



# SUIVI DES CONCENTRATIONS EN MANGANESE ET AUTRES METAUX DANS LE CHAMP PROCHE DU DIFFUSEUR

## RAPPORT DE SYNTHÈSE 2018



« Chimie de l'environnement et  
Modélisation hydrodynamique »

Rapport de synthèse

Période

**Avril 2018 à**

**Décembre 2018**

*Photos de couverture AEL (G. Lasne) : Passeur d'échantillonneurs passifs, THOË.*

## CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL-LEA

---

Contrat VNC n° L06376/0001 et n° L09594/0001

**Suivi des concentrations en manganèse et autres  
métaux dans le champ proche du diffuseur**

**Rapport de synthèse 2018**

**Campagne d'avril 2018 à décembre 2018**

Laurent A., Fernandez JM., Moreton B.



Nombre de pages : 32

	Ref AEL	Ref Client	
<b>Identification</b>	125-VI-18-P	L06376/0001 et L09594/0001	
<b>Titre complet</b>	SUIVI DES CONCENTRATIONS EN MANGANESE ET AUTRES METAUX DANS LE CHAMP PROCHE DU DIFFUSEUR. Rapport de synthèse 2018. <b>Période d'avril 2018 à décembre 2018.</b>		
<b>Auteurs</b>	Laurent A., Fernandez JM., Moreton B.		
<b>Résumé</b>	<p>Ce rapport synthétise les résultats du programme de suivi des concentrations en manganèse et autres métaux dissous dans le champ proche du diffuseur (30 et 60 mètres des orifices actifs et en profondeur) dans le canal de la Havannah pour l'année 2018. Ce suivi comprend deux campagnes de surveillance sur 5 stations. A la demande du client, celles-ci ont été décalées vers le nord par rapport aux positions initiales (2017), suite à un dysfonctionnement de la partie terminale du diffuseur.</p> <p>L'immersion de « THOË » dispositif développé par AEL permettant d'exposer séquentiellement des échantillonneurs passifs de type DGT™, a permis de suivre en continu sur une période de 1 mois pour la première campagne et de 2 mois pour la deuxième campagne, les concentrations en métaux dissous de l'eau de mer à proximité de l'émissaire marin et dans la couche profonde la plus sensible au panache de l'effluent.</p> <p>La première campagne montre des concentrations en métaux dissous plutôt faibles en comparaison du suivi 2017 mais comparables à celles retrouvées dans cette zone lors de précédents suivis. La deuxième campagne présente des concentrations en manganèse plus élevées et dépassant à trois occasions les 10 µg/L préconisés par les experts. Cependant, ces pics restent des événements ponctuels et non persistants dans la couche profonde et en champ proche du diffuseur. La moyenne globale des concentrations en manganèse de cette campagne reste inférieure à la recommandation de 10 µg/L qui garantit l'innocuité du Mn sur les biotes les plus sensibles qui vivraient dans cette concentration.</p>		
n			
FONCTION	NOMS	VISA	DATE
<b>Rédacteur</b>	Audrey Laurent	AL	13/02/2019
<b>Vérificateur 1</b>	Jean-Michel Fernandez	JMFA	14/02/2019
<b>Vérificateur 2</b>	Céline Pousse	CP	14/02/2019
<b>Approbateur</b>	Jean-Michel Fernandez	JMFA	14/02/2019
EVOLUTION			
VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE	
V1.0	Rapport	18/02/2019	
COPIE - DIFFUSION			
NOM	ORGANISME		
Céline Casalis	Vale-NC, Département environnement		

**Ce rapport est cité comme suit :** Laurent A., Fernandez JM., Moreton Benjamin, 2019. Suivi des concentrations en manganèse et autres métaux dans le champ proche du diffuseur. Rapport de synthèse 2018. Période d'avril 2018 à décembre 2018. Contrat AEL/Vale-NC n°125-VI-18-P, 32p.

## TABLE DES MATIERES

<b>I.</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
A.	CONTEXTE .....	7
B.	OBJECTIFS.....	7
<b>II.</b>	<b>METHODOLOGIE .....</b>	<b>8</b>
A.	SITE D'ETUDE .....	8
B.	ECHANTILLONNAGE .....	9
C.	CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET HYDRODYNAMIQUES .....	13
<b>III.</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>14</b>
A.	CONTEXTE ANALYTIQUE .....	14
B.	CONCENTRATIONS EN MANGANESE ET NICKEL 2018 .....	16
C.	BILAN GLOBAL DES SUIVIS 2017-2018 PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF (DGT) .....	18
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>24</b>

# I. INTRODUCTION

## A. CONTEXTE

Le présent document synthétise les résultats des campagnes de surveillance des concentrations en manganèse (et autres métaux) dissous durant l'année 2018 en champ proche de l'émissaire marin (couche K2 du modèle hydrodynamique et rayon de 60 mètres). Ce programme fait suite aux précédents travaux d'étude du comportement géochimique de l'effluent et de transport par traçage<sup>1</sup> ainsi que des premiers suivis des rejets industriels<sup>2</sup> au niveau du diffuseur.

Ce suivi est réalisé grâce à l'utilisation d'échantillonneurs passifs de type DGT™ (voir Annexe 1) ainsi que de passeurs automatiques « THOË », développés par AEL. Les THOËs permettent un échantillonnage séquentiel préprogrammé du milieu, sur résine de type DGT™ durant une période pouvant couvrir jusqu'à plusieurs mois.

A la demande du client, suite à un dysfonctionnement hydraulique de la partie terminale du diffuseur, la position des 5 stations qui composent ce **suivi 2018 a été décalée vers le Nord** par rapport au positionnement initialement défini correspondant aux stations 2017. Ainsi, actuellement le suivi 2018 est bien centré dans la **nouvelle zone d'influence** la plus intense du panache d'effluent.

## B. OBJECTIFS

L'objectif de ce suivi 2018 est de contrôler le niveau de concentration du manganèse (Mn), ainsi que d'autres métaux dissous (cobalt Co et nickel Ni), présents dans le champ proche du diffuseur, au vu des nouvelles conditions de rejet, dans le respect de l'arrêté N°2767-2016 du 21 novembre 2016 qui permet une flexibilité (limitée) des concentrations émises.

Un passeur d'échantillonneurs passifs « THOË » a été immergé sur chacune des stations situées dans le champ très proche de l'émissaire marin, à 30 et 60 mètres de part et d'autre de celui-ci, à la profondeur de la couche K2 du modèle hydrodynamique. A ces 4 stations s'ajoute une 5<sup>ème</sup> à 1000 m de distance. Ainsi, la nouvelle localisation permet aux DGTs d'être exposés à la zone d'influence la plus importante du panache généré par l'effluent, c'est-à-dire, selon un axe Sud-Ouest / Nord-Est<sup>3</sup>.

La mise en place de ce dispositif a permis de couvrir une période de surveillance du milieu marin de 28 jours pour la première campagne 2018 (2018 S1-B) et de 56 jours pour la deuxième campagne 2018 (2018 S2).

Ce rapport rend compte de la synthèse des résultats obtenus pour les campagnes de suivi 2018 (et 2017).

<sup>1</sup> Conventions IRD/Vale-Inco, Convention N° 9135AO, 2005 et Convention N° 2131, 2009

<sup>2</sup> Contrats Vale-NC/AEL, 2010 (N/Ref : 110222-VI-10), 2011 (N/Ref : 110222-VI-10), 2012 (N/Ref : 120315-VI-14), 2013 (N/Ref : 120315-VI-14), 2014 (N/Ref : 140128-VI-24), 2015 (N/Ref : 068-VI-15-P), 2017 (N/Ref : 125-VI-17-P)

<sup>3</sup> Drouzy M, Fernandez JM, 2018. Modélisation des phénomènes de dispersion des effluents rejetés par les 48 premiers orifices du diffuseur de Vale-NC en conditions réelles, un débit de 2900m<sup>3</sup>/h et une concentration en manganèse initiale de 10mg/L. Contrat Vale-NC/AEL n°209-VI-18\_P (L09595/0001), 39p

## II. METHODOLOGIE

### A. SITE D'ETUDE

Une première campagne réalisée sur les stations initialement prédéfinies en 2017 a été réalisée au premier semestre (2018 S1-A). Cette dernière a été interrompue et remplacée par une deuxième campagne (2018 S1-B) en raison du dysfonctionnement mentionné et le déplacement nécessaire de la radiale vers le Nord (Figure 1). Ainsi, la surveillance 2018 a été réalisée sur de nouvelles stations, différenciées des stations initiales par le suffixe « B » dans le document (Tableau 1). Ces nouvelles positions se trouvent dans l'alignement de la première section du diffuseur (125 premiers mètres) afin de rendre compte de la dispersion de l'effluent marin rejeté par les 48 premiers orifices du diffuseur restant fonctionnels.

Tableau 1 : Tableau des coordonnées des stations du suivi DGT 2017 et 2018.

Station 2017	St NE60	St NE30	St SW30	St SW60	St SW1000
Longitude	166°59'40.62"	166°59'39.96"	166°59'38.34"	166°59'37.26"	166°59'10.62"
Latitude	22°22'6.78"	22°22'7.32"	22°22'8.64"	22°22'9.24"	22°22'27.66"
Profondeur (m)	45	40	40	40	45
Station 2018	St NE60 B	St NE30 B	St SW30 B	St SW60 B	St SW1000 B
Longitude	166°59'31.2"	166°59'30.6"	166°59'29.1"	166°59'28.4"	166°59'06.7"
Latitude	22°21'56.2 "	22°21'57.0"	22°21'58.6"	22°21'59.3"	22°22'22.7"
Profondeur (m)	45	40	40	40	45

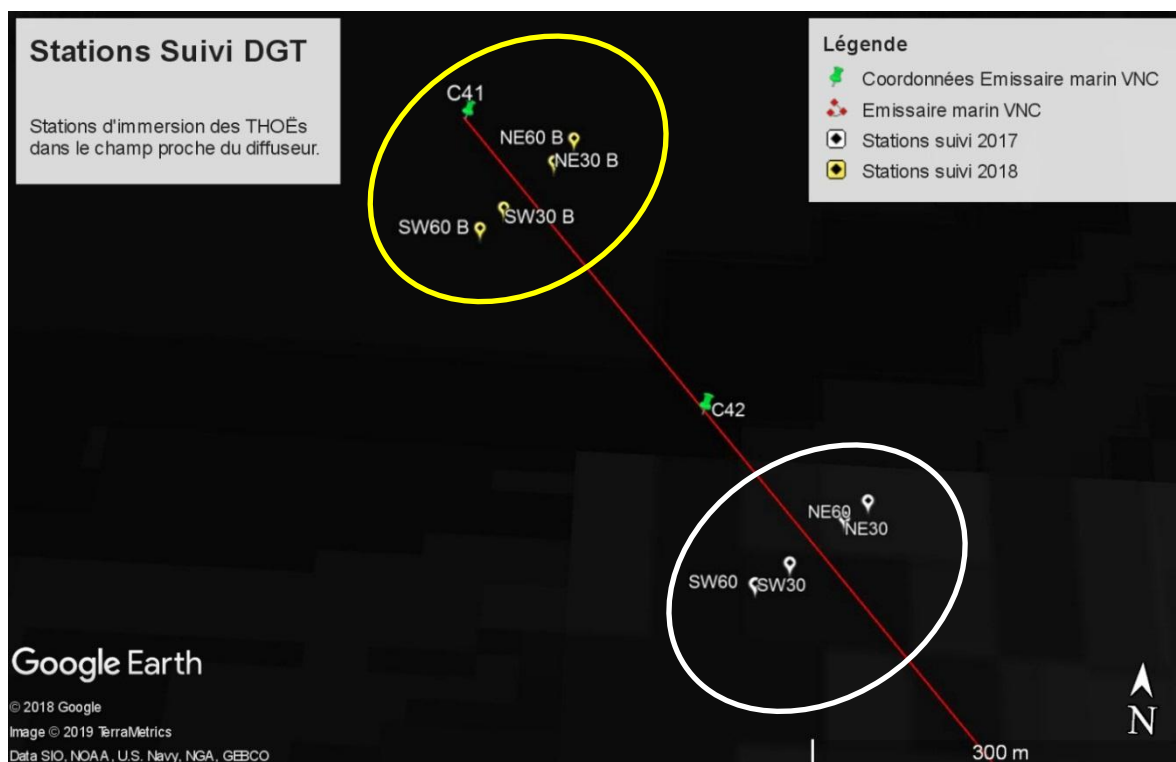


Figure 1 : Cartographie des différentes stations du suivi 2017 (blanc) et modifiées de 2018 (jaune).



## B. ECHANTILLONNAGE

### 1. Campagnes d'échantillonnage

Le programme de suivi de l'année 2018 devait initialement se dérouler sur deux campagnes de surveillance de 8 semaines.

La première campagne de 2018 (S1-A) a été initiée le 19 avril 2018 sur les 5 stations définies dans la proposition technique et commerciale initiale de 2017. Cependant, à la demande du client, suite à la constatation d'un dysfonctionnement des orifices de dispersion du diffuseur sur sa section terminale, la campagne a été interrompue (Tableau 2). La récupération des THOËs s'est déroulée le 4 juin 2018, après six semaines d'immersion.

Tableau 2 : Exemple de programmation d'un moteur de THOË pour le suivi de la première campagne 2018 S1-A interrompue. En gris foncé les deux semaines manquantes de ce suivi.

Référence AEL	Date de l'ouverture (jj/mm/aaaa)	Heure de l'ouverture (00:00)	Date de la fermeture (jj/mm/aaaa)	Heure de la fermeture (00:00)	Période d'immersion (j)	Température moyenne mesurée (°C)
D001b1-E-001	21/04/2018	00:00	28/04/2018	00:00	7	24,86
D001b1-E-002	28/04/2018	00:00	05/05/2018	00:00	7	24,75
D001b1-E-003	05/05/2018	00:00	12/05/2018	00:00	7	25,05
D001b1-E-004	12/05/2018	00:00	19/05/2018	00:00	7	24,89
D001b1-E-005	19/05/2018	00:00	26/05/2018	00:00	7	24,81
D001b1-E-006	26/05/2018	00:00	02/06/2018	00:00	7	24,49
D001b1-E-007	02/06/2018	00:00	09/06/2018	00:00	7	ND
D001b1-E-008	09/06/2018	00:00	16/06/2018	00:00	7	ND

Une campagne de remplacement (S1-B) a été prévue après modification des positions d'immersion des THOËs (décalage vers le Nord de la radiale composée des 5 stations).

La campagne S1-B, dont le but était de caractériser la dispersion du panache de l'effluent traité rejeté par les 48 premiers orifices fonctionnels de l'émissaire marin, s'est déroulée le 13 juin 2018. Les THOËs ont été programmés pour exposer successivement 4 DGTs avec une fréquence d'exposition de 7 jours ; l'exposition de la première DGT de cette première campagne S1-B a débuté le 16 juin 2018 (Tableau 3) :

Tableau 3 : Exemple de programmation d'un moteur de THOË pour le suivi de la campagne 2018 S1-B.

Référence AEL	Date de l'ouverture (jj/mm/aaaa)	Heure de l'ouverture (00:00)	Date de la fermeture (jj/mm/aaaa)	Heure de la fermeture (00:00)	Période d'immersion (j)	Température moyenne (°C)
D001b2-E-001	16/06/2018	00:00	23/06/2018	00:00	7	22,39
D001b2-E-002	23/06/2018	00:00	30/06/2018	00:00	7	22,62
D001b2-E-003	30/06/2018	00:00	07/07/2018	00:00	7	22,71
D001b2-E-004	07/07/2018	00:00	14/07/2018	00:00	7	22,55

Pour la deuxième campagne de 2018 (S2-B), les THOËs ont été programmés pour exposer successivement 8 échantillonneurs passifs, à raison de 7 jours par échantillonneur pour couvrir une durée de 2 mois de surveillance. L'immersion des dispositifs s'est déroulée le 11 octobre 2018 et l'exposition de la première DGT a été réalisée le 13/10/2018 (Tableau 4).

Tableau 4 : Exemple de programmation d'un moteur de THOË pour le suivi de la campagne 2018 S2.

Référence AEL	Date de l'ouverture (jj/mm/aaaa)	Heure de l'ouverture (00:00)	Date de la fermeture (jj/mm/aaaa)	Heure de la fermeture (00:00)	Période d'immersion (j)	Température moyenne mesurée (°C)
D001b3-E-001	13/10/2018	00:00	20/10/2018	00:00	7	22,43
D001b3-E-002	20/10/2018	00:00	27/10/2018	00:00	7	22,83
D001b3-E-003	27/10/2018	00:00	03/11/2018	00:00	7	22,96
D001b3-E-004	03/11/2018	00:00	10/11/2018	00:00	7	23,03
D001b3-E-005	10/11/2018	00:00	17/11/2018	00:00	7	23,09
D001b3-E-006	17/11/2018	00:00	24/11/2018	00:00	7	23,51
D001b3-E-007	24/11/2018	00:00	01/12/2018	00:00	7	23,99
D001b3-E-008	01/12/2018	00:00	08/12/2018	00:00	7	24,46

## 2. Echantillonneur passif (DGT™)

L'utilisation des DGT™ bénéficie de plus de 20 ans d'expériences. Ces dispositifs sont largement utilisés par l'industrie, les organismes de réglementation, etc. De plus, des centaines d'articles scientifiques rendent compte de son efficacité et de sa validité pour fixer une large gamme de substances comme par exemple en Méditerranée<sup>4</sup>. En Nouvelle-Calédonie, les travaux menés par plusieurs équipes (programme ADIIP, 2013-2014<sup>5</sup>) prouvent que ce dispositif est adapté au lagon calédonien. Il est non seulement déployer dans le canal de la Havannah et la côte Ouest mais aussi dans des milieux plus impactés tels que la Grande Rade.

L'échantillonneur passif, DGT™ (Diffusive Gel in Thin layer<sup>6</sup>), est constitué par un ensemble de 3 couches de 4 cm de diamètre environ. Dans le détail, la DGT™ est composée d'un support en plastique en deux parties (couvercle avec une fenêtre d'exposition et un piston) et de l'empilement successif : d'une membrane filtrante, d'un gel de diffusion et d'une résine adsorbante de type Chelex 100 permettant de piéger les métaux pour lesquels il existe un agent de liaison sélectif (Figure 2).

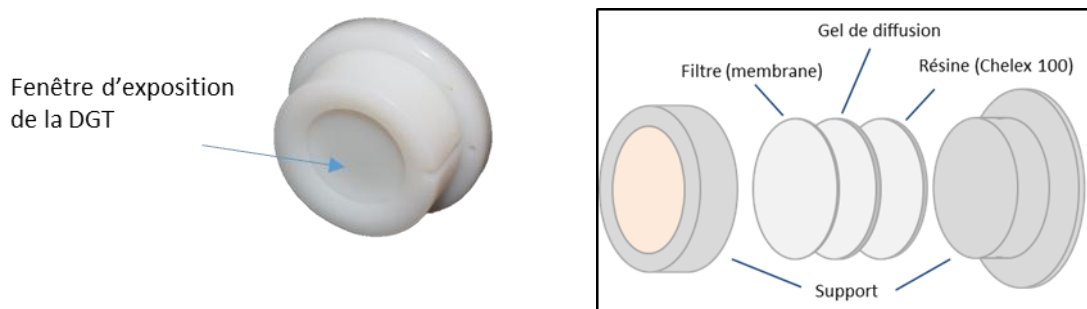


Figure 2 : Photographie et schéma de la composition d'une DGT

<sup>4</sup> Gonzalez J-L., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2009c). PROJET PEPS Méditerranée (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique). Rapport Convention Cadre Ifremer / AERM&C Utilisation échantillonneurs passifs – Méditerranée - Contrat n° 08/3211080/F. Juin 2009, 90p

<sup>5</sup> Moreton B, Gonzalez J-L, Fernandez JM, Pluchino S, Kaplan H, 2013. Utilisation d'échantillonneurs passifs en tant qu'indicateur de la pression chimique liée à l'activité minière en Nouvelle Calédonie. Programme ADIIP, CNRT « Le nickel et son environnement (2009) », 75p.

Fernandez JM, 2013. Synthèse du programme ADIIP. Programme ADIIP, CNRT « Le nickel et son environnement (2009) », 40p.

Fernandez JM, 2015. Synthèse du programme ADIIP. Programme ADIIP, CNRT « Le nickel et son environnement (2009/2013) », 45p.

<sup>6</sup> Davison, W., Zhang, H., Nature, vol. 367, No. 6463, 02, 1994.

Le DGT™ permet ainsi de mesurer les espèces dissoutes labiles (disponibles pour le biote), que celles-ci soient de nature inorganiques ou liées à des complexes organiques, dans un large éventail de concentrations. Il trouve tout son intérêt lorsque les analytes sont à l'état de traces (ou ultra-traces) et en particulier, lorsque cette technique d'échantillonnage est associée à l'analyse par spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-MS).

### 3. Passeur d'échantillonneurs passifs : THOË

L'exposition des DGT™ au milieu à surveiller est assurée par un passeur automatisé appelé « **THOË** ». Cet appareil, développé par AEL, permet d'effectuer *in situ* une série d'échantillonnage dans le temps en fonction d'une programmation prédéfinie.



Figure 3 : Photographie d'un passeur de DGTs "THOË" immergé avec sa fenêtre d'exposition (cercle rouge).



Figure 4 : Schéma du plateau rotatif entraîné par un moteur programmable.

Chaque THOË comporte un plateau rotatif, pouvant accueillir 12 DGT™, qui permet d'exposer ces DGTs séquentiellement au milieu environnant, par passage au niveau de la fenêtre d'exposition (cercle rouge sur Figure 3).

Les THOËs sont grésés sur une ligne de mouillage de telle sorte à exposer les DGT à 3m au-dessus du fond (Figure 5). Cette position, qui correspond au niveau de la couche K2 du modèle hydrodynamique, permet aux échantillonneurs d'intercepter le panache de l'effluent rejeté par le diffuseur. Au terme de la campagne d'échantillonnage, la récupération des appareils est confiée à des plongeurs.

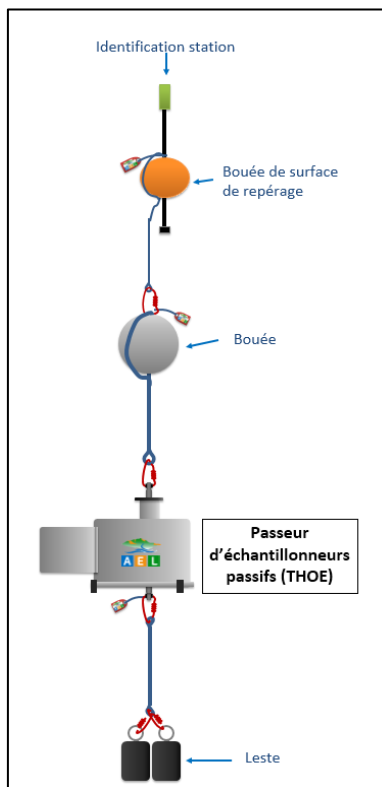


Figure 5 : Ligne de mouillage d'un THOË.

A réception des THOËs, les passeurs sont soigneusement démontés et l'ensemble des DGT™ de chaque appareil est extrait et placé en condition ultra-propre en laboratoire. Les DGTs sont identifiées et observées visuellement afin de constater la présence ou absence de biofilm (Figure 6).



Figure 6 : Identification et observation des DGTs en laboratoire (sous hotte à flux laminaire).

**Remarque :** le développement de biofilm à la surface du DGT (comme tout objet immergé) a été étudié lors des travaux du programme ADIIP (2013). Le développement du biofilm est dépendant des caractéristiques climatiques et trophiques du milieu mais surtout de la durée d'exposition à ce milieu. Afin de minimiser ce risque, les DGTs sont exposés uniquement 7 jours successifs, ceci depuis le début de la mise en place de cette surveillance.

Les résines absorbantes de chaque DGT, sont prélevées et éluées dans une solution d'acide nitrique qui est ensuite analysée par ICP-MS.

## C. CONDITIONS METEOROLOGIQUES ET HYDRODYNAMIQUES

Comme évoqué dans le précédent rapport de synthèse, les conditions météorologiques régnant dans la zone de surveillance durant les deux campagnes ne sont pas susceptibles d'influencer l'échantillonnage réalisé par les THOËs à cette profondeur (40 mètres). Cependant, les conditions hydrodynamiques (cycles et courants de marées) peuvent, quant à elles, impacter sensiblement le sens et l'énergie de dispersion du panache de l'effluent et ainsi moduler les quantités de métal captées par le DGT™.

## III. RESULTATS ET DISCUSSION

### A. CONTEXTE ANALYTIQUE

#### 1. Généralités

Le manganèse (Mn) et le nickel (Ni) sont deux éléments métalliques que l'on retrouve dans les latérites des formations géologiques du sud de la Nouvelle Calédonie. Considérés comme des traceurs des activités minières, ils font l'objet de suivis dans le milieu marin depuis 2006, notamment au voisinage très proche du diffuseur depuis 2010.

Compte tenu de leurs propriétés chimiques, les proportions des formes dissoutes respectives qui sont mesurées (voir Annexe : Méthodologie Analytique), évoluent selon un gradient côte-large de manières spécifiques. En d'autres termes, le nickel qui peut être considéré comme « pseudo conservatif » dans le milieu naturel, est un excellent traceur des activités minières et du lessivage des sols, permettant ainsi le suivi des phénomènes de dilution des panaches. En effet, il est peu réactif et de ce fait, il est présent dans l'eau sous des formes faiblement liées qui peuvent être dosées facilement. A contrario au contact de l'eau de mer, le manganèse se combine rapidement avec des carbonates, de la matière organique, voire forme des oxyhydroxydes. Cette chimie particulière est décrite dans de nombreux travaux scientifiques et rapports AEL, mais également est déjà mentionnée à l'issue des études conduites par le CEA sur le « *comportement géochimique de l'effluent industriel en milieu marin (2007)* » du programme prédictif de 2006-2009 (Etat de référence : programme prédictif).

Dans la colonne d'eau, les données correspondant aux différents suivis semestriels réglementaires illustrent clairement ces comportements respectifs : les concentrations « Ni / Mn » dissous montrent des corrélations plus fortes dans les eaux de la baie Kwé que dans celles du Canal de la Havannah (Figure 7). En effet, bien que faibles dans les deux cas, les corrélations (coefficient  $R^2$  et pente) suggèrent cependant qu'une redistribution progressive des formes physico-chimiques du manganèse se produit dès lors qu'il est introduit en mer.

Au niveau de l'effluent (Figure 7), les valeurs obtenues pour les stations encadrant le diffuseur n'expriment plus aucune tendance entre les concentrations en manganèse et nickel dissous. Cette absence totale de corrélation s'explique par les apports supplémentaires dans le système naturel : l'effluent industriel qui constitue un deuxième terme source dont les proportions en métaux dissous diffèrent par rapport à celles mesurées à la Baie Kwé, influencée par le bassin versant exploité.

#### 2. Campagnes de « suivi des effluents réels »

Durant les campagnes de « suivi des effluents réels » quelques 150 échantillons d'eau concernant le panache de dilution (stations SW60-F et NE60-F localisées à 60 m du diffuseur ; Figure 7) ont été analysés, entre 2010 et 2015 par la méthodologie décrite dans Moreton et al (2009). Parallèlement et en complément de ces dosages, des analyses supplémentaires ont été réalisées à l'aide d'une nouvelle méthodologie apparue avec la possibilité d'immerger en profondeur des échantillonneurs passifs de type DGT™ : le passeur THOË.

Les concentrations obtenues par la technique classique (pré-concentration sur résine) et la nouvelle (diffusion sur gel : DGT™) ont préalablement fait l'objet de plusieurs études comparatives menées par AEL dont la synthèse figure en Annexe.

Dans le cadre de l'application de la méthodologie THOË/DGT pour le suivi des effluents réels, les conclusions ont été les suivantes<sup>7</sup> :

«... La comparaison des concentrations « instantanées » (résine) et « intégrées » (DGT) mesurées sur le terrain avec celles présentes initialement dans l'effluent a montré une concordance pour le Mn et Ni entre les quantités rejetées et les quantités mesurées par les deux méthodes de dosage. Cette comparaison permet donc d'esquisser un parallèle entre les concentrations mesurées par les DGT et celles analysées dans l'effluent. Par ailleurs, pour ces deux mêmes métaux, à la station St60SW, les concentrations « intégrées » de fond sont plus élevées que celles de mi-profondeur ce qui sous-tend cette hypothèse... ».

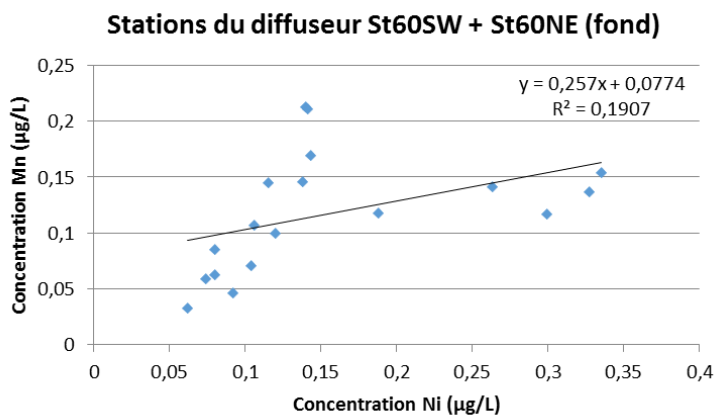
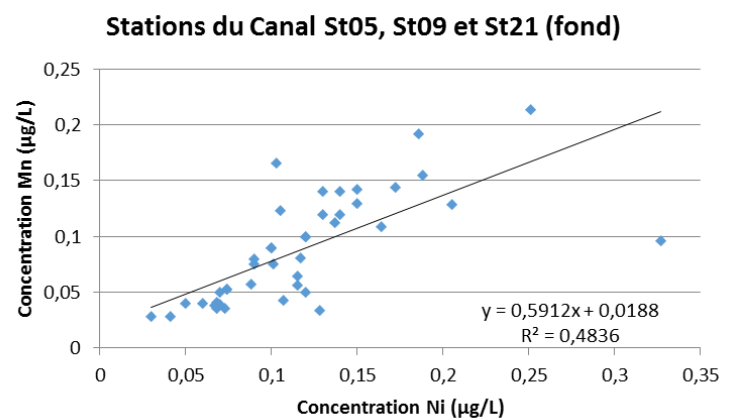
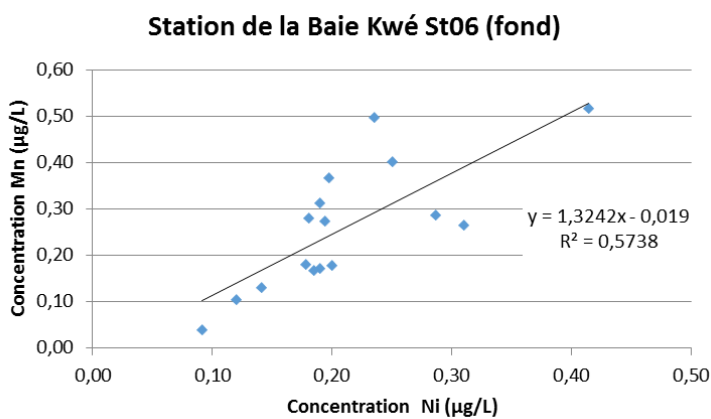


Figure 7 : Concentrations de Ni vs Mn pour les eaux de fond des stations St06 de la Baie Kwé (n=14) et du large (St05, St09 et St21) au niveau du Canal de la Havannah (n=42) pour les suivis semestriels de la colonne d'eau 2008-2015 (les campagnes de suivi des « effluents réels » ont été programmées de 2010 à 2015). Concentrations obtenues par pré-concentration des échantillons d'eau de mer filtrée puis détection par ICP-OES (Moreton et al, 2009).

<sup>7</sup> Kumar-Roiné S., Le Grand H., Kaplan H., Laurent A., Haddad L., Moreton B., Pluchino S., Fernandez JM., 2016. Dispersion des effluents dans le Canal de la Havannah. Suivi des rejets d'effluents réels via le diffuseur. Campagne semestrielle : **Période de décembre 2015**. Contrat AEL/Vale-NC n°E85196, 55p.

## B. CONCENTRATIONS EN MANGANESE ET NICKEL 2018

### 1. Manganèse

**Rappel :** En considérant les recommandations des différents experts et par principe de précaution, les concentrations en manganèse dans l'environnement sont préconisées avec un maximum de 10 µg/L. Ce seuil garantit l'innocuité du manganèse sur les biotes les plus sensibles<sup>8</sup>.

Au cours des différentes campagnes de suivi de 2018, les concentrations en manganèse mesurées ont montré une certaine hétérogénéité. Si les valeurs obtenues lors de la **première campagne 2018 dite « interrompue »** (2018 S1-A), suite au déplacement des instruments, sont comparables à celles obtenues lors du premier suivi 2017, c'est-à-dire des maxima autour de 3 µg/L sur les stations à proximité immédiate du diffuseur, elles sont bien plus faibles durant la **campagne de remplacement 2018 S1-B** (voir Figure 8).

Notons cependant qu'à aucun moment, les concentrations en manganèse mesurées ont atteint ni même approché la limite des 10µg/L recommandée au cours des deux premières campagnes 2018, S1-A (du 21 avril au 2 juin) et S1-B (du 16 juin au 14 juillet).

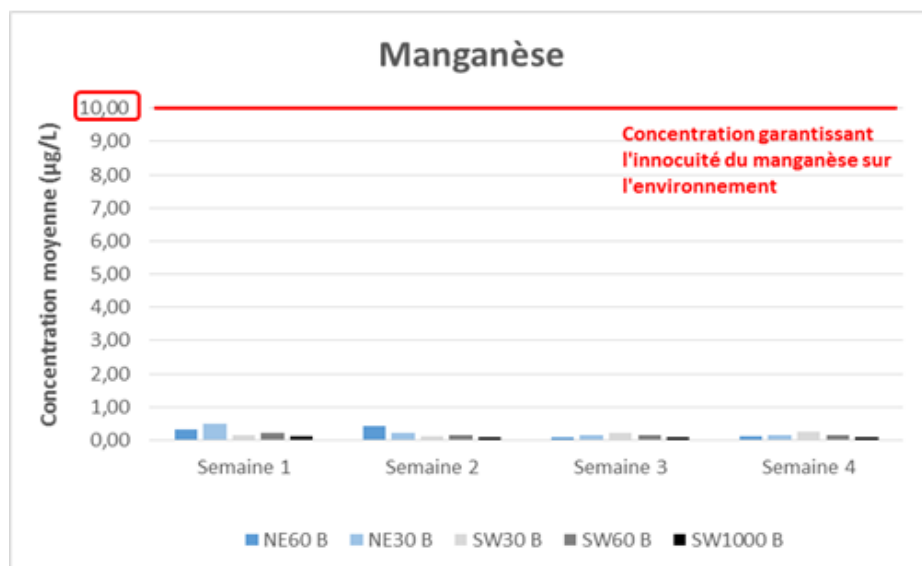


Figure 8 : Histogramme présentant les concentrations moyennes (µg/L) en manganèse selon les stations durant la campagne de remplacement S1-B du premier semestre 2018 dans la couche profonde la plus sensible « K2 ».

Concernant la **deuxième campagne 2018** (2018 S2-B), qui s'est déroulée du 13 octobre au 8 décembre, les concentrations en manganèse mesurées sont nettement plus importantes. Elles montrent, néanmoins, le même profil que les campagnes précédentes, à savoir, des maxima observés sur les stations à proximité immédiate du diffuseur (NE30 B et SW30 B, soit à 30 mètres de part et d'autre du diffuseur dans la couche profonde K2) et des minimas sur la station témoin SW1000 B (située à 1 km au Sud-Ouest du diffuseur). Cette distribution témoigne de la dispersion du panache de l'effluent.

<sup>8</sup> Massabuau JC, Campbell P, Monnin C et Roux B, 2006. Etude de l'impact potentiel du rejet de l'effluent de Goro Nickel dans le lagon sud de Nouvelle-Calédonie. Rapport du 21/12/2006, 98p.



Les trois dépassements des 10 µg/L observés au cours du deuxième suivi de 2018 (Figure 9), sont ponctuels, non rémanents et ne concernent que la couche profonde du champ très proche du diffuseur dans le périmètre de 60 mètres dans un axe Sud-Ouest / Nord-Est (Figure 9).

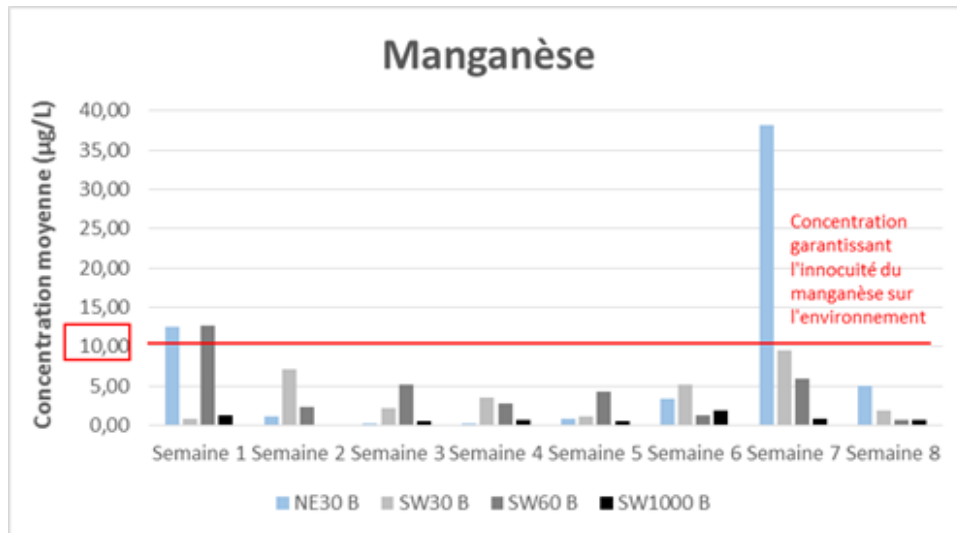


Figure 9 : Histogramme présentant les concentrations moyennes (µg/L) en manganèse selon les stations durant la deuxième campagne S2 de 2018 dans la couche profonde la plus sensible « K2 ».

Bien qu'observé pour la première fois depuis le début de la mise en place du suivi dans le canal de la Havannah, ces pics de concentrations en manganèse ne semblent pas exceptionnels dans un contexte de dysfonctionnement hydraulique d'une partie du diffuseur entraînant, entre autre, une très forte augmentation des débits nominaux sur les premiers orifices du diffuseur.

De plus, ces valeurs sont en correspondance avec les calculs du modèle prédictif décrit dans le rapport de modélisation des phénomènes de dispersion de l'effluent par les 48 premiers trous du diffuseur<sup>9</sup>.

Par ailleurs, la moyenne globale des concentrations en manganèse (4,31 µg/L) demeure bien en-dessous de la recommandation des 10 µg/L préconisée pour garantir l'innocuité sur les biotes les plus sensibles vivant en continu dans un tel milieu.

## 2. Nickel

Les concentrations moyennes de nickel mesurées au cours des suivis de l'année 2018 montrent une certaine homogénéité quelque soit la station. Ponctuellement, des augmentations de concentrations sont observées sur les deux stations situées à 30 mètres de part et d'autre du diffuseur. Le suivi du premier semestre 2018 présente également pour cet élément des concentrations plus faibles (S1-B : moyenne globale de 0,16 µg/L) que celles du deuxième suivi dont la moyenne globale est de 0,35 µg/L. Ces concentrations demeurent néanmoins dans la gamme de valeurs habituellement mesurée lors des suivis semestriels règlementaires de la colonne d'eau dans la zone du canal de la Havannah.

<sup>9</sup> Drouzy M, Fernandez JM, 2018. Modélisation des phénomènes de dispersion des effluents rejetés par les 48 premiers orifices du diffuseur de Vale-NC en conditions réelles, un débit de 2900m<sup>3</sup>/h et une concentration en manganèse initiale de 10mg/L. Contrat Vale-NC/AEL n°209-VI-18\_P (L09595/0001), 39p

## C. BILAN GLOBAL DES SUIVIS 2017-2018 PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF (DGT)

### 1. Généralités

Entre 2017 et 2018, 5 campagnes d'immersion de DGT (dont une interrompue par Vale-NC, 2018 S1-A) ont été programmées pour mesurer les concentrations en manganèse et en nickel dissous issus de l'effluent. Elles ont donné lieu à 34 analyses pour chacune des 5 stations placées perpendiculairement à l'axe du diffuseur, ce qui correspond à un total de 170 résultats analytiques (Tableau 5).

Tableau 5 : Statistique des prélèvements et analyses réalisées durant les 5 campagnes de suivi entre 2017 et 2018.

Variable	Observations	Obs. avec données manquantes	Obs. sans données manquantes	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Mn (µg/L)	170	4	166	0,010	38,210	1,218	2,562
Ni (µg/L)	170	4	166	0,010	4,276	0,460	0,544

Ces résultats montrent que les concentrations en Mn sont éminemment variables puisque les concentrations calculées occupent une très large gamme de valeurs dans l'eau de mer (0,010 à 38,210 µg/L). En ce qui concerne le Ni, malgré quelques fluctuations, la gamme de concentrations est quasiment 10 fois moins étendue (0,010 à 4,276 µg/L). Aucune corrélation entre les concentrations de Mn et de Ni n'apparaît ( $R^2=0,078$ ), conformément aux résultats des campagnes du « suivi des effluents réels », menées aux stations SW60 et NE60 (Figure 7), puisque au moins deux termes sources concourent.

Une analyse statistique plus détaillée par station de mesure permet d'explicitier la distribution des concentrations en Mn et Ni en fonction de leur position géographique, c'est à dire de la distance au diffuseur dans la couche profonde (K2) la plus exposée au panache (Tableau 6).

Ainsi pour ces deux traceurs de l'activité industrielle (Mn et Ni), la station NE30, située à 30 mètres au Nord-Est du diffuseur, semble être la plus impactée par les effluents. Plus généralement, des valeurs importantes sont reportées aux stations du voisinage immédiat au diffuseur (SW30 et NE30), mais également à une distance plus grande, en l'occurrence à 60 mètres (SW60 et NE60) tout en suivant un gradient décroissant avec l'éloignement : **ces niveaux de concentration sont conformes aux calculs issus de la modélisation hydrodynamique<sup>10</sup>**. En effet dans les couches de fond (K2+K3 de la radiale passant par le point de jonction C37 actuellement nommé C41), des concentrations moyennes de 0,750 µg/L sont calculées à une distance de 1000 m du diffuseur pour, toutefois, des conditions de rejet théorique à 10 mg/L de Mn dans l'effluent et un débit de 2900 m<sup>3</sup>/h. A une distance de 180 m, les concentrations moyennes dans ces mêmes couches profondes et conditions de rejet, atteignent environ 8,50 µg/L, les valeurs moyennes maximales calculées pouvant dépasser les 100 µg/L, très ponctuellement pour des conditions pénalisantes de marée (Figure 10).

<sup>10</sup> Drouzy M, Fernandez JM, 2018. Modélisation des phénomènes de dispersion de l'effluent traité et rejeté par les 48 premiers orifices du diffuseur de Vale-NC en conditions réelles, un débit de 2900m<sup>3</sup>/h et une concentration en manganèse initiale de 10mg/L. Contrat Vale-NC/AEL n°209-VI-18-P (L09595/0001), 40p.

Tableau 6 : Statistique des concentrations moyennes (DGT) obtenues pour chaque station de suivi. Distribution pour les 5 campagnes déployées entre 2017 et 2018.

Mn (µg/L)	SW1000	SW60	SW30	NE30	NE60
Moyenne	0,263	1,796	1,312	2,291	0,427
Ecart-type	0,436	2,867	2,225	6,742	0,542
Min	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Max	1,823	12,609	9,464	38,210	2,531

Ni (µg/L)	SW1000	SW60	SW30	NE30	NE60
Moyenne	0,244	0,343	0,379	0,666	0,670
Ecart-type	0,142	0,400	0,363	0,854	0,959
Min	0,028	0,010	0,105	0,060	0,010
Max	0,548	2,121	1,621	3,744	4,276

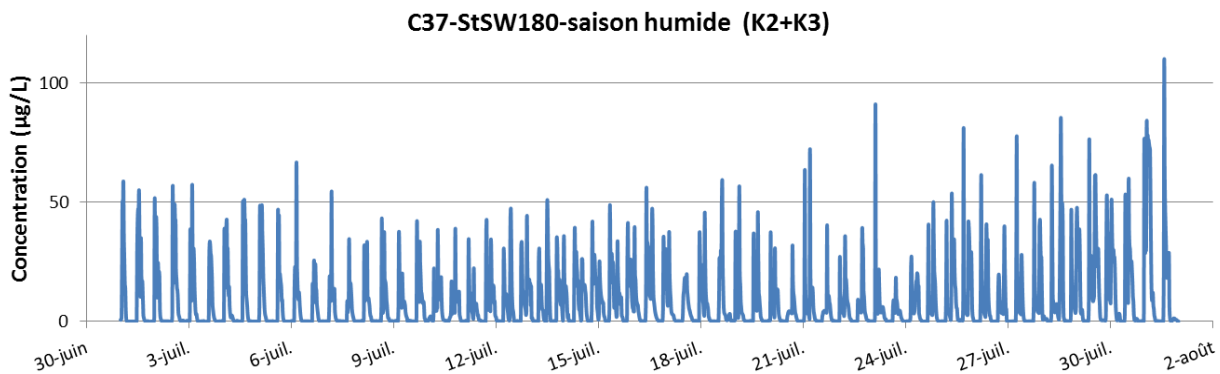


Figure 10 : Suivi temporel des concentrations moyennes en traceur fictif à l'aplomb de la station C37SW180 pour les couches K2 et K3. Simulation avec 2900m<sup>3</sup>/h et 10mg/L de décharge par les 48 premiers orifices du diffuseur (d'après Drouzy et Fernandez, 2018<sup>6</sup>). Note : Le point de jonction C37 correspondant actuellement au point de jonction C41.

## 2. Distribution spatio-temporelle des concentrations

**Rappel :** Les stations ont été initialement positionnées selon un axe perpendiculaire au point de jonction C38 (correspondant actuellement à une position comprise entre C42 et C43 du diffuseur), c'est-à-dire à 500 m du début de la structure. A ces stations, des passeurs de DGT (THOËs) ont été déployés en 2017 (campagnes 2017-S1 et 2017-S2) et en 2018 (campagne 2018-S1-A) ; cette dernière ayant été interrompue sur demande de Vale-NC en raison du problème d'écoulement survenu dans le diffuseur provoqué par une obstruction partielle ne permettant qu'aux 48 premiers orifices de rejeter les effluents. En conséquence, une très nette augmentation des débits nominaux dans cette section du diffuseur a été mesurée<sup>6</sup>.

Pour suivre les concentrations en Mn (Ni), la position géographique de chacune des stations a donc subi une translation vers le nord, la nouvelle radiale définie par les 5 stations passant alors à 125 m environ de C37, c'est-à-dire, entre les points de jonction C41 et C42 actuels. En 2018, deux campagnes (2018 S1-B et 2018 S2-B) ont été conduites sur ces nouvelles localisations.

Durant les 3 campagnes correspondant au fonctionnement nominal du diffuseur (2017 S1, 2017 S2 et 2018 S1-A), les mesures montrent qu'au voisinage immédiat du diffuseur (NE60, NE30, SW30 et SW60), les

concentrations moyennes pour le manganèse et le nickel sont plus élevées que les normales respectives<sup>11</sup>, mais restent cependant dans le même ordre de grandeur (Tableau 7 et Figure 11 ; graphiques A). Les concentrations ne montrent pas de grandes variations et diminuent avec la distance au diffuseur ; à la station témoin SW1000 les concentrations sont conformes aux valeurs mesurées dans le Canal de la Havannah depuis le commencement du suivi réglementaire de la colonne d'eau et les états initiaux.

Durant les 2 campagnes correspondant au fonctionnement altéré du diffuseur (2018 S1-B et 2018 S2-B), les mesures donnent des valeurs contrastées (Tableau 7 et Figure 11 ; graphiques B) selon le métal considéré. En effet pour Ni, les concentrations bien que relativement plus élevées que celles observées pour les 3 campagnes précédentes, montrent des distributions spatiale et temporelle très peu dispersées et des valeurs très similaires à celles du reste du Canal de la Havannah.

A contrario pour le manganèse, les concentrations moyennes sont élevées, voire ponctuellement très élevées (38,2 µg/L en NE30 B) dans la couche profonde à 30 mètres au Nord-Est du diffuseur et dénotent surtout d'une extrême variabilité temporelle. Toutefois, les concentrations diminuent également avec l'éloignement au diffuseur, mais elles restent non négligeables (jusqu'à 1,82 µg/L en SW1000 B), comparativement aux concentrations attendues à cette distance.

**Note :** La faible concentration moyenne de Mn dissous reportée à la station NE60 B (\*) résulte d'une perte d'information suite à la prise d'un échantillon altéré lors de la campagne 2018 S2-B. La concentration moyenne à cette station aurait dû montrer une valeur bien plus élevée.

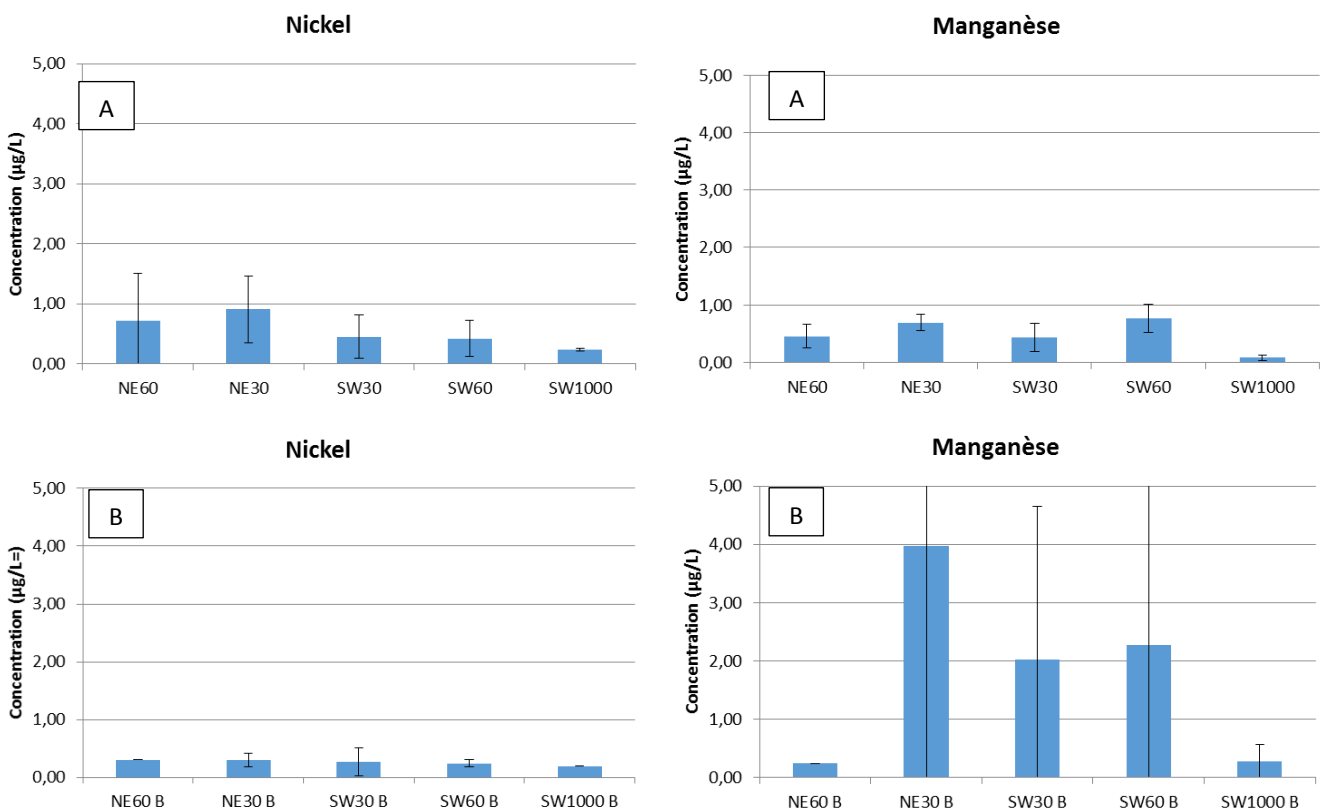


Figure 11 : Concentrations moyennes et écart-types obtenues par station de suivi pour les 3 campagnes déployées avant (A) et les 2 campagnes déployées après (B) la modification du positionnement géographique de la radiale en raison de l'observation d'une obstruction partielle du diffuseur.

<sup>11</sup> Kumar-Roiné S., Le Grand H., Kaplan H., Laurent A., Haddad L., Moreton B., Pluchino S., Fernandez JM., 2016. Dispersion des effluents dans le Canal de la Havannah. Suivi des rejets d'effluents réels via le diffuseur. Campagne semestrielle : Période de décembre 2015. Contrat AEL/Vale-NC n°E85196, 55p.

**Tableau 7 : Statistique détaillée des concentrations moyennes (DGT) obtenues par station et par campagnes de suivi, déployée entre 2017 et 2018. Distribution pour le manganèse (Mn) et le nickel (Ni).**

Mn (µg/L)	NE60	NE30	SW30	SW60	SW1000
2017 S1	0,639	0,848	0,185	0,938	0,056
2017 S2	0,484	0,557	0,685	-	0,054
2018 S1	0,238	0,676	0,428	0,596	0,140
<b>Moyenne</b>	0,453	0,694	0,433	0,767	0,083
<b>Ecart-type</b>	0,202	0,147	0,250	0,242	0,049

Mn (µg/L)	NE60-B	NE30-B	SW30-B	SW60-B	SW1000-B
2018 S1-B	0,242	0,253	0,171	0,169	0,084
2018 S2-B	-	7,699	3,878	4,369	0,475
<b>Moyenne</b>	0,242	3,976	2,024	2,269	0,279
<b>Ecart-type</b>	-	5,265	2,621	2,970	0,276

Ni (µg/L)	NE60	NE30	SW30	SW60	SW1000
2017 S1	1,627	0,855	0,863	0,629	0,238
2017 S2	0,317	0,368	0,284	-	0,248
2018 S1-A	0,209	1,491	0,198	0,206	0,210
<b>Moyenne</b>	0,718	0,905	0,448	0,418	0,232
<b>Ecart-type</b>	0,789	0,563	0,362	0,299	0,020

Ni (µg/L)	NE60-B	NE30-B	SW30-B	SW60-B	SW1000-B
2018 S1-B	0,304	0,216	0,099	0,198	-
2018 S2-B	-	0,380	0,435	0,283	0,198
<b>Moyenne</b>	0,304	0,298	0,267	0,240	0,198
<b>Ecart-type</b>	-	0,116	0,237	0,060	-

### 3. Interprétation des données

Le traitement numérique des données de concentrations en Mn et Ni a été réalisé pour l'ensemble des 34 couples de valeurs de la station SW1000, la plus éloignée (Figure 12). Ce choix a été retenu afin de mieux appréhender les impacts de la dispersion des effluents. En effet, il s'agit de prendre en compte :

- d'une part, une charge potentielle en métaux dissous (essentiellement Mn) plus élevée dans l'effluent (1 à 8 mg/L) ;
- d'autre part, les flux de matière contraints dans une aire géographique restreinte en raison de la diminution du nombre d'orifices opérationnels et dont les débits unitaires sont multipliés par 4, approximativement.

Ainsi, le traitement en composantes principales (ACP), confirme que :

- les concentrations pour deux métaux (Mn et Ni) évoluent de manière statistiquement indépendante l'un de l'autre ( $R^2=0,078$ ). Cette observation permet de conclure que l'influence du panache s'exerce encore de manière évidente à plus de 1000 mètres de distance du diffuseur, en accord avec la modélisation hydrodynamique ;
- la campagne 2018 S2-B se distingue nettement des 4 autres par les concentrations moyennes en manganèse qui sont environ 10 fois plus élevées dans la couche profonde suivie qu'auparavant.

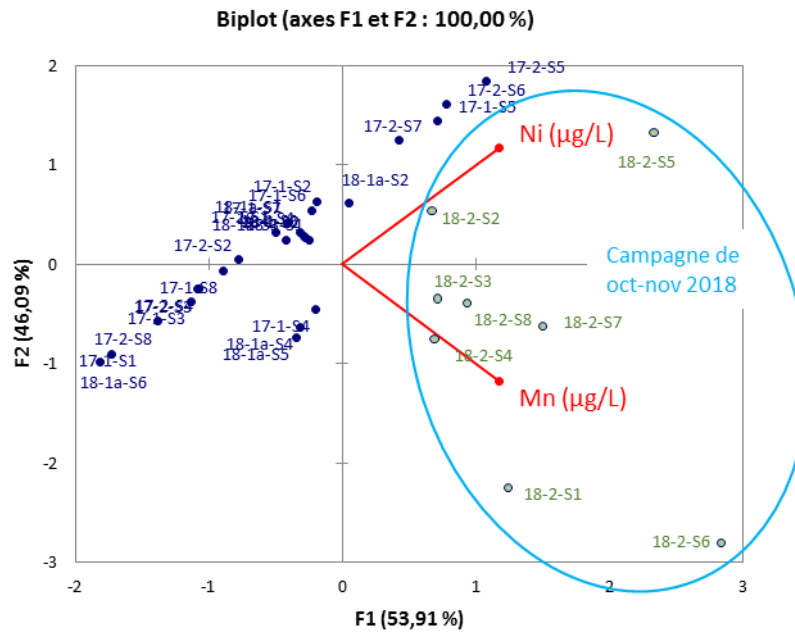


Figure 12 : Traitement par ACP (Analyse en Composantes Principales) des concentrations en Mn et Ni pour les 34 DGT immergées à la station SW1000, entre 2017 et 2018.

Cette grande disparité des niveaux de concentration du manganèse trouve une explication dans deux mécanismes dont les effets combinés peuvent s'additionner, en fonction des conditions de dispersion générées principalement par la marée :

- **d'une part, la concentration émise.** Dans la configuration nominale du diffuseur, le schéma de dispersion est celui modélisé et validé par les traçages successifs à la Rhodamine-WT. Dans cette configuration, une variation de la concentration initiale se traduira par une réponse linéaire des valeurs mesurées en mer. Pour les 2 premières campagnes 2017 (2017 S1 et 2017 S2), l'augmentation de la charge en Mn semble avoir été très faible et ponctuelle; les conséquences sur les concentrations moyennes mesurées sont donc à peine perceptibles. Pour la première campagne 2018 interrompue (2018 S1-A), la probable présence très épisodique du panache d'effluents au point de mesure peut contribuer à fournir une explication supplémentaire aux faibles concentrations obtenues ;
- **d'autre part, la contrainte spatiale des flux émis.** La modification des conditions de rejets des effluents, forcés de se déverser par le premier quart (48 premiers orifices) des 200 orifices du diffuseur, a pour conséquence de concentrer le flux de manganèse le long de lignes de courant dont les dimensions sont variables. En effet, par marée de vive-eau, la modélisation hydrodynamique montre que des tourbillons se forment entraînant le panache des couches profondes (K2 et K3) le long de la côte dans des veines bien délimitées. A contrario, par marée de morte-eau, le panache montre une propension à l'expansion dans une zone délimitée à plus d'un kilomètre de la côte (Figure 13).

A titre d'exemple, la modélisation hydrodynamique permet de constater que les concentrations calculées à la station SW1000 dans la couche profonde K2, passent de 0,17 µg/L à 1,19 µg/L, dans un mois de juillet type (Figure 14). Ces variations hebdomadaires montrent bien l'influence des marées et notamment l'alternance des mortes eaux et des vives eaux.

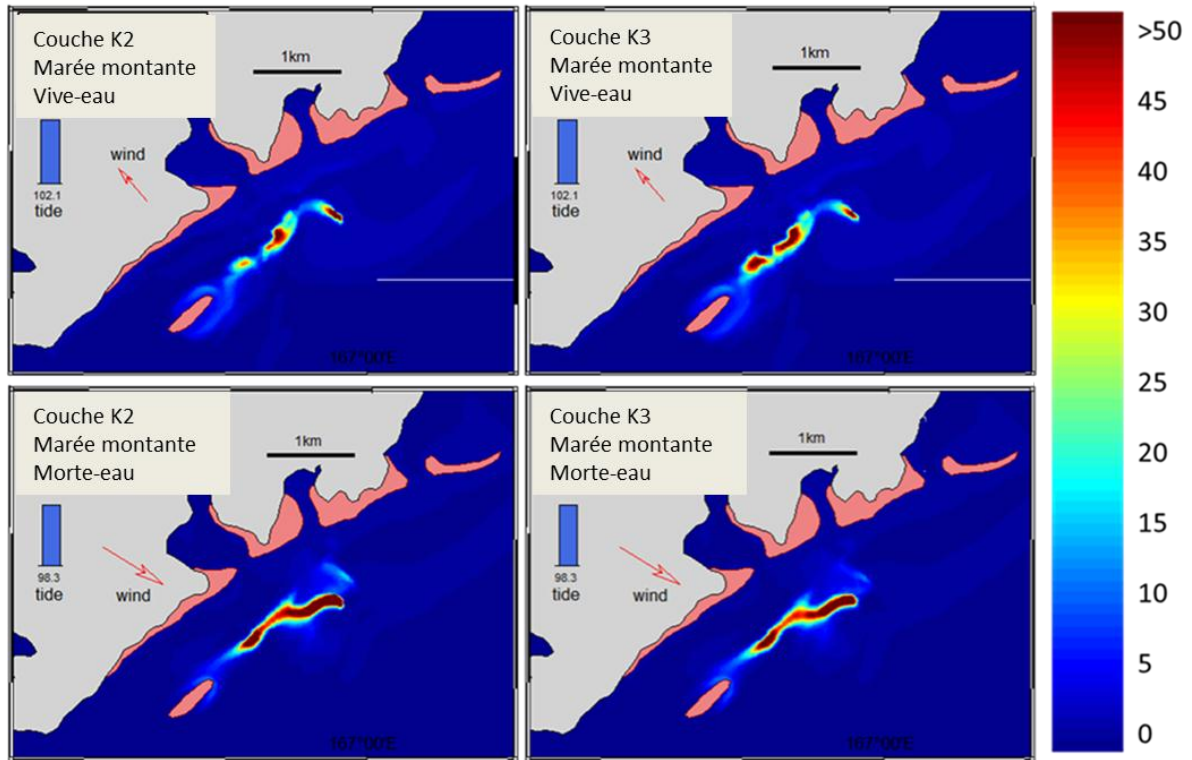


Figure 13 : Zoom sur les [Mn] en  $\mu\text{g/L}$  au niveau du diffuseur, par marée montante pour les périodes fraiche (haut) et chaudes (bas) pour les couches K2 et K3, Simulation  $2900\text{m}^3/\text{h}$ , 48 orifices seulement, décharge en traceur de  $10\text{mg/L}$  (d'après Drouzy et Fernandez, 2018).

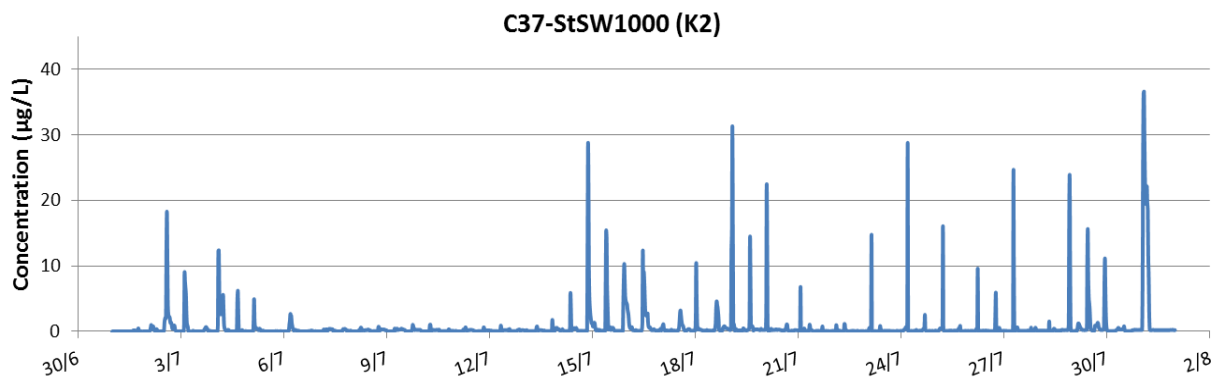


Figure 14 : Suivi temporel des concentrations moyennes en traceur fictif à l'aplomb de la station C37SW1000 pour la couche K2. Simulation avec  $2900\text{m}^3/\text{h}$  et  $10\text{mg/L}$  de décharge par les 48 premiers orifices (Drouzy M et Fernandez JM, 2018<sup>6</sup>). *Note* : Le point de jonction C37 correspondant actuellement au point de jonction C41.

## IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette synthèse rassemble les résultats du programme de suivi des concentrations en métaux dissous à proximité de l'émissaire marin pour les deux campagnes déployées d'avril à décembre 2018. En outre, une discussion globale sur les 5 campagnes réalisées jusqu'à présent, est proposée, ainsi qu'une proposition d'optimisation du suivi.

Pour rappel, le suivi des concentrations en manganèse et nickel a été réalisé avec des dispositifs « THOËs », permettant d'exposer des séries de 8 DGT™ qui, à chaque campagne, ont été exposés successivement aux effluents durant plusieurs semaines continues à la profondeur d'immersion du diffuseur.

En ce qui concerne 2018, le premier suivi S1-A a été interrompu à la demande de Vale-NC suite à une anomalie de fonctionnement du diffuseur dans sa partie terminale. Cet événement a entraîné la nécessité de déterminer un nouveau positionnement des stations afin de poursuivre la mission de surveillance du panache. Ainsi l'ensemble des stations initiales du suivi a été translaté vers le Nord, formant une nouvelle radiale au niveau des 48 premiers orifices demeurant fonctionnels. Ces nouvelles stations « B » ont fait l'objet du suivi 2018 (S1-B et S2).

Globalement, les résultats obtenus mettent en avant une certaine constance des concentrations moyennes pour le nickel (Ni) et une plus grande hétérogénéité des concentrations moyennes pour le manganèse (Mn). Ce constat permet de souligner, d'une part, le comportement spécifique de chacun de ces deux éléments dans l'environnement marin, et d'autre part, l'importance de la variation des flux en métaux dissous rejetés. De surcroît, l'augmentation des débits au niveau des 48 orifices restant opérationnels modifient les conditions de la dispersion de l'effluent, notamment dans le champ proche du diffuseur. Les modifications concernent, en particulier, la hauteur d'éjection du panache qui, de ce fait, semble se concentrer davantage dans la couche supérieure K3 du modèle hydrodynamique.

Par conséquent, alors que la synthèse 2017 mettait en évidence la pertinence du choix des stations jumelles pour observer les phénomènes de dispersion horizontale de l'effluent, les résultats obtenus lors de ce suivi 2018, confortés par les récents travaux de modélisation de cette zone, suggèrent qu'il serait alors judicieux de mesurer les concentrations en métaux dissous à différents niveaux de la colonne d'eau (couches K2 et K3). Cette investigation peut être conduite avec l'immersion de deux THOËs sur une même ligne de mouillage, aux profondeurs correspondant aux 2 couches modélisées. Cette configuration permettrait de mieux caractériser la dispersion tridimensionnelle du panache de l'effluent rejeté par le diffuseur.

Dans cette logique et dans un souci d'amélioration continue de ce programme de surveillance, il est proposé :

- L'abandon des stations NE30 B et SW30 B, situées à 30 mètres de part et d'autre du diffuseur. En effet, celles-ci sont trop proches du terme source et le cône d'éjection de chaque orifice est de diamètre réduit à cette distance, ce qui ne permet pas le recouvrement des jets individuels<sup>12</sup>. L'information recueillie manque alors de pertinence, le panache pouvant être manqué par le dispositif de mesures (THOË) en fonction de la courantologie ;

<sup>12</sup> Drouzy M et Fernandez JM, 2018. Emissaire marin de Vale-NC : Modélisation du panache thermique émis par les 200 événements, en conditions variantes de températures et de débit d'effluent, et vitesse d'entraînement du panache à 0,01, 0,3 et 0,8 m/s. Contrat Vale-NC/AEL n°222-VI-18-P (L12414/0001), 30p.



- Le renforcement du suivi sur les stations NE60 B et SW60 B, situées à 60 mètres de part et d'autre du diffuseur, par l'immersion de deux THOËs montés en série à des profondeurs différentes représentant la couche profonde K2 ainsi que la couche K3 (voir K4). Cette configuration devrait permettre de réaliser le suivi sur une section plus importante du panache puisque les THOËs seraient alors immergés à 3 m et 4,5 m (voire 6 m) au-dessus du fond, respectivement ;
- L'ajout d'une station de suivi à 180 mètres du côté Sud-Ouest du diffuseur (SW180 B), position permettant un échantillonnage des couches profondes dans le sens de la plus grande dispersion du panache et correspondant à la maille de calcul SW180 analysée dans les modélisations hydrodynamiques de dispersion dans le canal de la Havannah par AEL.

## LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : CARTOGRAPHIE DES DIFFERENTES STATIONS DU SUIVI 2017 (BLANC) ET MODIFIEES DE 2018 (JAUNE) .....	8
FIGURE 2 : PHOTOGRAPHIE ET SCHEMA DE LA COMPOSITION D'UNE DGT .....	10
FIGURE 3 : PHOTOGRAPHIE D'UN PASSEUR DE DGTs "THOË" IMMERGE AVEC SA FENETRE D'EXPOSITION (CERCLE ROUGE).....	11
FIGURE 4 : SCHEMA DU PLATEAU ROTATIF ENTRAINE PAR UN MOTEUR PROGRAMMABLE. ....	11
FIGURE 5 : LIGNE DE MOUILLAGE D'UN THOË.....	12
FIGURE 6 : IDENTIFICATION ET OBSERVATION DES DGTs EN LABORATOIRE (SOUS HOTTE A FLUX LAMINAIRE). ....	12
FIGURE 7 : CONCENTRATIONS DE NI VS MN POUR LES EAUX DE FOND DES STATIONS ST06 DE LA BAIE KWE (N=14) ET DU LARGE (ST05, ST09 ET ST21) AU NIVEAU DU CANAL DE LA HAVANNAH (N=42) POUR LES SUIVIS SEMESTRIELS DE LA COLONNE D'EAU 2008-2015 (LES CAMPAGNES DE SUIVI DES « EFFLUENTS REELS » ONT ETE PROGRAMMEES DE 2010 A 2015). CONCENTRATIONS OBTENUES PAR PRE-CONCENTRATION DES ECHANTILLONS D'EAU DE MER FILTREE PUIS DETECTION ICP-OES (MORETON ET AL, 2009).....	15
FIGURE 8 : HISTOGRAMME PRESENTANT LES CONCENTRATIONS MOYENNES (µG/L) EN MANGANESE SELON LES STATIONS DURANT LA CAMPAGNE DE REMPLACEMENT S1-B DU PREMIER SEMESTRE 2018 DANS LA COUCHE PROFONDE LA PLUS SENSIBLE « K2 ». ....	16
FIGURE 9 : HISTOGRAMME PRESENTANT LES CONCENTRATIONS MOYENNES (µG/L) EN MANGANESE SELON LES STATIONS DURANT LA DEUXIEME CAMPAGNE S2 DE 2018 DANS LA COUCHE PROFONDE LA PLUS SENSIBLE « K2 ». ....	17
FIGURE 10 : SUIVI TEMPOREL DES CONCENTRATIONS MOYENNES EN TRACEUR FICTIF A L'APLOMB DE LA STATION C37SW180 POUR LES COUCHES K2 ET K3. SIMULATION AVEC 2900M <sup>3</sup> /H ET 10MG/L DE DECHARGE PAR LES 48 PREMIERS ORIFICES DU DIFFUSEUR (D'APRES DROUZY ET FERNANDEZ, 2018 <sup>6</sup> ). NOTE : LE POINT DE JONCTION C37 CORRESPONDANT ACTUELLEMENT AU POINT DE JONCTION C41. ....	19
FIGURE 11 : CONCENTRATIONS MOYENNES ET ECART-TYPES OBTENUES PAR STATION DE SUIVI POUR LES 3 CAMPAGNES DEPLOYEES AVANT (A) ET LES 2 CAMPAGNES DEPLOYEES APRES (B) LA MODIFICATION DU POSITIONNEMENT GEOGRAPHIQUE DE LA RADIALE EN RAISON DE L'OBSERVATION D'UNE OBSTRUCTION PARTIELLE DU DIFFUSEUR.....	20
FIGURE 12 : TRAITEMENT PAR ACP (ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES) DES CONCENTRATIONS EN MN ET NI POUR LES 34 DGT IMMERGEES A LA STATION SW1000, ENTRE 2017 ET 2018. ....	22
FIGURE 13 : ZOOM SUR LES [Mn] EN µG/L AU NIVEAU DU DIFFUSEUR, PAR MAREE MONTANTE POUR LES PERIODES FRAICHE (HAUT) ET CHAUDES (BAS) POUR LES COUCHES K2 ET K3, SIMULATION 2900M <sup>3</sup> /H, 48 ORIFICES SEULEMENT, DECHARGE EN TRACEUR DE 10MG/L (D'APRES DROUZY ET FERNANDEZ, 2018). ....	23
FIGURE 14 : SUIVI TEMPOREL DES CONCENTRATIONS MOYENNES EN TRACEUR FICTIF A L'APLOMB DE LA STATION C37SW1000 POUR LA COUCHE K2. SIMULATION AVEC 2900M <sup>3</sup> /H ET 10MG/L DE DECHARGE PAR LES 48 PREMIERS ORIFICES (DROUZY M ET FERNANDEZ JM, 2018 <sup>6</sup> ). NOTE : LE POINT DE JONCTION C37 CORRESPONDANT ACTUELLEMENT AU POINT DE JONCTION C41. ....	23

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : TABLEAU DES COORDONNEES DES STATIONS DU SUIVI DGT 2017 ET 2018.....	8
TABLEAU 2 : EXEMPLE DE PROGRAMMATION D'UN MOTEUR DE THOË POUR LE SUIVI DE LA PREMIERE CAMPAGNE 2018 S1-A INTERROMPUE. EN GRIS FONCE LES DEUX SEMAINES MANQUANTES DE CE SUIVI. ....	9
TABLEAU 3 : EXEMPLE DE PROGRAMMATION D'UN MOTEUR DE THOË POUR LE SUIVI DE LA CAMPAGNE 2018 S1-B. ....	9
TABLEAU 4 : EXEMPLE DE PROGRAMMATION D'UN MOTEUR DE THOË POUR LE SUIVI DE LA CAMPAGNE 2018 S2. ....	10
TABLEAU 5 : STATISTIQUE DES PRELEVEMENTS ET ANALYSES REALISEES DURANT LES 5 CAMPAGNES DE SUIVI ENTRE 2017 ET 2018.....	18
TABLEAU 6 : STATISTIQUE DES CONCENTRATIONS MOYENNES (DGT) OBTENUES POUR CHAQUE STATION DE SUIVI. DISTRIBUTION POUR LES 5 CAMPAGNES DEPLOYEES ENTRE 2017 ET 2018.....	19
TABLEAU 7 : STATISTIQUE DETAILLEE DES CONCENTRATIONS MOYENNES (DGT) OBTENUES PAR STATION ET PAR CAMPAGNES DE SUIVI, DEPLOYEE ENTRE 2017 ET 2018. DISTRIBUTION POUR LE MANGANESE (Mn) ET LE NICKEL (Ni). ....	21

## Annexe

### METHODOLOGIES POUR L'ANALYSE DES METAUX DISSOUS

#### DOSAGE DANS LES EAUX DE MER

En introduction :

- Il n'existe pas de norme pour l'analyse directe des métaux dissous dans l'eau de mer. Les normes mentionnées dans certains arrêtés (tout comme celles citées par la DIMENC), sont **des techniques non adaptées à l'analyse du milieu salin** (eau de mer) en raison des limites de quantification proposées (normes datant de plus de 20 ans) et/ou des interférences inter-éléments liées à leur principe de dosage (colorimétrie, spectrométrie,...). Ces limitations sont directement la conséquence de la présence des ions chlorures (Cl) et sodium (Na) car leur concentration dans l'eau de mer (35 g/l) est en moyenne 100.000.000 fois plus forte que celle des métaux dissous (300 ng/L) qu'on veut analyser. Cette surconcentration produit un « effet masque » qui oblige à prétraiter l'échantillon avant de le doser (ex. ICP-OES).
- Les métaux sont présents dans les milieux aquatiques, et donc en mer, à la fois sous une forme dite « particulaire » (= liés aux particules minérales/organiques) et sous une forme dissoute dont la proportion est en lien avec la quantité de particules (terme source variable). La méthode d'analyse, pour que les résultats soient comparables entre eux et d'une campagne à l'autre, doit donc être « normalisée » par une séparation physique de ces formes avec une étape de filtration à 0,45 µm, cette « barrière » est adoptée par **toute** la communauté scientifique pour les distinguer.
- A l'intérieur de ces deux formes, il existe encore une hiérarchisation dont la complexité dépasse largement le cadre de cette note. En bref, pour les formes dissoutes, des distinctions sont courantes au vu de leur capacité à réagir avec les organismes vivants.
- En mer, la fraction « dissoute » mesurée est considérée, dans sa **grande majorité, comme « disponible »**, c'est-à-dire pouvant être incorporée par les organismes vivants (bioaccumulation), c'est donc celle que l'on va surveiller en priorité.

Dans ce contexte, la question qui se pose est alors de trouver, non pas une technique normalisée (NF, EN, DIN ou ISO, ...), qui n'existe pas, mais de mettre en place une **méthodologie**, c'est-à-dire une **association de techniques** pour pouvoir traiter l'eau de mer et doser les métaux dissous qu'elle contient : c'est ce qui a été réalisé par AEL (Moreton et al, 2009) sur la base des travaux existants développés par de nombreux laboratoires.

En effet, en adoptant une technique de percolation de l'eau de mer à travers une cartouche contenant un complexant, les métaux divalents (ex. :  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , ... $Zn^{2+}$ ...) sont séparés de la matrice saline : le complexant employé pour cette séparation est un **iminodiacétate** (marque DIONEX) qui ne fixe pas les chlorures de sodium. Cette technique (pré-concentration), totalement reconnue, est aujourd'hui proposée par des fabricants de matériel analytique : le dosage est alors effectué sur les éluats du complexant, à condition d'être expérimenté et de disposer d'installations ultra-propres. Cette dernière étape est conduite par ICP-OES/MS, selon la norme en vigueur pour être **conforme à la réglementation (NF EN ISO 11885, listes Vale-NC et DIMENC)**.

Par cette méthode (comme pour toute autre), une fraction des métaux dissous (qui est contenue dans l'eau de mer) n'est pas prise en compte, notamment celle qui est associée à des colloïdes organo-minéraux au très fort pouvoir complexant n'interagissant pas avec les iminodiacétates. **Malgré cela, cette méthodologie est adoptée scientifiquement à l'international pour suivre la qualité des eaux de mer en matière de concentrations métalliques.**

En fin, pour s'assurer régulièrement de la qualité des analyses produites, AEL participe à des exercices inter-laboratoires internationaux où il se confronte à des structures/organismes publiques/privés dont la renommée ne fait pas de doute. Les résultats des exercices que AEL se contraint de faire au vu de sa certification ISO 9001:2015 (périmètre de certification : « Chimie de l'environnement et Modélisation hydrodynamique », placent régulièrement le laboratoire parmi les tous premiers en matière de précision des analyses (extraits de CR d'exercice, ci-dessous).

Cette technique est appliquée pour les suivis semestriels « colonne d'eau » (sur les échantillons d'eau prélevés ponctuellement à différents profondeurs) depuis 2006, méthodologie validée par la suite lors de l'Audit INERIS/IFREMER de 2015.

- **2014** : dosage des métaux dissous dans la matrice saline. Co-organisé par AEL et l'Antenne du CNRS de Villefranche sur Mer, cet essai visait, à **évaluer les performances de la méthode** en termes de justesse et de répétabilité, dans le contexte particulier du lagon sud de Nouvelle-Calédonie (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) et à **situer AEL dans le concert des laboratoires institutionnels et privés.**

L'exploitation statistique des résultats (selon **NF ISO 13528**), a mis en évidence que le laboratoire AEL a, d'une part validé, une répétabilité très satisfaisante pour le dosage des métaux **traces**, (écart-type  $\leq 10\%$ ) et d'autre part, la justesse de la méthode (Zscores inférieurs à 2 en valeur absolue pour les éléments mesurés supérieurs aux limites de quantification). **Les Zscores présentés ci-dessous démontrent la conformité des résultats fournis par AEL.**

*Zscores des analyses de métaux dissous obtenus par AEL et classement par rapport aux autres laboratoires participants*

Métaux dissous	Zscore	Biais %
Cadmium	NA	NA
Cobalt	0,01	1
Cuivre	-1,6	50
Manganèse	0,5	10
Nickel	-0,3	2
Plomb	NA	NA
Zinc	0,3	11

**Note** : AEL s'est distingué des deux autres laboratoires privés qui ont rendu, majoritairement, des résultats inférieurs à leurs limites de quantification respectives, non adaptées à l'environnement lagonaire.

- **2015** : détermination des métaux dans les 2 matrices (eau de mer et sédiments), campagne internationale organisée par Quasimeme. Les performances de justesse, dans la gamme de mesure et pour les paramètres concernés sont présentées ci-dessous. Les Zscores démontrent la conformité des résultats fournis par AEL.

*Zscores des analyses de métaux dans l'eau de mer et les sédiments obtenus par AEL et classement par rapport aux autres laboratoires participants*

Métaux	Zscore			
	Eau de mer	Biais %	Sédiment	Biais %
Arsenic	NA	NA	NA	NA
Calcium	NA	NA	0,5	8
Cadmium	1,0	14	NA	NA
Cobalt	0,3	5	1,2	18
Chrome	NA	NA	0,4	5
Cuivre	-0,2	4	0,5	8
Manganèse	0,1	4	1,0	12
Nickel	0,1	3	-0,1	8
Plomb	-0,3	4	NA	NA
Zinc	-1,0	14	-0,1	2

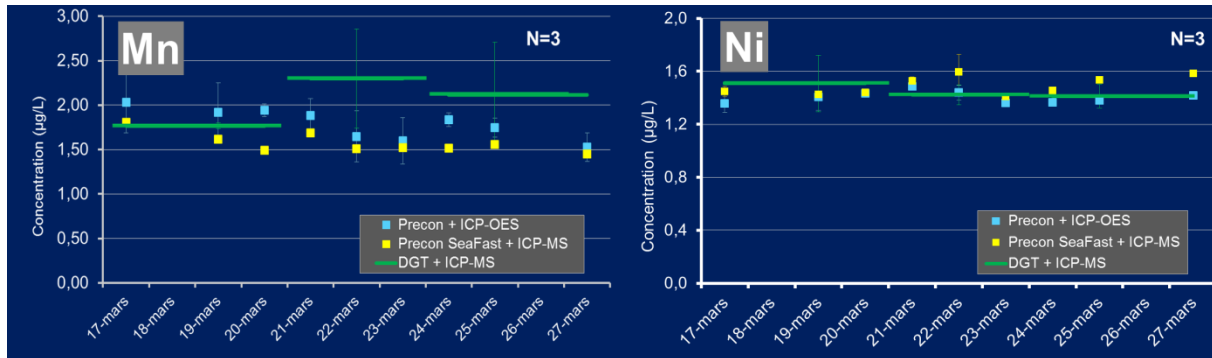
Si cette méthodologie analytique est assurément validée, les conditions pour la réalisation d'un **suivi environnemental robuste conduit à devoir procéder à des prélèvements ponctuels répétés** dans le milieu marin ; l'une des principales contraintes est alors la fréquence analytique qui doit être élevée afin de disposer de tendances statistiquement significatives. Cette observation/critique figure d'ailleurs dans les différents rapports d'audit, entre-autres celui commandé par Vale-NC à l'INERIS/IFREMER (janvier 2015). Malheureusement l'augmentation de la fréquence de l'échantillonnage conduit à des **coûts exorbitants** pour réaliser les suivis, en particulier en matière de logistique (véhicule, embarcation, pilote, techniciens,...), et ces suivis se basent tout de mêmes sur des prélèvements qui ne sont que ponctuels.

**Pour optimiser la surveillance des eaux en réduisant les coûts**, il a donc été envisagé d'utiliser une technique intégratrice : les « échantillonneurs passifs » de type **DGT** capables de fournir des valeurs moyennes de concentration. Cette technique est mise en œuvre dans de nombreux environnements pour la surveillance des eaux marines (et continentales), ces dispositifs bénéficiant de plus de **20 ans d'expérience** (ex. : conférences DGT2017, Gold-Coast Australie et DGT2019, Vienne-Autriche). Ces dispositifs font leurs preuves quotidiennement à l'international, ils ont notamment séduit par leur facilité de déploiement qui ne nécessite qu'une mise en contact avec l'eau sur des périodes déterminées à l'avance : cette méthodologie évite ainsi les contaminations potentielles des échantillons d'eau au cours des différentes manipulations.

Ce simple contact avec l'eau permet l'accumulation des métaux divalents (ex. :  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ...) grâce à un complexant : l'**iminodiacétate** ! Cette technique permet donc de **capter exactement la même fraction** des métaux dissous que celle fixée par le traitement des échantillons d'eau percolés à travers une cartouche DIONEX (pré-concentration). De la même manière, l'élution de ces iminodiacétates permet ensuite l'analyse des métaux par ICP-MS.

Ces deux méthodologies (pré-concentration et DGT) sont parfaitement comparables et fournissent des résultats remarquablement proches, comme l'ont confirmé les études et calibrations conduites conjointement avec l'IRD pour les eaux du lagon de Nouvelle-Calédonie (voir exemple ci-dessous pour Mn et Ni).

Lagon de Nouvelle-Calédonie. Ligne verte : période d'exposition des DGT (3j) et analyse ICP-MS - Point bleu : préconcentration sur cartouche DIONEX et analyse ICP-OES – Point jaune : préconcentration sur dispositif SeaFast + analyse ICP-MS



En application, pour le suivi des effluents liquides de Vale-NC et de leur dispersion en mer, le nombre de manipulations/interventions est considérablement réduit comparé aux méthodes « classiques » et seules 2 opérations sur le terrain sont nécessaires pour l'obtention de **40 valeurs moyennes hebdomadaires par campagne de 2 mois**. Ainsi, pour une station de suivi, chaque valeur est représentative de la concentration à laquelle un organisme vivant (qui serait resté sur place) est exposé. **La concentration mesurée est donc la résultante de tous** les mécanismes physiques de dispersion du panache générés par l'alternance des courants de marées, en fonction également du terme source (débit et concentration de sortie de l'effluent).

**Note :** Un prélèvement ponctuel peut être effectué dans le panache, ou à côté, fournissant alors une information partielle et instantanée de la concentration dans une zone ; même à haute fréquence les prélèvements ponctuels sont donc moins représentatifs que 40 valeurs moyennes hebdomadaires par campagne continue de 2 mois.

Ces échantillonneurs passifs, de **marque DGT-Research**, ont été choisis pour leur distribution comme produit commercial standardisé ; ayant déjà fait leurs preuves, comme en Australie dans le cadre de suivis miniers. Pour la **Nouvelle Calédonie**, ils ont été **calibrés pour leur utilisation dans le milieu lagunaire**, grâce à un cofinancement du CNRT (**Programme ADIIP, 2013**). Les résultats obtenus ont prouvé que les DGT étaient parfaitement adaptés à l'analyse des métaux dissous dans les eaux du lagon, sous réserve de les exposer au maximum 10 jours afin de tenir compte du développement de biofilms, notamment dans les eaux de fond de baie (Grande Rade, Baie de Boulari,...). Dans le cas de la surveillance de la dispersion des effluents de Vale-NC dans le Canal de la Havannah (eaux peu chargées), la période d'exposition choisie pour chaque DGT n'a été que de 7 jours, limitant ainsi statistiquement le risque de développement de biofilm : **1 cas constaté pour 240 DGT exposés en 4\*2 mois d'immersion**.

**Ce qu'il faut retenir :**

- Est-ce que les techniques de pré-concentration des prélèvements ponctuels et d'exposition d'échantillonneurs passifs DGT dans l'eau de mer utilisent le même principe de complexation des métaux dissous ? **OUI**.
- Est-ce que les échantillonneurs passifs DGT vont sous-estimer les concentrations par rapport à la pré-concentration des échantillons ponctuels ? **NON**

- Est-ce que les échantillonneurs passifs DGT vont surestimer les concentrations par rapport à la pré-concentration des échantillons ponctuels ? **NON** (Sauf, si non-respect de la limite de calibration (10 j) donnant lieu à un développement excessif de biofilm : contrôlé)
- Et ce que les échantillonneurs passifs DGT vont réduire/modifier la fraction des métaux dissous complexés par rapport à la pré-concentration des échantillons ponctuels ? **NON**.

## PETIT LEXIQUE

---

Fraction disponible/labile : Terme volontairement flou employé lorsqu'un composé entrant en solution peut interagir avec de la matière. Dans les études environnementales ces termes sous-entendent une interaction avec des particules et surtout des organismes (biodisponibilité) pouvant donner lieu à des phénomènes de bioaccumulation et/ou des effets toxiques.

Ce terme s'utilise à défaut de pouvoir parler de « *constantes de distribution/partage* » qui permettent de quantifier le phénomène d'échange entre un composé ciblés et un accepteur de celui-ci (ex. : Kd du Cs<sup>137</sup> sur les argiles carbonatées = 210 ml/g) ; ces valeurs s'obtiennent expérimentalement pour chaque couple.

Fraction dissoute : Cette fraction est obtenue par séparation physique au moyen d'une filtration à la porosité de 0,45 µm. Cette étape individualise les fractions dissoutes (filtrat) et particulaires arrêtées par le filtre (refus). En réalité ce fractionnement n'est qu'une limite virtuelle adoptée pour simplifier le problème car il n'existe pas de limite physique dans la réalité physico-chimique : particules, colloïdes, molécules, atomes... où stopper ?

En ce qui concerne la fraction dite dissoute des métaux ( $\emptyset < 0,45 \mu\text{m}$ ), seule une proportion de celle-ci sera accessible par les organismes vivants. Leur quantification dépend de la nature du milieu et là, des études spécifiques sont nécessaires. En eau douce, de nombreuses et sophistiquées techniques sont employées pour cette détermination. En eau de mer en raison de la présence de NaCl en excès qui pénalise les analyses, une manière simple d'aborder le problème est de complexer les métaux par le biais des iminodiacétates !