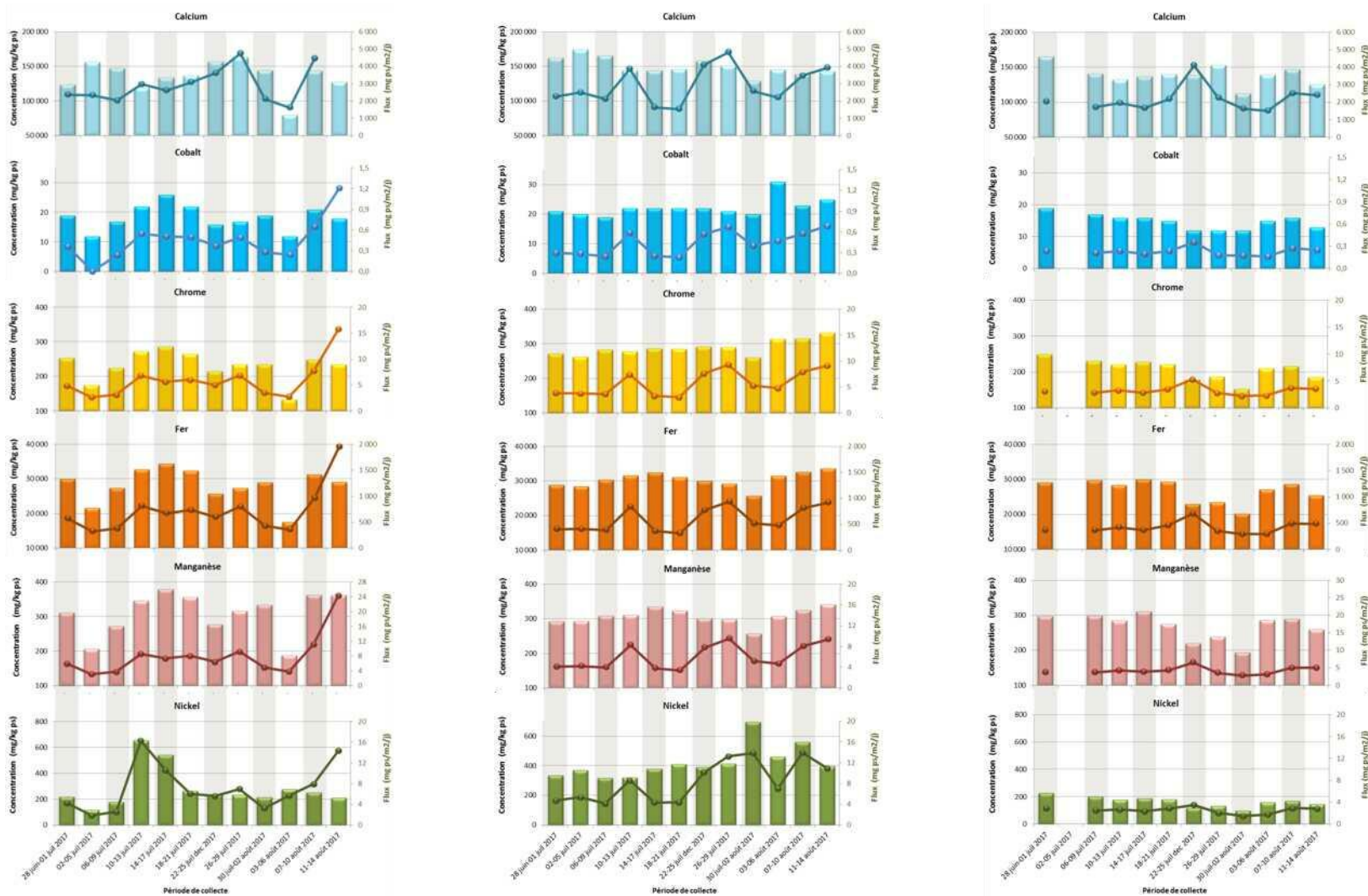


Figure A3-2. Comparaison des concentrations (mg/kg) en calcium (Ca), cobalt (Co), chrome (Cr), fer (Fe), manganèse (Mn) et nickel (Ni) dans les matières en suspension (MES) accumulées dans les trois pièges à sédiments durant la deuxième campagne (juin 2017 – août 2018).

KATAVITI (03 août 18 – 19 sept 18)

VAVOUTO (03 août 18 – 19 sept 18)

CHASSELOUP (03 août 18 – 19 sept 18)

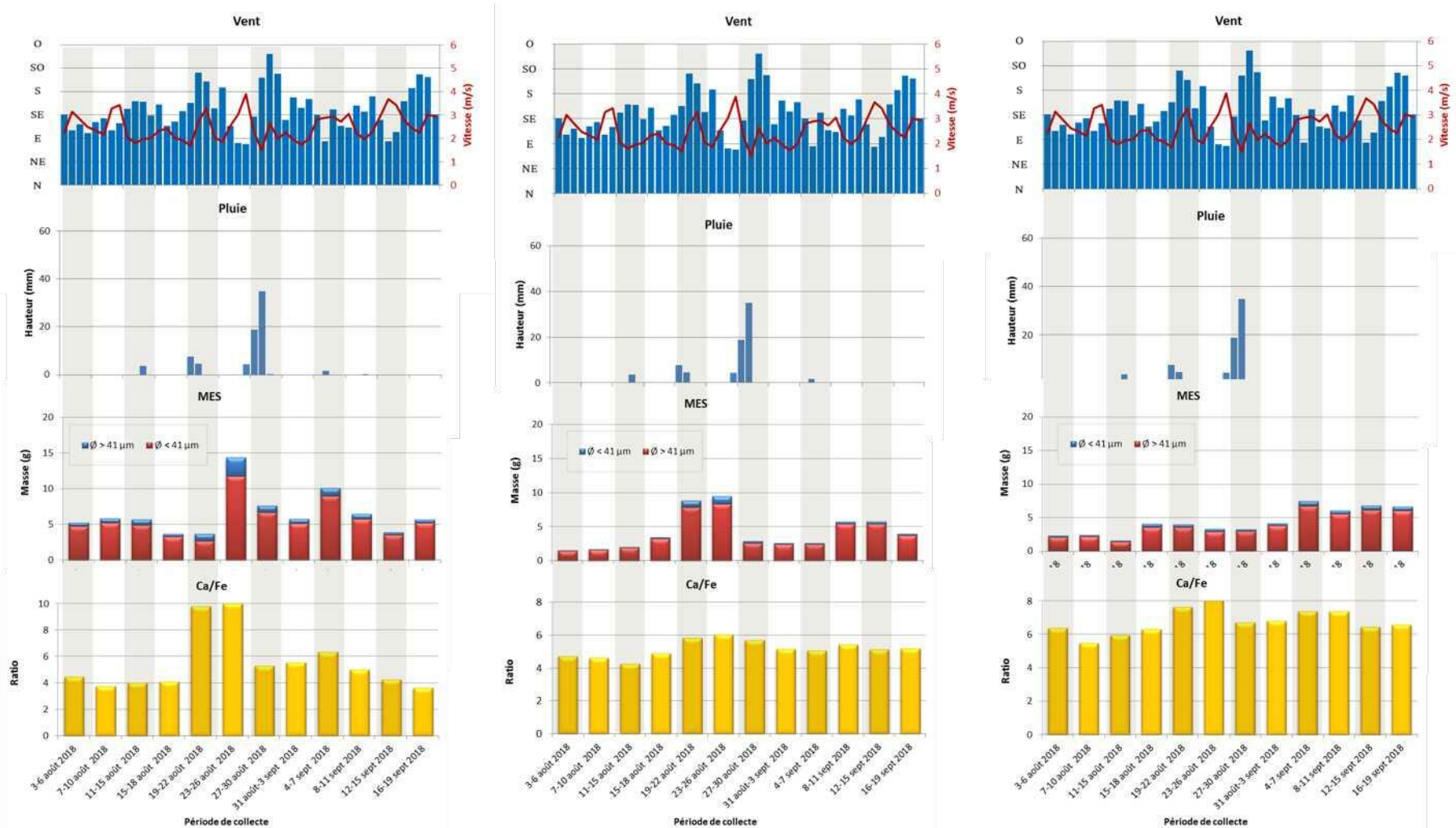


Figure A3-3. Comparaison des conditions météorologiques (vent et pluie), des quantités de matières en suspension (MES) accumulées et de leur rapport Ca/Fe dans les trois pièges à sédiments durant la troisième campagne (août 2018 – septembre 2018).

KATAVITI (03 août 18 – 19 sept 18)

VAVOUTO (03 août 18 – 19 sept 18)

CHASSELOUP (03 août 18 – 19 sept 18)

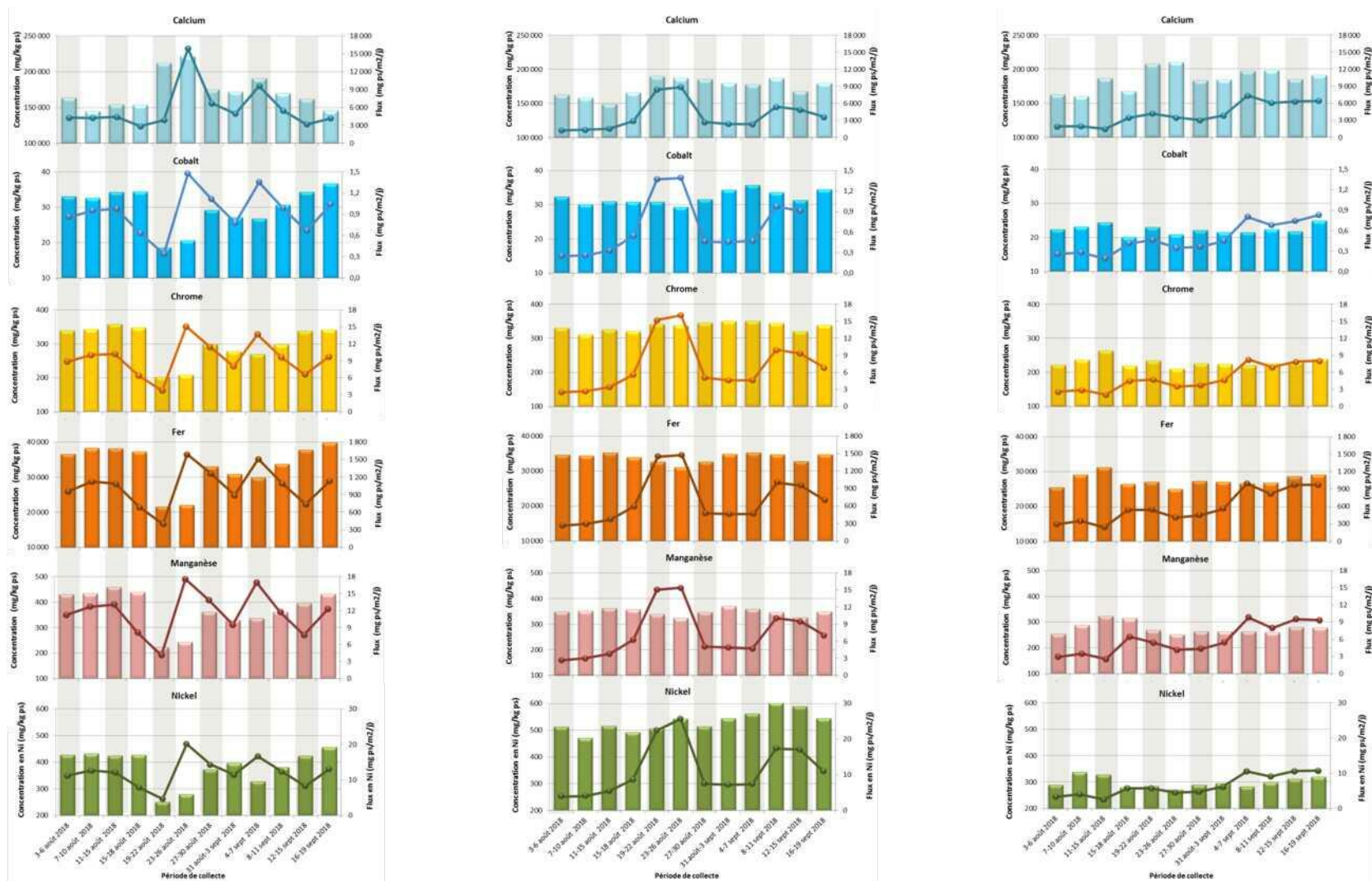


Figure A3-4. Comparaison des concentrations (mg/kg) en calcium (Ca), cobalt (Co), chrome (Cr), fer (Fe), manganèse (Mn) et nickel (Ni) dans les matières en suspension (MES) accumulées dans les trois pièges à sédiments durant la troisième campagne (août 2018 – septembre 2018).

ANNEXES 4 : TENEURS TOTALES EN ÉLÉMENTS MAJEURS ET TRACES DANS LES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES BAIES DE VAVOUTO, KATAVITI ET CHASSELOUP.

Tableau A4-1. Concentrations en carbone organique total (TOC), azote organique total (TON), Ca, K, Mg, Na, Si, Al, Fe et Ti (poids%) et Cr, Mn, Co, Ni, Cu and Zn (mg/kg) dans les sédiments de la carotte KTV collectée en baie de Kataviti. D'après Merrot (2019).

Station	Depth (cm)	TOC	TON	Ca	K	Mg	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
KTV	0,25	2,7	0,15	2,24	0,60	2,15	3,44	28,00	5,06	6,14	0,37	3750	686	47	1109	32	72
KTV	0,75	3,3	0,15	1,65	0,67	2,22	3,35	28,11	5,26	6,23	0,39	3406	604	48	1149	31	78
KTV	1,5	2,9	0,15	2,11	0,68	2,21	3,15	27,61	5,27	6,26	0,40	3256	556	48	1145	33	77
KTV	2,5	2,9	0,14	1,73	0,70	2,16	3,00	28,38	5,40	6,43	0,40	3026	531	54	1194	35	82
KTV	3,5	3,3	0,16	1,59	0,75	2,12	2,92	27,87	5,45	6,61	0,41	2826	505	55	1228	35	80
KTV	4,5	3,4	0,16	1,58	0,79	2,24	2,91	27,12	5,53	6,71	0,42	2662	516	54	1250	35	84
KTV	5,5	3,6	0,17	1,34	0,81	2,19	2,86	27,15	5,60	6,82	0,43	2559	511	56	1272	38	85
KTV	6,5	3,5	0,17	1,35	0,82	2,22	2,89	27,26	5,62	6,95	0,43	2578	518	60	1303	38	89
KTV	7,5	4,0	0,17	1,38	0,85	2,20	2,94	27,63	5,83	6,95	0,44	2472	510	56	1288	40	88
KTV	8,5	4,0	0,18	1,43	0,85	2,15	2,86	27,21	5,72	7,00	0,44	2335	515	58	1316	41	84
KTV	9,5	3,9	0,18	1,28	0,87	2,26	2,84	27,45	5,86	7,20	0,45	2247	528	61	1306	41	85
KTV	11	3,6	0,16	1,47	0,86	2,29	2,85	28,43	5,95	7,41	0,45	2510	575	64	1376	42	93
KTV	13	3,4	0,15	1,54	0,82	2,39	2,80	28,92	5,79	7,22	0,43	2740	546	67	1375	40	97
KTV	15	3,5	0,15	1,84	0,81	2,35	2,75	29,08	5,87	7,32	0,44	2886	568	65	1424	43	90
KTV	17	3,3	0,13	1,71	0,70	2,26	2,59	29,83	5,49	7,46	0,42	2856	549	111	1500	40	87
KTV	19	3,7	0,13	2,02	0,69	2,32	2,48	29,40	5,32	7,66	0,41	2917	535	119	1814	38	88
KTV	21	3,5	0,13	1,74	0,69	2,45	2,51	29,40	5,30	7,93	0,41	2938	542	125	2061	42	90
KTV	23	3,0	0,11	2,33	0,62	2,41	2,36	28,82	4,98	8,04	0,39	3032	595	138	2473	39	93
KTV	25	3,0	0,11	2,28	0,64	2,38	2,50	30,09	5,35	7,81	0,42	3235	547	127	2084	39	92
KTV	27	2,9	0,11	2,24	0,61	2,35	2,50	30,06	5,22	7,71	0,41	3371	549	129	2089	38	87
KTV	29	2,9	0,11	4,13	0,61	2,09	2,41	28,23	4,98	7,17	0,39	2848	507	238	1858	35	86

Tableau A4-2. Concentrations en carbone organique total (TOC), azote organique total (TON), Ca, K, Mg, Na, Si, Al, Fe et Ti (poids%) et Cr, Mn, Co, Ni, Cu and Zn (mg/kg) dans les sédiments de la carotte KL1 collectée en baie de Kataviti. D'après Merrot (2019).

Station	Depth (cm)	TOC	TON	Ca	K	Mg	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
KL1	0,25	2,6	0,15	5,72	0,90	1,98	3,15	24,93	5,44	5,15	0,46	563	485	49	488	23	48
KL1	0,75	2,5	0,14	6,01	0,87	1,87	2,62	24,72	5,57	5,18	0,47	576	437	54	519	23	47
KL1	1,5	2,3	0,14	5,48	0,88	1,89	2,49	24,89	5,65	5,51	0,48	556	433	48	496	18	49
KL1	2,5	2,4	0,15	5,40	0,89	1,90	2,50	25,13	5,69	5,54	0,48	570	442	52	500	22	49
KL1	3,5	2,5	0,14	5,43	0,90	1,88	2,41	25,32	5,73	5,58	0,48	583	450	48	500	22	50
KL1	4,5	2,5	0,13	5,52	0,90	1,91	2,31	25,86	5,86	5,67	0,49	576	458	51	518	24	49
KL1	5,5	2,4	0,14	5,48	0,94	1,93	2,19	26,31	6,01	5,87	0,50	602	465	52	536	21	52
KL1	6,5	2,6	0,14	5,46	0,92	1,92	2,13	26,11	5,97	5,81	0,50	582	458	53	540	23	60
KL1	7,5	2,8	0,14	5,49	0,92	1,93	2,08	26,22	5,99	5,91	0,50	613	460	58	571	22	51
KL1	8,5	3,1	0,14	5,45	0,99	1,89	2,10	25,91	6,00	5,75	0,45	572	514	52	593	45	50
KL1	9,5	2,9	0,14	5,70	1,01	1,90	2,05	26,13	6,01	5,87	0,46	562	514	53	610	45	57
KL1	11	1,9	0,14	5,58	1,01	1,89	1,99	25,82	6,04	5,84	0,46	558	513	128	624	42	57
KL1	13	2,3	0,13	5,95	0,98	1,87	1,93	25,79	5,91	5,65	0,45	565	505	48	580	41	53
KL1	15	2,3	0,13	6,18	0,97	1,90	1,92	25,84	5,87	5,72	0,45	545	506	50	581	42	46
KL1	17	2,4	0,13	6,41	0,96	1,89	1,89	25,83	5,83	5,67	0,45	558	506	50	580	43	51
KL1	19	2,1	0,12	5,81	0,90	1,81	1,73	25,10	5,57	5,34	0,43	568	485	46	567	41	49
KL1	21	1,8	0,11	6,27	0,87	1,78	1,76	25,45	5,43	5,13	0,42	580	479	46	530	39	50
KL1	23	2,0	0,12	6,36	0,91	1,84	1,95	26,08	5,68	5,36	0,44	592	496	46	539	42	49
KL1	25	2,3	0,12	6,97	0,95	1,87	1,87	25,85	5,76	5,53	0,45	553	495	48	557	43	52
KL1	27	2,7	0,13	6,39	1,01	1,93	1,92	26,84	6,07	5,78	0,46	585	520	51	623	44	54
KL1	29	2,6	0,12	6,79	0,94	1,87	1,88	25,56	5,79	5,51	0,45	520	500	49	569	44	47

Tableau A4-3. Concentrations en carbone organique total (TOC), azote organique total (TON), Ca, K, Mg, Na, Si, Al, Fe et Ti (poids%) et Cr, Mn, Co, Ni, Cu and Zn (mg/kg) dans les sédiments de la carotte KL2 collectée en baie de Kataviti. D'après Merrot (2019).

Station	Depth (cm)	TOC	TON	Ca	K	Mg	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
KL2	0,25	2,8	0,15	13,07	0,70	1,89	2,92	17,58	3,94	3,49	0,31	329	504	36	362	34	31
KL2	0,75	2,9	0,15	12,91	0,71	1,91	3,17	17,57	3,95	3,45	0,31	324	501	36	350	33	27
KL2	1,5	2,4	0,15	12,50	0,76	1,94	2,89	18,31	4,19	3,68	0,33	321	514	35	365	36	33
KL2	2,5	1,8	0,16	12,26	0,79	1,93	2,79	17,69	4,31	3,76	0,33	323	499	37	377	30	44
KL2	3,5	2,0	0,16	12,66	0,81	1,96	2,80	17,98	4,38	3,82	0,34	326	479	35	385	32	43
KL2	4,5	2,0	0,16	12,70	0,81	1,96	2,73	18,05	4,36	3,77	0,34	330	471	39	382	31	40
KL2	5,5	1,8	0,16	12,85	0,83	1,96	2,69	18,51	4,45	3,86	0,34	346	471	38	397	30	43
KL2	6,5	1,9	0,14	12,81	0,83	1,94	2,58	18,26	4,42	3,82	0,34	335	458	39	400	30	44
KL2	7,5	1,8	0,15	12,99	0,81	1,95	2,34	18,42	4,43	3,82	0,34	340	456	160	438	34	42
KL2	8,5	2,0	0,15	12,93	0,83	1,96	2,44	18,72	4,51	3,86	0,35	345	457	39	401	30	45
KL2	9,5	1,8	0,14	12,85	0,81	1,93	2,28	18,45	4,46	3,80	0,34	341	448	41	401	27	43
KL2	11	1,8	0,14	13,01	0,77	1,86	2,14	17,70	4,26	3,65	0,33	339	432	35	384	29	39
KL2	13	1,5	0,13	13,14	0,68	1,72	1,84	16,28	3,83	3,26	0,29	309	392	31	336	26	41
KL2	15	1,8	0,14	13,04	0,79	1,91	1,97	18,06	4,39	3,78	0,34	331	443	38	396	29	44
KL2	17	1,6	0,15	12,98	0,80	1,95	1,96	18,23	4,43	3,81	0,34	341	450	36	396	30	42
KL2	19	1,5	0,13	13,20	0,78	1,90	1,92	18,10	4,33	3,71	0,33	344	446	36	393	30	44
KL2	21	1,6	0,14	12,65	0,80	1,85	1,79	18,36	4,24	3,84	0,34	346	439	37	400	33	41
KL2	23	1,6	0,14	12,74	0,80	1,85	1,77	18,35	4,21	3,82	0,34	340	438	37	400	32	33
KL2	25	1,9	0,14	14,14	0,77	1,89	1,68	19,12	4,47	4,09	0,34	336	437	82	430	34	40
KL2	27	1,6	0,12	13,91	0,72	1,83	1,63	18,55	4,32	3,85	0,32	329	419	34	393	33	40
KL2	29	1,6	0,13	14,12	0,73	1,86	1,63	18,83	4,39	3,92	0,33	332	425	38	401	32	44

Tableau A4-4. Concentrations en carbone organique total (TOC), azote organique total (TON), Ca, K, Mg, Na, Si, Al, Fe et Ti (poids%) et Cr, Mn, Co, Ni, Cu and Zn (mg/kg) dans les sédiments de la carotte VE2 collectée en baie de Vavouto. D'après Merrot (2019)

Station	Depth (cm)	TOC	TON	Ca	K	Mg	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
VE2	0,25	3,1	0,16	1,55	0,73	2,32	2,98	30,08	5,35	5,99	0,41	1324	719	74	1094	36	69
VE2	0,75	2,9	0,14	1,46	0,69	2,30	2,75	32,04	5,41	5,81	0,42	1302	582	73	1024	30	71
VE2	1,5	3,1	0,14	1,44	0,69	2,28	2,61	32,07	5,41	5,74	0,42	1367	520	73	1003	31	67
VE2	2,5	2,8	0,13	1,28	0,67	2,25	2,51	33,00	5,44	5,57	0,42	1484	488	71	965	30	67
VE2	3,5	2,5	0,12	1,32	0,63	2,27	2,55	33,88	5,37	5,46	0,42	1538	468	71	938	29	65
VE2	4,5	2,6	0,12	1,50	0,62	2,17	2,46	33,74	5,11	5,33	0,39	1584	446	72	976	31	63
VE2	5,5	2,4	0,11	0,67	0,25	1,06	1,12	16,73	2,48	2,48	0,20	760	206	33	416	11	31
VE2	6,5	2,1	0,10	1,42	0,67	2,37	2,25	35,67	5,33	4,74	0,39	1742	432	67	933	26	75
VE2	7,5	1,7	0,09	1,69	0,47	2,00	1,77	29,36	4,09	3,54	0,30	1341	324	51	691	18	48
VE2	8,5	2,2	0,10	1,35	0,69	2,48	2,31	36,33	5,53	4,71	0,40	1749	430	69	911	25	70
VE2	9,5	2,1	0,10	1,18	0,67	2,44	2,22	35,32	5,30	4,63	0,41	1637	418	67	870	25	67
VE2	11	2,4	0,11	1,36	0,70	2,31	2,14	35,50	5,36	4,62	0,41	1571	412	64	865	26	66
VE2	13	2,6	0,12	1,68	0,67	2,26	2,09	34,76	5,22	4,70	0,39	1550	405	66	904	25	65
VE2	15	2,7	0,11	1,59	0,69	2,27	2,19	35,39	5,57	4,83	0,41	1660	426	67	962	29	84
VE2	17	2,4	0,10	1,29	0,71	2,36	2,18	36,44	5,63	4,86	0,42	1835	431	68	953	28	69
VE2	19	2,4	0,10	1,67	0,69	2,52	2,16	36,75	5,56	4,82	0,41	1755	426	69	981	27	70

Tableau A4-5. Concentrations en carbone organique total (TOC), azote organique total (TON), Ca, K, Mg, Na, Si, Al, Fe et Ti (poids%) et Cr, Mn, Co, Ni, Cu and Zn (mg/kg) dans les sédiments de la carotte WR2 collectée en baie de Vavouto. D'après Merrot (2019)

Station	Depth (cm)	TOC	TON	Ca	K	Mg	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
WR2	0,25	1,5	0,10	18,16	0,44	1,93	2,04	16,42	3,08	3,36	0,22	768	416	42	622	22	31
WR2	0,75	1,5	0,10	17,85	0,43	1,87	1,94	16,01	3,01	3,23	0,22	763	389	41	599	21	29
WR2	1,5	1,5	0,10	18,63	0,45	1,93	1,88	16,25	3,11	3,35	0,23	778	403	44	620	23	29
WR2	2,5	1,4	0,10	18,63	0,44	1,91	1,78	16,22	3,03	3,27	0,22	757	389	42	606	22	32
WR2	3,5	1,4	0,10	19,16	0,45	1,90	1,74	16,00	3,04	3,31	0,22	753	390	42	617	25	29
WR2	4,5	1,4	0,10	19,60	0,45	1,93	1,68	15,48	3,04	3,30	0,22	754	384	43	681	22	36
WR2	5,5	1,5	0,10	19,33	0,45	1,92	1,67	15,69	3,01	3,30	0,23	734	375	42	633	23	28
WR2	6,5	1,4	0,10	19,21	0,44	1,91	1,68	15,81	3,01	3,30	0,22	752	372	43	637	22	30
WR2	7,5	1,4	0,10	19,22	0,42	1,85	1,62	15,34	2,92	3,19	0,21	759	360	43	618	20	27
WR2	8,5	1,4	0,10	19,51	0,42	1,86	1,65	15,52	2,95	3,21	0,22	754	362	41	631	21	52
WR2	9,5	1,4	0,10	19,21	0,42	1,88	1,62	15,84	3,00	3,27	0,22	756	368	44	646	26	29
WR2	11	1,5	0,10	19,22	0,43	1,88	1,57	15,77	3,01	3,28	0,22	814	371	41	646	21	34
WR2	13	1,5	0,10	18,82	0,42	1,85	1,49	15,87	2,90	3,34	0,23	803	356	44	653	20	38
WR2	15	1,5	0,10	19,02	0,42	1,86	1,49	16,47	2,94	3,33	0,23	828	359	45	637	24	36
WR2	17	1,4	0,09	19,04	0,43	1,90	1,48	16,58	3,05	3,38	0,23	864	369	42	644	24	39
WR2	19	1,4	0,09	19,59	0,44	1,89	1,46	16,49	3,03	3,37	0,23	829	358	44	633	25	37

Tableau A4-6. Concentrations en carbone organique total (TOC), azote organique total (TON), Ca, K, Mg, Na, Si, Al, Fe et Ti (poids%) et Cr, Mn, Co, Ni, Cu and Zn (mg/kg) dans les sédiments de la carotte LG2B collectée en baie de Vavouto. D'après Merrot (2019).

Station	Depth (cm)	TOC	TON	Ca	K	Mg	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
LG2B	0,25	1,1	0,08	29,26	0,29	1,61	1,36	7,77	1,59	2,52	0,12	228	316	24	305	18	23
LG2B	0,75	1,0	0,08	29,24	0,29	1,62	1,39	8,08	1,63	2,52	0,12	275	319	24	295	17	23
LG2B	1,5	1,1	0,08	27,75	0,32	1,68	1,24	9,18	1,85	2,56	0,14	288	307	23	325	18	20
LG2B	2,5	1,1	0,08	29,11	0,29	1,62	1,17	8,01	1,65	2,59	0,12	248	333	25	293	16	26
LG2B	3,5	1,0	0,08	29,00	0,31	1,62	1,13	8,49	1,72	2,55	0,13	259	318	24	303	17	28
LG2B	4,5	1,1	0,08	27,95	0,33	1,67	1,13	9,12	1,90	2,64	0,14	269	310	25	330	29	25
LG2B	5,5	1,0	0,08	29,20	0,31	1,62	1,09	8,81	1,78	2,59	0,13	268	319	25	309	16	19
LG2B	6,5	1,0	0,07	29,99	0,31	1,64	1,04	8,75	1,77	2,67	0,13	282	332	26	314	18	24
LG2B	7,5	1,1	0,07	30,18	0,31	1,65	1,02	8,85	1,82	2,71	0,14	304	339	82	348	15	25
LG2B	8,5	0,9	0,07	30,41	0,30	1,63	0,99	9,10	1,79	2,66	0,13	294	335	25	325	16	23
LG2B	9,5	0,9	0,07	30,93	0,30	1,61	0,96	8,73	1,74	2,74	0,13	277	346	27	331	19	19
LG2B	11	1,3	0,07	30,12	0,29	1,57	0,93	7,13	1,69	2,79	0,13	286	358	27	338	15	17
LG2B	13	1,2	0,08	29,76	0,32	1,66	0,95	7,70	1,86	2,94	0,14	302	365	29	377	19	17
LG2B	15	1,2	0,07	29,56	0,31	1,63	0,95	7,69	1,84	2,79	0,14	293	351	28	354	14	24
LG2B	17	1,2	0,06	29,09	0,32	1,67	1,02	8,11	1,93	2,74	0,14	324	337	27	376	16	23
LG2B	19	1,0	0,06	31,50	0,26	1,55	0,89	6,63	1,53	2,72	0,11	257	371	26	307	15	13

Tableau A4-7. Concentrations en carbone organique total (TOC), azote organique total (TON), Ca, K, Mg, Na, Si, Al, Fe et Ti (poids%) et Cr, Mn, Co, Ni, Cu and Zn (mg/kg) dans les sédiments de la carotte ST16 collectée en baie de Chasseloup. D'après Merrot (2019).

Station	Depth (cm)	TOC	TON	Ca	K	Mg	Na	Si	Al	Fe	Ti	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
ST16	0,25	3,8	0,20	1,14	1,03	1,75	1,03	33,17	5,48	4,08	0,46	674	419	42	259	20	66
ST16	0,75	4,0	0,19	1,12	1,15	1,82	1,15	33,04	5,97	4,47	0,48	659	402	35	295	24	65
ST16	1,5	4,4	0,20	1,04	1,19	1,71	1,19	31,92	6,10	4,37	0,48	521	386	219	314	25	66
ST16	2,5	4,5	0,22	1,04	1,28	1,68	1,28	31,35	6,44	4,53	0,49	467	387	32	311	28	70
ST16	3,5	4,8	0,21	0,96	1,32	1,66	1,32	31,06	6,59	4,64	0,51	423	389	36	247	28	72
ST16	4,5	4,6	0,23	0,87	1,35	1,64	1,35	30,97	6,79	4,74	0,51	376	390	33	243	32	94
ST16	5,5	4,9	0,23	0,86	1,39	1,67	1,39	31,27	6,93	4,78	0,51	381	391	35	275	32	70
ST16	6,5	5,2	0,23	0,88	1,34	1,67	1,34	31,52	6,67	4,67	0,50	405	385	34	282	30	66
ST16	7,5	5,0	0,20	1,08	1,21	1,72	1,21	32,44	6,16	4,34	0,48	543	379	35	245	25	63
ST16	8,5	4,8	0,20	1,00	1,02	1,63	1,02	32,05	5,79	4,33	0,48	517	349	30	229	29	54
ST16	9,5	4,5	0,21	1,16	1,06	1,66	1,06	32,19	5,89	4,42	0,49	512	351	33	229	22	60
ST16	11	4,1	0,18	1,04	1,07	1,68	1,07	33,17	6,04	4,46	0,50	548	356	31	239	25	85
ST16	13	4,3	0,20	1,02	1,07	1,66	1,07	33,19	6,01	4,47	0,50	525	353	31	228	24	51
ST16	15	4,4	0,21	0,93	1,10	1,63	1,10	33,00	6,18	4,56	0,51	492	349	31	239	26	62
ST16	17	4,9	0,26	0,76	1,20	1,52	1,20	31,07	6,64	4,68	0,53	361	338	35	214	30	57
ST16	19	4,7	0,25	0,75	1,22	1,53	1,22	31,96	6,79	4,71	0,53	361	342	32	208	31	53
ST16	21	4,3	0,18	0,97	1,11	1,60	1,11	33,16	6,23	4,46	0,50	465	350	30	232	27	52
ST16	23	4,3	0,18	1,22	1,07	1,71	1,07	33,83	6,04	4,50	0,50	573	366	33	280	22	52
ST16	25	3,7	0,15	1,17	1,01	1,72	1,01	34,23	5,81	4,37	0,49	719	370	32	249	21	52
ST16	27	3,4	0,15	1,15	0,97	1,70	0,97	33,56	5,54	4,24	0,48	679	358	90	269	21	52
ST16	29	3,6	0,17	1,12	1,02	1,72	1,02	33,72	5,78	4,39	0,49	654	365	32	258	25	55

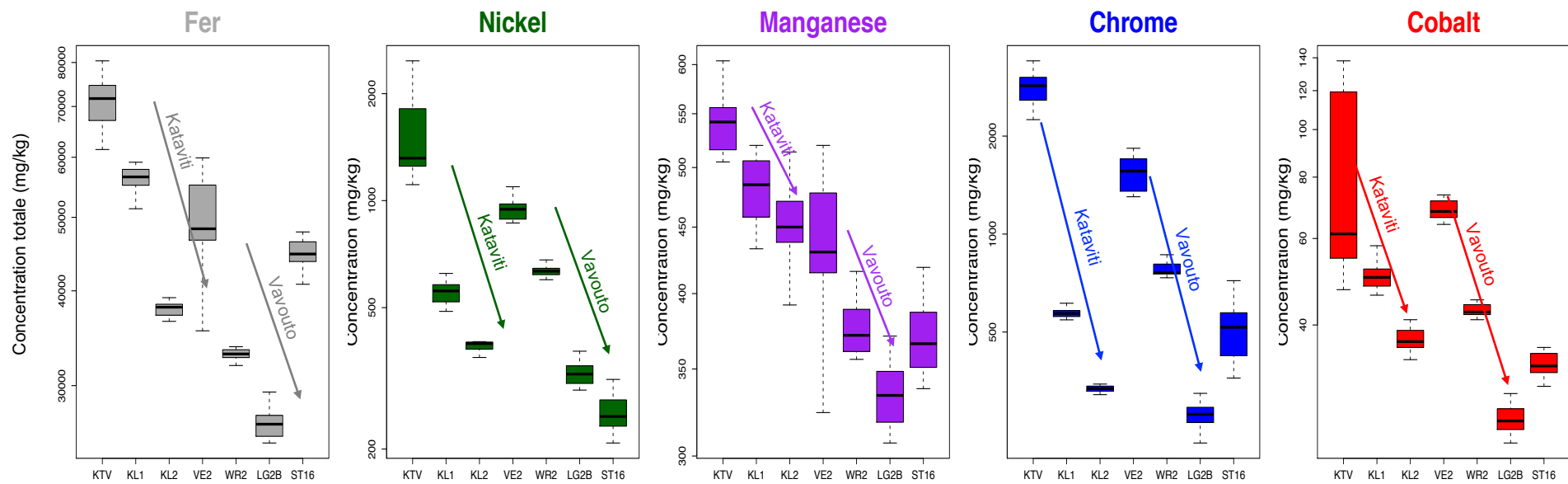


Figure A4-1. Comparaison des concentrations (mg/kg) en fer (Fe), nickel (Ni), manganèse (Mn), chrome (Cr) et cobalt (Co) mesurées dans les carottes de sédiments collectées le long d'un gradient côte-récif dans les baies de Kataviti (KTV, KL1, KL2), Vavouto (VE2, WR2, LG2B) et Chasseloup (ST16) dans le cadre du projet *DYNAMINE*.

**ANNEXES 5 : MINÉRALOGIE DES ÉCHANTILLONS DE SÉDIMENTS COLLECTÉS
DANS LES BAIES DE VAVOUTO, KATAVITI ET CHASSELOUP.**

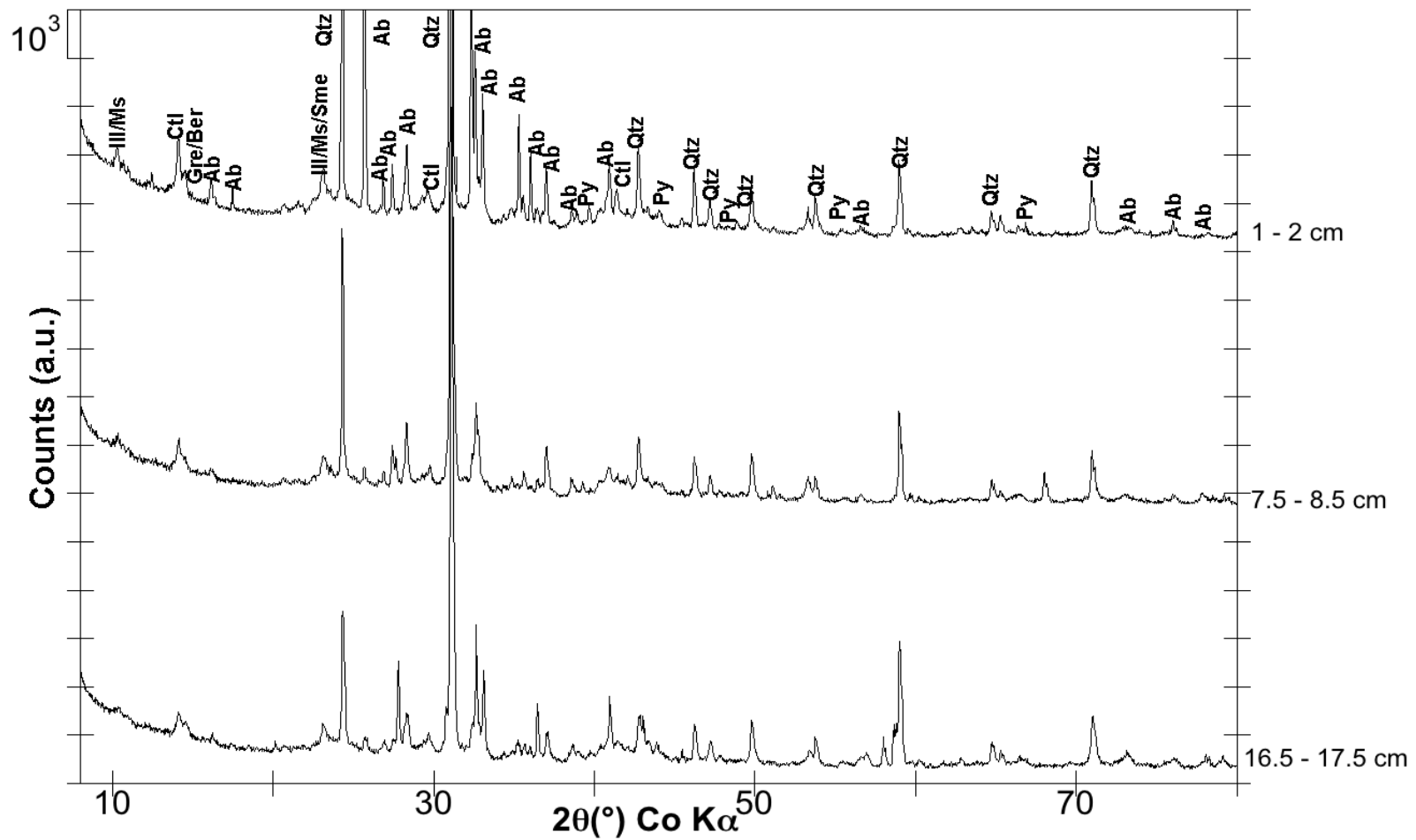


Figure A5-1 : Diffractogrammes de rayons X collectés à différentes profondeurs le long de la carotte VE2 (baie de Vaouto). Ab : albite. Ctl : crysotile. Gre/Ber : greenalite/berthierine. Ill/Ms : illite/muscovite. Mca : mica. Py : pyrite. Qtz : quartz. Sme : smectite. Srp : serpentine. D'après Merrot (2019).

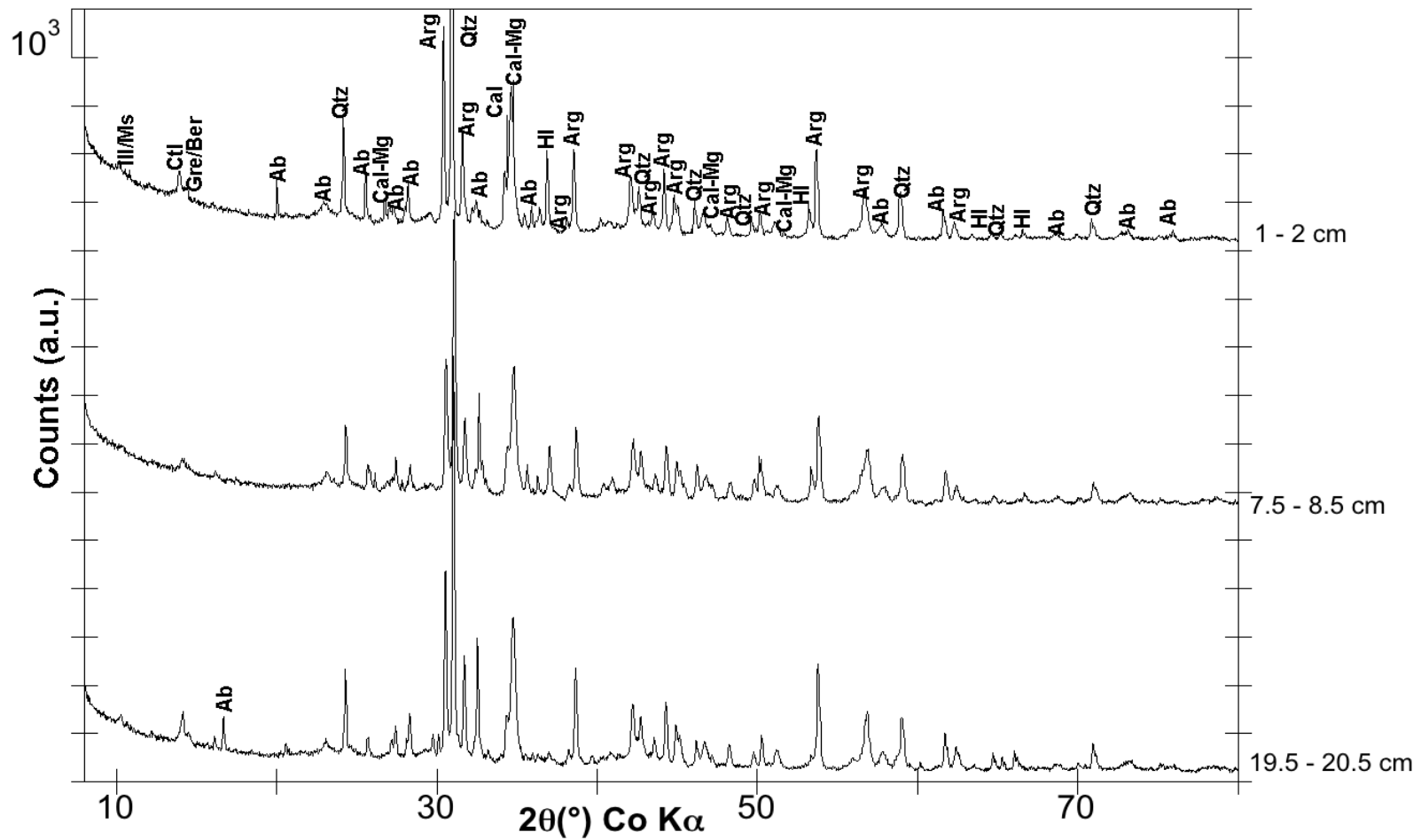


Figure A5-2 : Diffractogrammes de rayons X collectés à différentes profondeurs le long de la carotte VE2 (baie de Vaouto). Ab : albite. Arg : aragonite. Cal-Mg : calcite magnésienne. Ctl : crysotile. Gre/Ber : Greenalite/Berthierine. HI : halite. Ill/Ms : Illite/Muscovite. Mca : mica. Qtz : quartz. Srp : serpentine. D'après Merrot (2019).

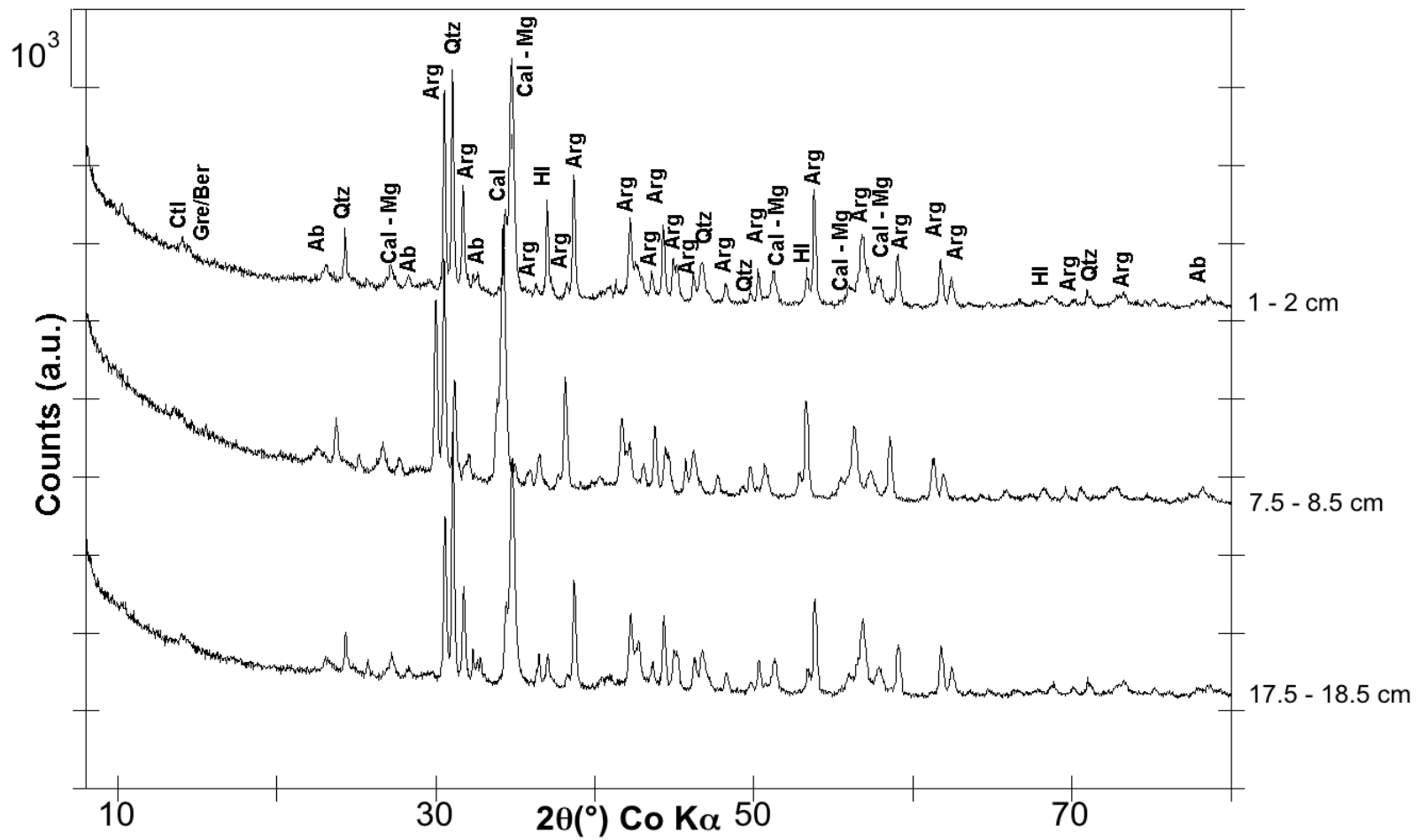


Figure A5-3 : Diffractogrammes de rayons X collectés à différentes profondeurs le long de la carotte VE2 (baie de Vaouto). Ab : albite. Arg : aragonite. Cal-Mg : calcite magnésienne. Ctl : crysothile. Gre/Ber : Greenalite/Berthierine. HI : halite. Qtz : quartz. D’après Merrot (2019).

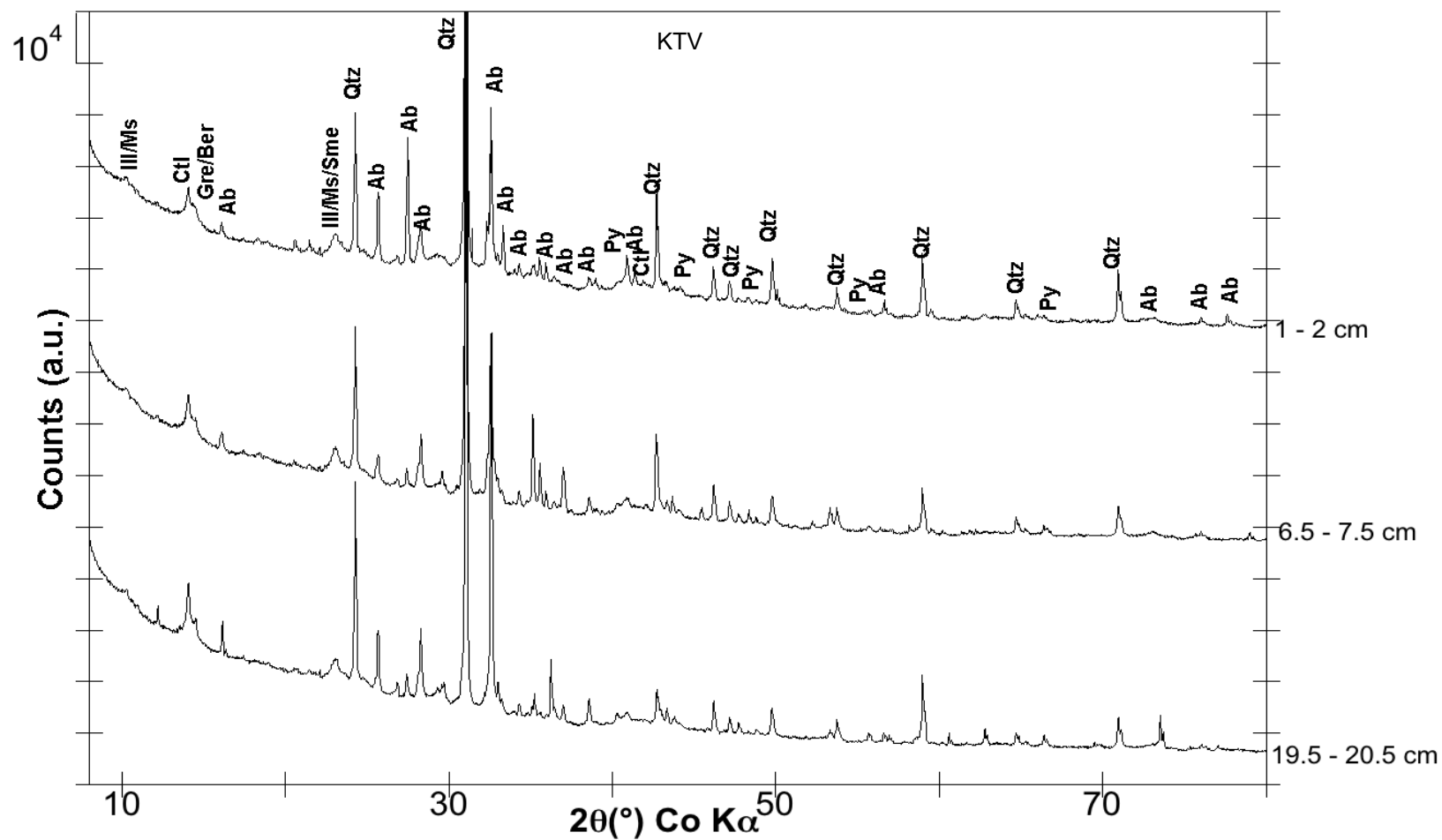


Figure A5-4 : Diffractogrammes de rayons X collectés à différentes profondeurs le long de la carotte VE2 (baie de Vaouto). Ab : albite. Ctl : crysothile. Gre/Ber : greenalite/berthierine. III/Ms/Sme : Illite/Muscovite/smectite. Py : pyrite. Qtz : quartz. D'après Merrot (2019).

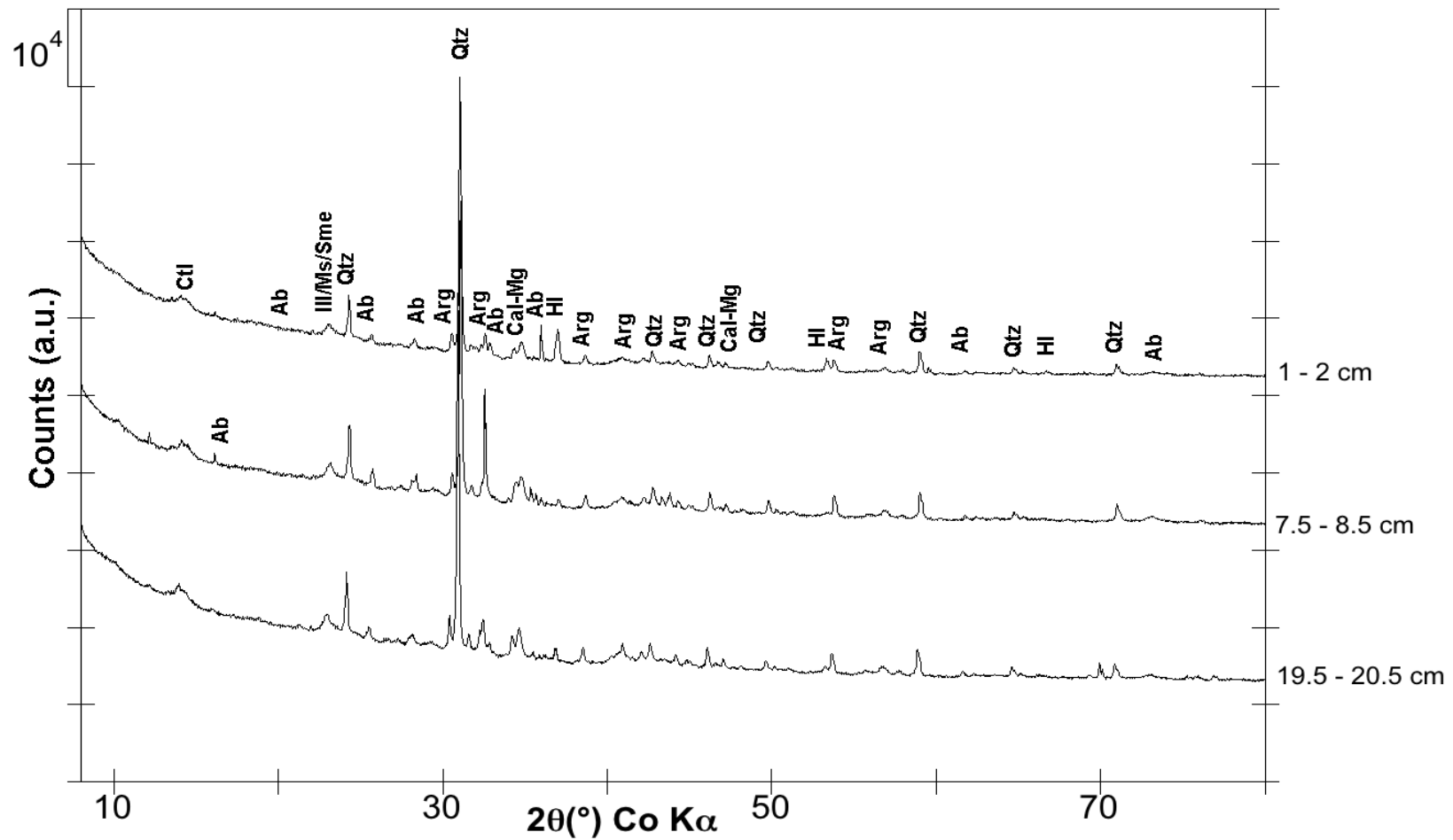


Figure A5-5 : Diffractogrammes de rayons X collectés à différentes profondeurs le long de la carotte VE2 (baie de Vaouto). Ab : albite. Arg : aragonite. Cal-Mg : calcite magnésienne. Ctl : crysotile. HI : halite. Ill/Ms/Sme : Illite/Muscovite/smectite. Qtz : quartz. D'après Merrot (2019).

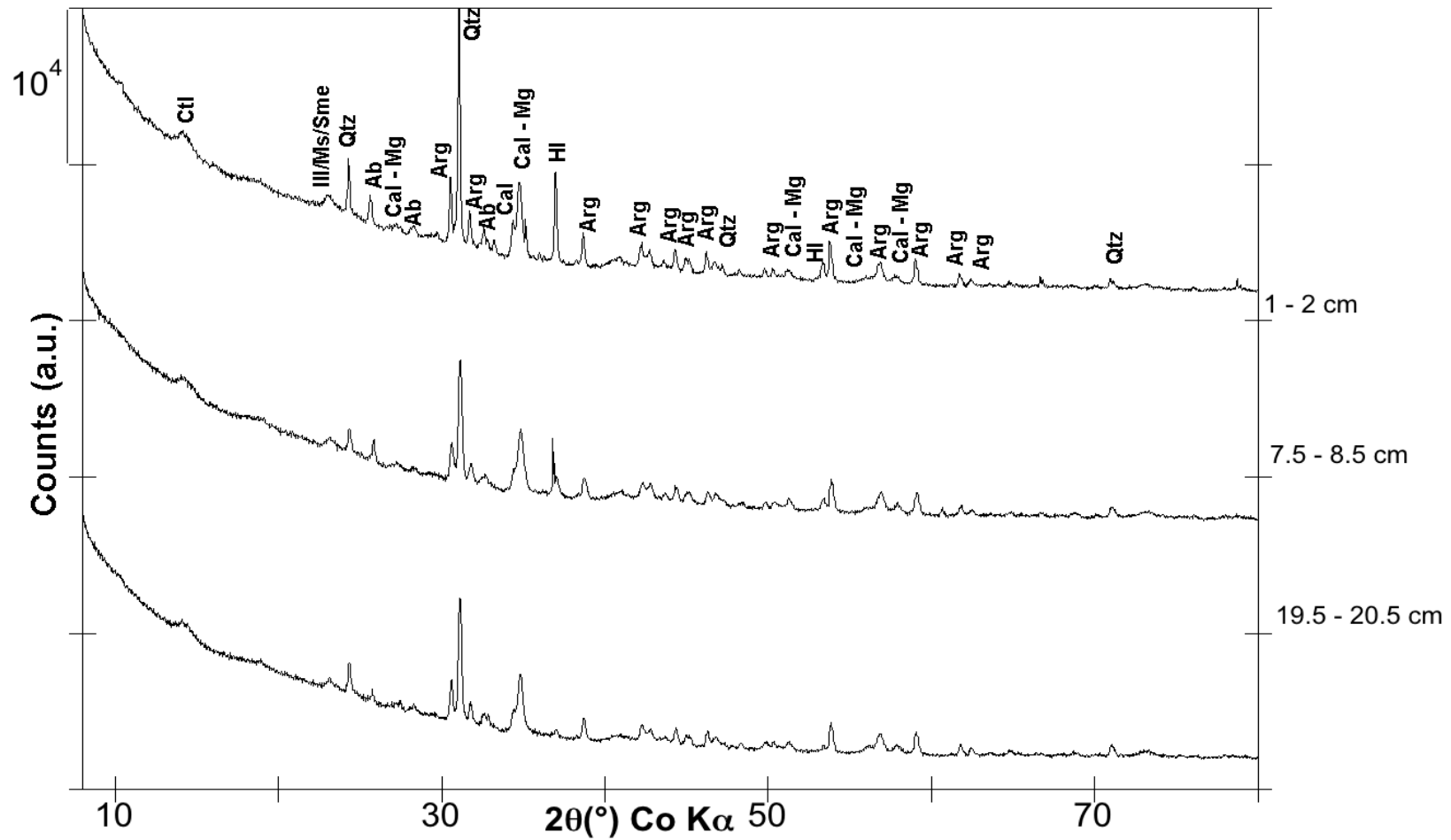


Figure A5-6 : Diffractogrammes de rayons X collectés à différentes profondeurs le long de la carotte VE2 (baie de Vaouto). Ab : albite. Arg : aragonite. Cal-Mg : calcite magnésienne. Ctl : crysotile. Gre/Ber : HI : halite. Ill/Ms/Sme : Illite/Muscovite/smectite. Qtz : quartz. D'après Merrot (2019).

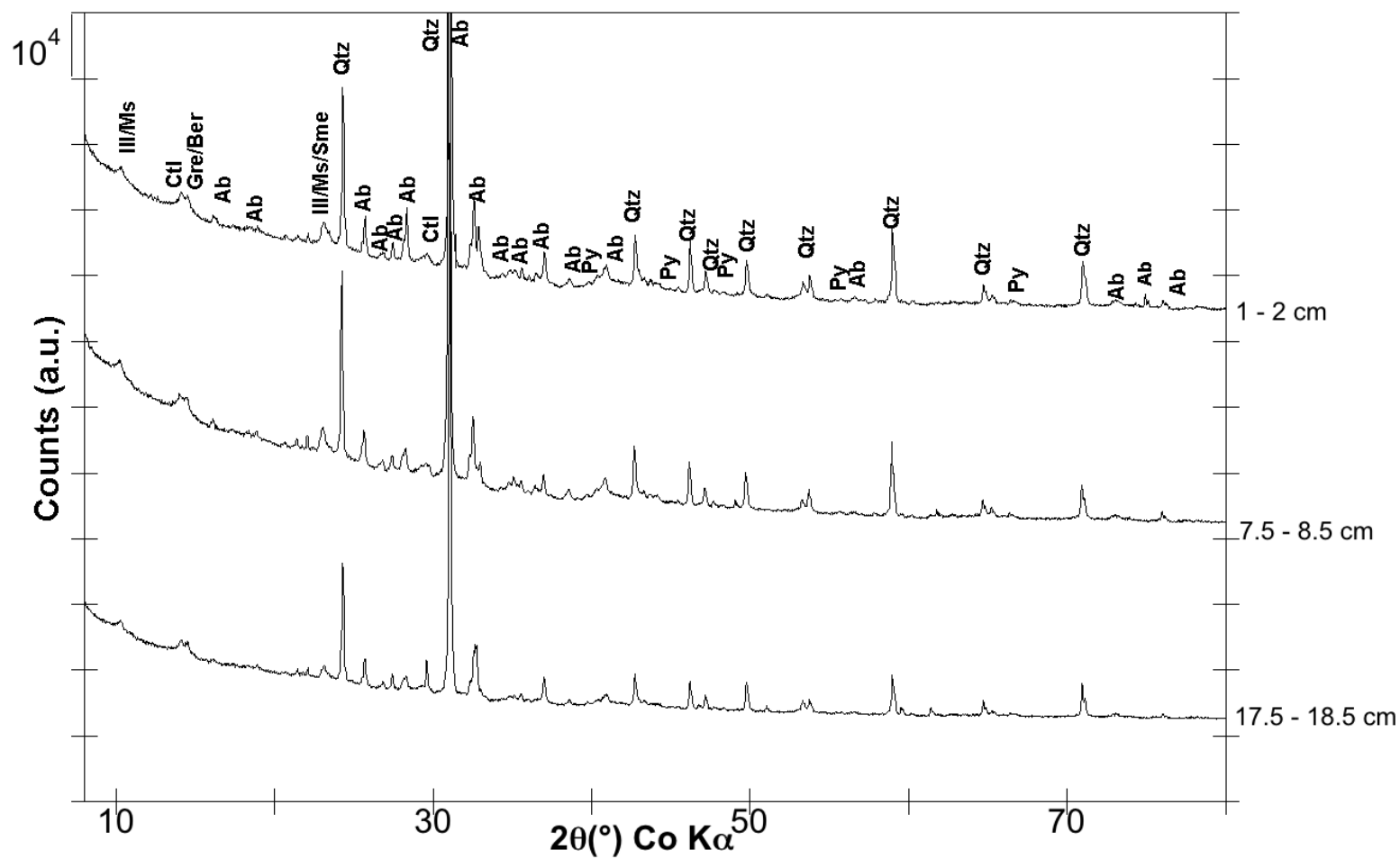


Figure A5-7 : Diffractogrammes de rayons X collectés à différentes profondeurs le long de la carotte VE2 (baie de Vaouto). Ab : albite. Ctl : crysothile. Gre/Ber : greenalite/berthierine. Ill/Ms/Sme : Illite/Muscovite/smectite. Py : pyrite. Qtz : quartz. D'après Merrot (2019).

Tableau A5-1. Proportions des différents minéraux quantifiées par affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X dans les échantillons collectés à 8 cm de profondeur dans chacune des carottes de sédiments de la zone d'étude. D'après Merrot (2019).

Station	Prof (cm)	Qz	Ab	Ch	Lz	Mv	Py	Ca	Cag	Dm	Ag	Ht
Baie de Kataviti												
KTV	7.0	36	26	3	2	23	2	1	1	0	3	2
KL1	8.0	28	16	3	2	23	2	6	7	0	14	0
KL2	8.0	17	6	3	2	17	1	3	23	0	26	4
Baie de Vavouto												
VE2	8.0	44	18	3	2	24	2	2	1	0	2	3
WR2	8.0	14	12	1	1	10	1	3	20	1	35	2
LG2B	8.0	10	3	1	1	9	0	5	29	0	40	1
Baie de Chasseloup												
ST16	8.0	55	17	2	1	20	2	0	0	0	2	1

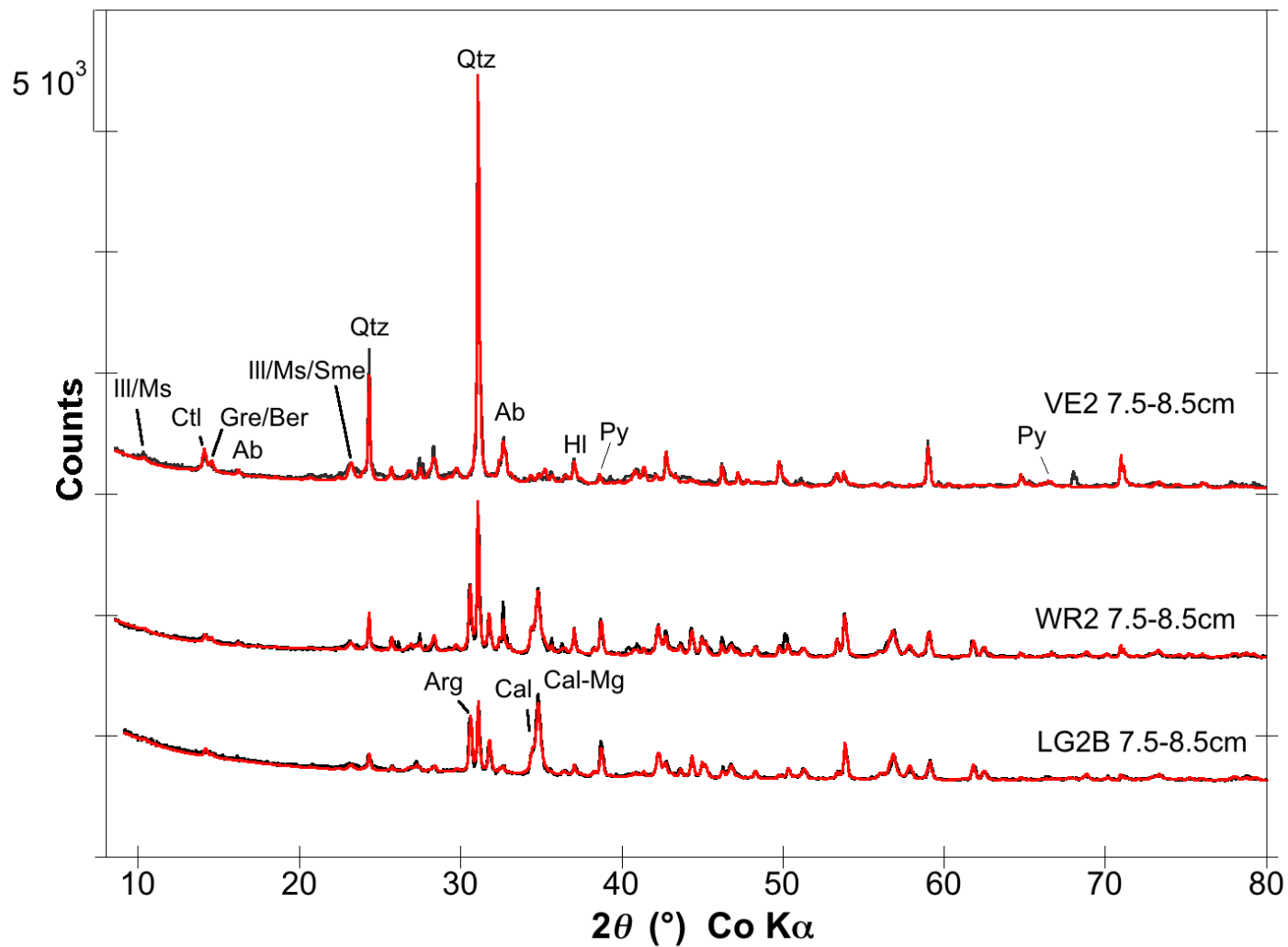


Figure A5-8. Résultats des affinements Rietveld réalisés sur les diffractogrammes de rayons X des échantillons collectés à 8 cm de profondeur dans chacune des carottes de sédiments de la baie de Vavouto. Les tracés noirs et rouges correspondent respectivement aux données expérimentales et aux résultats des affinements Rietveld. D'après Merrot (2019).

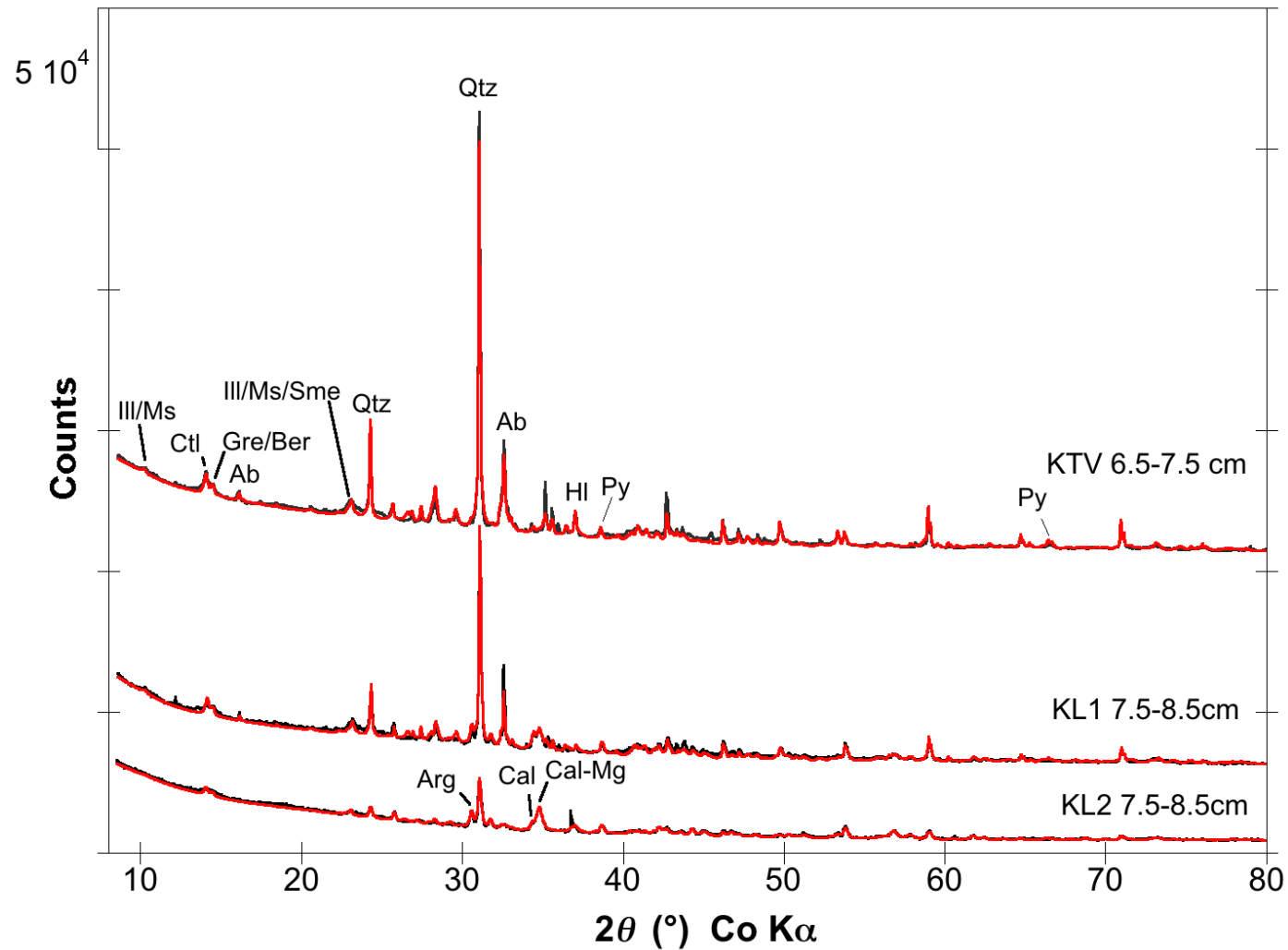


Figure A5-9. Résultats des affinements Rietveld réalisés sur les diffractogrammes de rayons X des échantillons collectés à 8 cm de profondeur dans chacune des carottes de sédiments de la baie de Kataviti. Les tracés noirs et rouges correspondent respectivement aux données expérimentales et aux résultats des affinements Rietveld. D'après Merrot (2019).

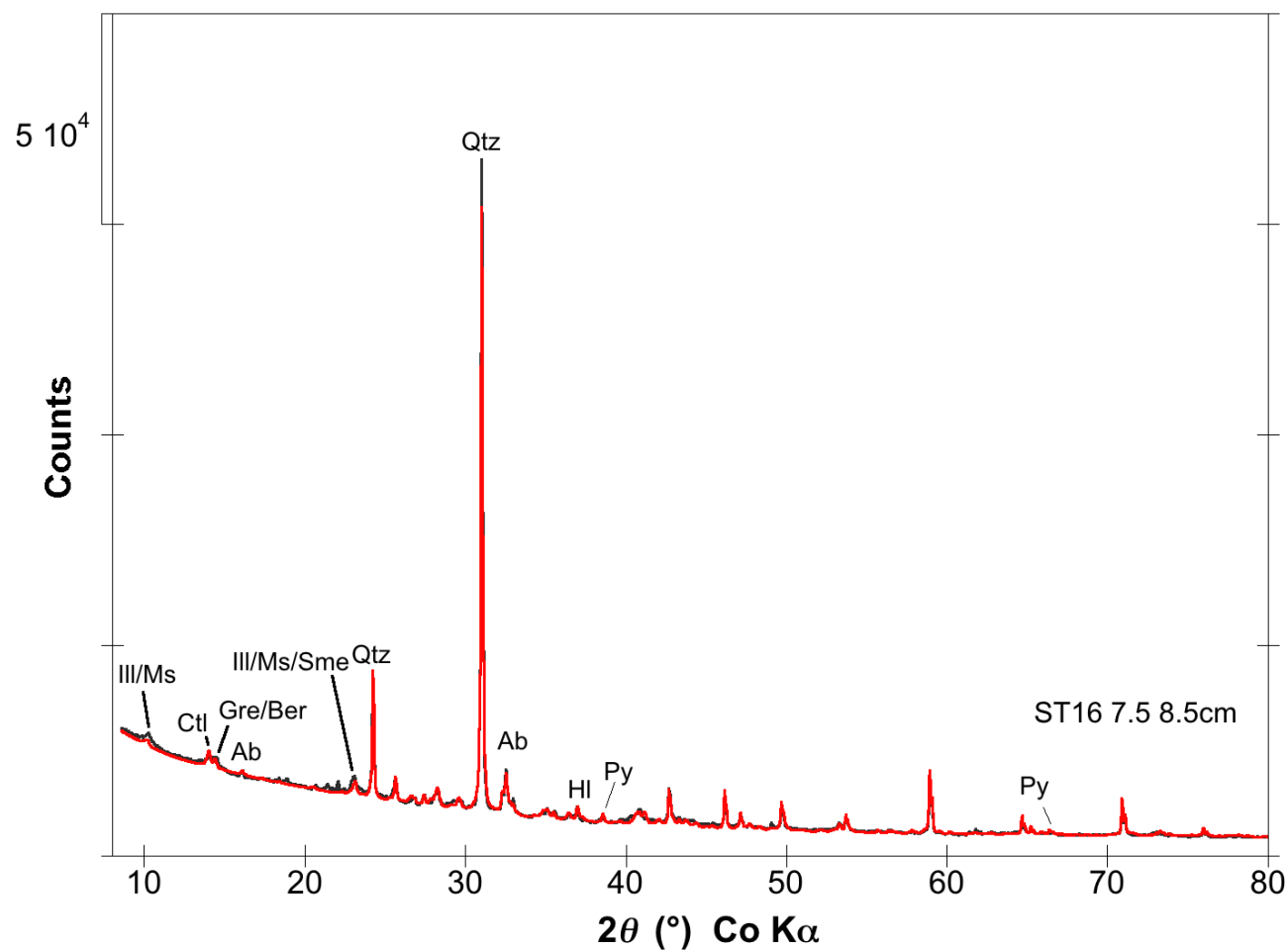


Figure A5-10. Résultats des affinements Rietveld réalisés sur le diffractogramme de rayons X de l'échantillon collecté à 8 cm de profondeur dans la carotte de sédiments de la baie de Chasseloup. Les tracés noirs et rouges correspondent respectivement aux données expérimentales et aux résultats des affinements Rietveld. D'après Merrot (2019).

ANNEXES 6 : PHYSICO-CHIMIE DES ÉCHANTILLONS DE SOLS KNS TAMISÉS À 100 µM ET DES SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES RIVIÈRES TALÉA ET COCO.

Tableau A6-1. Distribution de taille des particules dans les échantillons de sols KNS tamisés à 100 µm et de sédiments collectés dans les rivières Taléa et Coco.

échantillon	d (0,1) en µm	écart-type	d (0,5) en µm	écart-type	d (0,9) en µm	écart-type	surface spécifique en m ² /g	écart type	span
KNS 1	2,9	0,1	27,3	2	89	1	1,01	0,05	3,2
KNS 2	2,0	0,4	24,3	3,3	76	6	1,24	0,16	3,0
KNS 3	4,2	0,7	28	3,7	66	10	0,74	0,10	2,2
KNS 4	2,7	0,8	26,2	5,2	66	10	1,02	0,21	2,4
KNS 5	2,0	0,1	15,9	0,9	42	4	1,26	0,04	2,5
KNS 6	1,8	0,1	13,3	1,1	35	5	1,54	0,03	2,5
KNS 7	1,8	0,3	14	2,6	48	10	1,44	0,20	3,3
KNS 8	2,0	0,2	17,6	2,9	55	8	1,31	0,13	3,0
KNS 9	2,3	0,1	15,8	1,3	49	5	1,15	0,07	2,9
KNS 10	1,8	0,2	12,8	1,3	46	7	1,45	0,12	3,5
Taléa	11,3	0,2	33,7	0,1	77,4	0,4	nd	nd	2,0
Coco	1,8	0,01	15,8	1,0	80,1	5,1	nd	nd	5,0

Tableau A6-2. Principales phases minérales identifiées par Diffraction des Rayons X dans les sols miniers KNS 1, KNS 3, KNS 4, KNS 6 et KNS 10 et les sédiments des rivières Taléa et Coco (bleu : oxydes de fer ; vert : oxydes de manganèse).

Sol/Sédiment	Principales phases minérales	
KNS 1	Goethite FeO ₂	Asbolane NiMnO ₂ (OH) ₄ H ₂ O
	Hématite Fe ₂ O ₃	Quartz O ₂ Si
KNS 3	Lizardite Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅	Asbolane NiMnO ₂ (OH) ₄ H ₂ O
	Quartz O ₂ Si	
	Willemseite (Ni,Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Hématite Fe ₂ O ₃ Goethite FeO ₂
KNS 4	Goethite FeO ₂	Quartz O ₂ Si
	Hématite Fe ₂ O ₃	Lizardite Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅
KNS 6	Goethite FeO ₂	Lizardite Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅
	Quartz O ₂ Si	Talc Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
KNS 10	Quartz O ₂ Si	Talc Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Goethite FeO ₂	Antigorite MgSi ₂ O ₅ (OH) ₄
Taléa	Willemseite (Ni,Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Goethite FeO ₂
	Lizardite Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅	Quartz O ₂ Si
		Orthochrysotile Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Coco	Goethite FeO ₂	Lizardite Mg ₃ Si ₂ (OH) ₄ O ₅
	Orthochrysotile Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Willemseite (Ni,Mg) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Quartz O ₂ Si

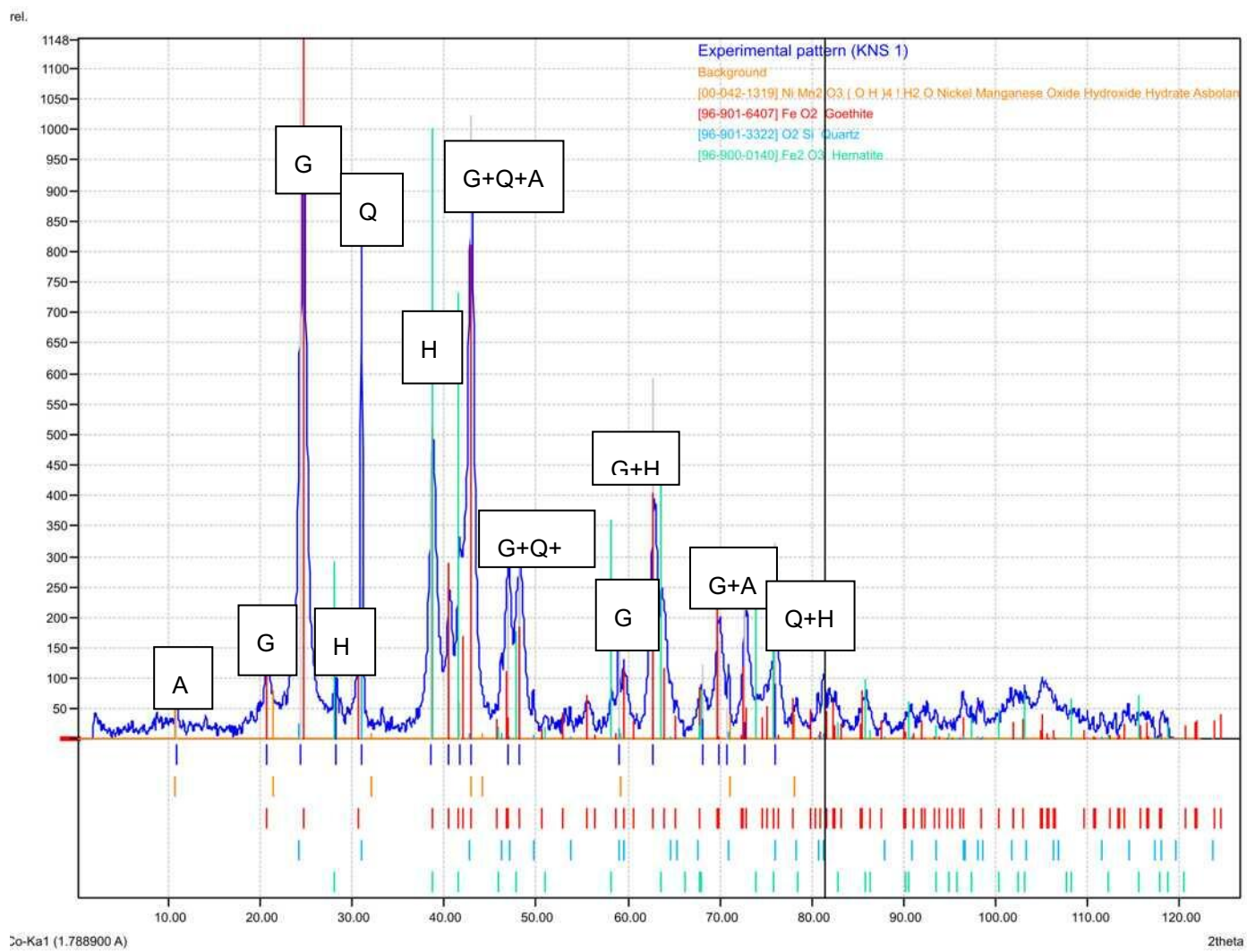


Figure A6-1. Diffractogramme de rayons X obtenu pour l'échantillon KNS1. A: Asbolane, G: Goethite, Q: Quartz, H: Hématite.

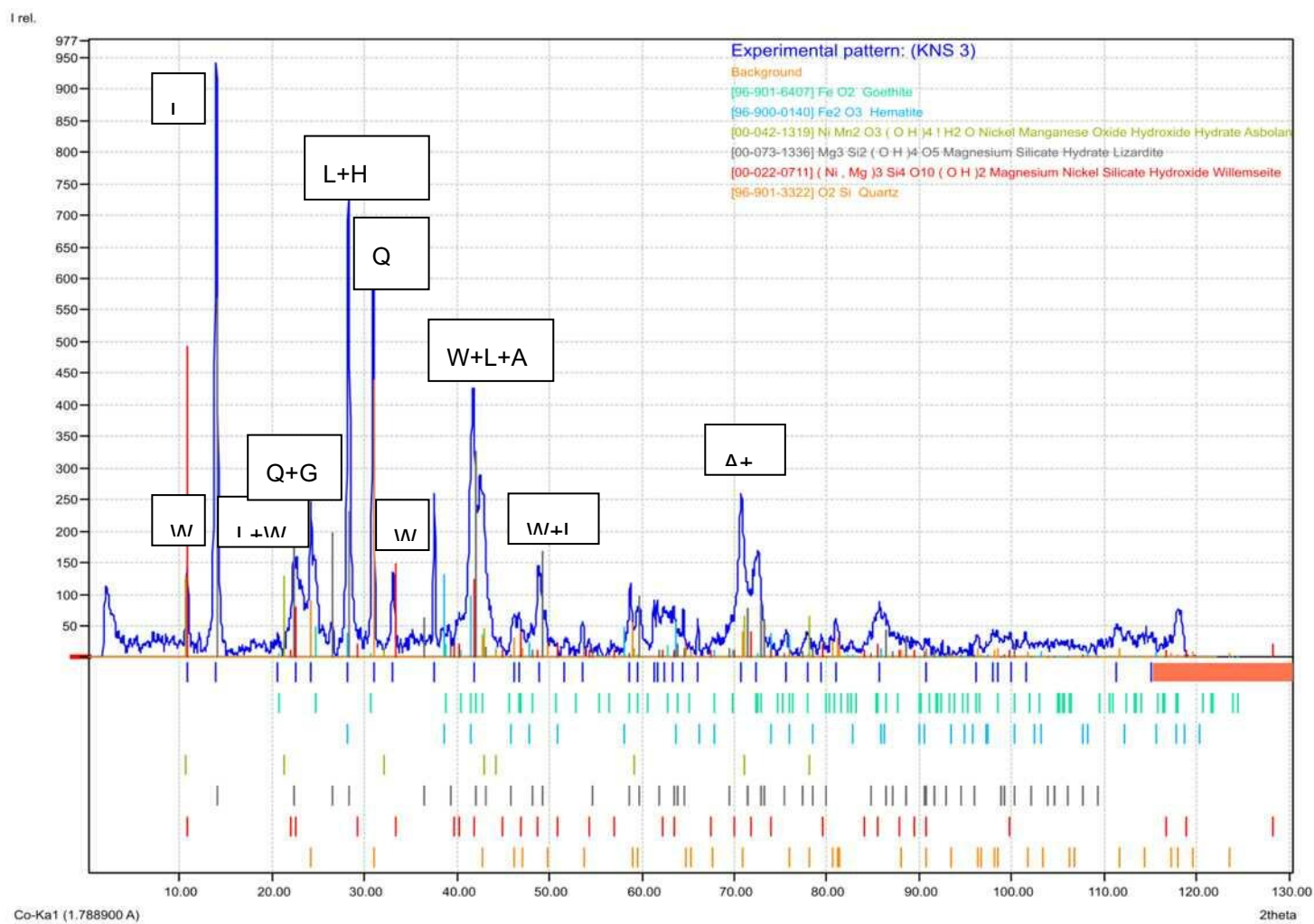


Figure A6-2. Diffractogramme de rayons X obtenu pour l'échantillon KNS3. G: Goethite, H: Hématite, A: Asbolane, L: Lizardite, W: Willemseite, Q: Quartz.

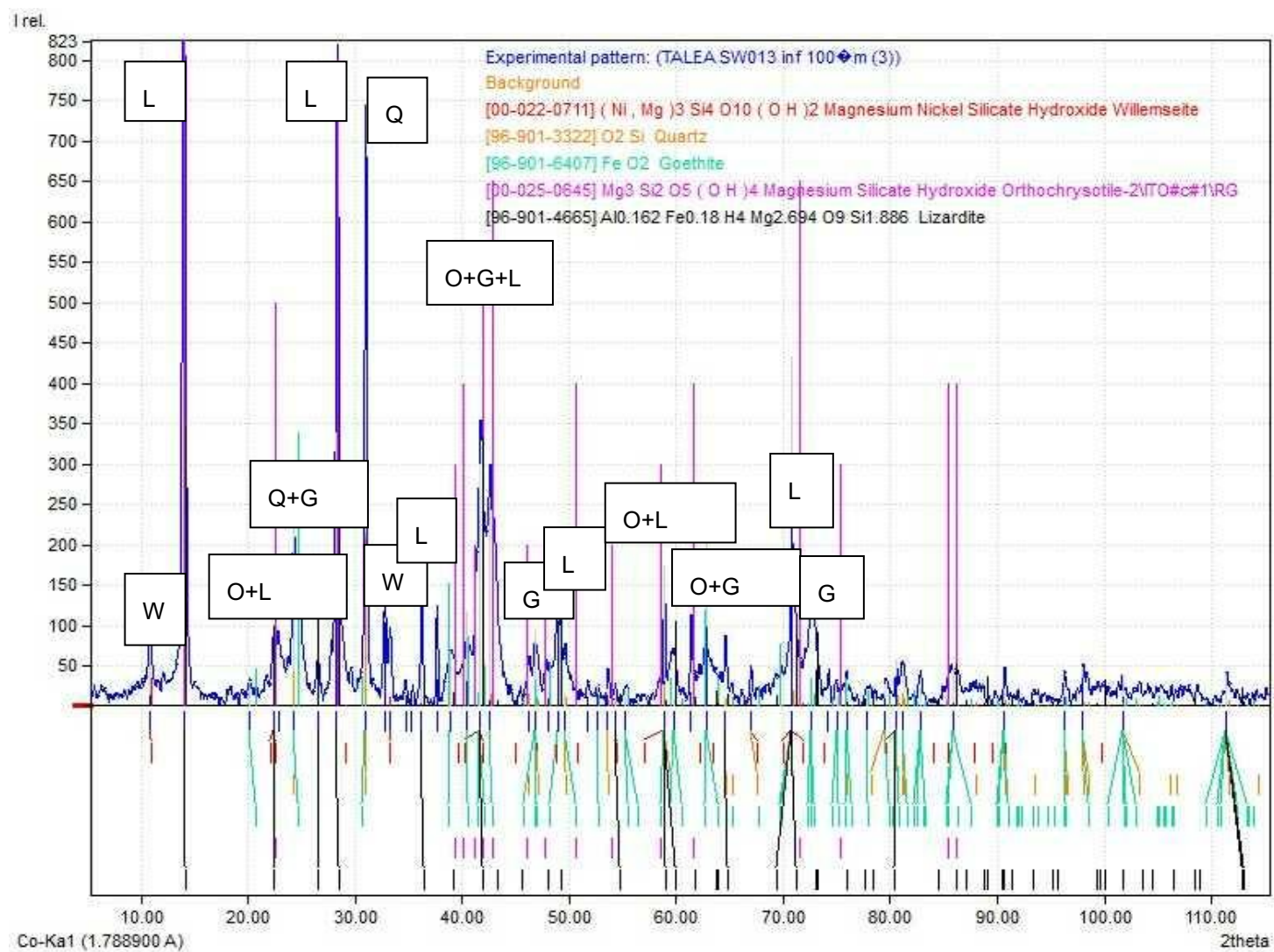


Figure A6-3. Diffractogramme de rayons X obtenu pour l'échantillon de MES/sédiments de la rivière Taléa. W: Willemseite, Q: Quartz, G: Goethite, O: Orthochrysotile, L: Lizardite.

ANNEXES 7 : TENEURS TOTALES ET ÉCHANGEABLES EN CHROME (Cr), ARSENIC (As), NICKEL (Ni), COBALT (Co), FER (Fe) ET MANGANÈSE (Mn) DANS LES ÉCHANTILLONS DE SOLS KNS TAMISÉS À 100µM ET DE SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES RIVIÈRES TALÉA ET COCO.

Tableau A7-1. Concentration en chrome total et hexavalent échangeable dans les échantillons de sols KNS tamisés à 100 µm et de sédiments collectés dans les rivières Taléa et Coco.

	Cr total	Cr échangeable	écart-type	Cr échangeable
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%
KNS1	20700	344	75	1,7
KNS3	2380	26	5	1,1
KNS4	4950	21	5	0,4
KNS6	18200	204	54	1,1
KNS10	11500	173	173	1,5
Taléa	na	113	37	
coco	na	199	18	

Tableau A7-2. Concentration en arsenic pentavalent échangeable dans les échantillons de sols KNS tamisés à 100 µm et de sédiments collectés dans les rivières Taléa et Coco. L'arsenic trivalent a été mesuré, mais non détecté. na : non analysé. nd : non détecté.

	As total	As (V) échangeable	As (V) échangeable
	mg/kg	mg/kg	%
KNS1	2.72 ± 0.36	na	na
KNS2	5.14 ± 0.60	na	na
KNS3	1.06 ± 0.09	na	na
KNS4	0.42 ± 0.08	na	na
KNS5	0.20 ± 0.02	na	na
KNS6	1.54 ± 0.20	na	na
KNS7	n.d	na	na
KNS8	1.66 ± 0.54	na	na
KNS9	n.d	na	na
KNS10	0.39 ± 0.04	na	na
Taléa	0.21 ± 0.02	na	na
Coco	1.91 ± 0.19	1,19± 0,08	51,5 ± 3,6

Tableau A7-3. Concentration totales (mg/kg) en nickel (Ni), cobalt (Co), manganèse (Mn) et fer (Fe) dans les échantillons de sols KNS tamisés à 100 µm et de sédiments collectés dans les rivières Taléa et Coco.

en mg/kg	KNS1	KNS3	KNS4	KNS6	KNS10	Taléa	Coco
Ni	9690	19400	22300	14200	14400	13501	19526
Co	583	582	661	1200	1390	482	396
Mn	8590	2440	3780	6510	5270	1579	1874
Fe	559000	131000	292000	443000	376000	115258	382864

Tableau A7-4. Concentration en nickel (Ni), cobalt (Co), manganèse (Mn) et fer (Fe) extraits au CaCl₂ et à l'EDTA en 2h et 24h dans les échantillons de sols KNS tamisés à 100 µm et de sédiments collectés dans les rivières Taléa et Coco.

(mg/kg de sol sec)			KNS1	KNS3	KNS4	KNS6	KNS10	Taléa	Coco
2h	EDTA	Ni	1,02E+01	3,62E+02	4,20E+02	8,04E+01	6,52E+01	1,49E+02	2,79E+02
		Mn	4,33E+02	2,95E+01	9,97E+01	2,06E+02	1,61E+02	3,23E+02	2,49E+02
		Co	3,12E+01	7,93E+00	1,93E+01	4,01E+01	3,54E+01	4,48E+01	3,08E+01
		Fe	7,74E+01	2,28E+02	9,90E+01	6,41E+01	6,63E+01	1,77E+02	3,11E+02
	CaCl ₂	Ni	6,40E-02	7,41E-01	4,28E+00	3,52E-01	1,42E+00	1,12E-01	4,34E-01
		Mn	4,46E+00	1,44E+00	1,31E+00	1,55E+00	1,48E+00	1,51E+00	9,78E-01
Co		5,64E-02	1,01E-02	1,54E-02	2,00E-02	3,64E-02	3,59E-02	1,73E-02	
24h	EDTA	Ni	2,37E+01	8,06E+02	8,45E+02	2,03E+02	1,32E+02	3,38E+02	6,86E+02
		Mn	9,38E+02	1,23E+02	3,11E+02	6,07E+02	4,37E+02	5,46E+02	4,29E+02
		Co	6,13E+01	2,95E+01	7,02E+01	1,35E+02	1,09E+02	9,07E+01	6,78E+01
		Fe	2,80E+02	6,50E+02	3,56E+02	2,53E+02	1,92E+02	5,13E+02	8,98E+02
	CaCl ₂	Ni	3,11E-01	1,06E+00	4,28E+00	4,43E-01	1,82E+00	1,22E-01	5,01E-01
		Mn	4,98E+00	8,53E-01	1,31E+00	1,51E+00	1,09E+00	2,00E+00	1,52E+00
Co		6,57E-02	8,48E-03	1,54E-02	2,25E-02	4,42E-02	3,98E-02	1,33E-02	

% extraits par rapport à la teneur totale			KNS1	KNS3	KNS4	KNS6	KNS10	Taléa	Coco
2h	EDTA	Ni	0,105%	1,865%	1,882%	0,566%	0,453%	1,106%	1,427%
		Mn	5,044%	1,211%	2,638%	3,159%	3,059%	20,467%	13,273%
		Co	5,351%	1,363%	2,916%	3,344%	2,544%	9,297%	7,774%
		Fe	0,014%	0,174%	0,034%	0,014%	0,018%	0,153%	0,081%
	CaCl ₂	Ni	0,001%	0,004%	0,019%	0,002%	0,010%	0,001%	0,002%
		Mn	0,052%	0,059%	0,035%	0,024%	0,028%	0,096%	0,052%
Co		0,010%	0,002%	0,002%	0,002%	0,003%	0,007%	0,004%	
24h	EDTA	Ni	0,244%	4,153%	3,788%	1,430%	0,918%	2,501%	3,515%
		Mn	10,921%	5,037%	8,219%	9,331%	8,292%	34,556%	22,878%
		Co	10,520%	5,075%	10,614%	11,239%	7,849%	18,806%	17,116%
		Fe	0,050%	0,496%	0,122%	0,057%	0,051%	0,445%	0,235%
	CaCl ₂	Ni	0,003%	0,005%	0,019%	0,003%	0,013%	0,001%	0,003%
		Mn	0,058%	0,035%	0,035%	0,023%	0,021%	0,126%	0,081%
Co		0,011%	0,001%	0,002%	0,002%	0,003%	0,008%	0,003%	

Tableau A7-5. Valeurs des constantes cinétiques λ_1 et λ_2 (en min^{-1}) et quantités extraites Q_1 et Q_2 (en mg/kg) obtenues à l'issue de la modélisation des extractions cinétiques à l'EDTA du nickel (Ni), du cobalt (Co), du manganèse (Mn) et du fer (Fe) dans les échantillons de sols KNS tamisés à $100 \mu\text{m}$ et de sédiments collectés dans les rivières Taléa et Coco. Les écart-types pour chaque paramètre sont également indiqués.

	Nom	λ_1	λ_2	Q1	Q2	ecartype λ_1	ecartype λ_2	ecartype Q1	ecartype Q2	pval λ_1	pval λ_2	pval Q1	pval Q2
Nickel	KNS1	9,81E-02	1,81E-03	4,76E+00	3,14E+01	2,81E-02	2,20E-04	6,21E-01	2,59E+00	4,01E-03	1,67E-06	3,51E-06	1,83E-08
	KNS3	1,23E-01	2,45E-03	1,82E+02	6,15E+02	1,81E-02	1,46E-04	8,76E+00	1,43E+01	3,84E-07	3,81E-15	2,76E-17	5,38E-25
	KNS4	2,85E-01	2,39E-03	2,45E+02	5,88E+02	5,95E-02	1,98E-04	9,21E+00	2,02E+01	7,14E-05	1,09E-11	2,52E-19	3,04E-20
	KNS6	1,99E-01	1,88E-03	4,35E+01	1,66E+02	3,10E-02	1,06E-04	1,56E+00	3,83E+00	1,02E-06	1,10E-15	2,26E-20	4,74E-25
	KNS10	3,17E-01	3,52E-03	3,30E+01	8,67E+01	4,83E-02	3,26E-04	9,81E-01	3,74E+00	1,72E-06	4,96E-10	9,56E-20	1,88E-16
	Taléa	9,45E-02	2,02E-03	8,44E+01	2,65E+02	1,77E-02	2,08E-04	6,05E+00	1,00E+01	1,59E-05	5,98E-10	2,67E-13	9,28E-20
	Coco	1,09E-01	2,83E-03	1,59E+02	5,26E+02	2,53E-02	2,97E-04	1,41E+01	2,21E+01	1,94E-04	4,12E-10	9,91E-12	1,12E-19
Cobalt	KNS1	2,01E-02	2,93E-03	1,83E+01	6,49E+01	5,76E-03	3,90E-04	5,28E+00	4,76E+00	4,05E-03	4,46E-06	4,12E-03	4,39E-09
	KNS3	5,40E-02	1,77E-03	2,08E+00	2,89E+01	1,46E-02	7,55E-05	3,19E-01	1,16E+00	1,04E-03	1,61E-18	7,86E-07	3,57E-19
	KNS4	1,08E-02	1,21E-03	1,42E+01	6,61E+01	2,23E-03	1,93E-04	3,75E+00	2,23E+00	1,14E-04	5,35E-06	1,28E-03	2,21E-17
	KNS6	3,49E-02	2,32E-03	9,25E+00	1,28E+02	1,03E-02	8,96E-05	1,76E+00	1,69E+00	2,29E-03	1,37E-19	1,90E-05	5,22E-31
	KNS10	5,71E-02	2,41E-03	6,72E+00	1,12E+02	1,50E-02	1,81E-04	1,08E+00	4,23E+00	9,22E-04	2,82E-12	2,46E-06	9,06E-19
	Taléa	4,17E-02	2,25E-03	2,88E+01	6,40E+01	8,02E-03	3,55E-04	3,22E+00	3,39E+00	2,18E-05	1,22E-06	2,75E-09	2,55E-16
	Coco	3,85E-02	3,46E-03	1,94E+01	4,82E+01	1,00E-02	5,15E-04	3,72E+00	3,58E+00	6,93E-04	3,21E-07	1,67E-05	1,71E-13
Manganèse	KNS1	3,95E-02	2,69E-03	1,83E+02	1,10E+03	1,12E-02	2,48E-04	3,57E+01	3,59E+01	3,66E-03	7,27E-08	1,91E-04	1,58E-13
	KNS3	1,03E-01	1,48E-03	7,33E+00	1,28E+02	5,59E-02	1,06E-04	1,35E+00	5,06E+00	7,71E-02	2,66E-13	1,22E-05	2,66E-19
	KNS4	1,58E-02	1,72E-03	5,74E+01	2,69E+02	4,01E-03	2,18E-04	1,59E+01	1,26E+01	8,74E-04	2,06E-07	1,86E-03	9,28E-15
	KNS6	4,59E-02	2,57E-03	6,39E+01	5,44E+02	1,26E-02	1,36E-04	1,00E+01	1,06E+01	1,26E-03	2,53E-16	1,18E-06	6,62E-27
	KNS10	6,95E-02	2,57E-03	4,56E+01	4,23E+02	1,22E-02	2,08E-04	4,38E+00	1,84E+01	9,65E-06	2,24E-11	5,84E-10	7,43E-17
	Taléa	5,53E-02	2,66E-03	2,29E+02	3,20E+02	7,94E-03	4,30E-04	1,97E+01	1,93E+01	2,71E-07	1,84E-06	1,45E-11	5,57E-15
	Coco	1,87E-02	3,43E-03	2,84E+02	1,48E+02	4,03E-03	2,02E-03	7,31E+01	6,85E+01	8,04E-05	1,01E-01	5,94E-04	4,00E-02
Fer	KNS1	2,82E-02	1,33E-03	2,60E+01	4,24E+02	1,15E-02	1,19E-04	6,95E+00	1,11E+01	2,90E-02	5,14E-08	2,49E-03	9,52E-15
	KNS3	8,17E-02	2,10E-03	8,74E+01	5,71E+02	1,34E-02	9,14E-05	5,80E+00	1,40E+01	2,37E-06	2,41E-18	4,79E-14	2,05E-24
	KNS4	8,32E-02	1,36E-03	4,00E+01	3,57E+02	1,99E-02	9,98E-05	4,96E+00	1,01E+01	3,31E-04	8,50E-13	2,76E-08	3,67E-22
	KNS6	5,54E-02	1,23E-03	2,73E+01	2,66E+02	9,66E-03	7,37E-05	2,16E+00	5,96E+00	5,66E-06	4,44E-15	2,37E-12	2,26E-25
	KNS10	1,01E-01	2,50E-03	2,29E+01	1,60E+02	1,65E-02	2,42E-04	1,66E+00	8,18E+00	4,00E-06	6,57E-10	2,66E-12	2,09E-15
	Taléa	9,11E-02	1,48E-03	9,31E+01	4,74E+02	2,28E-02	1,74E-04	9,47E+00	2,17E+01	5,10E-04	8,05E-09	4,55E-10	8,28E-18
	Coco	9,75E-02	2,49E-03	1,57E+02	7,55E+02	2,65E-02	2,27E-04	1,69E+01	2,71E+01	1,03E-03	1,91E-11	6,93E-10	1,92E-21

Tableau A7-6. Pourcentages (par rapport aux concentrations totales) de nickel (Ni), cobalt (Co), manganèse (Mn) et fer (Fe) rapidement (bio)disponibles (F1), lentement (bio)disponibles (F2) et non (bio) disponibles (F3) dans les échantillons de sols KNS tamisés à 100 µm et de sédiments collectés dans les rivières Taléa et Coco.

Nom	F1(Ni)	F2(Ni)	F3(Ni)	F1(Co)	F2(Co)	F3(Co)	F1(Mn)	F2(Mn)	F3(Mn)	F1(Fe)	F2(Fe)	F3(Fe)
KNS1	4,92E-04	3,24E-03	9,96E-01	3,15E-02	1,11E-01	8,57E-01	2,14E-02	1,29E-01	8,50E-01	4,64E-05	7,58E-04	9,99E-01
KNS3	9,38E-03	3,17E-02	9,59E-01	3,58E-03	4,97E-02	9,47E-01	3,00E-03	5,23E-02	9,45E-01	6,67E-04	4,36E-03	9,95E-01
KNS4	1,10E-02	2,64E-02	9,63E-01	2,14E-02	1,00E-01	8,79E-01	1,52E-02	7,12E-02	9,14E-01	1,37E-04	1,22E-03	9,99E-01
KNS6	3,07E-03	1,17E-02	9,85E-01	7,70E-03	1,06E-01	8,86E-01	9,81E-03	8,36E-02	9,07E-01	6,16E-05	6,01E-04	9,99E-01
KNS10	2,29E-03	6,02E-03	9,92E-01	4,83E-03	8,09E-02	9,14E-01	8,65E-03	8,02E-02	9,11E-01	6,10E-05	4,26E-04	1,00E+00
Taléa	6,25E-03	1,96E-02	9,74E-01	5,98E-02	1,33E-01	8,07E-01	1,45E-01	2,02E-01	6,53E-01	8,08E-04	4,11E-03	9,95E-01
Coco	8,12E-03	2,70E-02	9,65E-01	4,90E-02	1,22E-01	8,29E-01	1,52E-01	7,89E-02	7,69E-01	4,09E-04	1,97E-03	9,98E-01

ANNEXES 8 - SPÉCIATION DU NICKEL (Ni) ET DU FER (Fe) DÉFINIES À L'AIDE DES DONNÉES EXAFS DANS LES SÉDIMENTS COLLECTÉS DANS LES BAIES DE VAVOUTO, KATAVITI ET CHASSELOUP.

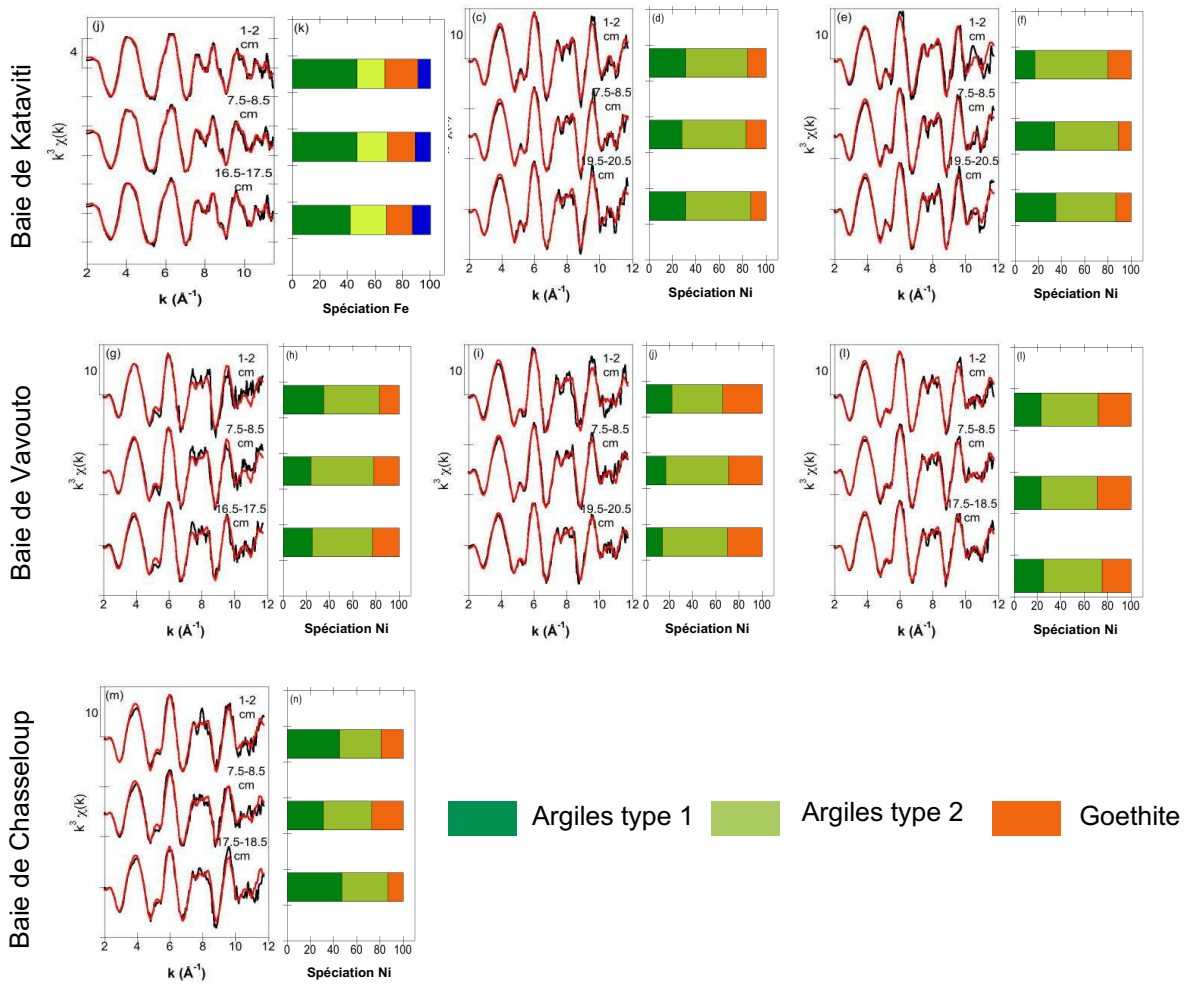


Figure A8-1. Spéciation du nickel (Ni) définie à l'aide des données EXAFS enregistrées sur certains sédiments échantillonnés aux stations KTV (a, b, c), KL1 (d, e, f) et KL2 (g, h, i) dans la baie de Kataviti, VE2 (j, k, l), WR2 (m, n, o) et LG2B (p, q, r) dans la baie de Vavouto et ST16 (s, t, u) dans la baie de Chasseloup. Les spectres noirs et rouges correspondent respectivement aux données expérimentales et aux données ajustées. D'après Merrot (2019).

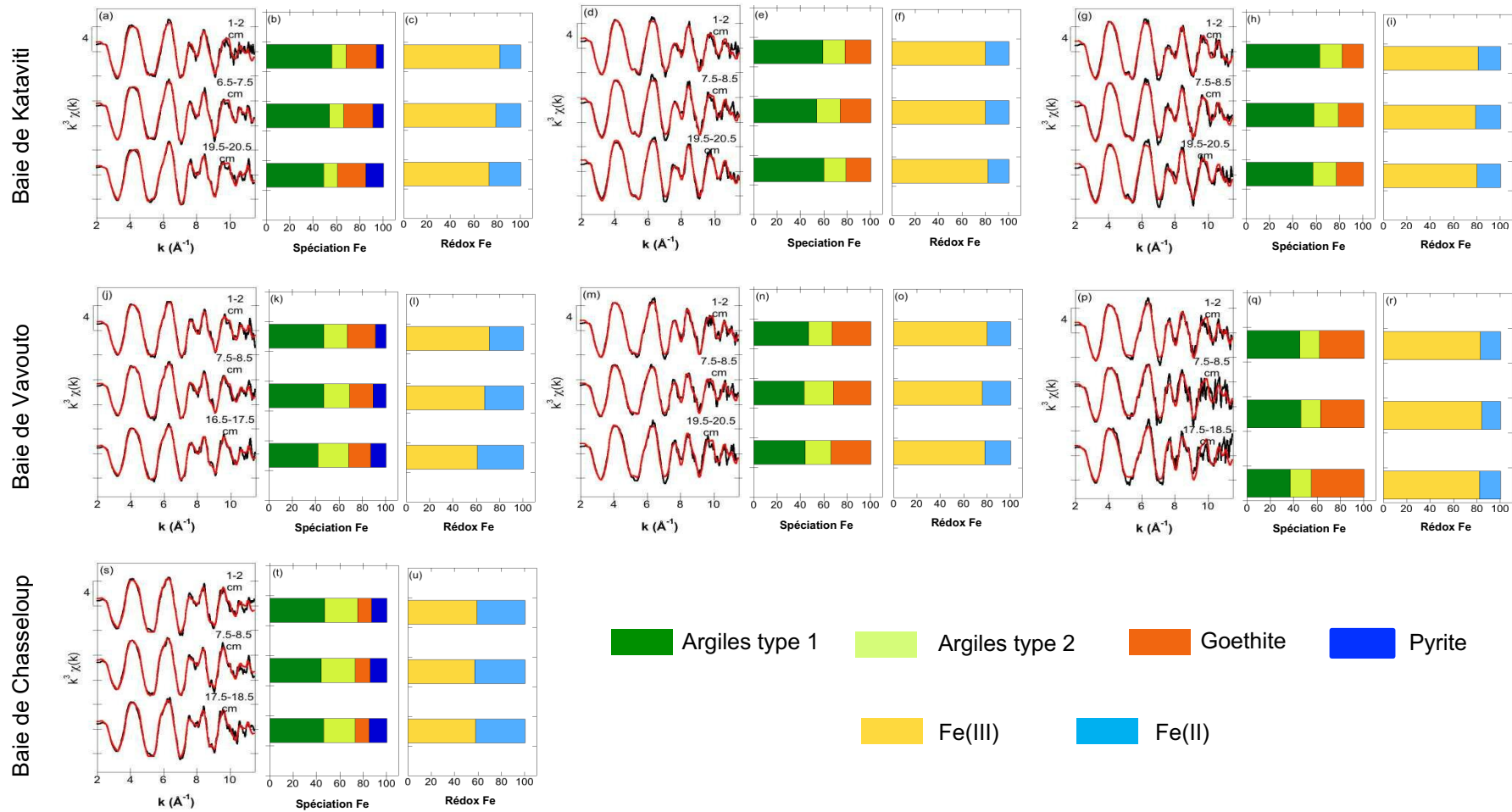


Figure A8-2. Spéciation du fer (Fe) définie à l'aide des données EXAFS enregistrées sur certains des sédiments échantillonnés aux stations KTV (a, b, c), KL1 (d, e, f) et KL2 (g, h, i) KL2 dans la baie de Kataviti, VE2 (j, k, l), WR2 (m, n, o) et LG2B (p, q, r) dans la baie de Vavouto et ST16 (s, t, u) ST16 dans la baie de Chasseloup. Les spectres noirs et rouges correspondent respectivement aux données expérimentales et aux données ajustées. D'après Merrot (2019).

ANNEXES 9 : CONCENTRATIONS EN FER (Fe), MANGANÈSE (Mn), NICKEL (Ni), COBALT (Co) ET CHROME (Cr) DANS LES EAUX PORALES DES SÉDIMENTS.

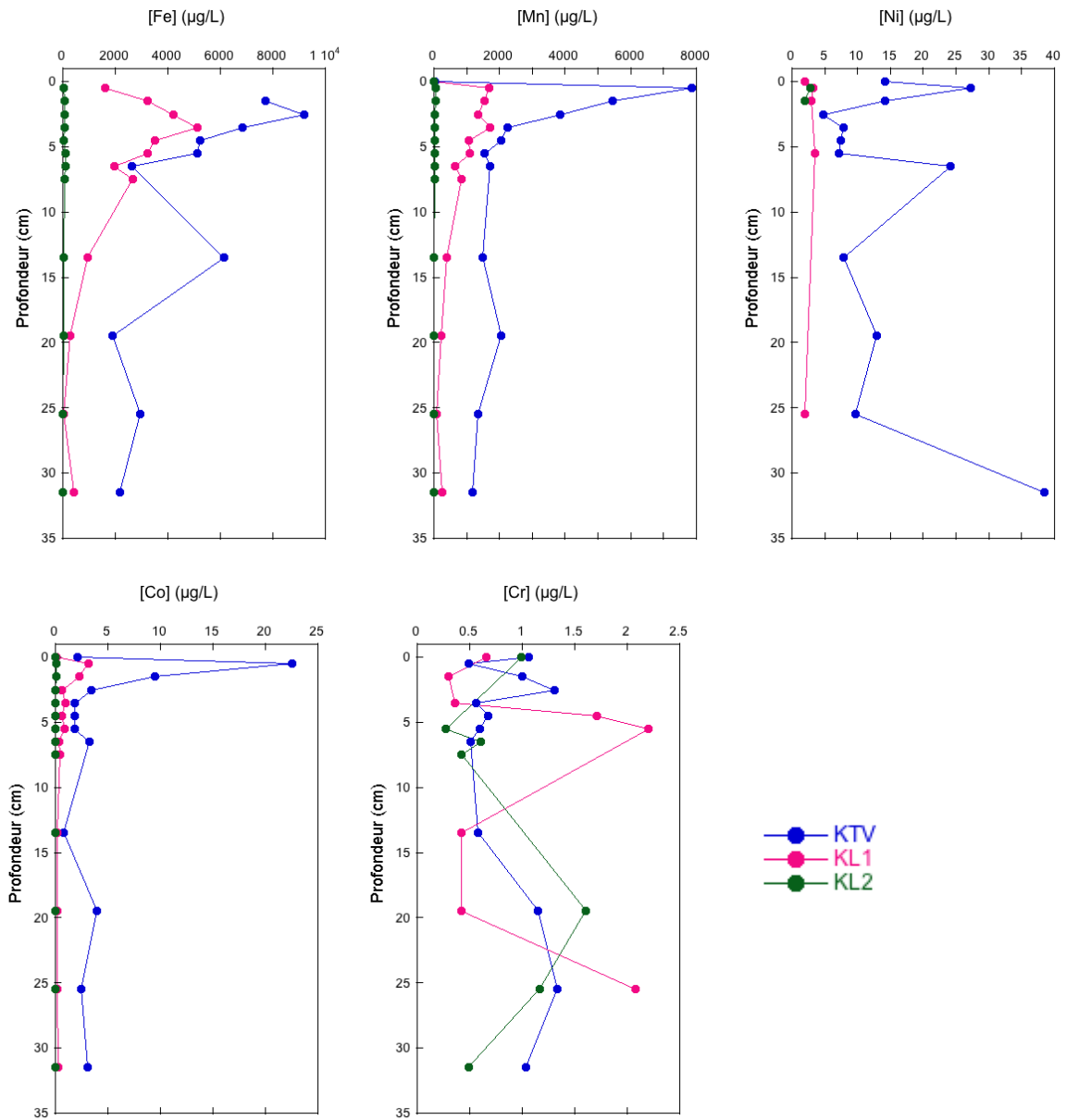


Figure A9-1. Profils de concentrations (µg/L) en fer (Fe), manganèse (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr) dans les sédiments de la baie de Kataviti (stations KTV, KL1 et KL2). D'après Merrot (2019).

Tableau A9-1. Concentrations ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), manganèse (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr) en fonction de la profondeur dans les sédiments de la baie de Kataviti (stations KTV, KL1 et KL2). D'après Merrot (2019).

Profondeur (cm)	[Fe]($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Mn]($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Co]($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Ni]($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Cr]($\mu\text{g.L}^{-1}$)
KTV					
0,00	/	39,96	2,11	14,23	1,06
0,50	/	7857,46	22,54	27,27	0,49
1,50	7720	5450,41	9,50	14,20	1,00
2,50	9190	3861,32	3,42	4,83	1,31
3,50	6860	2250,67	1,86	7,86	0,56
4,50	5220	2047,33	1,82	7,42	0,68
5,50	5130	1546,44	1,85	7,14	0,60
6,50	2620	1715,14	3,24	24,12	0,51
13,50	6160	1486,42	0,79	7,89	0,58
19,50	1890	2042,32	3,99	12,87	1,15
25,50	2940	1359,42	2,48	9,75	1,33
31,50	2160	1186,48	3,12	38,51	1,04
KL1					
0,00	/	3,64	0,13	2,00	0,66
0,50	1610	1691,83	3,17	3,26	/
1,50	3240	1553,25	2,29	2,93	0,30
2,50	4210	1341,04	0,63	/	/
3,50	5110	1701,46	0,97	/	0,36
4,50	3500	1076,13	0,61	/	1,71
5,50	3220	1110,27	0,84	3,57	2,20
6,50	1960	658,94	0,40	/	/
7,50	2650	847,18	0,48	/	/
13,50	960	404,81	0,19	/	0,42
19,50	280	217,87	0,16	/	0,42
25,50	1610	78,40	0,20	1,91	2,08
31,50	3240	260,38	0,30	/	/
KL2					
0,00	/	0,17	0,00	/	0,99
0,50	40	62,32	0,09	2,87	/
1,50	80	45,82	0,06	2,01	/
2,50	70	30,49	0,02	/	/
3,50	80	24,03	0,01	/	/
4,50	30	17,41	0,02	/	/
5,50	90	24,56	0,02	/	0,27
6,50	110	23,62	0,01	/	0,61
7,50	80	20,08	0,01	/	0,42
13,50	30	14,11	0,01	/	/
19,50	50	15,58	0,01	/	1,61
25,50	20	11,91	0,01	/	1,17
31,50	10	13,62	0,01	/	0,49

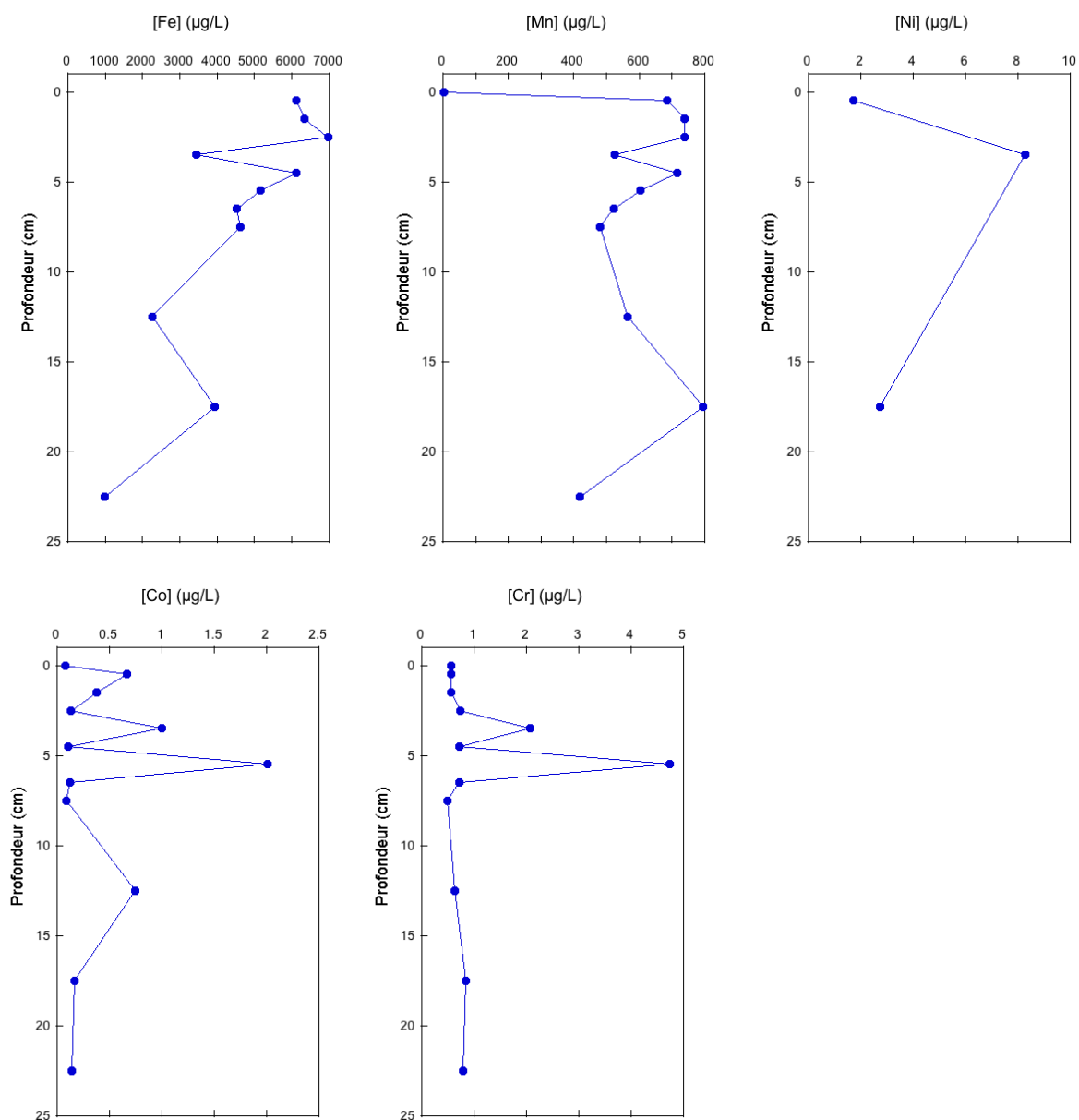


Figure A9-2. Profils de concentrations ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), manganèse (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr) dans les sédiments de la baie de Chasseloup (station ST16). D'après Merrot (2019).

Tableau A9-2. Concentrations ($\mu\text{g/L}$) en fer (Fe), manganèse (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr) en fonction de la profondeur dans les sédiments de la baie de chasseloup (station ST16). D'après Merrot (2019).

Profondeur (cm)	[Fe](mg.L^{-1})	[Mn]($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Co]($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Ni]($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Cr]($\mu\text{g.L}^{-1}$)
ST16					
0	/	2,29	0,08	/	0,56
0,5	6130	684,04	0,67	1,71	0,57
1,5	6330	737,14	0,38	/	0,57
2,5	6970	738,77	0,13	/	0,73
3,5	3440	523,90	1,00	8,29	2,07
4,5	6110	716,74	0,11	/	0,72
5,5	5150	604,08	2,01	/	4,74
6,5	4510	522,05	0,12	/	0,72
7,5	4610	478,84	0,09	/	0,49
12,5	2260	563,87	0,75	/	0,63
17,5	3940	795,73	0,17	2,75	0,85
22,5	980	419,15	0,14	/	0,79



