



Projet « TREMOR »

Programme « Au fil de l'eau »

Rapport final

Le 17.06.2022

CRESICA
Consortium pour la recherche, l'enseignement supérieur et l'innovation
en Nouvelle-Calédonie

Nos membres



Avec le soutien
des partenaires financiers



www.cresica.nc

Sommaire

1. Présentation	6
2. Synthèse à destination du public	7
Contexte.....	7
Objectif(s).....	7
Phase(s).....	8
Résultat(s) et interprétation(s).....	10
Conclusion(s)	12
3. Enjeux et objectifs du projet	13
4. Matériels et méthodes	15
4.1. Prélèvements	16
4.2. Analyses réalisées	20
4.2.1. Les éléments traces métalliques	20
4.2.5. Mise en forme et analyses de données	23
4.3. Implication des personnels chercheurs et VSC	23
5. Résultats et discussions	24
4. Conclusions et perspectives	29
5. Eléments de valorisation prévus et obtenus.....	31
6. Références.....	33
7. Annexes.....	35
Annexe 1 – Situation météorologiques de chaque campagne TREMOR entre 2018 et 2020.	35
Annexe 2. Méthodologies utilisées pour les prélèvements en milieu naturel et par les préleveurs ISCO.	35
Annexe3 – Méthodologie au laboratoire mesures par Spectrofluorimétrie et quenching	36
Annexe 4 – Méthodologie au laboratoire pour les mesures des paramètres environnementaux et biogéochimiques	37

Liste des figures

Figure 1. Situation de la mangrove dans le continuum de terrain d'étude de TREMOR..... 7

Figure 2. Schéma représentant la Matière organique naturelle dissoute (MOD), les molécules la constituant, son fractionnement et les sites complexant les contaminants ou les éléments-traces métalliques qui seront étudiés dans le cadre de TREMOR. La MOD, invisible à l'œil nu, absorbe principalement dans l'Ultra-Violet (UV) et fluoresce également dans l'UV. 8

Figure 3. A gauche: Carte par Google Earth de la côte nord-ouest du lagon de Koné avec les continuum échantillonnés depuis la source C1 et T1 (Temala, en rouge, et Coco, en jaune) vers les stations de mangroves (T2, T3 et C2, C3), les embouchures (C4 et T4), les stations dans les Baies (C5 et T5) de Chasseloup au nord et la Baie de Vavouto au sud, et enfin, la station lagonaire de référence (M) entre les Baies (en vert). A droite: carte stylisée indiquant les stations du transect, ainsi que la nature des massifs du Koniambo et les emplacements des mangroves en vert..... 9

Figure 4. Mangroves échantillonnées pendant le projet TREMOR dans la région de Voh Koné Pouembout. Rivière Temala (à gauche) et Creek Coco (à droite). Province Nord de Nouvelle-Calédonie. Stations T2 et C2 Figure 2. Courtoisie C. Dupouy..... 10

Figure 5 A) Extraits de cartes Google montrant les stations de prélèvements dans les rivières traversées B) et C) Quantités de MOD (en mg/L) et concentration en Nickel, principal ETM et en Cuivre (en µg/L) mesurées dans la phase dissoute (passant à travers un filtre de 0.2 µm). A noter que le nickel est plus abondant dans le creek COCO que dans la TEMALA. Le long des continuum, les quantités sont maximales dans la mangrove (stations C2 C3 et T2 T3) puis diminuent ensuite vers les embouchures C4 et T4 et les lagons (C5 et T5). Résultats obtenus par une moyenne des 3 campagnes Tremor1 à 3. Les stations d'échantillonnage sont reportées sur l'axe X de gauche à droite pour COCO : C1 à C5, M, pour le milieu de lagon, et de gauche à droite pour TEMALA : T1 à T5 (comme également indiqué sous chaque graphe)..... 11

Figure 6. Caractéristiques géomorphologiques des terrains traversés par les rivières Temala (ultramorphique, en rose) et Coco (volcano-sédimentaire et alluvial, en gris) et stations échantillonnées, indiquant les zones de mangroves (en vert). Les stations T2 et C2 en forêts de mangroves ont fait l'objet d'un suivi du cycle de marée pendant 24 heures. Photos de prélèvements par les participants de TREMOR en période de pluie à Tremor1 (SM, FJ, LB). Courtoisie C. Dupouy..... 16

Figure 7. Photos de l'échantillonnage pendant le projet TREMOR dans les deux rivières Temala et Coco et dans les baies (Chasseloup et Vavouto). Tremor1 et Tremor 2 en mars 2018 et juillet 2018. Echantillonnage avec les ISCO dans la rivière de Coco en juin 2019. De gauche à droite 1^{ère} ligne : Prélèvement au radier de Temala (T1), dans la Coco (C2), à la station Lagon (M), 4 : Coco C2), 2^{ème} ligne: échantillonneur ISCO au laboratoire, prélèvement d'une carotte de sédiment dans la Coco (C2), 7 : Récupération des échantillons des 2 préleveurs dans la Temala et la Coco à la fin du cycle de 24jh 8 : récupération du préleveur ISCO immergé (T2). Courtoisie C. Dupouy, Laura Boher, Stéphane Mounier et Hugues. Lemonnier. 19

Figure 8. Photos des participants à la Formation en spectrofluorimétrie CRESICA à IRD Nouméa. Courtoisie C. Dupouy..... 20

Figure 9. (a) Représentation d'une matrice d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) en 2D et 3D (b), correspondant à l'affichage du passage d'un échantillon d'eau faiblement fluorescente avec le Spectrofluorimètre LS55 de IRD Nouméa..... 21

Figure 10. Exemple de Fluorophores typiques extraits par décomposition des MEEFS dans le milieu naturel par le programme Parafac. Imagerie des MEEFs à Deux dimensions (2D) obtenus après traitements Parafac. Axe X longueur d'onde Emission de 300 à 500 nm, et Axe Y longueur d'onde d'excitation de 200 à 500 nm. Humique-like terrestre (C1) et Humique-like C3 (C2) trouvés dans les rivières de Coco et Témala pendant le projet TREMOR (programme sous Matlab, Redon et al., M.I.O.) 21

Figure 11. a) Matrices d'Excitation Emission de fluorescence UV obtenues pour un échantillon par ajout progressif de nickel dans la solution et b) courbes d'atténuation de la fluorescence des 5 échantillons de la rivière Coco 22

Figure 13. Distributions le long des deux transects Coco et Témala et à la station M, de (a) la salinité, (b) du carbone organique dissous (COD), i.e. mesure en carbone de la MOD, (c) du nickel, (d) du cuivre, (e) du fluorophore « humic-like 1 » et (f) du fluorophore "Humic-like 2 ou « HL-C3 » aux stations C1: source, C2-C3 : mangrove, C4 : estuaire, C5 : lagon et M : référence lagon et idem pour Temala..... 26

Figure 14. Salinité (en bleu), et rapport du fluorophore C1/C2 (en orange) aux stations Mangroves Temala et Coco, en fonction du numéro de prélèvement pendant le cycle de marée (1 par heure pendant 24h). Echantillons prélevés par les échantillonneurs ISCO. Les deux Composés fluorescents sont le Humic-like 1 (C1) et Humic-like C3 (C2). Pour Témala, le rapport est fixe le long du cycle de 24h, à l'inverse de Coco, pour lequel le rapport est plus variable, indiquant soit une formation de C1 ou une diminution de C2 à certaines heures du cycle de marée. 27

Figure 15. Exemple de complexation entre la MOD dans la fraction dissoute avec un métal utilisé pour bloquer la fluorescence (ajouts croissant par intervalle logarithmique) pour le Nickel (A) et pour le cuivre (B). Il semble que le cuivre ait un pouvoir de blocage de la fluorescence plus élevé (ce qui est attendu d'après la littérature). 28

Figure 16. (in Boher et Mounier, 2018): Profils des capacités complexantes du composé 1 (a) et 2 (b) en fonction des différentes stations. Le transect de la rivière Coco est représenté par des ronds et celui de la Témala par des losanges. Plus la couleur devient dense plus la station possède une salinité faible 29

Liste des tableaux

Tableau 1 - Composition de l'équipe projet 6

Tableau 2 Positions des stations échantillonnées en surface devant les baies de Vavouto (creek Coco) et de Chasseloup (Temala) proche du « Cœur de Voh », en Province Nord de la Nouvelle-Calédonie durant chaque campagne. 17

Tableau 3. Résumé des différentes campagnes (Tremor1 à Tremor6), situation météorologique (Max et min de la température de l'air, et pluie mensuelle Meteo France, en mm), saison, et type d'expérimentation organisée au cours du projet TREMOR. 18

Tableau 4. Analyses effectuées in situ et au laboratoire sur les échantillons TREMOR des 6 campagnes..... 22

Tableau 5 Participations au projet TREMOR 23

Liste des abréviations

MOD	Matière Organique Dissoute
ETMs	Elements Traces Métalliques
MODC	Matière Organique Dissoute Colorée
MODF	Matière Organique Dissoute Fluorescente
MEEFs	Matrices d'Excitation Emission de Fluorescence
MES	Matière en suspension (poids matière, mg.L ⁻¹)
COD	Carbone ORganique Dissous (mesure de la MOD)
CNRT	Centre National de Recherche Technologique
CTD	Conductivity Temperature Depth
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
IFREMER	Institut Français de Recherche pour la Mer
ACP	Analyse en Composantes Principales
KNS	KNS Koniambo Nickel SAS
VKP	Voh-Koné-Pouembout

1. Présentation

Titre **complet** du projet : « TRansfert des Eléments traces métalliques par la Matière Organique dissoute colorée : influence de la mangrove » - TREMOR JUIN 2022

Durée du projet : 3 ans

Rédacteur(s) du présent rapport :


 **DUPOUY Cécile** (IRD, Nouméa, Nouvelle-Calédonie)

Tableau 1 - Composition de l'équipe projet

NOM	Prénom	Fonction	Nom de l'établissement	Nom du laboratoire
DUPOUY	Cécile	Chercheur	IRD	M.I.O.
MOUNIER	Stéphane	Chercheur	U. Toulon	M.I.O.
LEMONNIER	Hugues	Chercheur	IFREMER	Entropie
JUILLOT	Farid	Chercheur	IMPMC U. Paris Diderot	IMPMC
JAMET	Léocadie	Ingénieur	IRD	US IMAGO/LAMA
BOHER	Laura	M2	U. Bretagne Occidentale	M.I.O.
BOHER	Laura	VSC	CRESICA	
BESSARD	Marie	M2	U. Perpignan	M.I.O.
OURSSEL	Benjamin	Ingénieur	Aix-Marseille U.	M.I.O.
BRUNET	Nina	VSC	CRESICA	
CHIRON	Théo	M2	U. Toulon	M.I.O.

Citation du document

Mots clés : MOD (Matière organique dissoute), ETM (éléments traces métalliques), continuum, mangroves, bassins versants, rivières, lagon, MODC (Matière Organique Dissoute Colorée), MODF (Matière Organique Dissoute Fluorescente), lagon, Province Nord, Koné, complexation, continuum, bassin versant ultramaphique, bassin versant volcano-sédimentaire, cycle de marée, expérience de quenching de fluorescence, laboratoire, chimie de l'eau.

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

Dupouy, C., Juillot, F., Lemonnier, H., Oursel, B., Boher, L., Bessard, M., Chiron, T., Brunet, N., Gérard, P., Jamet, L., Boulai, E., et Mounier S., 2022. Rapport final du projet CRESICA TREMOR, 41 pages avec annexes.

2. Synthèse à destination du public

Contexte

Le projet TREMOR est un des projets de l'appel d'offre AMI Au fil de l'eau. L'objectif de cet AMI était de suivre le transfert de matière (transports solides et dissous) et des métaux depuis la source (la rivière en amont) vers le milieu physique récepteur lagonaire en passant par les forêts de mangroves (**Figure 1**).

Les sols côtiers de Nouvelle-Calédonie ont pour particularité d'être essentiellement formés de latérites, exploitées depuis des décennies pour leurs teneurs en Éléments Traces Métalliques (ETM), tels le nickel, le chrome, le cobalt ou le manganèse. De par leurs fortes productivités en Matière Organique Dissoute (MOD), les **mangroves** constituent un réservoir important de MOD qui peut être transportée vers l'océan sur de grandes distances. Les observations menées conduisent à interroger le rôle puits/source des écosystèmes de mangroves vis-à-vis de la dynamique des ETM à l'interface terre-mer, à l'aval des massifs miniers de Nouvelle-Calédonie.

TREMOR vient en complément d'études précédentes sur les mangroves menées par l'IRD¹, l'IAC² et l'UNC³. Citons notamment le projet DYNAMINE (DYNAmique des métaux de la MINE au lagon) (2015-2017), financé par le CNRT, qui 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 massif du Koniambo (Koné) pour 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. TREMOR est focalisé sur le continuum rivière-mangrove-lagon (**Figure 1**).



Figure 1. Situation de la mangrove dans le continuum de terrain d'étude de TREMOR

Objectif(s)

Le projet TREMOR (2018-2020) a pour objectif de mieux comprendre l'origine, les sources et les puits de la MOD identifiée dans les rivières et d'évaluer l'influence de cette MOD sur la dissémination et la toxicité des ETM au sein du littoral à l'aval des sites miniers (**Figure 1**). La MOD est un énorme puits de carbone, sous forme dissoute et présente

dans tous les milieux (Figure 2). Elle est caractérisée par l'ensemble des molécules carbonées dans la fraction inférieure à $0.2 \mu\text{m}$. TREMOR s'appuie sur les propriétés de fluorescence d'une fraction de la MOD, appelée Matière Organique Dissoute Fluorescente (MODF) pour caractériser sa quantité et sa nature (d'origine humaine ou naturelle) et mesurer sa capacité de complexation chimique avec les ETM par des expériences de quenching de fluorescence par ajout successif de métal.



Figure 2. Schéma représentant la Matière organique naturelle dissoute (MOD), les molécules la constituant, son fractionnement et les sites complexant les contaminants ou les éléments-traces métalliques qui seront étudiés dans le cadre de TREMOR. La MOD, invisible à l'œil nu, absorbe principalement dans l'Ultra-Violet (UV) et fluoresce également dans l'UV.

Phase(s)

La phase de terrain et analyses s'est étendue de mars 2018 à mars 2020 avec 6 missions de deux jours de prélèvement suivies de 5 jours d'analyses au laboratoire. Les six missions d'échantillonnage ont été réalisées en Mars 2018 (Tremor₁), Juillet 2018 (Tremor₂), Mars 2019 (Tremor₃), Juillet 2019 (Tremor₄), Octobre 2019 (Tremor₅), et Mars 2020 (Tremor₆). Tremor₄ était spécialement dédiée au suivi d'un cycle de marée sur 24 heures dans la mangrove avec prélèvement automatique d'eau de la rivière aux deux stations « mangrove Amont » de la Coco et de la Temala. Tremor₅ était dédié à un prélèvement en mangrove (C2) pour réaliser au laboratoire des expériences de floculation-agrégation de la MOD en fonction de la salinité. Tremor₆ en mars 2020 a permis de conforter les résultats. La plupart des analyses étaient réalisées au laboratoire de chimie de Noumea (LAMA de l'US IMAGO et M.I.O.) et d'autres après le retour des missionnaires en métropole à l'université de Marseille et Toulon. Quelques échantillons ont été analysés Canada (Terres rares) en association avec un laboratoire d'Université de Trent. Les expériences de quenching ont été faites pour la plupart au centre IRD de Nouméa, et pour celles de 2020 en raison du Covid (Tremor₆) à l'Université de Toulon. Les concentrations en ETM dans les échantillons d'eau prélevés lors des différentes campagnes ont toutes été quantifiées par ICP-MS au LAMA (US IMAGO, Centre IRD Nouméa). Ces résultats étaient disponibles au plus tard dans les 3 mois suivant la mission de terrain et ont été mis dans une base de données excel.

Deux rivières caractéristiques de bassins versants de nature différente traversant des mangroves ont été échantillonnées au cours du projet : 1) la rivière Temala qui draine des terrains volcano-sédimentaires et 2) la rivière (creek) Coco qui draine le massif ultrabasique latéritiques du Koniambo). Pour étudier le continuum Rivière -Lagon, les échantillons d'eau étaient prélevés dans la rivière et immédiatement filtrés sur $0.2 \mu\text{m}$ sur 5 stations par continuum (Source-Mangrove (amont/ aval)-Embouchure-Lagon. Un total de 10 paramètres physico-chimiques était par ailleurs mesuré. Pour étudier l'influence de l'arrivée de l'eau salée due à la marée, des préleveurs automatiques de

type ISCO ont été installés pendant 24 h dans les mangroves. Pour caractériser la matière organique dissoute fluorescente, les composés fluorescents typiques ont été extraits par analyse statistique de l'ensemble des spectres mesurés au spectrofluorimètre et les constantes de l'association « élément traces métalliques-carbone dissous » par des expériences d'activation de ces associations [quenching] calculées d'après des modèles.

La carte **Figure 3** indique pour chaque rivière Témala et Coco, les stations permettant d'échantillonner ce continuum depuis la Source (stations "T1" et "C1") – la rivière au sein de la mangrove en amont/ en aval (stations "T2"/"T3" et "C2"/"C3") - l'embouchure (stations "T4" et "C4") – et enfin le lagon (stations T5 et C5) respectivement dans les baies de Chasseloup et Vavouto. Un point "Lagon M" situé à mi-chemin en bateau des deux baies était également échantillonné en référence.

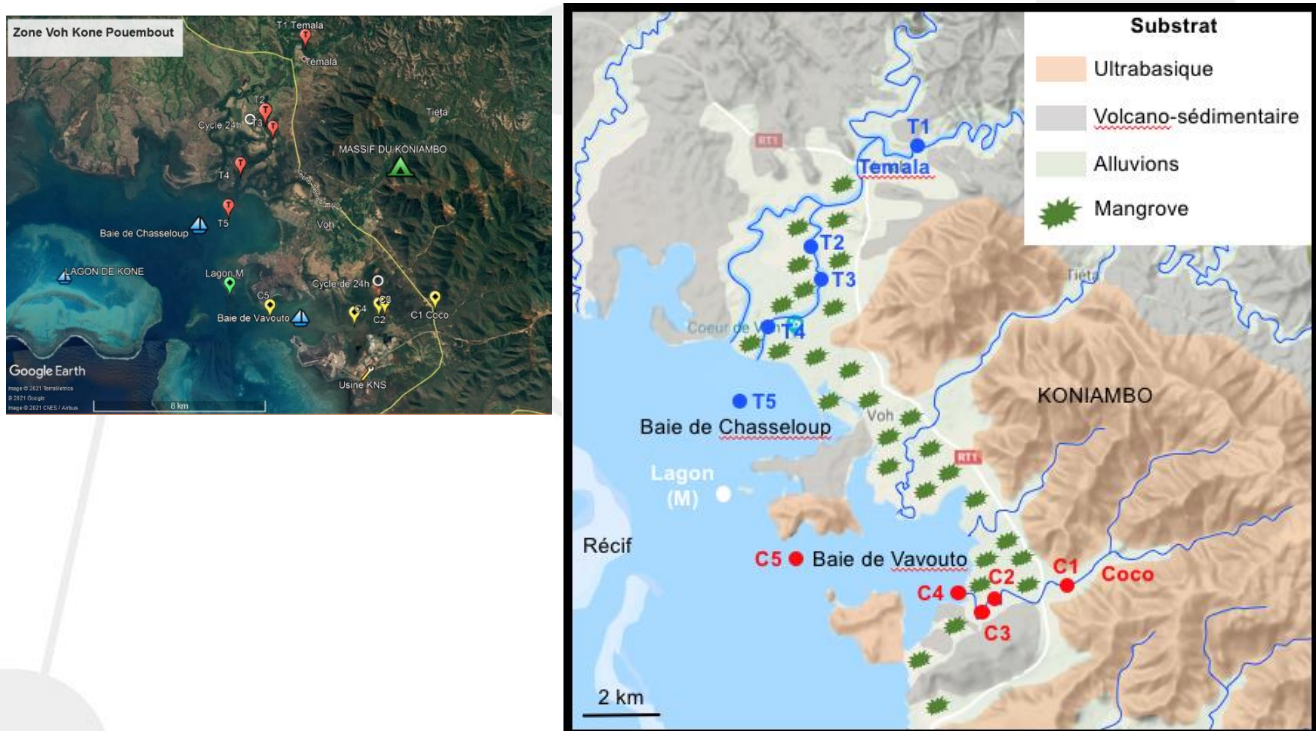


Figure 3. A gauche: Carte par Google Earth de la côte nord-ouest du lagon de Koné avec les continuum échantillonnés depuis la source C1 et T1 (Temala, en rouge, et Coco, en jaune) vers les stations de mangroves (T2, T3 et C2, C3), les embouchures (C4 et T4), les stations dans les Baies (C5 et T5) de Chasseloup au nord et la Baie de Vavouto au sud, et enfin, la station lagonaire de référence (M) entre les Baies (en vert). A droite: carte stylisée indiquant les stations du transect, ainsi que la nature des massifs du Koniambo et les emplacements des mangroves en vert.



Figure 4. Mangroves échantillonnées pendant le projet TREMOR dans la région de Voh Koné Pouembout. Rivière Temala (à gauche) et Creek Coco (à droite). Province Nord de Nouvelle-Calédonie. Stations T2 et C2 Figure 2. Courtoisie C. Dupouy.

La figure 4 montre la différence entre les deux rivières échantillonnées la Temala (à gauche) et le creek Coco (à droite).

Résultat(s) et interprétation(s)

Le projet TREMOR a permis de comprendre l'influence de la mangrove sur les concentrations en carbone organique dissous (MOD) et en métaux-traces (ETM) dans la phase dissoute des rivières de Nouvelle-Calédonie en Province Nord, la Temala en terrain volcano-sédimentaire, et la Coco en terrain ultramaphique latéritique (Figure 5 A : positions des stations). Une comparaison des concentrations obtenues le long du transect dans les deux rivières permet de comprendre l'impact des mangroves sur la quantité de carbone et de métal dissous en fonction du terrain traversé.

Le carbone dissous (MOD) présente une augmentation d'un facteur 3 aux stations de mangroves traversées par la rivière, si on compare les valeurs obtenues en C2 et T2, C3 et T3 par rapport aux autres stations (Figure 5b). Ceci résulte de la création de MOD nouvelle dans les mangroves et impacte l'eau de la rivière aux stations la traversant. Celle-ci peut provenir de plusieurs sources, soit une remise en suspension des sédiments riches en MOD ou la décomposition de la végétation de mangrove soit les deux. La MOD en mangrove est à T2 T3 et C2 C3 au-dessus de 2 mg.L^{-1} , à comparer à la valeur de la MOD beaucoup plus faible aux embouchures C4 T4 et C5 T5, et minimum dans le lagon à C5 T5 et M ($< 2 \text{ mg.L}^{-1}$). Au sortir des mangroves, et sous l'influence de la marée et du mélange avec les eaux de mer, se produit un processus de flocculation-aggrégation qui fait chuter rapidement les concentrations en MOD.

Les métaux dissous (ETM) présentent une augmentation d'un facteur 7 aux stations de mangrove traversées par la rivière Coco (C2 et T2 ou C3 et T3). Ceci est observé aussi bien à la Source de la Coco ($10 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) qu'à celle de la Temala ($1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) ainsi qu'aux stations de mangrove (rivière Coco ($20 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) et Temala ($6 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$)) que ce soit pour le cuivre ou le nickel (Figure 5bc). Toutefois, les concentrations en ETMs portent l'empreinte de la géologie du bassin versant auquel elles sont associées (volcano-sédimentaire vs. Ultrabasique) puisque les concentrations en sont 3 fois plus élevées le long du continuum Coco que le long du continuum Temala. Au sortir des mangroves, et sous l'influence de la marée et du mélange avec les eaux de mer, se produit un processus de flocculation-aggrégation entre la MOD et le nickel qui fait chuter rapidement les concentrations en nickel dans la phase dissoute. Une simple dilution est aussi responsable de la disparition des complexes MOD-Nickel et MOD-Cuivre).

Impact sur les eaux de rivière et lagon: les concentrations en nickel sont en moyenne sur les trois campagnes TREMOR inférieures aux normes de qualité de l'eau de boisson (<20 µg/L) aux points sources, aux embouchures, avec une totale disparition à l'arrivée des eaux dans le lagon (en Baie de Chasseloup ou en Baie de Vavouto, soit devant la péninsule où se trouve implantée l'usine de traitement du nickel KNS). Les écarts autour de la moyenne (min, max) correspondent aux variations saisonnières, les maxima correspondant à la saison des pluies. La mangrove est donc le lieu où se concentrent les valeurs maximum de carbone et de métaux dissous et après de fortes pluies (entre 5 et 20 µg/L avec un maximum de 35 µg/L dans la Coco en mars 2018). Les minima sont observés en saison plus sèche (avec un minimum entre 5 et 10 µg/L en juillet 2018 pour la Temala).

A Stations Creek Coco et rivière Temala

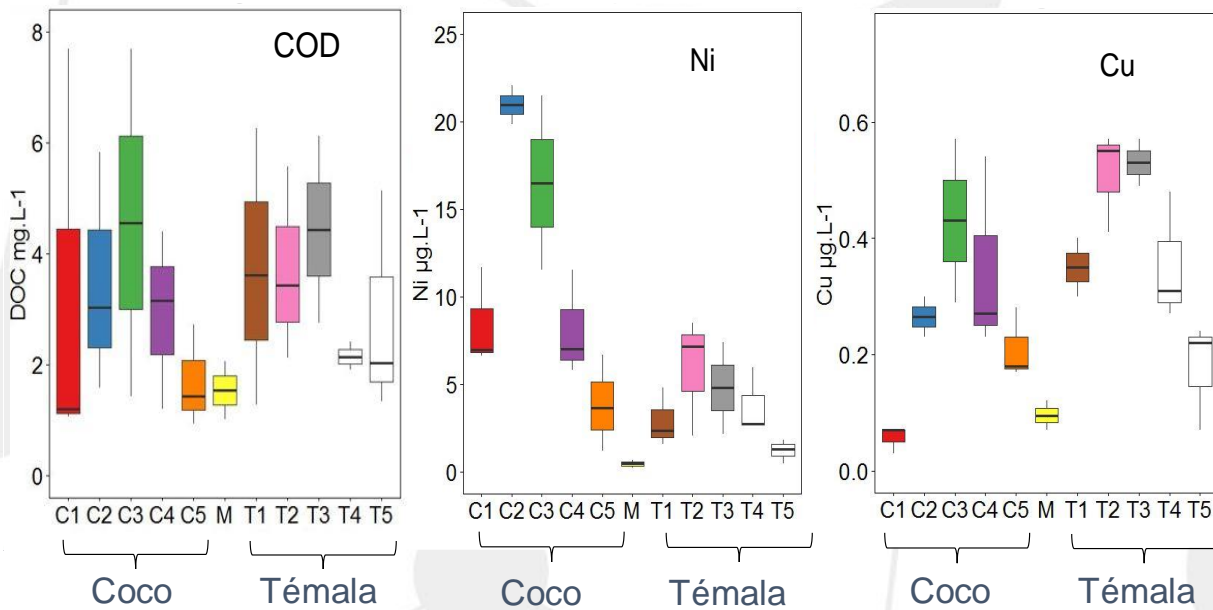


Figure 5 En haut: Extraits de cartes Google montrant les stations de prélèvements dans la Coco et la Temala

En bas: Quantités de MOD (en mg/L) et concentration en Nickel, principal ETM et en Cuivre (en µg/L) mesurées dans la phase dissoute (passant à travers un filtre de 0.2 µm). A noter que le nickel est plus abondant dans le creek COCO que dans la TEMALA. Le long des continuum, les quantités sont maximales dans la mangrove (stations C2 C3 et T2 T3) puis diminuent ensuite vers les embouchures C4 et T4 et les lagons (C5 et T5). Résultats obtenus par une moyenne des 3 campagnes Tremor.

La similitude des distributions de la MOD et des ETM le long du continuum source-mangrove-estuaire-lagon prouve la capacité de la MODF à complexer le cuivre et le nickel. L'influence de la mangrove comme source de MODF et d'ETM est nettement plus marquée au niveau du creek Coco qui est associé au bassin versant ultrabasique (Nickel > Cuivre).

Ces observations sont confirmées par les résultats des expériences de quenching au laboratoire avec le nickel et le cuivre qui tendent à montrer une capacité de complexation stable pour le nickel et le cuivre le long du continuum, et ceci malgré la variation de salinité. Des analyses complémentaires de MODF sur des échantillons de sédiments de mangrove et/ou sur des eaux interstitielles de sédiments de mangrove permettraient de mettre en évidence l'existence éventuelle d'un fluorophore caractéristique de la mangrove ce qui serait obtenu en intensifiant l'échantillonnage (>40 échantillons).

Conclusion(s)

Préciser ici les intérêts du projet pour les collectivités locales en explicitant les applications, notamment les retombées sociétales et économiques du projet pour la société.

Le projet TREMOR répondait à une demande de la Province Nord de la Nouvelle-Calédonie désireuse de disposer d'une meilleure connaissance de l'influence de la **mangrove**, particulièrement présente au pied des massifs miniers, sur les concentrations **en métaux (ETMs)** à l'interface rivière-lagon à l'aval des sites miniers nickélifères (lagon de Koné en Province Nord, massif fortement impacté par les extractions minières).

TREMOR a montré l'importance des mangroves le long de ce littoral littoral dans la réduction des apports en métaux (ETM) issus des bassins versants dans les rivières traversant les mangroves. Il est donc essentiel de protéger les mangroves au bord des rivières qui drainent les massifs miniers. C'est la condition pour que les ETM soient réduits au maximum avant d'arriver dans le lagon où ils pourraient contaminer tous les organismes vivants, qu'ils appartiennent au benthos ou à la colonne d'eau lagonaire. Il est probable qu'en raison de la forte charge en ETM des sédiments de mangroves, les organismes y vivant soient chargés en ETM. Il est possible que les marées limitent cette accumulation de ETM en aval des mangroves. Par ailleurs, les apports en ETM dans les lagons semblent être plus importants après des épisodes pluvieux, ce qui devrait amener à limiter la pêche pendant ces périodes.

•Valorisation économique :

TREMOR a permis de mieux comprendre comment la mangrove joue son rôle "épurateur" vis-à-vis des métaux en suspension et sous forme dissoute dans l'eau des rivières. A travers ce rôle, cet écosystème exceptionnel rend un service écologique particulièrement important en protégeant la biodiversité du lagon et les populations riveraines d'un risque de contamination par les métaux issus des bassins versants. En revanche, une dégradation du fonctionnement des mangroves serait susceptible d'inverser leur rôle en les transformant en véritable source de métaux pour le lagon. Nous recommandons donc vivement aux gestionnaires de faire de la préservation des mangroves, une priorité afin de maintenir l'intégrité de ce service écologique exceptionnel.

Les résultats de TREMOR et leur interprétation représentent une source de données primordiales pour les enjeux que représentent les interfaces rivières-mangrove-lagon en province Nord. Ce continuum représente un aspect essentiel des études d'impact environnemental, aussi bien au niveau écologique (on peut citer le cycle larvaire d'une partie des espèces de poissons d'eau douce autochtones qui se déroule à l'interface rivière-lagon) qu'au niveau environnemental (à titre d'exemple, la présence de barrages anti-sel sur de nombreux cours d'eau en province Nord dont les impacts sur l'amont des cours d'eaux est mal connu). Mieux comprendre les phénomènes régis par les échanges rivière-mangrove-lagon, telle que la complexation de la MOD avec les EMT pourra permettre de mieux appréhender les réponses des écosystèmes (inter)dépendants.

Des conférences ont été données, en Nouvelle-Calédonie, et au cours de colloques internationaux et nationaux et de conférences grand public (Fête de la Science en Province Nord). Trois étudiants de Master 2 IRD M.I.O. ont pu être formés (Université de Brest, Labex MER) (Université de Perpignan), et en mars 2020 (Université de Toulon) en participant aux missions de terrain, à la chimie et la spectrofluorimétrie. Une publication est déjà parue dans une revue internationale, et trois autres sont en préparation. TREMOR a mobilisé diverses compétences complémentaires de biogéochimie, de biologie, de géochimie, de chimie et d'optique. Des missionnaires CRESICA (S. Mounier) et IRD (B. Oursel) ont pu rejoindre l'équipe projet TREMOR sur place en juillet 2018, juin 2019 et mars 2020. Une formation en spectrofluorimétrie a pu être faite en juillet 2018 grâce à une mission CRESICA. Une collaboration avec l'Université de Trent au Canada a été initiée (publication commune en 2021).

3. Enjeux et objectifs du projet

Etat de l'art

La Nouvelle-Calédonie, archipel situé dans le Pacifique Sud-Ouest à l'entrée de la Mer de Corail, est entourée du plus grand lagon du monde (Labrosse et al, 2000). Avec ses 20.000 km², ce lagon est classé au patrimoine mondial de l'UNESCO depuis 2008. La Nouvelle-Calédonie est également connue pour être le 3ème producteur mondial de nickel (Ni). En effet, un tiers de l'île est composé de roches ultrabasiques et de sols latéritiques enrichis en fer (Fe), nickel (Ni) et chrome (Cr) (Dublet et al., 2012), elle détient ainsi entre 20 et 30 % des réserves mondiales connues de nickel. L'exploitation du nickel et d'autres minerais (Co, Cr et Mn), principale source économique de la Nouvelle-Calédonie, entraîne une mise à nue des sols et une forte exposition des sites miniers à l'érosion (Fernandez et al., 2006). La sédimentation naturelle autour de l'île, sous l'influence de la météo (saison humide), est amplifiée par cette activité minière (Marchand et al., 2012). La bioaccumulation des éléments-traces métalliques (ETMs) par les organismes marins a déjà été montré : Darrenougue et al., (2018) ont observé des concentrations de métaux dans des algues rouges, d'autres ont étudié des bivalves (Hédouin et al., 2009, 2007).

Le transfert des ETMs des massifs miniers jusqu'au lagon calédonien est une réelle préoccupation. En effet, ils peuvent impacter les écosystèmes coralliens et les organismes benthiques lagonaires. Ces questions ont été largement abordés lors de suivis des sédiments du lagon de Koné par KNS (AEL) ainsi que lors d'un précédent projet DYNAMINE (CNRT, Juillot, PI) qui se 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 (Juillot et al., 2019).

Les mangroves sont des forêts intertidales, situées à l'interface terre-mer, qui occupent 70 % des côtes tropicales et subtropicales (150.000 à 200.000 km²) (Duke et al., 2007; Valiela et al., 2001). Ces écosystèmes jouent un rôle clé dans la balance écologique et ont un impact significatif sur le cycle du carbone (Leopold et al., 2016, 2013; Marchand et al., 2011). En effet, ces forêts intertidales présentent un fort taux de production primaire estimé à 218 ± 72 gTC/an (Bouillon et al., 2008). Benzeev et al. (2017) et Carrasquilla-Henao and Juanes (2017) ont mis en avant leur rôle de nurserie pour les poissons juvéniles, les mangroves leur apportant nourriture (Bouillon et al., 2008) et protection vis-à-vis des prédateurs. Les mangroves sont des « hotspots » pour la biodiversité, pourtant leur concentrations en ETMs (As, Pb, Ni et Cu) sont de potentielles menaces pour cet écosystème et ceux adjacents (Kulkarni et al., 2018).

Les mangroves de Nouvelle-Calédonie sont considérées comme des zones tampons entre les mines et le lagon, jouant un rôle de filtre entre le bassin versant et le lagon pour ETMs (Marchand et al., 2016). Certains qualifient même cet écosystème de réacteur naturel dans lequel a lieu la transformation des métaux lors de leur transfert des rivières aux eaux côtières. Les métaux arrivent dans les mangroves sous forme d'oxydes ou encore d'oxyhydroxydes, y sont

dissous via le processus de dégradation bactérienne de la matière organique (MO), puis précipitent sous forme organique ou sulfurée (Marchand et al., 2012). Est alors mis en avant le rôle clé de la MO et de sa phase dissoute (la MOD) dans la dynamique des ETMs (Burton et al., 2011; Tam and Wong, 2000, 1995; Thanh-Nho et al., 2018).

La matière organique dissoute (MOD) ($< 0.2 \mu\text{m}$), à la base de la chaîne microbienne, a un rôle biogéochimique important dans les environnements marins (Carlson and Hansell, 2015). La fraction de la MOD capable d'absorber les rayonnements lumineux des domaines du visible et de l'ultra-violet (UV) est appelée matière organique dissoute colorée ou bien chromophorique (MODC) (Del Vecchio and Blough, 2002). Des études du transfert de MODC des baies de la Côte Est de la Nouvelle-Calédonie vers le lagon ont montré que ceux-ci étaient dépendants des conditions météorologiques (Martias et al., 2018; Dupouy et al., 2020). L'objectif du projet TREMOR est quand à lui de mieux connaître le rôle « filtre » de la MOD de la mangrove pour les ETMs, la mangrove étant un grand réservoir de matière organique dissoute.

Objectifs de départ

Le projet TREMOR s'intéresse aux processus de transfert des Eléments traces métalliques et de l'influence de la Matière Organique dissoute colorée (MODC) spécifiquement dans les zones de mangrove. Il avait pour objectifs de - déterminer l'origine, les sources et les puits de la MOD identifiée à l'aval des massifs miniers de Nouvelle-Calédonie ; - d'évaluer le potentiel de cette MOD vis-à-vis des Eléments traces métalliques ou ETMs ; - de déterminer l'influence de la mangrove dans ces transferts.

Problématiques Pour mieux estimer l'importance des transferts des éléments dissous, il a été décidé de mesurer en parallèle dans les eaux des rivières et ce le long d'un continuum, la matière organique dissoute (MOD) et les éléments traces-métalliques (ETM) à différentes stations le long de ce transect.

Des expériences au laboratoire ont été aussi conduites dans le but de mieux connaître le degré de complexation de la MOD vis-à-vis de ces ETMs. Les propriétés de fluorescence de la MOD ont été utilisées. Une technique développée par S. Mounier (Mounier et al., 2011) dans ce type d'étude est de suivre l'extinction de la fluorescence (FQ) d'un échantillon donné en fonction de l'ajout d'un métal qui a la particularité de se complexer avec la MOD, pendant un processus de courte durée (entre 1h et 3 heures). La FQ est un processus qui provoque une diminution provoquée de la fluorescence d'un fluorophore par complexation. Cette inhibition de la fluorescence peut être de plusieurs types mais est toujours provoquée par l'ajout d'un quencher. L'utilisation du cuivre (Cu) comme quencher a été largement documentée (Buck et Bruland, 2005 ; Lucia et al., 1994 ; Mounier et al., 2011). Par exemple, la complexation du cuivre libre avec un composé organique réduit la toxicité de cet ion (Ryan et Weber, 1982). De plus, sa biodisponibilité et sa bioaccumulation dans le réseau trophique diminuent lorsque la concentration du complexe augmente (Croot et al., 2000). Par contre, l'utilisation du nickel comme quencher a été une première pour TREMOR.

Les objectifs de départ sont : (1) utiliser la fluorescence 3D afin de caractériser les différents types de fluorophores présents dans les rivières (à leur source ainsi que leur cheminement depuis les massifs jusqu'au lagon à l'aval du site minier KNS, près de Voh) ; (2) évaluer la capacité complexante de la MOD étudiée vis-à-vis des ETM, principalement le nickel, provenant du bassin versant ; (3) mettre en évidence un rôle particulier de la MOD des mangroves par rapport aux autres sites traversés par les rivières Coco et Temala en Province Nord.

Les Hypothèses

L'hypothèse de départ est que la mangrove joue un rôle 1) dans le transfert de la matière organique dissoute et 2) intervient sur la concentration en métaux dissous par complexation avec la matière organique qui y est produite. En mesurant ces deux paramètres le long d'un continuum bassin-versant-lagon dans les rivières, il est espéré que ce rôle puisse être mis en évidence, par exemple en comparant les concentrations obtenues aux stations de mangroves par comparaison aux concentrations obtenues aux autres stations. Afin d'échantillonner le continuum, les stations

ont été choisies à intervalle régulier, de la source au lagon. Une autre hypothèse de départ était que ces deux paramètres dépendaient de la nature du terrain traversé. Afin de montrer l'influence du bassin versant sur ces transferts, deux rivières traversant des bassins versants contrastés, l'un latéritique, l'autre non, et assez proches l'une de l'autre, ont donc été choisies pour l'échantillonnage (la Témala et le creek Coco). L'analyse par quenching de fluorescence de la complexation des ETM par la MOD fluorescente le long d'un gradient rivière- mangrove-lagon à Koné (Province Nord de la Nouvelle-Calédonie) devait nous permettre de mettre en évidence le rôle spécifique de la mangrove dans le transfert.

Les difficultés rencontrées

Le projet TREMOR a été l'occasion de tester pour la première fois des méthodes encore jamais utilisées sur des échantillons de rivières en terrain minier en utilisant la spectro-fluorescence de la matière organique dissoute. En effet les expérimentations avaient été faites en mangroves au Brésil en terrain essentiellement non miniers. Cette méthode permettant de déterminer le point de complexation maximum de l'échantillon pour un métal ajouté artificiellement pour déduire la rapidité d'extinction de la MOD n'avaient jamais été réalisées sur des eaux riches en métal. Il est donc possible que les fortes concentrations d' ETMS naturellement présents dans les eaux des rivières de la Nouvelle-Calédonie aient modifié les conditions de complexation et donc les résultats et les calculs des constantes de complexation.

C'est également la première fois que des mesures de la matière organique dissoute colorée et des ETMs étaient faites après un épisode de pluies intenses colorant fortement les rivières et amenant un nombre important de particules provenant des bassins versants, réduisant donc l'importance de la phase dissoute par rapport à la phase particulaire.

Réunir des spécialistes chimistes, minéralogistes et biologistes dans le projet TREMOR a été un challenge. En créant une équipe pluri-disciplinaire, les résultats ont été très nombreux et il est donc plus difficile d'en faire une synthèse en raison des nombreux thèmes de recherche abordés.

En raison de la grande expérience de participants de l'équipe dans l'analyse des données de précédents programmes 1) le programme de suivi par KNS des eaux et sédiments du lagon de Koné (AEL Environnemental Laboratory), et 2) le projet CNRT DYNAMINE par IMPMC) qui avait échantillonné les sédiments de la Baie de Kataviti il a été possible de résoudre cette difficulté....

Enfin, l'éloignement du laboratoire aurait pu être un obstacle mais celui-ci a pu être géré grâce à la grande expérience de terrain. Le projet a permis de récolter l'ensemble des échantillons dans les deux rivières en une seule journée, à marée descendante. Cependant, un lieu de stockage au froid des échantillons et des moyens d'analyse sur place en Province Nord auraient été très utiles et aurait sans doute permis un échantillonnage plus conséquent sur plusieurs jours successifs.

4. Matériels et méthodes

Les prélèvements du projet TREMOR étaient destinés à déterminer le rôle puits/source de la mangrove vis-à-vis de la dynamique de la MOD et des éléments traces métalliques ETMs à l'interface terre-mer, à l'aval des massifs miniers de Nouvelle-Calédonie miniers latéritiques, où les éléments traces métalliques sont omniprésents (sols, rivières, lagon). Ils ont eu pour objectif de mesurer la concentration en Matière Organique Dissoute (MOD ou Carbone organique dissous par analyse chimique), les concentrations en ETMS dans le milieu naturel (par ICPMS) et également la capacité de complexation de la MOD avec les éléments traces métalliques par des expérimentations en laboratoire (expériences de quenching visant à mesurer la quantité de métal nécessaire pour annuler la fluorescence par ajouts successifs). Ce projet a été réalisé par une équipe pluri-disciplinaire de chimistes des eaux marines et d'eau douce, de la matière organique dissoute colorée, et de géochimistes spécialisés dans l'étude des éléments-traces métalliques dans la colonne d'eau et les sédiments. Par ailleurs, ce projet TREMOR a permis à deux étudiants de réaliser leur Master 2 (Université de Brest, de Perpignan et de Toulon) avec l'équipe projet (Tableau récapitulatif). L'équipe a

bénéficié de deux VSC CRESICA à temps partiel pour les mesures de terrain et le laboratoire. Le projet a pu financer par ailleurs des missions de chercheurs (1 par CRESICA, deux par l'IRD).

4.1. Prélèvements

4.1.1. Site d'étude

Le site d'étude, le lagon de Voh-Koné-Pouembout (VKP), est situé sur la côte Nord-Ouest de la Nouvelle Calédonie (164.5° et 164.9°E et de 20.89° à 21.22°S). Sur ce site, deux gradients rivière-mangrove-lagon (5 stations entre la rivière et le lagon) ont été échantillonnés (Figure 5) et une station dans le lagon, ajoutée en référence (à partir de la deuxième campagne (Tremor2) (Tableau 1). Ces deux gradients correspondent à deux contextes géologiques contrastés : volcano-sédimentaire pour la rivière Temala (Baie de Chasseloup) et ultrabasique/latéritique minier pour la rivière Coco (Baie de Vavouto) (Figure 6).

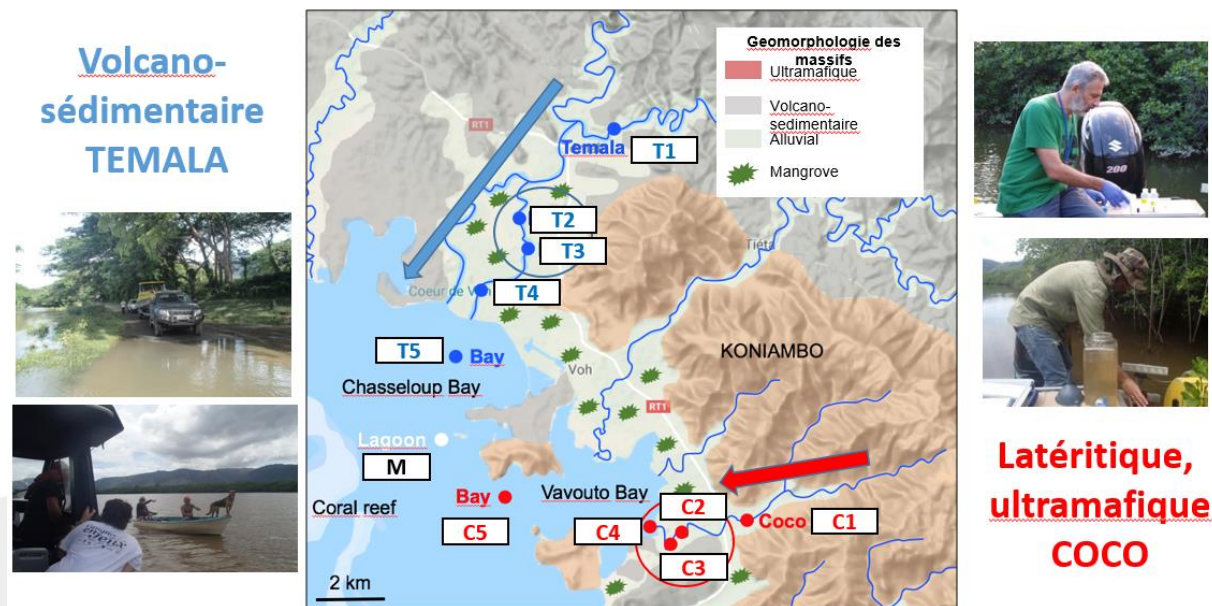


Figure 6. Caractéristiques géomorphologiques des terrains traversés par les rivières Temala (ultramafique, en rose) et Coco (volcano-sédimentaire et alluvial, en gris) et stations échantillonnées, indiquant les zones de mangroves (en vert). Les stations T2 et C2 en forêts de mangroves ont fait l'objet d'un suivi du cycle de marée pendant 24 heures. Photos de prélèvements par les participants de TREMOR en période de pluie à Tremor1 (SM, FJ, LB). Courtoisie C. Dupouy.

Les campagnes ont permis d'échantillonner les deux rivières dans la même journée d'amont en aval, à marée descendante, et permettre le retour au laboratoire à Nouméa le soir même ou le lendemain avec les échantillons conservés au frais (société Cledor). Ce bateau devait avoir un tirant d'eau suffisamment faible pour pouvoir pénétrer dans le Creek Coco en fin de marée descendante vu la faible hauteur d'eau aux stations de mangroves dans ce creek. Le bateau pouvait accueillir au maximum 3 scientifiques. Le bateau était chargé en matériel au départ à la Plage de Gatope le plus tôt possible le matin (arrivée à Koné de l'équipe de chercheurs la veille).

La position des stations est indiquée au [tableau 2](#).

Tableau 2 Positions des stations échantillonnées en surface devant les baies de Vavouto (creek Coco) et de Chasseloup (Témala) proche du « Cœur de Voh », en Province Nord de la Nouvelle-Calédonie durant chaque campagne.

Transect	Station	Longitude [°Est]	Latitude [°Sud]	Milieu
Coco	C1	164°43'49"	20°59'53"	Rivière (source)
Coco	C2	164°42'5"	20°59'3"	Mangrove Amont
Coco	C3	164°42'5"	20°59'52"	Mangrove Aval
Coco	C4	164°42'6"	20°59'53"	Embouchure
Coco	C5	164°39'4"	20°59'17"	Baie
Lagon	M	164°38'24"	20°59'1"	Lagon
Témala	T1	164°41'25"	20°53'16"	Rivière (Source)
Témala	T2	164°40'5"	20°54'36"	Mangrove Amont
Témala	T3	164°40'5"	20°55'15"	Mangrove Aval
Témala	T4	164°39'8"	20°56'5"	Embouchure
Témala	T5	164°38'42"	20°57'2"	Baie
Témala	T6	164°40'7"	20°53'64"	Rivière avant mangrove 1
Témala	T7	164°40'44"	20°54'06"	Rivière avant mangrove 2
Témala	T8	164°39'84"	20°54'24"	Rivière avant mangrove 3

*Uniquement à Tremor6

4.1.2. Campagnes

Six campagnes d'échantillonnage ont été réalisées durant le projet (Mars 2018, Juillet 2018, Mars 2019, Juillet 2019, Octobre 2019, et Mars 2020, [Tableau 23](#)). Chaque campagne de terrain durait 1 journée, en comptant 1 journée de voyage entre Nouméa et Koné. Le [Tableau 3](#) indique la situation et le type d'expérience effectuée à chaque campagne. Les campagnes Tremor 1 à 3 ainsi que Tremor6 ont permis des transects en milieu naturel. Différentes situations météorologiques ont pu être échantillonnées ([Annexe 1](#)). Tremor1 a été faite en période cyclonique après la dépression tropicale comprenant deux pics de fortes pluies les jours précédents, avec des rivières extrêmement hautes et chargées en particules. A l'inverse, Tremor2 était faite en hiver en période sèche, avec des eaux claires. Tremor 3 a été faite également après de fortes pluies. Tremor 4 était spécialement dédiée au suivi d'un cycle de marée sur 24 heures avec prélèvement automatique d'eau de la rivière à la station « mangrove » avec pour objectif de montrer l'influence de la variation de salinité dans la mangrove due à la marée sur la spéciation

de la FDOM (**Tableau 2**). Dans le cas de cette campagne, les échantillons de deux préleveurs automatiques de type 6712 (ISCO) et de sondes YSI ont été analysés, soit 24 échantillons par cycle de marée aux stations de mangrove spécifiquement (ainsi qu'aux sources pour permettre des dilutions). Tremor₅ a été dédiée à une expérience de floculation en laboratoire, à partir de deux échantillons prélevés (à pied) dans la rivière Coco (C₂) et à la source (C₁). Tremor₆ a été équivalent aux Tremor 1 à 3, situation de pluie intermédiaire (**Tableau 2**). Le creek Coco étant toujours très salé il a été procédé à des dilutions pour obtenir des eaux de salinité intermédiaire en diluant les eaux de rivières avec l'eau de la station lagunaire M, ce qui a permis d'obtenir une analyse plus complète des propriétés de la DOM avec la salinité.

Tableau 3. Résumé des différentes campagnes (Tremor₁ à Tremor₆), situation météorologique (Max et min de la température de l'air, et pluie mensuelle Meteo France, en mm), saison, et type d'expérience organisée au cours du projet TREMOR.

Campagne	Date	Max, Min T°C air	Précip° mensuelle	Apports fluviaux	Météo	Saison	Expérience
Tremor ₁	15/03/18	27°C, 26°C	446 mm (total maximum en mars de 20j de pluie) 9 et 13 mars : 50 et 70mm	Forts	pluie	Eté	Transects
Tremor ₂	25/07/18	22°C, 21°C	48 mm	Moyens	sec	Hiver	Transects
Tremor ₃	12/03/19	26°C, 24°C	38 mm	Moyens	pluie OMA	Eté	Transects
Tremor ₄	18/06/19	23°C, 22°C	84 mm	Moyens	sec	Eté	Cycle 24h de Marée à (T ₂ , C ₂)
Tremor ₅	01/10/19	23°C, 22°C	23 mm	Faibles	sec	Printemps	Floculation (C ₂ , C ₁)
Tremor ₆	10/03/20	28°C, 27°C	50 mm	Moyens	avant dépression GRETEL	Eté	Transects

4.1.3. Prélèvements et mesures in situ

A chaque campagne et à chaque station du continuum (C₁-C₅, M, T₁-T₅), (**Tableaux 1, 2**), étaient effectués des prélèvements d'échantillons d'eau (**Figure 7**) pour mesurer la quantité de matière organique dissoute (MOD), sa concentration, ses propriétés d'absorption de la partie Colorée de la matière organique dissoute (MODC), ses propriétés de Fluorescence (MODF), et les concentrations en éléments-traces métalliques (ETM). Ces échantillons sont filtrés sur place à l'aide de seringues équipées de filtres 0.2 µm et conditionnés avant analyse ultérieure au laboratoire. Afin de caractériser au mieux les sites traversés, de nombreux autres paramètres environnementaux nécessaires à l'interprétation des variations spatio-temporelles de la matière organique dissoute et des éléments

traces métalliques (température, salinité, phytoplancton, turbidité) sont également effectuées (liste Tableau XX). Les prélèvements automatiques sont faits avec des préleveurs de type ISCO (CNRT).



Figure 7. Photos de l'échantillonnage pendant le projet TREMOR dans les deux rivières Temala et Coco et dans les baies (Chasseloup et Vavouto). Tremor₁ et Tremor₂ en mars 2018 et juillet 2018. Echantillonnage avec les ISCO dans la rivière de Coco en juin 2019. De gauche à droite 1^{ère} ligne : Prélèvement au radier de Temala (T₁), dans la Coco (C₂), à la station Lagon (M), 4 : Coco C₂, 2^{ème} ligne: échantillonneur ISCO au laboratoire, prélèvement d'une carotte de sédiment dans la Coco (C₂), 7 : Récupération des échantillons des 2 préleveurs dans la Temala et la Coco à la fin du cycle de 24jh 8 : récupération du préleveur ISCO immergé (T₂). Courtoisie C. Dupouy, Laura Boher, Stéphane Mounier et Hugues Lemonnier.

Echantillonnage

Les Transects de 5 stations

Pour Tremor₁, 2, 3 et 6, l'échantillonnage a été réalisé aux cinq stations de chaque transect pour les deux rivières et la station M dans le lagon (en tout 11 stations par campagne) pour que les deux continuum soient échantillonnés à marée descendante (stations Amont mangroves en premier). Quelques carottes de sédiments ont été prélevées également sur la berge de la Temala ou dans les sédiments de mangrove.

Afin d'analyser la diversité des petits organismes microbiens (phytoplancton et bactéries), des prélèvements ont été faits dans des tubes propres (2 ml) pendant les campagnes Tremor₄ et 6.

Durant l'échantillonnage, le pH et la conductivité de l'eau de surface ont été mesurés à l'aide d'une sonde multi-paramètres Multi340i (WTW).

Par ailleurs, des profils verticaux de certains paramètres physico-chimiques (fluorescence, turbidité, température, salinité) ont été réalisés avec une sonde profileur CTD (Seabird) appartenant à l'US IMAGO du Centre IRD de Nouméa, ou à l'aide d'une sonde multi-paramètres (YSI) d'IFREMER pour l'étude du cycle de marée de 24h.

Echantillonnage par les préleveurs automatiques de type ISCO du cycle de marée

A Tremor₄, les deux ISCO permettant de prélever 24 échantillons (programmation d'1 prise d'échantillon par heure dans l'eau de la rivière située dans la mangrove) à l'aide d'un crépine maintenue dans le lit de la rivière ont été installés dans les mangroves de Temala et Coco pour un démarrage à 9h, et une relève le lendemain à 9h avec prélèvement toutes les heures. Le premier ISCO a été installé à un site proche de la station C₂ dans la Coco vers 8h30, le 2^{ème} à un site proche de T₂ dans la Temala. Les méthodes de prélèvements sont décrites à l'Annexe 2.

Les échantillons étaient conservés au frais avant analyses au laboratoire au centre IRD de Nouméa.

4.2. Analyses ultérieures réalisées

4.2.1. Les éléments traces métalliques

La concentration des éléments traces métalliques dissous (Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Cuivre (Cu), Fer (Fe), Manganèse (Mn), Nickel (Ni) et Zinc (Zn)) a été déterminée par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) : Perkin Elmer Nexion 350x. Cette analyse des éléments traces métalliques a été réalisée à l'IRD selon le protocole établi par le LAMA (Laboratoire des Moyens Analytiques) de l'US IMAGO de l'IRD. Cette analyse s'est déroulée en deux étapes distinctes : (1) pré-concentration des échantillons, (2) détermination de la concentration des métaux traces dissous. Les échantillons conditionnés dans les flacons FEP ont d'abord été pré-concentrés 4 fois afin d'éliminer la matrice d'eau de mer. Une pré-concentration équivaut au passage de 10 mL (1 bobine de 10 mL) dans une résine (iminodiacetic acid et EDTA). Cette dernière piège les métaux cibles et permet ainsi l'élimination de tout ce qui n'est pas ciblé dont l'eau de mer et ses sels minéraux. Pour récupérer les métaux, le milieu tamponné (5.99) est acidifié. Au travers de la résine passent 2 mL d'acide nitrique HNO₃. Dans notre cas, les métaux contenus dans 40 mL d'échantillon ont été récupérés dans 2 mL finaux, la pré-concentration correspond à un facteur 20.

4.2.2. Fluorescence de la MODC par spectrofluométrie 3D

La caractérisation des fluorophores (composants fluorescents dans l'UV de la MODF) a été réalisée par spectrofluorimétrie sur un spectrofluorimètre de type LS55 (Perkin-Elmer) du MIO au Laboratoire de Chimie Marine du Centre IRD Nouméa selon la méthode développée par Stéphane Mounier (lors de sa mission en Nouvelle-Calédonie dans le cadre d'une formation du CRESICA) (Annexe 3, Figure 8).

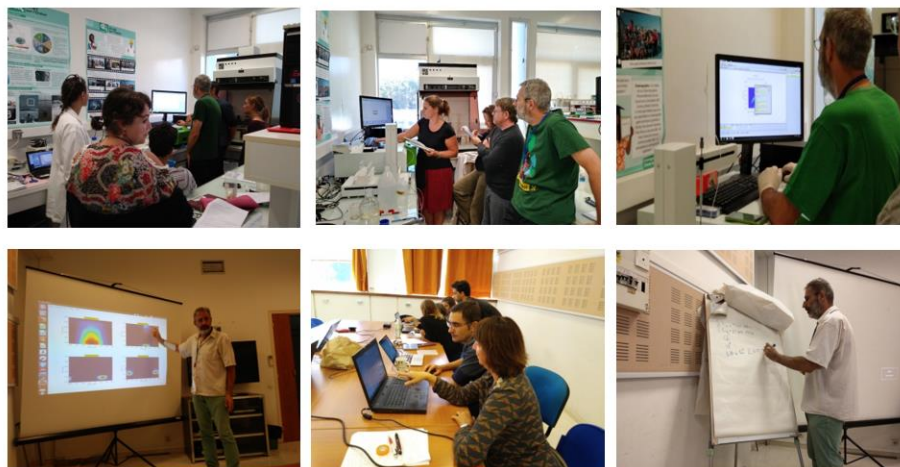


Figure 8. Photos des participants à la Formation en spectrofluorimétrie CRESICA à IRD Nouméa. Courtoisie C. Dupouy.

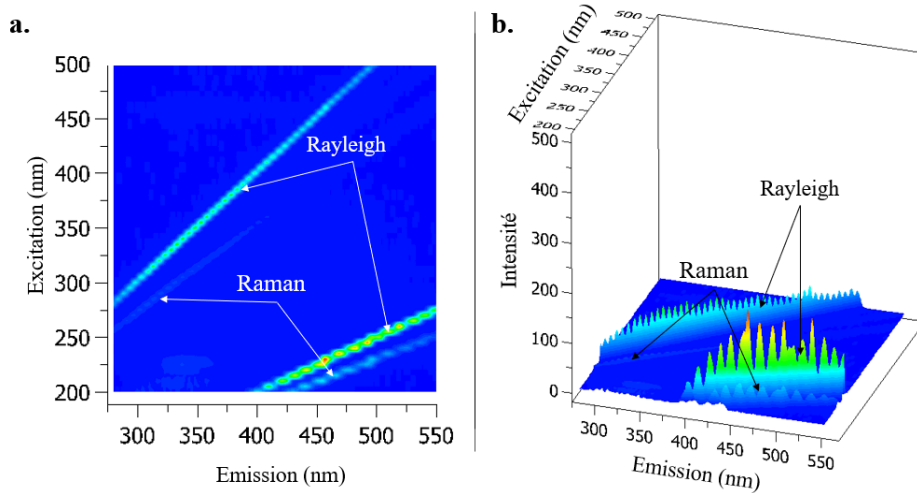


Figure 9. (a) Représentation d'une matrice d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) en 2D et 3D (b), correspondant à l'affichage du passage d'un échantillon d'eau faiblement fluorescente avec le Spectrofluorimètre LS55 de IRD Nouméa.

Les spectres de fluorescence 3D obtenus (Figure 9ab) ont été traités et décomposés par analyses PARAFAC. (Annexe 3) par la méthode Mounier et al., 2011 (Redon et al.) PROGMEEF. Le logiciel PROGMEEF permet d'extraire les fluorophores, représentés ici en 2D comme des imgettes (Figure 10). Les caractéristiques de chaque composé permettent de les décrire et de les comparer à une bibliothèque de fluorophores connus déjà publiés lors d'autres expérimentations de terrain (Martias et al., 2018 ; Tedetti et al., 2016, Dupouy et al., 2020) éventuellement dans d'autres milieux.

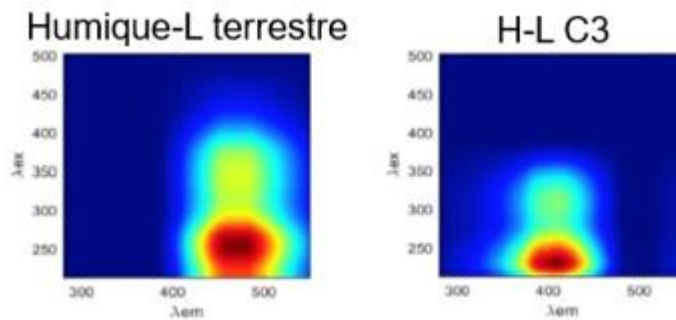


Figure 10. Exemple de Fluorophores typiques extraits par décomposition des MEEFS dans le milieu naturel par le programme Parafac. Imgettes des MEEFS à Deux dimensions (2D) obtenus après traitements Parafac. Axe X longueur d'onde Emission de 300 à 500 nm, et Axe Y longueur d'onde d'excitation de 200 à 500 nm. Humique-like terrestre (C1) et Humique-like C3 (C2) trouvés dans les rivières de Coco et Témala pendant le projet TREMOR (programme sous Matlab, Redon et al., M.I.O.).

4.2.3. Expériences de Quenching

Des expériences au laboratoire de quenching (atténuation de la fluorescence par effet de complexation) par ajout successif en concentration croissante (croissance logarithmique) des ETMS Cuivre et Nickel permettent le calcul des constantes de complexation des fluorophores. Ces constantes donnent un indice de la capacité de la MODC fluorescente à former des complexes et piéger les ETM (Figure 11). Les modèles de calcul des constantes de complexation ont été développés au M.I.O. et ont été appliqués pour calculer les constantes de complexation du

fluorophore principal. L'expérience de quenching a été répétée pour chaque échantillon de chaque station du continuum aux trois campagnes, une fois avec du cuivre, une autre fois avec le nickel comme élément quenseur (Mounier et al., 2011).

Matrices d'expérience de quenching pré-traitées

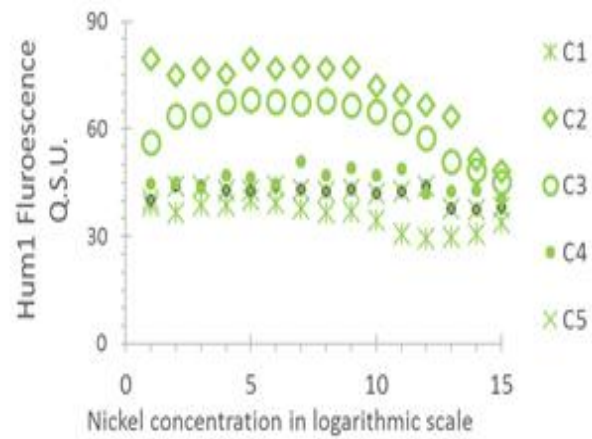
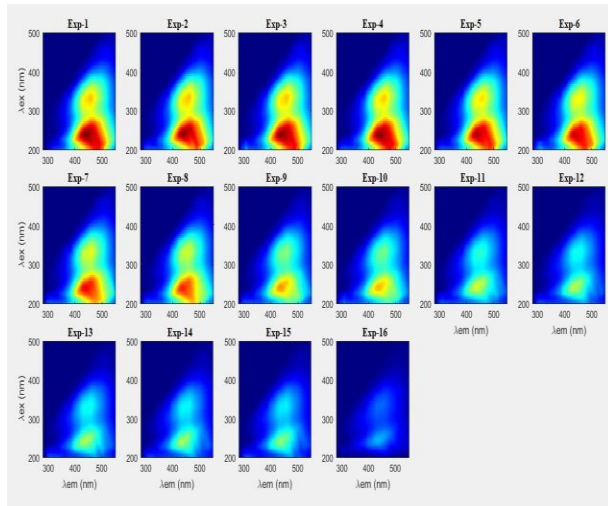


Figure 11. a) Matrices d'Excitation Emission de fluorescence UV obtenues pour un échantillon par ajout progressif de nickel dans la solution et b) courbes d'atténuation de la fluorescence des 5 échantillons de la rivière Coco

4.2.4. Paramètres environnementaux

Le **tableau 4** récapitule l'ensemble des paramètres environnementaux mesurés au cours des Tremor. Ces paramètres ont été utilisés pour une étude statistique des relations et trouver les meilleurs paramètres expliquant les variations de la MOD et des ETMs au cours du continuum et en fonction de la saison.

Tableau 4. Analyses effectuées in situ et au laboratoire sur les échantillons TREMOR des 6 campagnes.

Analyses	Tremor1	Tremor2	Tremor3	Tremor4 (24h)	Tremor5	Tremor6
PH	X	X	X	X	X	X
Temp (°C)	X	X	X	X	X	X
Salinité	X	X	X	X	X	X
Fluorescence algale	-	-	-	X	-	X
Turbidité	-	-	-	X	-	X
ETMs	X	X	X	X	-	X
aMODC	X	X	X	X	-	X
FDOM	X	X	X	X	-	X
TOC/POC	X	X	X	X	X	X
TN/PON	X	X	X	X	-	X
Cytometrie	-	-	-	X	-	X
MES	X	X	X	X	-	X

Chla	X	X	X	X	-	X
Pheopigment	X	X	X	X	-	X
Terres rares	-	-	X	X	-	X
Nox	X	X	X	X	-	X
PO ₄	X	X	X	X	-	X
SIOH ₄	X	X	X	X	-	X

4.2.5. Mise en forme et analyses de données

Toutes les données ont été archivées sous tableur et traitées pour les tests statistiques des variables des 3 premières campagnes TREMOR (Analyse en Composantes Principales ACP, table des corrélations). Ces analyses et les visualisations des résultats ont été programmées avec le logiciel R ou avec Excel.

4.3. Implication des personnels chercheurs et VSC

Neuf personnes ont travaillé sur le projet, 8 organismes partenaires (IRD, IFREMER, UNC, et 5 universités [Toulon, Aix-Marseille, Perpignan, Brest, Paris-Diderot]). Les chercheurs, Maîtres de conférence et ingénieurs sont de différentes disciplines, biologistes, opticiens, chimistes, minéralogistes, statisticiens. Trois chercheurs basés à IRD et IFREMER à Nouméa, et deux missionnaires du M.I.O. (Aix-Marseille Université-Université de Toulon) et un chercheur de l'Université de Trent au Canada soutenus par un CDD Cresica de 2 mois, et deux VSC CRESICA. Les missions ont été financées par l'IRD ou le CRESICA. Deux ingénieurs et techniciens de l'US IMAGO LAMA de l'IRD Nouméa ont réalisés les analyses de sels nutritifs et d'éléments traces métalliques. Tous les masters ont été financés par l'IRD et le M.I.O. et appartenaient aux Universités de Brest, Perpignan et Toulon, Tous ont participé aux activités de terrain, au traitement des échantillons, aux analyses à Noumea et en France. LA spectrofluorimétrie a été réalisée à IRD Nouméa sur le Perkin Elmer LS55 du M.I.O. à IRD Nouméa. Le LAMA a pu faire nombres d'analyses (sels nutritifs, et éléments traces métalliques). CD (IRD), FJ (IRD), LJ (IRD), HL (IFREMER), LB (M2 2018 puis VSC), MB (M2 2019), EB (CDD CRESICA), NB (VSC), SM (MIO U. Toulon), BO (MIO U. Toulon).

Tableau 5 Participations des chercheurs et VSC au projet TREMOR

Campagne	Date	Terrain	Analyses Nouméa	Analyses France
Tremor1	15/03/18	CD, FJ, LB (M2 IRD)	CD, FJ, LB (M2 IRD), LJ	SM
Tremor2	25/07/18	CD, SM, FJ	CD, SM, LJ	SM
Tremor3	12/03/19	MB (M2 IRD) CD, SM, LB (VSC)	MB (M2 IRD) CD, SM, LB (VSC)	SM
Tremor4	18/06/19	FJ, HL, SM	CD, HM, SM, LB (VSC)	SM
Tremor5	01/10/19	FJ, EB (CDD Cresica)	FJ, EB (CDD Cresica)	-
Tremor6	10/03/20	CD, SM, BO	CD, HL, BO, SM, LB (VSC) NB (VSC)	SM, BO, TC (M2 IRD)

CD : Cécile Dupouy (M.I.O., IRD) FJ : Farid Juillot (IMPMC, IRD), SM : Stéphane Mounier (M.I.O. U. Toulon), HL : Hugues Lemonnier (ENTROPIE, IFREMER), LB : Laura Boher (M.I.O., M2) – CRESICA (VSC), MB : Marie Bessard (M.I.O., M2), BO : Benjamin Oursel (Ingénieur, U. Toulon), LJ : Leocadie Jamet (Ingénieur, LAMA US IMAGO), NB : Nina Brunet (VSC, CRESICA), EB : Emeline Boulai (CDD, CRESICA).

5. Résultats et discussions

5.1. Transects : fluorescence naturelle par étude des contributions de chaque fluorophore détecté en spectrofluorescence et éléments-traces métalliques

a. Le long des transects (3 campagnes en 2018 et 2019)

Les fluorophores caractérisés par PARAFAC le long des deux transects pour TREMOR 1 sont présentés en **figure 12**.

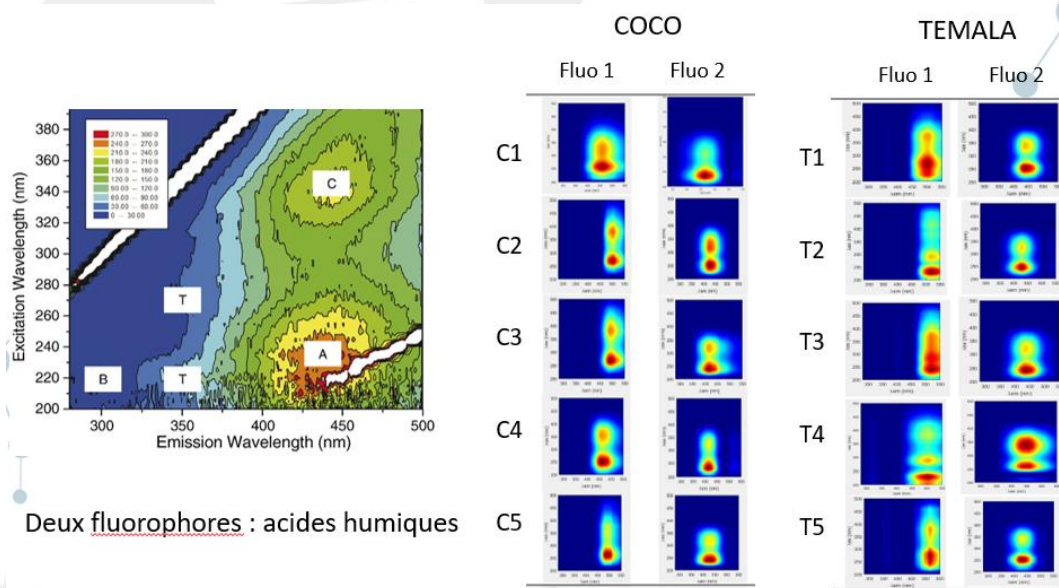


Figure 12. A gauche: fluorophores de la littérature (in Mounier et al., 2011). A droite: Fluorophores caractérisés à chaque station du transect Temala et du transect Coco aux 5 stations.

Les fluorophores Humic-like₁ et Humic-like₂ sont présentés à la figure 12 (à droite) pour les 5 stations du continuum Coco et Temala, par comparaison avec les fluorophores définis dans la littérature (à gauche). Ces deux fluorophores Humic-like sont présents à chaque station et présentent de faibles variations spectrales selon la station.

Par ailleurs, les paramètres permettant d'interpréter la distribution des fluorophores sont présentés à la **Figure 13** sous forme de graphique (en boxplots) représentant la moyenne et écart types des 3 campagnes Tremor 1 2 et 3. L'axe X représente les différentes stations le long des continus de Coco (C₁ à C₅), puis de Temala (T₁ à T₅) avec la station M séparant les deux groupes de stations.

i. Distributions de la salinité et du COD

Les mangroves ont une salinité entre 10 et 20 (C₂, C₃, T₂-T₃), tandis que les estuaires et le lagon sont les plus salés (C₄-T₄ et C₅-T₅); **Figure 13a**). La salinité augmente à C₄-T₄ en aval des mangroves (C₄-T₄), indiquant la limite d'influence de la marée avec des concentrations en MOD qui retombent à leur minimum, du même niveau que celles mesurées à la station de référence lagunaire (M).

Le carbone dissous (MOD) présente une augmentation d'un facteur 3 aux stations de mangroves traversées par la rivière, si on compare les valeurs obtenues en C2 et T2, C3 et T3 par rapport aux autres stations (**Figure 13b**). Ceci résulte de la création de MOD nouvelle dans les mangroves et impacte l'eau de la rivière aux stations la traversant. Celle-ci peut provenir de plusieurs sources, soit une remise en suspension des sédiments riches en MOD ou la décomposition de la végétation de mangrove soit les deux. La MOD en mangrove est à T2 T3 et C2 C3 au-dessus de 2 mg.L⁻¹, à comparer à la valeur de la MOD beaucoup plus faible aux embouchures C4 T4 et C5 T5, et minimum dans le lagon à C5 T5 et M (< 2 mg.L⁻¹). Au sortir des mangroves, et sous l'influence de la marée et du mélange avec les eaux de mer, se produit un processus de flocculation-aggrégation qui fait chuter rapidement les concentrations en MOD. La MOD (ici mesurée par le carbone organique total) est plus élevée aux stations de mangroves (autour de 4 mg.L⁻¹) et est faible dans le lagon (< 2 mg.C. L⁻¹ indiquant une production par cet écosystème de mangrove (**Figure 13b**; Dupouy et al., in prep).

ii. Distribution des ETMS

Le continuum Coco présente les concentrations plus élevées en nickel que le continuum Temala (**Figure 13 c**). Cette tendance dans la Coco qui est également observée pour le chrome, le manganèse et le cobalt, est à relier à la nature géologique du bassin versant amont de la rivière Coco qui est constitué de latérites nickélicifères (Massif du Koniambo). 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 (*in* Juillot et al., 2019). Le cuivre (**Figure 13d**) présente au contraire des concentrations similaires aux deux continnum. Ceci est observé pour tous les autres ETMS non spécifiques des bassins miniers latéritiques.

Les métaux dissous (ETM) présentent une augmentation d'un facteur 7 aux stations de mangrove traversées par la rivière Coco (C2 et T2 ou C3 et T3). Ceci est observé aussi bien à la Source de la Coco (10 µg.L⁻¹) qu'à celle de la Temala (1 µg.L⁻¹) ainsi qu'aux stations de mangrove (rivière Coco (20 µg.L⁻¹) et Temala (6 µg.L⁻¹)) (**Figure 13c,d**). Le Nickel est donc 3 fois plus élevé le long du continuum Coco que le long du continuum Temala.

Au sortir des mangroves, et sous l'influence de la marée et du mélange avec les eaux de mer, se produit un processus de flocculation-aggrégation entre la MOD et les deux métaux Nickel ou Cuivre, qui fait chuter rapidement les concentrations dans la phase dissoute. Une simple dilution est aussi responsable de la disparition des complexes MOD-Nickel ou MODC-Cuivre).

En dépit de ces différences observées pour le nickel et le cuivre, leur gradient montre la même tendance : les concentrations en ETM sont les plus faibles aux stations "amont" des deux rivières, une augmentation importante des concentrations en ETM entre la station "amont" et la première station "mangrove", puis une décroissance progressive des concentrations en ETM jusqu'à la station "lagon".

iii. Distribution des 2 fluorophores typiques des rivières

Le premier fluorophore (C1, **Figure 13e**) montre une distribution typique le long des deux continnum Coco et Temala : une concentration faible dans la rivière (C1, T1), une augmentation importante dès l'entrée dans la mangrove (C2, T2, C3, T3), puis une décroissance progressive jusqu'au lagon (C4, T4, et C5, T5). Le deuxième fluorophore présente un schéma de distribution similaire (**Figure 13f**), mais présente des concentrations plus faibles le long du transect de la rivière Temala.

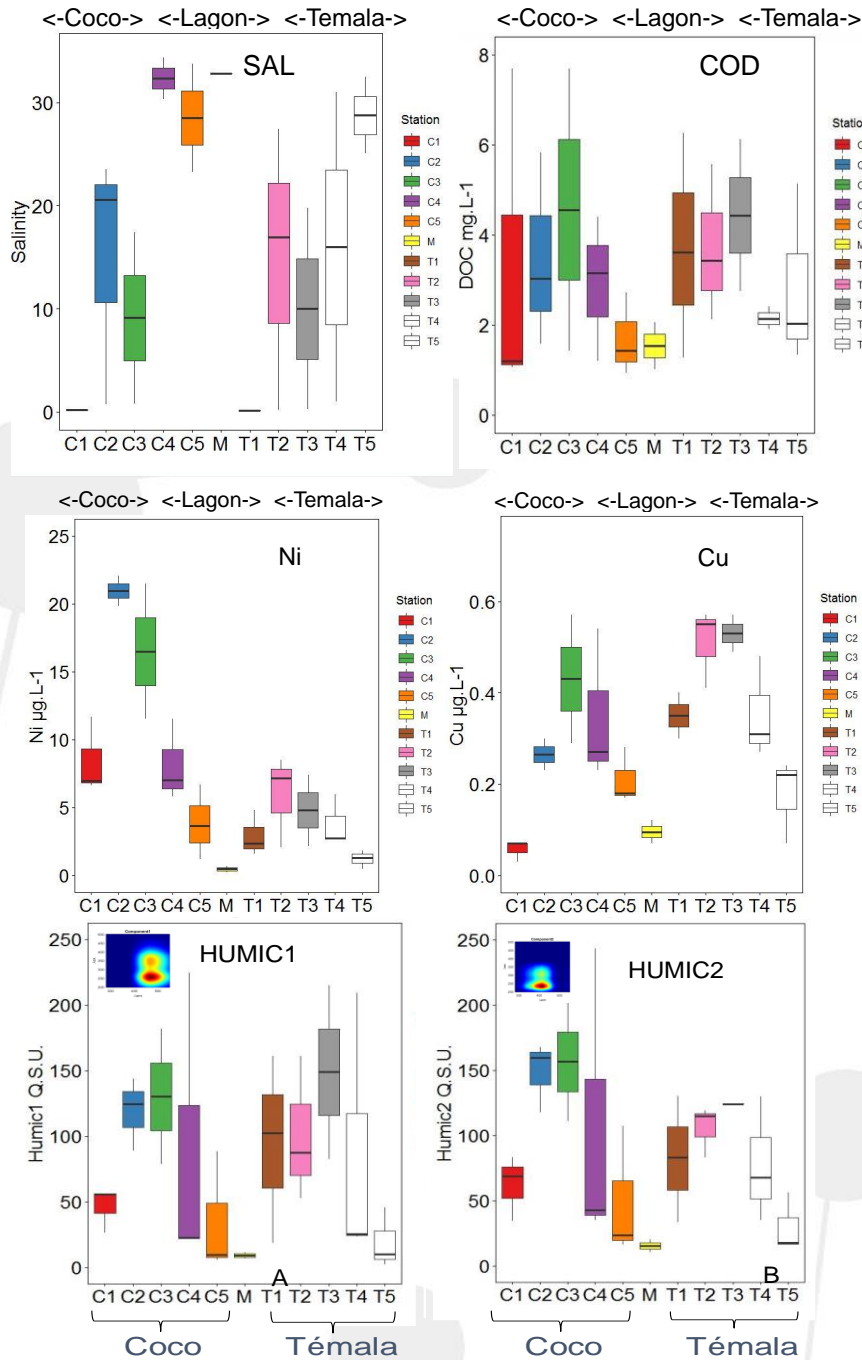


Figure 12. abcdef: Distributions le long des deux transects Coco et Témala et à la station M, de (a) la salinité, (b) du carbone organique dissous (COD), i.e. mesure en carbone de la MOD, (c) du nickel, (d) du cuivre, (e) du fluorophore « humic-like 1 » et (f) du fluorophore "Humic-like 2 ou « HL-C3 » aux stations C1: source, C2-C 3: mangrove, C4 : estuaire, C5 : lagon et M : référence lagon et idem pour Temala.

iv. Conclusion sur les distributions

Le trait le plus marquant est donc l'augmentation rapide et simultanée des ETM et de la MOD dans les mangroves. Au premier ordre, ces tendances semblables des ETM et des fluorophores suggèrent un gain important d'ETM et de MODF lorsque les rivières traversent la mangrove, suggérant un lien possible entre MOD et ETMs (augmentation des ETM dans la phase dissoute par complexation). La décroissance progressive des concentrations

en ETM et de la MODF pendant la circulation des masses d'eau au travers de la mangrove jusqu'au lagon suggère une floculation progressive de la MODF avec l'augmentation de la salinité. Cette floculation provoquerait un passage de la MODF et des ETM de la phase dissoute vers la phase particulaire, expliquant leur disparition progressive de la phase dissoute.

Cependant, la tendance opposée observée pour la salinité (augmentation depuis la mangrove jusqu'au lagon ; Figure 10a) suggère que la diminution progressive des concentrations en ETM/MODF le long du gradient mangrove-lagon pourrait être simplement due à un effet de dilution. L'analyse des ETM dans la phase particulaire ou dans les sédiments de rivière permettrait d'avaliser l'une ou l'autre des hypothèses.

b. Résultats des cycles de 24h à Temala et Coco

Dans les mangroves, aux stations T2 (Temala) et C2 (Coco), les prélèvements en ISCO (1 par heure pendant 24 heures) indiquent un cycle régulier de salinité lié à la marée. Cette rivière est caractérisée par un cycle de salinité liée à la marée avec un minimum aux heures 5 à 8 et 17 à 21 et un rapport des deux composés humique-like « C1 » et « C2 » très stable au cours des 24 h du cycle de marée pour la rivière Temala (Figure 14 gauche). On situe la pleine marée haute aux heures 11 à 16.

Dans la rivière Coco, la salinité ne présente pas un cycle régulier (Figure 14 droite). On trouve des intrusions d'eaux salées aux heures de marée descendante (heure 6 à 8), et heures 17 à 18 provenant de bras de re-circulations d'eau de mer. De plus, le rapport C1/C2 montre des valeurs plus fortes que dans la Temala, et très faibles à pleine marée haute (soit par formation de C1 soit par diminution de C2 à certaines heures du cycle de marée (heures 11 à 16)).

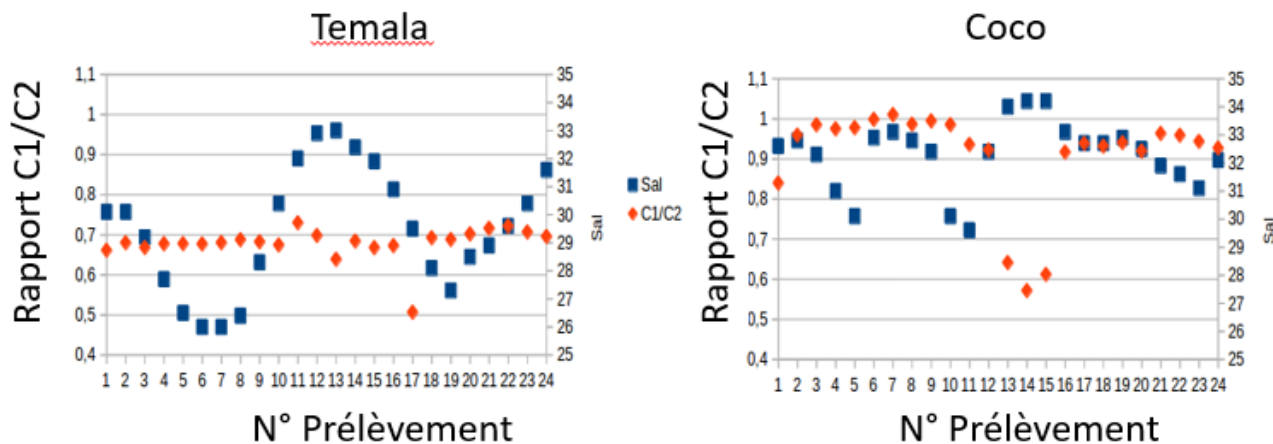


Figure 13. Salinité (en bleu), et rapport du fluorophore C1/C2 (en orange) aux stations Mangroves Temala et Coco, en fonction du numéro de prélèvement pendant le cycle de marée (1 par heure pendant 24h). Echantillons prélevés par les échantillonneurs ISCO. Les deux Composés fluorescents sont le Humic-like 1 (C1) et Humic-like C3 (C2). Pour Témala, le rapport est fixe le long du cycle de 24h, à l'inverse de Coco, pour lequel le rapport est plus variable, indiquant soit une formation de C1 ou une diminution de C2 à certaines heures du cycle de marée.

c. Complexation de la matière organique et des éléments-traces métalliques

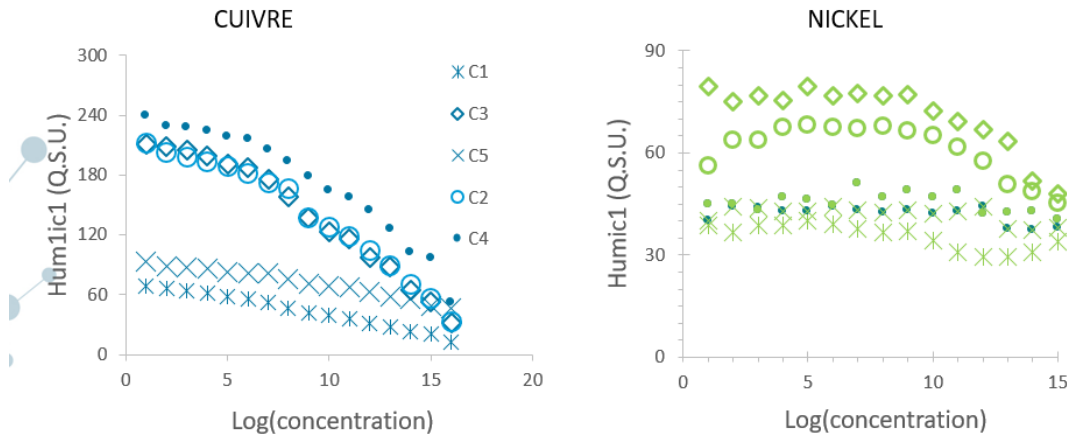
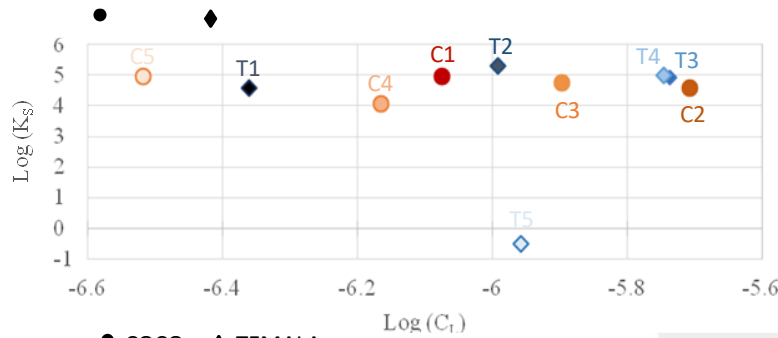


Figure 14. Exemple de complexation entre la MOD dans la fraction dissoute avec un métal utilisé pour bloquer la fluorescence (ajouts croissant par intervalle logarithmique) pour le Nickel (A) et pour le cuivre (B), visible à la fin des ajouts du métal. Il semble que le cuivre (à gauche) ait un pouvoir de blocage de la fluorescence plus élevé que le nickel (à droite) (ce qui est attendu d'après la littérature).

La complexation se fait plus difficilement par le nickel car on observe effectivement que le plateau est difficilement atteint (courbe de droite). Il faut rappeler que c'est la première fois que la complexation est mesurée par l'ajout de nickel et que cette expérimentation mériterait d'être reproduite. Malgré cette difficulté expérimentale, les constantes ont pu être extraites dans les deux types d'expérience. Les concentrations en ligands et les constantes de complexation obtenues par quenching au cuivre et au nickel sont constantes, de l'amont à l'aval de la mangrove le long des deux rivières Temala ou Coco, et ceci malgré un fort gradient de salinité (Boher et Mounier, 2018, Figure 16 ; Mounier et al., en prep.). La fraction de nickel libre varierait entre 1 et 4 % dans la rivière Coco et elle serait de l'ordre de 10% dans la rivière Temala. Ces faibles fractions de nickel libre s'expliqueraient par le fait que les eaux des rivières étaient très impactées par les apports des bassins versants, de l'amont à l'aval, avec une forte capacité de ces eaux à complexer les ETM, d'une façon homogène tout au long du continuum (Mounier et al., in prep.).

Humic1



Humic2

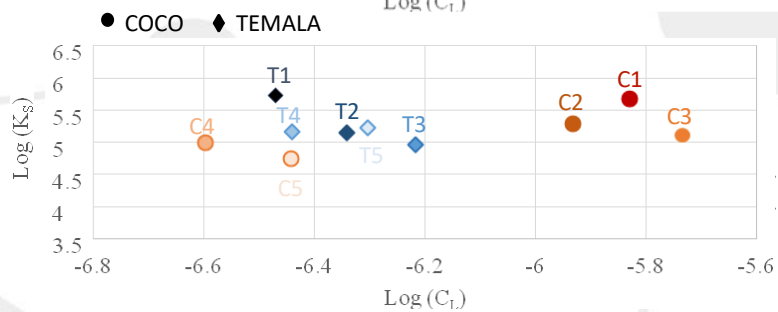


Figure 15. (in Boher et Mounier, 2018): Variation des constantes de complexation des deux fluorophores communs le long du continuum rivière – mangrove - lagon. Capacités complexantes du composé 1 (a) et 2 (b) en fonction des différentes stations. Le transect de la rivière Coco est représenté par des ronds et celui de la Témala par des losanges. Plus la couleur devient dense plus la station possède une salinité faible

4 Conclusions et perspectives

Conclusions

L'hypothèse du contrôle possible des ETM dissous par la MOD via la complexation est confortée par la mise en évidence de la capacité de complexation des deux fluorophores identifiés le long du continuum rivière-mangrove-lagon dans les deux contextes.

- Cette première conclusion vient questionner le rôle de "filtre" qui est classiquement attribué à la mangrove vis-à-vis du transfert des ETM à l'interface Terre-Mer.

Le suivi expérimental des concentrations des fluorophores avec la salinité confirme le rôle central de ce paramètre sur la dynamique des ETM complexés le long du continuum rivière-mangrove-lagon via la floculation (passage MOD et ETM complexés de la phase dissoute vers la phase particulaire).

- C'est l'action combinée de la MOD et de la salinité qui contrôle la dynamique des ETM à l'interface Terre-Mer.

Les résultats obtenus soulignent la complexité des processus qui contrôlent la dynamique des ETM le long du continuum rivière-mangrove-lagon, avec des effets antagonistes de la complexation par la MOD et de la floculation de cette MOD sous l'influence du gradient de salinité.

Des études complémentaires sont nécessaires pour tenter de mieux comprendre l'équilibre entre ces deux processus le long du continuum rivière-mangrove-lagon.

La question des impacts potentiels des activités anthropiques et/ou du changement climatique sur cet équilibre apparaît importante pour mieux évaluer les conséquences d'une altération du fonctionnement des mangroves sur la dynamique des ETM à l'interface Terre-Mer.

Le projet TREMOR a permis de dresser pour la première fois en Nouvelle-Calédonie, un état des lieux de l'influence de la mangrove sur les concentrations en Matière organique dissoute, le plus grand réservoir de carbone, et les éléments traces métalliques, mesurés tous les deux dans la phase dissoute des eaux de deux rivières de Nouvelle-Calédonie, la Coco et la Temala se jetant toutes deux dans le lagon de Koné en Province Nord.

Les concentrations en ETM dans les rivières Coco et Témala de la zone Voh-Koné-Pouembout portent l'empreinte de la géologie du bassin versant auquel elles sont associées (volcano-sédimentaire vs. ultrabasique). La capacité de la MODF à complexer le cuivre et le nickel est suggérée par la similarité des distributions de la MODF et des ETM le long du continuum source-mangrove-estuaire-lagon.

Ces observations sont confirmées par les résultats des expériences de quenching avec le nickel et le cuivre. Un résultat intéressant est que les concentrations en ligands et les constantes de complexation calculées pour le nickel et le cuivre sont stables le long du continuum, et ceci malgré la variation de salinité, ce qui indique une forte association entre la MOD et les ETMs dans ces rivières.

L'influence de la mangrove comme source de MODF et d'ETM semble plus marquée au niveau du creek Coco qui est associé au bassin versant ultrabasique. Par ailleurs TREMOR a permis d'augmenter la base de données des concentrations en MOD et Eléments-traces métalliques dans deux rivières du lagon de Koné la Temala et la Coco en différentes situations météorologiques (complétant pour les ETMS les résultats de DYNAMINE dans la région de Koné).

TREMOR a permis de donner un schéma de dispersion des ETMS au sein des rivières traversant les mangroves. La mangrove est un piège du carbone organique dissous et pour les Elements traces métalliques amenés par les bassins versants grâce à ses sédiments. Elle produit donc beaucoup de MOD qui se complexe avec les ETMS après échanges entre les sédiments de mangrove et les eaux des rivières. La mangrove joue donc un rôle de filtre pour les eaux la traversant en favorisant la complexation des ETM par la MOD, freinant le transport direct des ETM. Grâce à la floculation-complexation qui se produit lors de l'arrivée des eaux de mer à marée haute, les ETM ne sont plus visibles dans la fraction dissoute mais passent donc dans la phase particulaire. Le front de salinité aux estuaires permet une disparition des ETM dans la phase dissoute avant leur entrée dans les lagons, réduisant considérablement les quantités de ETM apportés au lagon et aux massifs coralliens. TREMOR a mis en évidence l'influence forte de la salinité et donc du rôle de la marée dans ces transferts.

Perspectives

Les perspectives du projet TREMOR sont:

- **considérer les sédiments en plus des eaux des rivières** tout le long du continuum : la récolte d'échantillons de particules dans la colonne d'eau et dans les sédiments permettront de conclure à une éventuelle floculation de la MODF (et des ETM associés) en fonction du gradient de salinité. Enfin, des analyses complémentaires de MODF sur de plus nombreux échantillons de sédiments de mangrove et/ou sur des eaux interstitielles de sédiments de mangrove permettraient de mettre en évidence l'existence éventuelle d'un fluorophore caractéristique de la mangrove.

- **reproduire les échantillonnages** de façon à couvrir plus de cas dans le milieu naturel : 5 campagnes ont été insuffisantes pour démontrer la variabilité des processus de complexation entre MOD et métaux-traces (ETM) (influence des apports de la pluie dans les rivières)

- **mesurer la diversité des composants de la MODF** de façon plus satisfaisante : l'absence de mise en évidence d'un fluorophore d'origine purement mangrove (seuls deux fluorophores de type humic-like ont pu être identifiés par le traitement statistique PARAFAC) reste un point en suspens. Bien que ce point ait ensuite été amélioré par l'utilisation d'un échantillonneur automatique, il serait nécessaire de réaliser les mesures de fluorescence sur des échantillons "frais" sur place dans un local propre mis à disposition des chercheurs (pour cause de dégradation de la MODF) qui pourrait permettre de multiplier à l'infini le nombre d'expériences.

- **réitérer les expériences de quenching de fluorescence** : celles-ci ont été réalisées pour la première fois avec le nickel. Par définition, elles sont plus difficiles à mettre en œuvre (moins grande stabilité des réactions de complexation et difficulté à contrôler le pH pendant les expériences). Le nickel étant un élément majeur dans les eaux calédoniennes, il serait intéressant d'améliorer la procédure des expériences de quenching avec ce métal.

5 Éléments de valorisation prévus et obtenus

Une participation aux nombreuses réunions CRESICA a permis de présenter le projet et ses avancements au cours des 3 années du projet TREMOR. Une participation à la rédaction des premiers résultats de TREMOR s'est concrétisée par un chapitre du livret du workshop CRESICA "Au Fil de l'Eau", qui a eu lieu le 17 et 18 septembre 2019. Des conférences nationales et internationales ont été réalisées en 2018, 2019 et 2020. Une conférence a été donnée dans le cadre des conférences scientifiques ISEA en 2018. Une participation aux Nuits de la Science au campus de l'UNC à Baco en Novembre 2020. Reste à organiser une restitution Grand Public, notamment en Province Nord.

Communications	<ul style="list-style-type: none"> • 1- Boher L., Mounier, S., Juillot, F., Jamet, L., Dupouy, C., 2018. Saltmarsh organic matter fluorescence and metal interaction, Speed talk WOMS 2018, Carqueiranne, octobre 2018. • 2- Dupouy, C., Baumann, F., Bouard, S., Goirant, C., Lemonnier, H., Letourneur, Y., Meyer, M., Tatin, C., 2019. The "Along the River" program: a research and innovation project focusing on the integrated management of water, its uses and its governance in New Caledonia, in Abs. Booklet, p.7, Conférence STAR 2019, 19-23 novembre, Suva, Fiji. • 3- Dupouy, C., Juillot F., Lemonnier, H., Bessard, M., Boher L., Jamet, L., Mounier, 2019. 3D fluorescence spectroscopy experiments on New Caledonia rivers impacted by metals, AGU General Assembly 2019, résumé Fall Meeting 2019 AGU, San Francisco (USA), 13-16 décembre 2019. • 4- Dupouy, C., Juillot F., Lemonnier, H., Bessard, M., Boher L., Jamet, L., Mounier, 2020. Influence of salinity gradient on Ni complexation by Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) and dispersal across estuaries in New Caledonia, OS3-8, European Geophysical Union, En ligne, Vienne (Autriche), 3-5 Mai 2020.
Conférences	<ul style="list-style-type: none"> • 1- Mounier, S., 2018. Introduction à la spectrofluorimétrie, Conférence ISEA, Université de Nouvelle-Calédonie • 2_ Mounier, S., 2019. Conférence IRD: "Spéciation des métaux en zone Mangrove par spectroscopie de fluorescence." 30 juillet 2019, centre IRD de Nouméa. • Dupouy C. et al., Communication Fête de la Science Nuit de la Science, UNC Camps de BACO, Koné, 9 Novembre 2020
Publications	<ul style="list-style-type: none"> • Publiées

	<ul style="list-style-type: none"> • 1- Dupouy C., Juillot F., Lemonnier H., Mounier, S., Boher, L., Bessard, M., Jamet, L., Gérard, P. Gunkel-Grillon, P, 2020. Tremor (volet 1) : transfert des éléments traces métalliques par la matière organique dissoute colorée. In : Françoise Cayrol; Claire Tatin. Au fil de l'eau, Nouméa 2019, workshop des 17 et 18 septembre, Presses Universitaires de Nouvelle Calédonie, pp.19-20, 2020, CRESICA, ISSN 979-10-910321-4-8. • 2- Dang D.H. Zhang Z., Wang W., Oursel B., Juillot, F., Dupouy, C., Lemonnier, H., Mounier, S. Tropical mangrove forests as a source of dissolved rare earth elements and yttrium, Chemical Geology, 576, 120278 [12 p.] https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120278 • En préparation • 3- Mounier, S., Juillot, F., Lemonnier, H., Oursel, B., Bessard M, Dupouy, C. 2021. Tidal dissolved organic matter to metal behaviour in two New Caledonian mangroves, en prep. • 4- Dupouy C., Juillot, F., Lemonnier, H., Redon, R., Oursel, B., Jamet, L., Gérard, P., Bessard, M., Boher, L., and Mounier S (en prép.) Fluorescent Dissolved Organic Matter (FDOM) and dynamics across mangrove estuaries in New Caledonia, en prep.
Brevets	
Création d'entreprise	néant
Partenariats	néant
Utilisation des travaux	<ul style="list-style-type: none"> 1- IFREMER projets CRESICA SEARSE et ECOMINE (2022-2023) 2- IRD projet CHRONICK (CNRT 2022-2024)
.	<ul style="list-style-type: none"> 1. Boher Laura (2018). Mesure par quenching de la complexation de la MOD sur un continuum rivière-mangrove-lagon du projet TREMOR. Rapport Master 2, Labex MER, Université de Brest, 20pp, Centre IRD de Nouméa, Février-Juin 2018, Direction de stage C. Dupouy et F. Juillot. 2. Apiazari PJ. (2018) Rapport de L1 3. Bessard Marie (2019). Mesure par quenching avec le nickel de la complexation de la MOD sur un continuum rivière-mangrove-lagon du projet TREMOR. Rapport M2 Université de Perpignan Via Domitia, Centre IRD de Nouméa, Janvier-Juin 2019, 30pp., Direction de stage C. Dupouy, F. Juillot 4. Boulai Emmeline (2019). Impact de la salinité sur la fluorescence de la MOD de la mangrove dans la rivière Coco du projet TREMOR. Rapport de CDD CRESICA 01/09/19 au 20/12/19, Direction F. Juillot, C. Dupouy, Centre IRD de Nouméa, Décembre 2019, 23 pp. 5. Boher, Laura (2019). Reprise rapport stage de M2, Mars 2020, 10 pp. 6. Chiron, Théo (2020). Quenching des échantillons de TREMOR 5, Rapport Intechmer, M.I.O., Université de Toulon, Juin-Septembre 2020, 10 pages. 7. Brunet, Nina (2020). Etude statistique par ACP des données de fluorescence et environnementales de TREMOR 1,2,3, rapport CRESICA, Centre IRD de Nouméa, novembre 2020. 8. Dupouy, C., 2020. Rapport d'avancement scientifique du projet TREMOR, CRESICA-EC₂CO, Centre IRD de Nouméa, juin 2020, 8 pages et figures 9. Dupouy et al., 2022. Plaquette grand-public CRESICA Projet TREMOR 10. Dupouy et al., 2022. Rapport final TREMOR, en préparation.

6 Références

- Benzeev, R., Hutchinson, N., Friess, D.A., 2017. Quantifying fisheries ecosystem services of mangroves and tropical artificial urban shorelines. *Hydrobiologia* 803, 225–237. <https://doi.org/10.1007/s10750-017-3299-8>
- Bouillon, S., Borges, A.V., Castañeda-Moya, E., Diele, K., Dittmar, T., Duke, N.C., Kristensen, E., Lee, S.Y., Marchand, C., Middelburg, J.J., Rivera-Monroy, V.H., Smith, T.J., Twilley, R.R., 2008. Mangrove production and carbon sinks: A revision of global budget estimates: GLOBAL MANGROVE CARBON BUDGETS. *Glob. Biogeochem. Cycles* 22, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2007GB003052>
- Burton, E.D., Bush, R.T., Johnston, S.G., Sullivan, L.A., Keene, A.F., 2011. Sulfur biogeochemical cycling and novel Fe–S mineralization pathways in a tidally re-flooded wetland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 3434–3451. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.03.020>
- Carlson, C.A., Hansell, D.A., 2015. DOM Sources, Sinks, Reactivity, and Budgets, in: *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Elsevier, pp. 65–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405940-5.00003-0>
- Carrasquilla-Henao, M., Juanes, F., 2017. Mangroves enhance local fisheries catches: a global meta-analysis. *Fish Fish.* 18, 79–93. <https://doi.org/10.1111/faf.12168>
- Darrenougue, N., De Deckker, P., Eggins, S., Fallon, S., Payri, C., 2018. A record of mining and industrial activities in New Caledonia based on trace elements in rhodolith-forming coralline red algae. *Chem. Geol.* 493, 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.05.014>
- Del Vecchio, R., Blough, N.V., 2002. Photobleaching of chromophoric dissolved organic matter in natural waters: kinetics and modeling. *Mar. Chem.* 78, 231–253. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00036-1)
- Dublet, G., Juillot, F., Morin, G., Fritsch, E., Fandeur, D., Ona-Nguema, G., 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.030>
- Duke, N.C., Meynecke, J.-O., Dittmann, S., Ellison, A.M., Anger, K., Berger, U., Cannicci, S., Diele, K., Ewel, K.C., Field, C.D., Koedam, N., Lee, S.Y., Marchand, C., Nordhaus, I., Dahdouh-Guebas, F., 2007. A World Without Mangroves? *Science* 317, 41b–42b. <https://doi.org/10.1126/science.317.5834.41b>
- Dupouy C., Röttgers, R., Tedetti M., Frouin R., Rodier, M., Martias, C., Goutx, M., 2020. Influence of meteorological conditions on the distribution of CDOM and biogeochemical parameters in the Eastern lagoon of New Caledonia, *Front. Earth. Sci., Biogeochemical Responses of Tropical Ecosystems to Environmental Changes*, 8, doi: 10.3389/feart.2020.00054. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/feart.2020.00054/full>
- Fernandez, J.-M., Ouillon, S., Chevillon, C., Douillet, P., Fichez, R., Gendre, R.L., 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). *Mar. Pollut. Bull.* 52, 320–331. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.09.010>
- Hédouin, L., Bustamante, P., Churlaud, C., Pringault, O., Fichez, R., Warnau, M., 2009. Trends in concentrations of selected metalloid and metals in two bivalves from the coral reefs in the SW lagoon of New Caledonia. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72, 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.04.004>
- Hédouin, L., Pringault, O., Metian, M., Bustamante, P., Warnau, M., 2007. Nickel bioaccumulation in bivalves from the New Caledonia lagoon: Seawater and food exposure. *Chemosphere* 66, 1449–1457. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.015>

Juillot, F., 2016. Dynamic of heavy metals (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in New-Caledonia : From the mine toward the lagoon ? Rapport de 1^{ère} année du projet CNRT DYNAMINE, DYNAmique des métaux de la MINE au lagon. Présentation 1^{ère} année.

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

Kulkarni, R., Deobagkar, D., Zinjarde, S., 2018. Metals in mangrove ecosystems and associated biota: A global perspective. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 153, 215–228. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.021>

Leopold, A., Marchand, C., Renchon, A., Deborde, J., Quiniou, T., Allenbach, M., 2016. Net ecosystem CO₂ exchange in the “Coeur de Voh” mangrove, New Caledonia: Effects of water stress on mangrove productivity in a semi-arid climate. *Agric. For. Meteorol.* 223, 217–232. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2016.04.006>

Marchand, C., Allenbach, M., Lallier-Vergès, E., 2011. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments (Conception Bay, New Caledonia). *Geoderma* 160, 444–456. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.10.015>

Marchand, C., Fernandez, J.-M., Moreton, B., 2016. Trace metal geochemistry in mangrove sediments and their transfer to mangrove plants (New Caledonia). *Sci. Total Environ.* 562, 216–227. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.206>

Marchand, C., Fernandez, J.-M., Moreton, B., Landi, L., Lallier-Vergès, E., Baltzer, F., 2012. The partitioning of transitional metals (Fe, Mn, Ni, Cr) in mangrove sediments downstream of a ferrallitized ultramafic watershed (New Caledonia). *Chem. Geol.* 300–301, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.01.018>

Martias, C., Tedetti, M., Lantoine, F., Jamet, L., Dupouy, C., 2018. Characterization and sources of colored dissolved organic matter in a coral reef ecosystem subject to ultramafic erosion pressure (New Caledonia, Southwest Pacific). *Sci. Total Environ.* 616–617, 438–452. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.261>

Mounier, S. Zhao, H., Garnier, C., Redon, R., 2011. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. *Biogeochemistry*, Springer Verlag, 2011, 106, pp.107-116. 10.1007/s10533-010-9486-6, hal-01096841

Redon et al., *PROGMEEF*, a software for analysing spectrofluorescence data, Toulon.

Tam, N.F.Y., Wong, Y.S., 2000. Spatial variation of heavy metals in surface sediments of Hong Kong mangrove swamps. *Environ. Pollut.* 110, 195–205. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00310-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00310-3)

Tam, N.F.Y., Wong, Y.S., 1995. Spatial and temporal variations of heavy metal contamination in sediments of a mangrove swamp in Hong Kong. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 254–261. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00141-9](https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00141-9)

Tedetti, M., Cuet, P., Guigue, C., Goutx, M., 2011. Characterization of dissolved organic matter in a coral reef ecosystem subjected to anthropogenic pressures (La Réunion Island, Indian Ocean) using multi-dimensional fluorescence spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 409, 2198–2210. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.058>

Thanh-Nho, N., Strady, E., Nhu-Trang, T., David, F., Marchand, C., 2018. Trace metals partitioning between particulate and dissolved phases along a tropical mangrove estuary (Can Gio, Vietnam). *Chemosphere* 196, 311–322. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.189>

Valiela, I., Bowen, J.L., York, J.K., 2001. Mangrove Forests: One of the World’s Threatened Major Tropical Environments. *BioScience* 51, 807. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2001\)051\[0807:MFOOTW\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2001)051[0807:MFOOTW]2.0.CO;2)

7 Annexes

Annexe 1 – Situation météorologiques de chaque campagne TREMOR entre 2018 et 2020.

Tremor1 mars 2018

<https://securite-civile.gouv.nc/actualites-et-espace-presse/communiques-et-dossiers-de-presse/depression-tropicale-hola>

Tremor2 juillet 2018

<https://www.historique-meteo.net/oceanie/nouvelle-caledonie/2018/#region>

Tremor3 mars 2019 Tremor4 juillet 2019 Tremor5 juillet 2019

<https://www.historique-meteo.net/oceanie/nouvelle-caledonie/2019/>

Tremor6 mars 2020

<https://www.historique-meteo.net/oceanie/nouvelle-caledonie/2020/>

Annexe 2. Méthodologies utilisées pour les prélèvements en milieu naturel et par les préleveurs ISCO.

Une bouteille en Téflon d'un litre (prélavée à l'HCl (acide chlorhydrique) 10%, rincée trois fois à l'eau MQ (milli-Q) puis sur place rincée trois fois avec l'échantillon) a été remplie avec de l'eau de surface, conditionnée dans une glacière au froid et à l'abri de la lumière et filtrée le lendemain au laboratoire sur 0.45µm (MES) puis 0.22µm (MOD). A partir d'un prélèvement en surface dans une bouteille d'un litre en verre Schott (prélavée à l'HCl 10%, rincée trois fois à l'eau MQ pré-cramée (500°C, 4h) puis sur place rincée trois fois avec l'échantillon) ont été remplis après filtration (filtre-seringue 0.22µm) les tubes pour le DOC/DON (prélavés à l'HCl 10%, rincés trois fois à l'eau MQ, pré-cramés (500°C, 4h) puis sur place rincés trois fois avec l'échantillon filtré) et les flacons FEP (Autoclavable Étanche Transparent Flacon en Teflon® FEP) pour l'analyse des métaux (pré-conditionnés avec de l'eau acidifiée puis rincés trois fois avec l'échantillon filtré). Tous ont été faits en triplicats et conservés immédiatement dans une glacière au froid et à l'abri de la lumière. La filtration en ligne (filtre-seringue) a été faite pendant le trajet entre deux stations d'échantillonnage afin de ne pas perdre de temps. De retour au laboratoire, 10 gouttes d'acide ultra trace ont été ajoutées dans chaque flacon FEP (. Le tout a été conservé à 4°C et à l'obscurité en attendant les analyses. Un grand flacon Nalgène préalablement rincé avec HCL 10% a été également prélevé pour les analyses des paramètres environnementaux (Tableau 2) e.g. le poids de la matière en suspension (MES), le carbone organique particulaire (POC), et la chlorophylle totale (pigment du phytoplancton).

Les sondes YSI 5563 ont été programmées avant le départ pour un enregistrement toutes les minutes. Le bateau a été chargé avec le matériel nécessaire pour l'installation des deux ISCO dans les mangroves de Temala et Coco. Le premier ISCO a été installé à un site proche de la station C2 dans la Coco (coord. S 20,99694 E 164,70507) vers 8h30 et le second ISCO à un site proche de la station T2 dans la Témala (coord. S 20,91821 E 164,66846) 1heure après. L'installation/programmation du préleveur a été effectuée avec démarrage décalé d'une heure pour laisser retomber les sédiments mis en suspension par le bateau. Les préleveurs sont installés dans les racines, à marée haute, le préleveur étant hors de l'eau. La sonde est lestée avec une roue et le capteur de pression est installé sur ce lest. La crépine est maintenue à environ 50 cm de la surface et presque au milieu du bras de rivière qui fait 5 m de large pas plus. Le premier prélèvement a été programmé à 9H06 et il y a 1h00 entre chaque prélèvement. Déplacement ensuite sur le site Témala proche de T2. Même installation, préleveur dans les racines (légèrement plus en hauteur que le premier). La sonde est installée également avec une roue pour lest. Le premier prélèvement a été prévu pour 10H16 avec décalage de 1h01min également. A la récupération des préleveurs, le lendemain, les bouchons sont mis sur chaque bouteille. L'eau de référence est prélevée à la station M entre les deux sites. Une fois le matériel débarqué le matériel et nettoyé, les étiquettes ont été posées sur les flacons et bouchons (C1 à C24 pour Coco et T1 à T24 pour

Temala). Un prélèvement d'échantillons sans agitation préalable a été ajouté pour les nutriments (20 mL + 20 µL de chlorure de mercure, même nomenclature), puis avec agitation préalable pour la cytométrie (2 x 200µL dans glutarate 1 à 48 en commençant par Coco et dans l'ordre). Le débarquement du matériel et mise des préleveurs et des carottes en chambre froide en attente du traitement des échantillons a été fait le soir du 2ème jour.

Annexe3 – Méthodologie au laboratoire mesures par Spectrofluorimétrie et quenching

Sur cet appareil, les atomes sont excités par une lampe xénon. Le monochromateur d'excitation ou d'émission permet la sélection d'une longueur d'onde donnée ; le polariseur permet de focaliser les faisceaux d'excitation ou d'émission dans une direction précise ; le photomultiplicateur de référence détecte les signaux d'excitation et d'émission.

Pour l'ensemble de ces expériences, les spectres de fluorescence ont été mesurés en référence à l'eau distillée et calibrés sur le spectre d'une quantité connue de quinine-sulfate. Leur dépouillement a été réalisé sous Matlab avec des logiciels développés au MIO Toulon (PARAFAC). Cette technique permet l'obtention de spectres d'excitation-émission en fonction de l'intensité de fluorescence des composés : les fluorophores.

Les matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEFs : 3D) des échantillons d'eaux naturelles ont été obtenues à l'IRD, à l'aide du spectrofluoromètre Perkin Elmer LS 55 (laboratoire de chimie marine – IRD Nouméa, Mediterranean Institute of Oceanography). La méthode d'acquisition des données de fluorescence 3D a été la suivante : λ_{Ex} 200-500 nm ; λ_{Em} 280-550 nm avec un pas de 5 nm pour l'excitation ainsi que l'émission. Une vitesse de balayage de 1200 nm/min et un temps de réponse de 0.5 s (Martias et al., 2018; Tedetti et al., 2011) (Figure 1, annexe 3). La cuve utilisée était une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique, préalablement lavée à l'HCl 10 %, rincée trois fois à l'eau MQ et cramée (500°C, 4h). Avant de commencer l'acquisition des données spectrales, la température de l'échantillon devait être proche de 20°C. Un bain thermostaté réglé à 20°C maintenait la cuve et son contenu à cette température durant toute l'acquisition. L'acquisition des MEEFs d'excitation-émission de fluorescence a été réalisée en triplicats. Après le passage d'un échantillon (triplicats), la cuve était rincée à l'HCl 10 %, trois fois à l'eau MQ puis une fois avec l'échantillon suivant. En début de chaque série, un blanc (eau MQ) était également passé.



Paramètres	Values
Vitesse de défilement	1200 nm/min
Largeur des fentes d'excitation et d'émission	5 nm
Temps de réponse	0.5 s
Intervalle entre deux longueurs d'onde	5 nm
Intervalle λ_{em}	280-550 nm
Intervalle λ_{ex}	200-500 nm

Figure 1 Annexe. Paramètres de mesures choisie pour le spectrofluorimètre

Les MEEFs ont été normalisées en mesurant l'intensité du pic de Raman (Figure 11) au début et à la fin de chaque série de mesures quotidiennes. De cette manière, les variations de sensibilité de l'instrument ont été enregistrées.

L'analyse factorielle parallèle (PARAFAC) est un algorithme de décomposition statistique utilisée pour caractériser qualitativement et quantitativement des données de fluorescence multivariées. Cet outil statistique permet d'extraire les composants fluorescents les plus représentatifs d'un ensemble de MEEFs. Stedmon et al., (2003) ont été les premiers à appliquer une analyse de type PARAFAC sur des échantillons (MEEFs) afin de caractériser la DOM dans divers environnements aquatiques.

Les spectres de fluorescence 3D ont été traités et décomposés par analyses PARAFAC. Le jeu de données utilisé pour l'analyse PARAFAC des échantillons de la campagne TREMOR-3 était composé de 55 MEEFs (11 x 3 échantillons naturels ; 11 x 2 échantillons quenchés avec Ni). Avant de procéder à la décomposition, il était nécessaire de traiter le jeu de données afin de normaliser les MEEFs. Ces traitements ont été effectués avec le logiciel PROGMEEF, créé par Redon R. du MIO de Toulon, nécessitant l'utilisation d'un routeur MATLAB (R2017a). La correction de diffusion (scattering correction) a été réalisée par méthode Zepp avec une largeur de coupe de 23 nm ; aucune correction de

filtre (inner filter correction) et d'échelle (scaling correction) n'ont été nécessaires. La décomposition a été réalisée de la même manière pour chaque test : méthode PARAFAC (Bro), 3 passages (number of runs), mode « meilleur modèle » ; nombres de composés : 2-5 ; intervalles spectraux : $\lambda_{Ex} = 215-500$ nm et $\lambda_{Em} = 280-550$ nm. Afin de ne pas surestimer le nombre de fluorophores identifiés et d'être sûr de leur validité, le CORCONDIA était déterminant. En effet si la valeur de ce dernier paramètre était inférieure à 50% (CORCONDIA \geq 50%), cette décomposition était automatiquement rejetée (Stedmon and Bro, 2008). Ces analyses fonctionnent correctement pour une comparaison contenant au minimum 8 spectres de fluorescence (format.TXT).

Quenching : Un prélèvement à chaque station a été réservé pour mesurer le quenching en laboratoire. Cette expérience consiste à suivre l'évolution du signal d'un fluorophore en fonction de l'augmentation progressive de la concentration d'un ETM dans la solution. On considère que le fluorophore est saturé par l'ETM lorsque la fluorescence a complètement disparu (Figure 2). Les expériences de quenching ont été réalisées en duplicat ou triplicat sur chaque échantillon. Pour ces expériences, jusqu'à 14 ajouts d'ETM selon une augmentation logarithmique ont été nécessaires pour obtenir l'extinction totale de la fluorescence. La constante de complexation a ensuite été calculée selon un modèle qui repose sur l'hypothèse d'un seul site réactionnel par fluorophore et par ETM (modèle Mounier et al., 2011).

Le cuivre est le métal utilisé pour les expériences de quenching. Le nickel a été utilisé pour la première fois lors du projet TREMOR en comparaison du cuivre.

Annexe 4 – Méthodologie au laboratoire pour les mesures des paramètres environnementaux et biogéochimiques

La concentration en MOD a été obtenue par combustion catalytique à 680°C complète de l'échantillon par le chauffage à haute température dans un environnement riche en oxygène au M.I.O. Toulon. Les concentrations en pigments (chlorophylle et phéopigment) ont été quantifiées par fluorimétrie par la méthode développée par le LAMA de l'US IMAGO du centre IRD de Nouméa. La quantité de matière en suspension a été estimée par pesée des filtres par la méthode développée par le LAMA de l'US IMAGO du centre IRD de Nouméa (sur Nucleopore 0.45 μ m 47mm à Tremor₁ 2 3) et par pesée pour estimer les volumes filtrés en acétate de cellulose 47 mm 0.45 μ m à Tremor₄ 6). Les paramètres optiques des échantillons d'eau (absorption de la MODC par spectrophotométrie UV-Visible) ont été mesurés au Laboratoire de Chimie Marine du MIO au Centre IRD Nouméa sur le spectrophotomètre du Mediterranean Institute of Oceanography (Beckmann-DU600) selon la méthode développée par le M.I.O. (Dupouy et al., 2010). L'analyse des concentrations en carbone et azote organique dissous (COD, NOD) et particulaire (COP, NOP) a été réalisée au M.I.O. Toulon et Marseille par les méthodes classiques. La cytométrie en flux (uniquement à Tremor 6), permet de dénombrer les cellules du phytoplancton et des bactéries et différencier les grands groupes et ont été mesurées sur les échantillons après décongélation, avec un cytomètre en flux BD Accuri C6plus à IFREMER (Nouméa). Des échantillons d'eau filtrée des campagnes Tremor₃ et Tremor₄ ont été envoyés au Canada (Université de Trent) pour analyse des terres rares (collaboration avec Université de Trent, Dang et al., 2021).