

Contrat de Consultance IRD-Goro Nickel
Caractéristiques physico-chimiques
des eaux et bioaccumulation des métaux
Convention n° 9104

Rapport Final

FICHE 1

Caractéristiques physico-chimiques des eaux



Canal Woodin et Baie de Prony

Renaud Fichez, Benjamin Moreton, Olivier Pringault et Hélène Viret

Octobre 2005

TABLE DES MATIERES

1	Introduction.....	1
1.1	Contexte et objectifs.....	1
2	Site d'étude et méthodologie	1
2.1	Site d'étude et échantillonnage	1
2.2	Méthodes.....	3
2.2.1	<i>Profils verticaux.....</i>	3
2.2.2	<i>Eléments nutritifs dissous</i>	4
2.2.3	<i>Matériel organique particulaire</i>	5
2.2.4	<i>Métaux dissous et particulaires</i>	5
3	Structures verticales des masses d'eau (profils CTD).....	6
3.1	Salinité	6
3.2	Température	6
3.3	Turbidité.....	6
3.4	Chlorophylle a.....	6
4	Distribution spatiale des caractéristiques trophiques	11
5	Evolution sur un an des caractéristiques physico-chimiques et trophiques.....	15
5.1	Caractéristiques physico-chimiques.....	15
5.2	Conséquences de fortes pluies sur la structuration de la masse d'eau.....	18
5.3	Chloropigments.....	19
5.4	Matériel organique particulaire	21
5.5	Eléments nutritifs	22
6	Distribution spatiale des concentrations en métaux	25
6.1	Distribution des métaux dissous	25
6.2	Distribution des métaux particulaires	31
7	Evolution sur un an des concentrations en métaux dissous et particulaires	38
7.1	Evolution sur un an des concentrations en métaux	38
7.2	Comparaison avec des données existantes.....	44

1 Introduction

Le présent rapport final rassemble les données issues du volet 1 « Caractéristiques physico-chimiques des eaux » qui forme l'une des 3 composantes d'un contrat de consultance signé entre l'IRD et Goro-Nickel et intitulé « Caractéristiques des eaux et bio-accumulation des métaux » (convention 9104). Cette étude environnementale d'une durée de 3 ans avait pour principal objectif de fournir des informations sur certains paramètres trophiques ainsi que sur les concentrations en métaux dans les eaux de la Baie de Prony et du Canal de la Havannah, ceci afin de disposer d'un état des lieux (to) avant la mise en exploitation de la mine.

1.1 Contexte et objectifs

En Nouvelle-Calédonie, malgré une bibliographie abondante sur de nombreux sujets liés à l'écosystème lagunaire, seuls de très rares travaux présentent des données portant sur la caractérisation physico-chimique du milieu pélagique lagunaire (Rougerie 1986 ; Binet & Le Borgne, 1996 ; Le Borgne et al., 1997 ; Bujan et al., 2000 ; Pinazo et al., 2004 ; Tenorio et al., 2005) et un seul de ces travaux (Rougerie 1986) fournit quelques données portant sur la zone d'activité de l'usine de Goro Nickel. Il était donc absolument essentiel de disposer d'informations supplémentaires permettant de proposer un descriptif des conditions initiales d'environnement avant la mise en œuvre du projet industriel. Les objectifs définis dans le cadre du contrat de consultance étaient donc les suivants :

1. Les gradients côte-large pouvant être très marqués, il était nécessaire de fournir des informations sur la distribution spatiale des principales caractéristiques physiques, chimiques et trophiques des eaux en situations estivale et hivernale.
2. Les écosystèmes tropicaux étant soumis à des variations climatiques fortes qui se traduisent par une variation également forte des conditions de milieu il était également indispensable de déterminer l'importance des variations temporelles de façon à pouvoir identifier les limites de variations normales des paramètres mesurés.
3. Dans chaque cas de figure et compte tenu d'une possible stratification des eaux pouvant générer de fortes différences entre la surface et le fond il était nécessaire de fournir des informations sur la structuration verticale de la colonne d'eau.

De plus, compte tenu du caractère très oligotrophe de l'écosystème lagunaire de Nouvelle-Calédonie, il était indispensable d'utiliser des techniques d'échantillonnage et d'analyse compatibles avec les niveaux de concentrations extrêmement faibles qui caractérisent cet environnement.

2 Site d'étude et méthodologie

2.1 Site d'étude et échantillonnage

L'échantillonnage tel que défini dans le cadre du contrat de consultance portait sur les deux approches suivantes :

- Analyse en situation hivernale (juin 2003) et estivale (janvier 2004) de la distribution spatiale à partir de 10 stations de mesure situées autour du point prévu de rejet ainsi que dans la baie de Prony autour du site prévu pour les installations portuaires (Figure 1, Tableau 1).
- Analyse de la variabilité à moyenne fréquence sur un an basée sur le suivi mensuel entre juin 2003 et juillet 2004 de deux stations d'échantillonnage sélectionnées parmi les 10 stations étudiées : Station A29 dans le canal de la Havannah au voisinage et en aval (sud-ouest) du point de rejet ; Station A 36 dans la baie de Prony à proximité de l'ouvrage portuaire.

Dans les deux cas de figure, les mesures effectuées portaient sur les paramètres décrits ci-après.

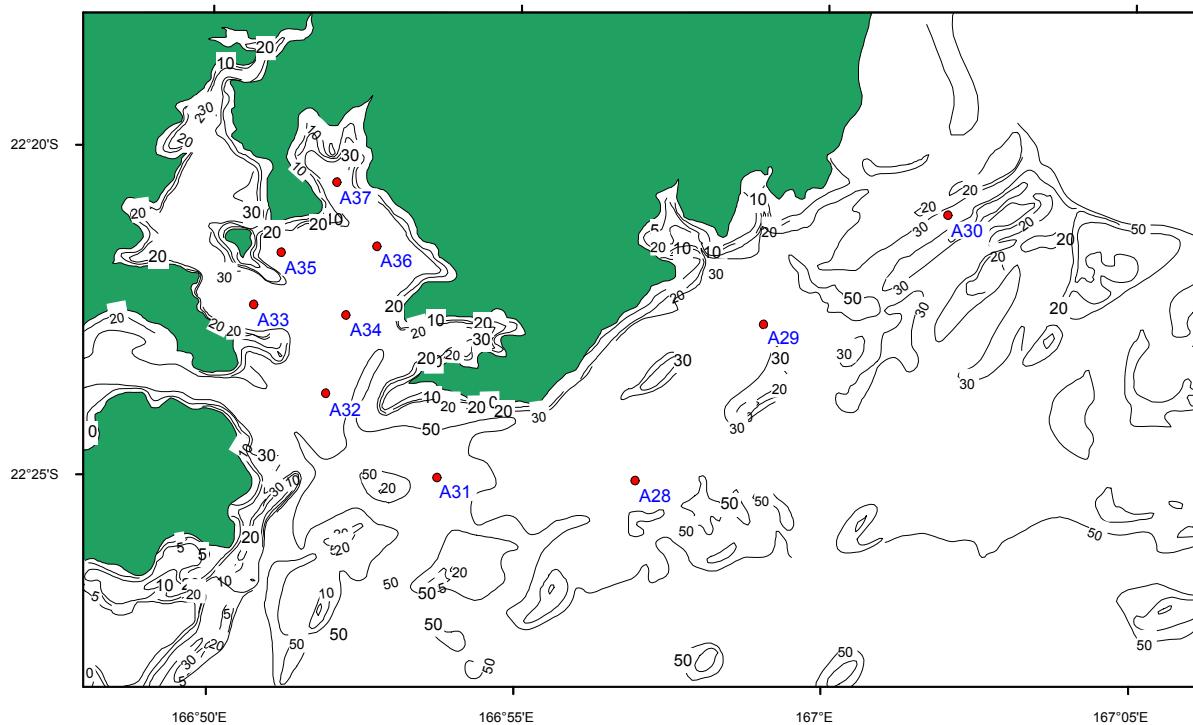


Figure 1: Carte bathymétrique de la zone d'étude avec les 10 stations échantillonnées 2 fois par an

Tableau 1: Coordonnées géographiques (GPS) des dix stations

Site	Longitude	Latitude
A28	166° 57.130	22° 24.815
A29	166° 59.187	22° 22.426
A30	166° 00.892	22° 21.520
A31	166° 53.902	22° 24.815
A32	166° 52.071	22° 23.547
A33	166° 50.892	22° 22.219
A34	166° 52.389	22° 22.365
A35	166° 51.327	22° 21.428
A36	166° 52.882	22° 21.320
A37	166° 52.188	22° 20.322

Les échantillonnages effectués sur un an (voir calendrier en annexe 2) ont permis de mesurer les caractéristiques de l'environnement sous des conditions climatiques assez variées. La figure 2 montre en particulier que les mesures ont été effectuées sous des régimes de précipitation directs allant de 0 à 134 mm j^{-1} . Le maximum enregistré de plus de 300 mm j^{-1} en août 2003 n'ayant influencé l'échantillonnage effectué quelques jours plus tard que de façon indirecte.

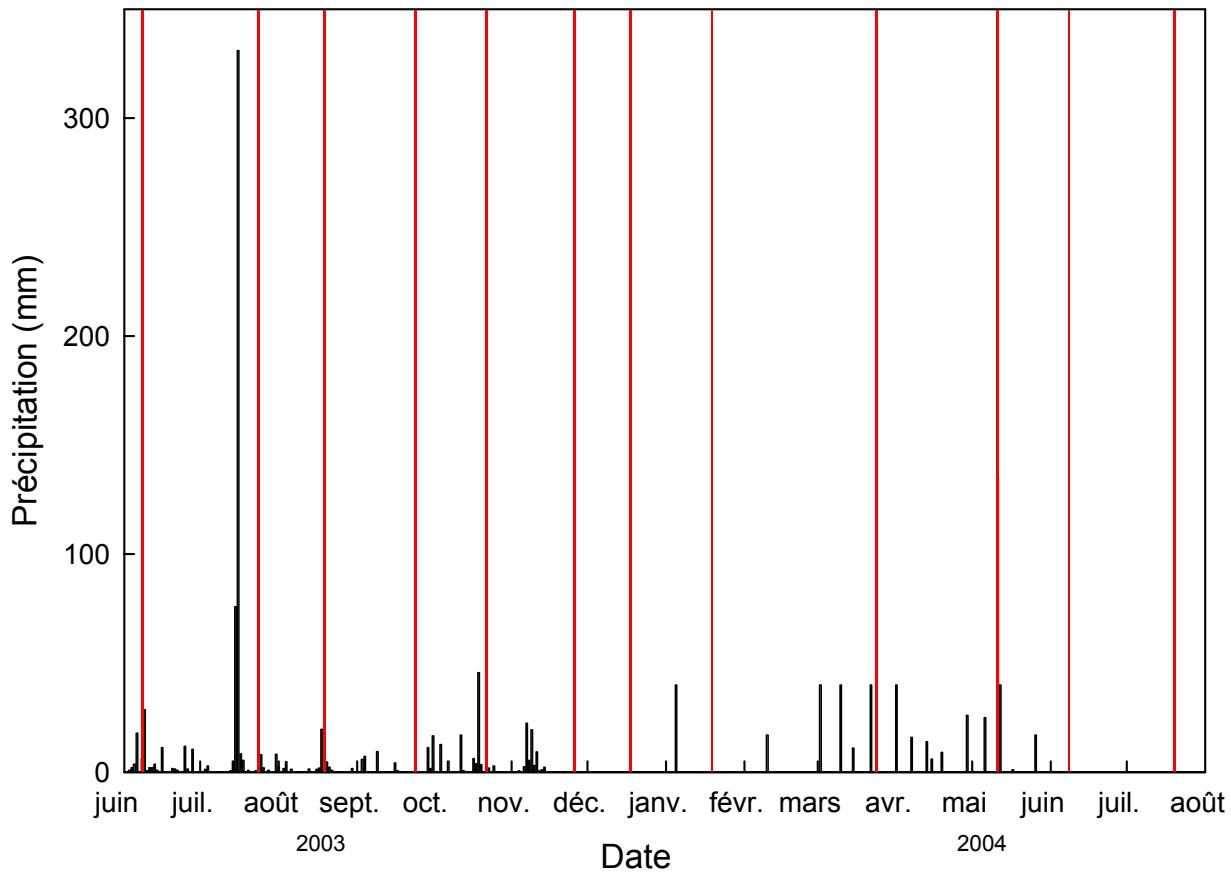


Figure 2: Données pluviométriques sur la base de Prony (mm j^{-1}). Les lignes rouges indiquent les périodes d'échantillonnage lors du suivi mensuel.

2.2 Méthodes

2.2.1 Profils verticaux

La réalisation de profils verticaux de la surface au fond avait pour principale finalité d'évaluer la structuration verticale des masses d'eau. Les profils étaient réalisés à l'aide d'une sonde multiparamètres (Sea Bird SBE 19) utilisée en mode profileur avec une fréquence d'acquisition des données de 0,5 secondes et une vitesse de descente d'environ 0,5 m par seconde générant donc une série de données tous les 25 cm, environ. Les paramètres mesurés par la sonde multiparamètres étaient les suivants :

- Pression permettant de calculer la profondeur
- Salinité par conductivité
- Température ($^{\circ}\text{C}$)
- Turbidité par néphélométrie exprimée en FTU (Formazin Turbidity Units) sachant que $1\text{FTU} \simeq 1 \text{ mg L}^{-1}$ de matière particulaire sèche (capteur Sea Point)
- Fluorescence *in vivo* exprimée en unités arbitraires et permettant après calibration par croisement avec les données *in situ* (voir chapitre suivant) de calculer les concentrations en pigments chlorophylliens (capteur Wet labs).

2.2.2 *Eléments nutritifs dissous*

L’analyse des éléments nutritifs dissous permet de fournir des informations sur les principaux éléments minéraux nécessaires à la croissance du phytoplancton. Les prélèvements d’eau étaient effectuées en sub-surface (-3 m) et soit conservés au froid (NO_3 , PO_4 , NOD, POD) pour traitement ultérieur au laboratoire, soit directement mis en contact avec le réactif pour analyse sous 24 heures (NH_4). Les paramètres mesurés étaient les suivants :

Nitrate+nitrite

L’ion nitrate est la forme oxydée stable de l’azote en solution aqueuse. Plusieurs méthodes de dosage ont été appliquées à l’eau de mer mais compte tenu des faibles concentrations océaniques et des interférences possibles, la méthode retenue quasi universellement est celle fondée sur le dosage des ions nitrites obtenu par réduction des ions nitrates qui permet donc une mesure de la somme des concentrations nitrites+nitrates. Compte tenu des faibles concentrations rencontrées la méthode de détection photométrique de Oudot et al. (1988) permettant une gamme d’analyse de 0,2 à $1\mu\text{mol L}^{-1}$ a été choisie, les mesures étant effectuées sur un analyseur en flux continu (Bran & Luebbe Autoanalyseur III).

Ammonium

En solution, l’azote ammoniacal est présent sous forme d’ammoniac NH_3 et d’ion ammonium NH_4^+ ce dernier étant prépondérant dans le milieu marin. Dans les régions tropicales, les teneurs sont généralement très faibles de l’ordre de quelques dizaines de nanomoles et la méthode décrite par Holmes et al. (1999) est la plus adaptée. Il s’agit d’une méthode manuelle basée sur le principe d’une mesure fluorométrique qui permet de doser des quantités sub micromolaires d’ammonium. Les proportions du mélange réactionnel ont été déterminées pour des concentrations maximales d’ammonium de $3\mu\text{mol L}^{-1}$. La limite de détection de la méthode est de $1,5\text{nmol L}^{-1}$.

Phosphate

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

Silicate

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

Azote et phosphore organiques dissous

Contrairement à l’analyse des éléments nutritifs, le dosage de la matière organique n’est pas direct, la matière organique étant d’abord dégradée en substances minérales avant de pouvoir doser les composés inorganiques produits selon les méthodes précédemment décrites pour les nitrates+nitrites et les phosphates. La méthode d’oxydation par voie humide utilisée (Raimbault et al., 1999) présente l’avantage d’être simple et rapide à mettre en oeuvre et ne nécessite pas d’appareillage lourd ou sophistiqué.

2.2.3 Matériel organique particulaire

L'analyse du matériel organique particulaire permet de fournir des informations sur les caractéristiques dites trophiques du milieu. Les prélèvements d'eau pour l'analyse du matériel particulaire étaient effectués en sub-surface (-3 m) puis filtrés sur des filtres Watman GF/F (porosité nominale 0,7 µm) et congelés avant détermination au laboratoire des paramètres suivants :

Carbone et azote

L'analyse des filtres a été conduite sur un analyseur CHN (Perkin Elmer 2400) selon le principe de la combustion de la matière organique par l'oxygène suivi d'un dosage du dioxyde de carbone et de l'azote dégagé.

Phosphore organique particulaire

Les filtres ont été soumis au même traitement que pour le dosage du phosphore organique dissous.

Pigments chlorophylliens

Les dosages ont été effectués par la méthode fluorométrique (Lorenzen, 1966) qui présente la plus grande sensibilité. Les pigments sont extraits du filtre par un solvant la détection des pigments ainsi extraits s'effectuant par excitation à 450nm et mesure de l'intensité de l'émission à 670nm (ce principe est identique à celui utilisé par le capteur de fluorescence *in situ* équipant la sonde multiparamètre). Sur chaque extrait, la mesure de fluorescence est effectuée deux fois, avant et après acidification. La diminution de fluorescence observée entre ces deux lectures est en relation avec le pourcentage relatif de chlorophylle a par rapport à la somme chlorophylle a + phéophytine a. Etant donné les interférences dues aux chlorophylles b et c, la précision des échantillons dépend de la nature même des communautés de producteurs primaires. La limite de détection pour le matériel utilisé (Turner design 700) est de 10ng L⁻¹.

2.2.4 Métaux dissous et particulaires

Compte tenu des concentrations très faibles en métaux dans l'eau de mer chaque étape de prélèvement, de traitement et d'analyse de l'échantillon est critique et les contaminations doivent impérativement être minimisées. Les méthodes utilisées ont été adaptées à ce contexte et dans le cadre d'un éventuel suivi de ce type de paramètre il faudra absolument veiller à ce qu'une grande rigueur méthodologique soit respectée. L'application du protocole d'analyse directe qui consiste à procéder à un prélèvement d'eau pour détermination des concentrations en métaux par passage direct ou après dilution sur un ICP-MS ou ICP-OES doit être absolument proscrit. Si ce protocole peut être appliqué à certaines eaux douces, les résultats obtenus sur l'eau de mer, du fait de l'influence combinée des faibles concentrations et de la présence d'une matrice salée, n'ont aucun sens. Les techniques employées présentées brièvement ci-après sont détaillées en annexe I.

- Détermination des concentrations en métaux (Ni, Co, Fe, Mn, Cu) particulaires. Les particules sont retenues sur un filtre disposé directement en ligne à la sortie de la bouteille de prélèvement, l'eau de l'échantillon est poussée à travers le filtre sous l'effet d'une mise en pression par un gaz (N₂) ultrapur. Les analyses ont été effectuées par ICP-OES.
- Détermination des concentrations en métaux (Ni, Co, Fe, Mn, Cu) dissous. La technique utilisée est basée sur une préconcentration sur résine. La résine (*8-hydroxyquinoline*) est placée en sortie de filtre, l'eau de mer filtrée traverse la résine qui retient les métaux tout en laissant passer les sels. Cette technique permet donc de concentrer les métaux tout en se débarrassant des sels (ions majeurs) présents dans l'eau de mer et qui génèrent de fortes perturbations lors de la détection que ce soit en spectrométrie optique ou de masse. Une présentation détaillée de la méthode incluant le descriptif des modes de prélèvement est fournie en annexe. Les analyses ont été effectuées par ICP-MS.

3 Structures verticales des masses d'eau (profils CTD)

Les figures 3 à 6 montrent la distribution verticale de la salinité, température, turbidité et fluorescence (chlorophylle *in vivo*) pour les 10 stations lors des deux campagnes de mesure (juin 2003 et janvier 2004). Les données sont disponibles sous la forme de fichiers Excel dans un CdRom joint au présent rapport.

3.1 Salinité

Les profils de salinité (fig. 3) ne révèlent aucun gradient vertical significatif dans le canal de la Havannah que ce soit en juin 2003 ou en janvier 2004, la salinité moyenne passant de 35,4 en juin à 35,5 en janvier. En baie de Prony on observe une diminution de salinité dans une couche de surface de moins de 10 m d'épaisseur, cette dessalure de surface est de plus en plus marquée au fur et à mesure que l'on se rapproche de la côte et surtout de l'embouchure de la rivière Prony (station A35). Dans les circonstances échantillonnées, c'est à dire hors événement pluviométrique, le gradient de salinité reste modéré (0,5 unités).

3.2 Température

Les deux campagnes de mesures effectuées en saison fraîche (Juin 2003) et en saison chaude (Janvier 2004) montrent que la distribution verticale des températures (Fig. 4) est généralement homogène dans les eaux du canal de la Havannah en hiver alors qu'une stratification thermique se développe au niveau de l'entrée de la baie de Prony (station A31). Dans la baie de Prony, on observe toujours une stratification évidemment beaucoup plus marquée en saison chaude qu'en saison froide, avec un gradient thermique très prononcé de l'ordre de 1,5 °C entre 0 et 10 m de profondeur et de près de 3°C sur l'ensemble de la colonne d'eau.

3.3 Turbidité

Les profils de turbidité (Fig. 5) sont assez homogènes dans le canal de la Havannah avec l'apparition occasionnelle d'un néphéloïde de fond bien marqué, en particulier à la sortie de la baie de Prony et en correspondance avec une situation de stratification thermique (Fig. 4). Les plus fortes valeurs de turbidité s'observent dans la baie de Prony, avec des valeurs de 1 FTU en surface et un maximum de turbidité (5-6 FTU) au niveau du néphéloïde de fond, ces valeurs traduisant une influence terrigène significative liée à l'importation et la rétention dans cette baie de particules fines alluviales facilement remises en suspension.

3.4 Chlorophylle a

Les profils de chlorophylle a *in vivo* (Fig. 6) ont été calculés à partir de profils de fluorescence *in situ* et de prélèvements d'échantillons d'eau pour analyse de la concentration en chlorophylle a. La distribution verticale de la chlorophylle a est assez homogène en juin bien qu'une augmentation des concentrations (supérieures à 1 µg L⁻¹) soit observée vers 10 m de profondeur dans la baie de Prony (stations A33, A36, A37). Cette augmentation est vraisemblablement due à une accumulation de matière en suspension aux mêmes profondeurs. En janvier, on enregistre une augmentation significative des concentrations en chlorophylle a de la surface vers le fond (de 0,5 à 1,3 µg L⁻¹ environ en baie de Prony). Ce type de distribution a déjà été observé dans le lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie (Fichez et al., soumis) et serait attribuable à l'augmentation du métabolisme benthique en période chaude qui entraînerait le relargage vers la colonne d'eau d'éléments nutritifs minéralisés dans les sédiments. On observe en outre à la station A34 une couche de surface d'une dizaine de m d'épaisseur présentant une concentration en chlorophylle a élevée (~2,2 µg L⁻¹). Ce type de structure correspondant à la formation d'une lentille a déjà été observé occasionnellement jusqu'à proximité du banc des 5 milles (Fichez et al., soumis).

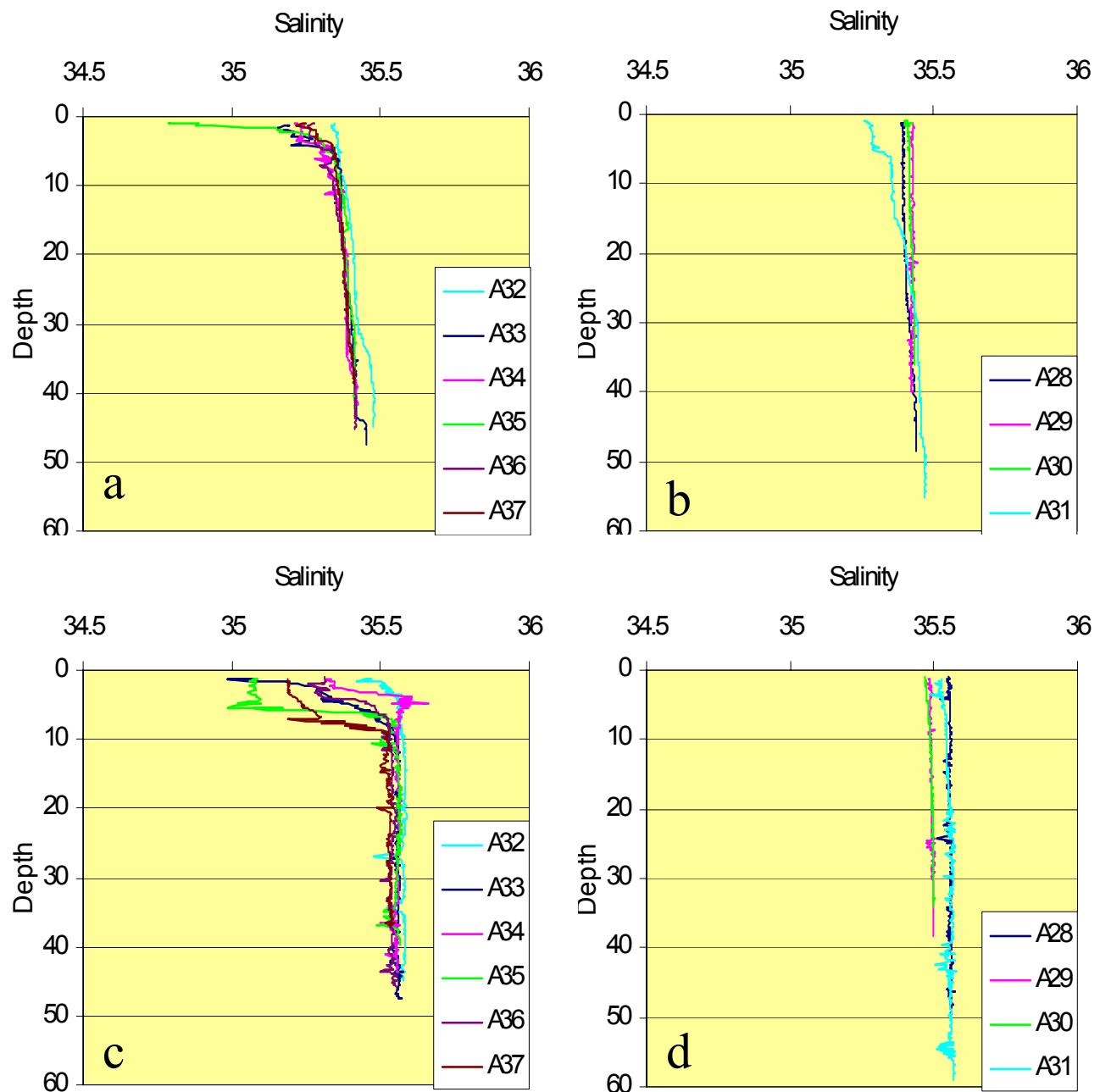


Figure 3: Profils de salinité mesurés dans la Baie de Prony (a et c) et le canal de la Havannah (b et d) lors des campagnes de juin 2003 (a et b) et de janvier 2004 (c et d).

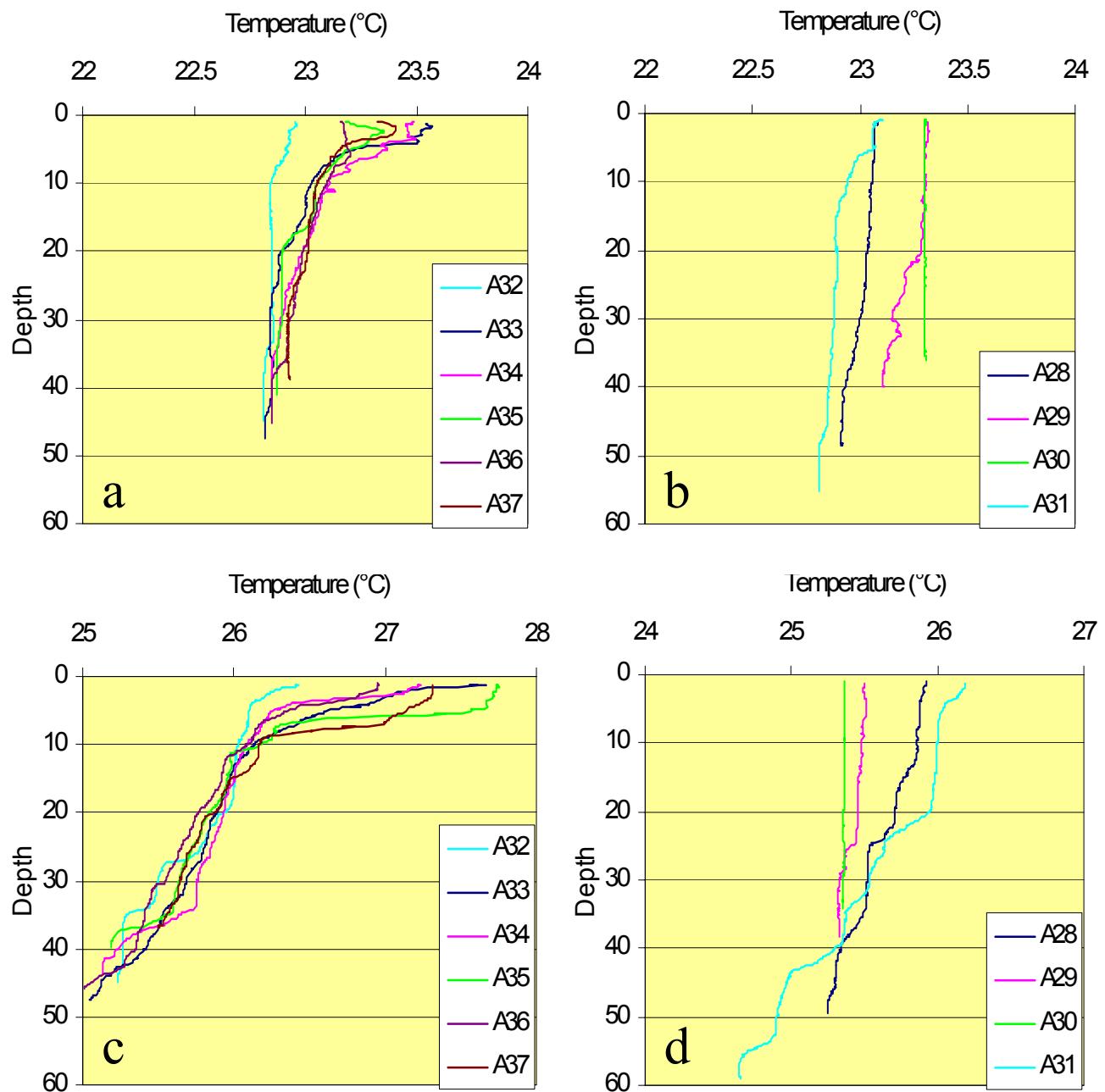


Figure 4: Profils de température mesurés dans la Baie de Prony (a et c) et le canal de la Havannah (b et d) lors des campagnes de juin 2003 (a et b) et de janvier 2004 (c et d).

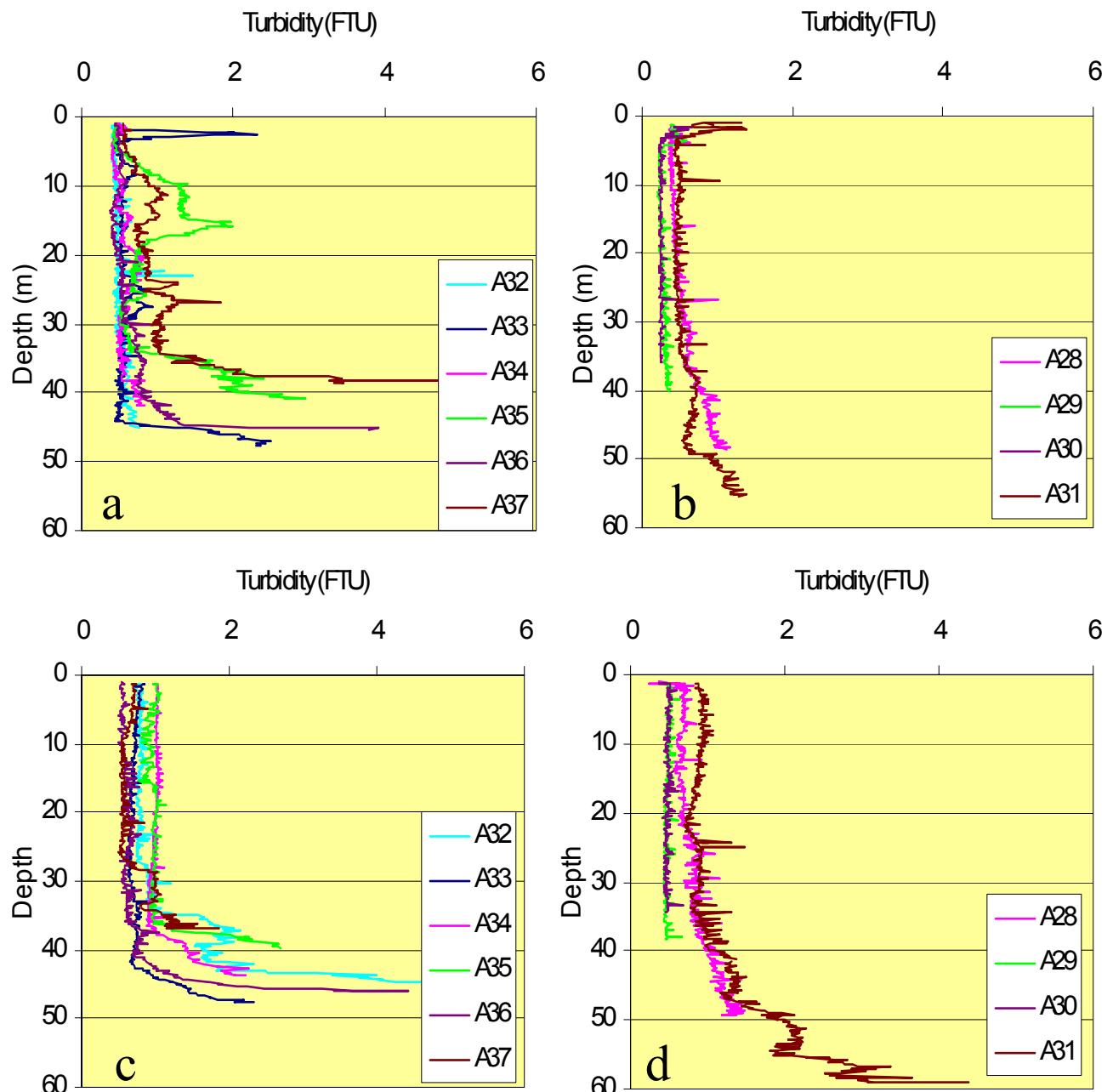


Figure 5 : Profils de turbidité mesurés dans la baie de Prony (a et c) et le canal de la Havannah (b et d) lors des campagnes de juin 2003 (a et b) et de janvier 2004 (c et d).

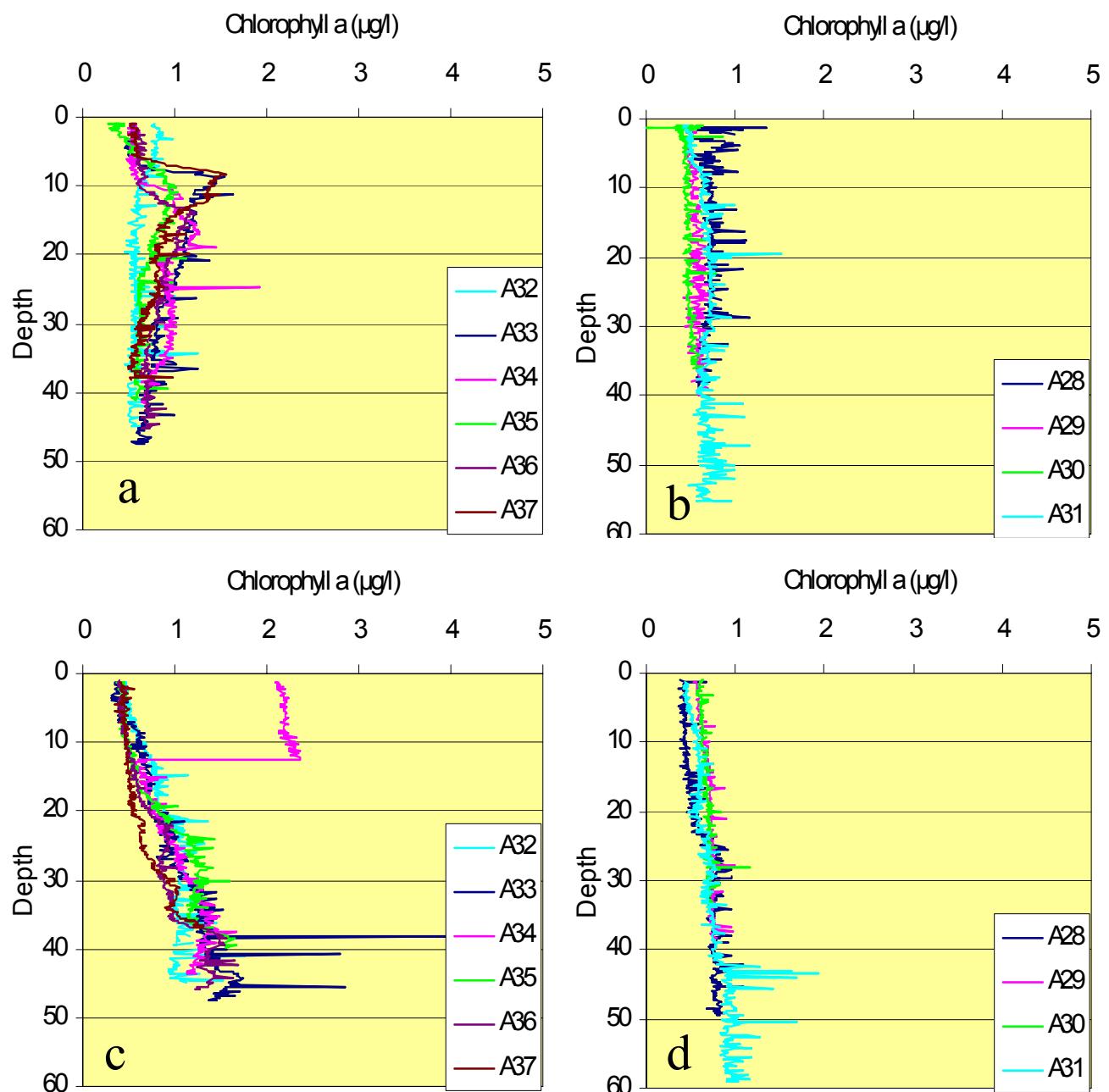


Figure 6 : Profils de fluorescence in vivo (chlorophylle) mesurés dans la baie de Prony (a et c) et le canal de la Havannah (b et d) lors des campagnes de juin 2003 (a et b) et de janvier 2004 (c et d).

4 Distribution spatiale des caractéristiques trophiques

Chlorophylle a

La représentation graphique de la distribution spatiale de la chlorophylle a (Fig. 7), qui constitue un bon indicateur de niveau trophique (Fichez et al., 2005) fournit une information synthétique sur le niveau d'oligotrophie/eutrophie du système. En juin 2003, les concentrations dans le canal de la Havannah augmentent de $0,26 \mu\text{g L}^{-1}$ à l'entrée de la passe (station A30) jusqu'à $0,48 \mu\text{g L}^{-1}$ à la station A28. Les concentrations en chlorophylle a se stabilisent autour de $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ dans la baie de Prony avec un maximum à $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ en A35. En janvier 2004, on observe à nouveau un léger enrichissement entre la station A30 ($0,19 \mu\text{g L}^{-1}$) et la station A28 où est mesurée la concentration maximale ($0,3 \mu\text{g L}^{-1}$). Les concentrations mesurées en baie de Prony se situent aux alentours de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$.

Les concentrations observées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées habituellement dans les eaux du lagon du sud de la côte ouest en dehors de toute influence anthropique (Binet et Leborgne 1986 ; Fichez et al., soumis). On peut donc affirmer que, malgré la présence d'apports terrigènes significatifs (cf. chapitre 3) l'ensemble de la zone peut être considéré comme ayant des caractéristiques typiquement oligotrophes. Il a été montré que dans les zones anthropisées du lagon de Nouvelle-Calédonie (Baie de St Marie, Grande Rade....) les concentrations en chlorophylle a peuvent dépasser $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Jacquet, 2005 ; Fichez et al., soumis). Bien que l'établissement d'un seuil arbitraire soit un concept à manipuler avec beaucoup de discernement (Fichez et al., 2005) on peut tout de même noter que la valeur seuil de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ est parfois utilisée pour définir la caractérisation trophique d'un milieu (Partensky et al., 1996). En dessous de $1 \mu\text{g/l}$, le système est considéré comme oligotrophe, au-dessus de ce seuil, il est considéré comme eutrophe. Dans le cas de la zone considérée dans cette étude on peut raisonnablement estimer que l'apparition durable de concentrations supérieures à ce seuil de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ devrait être considérée comme une alerte sérieuse révélant une altération des conditions environnementales liées à un enrichissement trophique du milieu.

C, N et P particulaires

Les concentrations en carbone, azote et phosphore organiques particulaires (Tab. 2 & 3) sont assez peu contrastées sur l'ensemble de la zone et aucune organisation précise de la distribution spatiale ne peut être dégagée.

Les concentrations observées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par ailleurs dans des zones de milieu de lagon non influencées par les apports anthropiques réparties sur l'ensemble de la zone sud du lagon de la côte ouest (Fichez et al., soumis ; résultats UR Camélia non publiées). Le calcul des rapports élémentaires montre des rapports C/N égaux ou inférieurs à 10 ce qui a priori révèle une limitation de la production primaire par l'azote. Les rapports C/P étant par ailleurs proche du rapport élémentaire théorique connu de la matière organique fraîche (C/P = 106), le phosphore n'apparaît pas, en conditions normales, comme un élément nutritif limitant la production primaire planctonique. Cette limitation par l'azote de la production primaire de matière organique est une caractéristique maintenant bien établie dans les eaux du lagon de Nouvelle-Calédonie (Jacquet, 2005) et pour éviter l'eutrophisation du milieu, les éventuels rejets en azote devront donc être contrôlés en priorité.

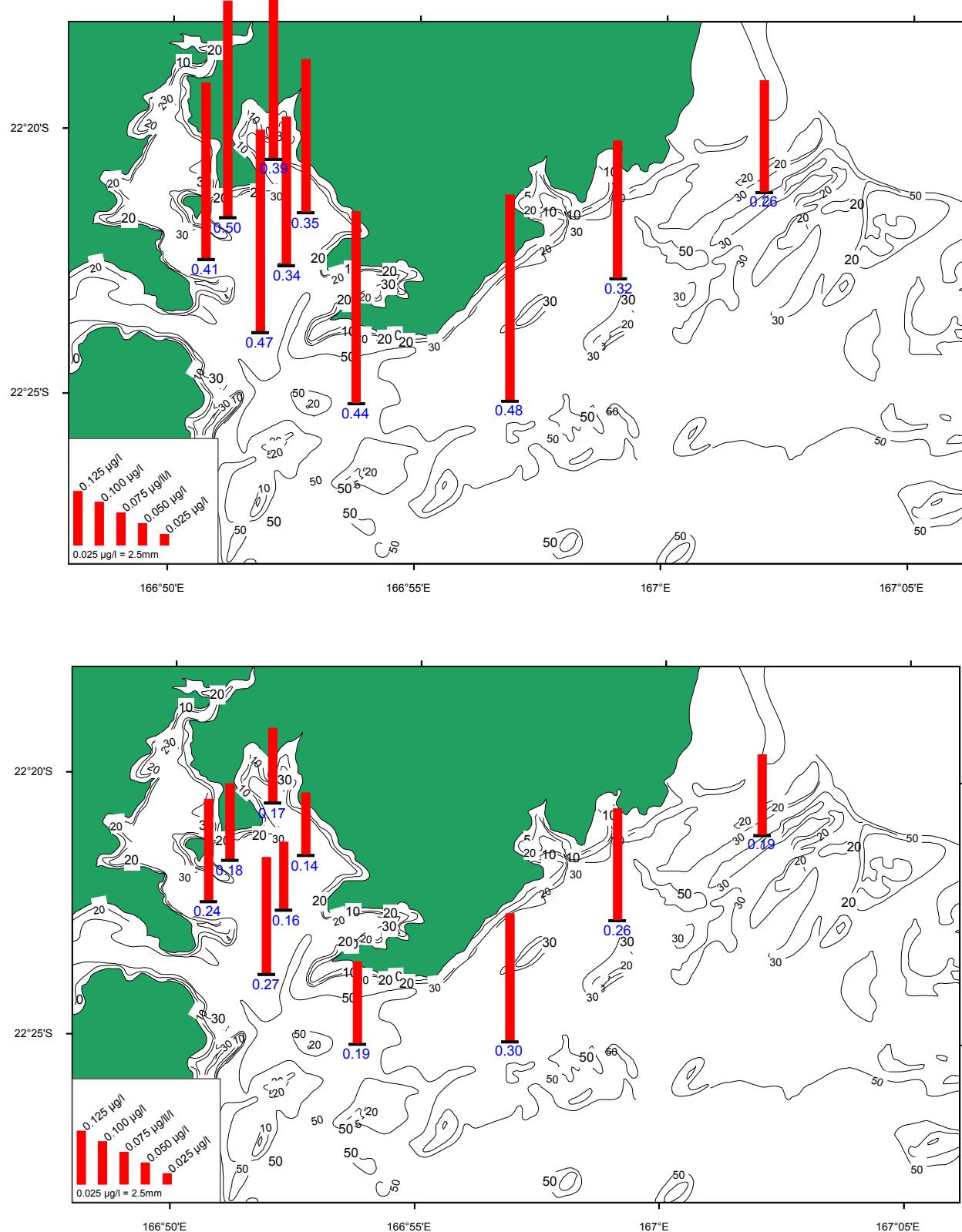


Figure 7: Concentration en chlorophylle a ($\mu\text{g/l}$) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas).

Tableau 2: Concentration (μM) en matériel organique particulaire dans les eaux de surface pour les 10 stations en juin 2003. Les stations en grisé sont celles de la baie de Prony.

Stations	COP	NOP	POP	C/N	C/P	N/P
A28	4,46	0,43	0,04	10,4	111,5	10,8
A29	7,29	1,44	0,09	5,1	81,0	16,0
A30	5,27	0,65	0,05	8,1	105,4	13,0
A31	5,66	0,82	0,05	6,9	113,2	16,4
A32	5,81	0,78	0,05	7,4	116,2	15,6
A33	7,24	0,91	0,06	8,0	120,7	15,2
A34	6,62	1,16	0,05	5,7	132,4	23,2
A35	3,34	0,45	0,03	7,4	111,3	15,0
A36	3,31	0,8	0,02	4,1	165,5	40,0
A37	4,53	0,65	0,05	7,0	90,6	13,0

Tableau 3: Concentration (μM) en matériel organique particulaire dans les eaux de surface pour les 10 stations en janvier 2004. Les stations en grisé sont celles de la baie de Prony.

Stations	COP	NOP	POP	C/N	C/P	N/P
A28	4,2	0,55	0,03	7,6	140,0	18,3
A29	3,06	0,53	0,04	5,8	76,5	13,3
A30	2,16	0,44	0,03	4,9	72,0	14,7
A31	4,23	0,66	0,06	6,4	70,5	11,0
A32	4,48	0,64	0,05	7,0	89,6	12,8
A33	3,9	0,57	0,05	6,8	78,0	11,4
A34	4,38	0,64	0,04	6,8	109,5	16,0
A35	4,89	0,69	0,04	7,1	122,3	17,3
A36	5,46	0,75	0,05	7,3	109,2	15,0
A37	5,04	0,9	0,04	5,6	126,0	22,5

Les concentrations en éléments nutritifs dissous (Tab. 4 & 5) sont également relativement homogènes sur l'ensemble de la zone et cela pour les deux échantillonnages. Les concentrations mesurées correspondent globalement aux concentrations mesurées en conditions non perturbées dans les zones typiquement lagonaires (Ficchez et al., soumis ; résultats UR Camélia non publiés). On note toutefois des concentrations relativement élevées en nitrates dans le canal de la Havannah lors de l'échantillonnage de juin 2005. Ces concentrations potentiellement liées au pic de biomasse chlorophyllienne observé par ailleurs à cette période de l'année, pourraient révéler un apport de nutriments neufs d'origine océanique favorisant une augmentation de la production et de la biomasse phytoplanctonique.

Tableau 4: Concentration (μM) des éléments nutritifs dans les eaux de surface en juin 2003.

Stations	SiO ₃	PO ₄	NO ₃	NH ₄	POD	NOD
A28	1,59	0,04	0,21	0,06	0,22	4,22
A29	2,66	0,03	0,38	0,10	0,20	4,04
A30	1,16	0,03	0,37	0,13	0,19	4,42
A31	4,84	0,05	0,10	0,04	0,21	4,48
A32	3,30	0,03	0,14	0,12	0,20	4,51
A33	2,00	0,02	0,02	0,18	0,20	4,48
A34	2,30	0,02	0,02	0,03	0,20	4,35
A35	3,06	0,01	0,03	0,16	0,19	4,47
A36	3,55	0,01	0,02	0,06	0,19	4,29
A37	2,53	0,02	0,03	0,03	0,20	5,12

Tableau 5: Concentration (μM) des éléments nutritifs dans les eaux de surface en janvier 2004.

Stations	SiO ₃	PO ₄	NO ₃	NH ₄	POD	NOD
A28	1,90	0,04	0,01	0,00	0,14	4,91
A29	1,56	0,06	0,03	0,00	0,17	4,70
A30	1,40	0,06	0,05	0,01	0,17	4,58
A31	2,13	0,04	0,01	0,01	0,15	5,19
A32	2,49	0,04	0,01	0,11	0,16	4,90
A33	3,31	0,02	0,01	0,05	0,17	5,18
A34	2,83	0,02	0,01	0,01	0,15	4,90
A35	5,06	0,02	0,01	0,10	0,12	4,89
A36	2,67	0,01	0,02	0,01	0,13	5,02
A37	3,31	0,01	0,01	0,00	0,11	5,15

5 Evolution sur un an des caractéristiques physico-chimiques et trophiques

Un suivi temporel mensuel a été conduit de juin 2003 à juillet 2004 sur deux stations (A29 et A36) considérées comme représentatives de conditions environnementales moyennes rencontrées dans le canal de la Havannah (A29) et la baie de Prony (A36). Il est rappelé ici que certaines conditions de vent fort (vent supérieur à 18 Nds dans le canal de la Havannah) et parfois les conditions d'accès au site de Goro-Nickel (blocage du site par des mouvements sociaux) ne nous ont pas toujours permis de suivre de façon très régulière l'échantillonnage mensuel initialement prévu (voir calendrier des campagnes en annexe 2).

5.1 Caractéristiques physico-chimiques

L'évolution de la température (Fig. 8) au cours du temps suit l'évolution normale de la température de l'eau dans le lagon sud de la côte ouest de Nouvelle-Calédonie (données IR Nouméa) avec un minimum hivernal autour de 21-22 °C en juillet-août et un maximum estival autour de 26-27 °C en janvier-février). On rappellera que des températures estivales anormalement chaudes (29°C) peuvent être observées occasionnellement en particulier lors d'épisodes climatiques ENSO (El Niño Southern Oscillation), ces températures s'accompagnant parfois de phénomènes de blanchissement des coraux.

La salinité est remarquablement constante autour de 35,5 dans le canal de la Havannah traduisant donc une influence essentiellement océanique sans influence chronique des apports par les rivières. L'évolution temporelle de la salinité est plus contrastée en baie de Prony avec des valeurs de salinité variant de 33,9 à 35,6. Les deux minima de salinité enregistrés en août 2003 et juillet 2004 correspondent logiquement au périodes humides durant lesquelles se succèdent des événements pluviométriques d'importance diverse qui viennent alimenter les rivières se déversant dans la baie de Prony.

L'évolution temporelle de la turbidité (Fig. 9) dans le canal de la Havannah se traduit par un niveau de base aux environs de 0,2 FTU, une augmentation brutale à 1 FTU en octobre suivi d'une décroissance régulière jusqu'au niveau de base en février. La valeur du niveau de base à 0,2 FTU correspond au niveau de charge particulaire généralement observé dans l'ensemble des zones centrales du lagon sud de la côte ouest (Fichez et al., soumis). La variabilité saisonnière de ce paramètre est par contre très élevée, ceci est sans doute lié à un forçage par les conditions hydrodynamiques puisque l'absence d'anomalie de salinité ne soutient pas l'hypothèse d'apports terrigènes directs. En baie de Prony la ligne de base se situe autour de 0,5 FTU soit à un niveau significativement supérieur à celui mesuré dans le canal de la Havannah. On observe 2 pics supérieurs à 1 FTU en octobre 2003 et mai 2005. En octobre ce phénomène est totalement découplé de tout épisode de pluviosité provoquant une dessalure et correspond plutôt à un épisode de remise en suspension des particules fines présentes sous l'effet de conditions hydrodynamiques agitées. On peut donc considérer qu'en condition de pluviosité modérée à faible c'est l'agitation des eaux sous la contrainte du vent qui génère l'essentiel de la variabilité de la turbidité. En revanche la forte turbidité observée en mai correspond à un épisode pluvieux significatif (140 mm j^{-1} voir Fig. 2). La spécificité des réponses des masses d'eau au forçage hydro-climatique est analysée plus en détail ci-après.

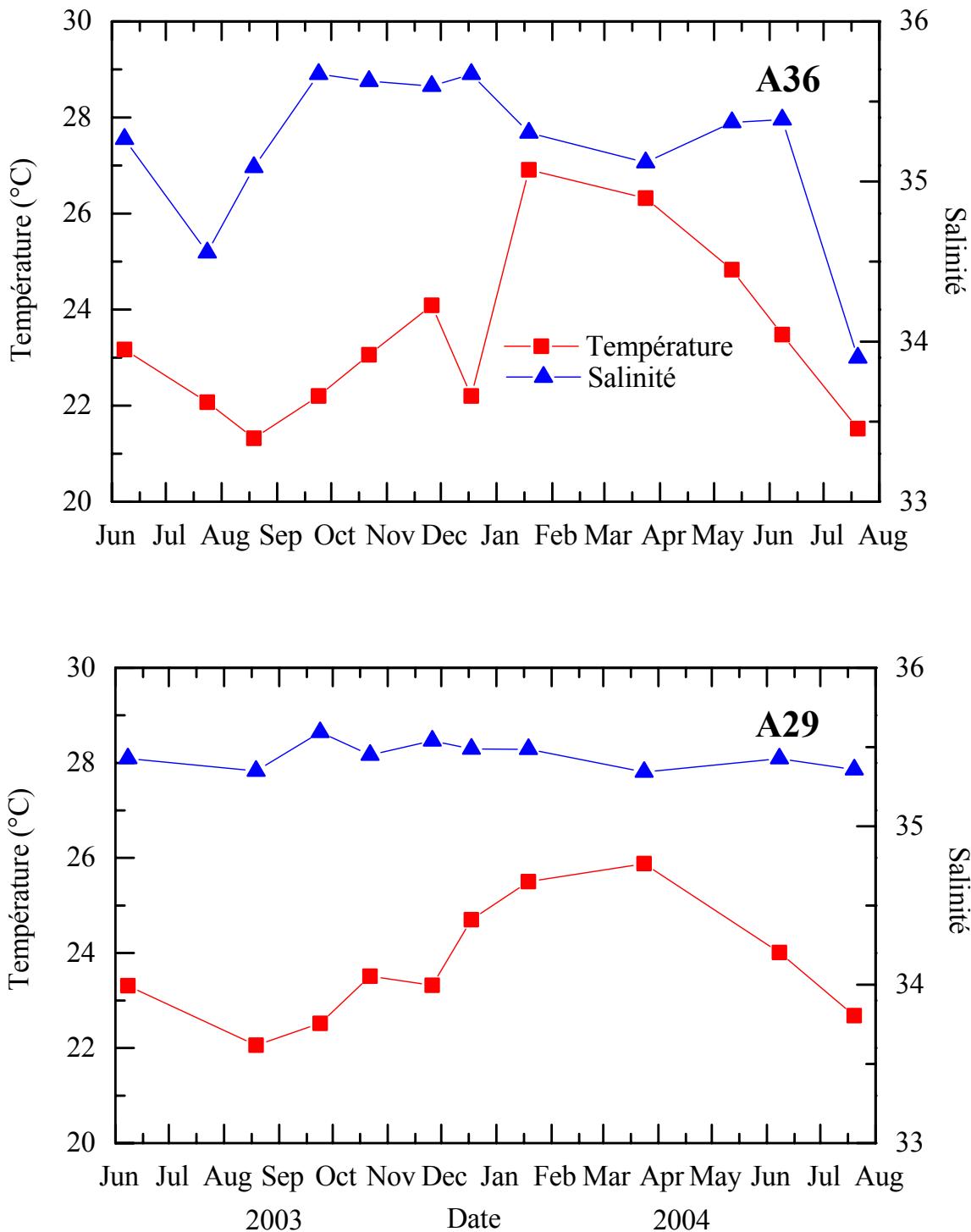


Figure 8: Evolution de la température et de la salinité en surface (moyenne sur les 3 premiers mètres) pour la baie de Prony (A36) et le canal de la Havannah (A29).

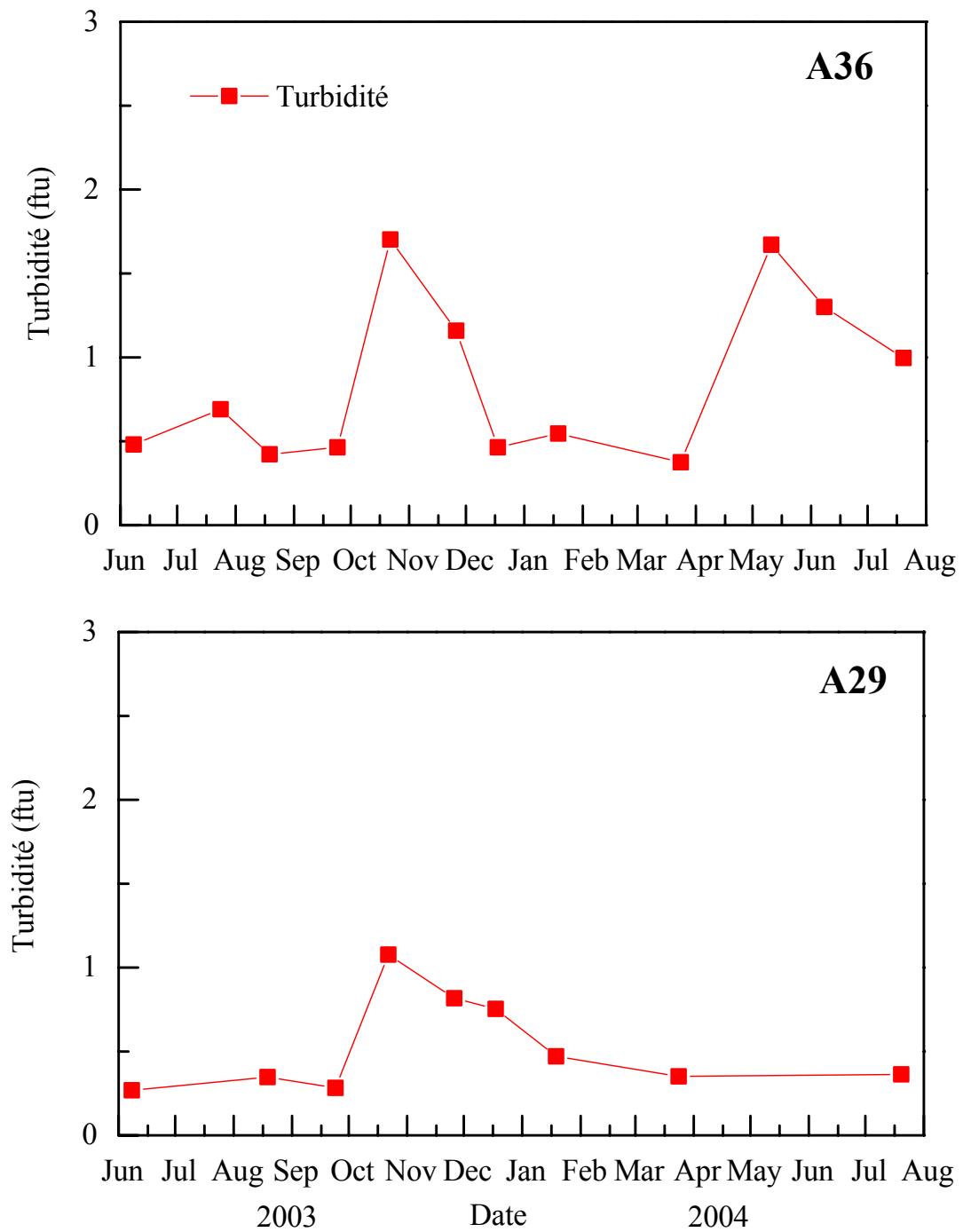


Figure 9: Evolution de la turbidité en surface (moyenne sur les 3 premiers mètres) pour la baie de Prony (A36) et le canal de la Havannah (A29).

5.2 Conséquences de fortes pluies sur la structuration de la masse d'eau

Les forts épisodes pluvieux qui s'observent en baie du Prony peuvent avoir des conséquences importantes sur la physico-chimie des eaux. Ces événements météorologiques entraînent des apports par les rivières d'eaux douces chargées en matériel particulaire. Ces eaux douces étant plus légères que les eaux salées de la baie, elles ont tendance à rester en surface en formant des panaches estuariens qui peuvent exporter le matériel terrigène assez loin. Lorsqu'ils sont soutenus, ces apports d'eaux douces peuvent se traduire par une forte diminution de la salinité sur toute la colonne d'eau, comme cela a été observé en juillet 2003. En mai 2004, il a été possible d'échantillonner les eaux de la baie juste au moment d'un épisode de fortes pluies (134 mm d'eau en 24heures). A cette occasion, deux stations en baie de Prony ont été échantillonnées, les stations A34 et A36. Pour des raisons de vents trop fort (>18 Nds), il n'a pas été possible de se rendre dans le canal de la Havannah.

Les fortes pluies de mai 2004 ont entraîné une dessalure importante des eaux de surface, cette dessalure a été observée jusqu'à 6 m de profondeur en A36 et jusqu'à 8m de profondeur en A34. Pour les deux stations, la dessalure de surface s'accompagne d'une turbidité importante des eaux (jusqu'à 3.8 FTU), les valeurs observées étant deux fois plus élevées que celles mesurées au fond au niveau de la couche du néphéloïde (Fig. 10)

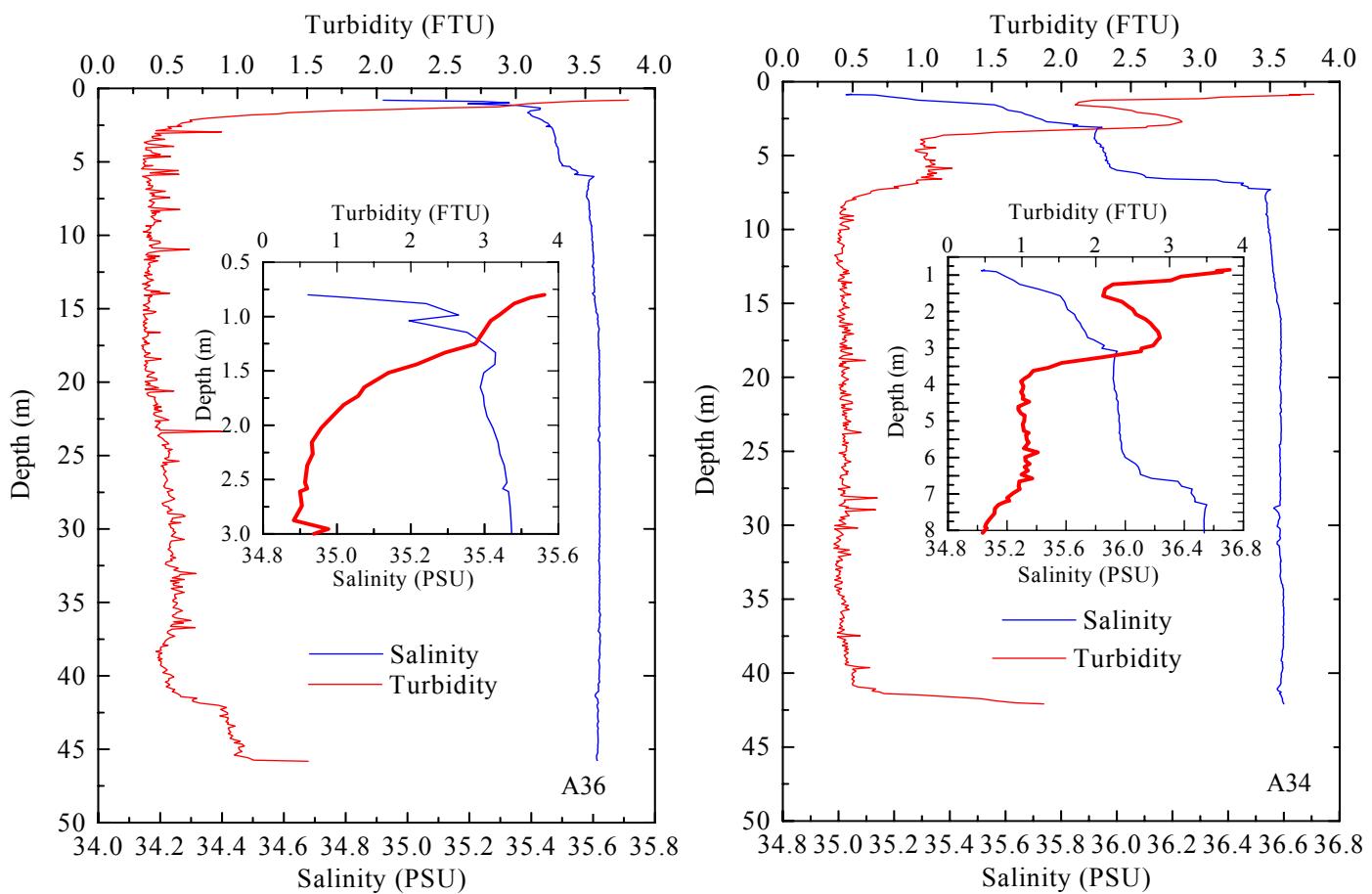


Figure 10: Profils de turbidité et de salinité en baie de prony (A36 et A34) en mai 2004 après un épisode de fortes pluies.

En juillet 2003, nous avons pu échantillonner une semaine après de très fortes pluies en baie de Prony (311 mm en 24h) et les profils de salinité et de turbidité sont présentés en Fig. 11. Les profils de salinité montrent une forte dessalure des eaux sur les 8 premiers mètres. Cependant, à l'inverse du mois de mai 2004, cette dessalure ne s'accompagne pas d'une turbidité supérieure à la normale dans les eaux de surface bien que les apports d'eaux douces aient été plus forts qu'en mai (311mm contre 134mm). Il semble donc que la période de calme qui a succédé à cet épisode pluvieux a permis un retour à la "normale" de la turbidité des eaux alors que dans le même temps la salinité restait toujours relativement faible en surface.

Lorsque les conditions de vents sont importantes (alizé >15 Nds), les sédiments de la baie de Prony peuvent être remis en suspension. Cette remise en suspension se traduit par une turbidité deux fois plus importante que celle observée en conditions de calme, cette augmentation de turbidité s'observe jusqu'à la surface. Ces conditions ont été observées en novembre 2003 (Fig. 11)

En résumé, les conditions vents ou de pluie en baie de Prony ont donc des incidences importantes sur la distribution verticale des caractéristiques physico-chimiques et ces paramètres climatiques devront être intégrés dans le cadre d'éventuels suivis environnementaux.

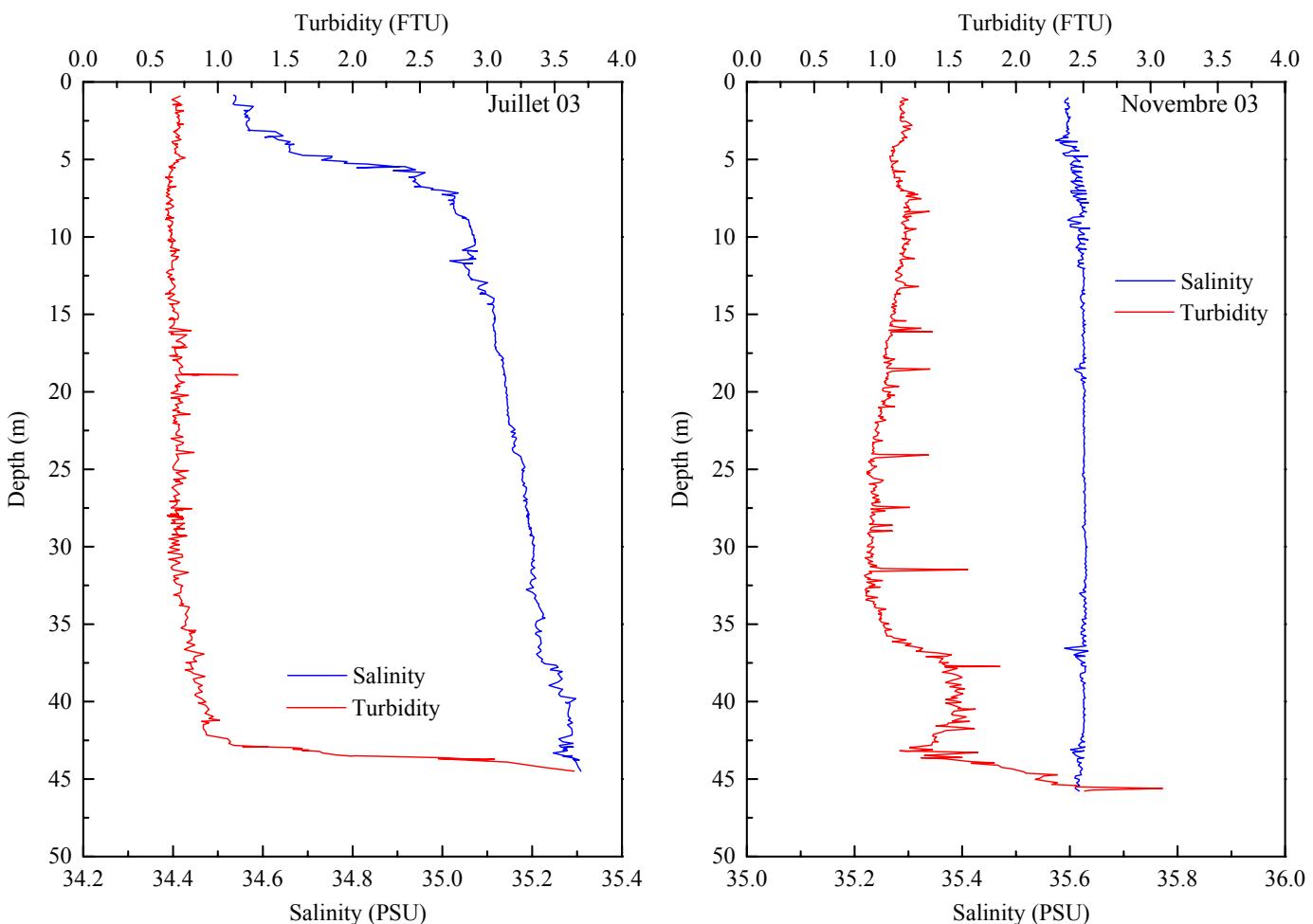


Figure 11: Profils de salinité et turbidité en baie de Prony en juillet 2003 et novembre 2003.

5.3 Chloropigments

L'évolution sur un an des concentrations en pigments chlorophylliens (Fig. 12) met en évidence une variabilité temporelle forte du niveau trophique. En baie de Prony (station A36) les concentrations en chlorophylle a varient entre $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ en juillet 2003 et $0.6 \mu\text{g L}^{-1}$ en mai 2004. On observe un maximum de chlorophylle a marqué ($0.4 \text{ à } 0.6 \mu\text{g L}^{-1}$) de mars à juin 2004 ainsi qu'un maximum secondaire autour de $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ en octobre-novembre 2003. Le pourcentage de pigments dégradés

(phéopigments) se situe généralement entre 20 et 25 % ce qui traduit une population phytoplanctonique assez active. Une exception notable est observée en juillet 2003 puisque la valeur minimum de concentration en chlorophylle a mesurée à cette date est associée à une forte proportion de phéopigments indicatrice d'un peuplement phytoplanctonique en sénescence. Dans le canal de la Havannah (station A29) les concentrations en chlorophylle a s'échelonnent entre 0,2 et 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ avec des valeurs maximales (0,4-0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$) mesurées de mars à juillet et un maximum secondaire (0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) en novembre. Le pourcentage de pigments dégradés représente entre 25 et 30 % de l'ensemble des chloropigments sans variabilité significative.

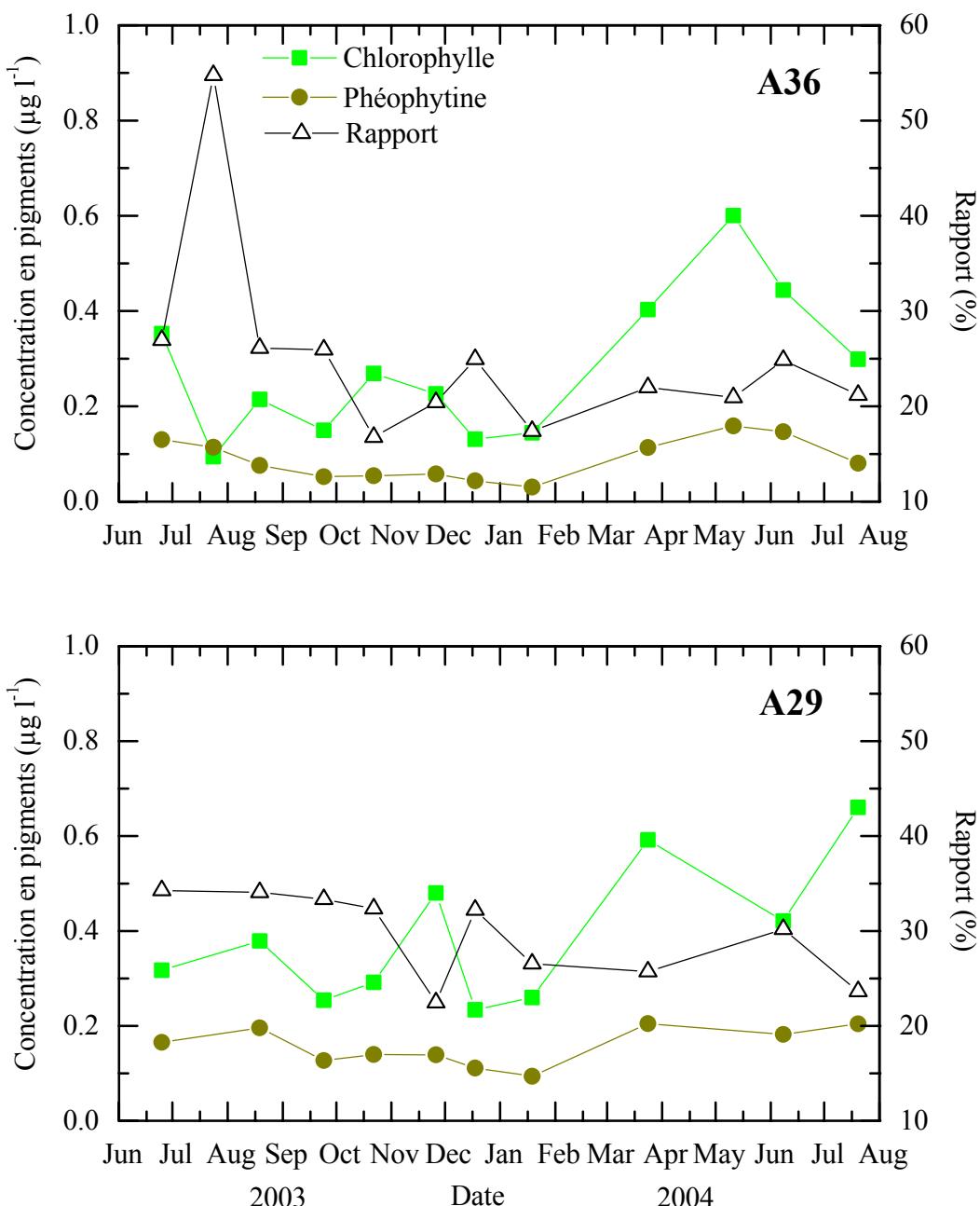


Figure 12: Evolution de la teneur en chlorophylle a et phéophytine à 3m aux stations A36 (Baie de Prony) et A29 (canal de la Havannah). Le rapport indique le pourcentage de phéophytine dans la concentration totale.

Le maximum hivernal observé au voisinage des mois de mai-juin a également été observé par différents auteurs en différents points du lagon du sud de la côte ouest (Binet & Leborgne, 1996 ; Jacquet, 2005 ; Fichez et al. soumis) mais également en domaine purement océanique (Dandonneau

& Gohin, 1984). Ce maximum hivernal semble constituer une caractéristique assez spécifique du fonctionnement du lagon de Nouvelle-Calédonie.

5.4 Matériel organique particulaire

L'évolution des concentrations en carbone et azote organiques particulières (Fig. 13) est plus contrastée dans le canal de la Havannah que dans la baie de Prony. En baie de Prony, les valeurs s'échelonnent entre 4 et 6 μM pour le carbone (COP) et 0,4 et 1 μM pour l'azote (NOP) les valeurs maximales étant atteintes entre septembre et novembre 2003. Dans le canal de la Havannah, les valeurs s'échelonnent entre 3 et 9 μM pour le carbone (COP) et 0,5 et 1,1 μM pour l'azote (NOP) les valeurs maximum étant atteintes en octobre-novembre 2003.

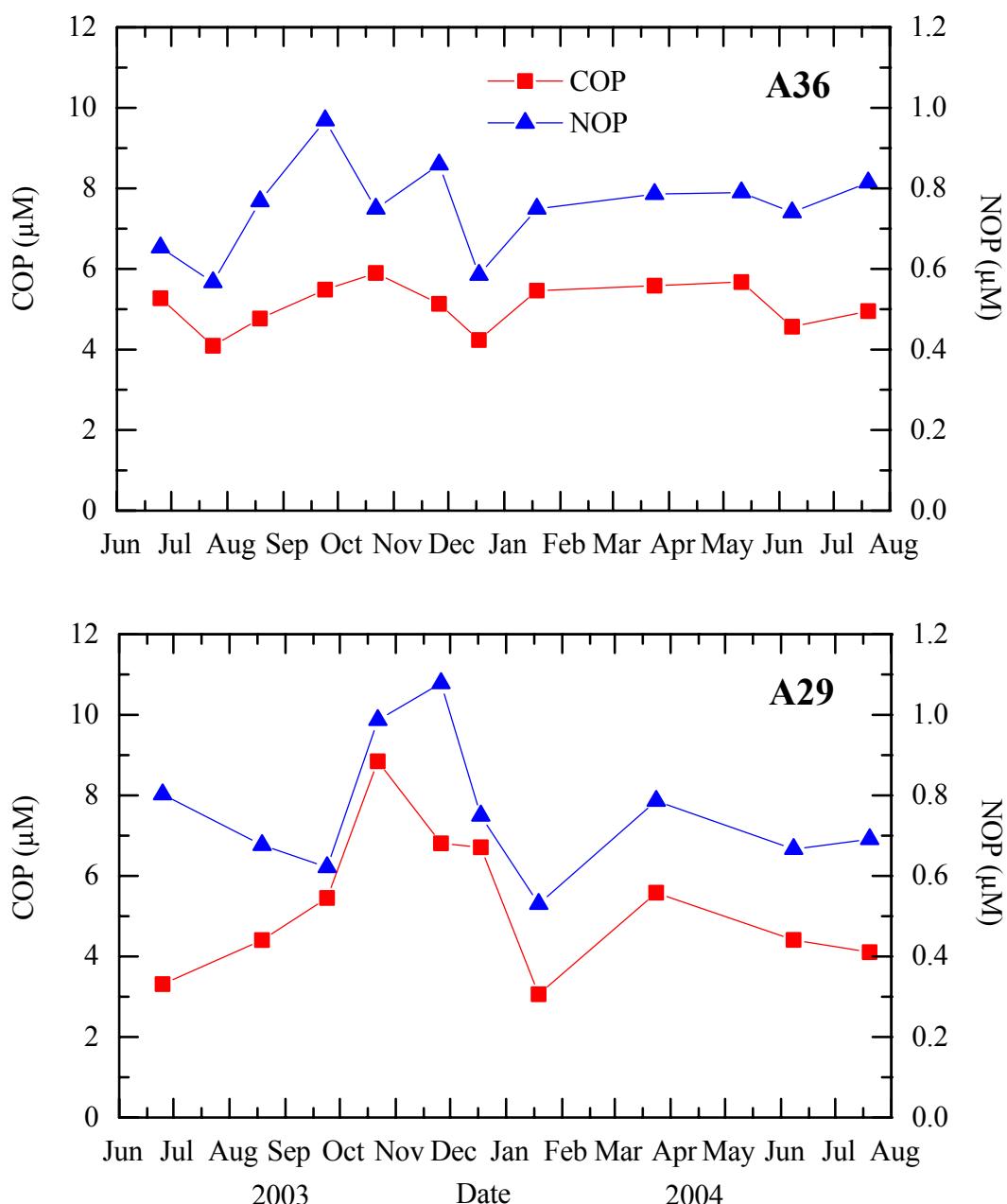


Figure 13: Evolution de la teneur en carbone (COP) et azote particulaires (NOP) à 3m aux stations A36 (baie de Prony) et A29 (canal de la Havannah).

5.5 Eléments nutritifs

L'évolution temporelle des concentrations en azote inorganique dissous (Fig. 14) confirme les observations faites au niveau spatial et mettant en évidence des concentrations généralement très faibles à l'exception du canal de la Havannah où les concentrations en nitrate (NO_3) peuvent dépasser 0,4 μM . Ce constat apparaît comme paradoxal dans la mesure où les eaux du canal de la Havannah ont a priori une origine océanique ultra-oligotrophe. Il semble donc que lors du passage de la frontière récifale les eaux océaniques puissent s'enrichir en azote inorganique. La signature en nitrate (nutriment neuf en opposition à l'ammonium nutriment régénéré) plaiderait plutôt pour une injection de nutriments provenant de couches océaniques profondes (quelques centaines de m) ce qui correspondrait à un phénomène très localisé de mini upwelling côtier. Cet éventuel phénomène mériterait une étude plus approfondie.

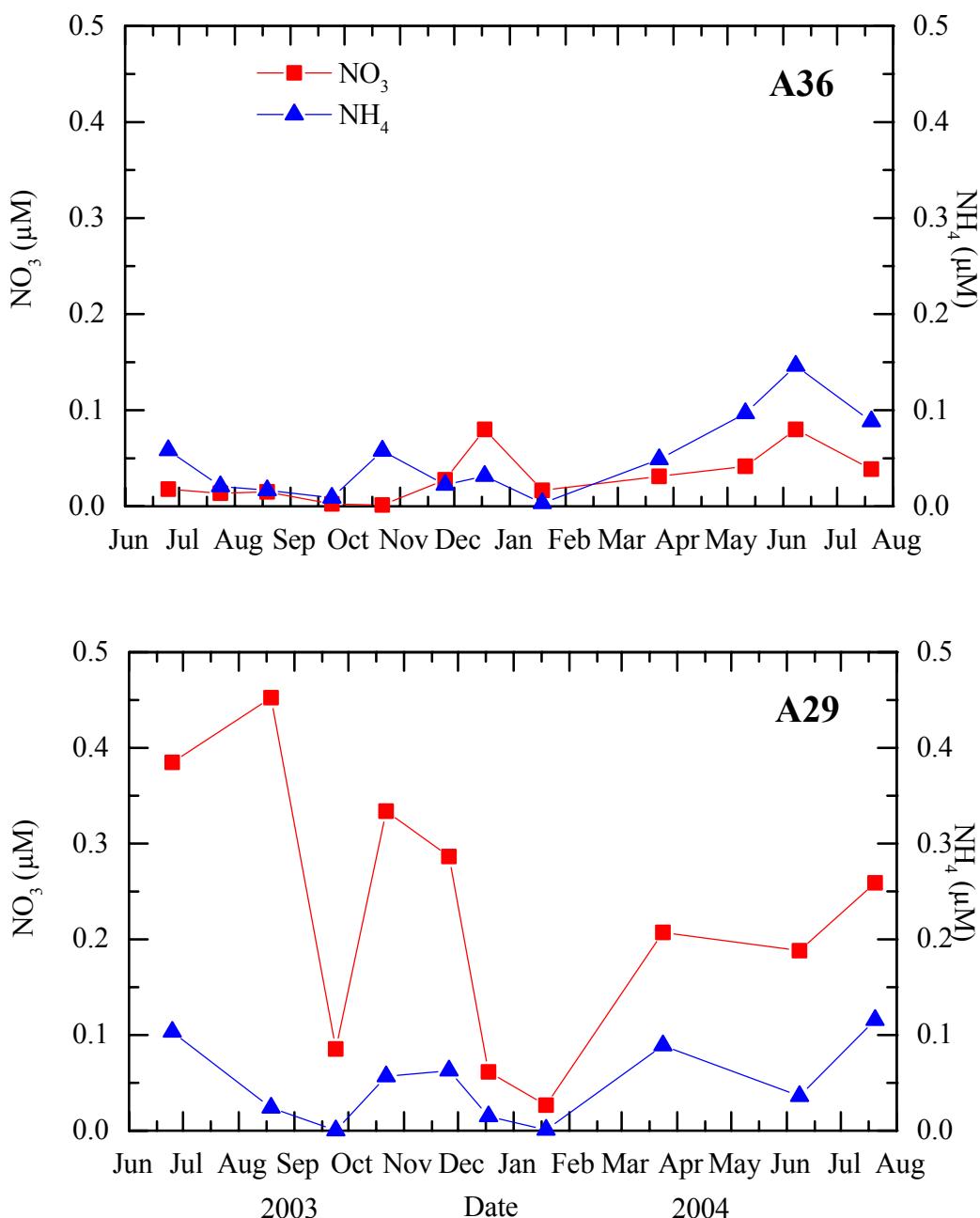


Figure 14: Evolution de la teneur en ammonium (NH_4) et nitrates (NO_3) à 3m aux stations A36 (baie de Prony) et A29 (canal de la Havannah).

Les concentrations en phosphate (Fig. 15) sont faibles et varient entre 0,02 et 0,08 μM dans la baie de Prony et entre 0,03 et 0,15 dans le canal de la Havannah, les concentrations plus élevées dans cette zone étant cohérentes avec l'hypothèse avancée pour expliquer les fortes concentrations en nitrate. Les concentrations en silicates (Fig. 12) varient entre 1 et 3,5 μM dans le canal de la Havannah et entre 1,5 et 5 μM en baie de Prony. Les valeurs entre 1 et 2 μM peuvent être considérées comme typiquement lagunaires les valeurs supérieures indiquant de faibles apports terrigènes puisque les eaux de rivière présentent couramment des concentrations autour de 300 μM (Fichez et al., soumis).

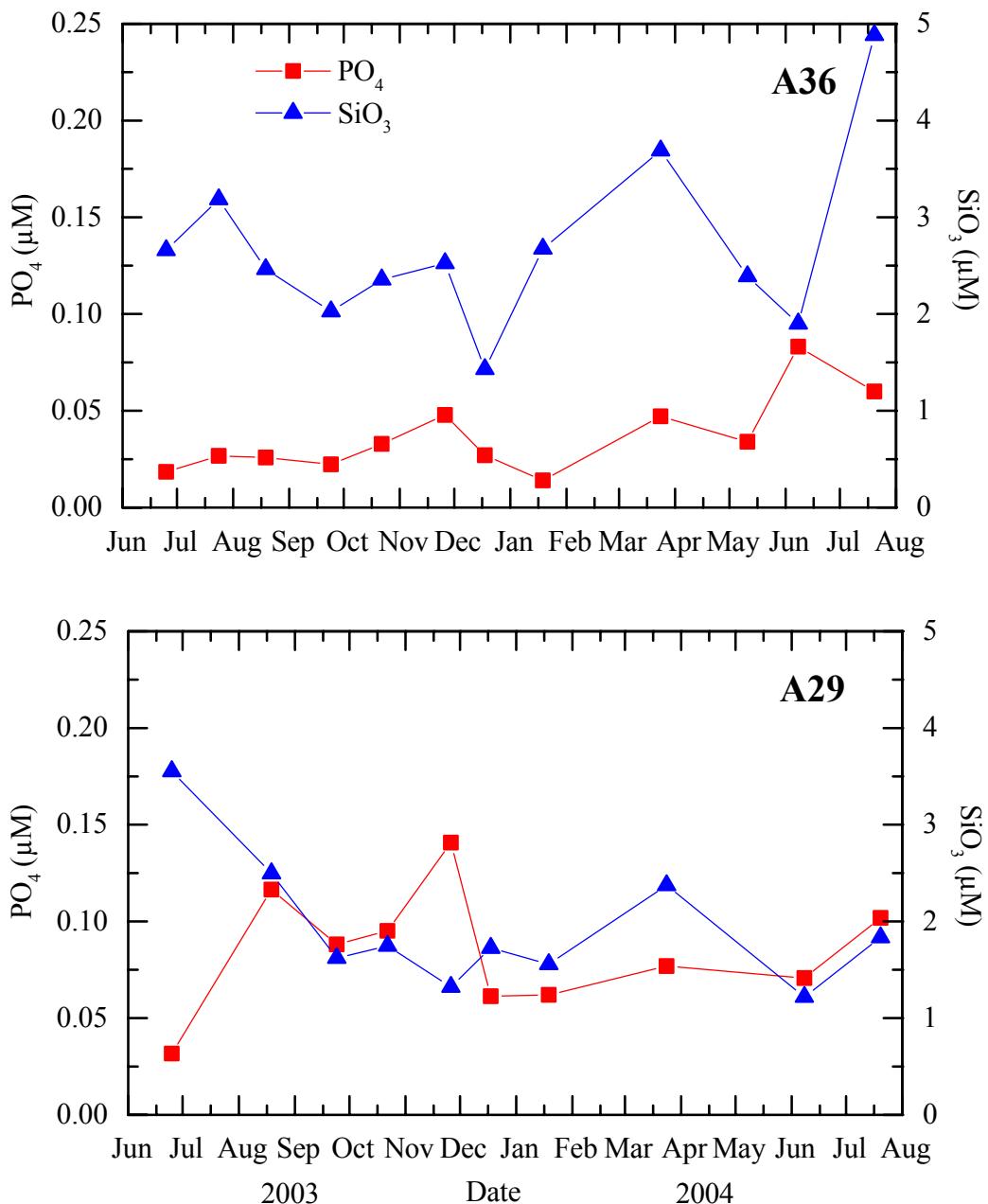


Figure 15: Evolution de la teneur en phosphate (PO_4) et silicate (SiO_3) à 3m aux stations A36 (baie de Prony) et A29 (canal de la Havannah).

Les concentrations en azote organique dissous (NOD, Fig. 16) varient de 0,6 à 1,0 µM dans la baie de Prony et entre 0,4 et 1,0 µM dans le canal de la Havannah avec pour ce dernier un maximum bien marqué en mars et donc assez logiquement synchrone avec le pic de chlorophylle a. Les concentrations en phosphore organique dissous varient entre 0,04 et 0,06 µM dans la baie de Prony et entre 0,02 et 0,06 µM dans le canal de la Havannah.

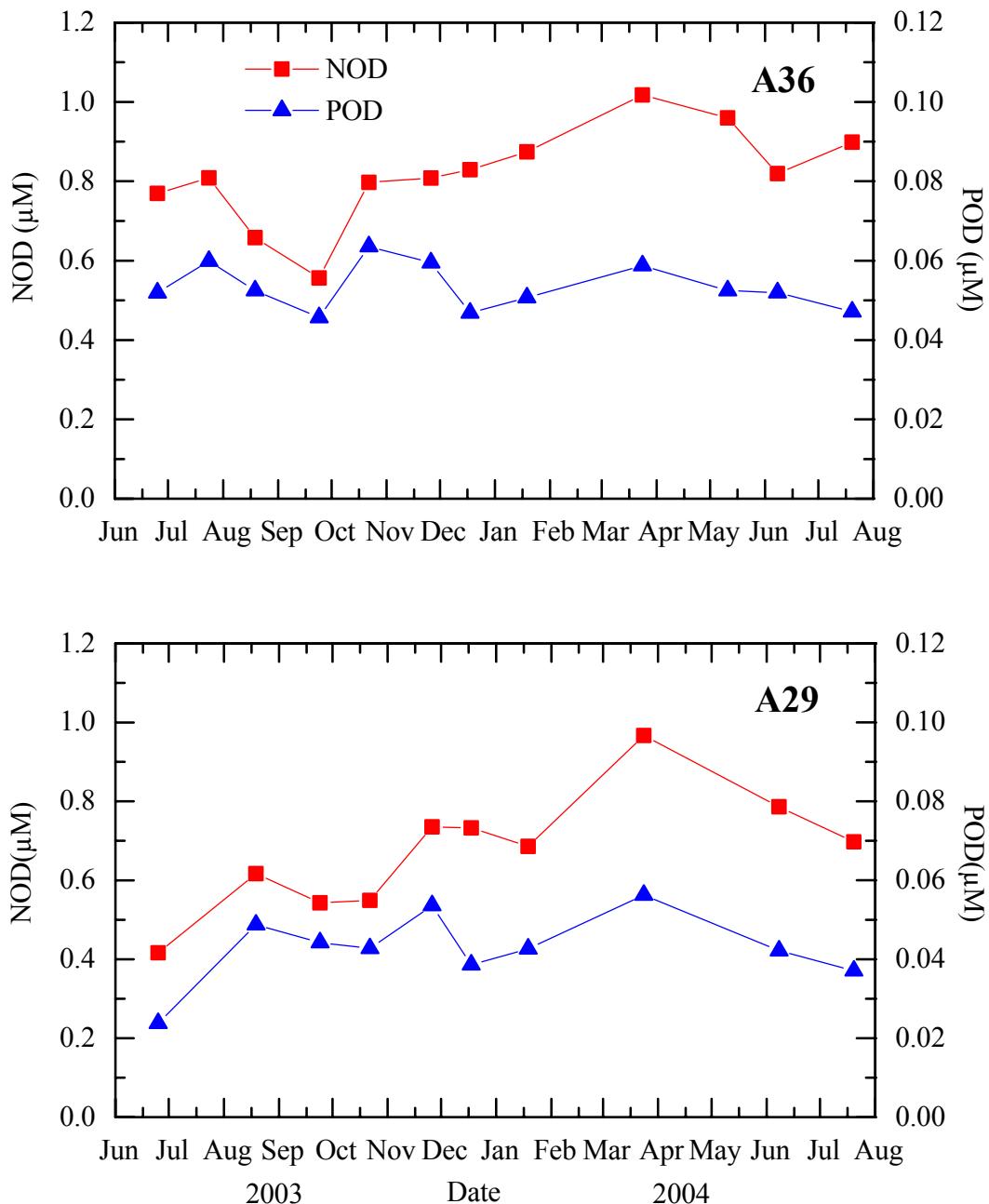


Figure 16: Evolution de la teneur en azote (NOD) et phosphore (POD) organique dissous à 3m aux stations A36 (baie de prony) et A29 (canal de la Havannah).

6 Distribution spatiale des concentrations en métaux

6.1 Distribution des métaux dissous

Les concentrations en nickel dissous (Fig. 17) en baie de Prony varient entre 2,35 et 3,93 nM en juin 2003 et entre 0,74 et 2,36 nM en janvier 2004. Dans le canal de la Havannah, les concentrations en nickel dissous varient entre 0,53 et 1,18 nM en juin 2003 et entre 0,41 et 0,62 nM en janvier 2004.

Les concentrations en cobalt dissous (Fig. 18) en baie de Prony varient entre 39 et 216 pM en juin 2003 et entre 35 et 53 pM en janvier 2004. Dans le canal de la Havannah, les concentrations en nickel dissous varient entre des valeurs proches des limites de détection au niveau du point de rejet prévu et des valeurs situées entre 12 et 50 pM lorsque l'on se rapproche de l'entrée de la baie de Prony, que ce soit en juin 2003 ou en janvier 2004.

Les concentrations de chrome dissous étaient dans tous les cas en dessous de la limite de détection (environ 10 ng L⁻¹ soit 0.2 nmol L⁻¹). La technique de pré-concentration utilisée permet de mesurer le Cr³⁺. Les faibles concentrations en Cr³⁺ observées peuvent s'expliquer par la forte affinité du Cr³⁺ pour la matière en suspension (voir plus loin).

Les concentrations en manganèse dissous (Fig. 19) en baie de Prony varient entre 0,1 et 0,7 nM en juin 2003 et entre 0,4 et 1.9 nM en janvier 2004 la valeur maximale de 1.9 nM mesurée à la station A32 apparaissant comme largement atypique et sa représentativité pouvant éventuellement être mise en doute. Dans le canal de la Havannah, les concentrations en manganèse dissous varient entre 0 et 0,1 nM en juin 2003 et entre 0 et 0,4 nM en janvier 2004.

Les concentrations en fer dissous (Fig. 20) varient très peu spatialement avec des valeurs s'échelonnant entre 6,7 et 8,0 nM en juin 2003 et entre 3,9 et 5,6 nM en janvier 2004 tous sites confondus.

Les concentrations en cuivre dissous (Fig. 21) en baie de Prony varient entre 0,1 et 0,25 nM en juin 2003 et entre 0 et 0,11 nM en janvier 2004. Dans le canal de la Havannah, les concentrations en cuivre dissous varient entre 0,03 et 0,1 nM en juin 2003 et entre 0,06 et 0,11 nM en janvier 2004.

La distribution des différents métaux dissous met en évidence une très nette augmentation des métaux d'origine typiquement terrigène (Ni, Co, Mn) dans la baie de Prony, les stations A28 et A31 présentant des caractéristiques intermédiaires. Cette différence spatiale est beaucoup moins marquée pour le cuivre et inexiste pour le fer.

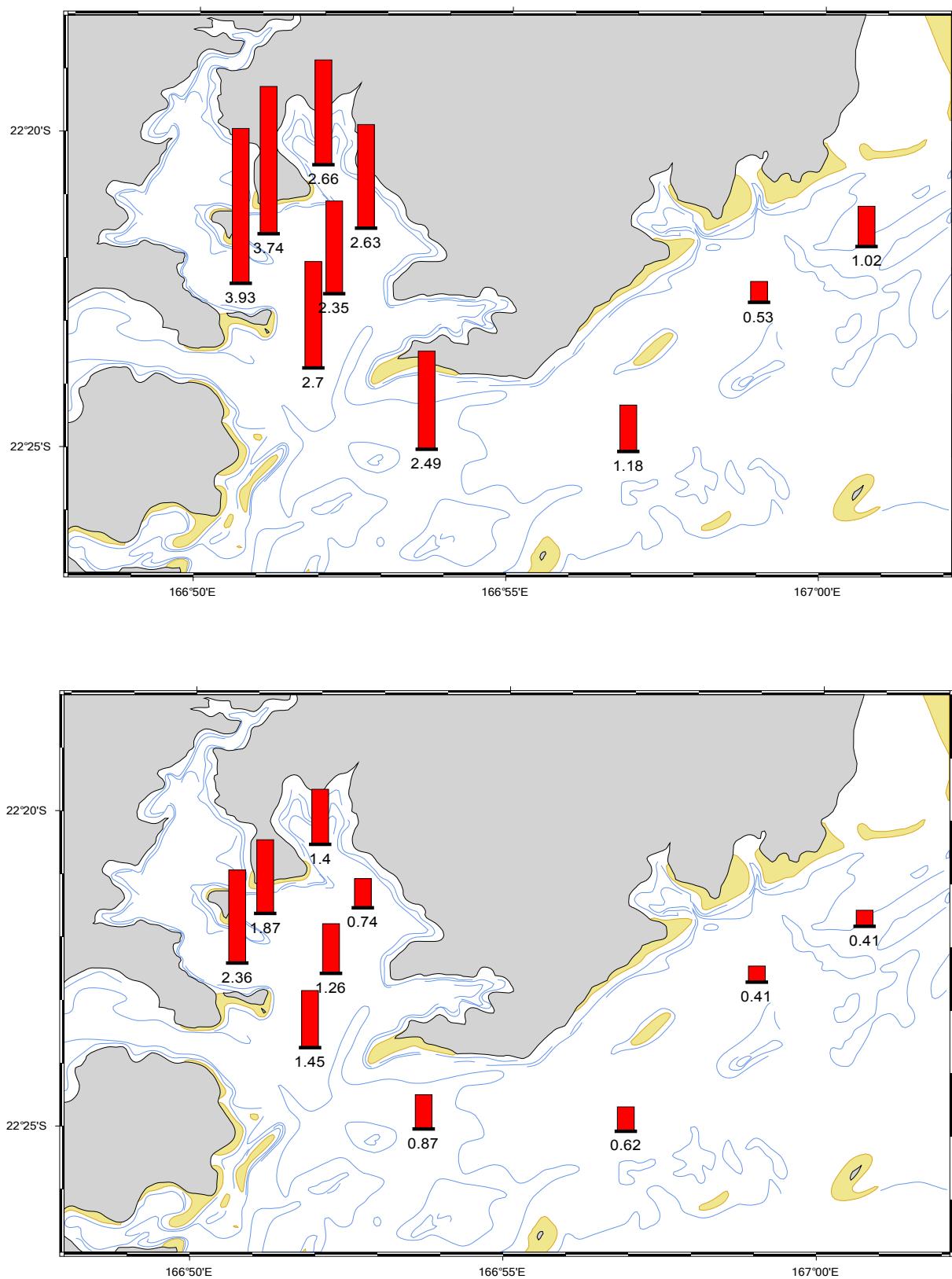


Figure 17: Concentrations en Nickel dissous (nmol/l) en juin 2003 (haut) et en janvier 2004 (bas).

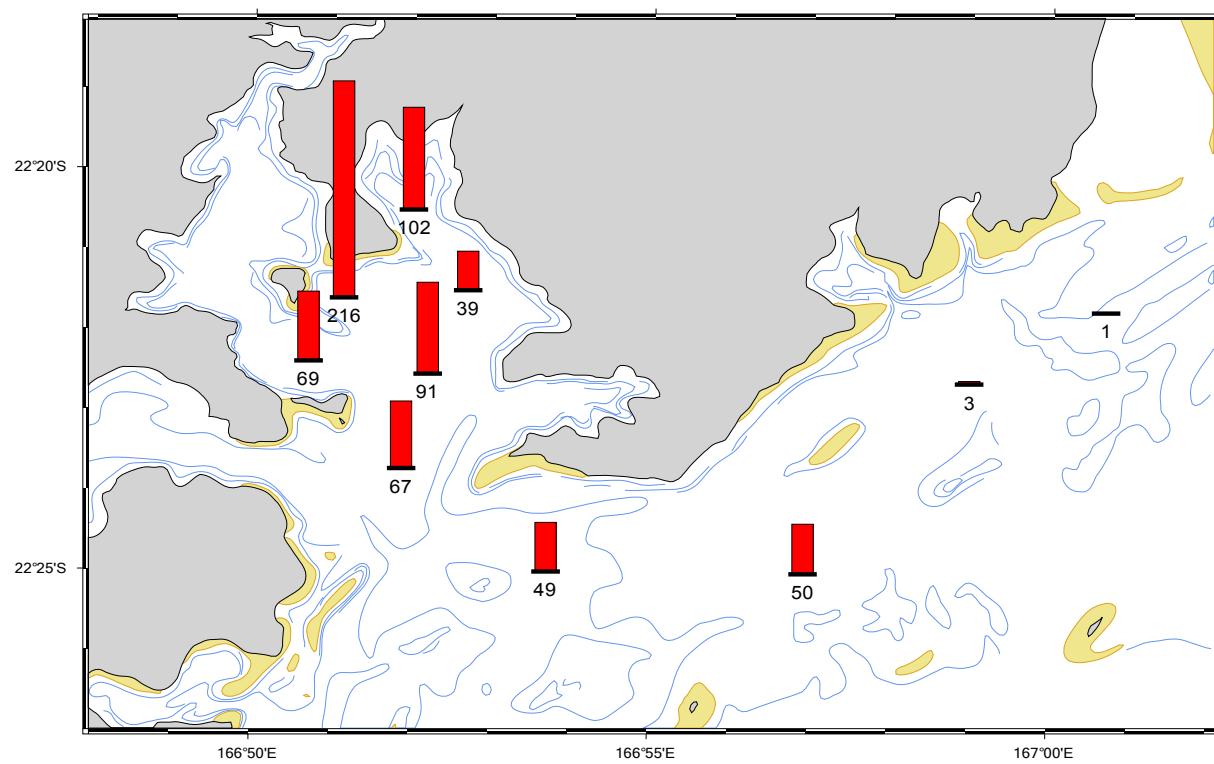
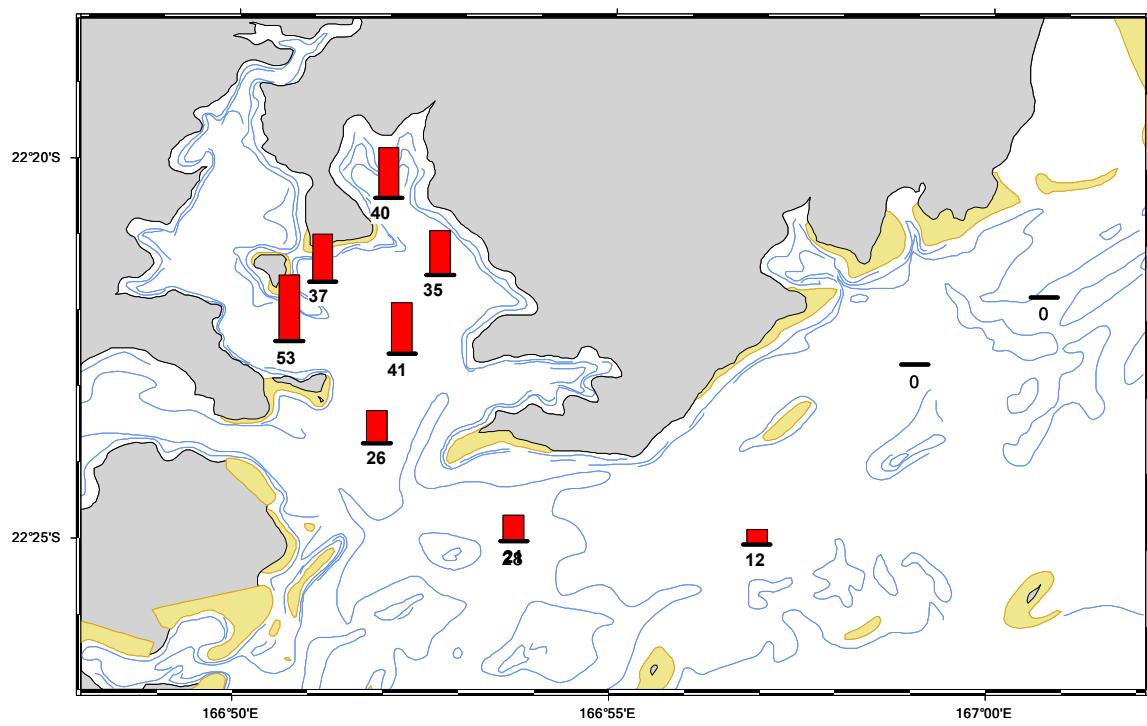


Figure 18: Concentration en Cobalt dissous (pmol/l) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas).



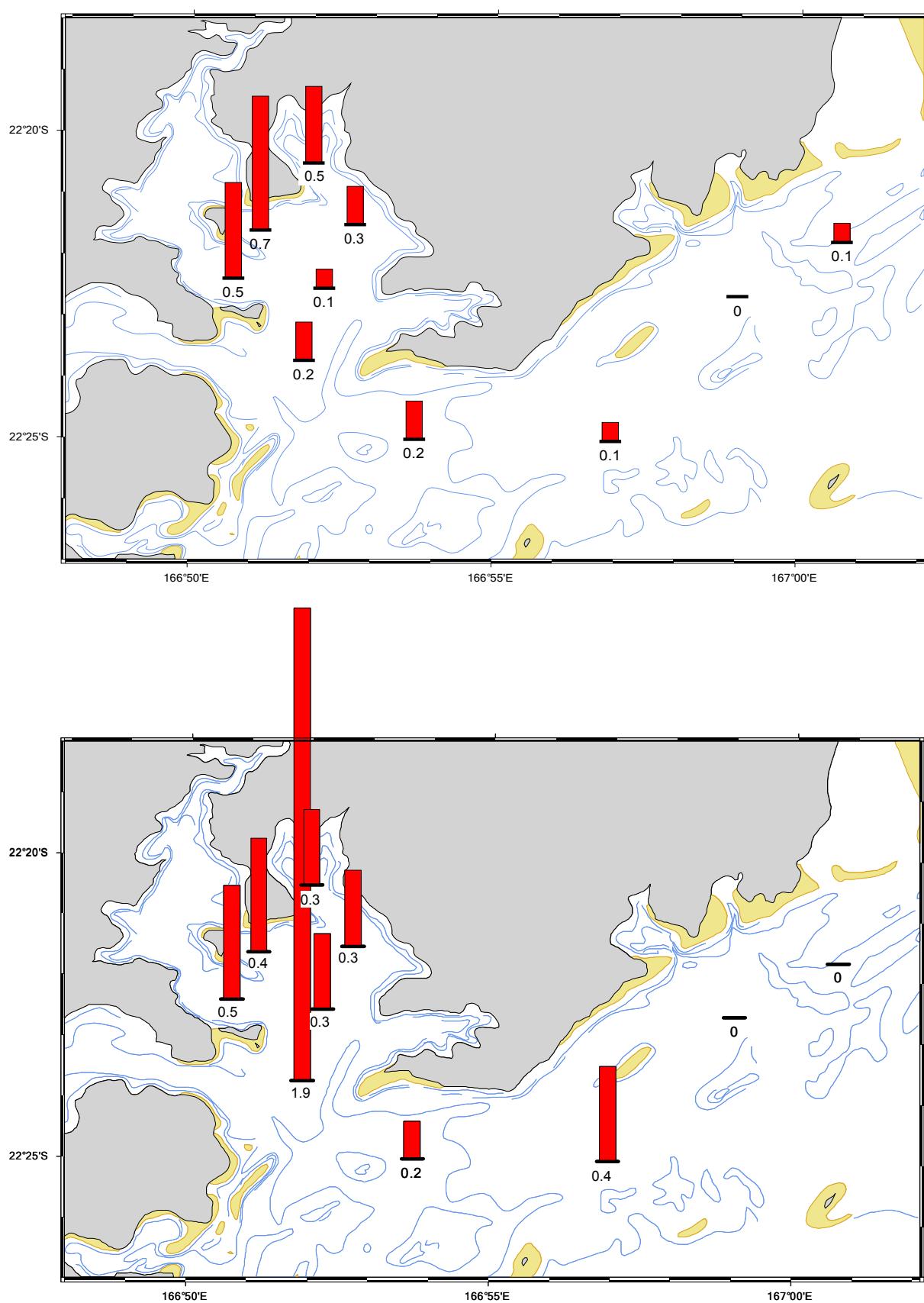


Figure 19: Concentration en Manganèse dissous (nmol/l) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas).

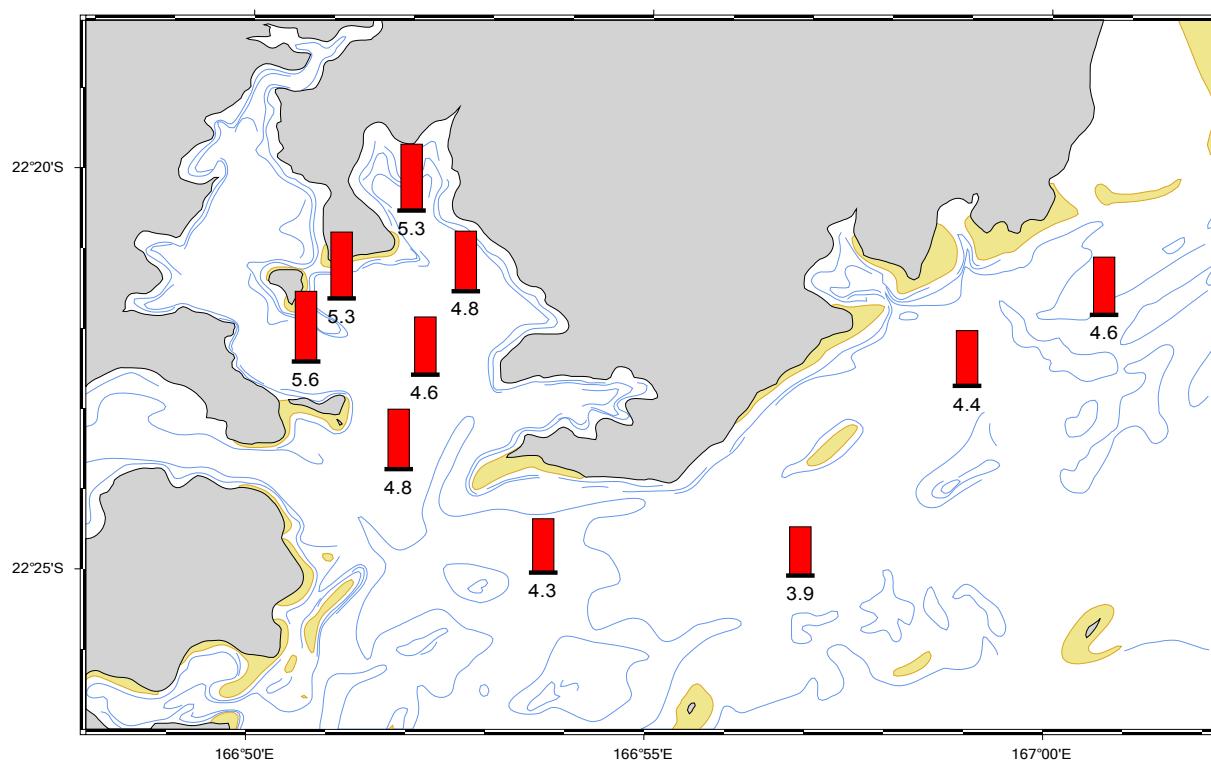
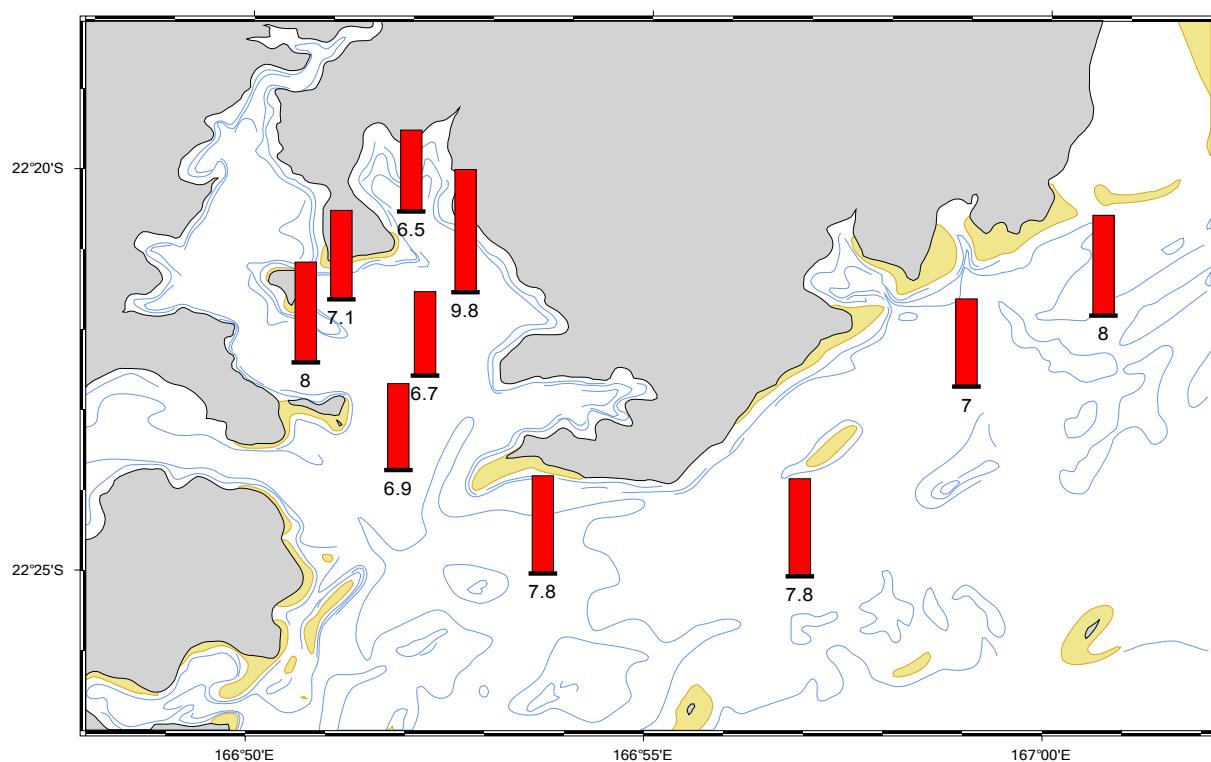


Figure 20: Concentration en Fer dissous (nmol/l) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas)

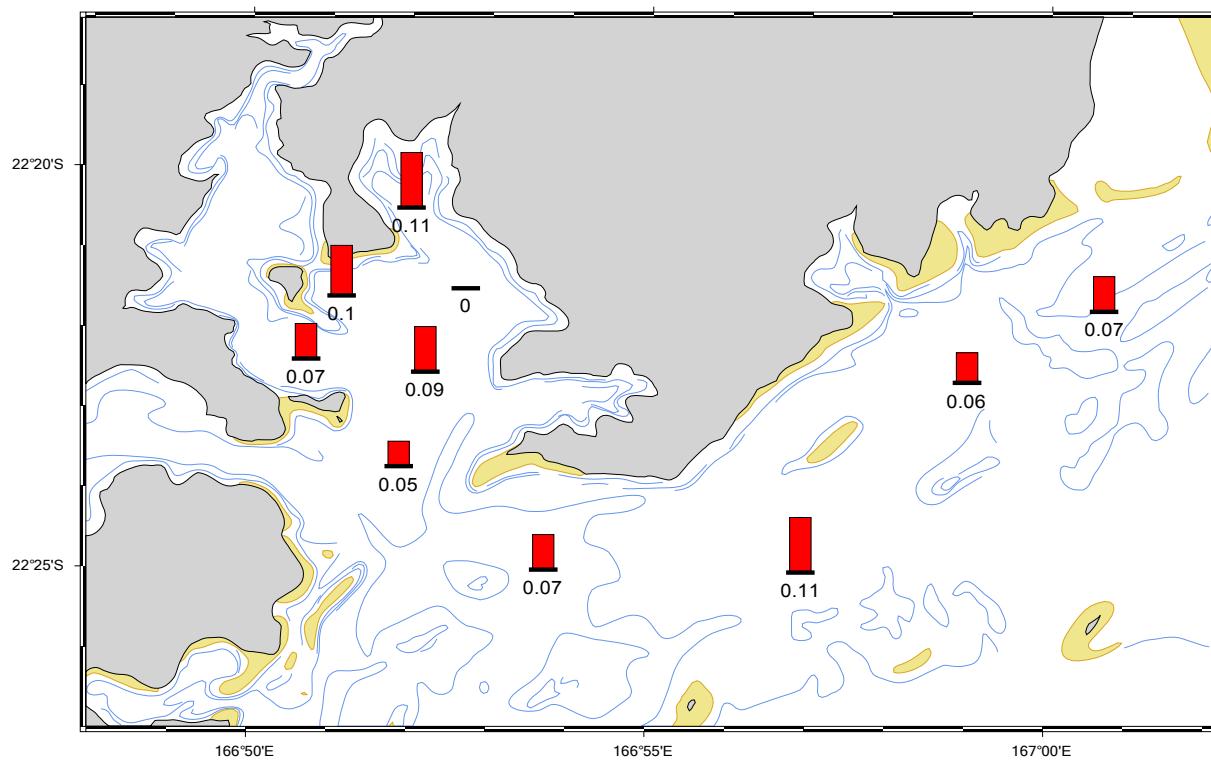
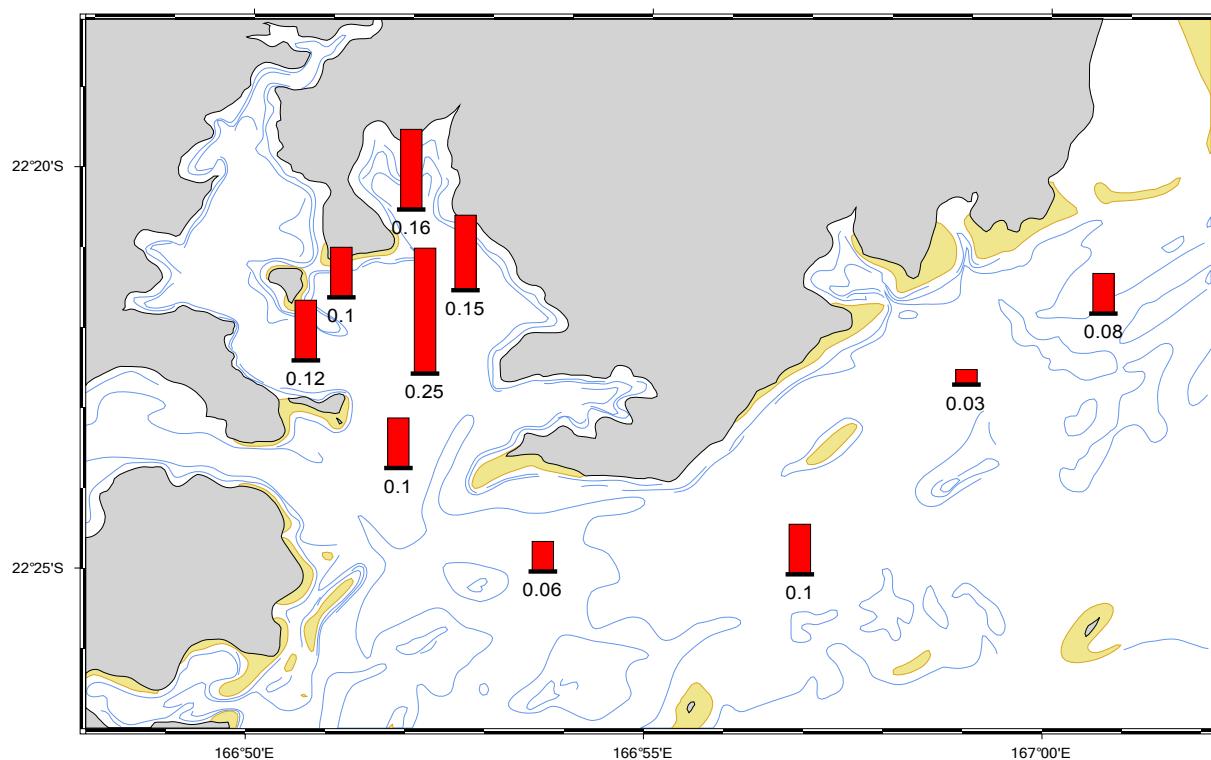


Figure 21: Concentration en Cuivre dissous (nmol/l) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas).

6.2 Distribution des métaux particulaires

Dans la baie de Prony, les concentrations en nickel particulaire (Fig. 22) varient très significativement entre 0,3 et 2,32 nM en juin 2003 et entre 0,18 et 1,97 nM en janvier 2004. Dans le canal de la Havannah, on observe un léger gradient d'augmentation de concentrations entre les stations A30 et A29 qui présentent des concentrations proches de 0,1 nM lors des deux échantillonnages et la station A28 avec des concentrations de 0,33 nM en juin 2003 et de 0,17 nM en janvier 2004.

Dans la baie de Prony, les concentrations en cobalt particulaire (Fig. 23) varient entre 49 et 246 pM en juin 2003 et entre 15 et 308 pM en janvier 2004. Dans le canal de la Havannah, les concentrations en cobalt particulaire sont indétectables aux stations A30 et A29 et augmentent progressivement lorsque l'on se rapproche de l'entrée de la baie de Prony avec des valeurs de 22 pM en juin 2003 et 13 pM en janvier 2004 pour A28 et de 89 pM en juin 2003 et 19 pM en janvier 2004 pour A31.

Contrairement au compartiment dissous les concentrations en chrome particulaire (Fig. 24) sont toujours supérieures au seuil de détection. Dans la baie de Prony, les concentrations en chrome particulaire (Fig. 24) varient entre 1,5 et 5,4 nM en juin 2003 et entre 1,0 et 3,5 nM en janvier 2004. Dans le canal de la Havannah, les concentrations en chrome particulaire varient entre 0,8 et 2,2 pM en juin 2003 et entre 0,3 et 1,7 pM en janvier 2004 avec la présence d'un léger gradient d'augmentation des concentrations entre la passe (station A30) et l'entrée de la baie de prony (station A31).

Dans la baie de Prony, les concentrations en manganèse particulaire (Fig. 25) varient très significativement entre 1,61 et 9,25 nM en juin 2003 et entre 0,31 et 6,35 nM en janvier 2004. Dans le canal de la Havannah, les concentrations mesurées sont indétectables ou très faibles avec un maximum de 0,52 nM en janvier 2004 à l'entrée de la baie de prony (station A31).

Dans la baie de Prony, les concentrations en fer particulaire (Fig. 26) varient fortement entre 16 et 152 nM en juin 2003 et entre 12 et 118 nM en janvier 2004. Dans le canal de la Havannah, les concentrations mesurées sont très faibles (2 à 8 nM) et augmentent jusqu'à 41 nM en juin 2003 à l'entrée de la baie de prony (station A31).

Les concentrations en cuivre particulaire (Fig. 27) varient assez peu d'une zone à l'autre et d'un échantillonnage à l'autre avec une fourchette de concentrations s'étalant de 6 à 64 nM en juin 2003 et de 24 à 71 nM en janvier 2004, les concentrations minimales étant toujours enregistrées à la station A37.

Comme pour les métaux dissous, la distribution des métaux particulaire met en évidence une très nette augmentation des métaux d'origine typiquement terrigènes (Ni, Co, Mn) dans la baie de Prony, les stations A28 et A31 présentant des caractéristiques intermédiaires. Le chrome particulaire qui n'était pas dosable sous forme dissoute présente une organisation comparable mais avec des gradients beaucoup moins marqués. La distribution du fer particulaire est très nettement différente de celle du fer dissous. Alors qu'aucune différence spatiale n'a été observée pour ce dernier les concentrations en fer particulaire sont en revanche beaucoup plus élevées en baie de prony que dans le canal de la Havannah. Aucune différence spatiale n'est mise en évidence pour le cuivre particulaire.

Quelle que soit la station considérée, les concentrations des formes dissoutes et particulières de Ni et Co sont assez équivalentes. Les concentrations en Fer et Mn particulières et dissous sont équivalentes dans le canal de la Havannah, les formes particulières devenant largement dominantes (facteur 5 pour Fe et 10 pour Mn) au fur et à mesure que l'on s'enfonce dans la baie de Prony. Les concentrations en Cu dissous sont légèrement supérieures à celles de Cu particulaire.

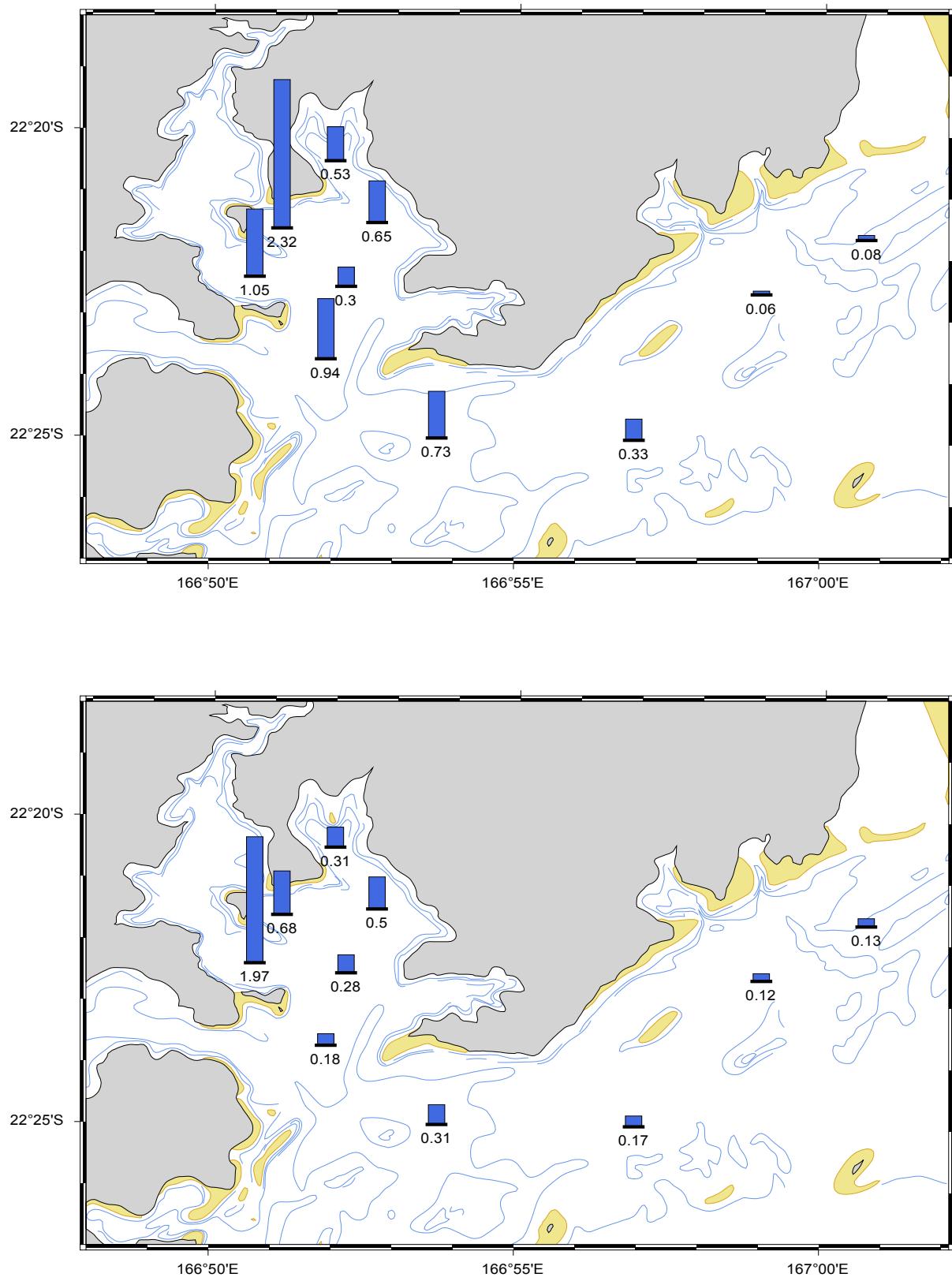


Figure 22: Concentration en Nickel particulaire (nmol/l) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas).

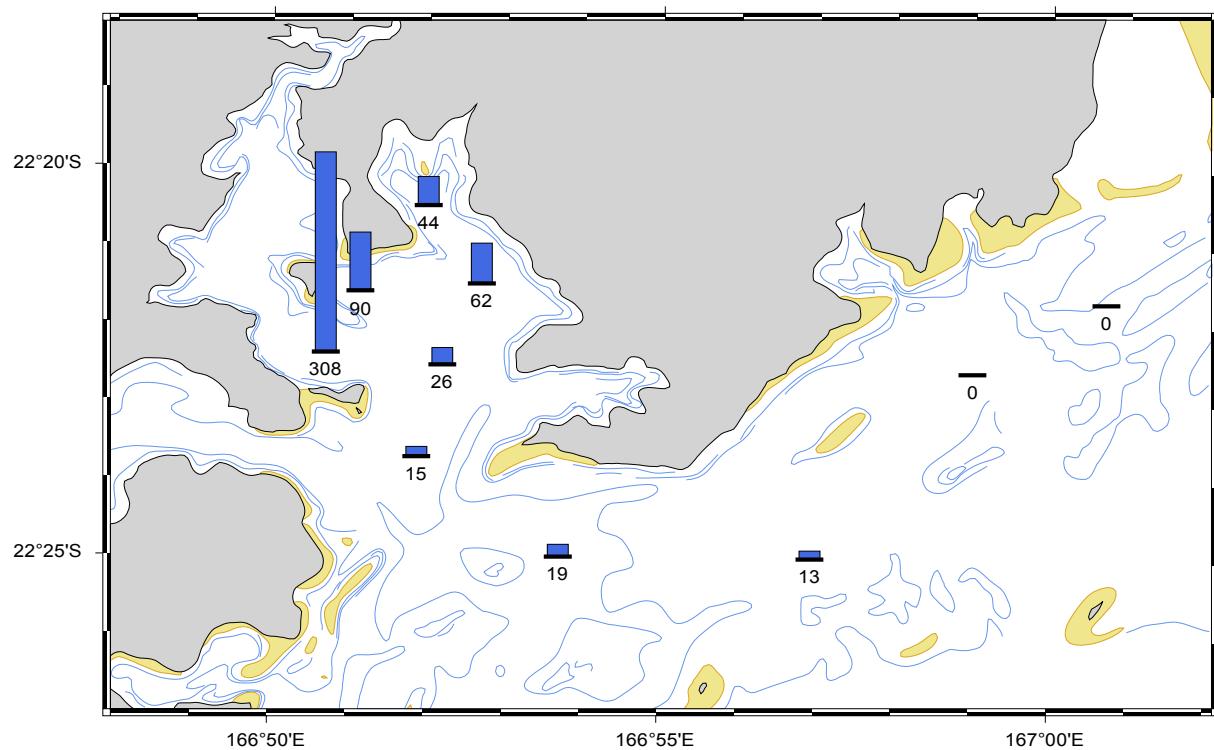
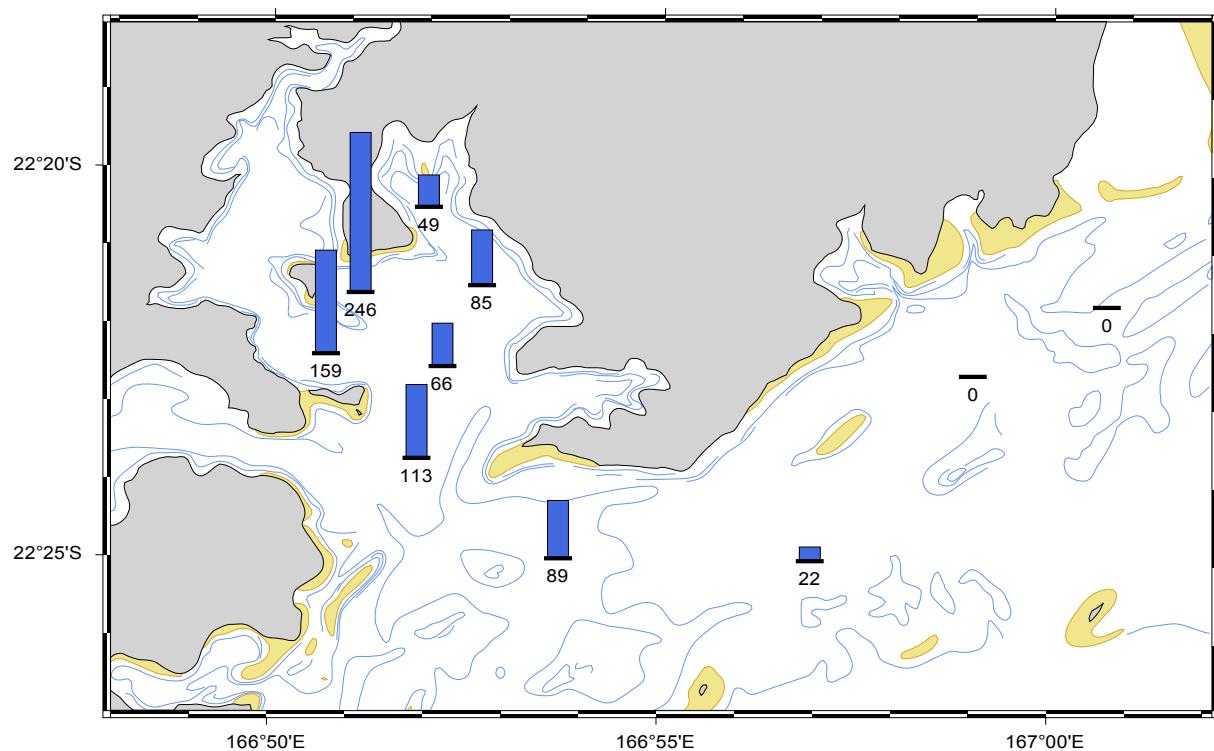


Figure 23: Concentration en Cobalt particulaire (pmol/l) en juin 2003 et janvier 2004 (haut).

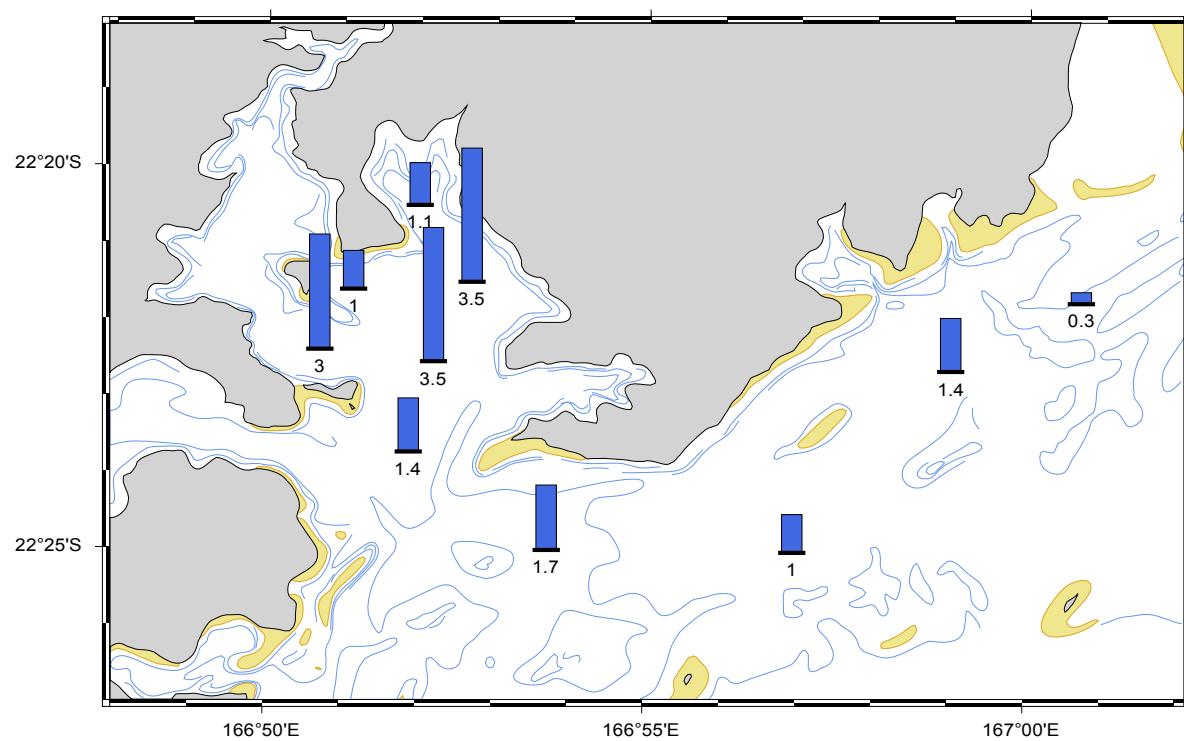
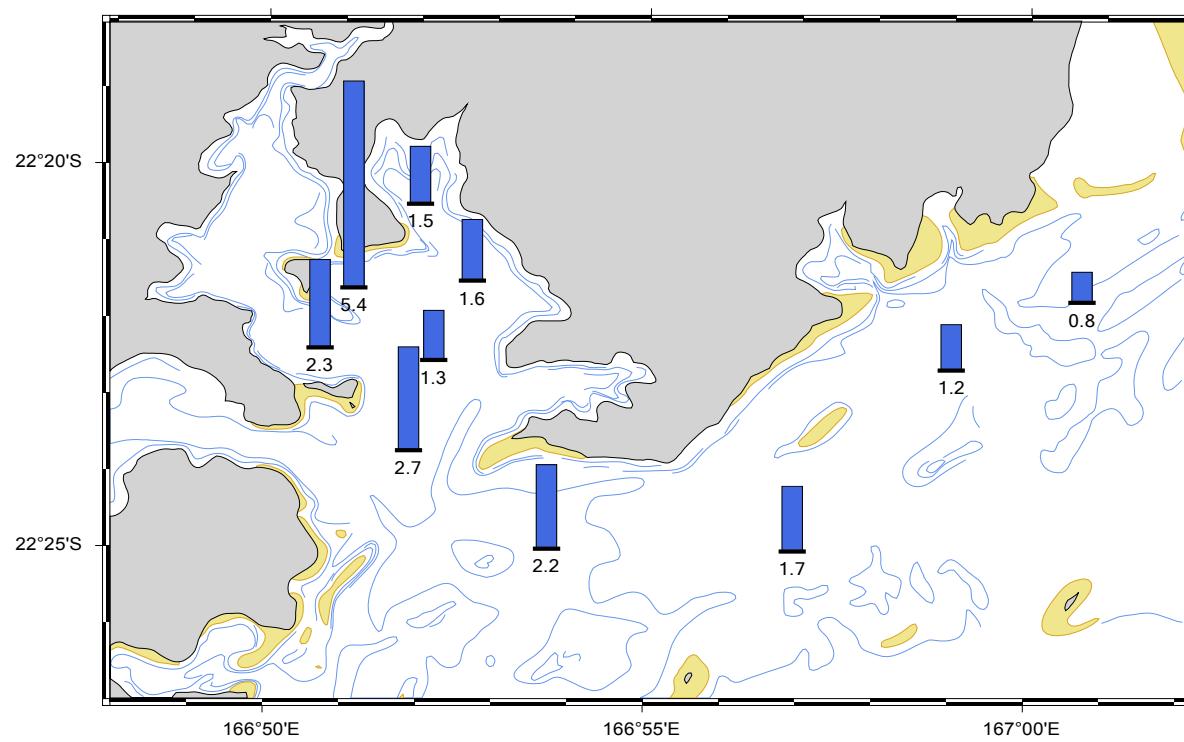


Figure 24: Concentration en chrome particulaire (nmol/l) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas).

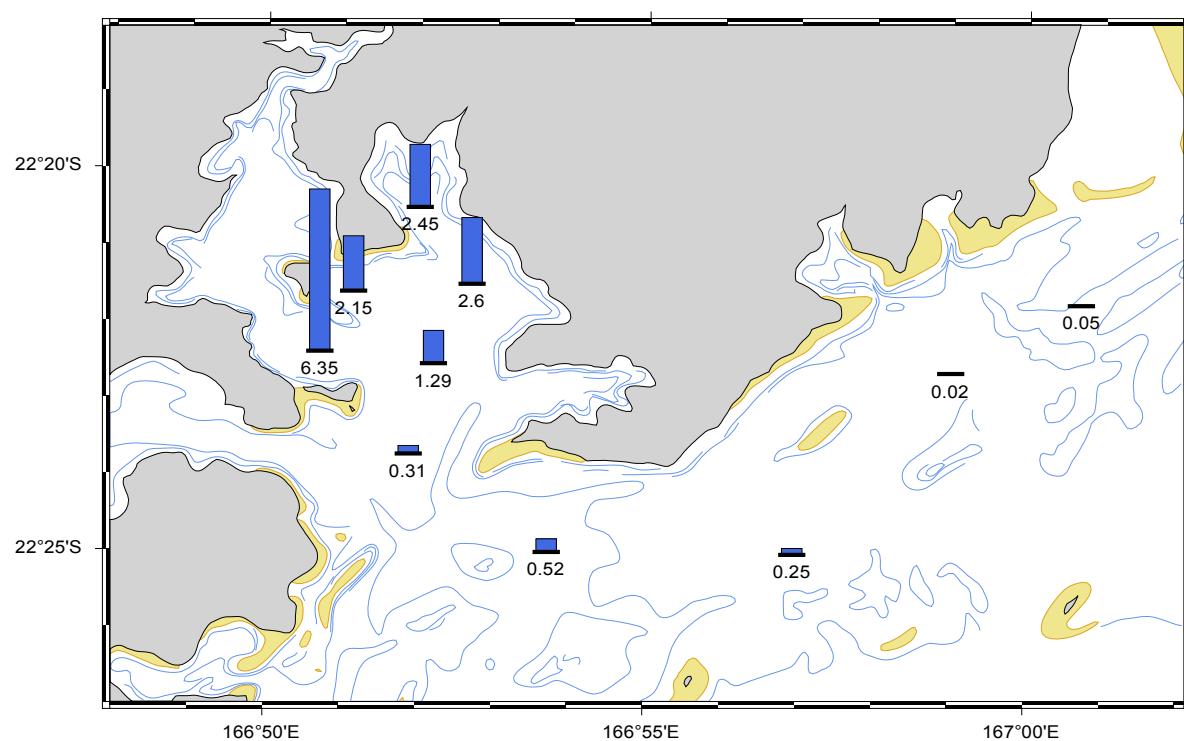
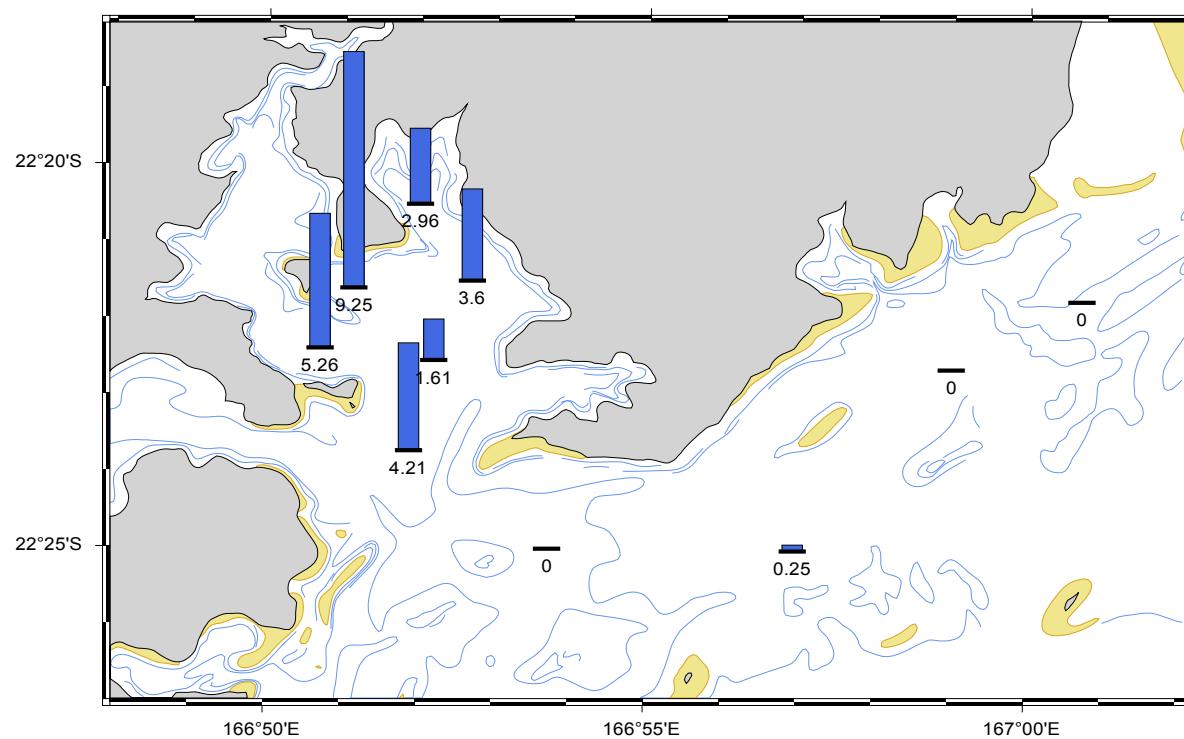


Figure 25: Concentration en manganèse particulaire (nmol/l) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas).

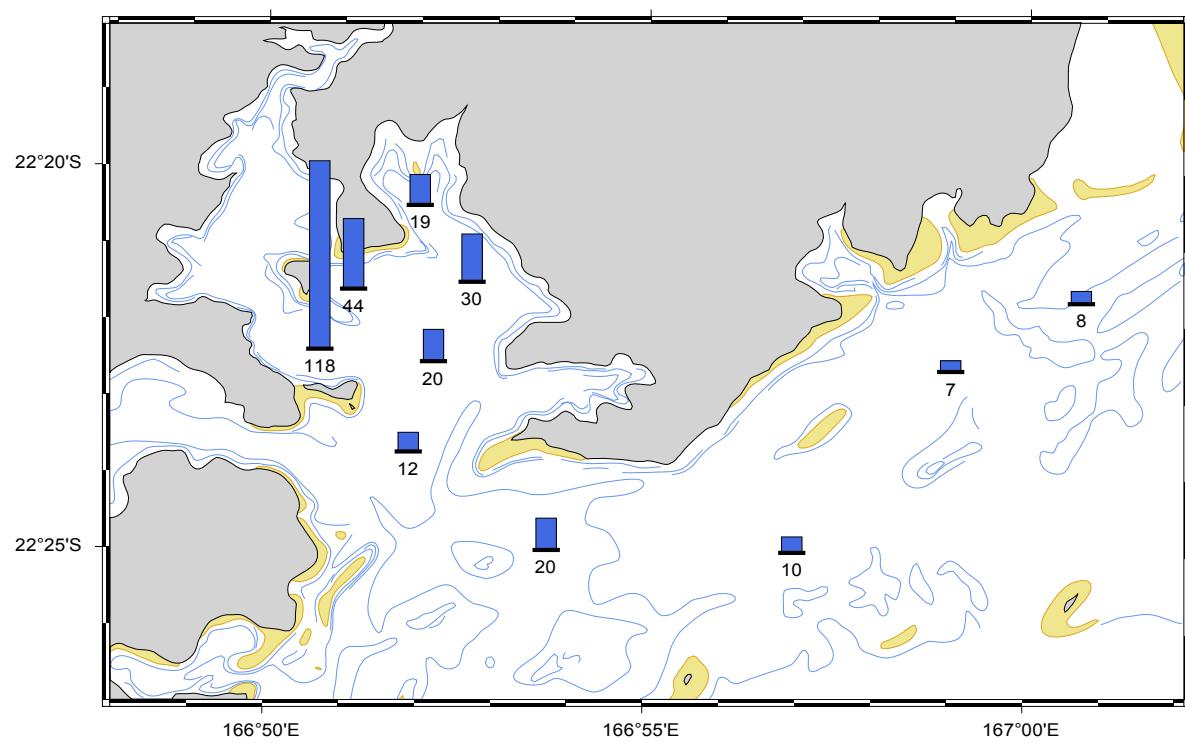
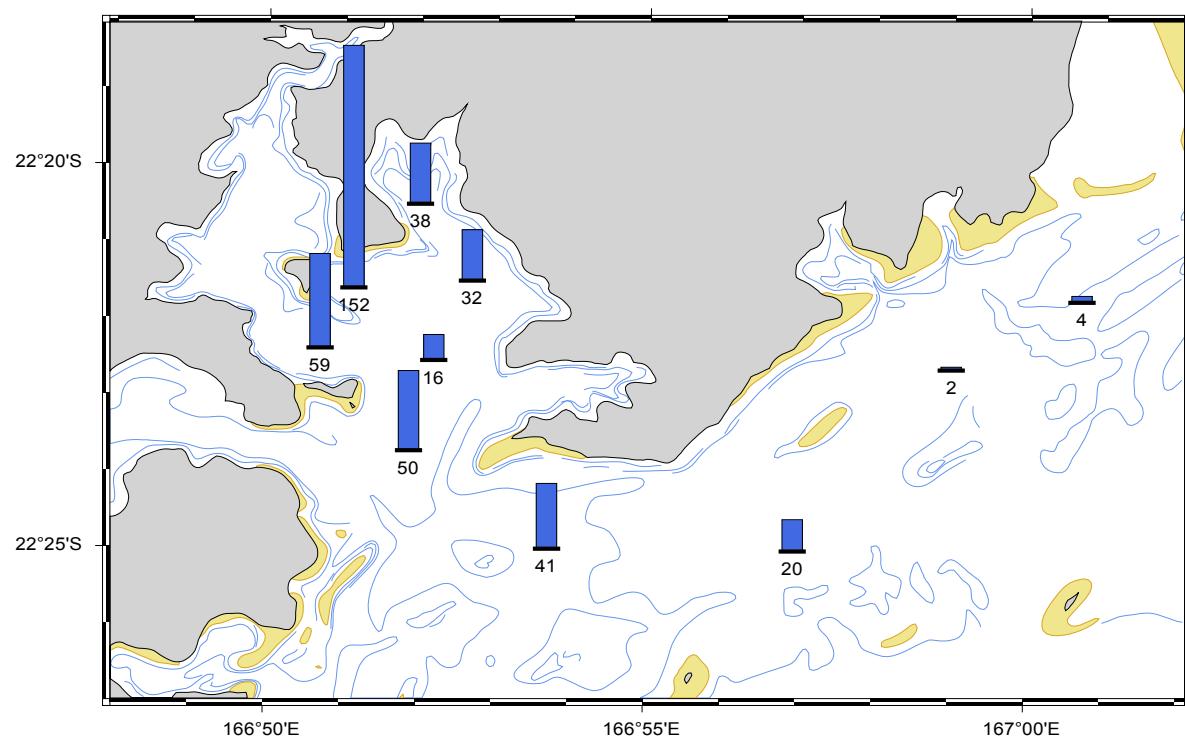


Figure 26: Concentration en fer particulaire (nmol/l) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas).

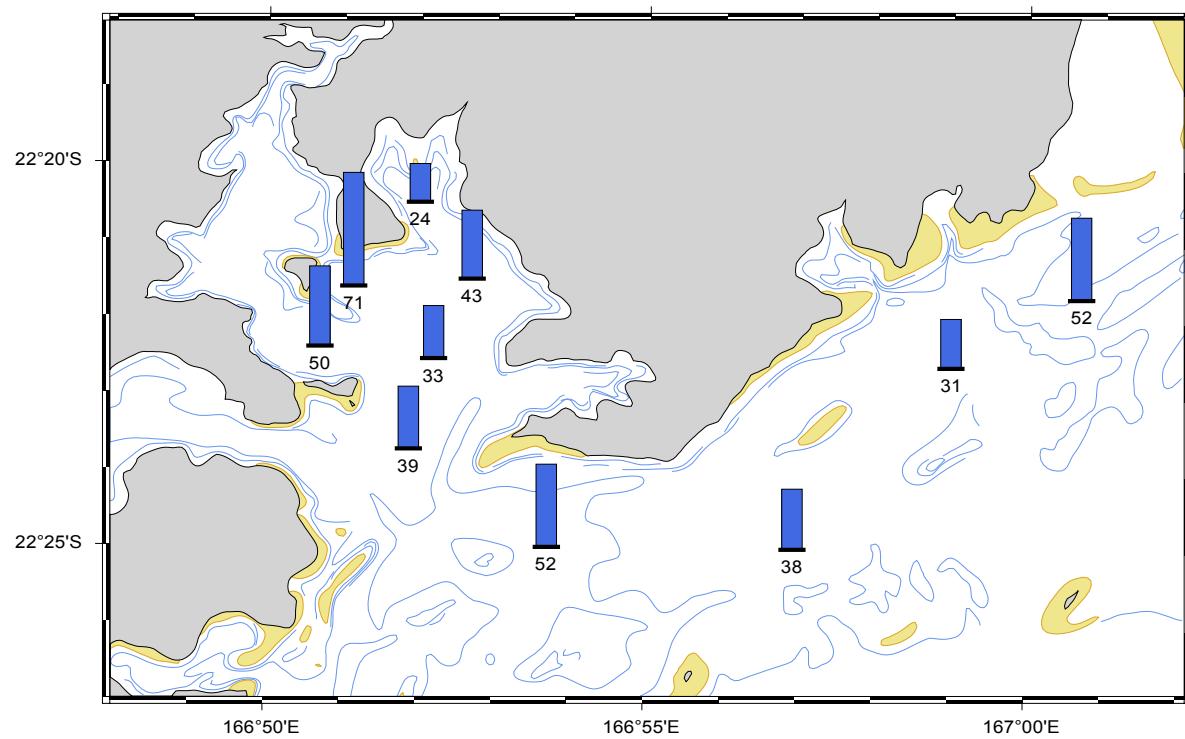
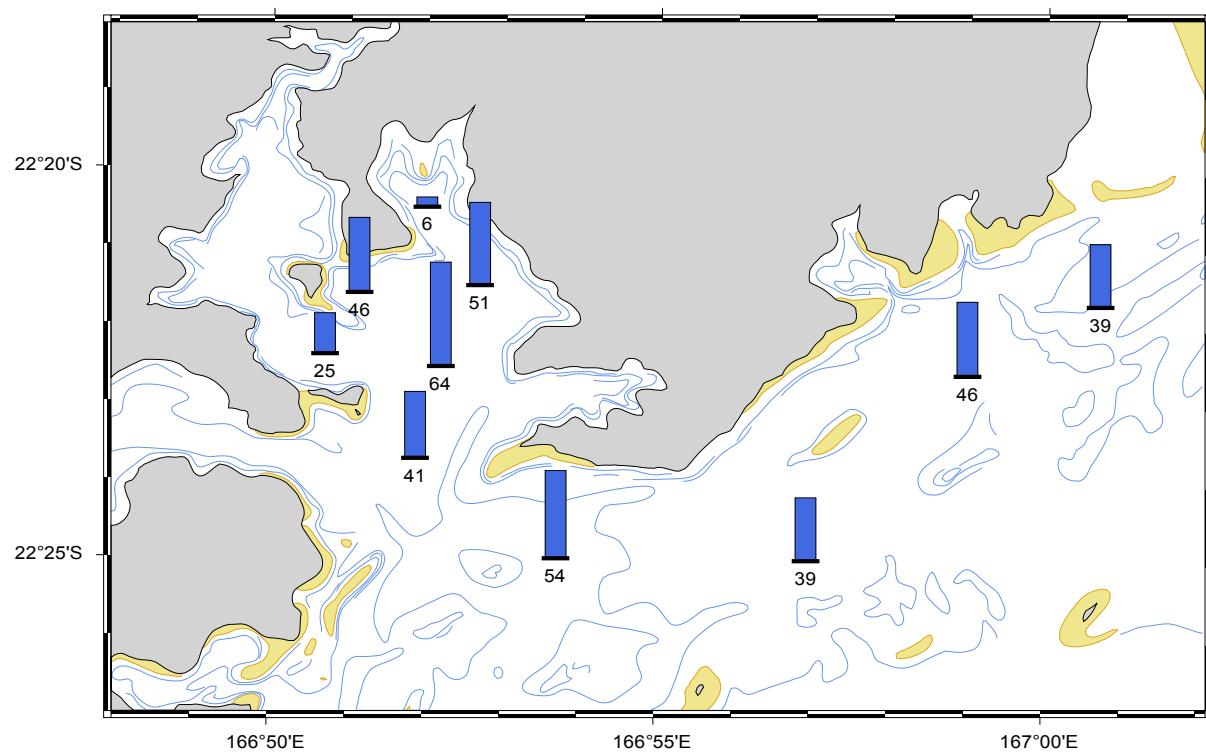


Figure 27: Concentration en cuivre particulaire (pmol/l) en juin 2003 (haut) et janvier 2004 (bas).

7 Evolution sur un an des concentrations en métaux dissous et particulaires

7.1 Evolution sur un an des concentrations en métaux

L'évolution sur un an des concentrations en nickel dissous et particulaire dans le canal de la Havannah et dans la baie de Prony (Fig. 28) ne met pas en évidence de tendance saisonnière clairement identifiable. Les concentrations mesurées dans le canal de la Havannah varient entre 0 et 1,59 nM pour le nickel dissous et entre 0 et 0,67 nM pour le nickel particulaire. Dans la baie de Prony elles varient entre 0,74 et 9,21 pour le nickel dissous et entre 0,3 et 1,68 nM pour le nickel particulaire avec un maximum à 29,8 nM en mai 2004. Cette concentration exceptionnelle en nickel particulaire correspond à l'épisode de pluie associé à une forte turbidité de surface décrit au paragraphe 5.2.

Les concentrations en cobalt (Fig. 29) varient dans le canal de la Havannah entre 0 et 24 pM pour le dissous et entre 0 et 104 pM pour le particulaire. Dans la Baie de Prony ces concentrations varient entre 0 et 187 pM pour le dissous et entre 28 et 183 pM pour le particulaire avec pour ce dernier un maximum à 1019 pM lors de l'épisode pluvieux de mai 2004. Comme pour le nickel, aucune tendance saisonnière bien marquée ne semble identifiable ; les épisodes de pluie, évidemment plus fréquent en saison humide, apparaissent comme les principales variables forçantes des concentrations en nickel particulaire dans l'eau.

L'évolution sur un an des concentrations en manganèse dissous et particulaires (Fig. 30) suit sensiblement la même tendance que le cobalt. Dans le canal de la Havannah les concentrations en manganèse varient entre 0 et 0,05 nM pour le dissous et 0 et 1,4 nM pour le particulaire. Dans la baie de Prony les concentrations en manganèse varient de 0 à 1,44 nM pour le dissous et entre 1 et 4,3 nM pour le particulaire avec pour ce dernier un maximum à 13,4 nM lors de l'épisode pluvieux de mai 2004.

Que ce soit dans le canal de la Havannah comme dans la baie de Prony, les concentrations en cuivre (Fig. 32) varient entre 0 et 0,42 nM pour le dissous et entre 0,001 et 0,078 nM pour le particulaire à l'exception notable de la concentration en cuivre particulaire qui a atteint 0,209 nM lors de l'épisode pluvieux du mois de mai 2004. Ceci démontre que même s'il n'est pas typiquement d'origine terrigène une fraction significative du cuivre peut occasionnellement être amené par l'érosion des sols latéritiques.

Les concentrations en fer dissous varient entre 2,2 et 9,5 nM en baie de Prony et entre 2,3 et 9,8 nM dans le canal de la Havannah avec très peu de différences entre les deux sites. Les concentrations en fer particulaire sont en revanche toujours beaucoup plus faibles dans le canal de la Havannah (0 à 33 nM) qu'en Baie de Prony (7 à 20 nM) avec pour ce dernier site une valeur maximale à 2484 nM correspondant encore une fois à l'épisode pluvieux de mai 2004.

Les résultats obtenus permettent de déterminer la gamme de variabilité des mesures de métaux dissous et particulaire en conditions normales mais ne mettent pas en évidence de saisonnalité bien marquée. En revanche l'épisode de pluie (134 mm en 24 heures) de mai 2004 se traduit par une augmentation systématique considérable de tous les métaux particulaires ce qui démontre que de tels événements hydro-climatiques peuvent ponctuellement entraîner des quantités très significatives de métaux d'origine terrigène dans le lagon, le processus de sédimentation les amenant ensuite à se déposer sur le fonds et en particulier dans les zones où l'hydrodynamisme favorise le dépôt des particules fines.

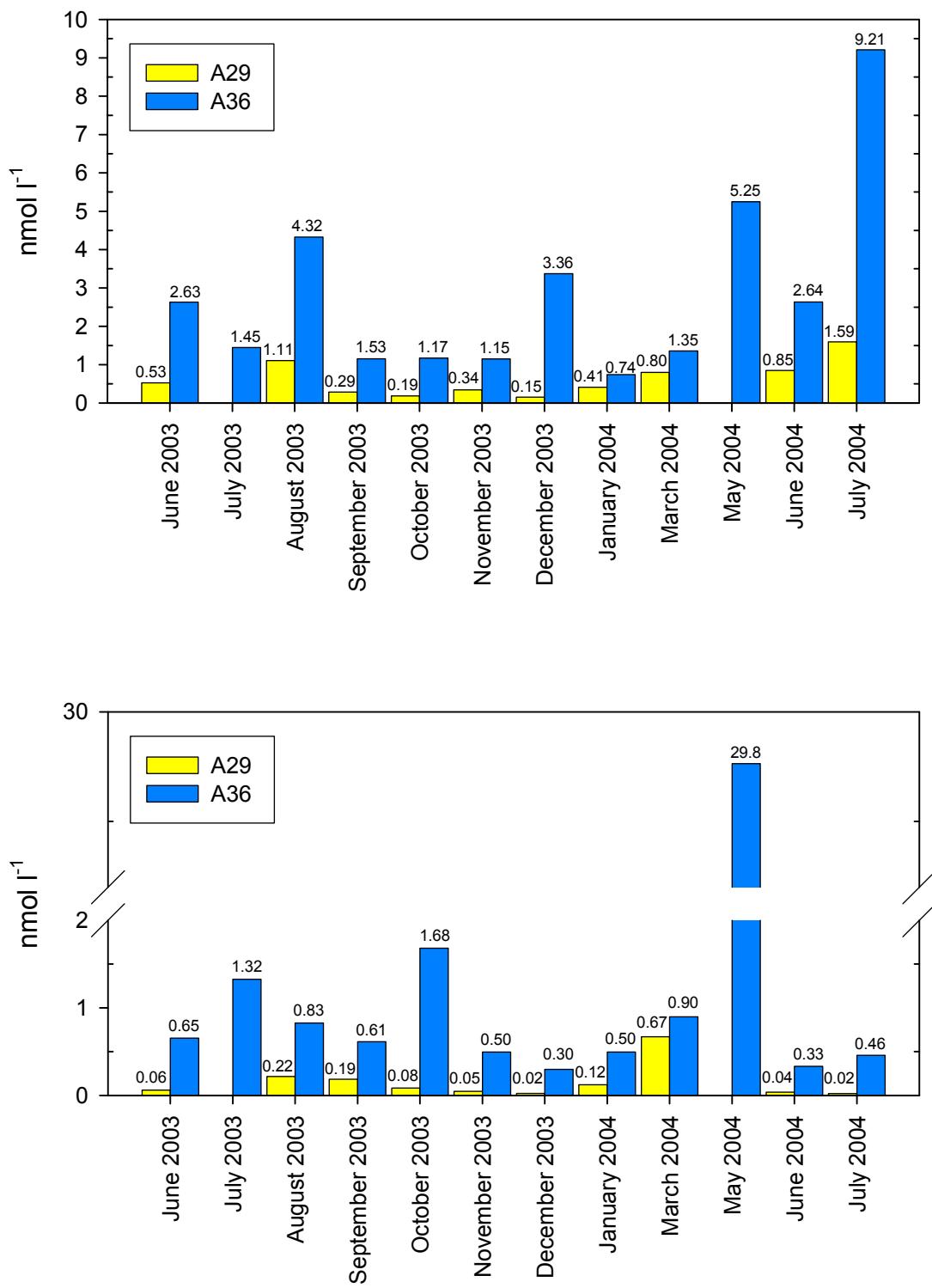


Figure 28: Concentrations en nickel sous forme dissoute (haut) et particulaire (bas) pour les deux stations du suivi temporel

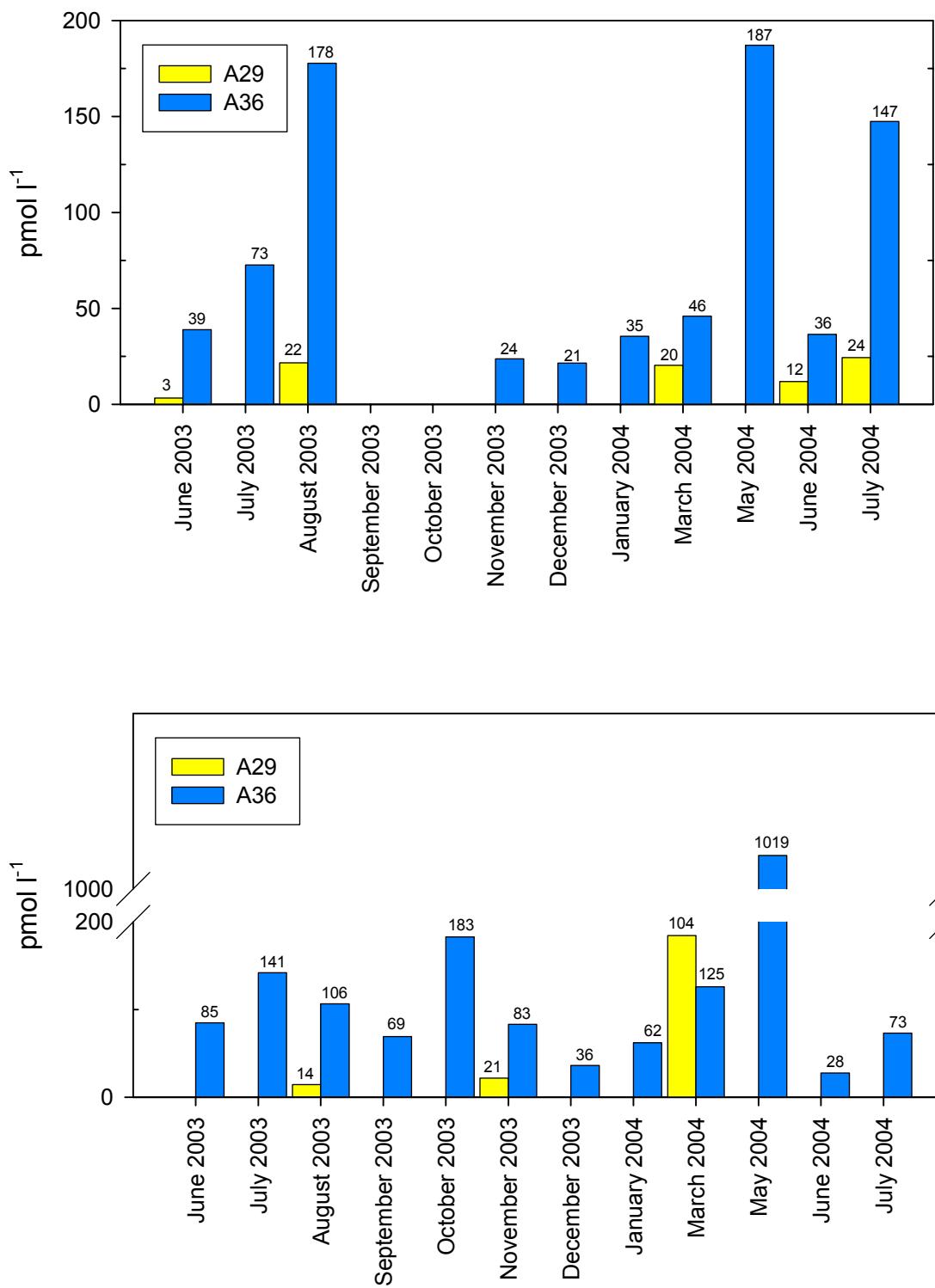


Figure29: Concentration en cobalt sous forme dissoute (haut) et particulaire (bas) pour les deux stations du suivi temporel.

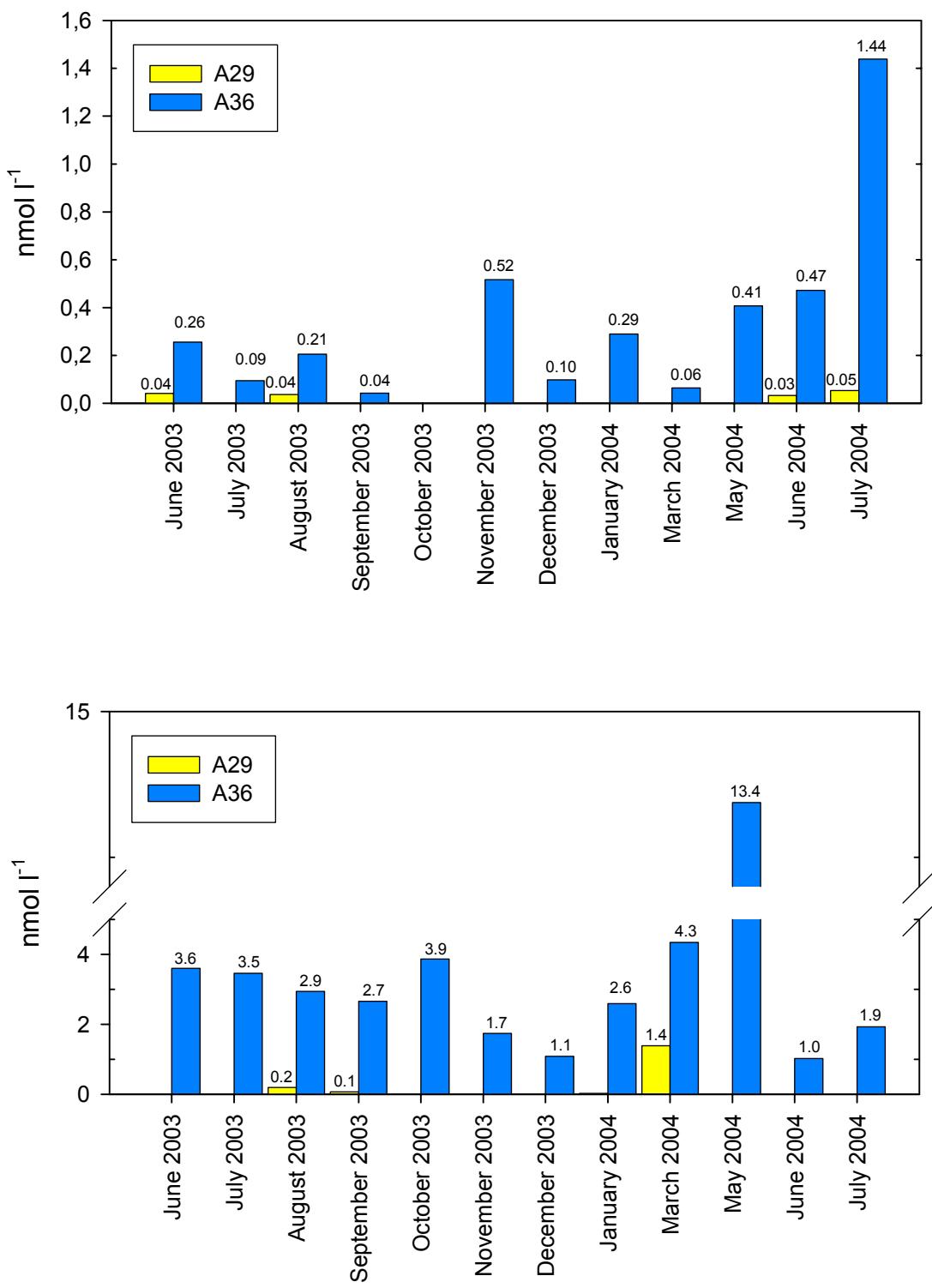


Figure30: Concentration en manganèse sous forme dissoute (haut) et particulaire (bas) pour les deux stations du suivi temporel.

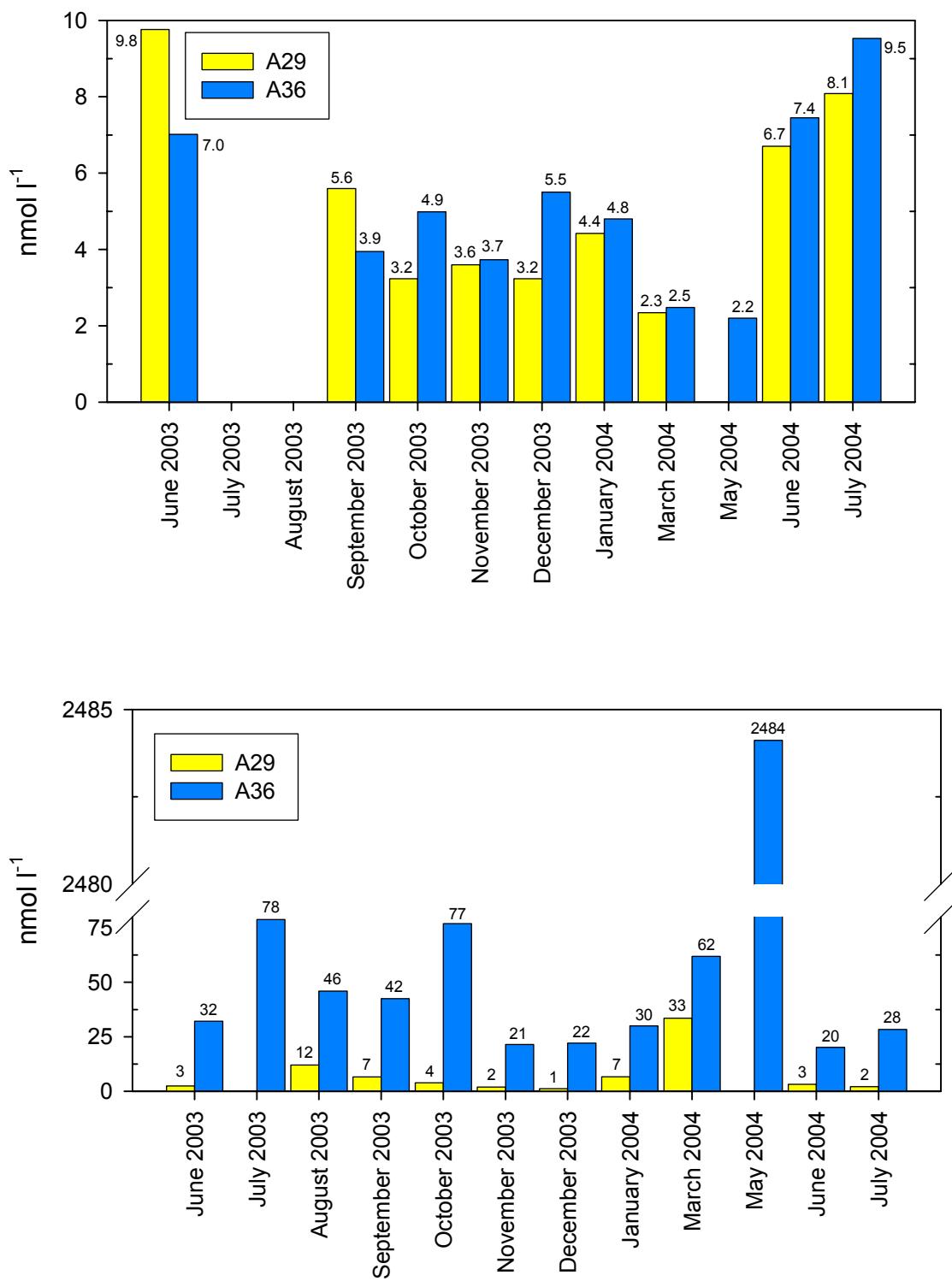


Figure31: Concentration en fer sous forme dissoute (haut) et particulaire (bas) pour les deux stations du suivi temporel.

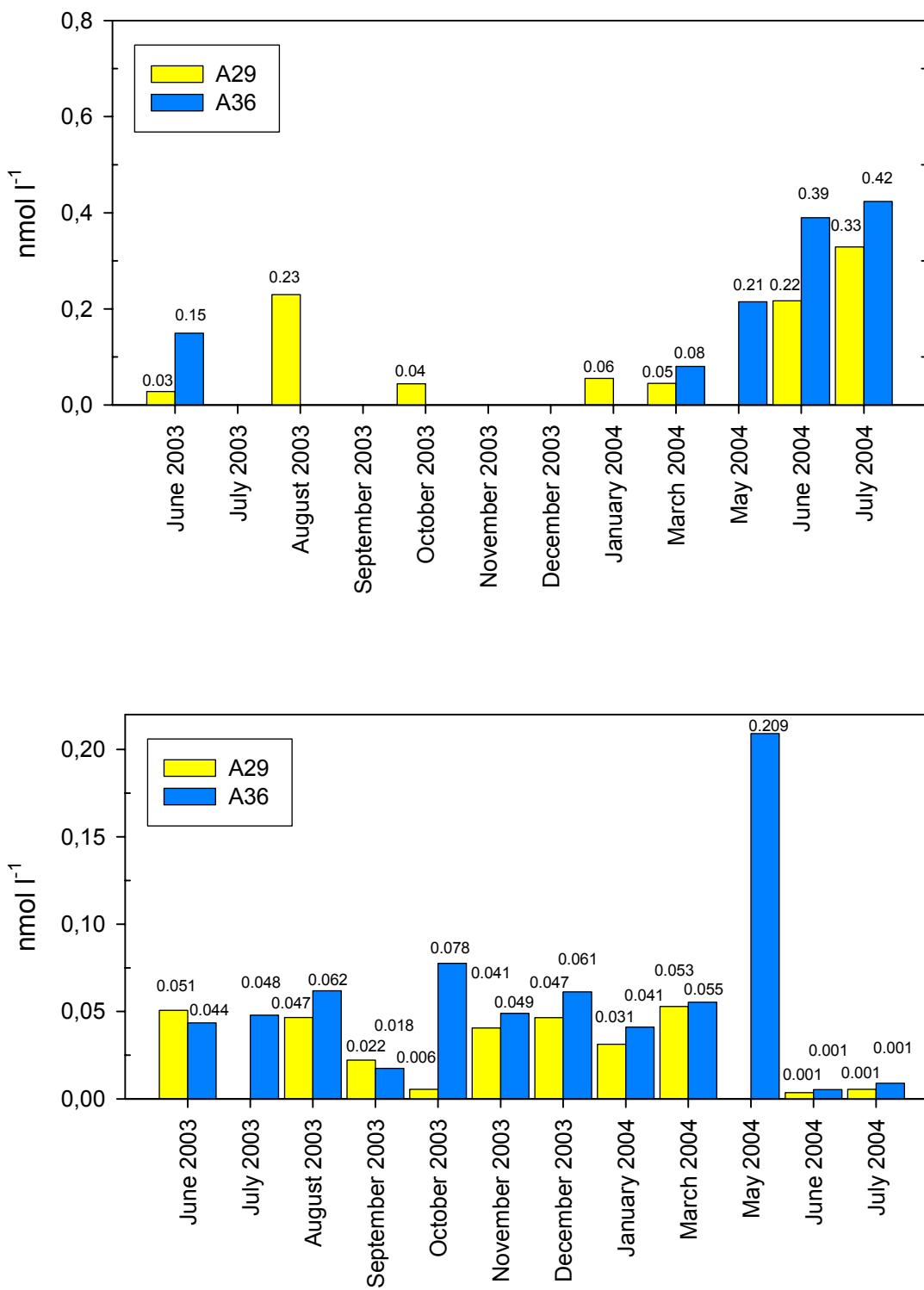


Figure32: Concentration en cuivre sous forme dissoute (haut) et particulaire (bas) pour les deux stations du suivi temporel.

7.2 Comparaison avec des données existantes

Les résultats obtenus dans le cadre des campagnes de juin 2003 et janvier 2004 et du suivi mensuel montrent que les concentrations en métaux dissous sont souvent faibles et du même ordre de grandeur que celle mesurées en océan ouvert pour le canal de la Havannah et du même ordre de grandeur que celles mesurées dans d'autres zones côtières pour la baie de Prony à l'exception du nickel. Les concentrations en nickel dissous dans la baie de Prony sont plus élevées que les concentrations mesurées au large de la Papouasie Nouvelle Guinée ou dans les Golfs de Carpentarie et même dans la baie de Port Jackson en Australie (Munksgaard.& Parry, 2001 ; Mackey et al., 2002 ; Hatje et al., 2003) (Tab. 7). Elles sont par contre toujours situées dans la partie basse de la fourchette de valeurs mesurées dans le lagon autour de Nouméa (baie de Dumbéa, baie de Koutio, Grande Rade) et correspondent donc aux conditions environnementales assez particulières du lagon de Nouvelle-Calédonie.

Tableau 6 : Gamme de concentrations en métaux dissous pour les deux stations du suivi temporel et comparaison avec des concentrations mesurées dans l'océan.

Site	Co (pmol L ⁻¹)	Cr (nmol L ⁻¹)	Cu (pmol L ⁻¹)	Mn (nmol L ⁻¹)	Ni (nmol L ⁻¹)	Fe (nmol L ⁻¹)
Nouvelle-Calédonie / Station A29	<DL – 24	<DL	<DL – 0,30	<DL – 0,05	0,15 – 1,59	<DL – 9,8
Nouvelle-Calédonie / Station A36	21 - 187	<DL	<DL – 0,42	0,03 – 1,44	0,74 – 9,21	<DL – 9,5
Nouvelle-Calédonie / Baie de Dumbéa¹	40 - 370		3,45 – 9,31	3,2 – 5,0	3,6 - 107	3,1 - 22
Australie / Golfe de Carpentarie²	170 - 577		2.32 - 3.99		1.98 - 3.66	1.4 - 9.7
PNG inshore-offshore transect³			0,5 - 1	2 - 6		2
Port Jackson⁴			1,35 – 1,98	8,14 – 39,2	0,8 – 0,91	

1) Données IRD Camellia non publiées

2) Munksgaard & Parry, 2001

3) Mackey et al., 2002

4) Hatje et al., 2003

Les résultats obtenus dans le cadre des campagnes de juin 2003 et janvier 2004 et du suivi mensuel montrent que les concentrations en manganèse, cuivre et fer particulaires mesurées dans la zone de la baie de Prony et du canal de la Havannah sont du même ordre de grandeur ou plus faibles que les valeurs rapportées pour d'autres eaux marines de surface. Les concentrations en cobalt et nickel particulaires sont en revanche globalement plus élevées en baie de prony et plus généralement dans les zones côtières du lagon de Nouvelle-Calédonie, que les valeurs fournies par la littérature pour d'autres eaux océaniques de surface. Ceci constitue une particularité du système lagonaire de Nouvelle-Calédonie.

Tableau 7 : Gamme de concentrations en métaux particulaires pour les deux stations du suivi temporel et comparaison avec des concentrations mesurées dans le Pacifique sud.

Site	Co (pmol L ⁻¹)	Cr (nmol L ⁻¹)	Cu (pmol L ⁻¹)	Mn (nmol L ⁻¹)	Ni (nmol L ⁻¹)	Fe (nmol L ⁻¹)
Nouvelle-Calédonie / Station A29	<DL - 104	<DL - 4.84	0.001 - 0.05	<DL - 1.4	0.02 - 0.67	1.2 - 33.5
Nouvelle-Calédonie / Station A36	28 - 1019	0.45 - 78.2	0.001 - 0.21	1.0 - 13.4	0.30 - 29.8	19.4 - 2484
Nouvelle-Calédonie / Baie de Dumbéa	37 - 8519		103 - 1448	3,2 - 5,0	3,6 - 107	3,1 - 22
Australie / Golfe de Carpentarie²			0,15 – 0,50		0 – 0,08	178 - 1267
Atlantique Nord^{3,, 4, 5, 6, 7} ⁸	4,33 – 22,4		11 – 96,2	0,055 - 17		0,4 – 34,8
Mer des Sargasses^{9, 10, 11}			6,3 - 40	0,029 – 0,11		0,32 – 1,1
Golf de Riga¹²	0,8 – 48,3		2,4 - 29	0,12 – 7,6	1,8 – 55,7	0,23 – 16,8

- 1) Données IRD Camélia non publiées
- 2) Munksgaard & Parry, 2001
- 3) Weinstein & Moran, 2004
- 4) Helmers, 1996
- 5) Lambert *et al.*, 1984
- 6) Krishnawani & Sarin, 1976
- 7) Buat-Menard & Chesselet, 1979
- 8) Bishop & Fleisher, 1987
- 9) Sherrell & Boyle, 1992
- 10) Jickells *et al.*, 1990
- 11) Wallace *et al.*, 1977
- 12) Poikane *et al.*, 2005

Références bibliographiques

- Binet D., Le Borgne R., 1996. La station côtière de Nouméa dix ans d'observations sur l'hydrologie et le pelagos du lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie. *Archives Sciences de la Mer Biologie Marine n°2, Editions IRD, Nouméa*, 37 p.
- Bishop J.K.B., Fleisher M.Q., 1987. Particulate manganese dynamics in Gulf Stream warm-core rings and surrounding waters of the N.W. Atlantic. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51: 2807-2825.
- Buat-Menard P., Chesselet R., 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth & Planetary Science Letters*, 42: 399-411.
- Bujan S., Grenz C., Fichez R., Douillet P., 2000. Evolution saisonnière du cycle biogéochimique dans le lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie. Application d'un modèle compartimental. *C. R. Académie des Sciences, Paris, Life Sciences, Ecology*, 323 : 225-233

- Dandonneau Y., Gohin F., 1984. Meridional and seasonal variations of the sea surface chlorophyll concentration in the southwestern tropical Pacific (14 to 32 °S, 160 to 175 °E). *Deep Sea Research.*, **31**: 1377-1393.
- Fichez R., Adjroud M., Bozec Y.M., Breau L., Chancerelle Y., Chevillon C., Douillet P., Fernandez J.M., Frouin P., Kulbicki M., Moreton B., Ouillon S., Payri C., Perez T., Sasal P., Thébault J., 2005. A review of selected indicators of particle, nutrient and metals inputs in coral reef lagoon systems. *Aquatic Living Resources*, **18**: 125-147
- Fichez R., Chifflet S., Douillet P., Gérard P., Ouillon S. Biogeochemical typology and temporal variability of lagoon waters in a coral reef ecosystem subject to terrigenous and anthropogenic inputs (New Caledonia). Soumis à *Marine Pollution Bulletin*.
- Hatje V., Apté S.C., Hales L.T., Birch G.F., 2003. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. *Marine Pollution Bulletin*, **46**: 719-730.
- Helmers T., 1996. Trace metals in suspended particulate matter of atlantic ocean surface water (40° N to 20° S). *Marine Chemistry*, **53**: 51-67.
- Jacquet S., 2005. Impact des apports en nutriments sur le réseau trophique planctonique du lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie. Thèse de l'Université Paris VI, 228 p.
- Jickells T.D., Deuser W.G., Belastock R.A., 1990. Temporal variaitons in the concentrations of some particulate elements in the surface waters of the Sargasso Sea and their relationship to deep-sea fluxes. *Marine Chemistry*, **29**: 203-219.
- Krishnaswami S., Sarin M.M., 1976. Atlantic surface particulates: composition, settling rates, and dissolution in the deep sea. *Earth & Planetary Science Letters*, **32**: 430-440.
- Lambert C.E., Bishop J.K.B., Biscaye P.E., Chesselet R., 1984. Particulate aluminium, iron and manganese chemistry at the deep Atlantic boundary layer. *Earth & Planetary Science Letters*, **70**: 237-248.
- Le Borgne R., Rodier M., Le Bouteiller A., Kulbicki M., 1997. Plankton biomass and production in an open atoll lagoon : Uvea, New Caledonia. *Journal of Experimental Marine Biology & Ecology*, **212** : 187-210.
- Mackey D.J., O'Sullivan J.E., Watson R.J., Dal Pont G., 2002. Trace metals in the Western Pacific : temporal and spatial variability in the concentrations of Cd, Cu, Mn and Ni. *Deep-Sea research Part 1*, **49**: 2241-2259.
- Munksgaard.N.C., Parry.D.L., 2001. Trace metals, arsenic and lead isotopes in dissolved and particulate phases of north Australian coastal and estuarine seawater. *Marine Chemistry*. **75**: 165-184.
- Ouillon S., Douillet P., Andréfouët S., 2004. Coupling satellite data with in situ measurements and numerical modeling to study fine suspended sediment transport: a study for the lagoon of New Caledonia. *Coral Reefs*, **23**: 109-122.

- Partensky F. et al., 1996. Vertical structure of picophytoplankton at different trophic sites of the tropical NE Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research*, 43: 1191-1213.
- Pinazo C., Bujan S., Douillet P., Fichez R., C. Grenz, Maurin A., 2004. Impact of wind and freshwater inputs on phytoplankton biomass in the coral reef lagoon of New Caledonia during the summer cyclonic period : a coupled 3D biogeochemical modelling approach. *Coral Reefs*, 23: 281-296.
- Poikane R., Carstensen J., Dahllöf I., Aiguars J., 2005. Distribution patterns of particulate trace metals in the water column and nepheloid layer of the Gulf of Riga. *Chemosphere*, 60: 216-225.
- Rougerie F., 1986. Le lagon sud-ouest de Nouvelle-Calédonie : spécificité hydrologique, dynamique et productivité. *ORSTOM. Études et thèses*, Nouméa, 224 p.
- Sherell R.M., Boyle E.A., 1992. The trace metal composition of suspended particles in the oceanic water column near Bermuda. *Earth & Planetary Science Letters*, 111: 155-174.
- Stumm.W., Morgan.J.J., 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. (Third Edition) John Wiley & Sons, Inc. New York
- Szymczak.R., 1997. Radionuclides as Tracers of Dynamic Biogeochemical Processes in Tropical Marine Systems. Radioprotection – Colloques. Vol.32, C2, pp.183-188
- Tenorio M.M.B., Le Borgne R., Rodier M., Neveux J., 2005. The impact of terrigenous inputs on the Bay of ouinné (new Caledonia) phytoplankton communities: A spectrofluorometric and microscopic approach. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 64: 531-545.
- Wallace G.T., Hoffman G.L., Duce R.A., 1977. The influence of organic matter and atmospheric deposition on the particulate trace metal concentration of northwest Atlantic surface seawater. *Marine Chemistry*, 5: 143-170.
- Weinstein S.E., Moran B.S., 2004. Distribution of size fractionated particulate trace metals collected by bottles and in situ pumps in the Gulf of maine-Scotian Shelf and Labrador Sea. *Marine Chemistry*, 87: 121-135.

ANNEXE 1

*Descriptif détaillé de la méthode de prélèvement
et de dosage des métaux dissous et particulaires*

ANNEXE I

Determination of Trace Metals in Marine Waters by Off-Line Preconcentration using 8-hydroxyquinoline with Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry.

Application

This method describes the procedure for determination of 'dissolved' resin retained trace metals in marine waters.

Summary of Method

Dissolved metal concentrations were determined with a technique used by Waite.D.T and Szymczak (1993) and Szymczak.R (1997). Marine samples were collected and filtered (0.4μm). The dissolved trace metals are pre-concentrated (approximately 500ml) onto a Sep-Pak column containing immobilised 8-hydroxyquinoline. The dissolved trace metals retained on the columns are subsequently eluted using 5ml 0.7M nitric acid generating a pre-concentration factor of 100. In addition a significant proportion of the saline matrix is eliminated during the pre-concentrating step. Samples were analysed using High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry or graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS).

Equipment and Supplies

Preconcentration system – System containing no metal parts in the analyte flow path, constructed of teflon and polypropylene.

Column – Sep-Pak C₁₈ Classic Cartridges (Waters Corporation).

Water samplers – 5 litre Teflon lined Go-flo water samplers (General Oceanics).

Filter Holders – Swinnex 25mm (Millipore).

Filters – 0.4μm Nuclepore track-etch polycarbonate membrane filters (Whatman).

Reagents and Standards

Reagents – were of suprapur quality or sub-redistilled.

Nitric acid 1.0 M – Dilute 48ml conc. nitric acid (65%) to 1000ml with Milli-Q water.

Methanol sol 50% – Diluted 500ml methanol to 1000ml with Milli-Q water.

8-hydroxyquinoline 0.05M/Methanol – Dissolved 7.6g of 8-hydroxyquinoline in 1000ml of methanol.

Nitric acid – 65% conc. (Merck, suprapur, ROMIL-UpA, Ultra purity).

Laboratory - A clean room was utilised to prepare columns and treat samples after preconcentration, however during preconcentration of the metals work was carried out within a sealed glove box to minimise metal contamination from dust particles.

Labware – All labware and equipment was cleaned before use. Labware was sequentially soaked in a 5% Decon 90 solution, 6 M hydrochloric acid solution and finally a 3 M nitric acid solution for a minimum of 5 days. Between each bath the labware was thoroughly rinsed with 18.0 MΩ·cm at 25 °C or better water (Barnstead, Milli-Q).

Procedure

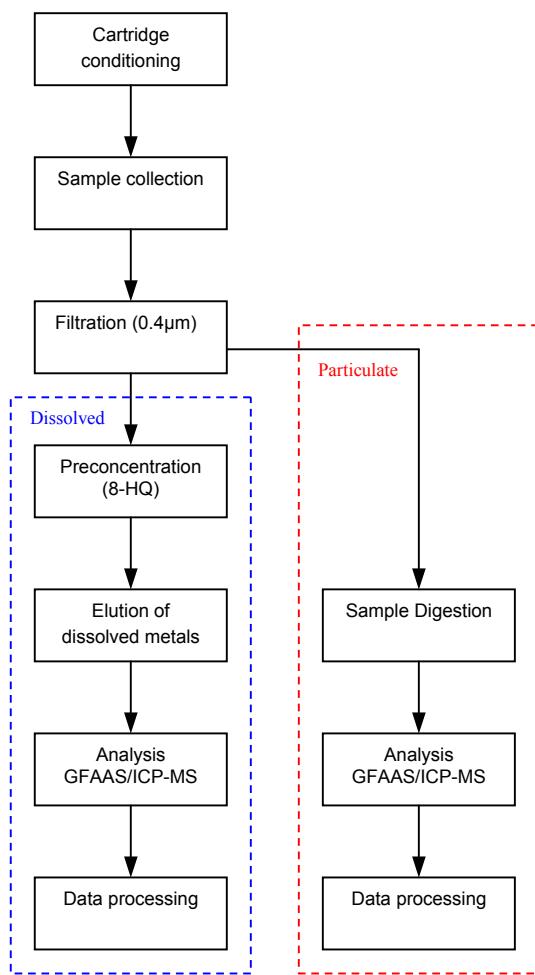
Column Conditioning - Successive 10ml treatments of the following reagents were passed through the Sep-Pak column using high purity nitrogen gas. Methanol, 50% methanol solution, 0.7M nitric acid, Milli-Q water, 0.7M nitric acid and with a final 20ml rinse with Milli-Q water. Each treatment was passed through the cartridge at an approximate flow rate of 5ml min⁻¹. The final stage involved immobilising 8-hydroxyquinoline onto the resin by passing 5ml of 0.05M 8-hydroxyquinoline / methanol solution through the cartridge at 5ml min⁻¹.

Sample Collection

Samples were collected in acid rinsed teflon lined 5 litre GO-FLO water samplers (General Oceanics Inc, USA) from a small boat, upwind any larger research vessel. The GO-FLO samplers were primed to be open at the site and lowered into the water from the bow. The person sampling wore gloves to avoid contaminating the sample. The boat was then driven slowly into wind flushing seawater through the GO-FLO sampler. After significant flushing the GO-FLOs were closed and the sample returned for processing in a sealed glove box.

Note: The stops cocks on the GO-FLO bottles were covered with plastic bottles to avoid any exposure with the atmosphere, water and any other element that may contaminate the sample, as these serve as the connector link to the preconcentration system.

Principle



Sample Preparation

Metal Pre-concentration

The GO-FLO samplers were pressurised using pure nitrogen. The stopcock at the base of the GO-FLO was opened and purged to remove any contamination which may have been picked up during manipulation of the bottle. The sample line (Teflon) was connected and again purged with the sample for several minutes. The sample line consists of a single tube which splits into two lines by way of a three way valve. The two lines being used to collect duplicate samples. After purging the system a filter holder (Swinnex 25mm, Milli-Pore Corporation, USA) containing 0.4 μm acid washed membrane filter (polycarbonate, Nuclepore) was connected to each of the lines. Each filter was initially inverted and opened slowly to avoid trapping any air in the filter and hence inhibiting the flow. Approximately 100ml (volume recorded) of the sample was filtered through each of the lines and discarded. The Sep-Pak cartridges containing immobilised 8-hydroxyquinoline were connected and the valves opened. The system was then left to run until approximately 500ml (volume recorded) of seawater sample had passed through each cartridge. The filter and cartridge were then removed from the sample line and pure nitrogen gas

connected to remove any excess sample still remaining before being sealed in acid washed bags and polypropylene vials, respectively. These were stored until they could be eluted. The preconcentration system was contained in an air tight Perspex container to reduce any atmospheric particulate contamination.

Column Elution

5mls of ultrapure water was passed through the column, this serves to rinse the column of matrix components remaining from the preconcentration step. The metals were subsequently eluted using 5ml 0.7M nitric acid. The samples are then diluted to 10ml with milli-Q and a Rh internal standard added to give a final concentration of 0.5 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Filters

Loaded filters were removed from their holders and transferred, using teflon tweezers to small polyethylene bottles. The filters were digested by adding 1ml of conc. nitric acid (Merck, Ultrapur). The samples were then left to cold digest for 48 hours. The samples were then carefully placed into a sand bath and heated to 65°C for a futher 24 hrs. The samples were then diluted to 10ml with milli-Q and a Rh internal standard added to give a final concentration of 0.5 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Samples

Priot to analysis all samples were stored in suitably cleaned containers (e.g. polypropylene test tubes with air tight tops).

Standards

High purity grade chemicals (99.999% pure) stock standards (1000 mg l^{-1}) were used for the analysis. Calibration standards were prepared daily from these stock standards.

Calibration and Analysis / Quality Control

Analysis was performed using Sector Field high resolution ICP-MS (Axiom, VG Elemental, UK). 3 replicate measurements for standards and sampler were performed using an 8 point calibration in the range of 0 to 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ at a flow rate of approximately 1 ml min^{-1} and the analyte mass monitored. SLRS-4 certified reference material was also analysed for quality control measures. In both standards and CRM Rh was used an an internal standard with a final concentration of 0.5 $\mu\text{g l}^{-1}$. No significant signal drift was observed over the analysis period, however, any minor drift was adjusted by the Rh internal standard. Analysis of the SLRS-4 yielded values that were similar to those provided by the certificate of analysis. It should be noted that the SLRS-4 was directly aspirated into the HR-ICP-MS to ascertain calibration standards were correct and formed no part of the particulate filter digestion or 8-HQ/Sep-pak preconcentration or elution.

Ion	[Mean] ($\mu\text{g l}^{-1}$)	[Certified] ($\mu\text{g l}^{-1}$)
^{27}Al	49.0 ± 3.5	54.0 ± 4.0
^{52}Cr	0.29 ± 0.01	0.33 ± 0.02
^{55}Mn	2.95 ± 0.20	3.37 ± 0.18
^{56}Fe	93.45 ± 2.3	103.0 ± 5.0
^{59}Co	0.02 ± 0.00	0.03 ± 0.01
^{60}Ni	0.74 ± 0.03	0.67 ± 0.08
^{63}Cu	1.61 ± 0.05	1.81 ± 0.08
^{66}Zn	1.47 ± 0.22	0.93 ± 0.10
^{111}Cd	0.02 ± 0.001	0.012 ± 0.002
^{208}Pb	0.08 ± 0.003	0.086 ± 0.007

Table. 1. Results of analytical quality control using SLRS-4 Certified reference material.

Linear dynamic range

For all elements the calibration was linear over the concentration range determined.

Interferences

Matrix - matrix interferences in marine waters can be very significant therefore preconcentration removed a significant proportion of the matrix and the Rh internal standard corrected any differences between the standards and samples.

Polyatomic interferences – Polyatomic interferences were corrected by altering the ion mass resolution.

Operating conditions for HR-ICP-MS

Forward power (W)	1350
Plasma gas (l min^{-1})	14.0
Auxillary gas (l min^{-1})	0.85
Nebulizer gas (l min^{-1})	0.75
Sample flow (l min^{-1})	1
Torch	Fassel (quartz)
Nebulizer	Concentric (quartz)
Spray Chambers	Cyclonic + bead impact

Interface

Sampler	Ni
Skimmer	Ni

Mass Spectrometer

Ion masses (m/z) at 400 resolution
 ^{208}Pb

Ion masses (m/z) at 4000 resolution
 ^{27}Al , ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{63}Cu , ^{66}Zn

Ion	[Mean] ($\mu\text{g l}^{-1}$)
^{52}Cr	0.005
^{55}Mn	0.004
^{56}Fe	0.13
^{59}Co	0.001
^{60}Ni	0.082
^{63}Cu	0.026
^{66}Zn	0.06

Table. 2. Instrument detection Limits (3SD)

Metal Recovery

Due to the direct preconcentration of seawater samples it was not possible using this technique to compare the results with those of a certified reference material – without the possibility of introducing unbiased errors. Therefore, recovery test were performed using radiotracers in filtered marine samples. This technique is very sensitive and allowed tests to be performed on real unaltered (in terms of pH) samples.

Filtered samples were spiked with between 1 and 1.5 Bq ml^{-1} of Ni^{63} , Cr^{51} , Mn^{54} , Co^{57} , and Zn^{65} and allowed to equilibrate overnight. The spiked seawater samples were tested for activity at the beginning, middle and end of the each run to ensure concentrations remained constant. After passage through the column the remaining activity retained was determined using liquid scintillation counting (Ni^{63}), and gamma spectroscopy.

Element	Recovery (%)
Cu	89.7 ± 3.1 (a)
^{51}Cr	
^{54}Mn	96 (b)
^{57}Co	
^{63}Ni	85.3 ± 2.8
^{65}Zn	

(a) = recovery test performed using ultrapur water sample due to the very short half life of ^{65}Cu .

(b) = recovery indicated by Waite and Szymczak (1993).

Table. 3. Spiked recoveries

Blanks (8-HQ/Sep-Pak cartridges)

Element	[Mean] ($\mu\text{g l}^{-1}$)
^{52}Cr	0.013 ± 0.008
^{55}Mn	<LD
^{56}Fe	6.1 ± 0.4
^{59}Co	<DL
^{60}Ni	0.276 ± 0.052
^{63}Cu	0.229 ± 0.077
^{66}Zn	$0 \pm$

Table. 4. Method blanks (<LD = < Instrument Detection limit)

Blanks (Filters)

Element	[Mean] ($\mu\text{g l}^{-1}$)
^{52}Cr	1.33 ± 0.235
^{55}Mn	<LD
^{56}Fe	0.665 ± 0.135
^{59}Co	0.055 ± 0.023
^{60}Ni	0.203 ± 0.006
^{63}Cu	0.115 ± 0.008
^{66}Zn	$0 \pm$

Table. 5. Method blanks (<LD = < Instrument Detection limit)

References

Szymczak.R (1997) Radionuclides as Tracers of Dynamic Biogeochemical Processes in Tropical Marine Systems. *Radioprotection – Colloques*. Vol.32, C2, pp.183-188.

Waite.D.T & Szymczak.R (1993) Manganese Dynamics in Surface Waters of the Eastern Caribbean. *Journal of Geophysical Research*. Vol.98, No.C2, pp.2361-2369.

Waite.D.T & Szymczak.R (1993) Particulate Iron Formation Dynamics in Surface Waters of the Eastern Caribbean. *Journal of Geophysical Research*. Vol.98, No.C2, pp.2371-2383.

ANNEXE 2

Calendrier des campagnes d'échantillonnage

ANNEXE II

Un certain nombre de sorties n'ont pas pu être réalisées (voir tableau A.1) pour les raisons suivantes:

- ✓ **Conditions de vent:** les conditions d'accès au Canal de la Havannah ne peuvent pas se faire en toute sécurité avec une embarcation légère (longueur hors tout 5.5m) lorsque l'alizé est établi à plus de 18 Nds. Ces conditions sont malheureusement relativement fréquentes dans cette zone.
- ✓ **Pluviométrie importante:** L'accès au site de Goro-Ni peut être délicat lors de fortes pluies qui entraînent des débordements de creeks et rendent dangereux le franchissement des radiers. Pourtant ce type d'épisode devra impérativement être échantillonné pour disposer de données en conditions extrêmes.
- ✓ **Utilisation de l'embarcation fournie par Goro-Ni.** Le contrat de consultance (IRD/Goro-Ni) prévoyait la mise à disposition d'une embarcation légère (de type zodiac) par Goro-Ni pour l'échantillonnage. Les conditions de mise à l'eau sur site ne permettaient pas l'utilisation de cette embarcation à des fins réguliers. Les sorties ont donc été effectuées avec un prestataire extérieur à partir d'août 2003. La nécessité de faire appel à un prestataire extérieur a rendu malheureusement moins souple la stratégie d'échantillonnage. Il est plus difficile de décaler une sortie en fonction des conditions météo si ces dernières ne permettent pas de travailler en toute sécurité (voir points précédents).
- ✓ **Accès au site interdit.** L'accès au site était parfois interdit, conséquences de mouvements sociaux.

Tableau A. 1: Historique des dates de prélèvements.

Date	Echantillonnage	Remarques
26-27 mai 03	Annulé	Impossibilité de démarrer le bateau de Goro-Ni
2-3 juin 03	Annulé	Bateau de Goro-Ni en révision
19-25 juin 03	Complet	10 stations échantillonnées à partir de l'Alis (N/O de l'IRD)
16-17 juil 03	Annulé	Impossibilité de mettre le bateau de Goro-Ni à l'eau pour cause de wharf endommagé par les pluies
23-24 juil 03	A36	Impossibilité d'atteindre A29 (Canal de la Havannah) pour cause de mauvaises conditions météo (20 Nds d'alizés)
11-12 août 03	Annulé	Mauvaises conditions météo
18-19 août 03	A36 et A29	Prélèvements avec un prestataire extérieur
23-24 sep 03	A36 et A29	Prélèvements avec un prestataire extérieur
21-22 oct 03	A36 et A29	Prélèvements avec un prestataire extérieur
25-26 nov 03	A36 et A29	Prélèvements avec un prestataire extérieur
17-18 déc 03	A36 et A29	Prélèvements avec un prestataire extérieur
19-23 jan 04	Complet	10 stations échantillonnées à l'aide d'un prestataire extérieur
25-26 fév 04	Annulé	Mauvaises conditions climatiques (pré-alerte cyclonique)
1 mars 04	Annulé	Interdiction d'accès au site pour cause de mouvements sociaux
3-4 mars 04	Annulé	Conditions climatiques mauvaises (20 Nds dans le Canal de la Havannah).
19-20 avril 04	Annulé	Le bateau de H. Watrone est indisponible
6-7 mai 04	Annulé	Annulation de dernière minute par H. Watrone (problèmes familiaux)
10-11 mai 04	A34 et A36	Prélèvements avec le bateau de GoroNi. Impossibilité d'aller en A29 pour cause de vents >15 Nds
7-8 juin 04	A36 et A29	Prélèvements avec un prestataire extérieur
20-21 juillet 04	A36 et A29	Prélèvements avec un prestataire extérieur