

SUIVI ENVIRONNEMENTAL SUR LA REGION DU GRAND SUD (CREEKS KWE ET LA TROU BLEU)

ANALYSE DE 9 METAUX DISSOUS PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF



RAPPORT FINAL

CAMPAGNE :
24 février-01 avril 2022



« Chimie de l'environnement et
Modélisation hydrodynamique »



Photos de couverture AEL : Rivière KWÉ en période de crue

CONTRAT DE CONSULTANCE

AEL-LEA

SUIVI ENVIRONNEMENTAL SUR LA REGION DU GRAND SUD (CREEKS KWE ET LA TROU BLEU)

ANALYSE DE 9 METAUX DISSOUS PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF

Campagne du 24 février au 01 avril 2022

Moreton B, Fernandez JM

Nombre de pages : 41

	Ref AEL	Ref Client
--	---------	------------

Identification

316-OEIL-19-P v1.3

S.O.

Titre complet

Suivi environnemental sur la région du Grand Sud : Acquisition de données physicochimiques par échantillonneurs passifs. Campagne de 24 février au 01 avril 2022.

Auteurs

Moreton B, Fernandez JM

L'objectif principal de cette étude était de valider le potentiel de caractérisation fine de deux rivières du sud de la Nouvelle-Calédonie (Kwé et Trou Bleu) en déterminant les concentrations de métaux dissous dans leurs eaux (Kwé et Trou bleu) à l'aide d'échantillonneurs passifs (DGT™). Les résultats ont été comparés à ceux actuellement obtenus par l'OEIL en utilisant la méthode traditionnelle d'échantillonnage ponctuel.

Ce rapport présente les résultats qui ont été obtenus pour les deux rivières pendant la campagne de février-avril 2022.

Ce suivi temporel a été marqué par une période pluvieuse au cours des 6 premiers jours, suivie d'une période de précipitations faibles. Ces informations combinées aux concentrations de métaux dissous déterminées dans les deux rivières ont permis de mettre en évidence :

- le temps de réaction quasi-simultané dans les deux bassins versants entre les précipitations et une augmentation du débit des rivières ;
- que ces précipitations ont eu pour conséquence de modifier significativement la composition géochimique des eaux des rivières ; les profils temporels de concentrations de métaux comme Co, et Mn pour les eaux de la Kwé et Co, Fe, Mn et Zn pour ceux du Trou Bleu sont très fortement corrélés à l'élévation de la hauteur d'eau des cours d'eau respectifs ;
- l'hypothèse selon laquelle la lixiviation concerne des sols et des séquences géologiques différentes dans les deux bassins versants.

Résumé

La technique de « l'échantillonnage passif » qui a été employée, permet de:

- disposer de séries chronologiques de concentrations moyennées corrélables à des paramètres explicatifs naturels continus pour faciliter les interprétations ;
- visualiser les dynamiques de mise en solution des éléments dont l'évolution des concentrations reflète le niveau de disponibilité de ceux-ci ;
- définir la nature du ou des termes sources et les différencier ;
- prédire l'évolution des concentrations en fonction des modifications du ou des termes sources.

APPROBATION

FONCTION	NOMS	VISA	DATE
Rédacteur	Moreton B.	BM	20/06/2022
Vérificateur 1	Fernandez JM	JMFA	23/06/2022
Vérificateur 2			
Approbateur	Pousse C	CP	24/06/2022

EVOLUTION

VERSION	DESCRIPTION DES MISES A JOUR	DATE
V1.0	Rapport final	24/06/2022
V2.0	Rapport final-Prise en compte remarques OEIL	09/12/2022
V2.1	Rapport final-Prise en compte remarques OEIL	13/01/2022

COPIE - DIFFUSION

NOM	ORGANISME
Adrien BERTAUD	OEIL

Ce rapport est cité comme suit :

Moreton B, Fernandez JM. 2022. Suivi environnemental sur la région du Grand Sud : Acquisition de données physicochimiques par « échantillonnage passif ». Campagne de 24 février 2022 à 01 avril 2022. Contrat AEL/OEIL 41p.

TABLE DES MATIERES

I.	INTRODUCTION	7
A.	CONTEXTE	7
B.	OBJECTIFS.....	7
II.	METHODOLOGIE	8
A.	SITE D'ETUDE.....	8
B.	METHODOLOGIE	9
C.	ANALYSE DES EAUX DE RIVIERE	12
III.	RESULTATS.....	13
A.	PRECIPITATIONS ATMOSPHERIQUES.....	13
B.	VARIATION DES HAUTEURS D'EAU	14
C.	CONCENTRATIONS EN ELEMENTS DISSOUS	15
IV.	DISCUSSION / CONCLUSION.....	28
A.	MISE EN CONTEXTE DES RESULTATS EN METAUX DISSOUS	28
B.	INTERET DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS (DGT) POUR MIEUX EVALUER LA CONTAMINATION CHIMIQUE DANS LES RIVIERES	30

I. INTRODUCTION

A. CONTEXTE

L'Observatoire de l'Environnement en Nouvelle Calédonie (OEIL) réalise des suivis environnementaux de la qualité géochimique des rivières de la région du Sud. En lien avec l'exploitation minière, l'analyse des métaux dissous constitue un aspect important de cette surveillance pour évaluer son impact.

Jusqu'à présent, une part conséquente du suivi physicochimique des eaux de rivières repose sur des prélèvements d'eau ponctuels effectués manuellement, de façon plus ou moins régulière (suivis hebdomadaires, mensuels ou semestriels selon les paramètres et les stations). Toutefois, pour des raisons de coûts essentiellement, mais aussi d'intervention sur le terrain en lien avec les épisodes pluvieux souvent intenses et de courte durée (<24h), la fréquence d'acquisition peut être considérée comme relativement faible. Au total, il en résulte souvent une perte d'information, notamment pour caractériser les eaux en période de crue qui sont potentiellement porteuses des signaux d'impact des activités minières.

A condition de ne pas engendrer de coûts trop importants, il apparaît essentiel d'augmenter la qualité et la représentativité des acquisitions de données pour garantir un suivi plus rigoureux et quantifier les apports en métaux dissous par les eaux continentales qui ensuite se déversent dans le lagon.

Pour déployer cette stratégie, l'émergence des techniques d'échantillonnage passif (DGT™) rend maintenant possible l'obtention de données moyennées, continues et représentatives de périodes d'observations prédéfinies. En effet, les échantillonneurs passifs étant exposés au milieu naturel, plusieurs jours consécutifs durant, voire plusieurs semaines en fonction des zones, peuvent répondre à cet objectif.

Dans ce contexte d'amélioration des suivis, l'OEIL souhaite explorer les capacités des échantillonneurs passifs (DGT™) pour déployer cette technicité et ainsi optimiser la surveillance de la qualité des cours d'eau.

B. OBJECTIFS

L'objectif principal de cette étude est de déterminer les concentrations en métaux dissous dans les eaux de deux rivières du sud de la Nouvelle-Calédonie (Kwé et Trou bleu), en utilisant des échantillonneurs passifs (DGT™). Les résultats ont été comparés avec ceux actuellement obtenus majoritairement par Prony Ressources Nouvelle-Calédonie selon la méthode d'échantillonnage ponctuel classique.

En effet, les valeurs obtenues par l'analyse directe des eaux prélevées ponctuellement sont souvent inférieures aux limites de quantification des méthodologies employées (principalement ICP-OES). Pour remédier à ce problème, l'utilisation des échantillonneurs passifs intégrateurs permet la détermination des concentrations faibles du fait de la capacité des résines spécifiques à préconcentrer les analytes.

Cette étude a pour deuxième objectif de démontrer le potentiel de caractérisation fine des eaux de deux rivières différentes qu'elle offre l'obtention de séries temporelles de concentrations en métaux dissous.

Les rivières sélectionnées sont la Kwé et la Trou Bleu, la première se distinguant par l'influence minière que son bassin versant subit, la deuxième pouvant être considérée comme témoin.

II. METHODOLOGIE

A. SITE D'ETUDE

Le suivi des concentrations des métaux dissous dans les rivières, par DGT™, a été réalisé sur deux stations, l'une dans la rivière Kwé sous l'influence minière (station 1-E). La deuxième correspond à la station 3-C dans la rivière Trou Bleu, dont le bassin versant est considéré comme un site de référence (Figure 1 et Tableau 1). Ces stations font partie du réseau de suivi réglementaire de Prony Resources NC.

Localisé dans le sud de la Nouvelle Calédonie, le bassin versant de la rivière Kwé représente une superficie de 40,6 km². Ce bassin abrite une grande partie des sites d'exploitation de la société minière Prony Resources. Le bassin versant de la Trou Bleu couvre, quant à lui, une surface 5 fois plus petite avec seulement 8,5 km² ; aucune exploitation minière remarquable n'est recensée sur cette zone.

Tableau 1 : Localisation des stations de prélèvement d'eau (référentiel WGS-84).

Localisation	Station	Coordonnées au référentiel WGS-84	
		Longitude	Latitude
Rivière Kwé	1-E	166°58.263	22°19.516
Rivière Trou Bleu	3-C	166°57.733	22°20.247



Figure 1 : Localisation géographique des stations de prélèvement d'eau dans la rivière Kwé (1-E) et la rivière Trou Bleu (3-C).

B. METHODOLOGIE

Note : La technique DGT (« Diffusive Gradients in Thin films » ou « gradient diffusif en couche mince » en français) utilisée dans le cas de cette étude, a été développée par l'Université de Lancaster (Davison et Zhang, 1994 ; Zhang et Davison, 1995) il y a plus de 25 ans et depuis plus d'un millier d'articles ont été publiés sur la technique. Le DGT est un échantillonneur passif bien adapté à la surveillance de l'environnement basé sur le piégeage des métaux dissous par accumulation sur un support chimique (complexant) par simple exposition dans l'eau (in-situ). Cette technique a été reconnue au fil des années et plus récemment, par l'AFNOR (Association française de normalisation) avec la publication d'un document en septembre 2021 intitulée : « Qualité de l'eau - Dosage des métaux - Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince. T90-012 ».

Des détails méthodologiques relatifs à la mise en œuvre des échantillonnages par DGT dans le cadre de cette étude sont notamment donnés en annexe du présent document.

Pour capter les métaux dissous dans l'eau, l'immersion de DGT™ a été réalisée avec un support spécifique (Figure 2). Pour chacune des deux stations, la campagne d'exposition des DGT™ a été programmée du 24/02/2022 au 01/04/2022.

Le suivi a été réalisé en séquences continues sur 36 jours à raison d'une DGT™ exposée individuellement pendant une durée d'environ 3 jours ; l'exposition de la première DGT™ a débuté le 24/02/2022 à 07:05 et 08:30 (heure locale) aux stations 1-E dans la rivière Kwé et 3-C dans la rivière Trou Bleu, respectivement (Tableau 2 et Tableau 3).

Pour cette première étude, une fréquence d'exposition de 3 jours par DGT a été choisie pour permettre d'observer les effets des événements pluvieux globaux qui, d'ailleurs, dépassent rarement les 24 heures. Cette fréquence a été choisie pour disposer de concentrations largement suffisantes pour faciliter l'analyse en ICP-MS.

Sur le terrain, les plaquettes de DGT™ ont été fixées à des supports lestés via des plaquettes en PlexiGlass. Ces supports ont été ensuite immergés dans la rivière et retenus par des cordages afin de s'assurer que le courant ne puisse les emporter.

A la fin de chaque période d'exposition de 3 jours, les supports sont retirés de la rivière, les DGT™ sont rincés avec de l'eau ultrapure puis insérés dans des sacs en plastiques et conservés dans une glacière. De retour au laboratoire, les jeux de DGT™ sont démontés avec précaution pour récupérer la résine chélatante. Cette dernière est ensuite éluee avec une solution d'acide nitrique dilué (1 mol L⁻¹). Enfin, le dosage des métaux extraits est réalisé par ICP-MS. Les éléments dissous déterminés ont été : **Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Chrome hexavalent (Cr(VI)), Cuivre (Cu), Fer (Fe), Manganèse (Mn), Nickel (Ni), Plomb (Pb) et Zinc (Zn).**



Figure 2 : Support recevant les plaquettes de DGTs.

Tableau 2 : Période d'exposition pour chaque DGT et température moyenne de l'eau à la station KWÉ.

Séquence	Date de d'immersion (jj/mm/aaaa)	Heure de d'immersion (hh:mm)	Date de récupération (jj/mm/aaaa)	Heure de la récupération (hh:mm)	Température moyenne (°C)
1	24/02/2022	07:05	27/02/2022	06:15	26,1
2	27/02/2022	06:25	02/03/2022	10:45	24,9
3	02/03/2022	11:00	05/03/2022	14:25	25,6
4	05/03/2022	14:30	08/03/2022	11:10	26,3
5	08/03/2022	11:15	11/03/2022	10:50	26,1
6	11/03/2022	11:10	14/03/2022	10:50	26,4
7	14/03/2022	10:50	17/03/2022	10:45	26,1
8	17/03/2022	10:50	20/03/2022	11:55	25,7
9	20/03/2022	11:55	23/03/2022	10:50	25,6
10	23/03/2022	10:50	26/03/2022	13:55	25,2
11	26/03/2022	14:00	29/03/2022	11:00	24,9
12	29/03/2022	11:05	01/04/2022	10:50	25,6

Tableau 3 : Période d'exposition pour chaque DGT et température moyenne de l'eau à la station TROU BLEU.

Séquence	Date de d'immersion (jj/mm/aaaa)	Heure de d'immersion (hh:mm)	Date de récupération (jj/mm/aaaa)	Heure de la récupération (hh:mm)	Température moyenne (°C)
1	24/02/2022	08:30	27/02/2022	06:50	27,7
2	27/02/2022	07:00	02/03/2022	11:35	26,1
3	02/03/2022	11:45	05/03/2022	13:15	27,4
4	05/03/2022	13:20	08/03/2022	12:10	27,5
5	08/03/2022	12:20	11/03/2022	11:45	27,2
6	11/03/2022	12:10	14/03/2022	11:40	27,4
7	14/03/2022	11:50	17/03/2022	11:50	27,1
8	17/03/2022	11:55	20/03/2022	12:40	26,7
9	20/03/2022	12:50	23/03/2022	11:45	26,5
10	23/03/2022	11:50	26/03/2022	15:00	25,9
11	26/03/2022	15:05	29/03/2022	12:00	25,7
12	29/03/2022	12:05	01/04/2022	12:40	26,4

Pour calculer la concentration moyenne des différents métaux dissous, il est nécessaire de connaître la température de l'eau lors de chaque déploiement de DGT™. De ce fait, la température a été mesurée en continu à chacune des 2 stations, les enregistrements ayant été réalisés à l'aide de sondes autonomes (Marque : Hobo) (Figure 3).

En parallèle, la pression de l'eau a été enregistrée, avec la même sonde, et convertie en hauteur d'eau afin de mettre en évidence les apports d'eau à la suite d'événements pluvieux dans les bassins versants respectifs.

Une valeur des deux paramètres a été enregistrée toutes les 10 minutes.



Figure 3 : Enregistreur de température et pression.

C. ANALYSE DES EAUX DE RIVIERE

Rappel de l'objectif : Ce suivi a pour but de mesurer les concentrations de métaux dissous dans une zone d'influence minière et de les comparer avec les concentrations métalliques mesurées dans une zone prise comme référence. De plus, les données obtenues à partir de cette étude ont ensuite été comparées aux valeurs des suivis historiques obtenues par échantillonnage ponctuel sur les mêmes rivières et aux mêmes stations.

Dans ce contexte, les concentrations de 8 éléments métalliques divalents présents dans les eaux de rivière ont été déterminées par exposition de DGT™ de type Chelex. Les éléments suivis ont été : Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} .

Le Chrome est également présent dans l'environnement, mais principalement dans les deux états de valence suivants : le chrome trivalent (Cr^{III}) et le **chrome hexavalent (Cr^{VI})**. Le chrome (III) est reconnu pour être très peu toxique et peu soluble, par conséquent, pour de nombreux auteurs, il est important de distinguer les concentrations de chacune des deux formes.

La détermination du chrome hexavalent par la technique de l'échantillonnage passif a déjà été testée par AEL dans les rivières calédoniennes (Moreton, *et al.* 2019). Les résultats montrent un bon accord avec les concentrations obtenues par les techniques usuellement utilisées pour son dosage dans des échantillons prélevés ponctuellement (spectrophotométrie, voltamétrie ASV).

Les concentrations en chrome hexavalent présentes dans l'eau de rivière ont été déterminées via un DGT™ de type N-Methyl D-Glucamine.

III. RESULTATS

A. PRECIPITATIONS ATMOSPHERIQUES

Essentielles à la compréhension des profils temporels de concentration, les données pluviométriques ont été collectées aux stations météorologiques nommées « Goro-Usine » et « Ancienne-Pépinière » (Figure 4) ; le cumul journalier de précipitations est présenté dans la Figure 5.

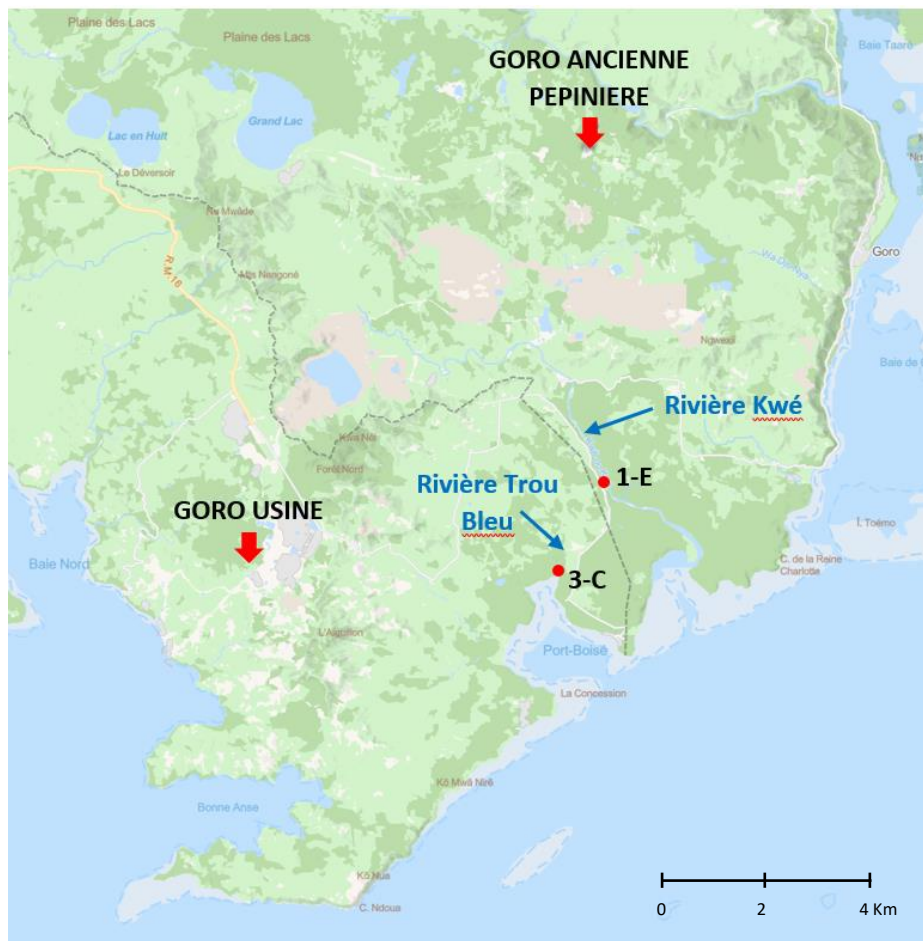


Figure 4 : Localisation géographique des stations météo : Goro Ancienne Pépinière et Goro-Usine.

Globalement, le profil pluviométrique sur les 36 jours du programme de suivi a été caractérisé par une période (24 février au 2 mars) de précipitations moyennes à fortes allant de 6,8 mm à 111,9 mm quotidiennement ce qui représente 74% (Goro Ancienne Pépinière) et 64% (Goro Usine) du cumul.

Plus en détails, les enregistrements pluviométriques montrent que :

- pendant les 5 jours précédant le début de l'étude, des précipitations ont été enregistrées aux deux stations météorologiques donnant lieu à des hauteurs d'eau cumulées de 172,5 mm et 61,9 mm à Ancienne Pépinière et Goro-Usine, respectivement. Ces précipitations, systématiquement plus faibles sur le plateau de l'usine, soulignent une possible différenciation occasionnelle des régimes pluviométriques entre les deux bassins respectifs qui alimentent la Kwé et la Trou Bleu ;

- pendant la période d'étude, la hauteur cumulée de précipitations a été de 453,7 mm et 396,3 mm enregistrées à Goro-Ancienne Pépinière et Goro Usine, respectivement. Les pluies de plus grande intensité journalière ont été enregistrées le 1er mars avec des hauteurs cumulées comparables de 111,9 mm (Goro Ancienne Pépinière) et 98,1mm (Goro Usine) ;
- à partir du 03/03/2022 et jusqu'à la fin de l'étude, des précipitations sporadiques ont été enregistrées, dont un maxima de 73,5 mm le 17/03/2022, uniquement à la station de Goro-Usine. Bien que de moindre intensité (30,9 mm) un autre maxima, a été observé le 30/03/2022, à la même station. Ces constats montrent que des « entrées maritimes » localisées et occasionnelles peuvent sans doute alimenter le bassin de la Trou Bleu et ou celui de la rivière Kwé.

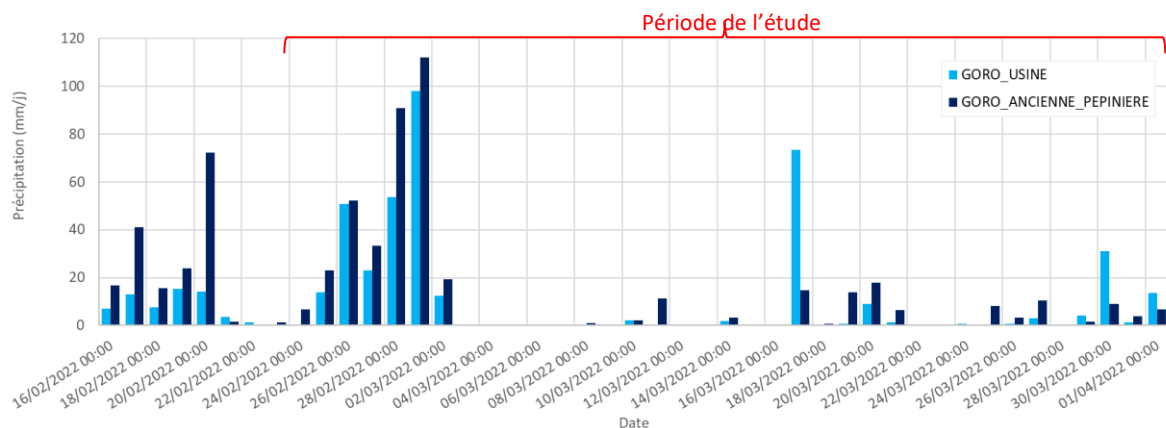


Figure 5 : Cumul journalier de précipitations pour la période du 16 février au 01 avril 2022 (Station météo : Goro Ancienne Pépinière et Goro-Usine).

B. VARIATION DES HAUTEURS D'EAU

Les hauteurs d'eau mesurées par les enregistreurs de pression sont présentées en Figure 6.

Globalement, au cours de la période d'étude, les niveaux d'eau initiaux mesurés le 24/02/2022 ont chuté de 33 cm et 20 cm pour les rivières Kwé et Trou Bleu. Les profils sont similaires et montrent que la réponse des cours d'eau est quasi instantanée au regard des précipitations. De manière plus précise :

- la rivière Kwé a connu une variation de hauteur d'eau d'un peu plus de 2 mètres (203 cm), le niveau le plus haut ayant été enregistré le 1er mars à 10 :10 et le plus bas le 30 mars à 03 :20. La relation entre le hauteur de précipitations et la hauteur d'eau est robuste ($R=0,746$; Coefficient calculé sur la base des moyennes de hauteur d'eau confrontées aux précipitations par période de 3 jours) ;
- la rivière Trou Bleu a montré une variation de 117 cm, avec les niveaux d'eau le plus haut et le plus bas synchrones des maxima et minima de la rivière Kwé, les 01/03/22 10 :10 et 30 mars à 03h20, respectivement. Le coefficient de corrélation entre le taux de précipitation et la hauteur d'eau est robuste ($R=0,791$).

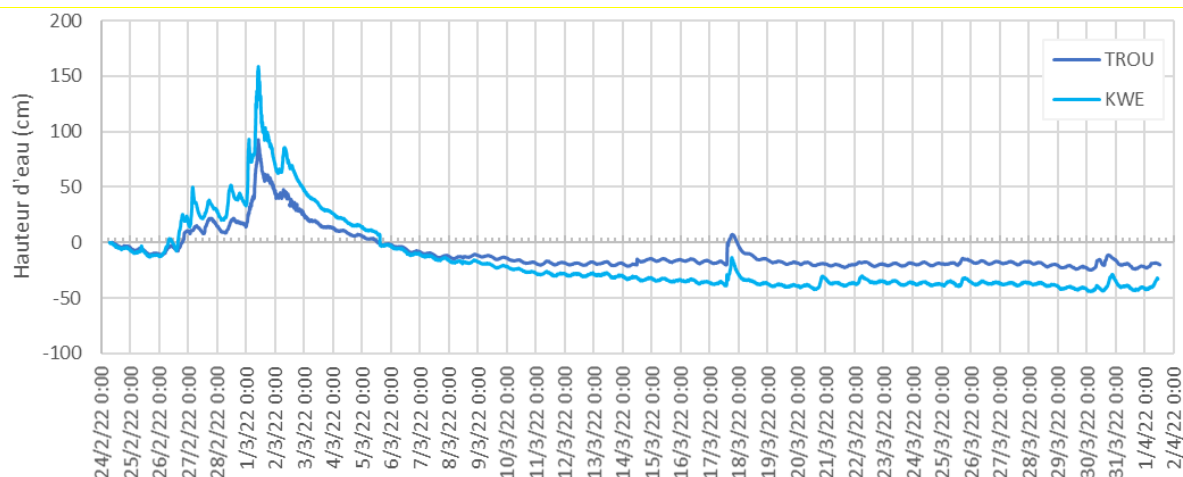


Figure 6 : Evolution relative de la hauteur d'eau (cm) dans les rivières Kwé et Trou Bleu.

C. CONCENTRATIONS EN ELEMENTS DISSOUS

1. Résultats d'analyses et comparaison inter-sites des concentrations

Les résultats d'analyses montrent que sur les 9 métaux dissous du suivi environnemental, 3 (Cd, Cu et Pb) n'ont pu être quantifiés, leurs concentrations étant toutes en dessous des limites de quantification de la méthode, 0,1, 0,2 et 0,2 µg/L pour le Cd, Cu et Pb, respectivement.

Les concentrations moyennes de métaux dissous déterminées à partir des 12 mesures intégrées qui ont constitué la campagne de suivi, ont été calculées pour les deux rivières (Figure 7). Ces graphiques montrent que pour 4 métaux (Co, Cr(VI), Mn et Ni), les valeurs moyennes ont été globalement plus élevées dans la rivière Kwé que dans la rivière Trou Bleu ; cette observation est particulièrement avérée pour Cr(VI). A contrario, c'est dans les eaux de la Trou Bleu que l'on mesure les concentrations de Fe et Zn, 2 fois plus fortes que dans les eaux de la Kwé.

Les concentrations moyennes montrent des écart-types très importants qui sont attribuables aux différences de concentrations entre le début et la fin du suivi, c'est-à-dire en lien avec les précipitations atmosphériques d'intensités variables qui se sont succédées.

En ce qui concerne le cas particulier du chrome hexavalent, la très importante différence de concentration entre les deux eaux de rivière suggère que deux espèces minérales co-existent dans la zone du Grand Sud¹, différenciées seulement par leurs constantes de solubilité respectives intrinsèque ; dans les eaux de la Trou Bleu, les concentrations sont très faibles et sans grande variabilité temporelle malgré les épisodes pluvieux successifs. En effet, sur la période d'étude, la concentration en Cr(VI) a montré une variation de seulement 12 %, alors que dans le même temps, dans la rivière Kwé, la variabilité a été de 18 %, mais de surcroît, avec de niveaux de concentrations 8 fois plus élevés.

¹ le Cr(VI) mesuré provient probablement des deux phases porteuses que sont les chromites (spinelles) et/ou les périclites.

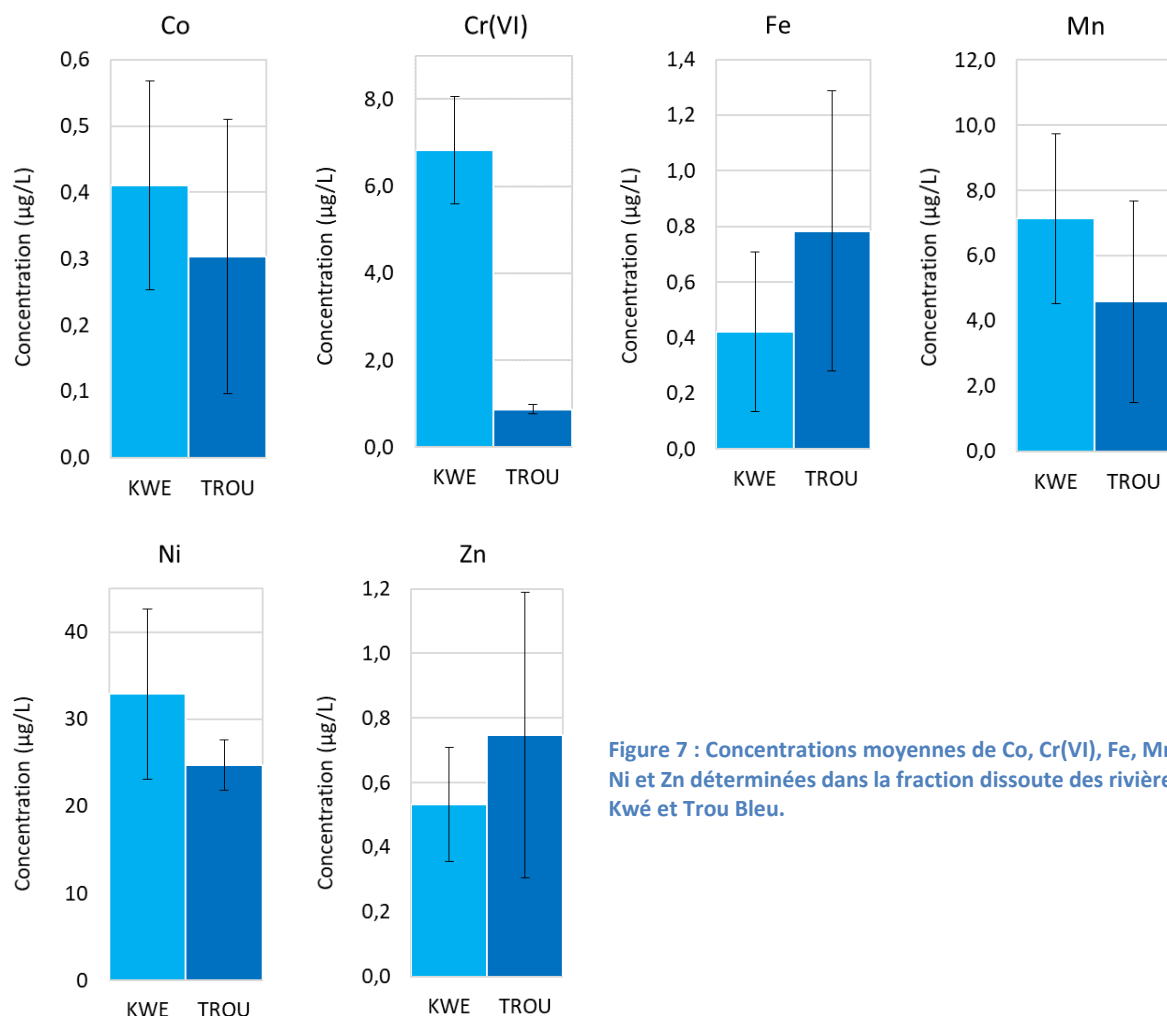


Figure 7 : Concentrations moyennes de Co, Cr(VI), Fe, Mn, Ni et Zn déterminées dans la fraction dissoute des rivières Kwé et Trou Bleu.

2. Séries temporelles en métaux dissous (Cd, Co, Cu, Cr(VI), Fe, Mn, Ni, Pb, Zn)

Rappel : Les concentrations déterminées à l'aide de dispositifs DGT™ sont des concentrations moyennes des eaux correspondant à la durée d'exposition de chaque DGT™. La mesure par DGT™ pondère la variabilité temporelle des concentrations de métaux dissous.

Les éléments traces métalliques ont été suivis du 24 février au 1 avril à l'aide d'échantillonneurs passifs DGT, par séquences de 3 jours. Ces dispositifs déployés dans les rivières Kwé et Trou Bleu ont permis de mesurer la fraction labile disponible la plus facilement assimilable par les organismes vivants dans ces rivières (Zhang & Davison, 2015). Neuf métaux ont pu être ainsi suivis pendant ces périodes d'échantillonnage : Cd, Co, Cu, Cr(VI), Fe, Mn, Ni, Pb et Zn.

Les concentrations moyennes en métaux dissous obtenues pour chacune des deux rivières sont présentées dans les Figure 8, Figure 9, Figure 10, Figure 11, Figure 12 et Figure 13. Les Figure 14 et Figure 15 compilent toutes les séries temporelles de concentrations en lien avec les paramètres hydro-climatiques.

a) Cadmium

Les concentrations de Cd dissous dans les deux rivières étaient toutes inférieures aux limites de quantification de la méthode (0,1 µg/L).

b) Chrome hexavalent

Le graphique (Figure 8) montre clairement que les compositions en chrome hexavalent entre les deux cours d'eau diffèrent remarquablement, ainsi :

- dans la rivière Kwé les concentrations de Cr(VI) ont varié d'un maximum de 9,43 µg/l déterminé durant la quatrième période de mesures (5 mars au 8 mars) à un minimum de 4,77 µg/L observé durant la période suivante (8 mars au 11 mars). Les concentrations en Cr(VI) n'ont montré aucune tendance bien définie, bien que les concentrations les plus fortes ont été mesurées au cours des 12 premiers jours de l'étude.
- comparativement, les concentrations de Cr(VI) dissous déterminées dans la rivière Trou Bleu ($0,88 \pm 0,11$ µg/L) étaient près de huit fois inférieures à celles de la rivière Kwé ($6,83 \pm 1,24$ µg/L). Les concentrations de Cr(VI) dans la rivière Trou Bleu n'ont montré aucune fluctuation remarquable, variant de seulement 12% tout au long de l'étude.

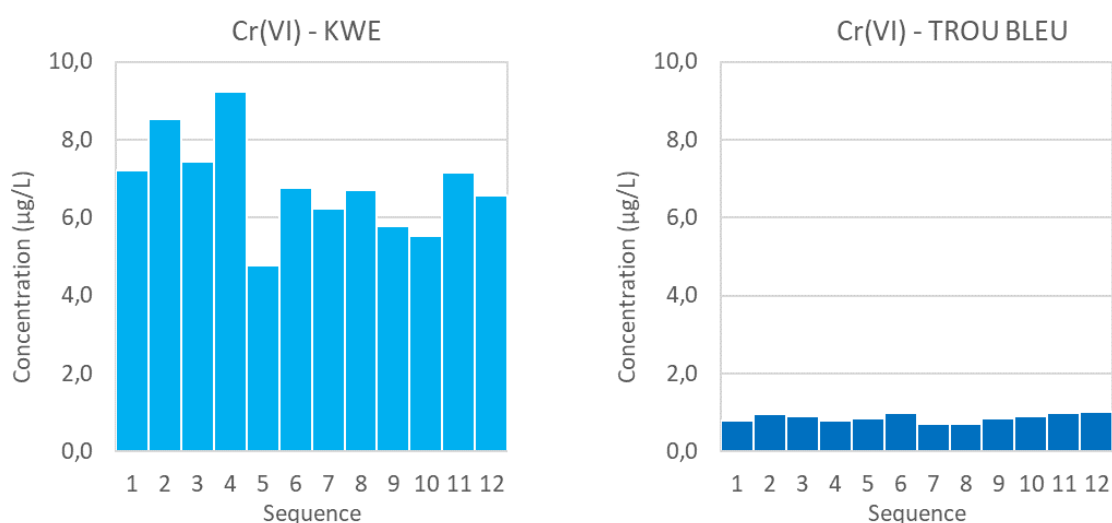


Figure 8 : Concentrations de chrome hexavalent dissous déterminées par exposition d'échantillonneurs passifs de type DGT™ ; mesures effectuées dans les rivières Kwé et Trou Bleu.

c) Cobalt

Les profils de concentration du Co dans les deux rivières montrent des similitudes remarquables (Figure 9). En effet, dans les deux rivières, les concentrations progressent jusqu'à la 3^{ème} période d'échantillonnage du 2-5 mars, puis décroissent progressivement. Par ailleurs, ces profils sont aussi remarquablement similaires par les niveaux de concentration mesurés : 0,70 µg/L et 0,72 µg/L sont les concentrations maximales observées du 2 au 5 Mars 2022, pour la rivière Kwé et la rivière Trou Bleu, respectivement.

Toutefois, on remarquera que les concentrations les plus faibles ont été observées dans la rivière Trou Bleu avec environ 0,10 µg/L (23 au 29 mars, c'est-à-dire les 10^{ème} et 11^{ème} période de mesures). Comparativement dans la rivière Kwé, la concentration la plus faible a été observée à la fin du suivi (12^{ème} période) avec une concentration de 0,22 µg/L. Il semble donc que la charge métallique en Co de l'eau diminue plus rapidement pour la Trou Bleu et que celle-ci fluctue plus sensiblement avec les précipitations, comme tendent à montrer les augmentations de concentrations moyennes pour les périodes 8 et 12 correspondant avec des cumuls pluvieux relativement modestes.

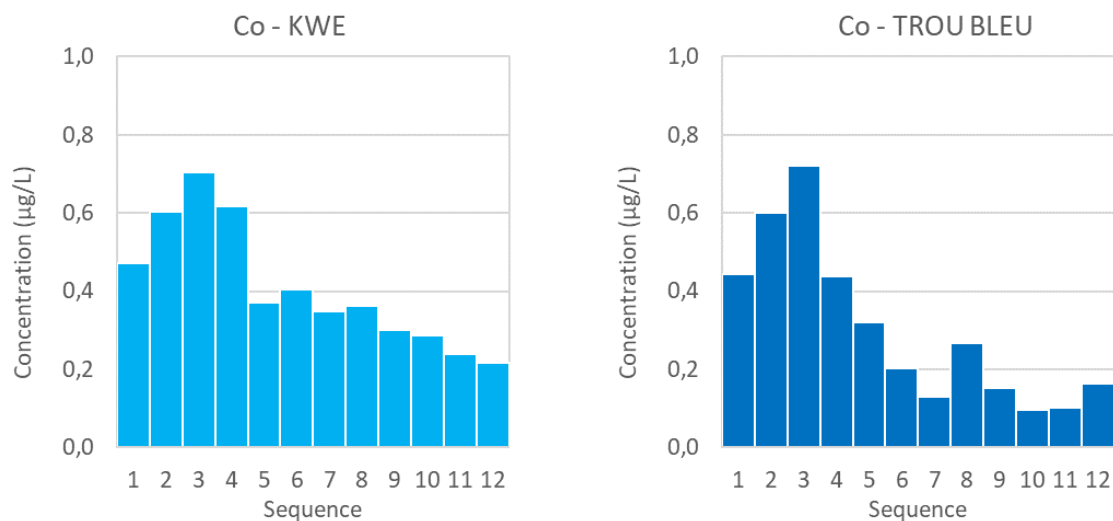


Figure 9 : Concentrations de cobalt dissous déterminées par exposition d'échantillonneurs passifs de type DGT™ ; mesures effectuées dans les rivières Kwé et Trou Bleu.

d) Cuivre

Les concentrations de Cu dissous dans les deux rivières étaient toutes inférieures aux limites de quantification de la méthode (0,2 µg/L).

e) Fer(II)

Les niveaux de concentrations de Fe dissous (Figure 10) diffèrent d'une rivière à l'autre, mais contrairement au Cr(VI), les valeurs moyennes sont plus fortes dans les eaux de la Trou Bleu ($0,42 \pm 0,29$ µg/L) que celles de la Kwé ($0,78 \pm 0,50$ µg/L). Par ailleurs, une variabilité relativement importante caractérise les deux systèmes, en effet :

- dans la rivière Kwé les concentrations ont varié de 1,18 µg/L (5^{ème} période du 8-11 mars) à 0,14 µg/L, valeur observée au cours de la dernière période (29 mars au 04 avril). Aucune tendance n'a été identifiée, seul un pic a été observé au cours de la 5^{ème} période, coïncidant avec un pic de concentration pour le Ni. C'est durant cette même période qu'a été mesurée la concentration la plus faible en Cr(VI) ;
- si les concentrations de Fe dans la rivière Trou Bleu étaient 2 fois plus fortes en moyenne, la variabilité a été du même ordre de grandeur : maximum de 2,07 µg/L observé durant la 2nd période (27 février au 2 mars) et minimum de 0,27 µg/L, mesuré pendant la 10^{ème} période (du 23-26 mars). Bien que la concentration de Fe ait fluctué au cours de l'étude, une baisse globale des concentrations de Fe vers la fin de l'étude apparaît assez clairement.

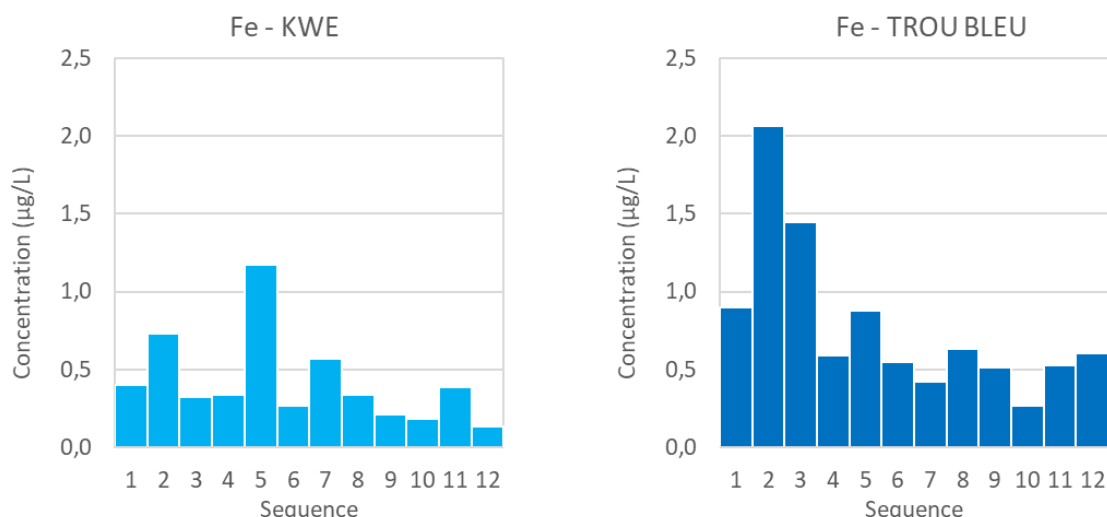


Figure 10 : Concentrations de fer(II) dissous déterminées par exposition d'échantillonneurs passifs de type DGT™ ; mesures effectuées dans les rivières Kwé et Trou Bleu.

f) Manganèse

Pour les deux cours d'eau, les profils de concentrations de Mn sont très similaires et se rapprochent remarquablement des évolutions respectives du Co, voire aussi du Fe pour la Trou Bleu (Figure 11), ainsi :

- un pic de concentration a été observé dans la 2nd période (27 février au 2 mars), suivi d'une diminution graduelle jusqu'à la fin de la campagne d'échantillonnage ;
- les concentrations les plus élevées étaient quasi identiques pour les deux rivières à 11,98 µg/L et 11,46 µg/L dans la Kwé et la Trou Bleu, respectivement ;
- les concentrations minimales en Mn et Co ont été observées au cours de périodes identiques ou similaires. Elles correspondent à la 12^{ème} période d'échantillonnage dans la rivière Kwé, avec une concentration de 4,14 µg/L et à la 11^{ème} période pour Trou Bleu avec une concentration de 1,72 µg/L. Pour cette rivière, il semble que la charge métallique en Mn diminue aussi plus rapidement pour la Kwé et que celle-ci fluctue sensiblement plus avec les précipitations, comme tendent à montrer également les augmentations de concentrations moyennes pour les périodes 8 et 12.

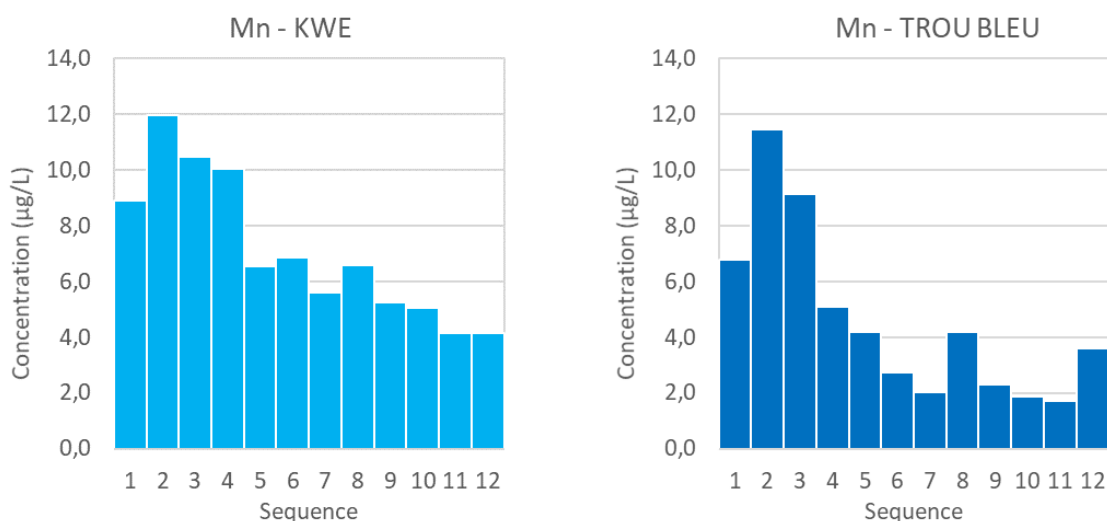


Figure 11 : Concentrations de manganèse dissous déterminées par exposition d'échantillonneurs passifs de type DGT™ ; mesures effectuées dans les rivières Kwé et Trou Bleu.

g) Nickel

Globalement et de manière surprenante, les concentrations en Ni sont du même ordre de grandeur dans les deux rivières (Figure 12), ainsi :

- dans la Kwé, il a été mesuré environ 26 µg/L de Ni, si l'on fait exception d'une valeur extrême (62,1 µg/L) obtenue au cours de la 5^{ème} période (8-11 mars) du suivi ; ce pic semble coïncider avec un maximum de concentration pour Fe. Durant cette même période il est noté la concentration moyenne la plus faible en Cr(VI). Pour le Ni, les concentrations les plus faibles ont été enregistrées en début (2nd période) et fin (12^{ème} période) de la campagne avec des valeurs de 24,2 µg/L et 25,8 µg/L, respectivement.
- dans la rivière Trou Bleu, si la variabilité des concentrations semble avoir été un peu moindre par rapport à celle de la rivière Kwé, globalement, elles ont été aussi plus faibles avec 24,8 µg/L $\pm$ 2,9 µg/L contre 32,9 $\pm$ 9,8 µg/L pour la rivière Kwé. Les concentrations moyennes minimales et maximales étaient de 21,4 µg/L et 29,4 µg/L mesurées pendant les 10^{ème} (23-26 mars) et 3^{ème} périodes (2-5 mars), respectivement.

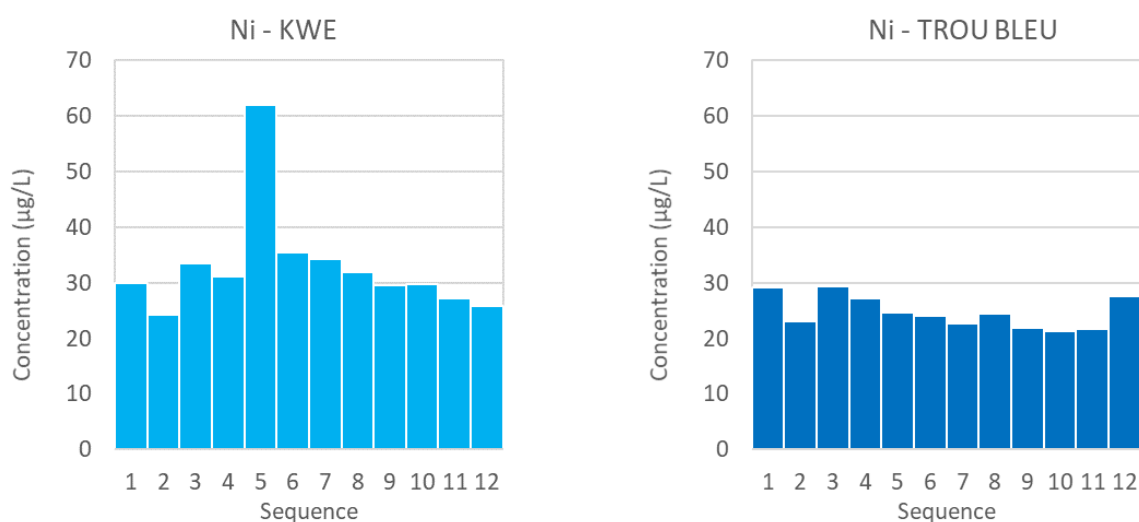


Figure 12 : Concentrations de nickel dissous déterminées par exposition d'échantillonneurs passifs de type DGT™ ; mesures effectuées dans les rivières Kwé et Trou Bleu.

h) Plomb

Les concentrations de Pb dissous dans les deux rivières étaient toutes inférieures aux limites de quantification (0,2µg/L).

i) Zinc

Bien que les valeurs moyennes dans les deux rivières montrent peu de différences, les profils de concentrations mettent en évidence des distributions distinctes (Figure 13), ainsi :

- dans la rivière Kwé les concentrations de Zn ont varié d'un minimum proche de la limite de quantification (LQ = 0,20 µg/L), valeur observée au début du suivi (24 février au 1 mars) jusqu'à 1,32 µg/L, comme déterminé durant la 5^{ème} période (8-11 mars) ; les concentrations ont ensuite oscillé pour diminuer légèrement jusqu'à la fin du suivi. La concentration en Zn a augmenté au cours de la 11^{ème} période, parallèlement au Fe, voire à Cr(VI) dans une moindre mesure ;
- dans la rivière Trou Bleu, les concentrations de Zn ont varié entre la valeur maximale de 2,42 µg/L à un minimum de 0,35 µg/L. Le pic de concentration a été observé durant la 3^{ème} période (2-5 mars) et le

minimum au cours de la 9^{ème} période (20-23 mars) : globalement, les profils de concentration du Zn et du Co sont très similaires, voire avec Fe et Mn mais dans une moindre mesure.

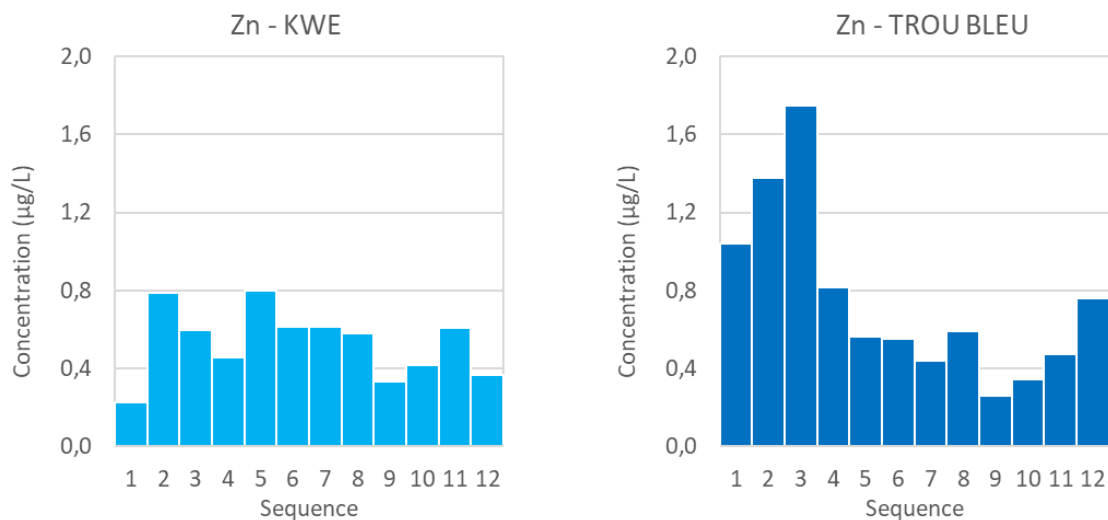


Figure 13 : Concentrations de zinc dissous déterminées par exposition d'échantillonneurs passifs de type DGT™ ; mesures effectuées dans les rivières Kwé et Trou Bleu.

3. Fiches de données compilées pour les rivières Kwé et Trou Bleu

Les fiches de données compilées présentées dans les Figure 14 et Figure 15 permettent d'apprécier la relation entre les paramètres hydro-climatiques (pluie et niveau d'eau des rivières) et les concentrations en métaux dissous dans les cours d'eau Kwé et Trou Bleu, respectivement.

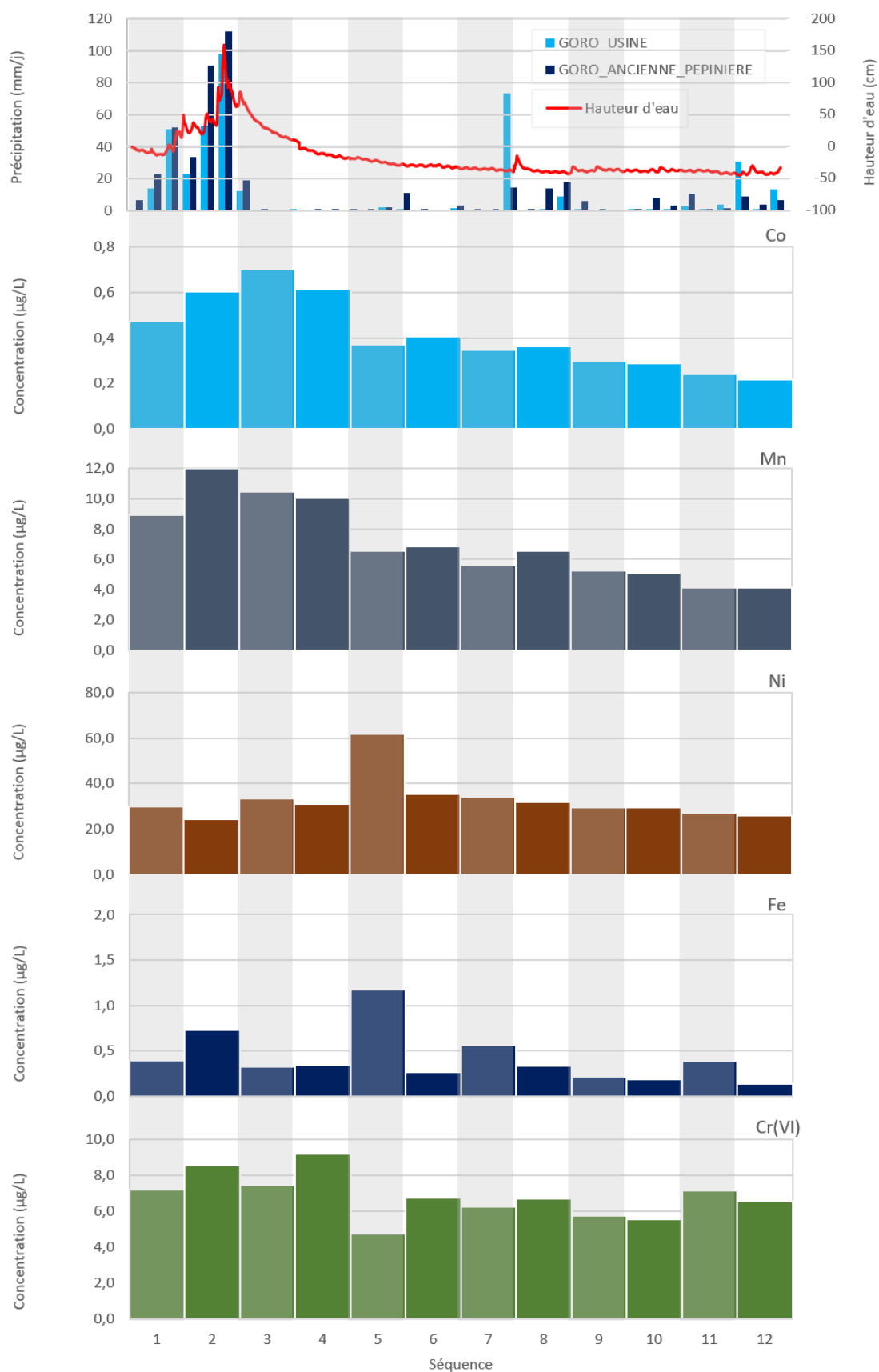


Figure 14 : Diagramme combiné du cumul journalier des précipitations, de hauteur d'eau, ainsi que des concentrations en Co, Mn, Ni, Fe et Cr(VI) mesurées dans la fraction dissoute dans la rivière Kwé.

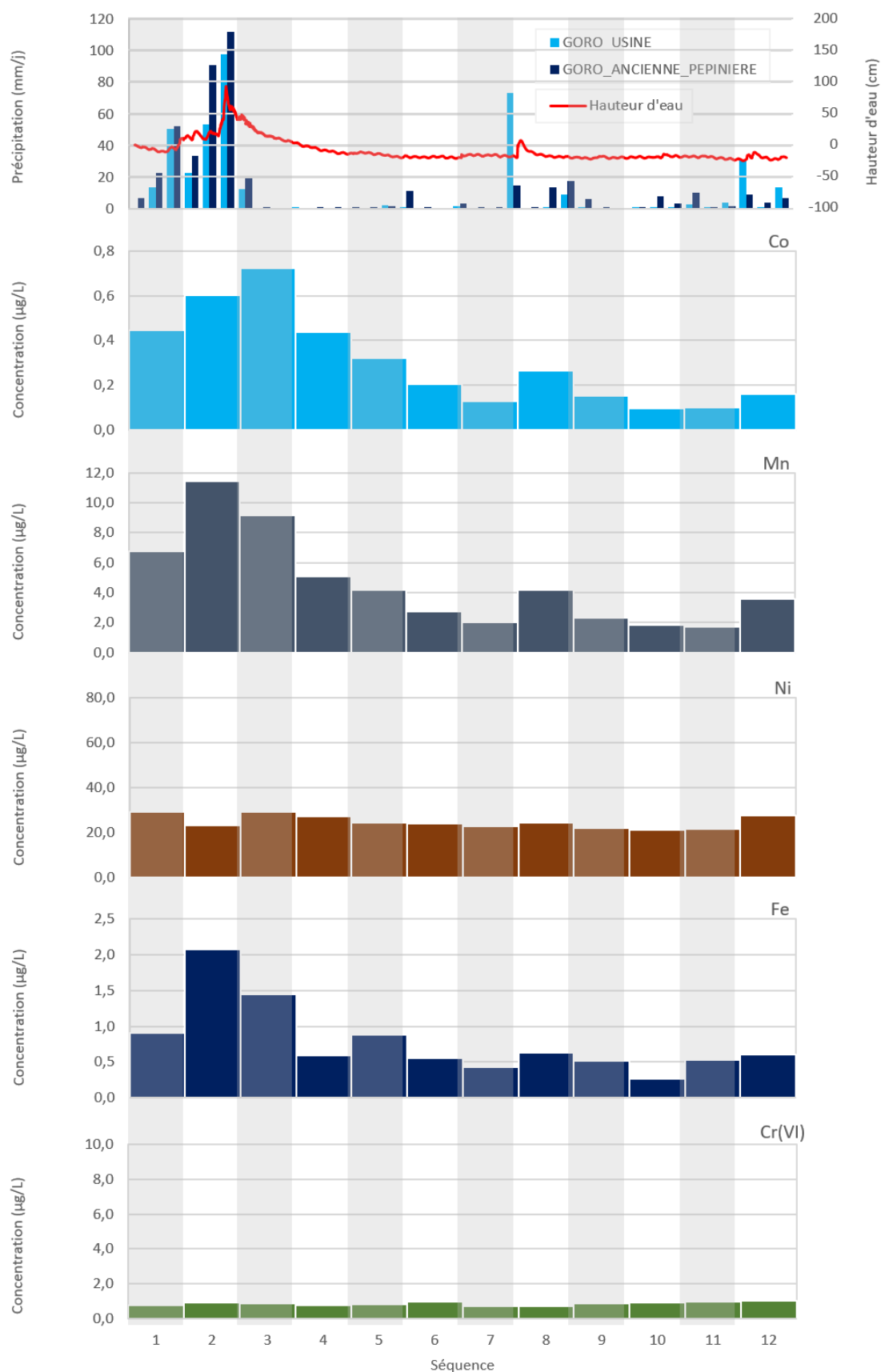


Figure 15 : Diagramme combiné du cumul journalier des précipitations, de hauteur d'eau, ainsi que des concentrations en Co, Mn, Ni, Fe et Cr(VI) mesurées dans la fraction dissoute dans la rivière Trou Bleu.

4. Séries temporelles et corrélations inter-élémentaires

Pour chacun des différents métaux dissous, l'obtention de séries temporelles de concentrations a permis d'examiner les observations, d'un point de vue statistique. Ce traitement a conduit à mettre en évidence l'existence de similitudes/dissimilitudes dans les phénomènes de solubilisation qui serviront de marqueurs des phénomènes de lixiviation des sols : des coefficients forts ($R > 0,80$) indiqueront l'existence d'un terme source commun, des coefficients de valeurs intermédiaires exprimeront une tendance commune ($0,60 < R < 0,80$) due probablement à un mélange de plusieurs termes sources, enfin les coefficients plus faibles ($R < 0,6$) permettent de supposer une dissociation dans les phénomènes de dissolution des métaux et donc des sources multiples indépendantes, ainsi :

- Dans le cas de la rivière Kwé (Tableau 4), il a été observé un seul profil d'évolution temporelle fortement corrélé : Co et Mn ($R=0,958$) ; Pour les autres couples de la matrice de corrélation, les relations moins fortes entre Cr(VI)/Co ($R=0,667$), Mn/Cr(VI) ($R=0,694$), Ni/Fe ($R=0,744$) et Zn/Fe ($R=0,711$), suggèrent que les éléments proviennent de couches géologiques et /ou de sources de compositions différentes. On remarquera qu'il n'apparaît aucune relation entre les concentrations de Ni et de Co ($R=-0,008$), ces éléments faisant pourtant partie du cortège des métaux des latérites exploitées ;

Tableau 4. Matrice de corrélation inter-éléments des concentrations de métaux obtenue par les 12 prélèvements dans la rivière Kwé. En vert les coefficients R (Pearson) $\geq 0,80$ indiquant une corrélation robuste et en jaune les coefficients $0,60 < R$ (Pearson) $< 0,80$ soulignant une tendance.

KWÉ	Co (µg/L)	Cr(VI) (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)
Co (µg/L)	1	0,667	0,185	0,958	-0,008	0,233
Cr(VI) (µg/L)		1	-0,196	0,694	-0,549	-0,001
Fe (µg/L)			1	0,261	0,744	0,711
Mn (µg/L)				1	-0,066	0,246
Ni (µg/L)					1	0,461
Zn (µg/L)						1

- Pour la rivière Trou Bleu (Tableau 5), le nombre de corrélations robustes ($R \geq 0,8$) est plus important que pour les eaux de la Kwé. En effet, d'une part, les concentrations en Co, Fe, Mn sont très fortement inter-corrélées, comme exprimé par l'exemple des couples Mn/Fe ($r=0,952$) et Co/Mn ($R=0,938$). D'autre part, dans cette rivière, d'autres corrélations de niveau élevé ont été également observées avec Zn/Co ($R=0,966$), Zn/Fe ($R=0,840$) et Zn/Mn ($R=0,919$). A contrario des observations faites pour la Kwé, les concentrations en Fe ne montrent aucune corrélation avec Ni ($R=0,293$).

Tableau 5. Matrice de corrélation inter-éléments des concentrations de métaux obtenue par les 12 prélèvements dans la rivière Trou Bleu. En vert les coefficients R (Pearson) $\geq 0,80$ indiquant une corrélation robuste et en jaune les coefficients $0,60 < R$ (Pearson) $< 0,80$ soulignant une tendance.

TROU BLEU	Co (µg/L)	Cr(VI) (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Zn (µg/L)
Co (µg/L)	1	-0,056	0,845	0,938	0,635	0,938
Cr(VI) (µg/L)		1	0,200	0,066	-0,069	0,144
Fe (µg/L)			1	0,952	0,293	0,840
Mn (µg/L)				1	0,499	0,919
Ni (µg/L)					1	0,680
Zn (µg/L)						1

5. Comparaison avec les données historiques du suivi réglementaire

Pour les deux cours d'eau, les concentrations en métaux dissous font l'objet d'un suivi depuis 2007. Ces données ont été confiées à AEL à des fins d'étude comparative des résultats obtenus par des méthodes différentes : « *échantillonnage d'eau et analyse directe* » / « *échantillonnage passif et analyses après élution* ».

a) Description des données historiques 2007-2020

Les données collectées entre 2007 et 2020 représentent, en fonction de l'élément métallique, un total de 151 à 180 analyses pour la rivière Kwé (station 1E) et de 111 à 138 analyses pour la rivière Trou Bleu (station 3C). Les déterminations ont été réalisées par dosage direct des eaux en ICP-OES ou ICP-MS.

Ainsi, pour la **rivière Kwé**, les constats suivants peuvent être faits :

- aucun échantillon n'a de concentrations en Cd et Cu quantifiables, toutes les valeurs fournies restent en-dessous de la LQ calculée à 10 µg/L pour la méthode ;
- pour Co et Zn, seulement 1 % des échantillons analysés a des concentrations au-dessus des LQ respectives, à savoir 10 µg/L et 100 µg/L ;
- pour Pb, 3 % des échantillons ont des concentrations mesurables, c'est-à-dire supérieures à la LQ=10 µg/L de la méthode ;
- en ce qui concerne Fe, les résultats ont été fournis avec deux LQ calculées : 1 µg/L et 100 µg/L selon le laboratoire mandaté et/ou la méthode mise en œuvre pour l'analyse. Dans les faits, pour tous les échantillons analysés avec une technique dont la LQ=1 µg/L, les concentrations en Fe ont été quantifiées, ceux-ci représentant seulement 5% des 174 déterminations. Pour les autres échantillons dont la technique employée avait une LQ imposée à 100 µg/L, aucun résultat quantifié n'a été rendu ;
- tout comme pour Fe, les limites de quantification pour Mn varient de 1 µg/L à 10 µg/L. Des concentrations de Mn supérieures ou égales à la limite de quantification ont été observées 9 % du temps ;
- pour Cr(VI) et Ni, les quantifications ont été effectuées sur 45 % et 72 % des échantillons, respectivement.

Pour la **rivière Trou Bleu**, le nombre de quantifications est encore plus restreint que pour la Kwé, ainsi :

- pour Cd aucune valeur n'a pu être déterminée au-dessus de la LQ, soit 10 µg/L ;
- dans le cas de Co, Cu, Pb et Zn seulement entre 1% et 2% des échantillons ont des concentrations mesurables supérieures ou égales aux LQ respectives soit à 10µg/L, 10µg/L, 10µg/L et 100µg/L ;
- enfin comme pour la rivière Kwé, le seul métal dont la majorité des concentrations a été mesurée est Ni avec 70 % des valeurs au-dessus de la limite de quantification (10 µg/L).

b) Comparaison « données historiques » / « données 2022 »

Dans ce contexte d'une différence aussi marquée entre les deux lots de données, tant en quantité qu'en qualité, il est difficile d'effectuer une véritable comparaison. Cependant en étudiant les concentrations minimales et maximales de chaque métal (Tableau 6), les observations suivantes peuvent être faites :

- pour les deux rivières, les concentrations de Co, Cr(VI), Fe, Mn, Ni et Zn ont toutes pu être déterminées par la technique des échantillonneurs passifs (DGT™). Par ailleurs, les valeurs obtenues sont toutes mesurées à des niveaux bien inférieurs aux LQ utilisées pour le suivi historique (Tableau 6 et Tableau 7).

En effet les LQ de la méthodologie DGT™ sont égales à 0,1 µg/L pour Co, Cr(VI), Fe et de 0,2 µg/L pour Mn, Ni, Zn, soit des valeurs entre 100 et 1000 fois plus basses ;

- dans le cas du Cd, Cu et Pb, aucun échantillon d'eau dans les deux rivières ne contenait de concentrations suffisantes pour être quantifiées par une exposition de DGT™ sur 3 jours ; un temps d'immersion supérieur (1 ou 2 jours supplémentaires) pourrait résoudre cette question. Ces observations sont en phase avec les données historiques pour ces paramètres qui restent non détectés dans la grande majorité des cas. Toutefois, la validité des quelques concentrations issues du suivi historique atteignant les 10 µg/L interroge ;
- toutes les concentrations de Ni dosées par la méthodologie DGT™, à l'exception d'un échantillon déterminé dans la rivière Kwé entre le 8 et le 11 mars (62,1 µg/L), se révèlent dans la fourchette des concentrations mesurées historiquement dans cette rivière ($4 < \text{Conc} < 50 \mu\text{g/L}$). Dans la rivière Trou Bleu, toutes les concentrations de Ni déterminées par les DGT™ se sont révélées être inférieures à la concentration maximale du suivi historique (110 µg/L) ;

Note : Il est à remarquer que les concentrations mesurées par les dispositifs DGT sont systématiquement supérieures à celles obtenues pour cette synthèse historique. Cette différence est probablement imputable, d'une part, au fait que les mesures par DGT ont été réalisées en continu en saison humide (février 2022) intégrant, de surcroît, un épisode de crue. Les échantillons collectés durant ces phénomènes de lixiviation des sols montrent des niveaux de concentrations bien plus élevés, comme le montrent particulièrement les séries temporelles des concentrations en Co, Fe, Mn, voire Cr-VI). Par les méthodes classiques de dosage, ces périodes météorologiques sont rarement échantillonnées compte tenu du niveau d'accessibilité des sites de prélèvement. D'autre part, la moyenne calculée avec les données historiques englobe l'ensemble des données, saisons humides et sèches confondues.

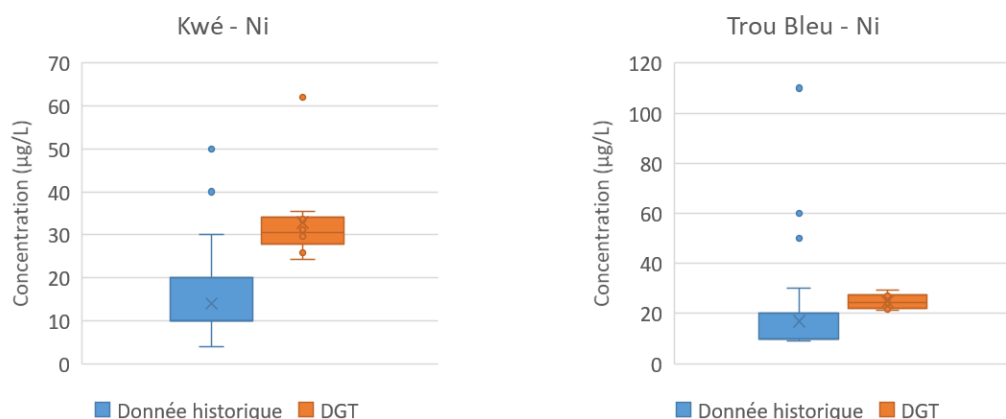


Figure 16 : Boîte de dispersion représentant graphiquement les concentrations en Ni obtenues lors de cette étude (DGT) comparativement aux données historiques.

- les concentrations maximales de Mn déterminées par la méthodologie DGT™ pour la Kwé (12,0 µg/L) et la Trou Bleu (11,5 µg/L) ont été inférieures aux concentrations maximales historiques de 100 µg/L et 20 µg/L, respectivement.

Note : Le nombre de données historiques quantifiées est particulièrement faible pour les éléments Co, Fe, Mn et Zn, respectivement, 1, 5, 9, 1%. Ces quantités ne permettent pas de réaliser des statistiques descriptives robustes. Seul l'élément Ni, avec 70 et 72 % de valeurs quantifiées, dans les rivières Trou Bleu et Kwe, respectivement, permet de représenter graphiquement les données avec ses statistiques associées (« boîtes à moustaches »).

Tableau 6. Récapitulatif des concentrations minimales et maximales historiques obtenues par échantillonnage ponctuel dans le cadre de la surveillance de la station 1-E et 3-C entre mars 2007 et octobre 2020 menée par l'œil et PRNC.

1-E (KWÉ)		Cd (µg/L)	Co (µg/L)	CrVI (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)
Données Historiques (n= 151 à 180)	Min	<10	<10	<10	<10	<100*	<10**	<10	<10	<100
	Max	<10	90	40	<10	100	20	50	10	100
	% résultats <LQ	100%	99%	55%	100%	95%	91%	28%	71%	99%
DGT (n = 12)	Min	<0,1	0,22	4,77	<0,2	0,14	4,14	24,2	<0,2	<0,2
	Max	<0,1	0,70	9,23	<0,2	1,32	12,0	62,1	<0,2	1,32

3-C (TROU BLEU)		Cd (µg/L)	Co (µg/L)	CrVI (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)
Données Historique (n= 111 à 138)	Min	<10	<10	<10	<10	<100*	<10**	<10	<10	<100
	Max	<10	1000	20	50	200	70	110	20	100
	% résultats <LQ	100%	97%	90%	98%	94%	88%	30%	98%	99%
DGT (n = 12)	Min	<0,1	0,10	0,72	<0,2	0,26	1,72	21,4	<0,2	0,35
	Max	<0,1	0,72	1,03	<0,2	1,86	11,5	29,4	<0,2	2,42

* l'analyse de Fe varie selon le mandataire (Prony Ressources NC : <100µg/L, OEIL <1µg/L)

** l'analyse de Fe varie selon le prestataire (Prony Ressources NC : <10µg/L, OEIL <1µg/L)

Tableau 7. Limites de quantification utilisées pour l'analyse des prélèvements d'eau du suivi historique et par la méthodologie DGT™ au cours de cette étude.

	Cd (µg/L)	Co (µg/L)	CrVI (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)
Données Historique	10	10	10	10	100/1*	10/1**	10	10	100
DGT	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1

* l'analyse de Fe varie selon le prestataire (Prony Ressources NC : 100µg/L, OEIL 1µg/L)

** l'analyse de Mn varie selon le prestataire (Prony Ressources NC : 10µg/L, OEIL 1µg/L)

IV. DISCUSSION / CONCLUSION

A. MISE EN CONTEXTE DES RESULTATS EN METAUX DISSOUS

Au cours des 6 premiers jours de l'étude, un cumul d'environ 100 mm de pluie a été enregistré. Ces précipitations ont mis en évidence que le temps de réaction des bassins versants est rapide et conduit à une augmentation quasi-simultanée du débit dans les rivières Kwé et Trou Bleu. Ainsi, les précipitations observées le 1er mars se sont traduites par une élévation du niveau d'eau de plus d'un mètre le jour même. La fin de la campagne de suivi a été marquée par des précipitations moins intenses mais en quantités bien plus importantes sur le bassin versant de la Trou Bleu que sur celui de la Kwé ; des « entrées maritimes » bloquées par les reliefs délimitant le bassin versant peuvent en être la cause ; cette hypothèse demande cependant à être confortée par des mesures si possible, car les phénomènes de ce type sont très localisés et limités dans le temps et aucune station météorologique en place ne peut fournir des données robustes.

En lien avec la lixiviation des sols, ces précipitations ont eu pour conséquence de modifier significativement la composition géochimique des eaux des rivières Kwé et Trou Bleu. Ainsi, certaines concentrations en métaux dissous ont augmenté considérablement, comme pour le Co et Mn, et dans une moindre mesure de Cr(VI), dans le cas de la Kwé. Tout comme le Ni, les éléments Fe et Zn ne montrent pas d'évolutions spécifiques particulières.

Dans le cas de la Trou Bleu, l'évolution des concentrations a concerné Co, Fe, Mn et Zn, étonnamment celles de Cr(VI) n'ayant pas été affectées. En effet, pour cet élément, des valeurs très faibles et quasiment invariantes ont été mesurées pendant toute la durée du suivi ; c'est aussi, dans une moindre mesure le cas de Ni.

Les profils temporels de concentration de métaux comme Co, et Mn pour les eaux de la Kwé et Co, Fe, Mn et Zn pour celles de la Trou Bleu sont très fortement corrélés à l'élévation de la hauteur d'eau des cours d'eaux respectifs (Tableau 8).

KWE	Co	Cr(VI)	Fe	Mn	Ni	Zn
Hauteur d'eau relative KWE	0,862	0,591	0,297	0,921	-0,131	0,330
TROU BLEU	Co	Cr(VI)	Fe	Mn	Ni	Zn
Hauteur d'eau relative TROU BLEU	0,893	0,073	0,954	0,968	0,321	0,882

Tableau 8 : Coefficient de corrélation (Pearson) entre les profils temporels de concentrations des métaux dissous et l'élévation des eaux des cours d'eau Kwé et Trou Bleu durant la campagne de suivi environnemental

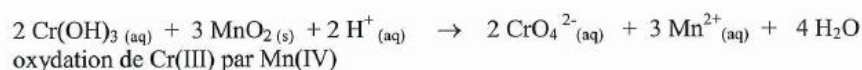
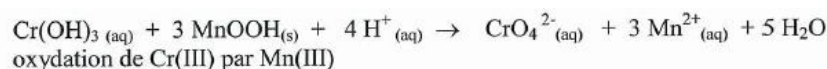
Ces observations confortent l'hypothèse selon laquelle la lixiviation concerne des sols et des séquences géologiques différentes dans les deux bassins versants. Ainsi, le cas des eaux de la Trou Bleu se distingue de celui de la Kwé par des apports en Fe et Zn traduisant des mécanismes de solubilisation très rapides au vu des coefficients de corrélation obtenus (Tableau 8). Un autre couple de métaux dissous (Cr(VI) et Mn) permet une identification des termes sources alimentant les deux rivières, ainsi :

- Pour l'élément Fe, sa présence plus importante dans les eaux de la Trou Bleu est probablement à rechercher dans la nature des couches de surface, la cuirasse (horizons quasi-exclusivement constitués de fer) et les premiers mètres des latérites rouges (Figure 18) ; les concentrations diminuant vers le bas de la séquence géologique. Toutefois, pour les eaux de la Kwé, il est possible que les particules d'oxyhydroxydes de fer transportées (Figure 17) et les colloïdes aient pu avoir joué un rôle dans la limitation de la solubilisation Fe(II) ;



Figure 17 : Photographies prises au début, lors d'une crue et à la fin de la période d'étude du site d'échantillonnage dans la rivière Kwé. Les flèches rouges indiquent le même rocher pour mettre en évidence le niveau d'eau à ce moment-là.

- La présence de Zn, même si les concentrations sont globalement faibles, elles sont du même ordre de grandeur dans les eaux des deux rivières. Toutefois, celles de la Trou Bleu montrent une réponse aux précipitations qui traduit les conséquences d'un phénomène de lixiviation et/ou de drainage, notamment bien visible en début de suivi environnemental. Le profil de concentration de cet élément dans les eaux de la Trou Bleu questionne, tant cet élément est mesuré en faibles concentrations dans les séries géologiques ; l'augmentation des valeurs est peut-être à relier avec des retombées atmosphériques de type industriel ? En effet, il n'est pas rare que les panaches s'orientent au sud du complexe et, de ce fait, puissent être confinés par les reliefs du bassin versant de la Trou Bleu. Les poussières une fois sédimentées peuvent alors être reprises par les précipitations et être entraînées rapidement jusque dans la rivière par ruissellement. Cette hypothèse demanderait à être vérifiée -, cependant, un rapport publié par Prony Resources en 2021 (PRNC, juin 2021) concernant la qualité de l'air ambiant autour du complexe industriel a montré qu'en 2020, la concentration en Zn ($647 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$) dans les poussières de retombées atmosphérique collectées à la station Base Vie a dépassé la norme limite de référence du TA Luft T de $400 \mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$ (Allemagne, version du 24 juillet 2002). ;
- Bien que les éléments Mn et Cr(VI) ne présentent pas des profils temporels corrélables, leurs niveaux de concentrations dans les eaux des deux rivières sont explicables en partie par la mise en place de mécanismes d'oxydoréduction, et en particulier par l'oxydation du Cr(III)_{particulaire} en Cr(VI)_{dissous} par les formes Mn(III/IV), respectivement (Trescases, 1975 ; Fandeur et al, 2009). En effet, pour la Trou Bleu, les très faibles concentrations en Cr(VI) suggèrent que les traces mesurées proviennent uniquement de l'altération très lente de formes très peu solubles, comme les chromites qui se retrouvent dans les couches de surface (cuirasse), voire de subsurface (latérites rouges) ; cette hypothèse expliquerait l'absence de variabilité des concentrations (Figure 18). A l'inverse, avec un faible gradient, mais surtout avec des niveaux de concentration 8 fois plus élevés que dans la Trou Bleu, le Cr(VI) mesuré dans les eaux de la Kwé reflète l'influence probable du front de mine et notamment celle des couches profondes dites de « transition saprolitiques » qui contiennent d'importantes concentrations en Mn (Figure 18). Cette réaction libère du Mn(II) et du Cr(VI), selon les réactions :



- En ce qui concerne Co, les profils de concentrations ne diffèrent pas de manière sensible, seules les valeurs moyennes sont un peu plus importantes dans les eaux de la Kwé. Cette différence provient probablement de l'influence du Co contenu dans l'horizon de « transition saprolitique » (Figure 18) du front de mine qui vient s'ajouter au Co globalement lixivié des latérites ;

- Pour le Ni, les concentrations dans les eaux des deux rivières sont expliquées par la composition relativement constante dans toute la séquence des latérites en Ni (Figure 18 et Tableau 9).

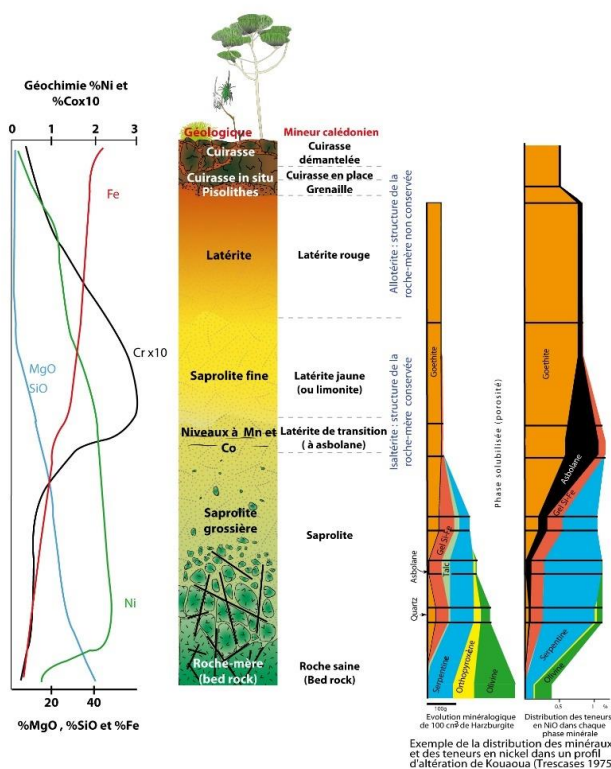


Figure 18 : Profil d'altération des péridotites de Nouvelles Calédonie, d'après Trescases, 1975)

Tableau 9 : Composition moyenne des latérites rouges du « segment 4 » du parc à résidus, écart-type et coefficient de variation. Analyses réalisées sur les horizons superficiels de la série latéritique des quatre carottes RFOD04WKBH17, RFOD04WKBH10, RFOD04WKBH26 et RFOD04WKBH07 (Achard et al, 2016).

KO2-BAY4	Ni (%)	Co (%)	Fe(%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Cu (mg/kg)	Zn(mg/kg)	LOI (%)
Moyenne	0,8	0,068	52,63	1,65	0,38	3,86	3,23	0,58	61,00	344,5	12,87
Ecart-type	0,16	0,053	0,49	0,13	0,19	0,47	0,68	0,4	20,11	32,18	0,34
CV (%)	20,0	77,9	0,9	7,9	50,0	12,2	21,1	69,0	33,0	9,3	2,6

B. INTERET DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS (DGT) POUR MIEUX EVALUER LA CONTAMINATION CHIMIQUE DANS LES RIVIERES

A l'heure actuelle, le suivi de la qualité chimique des eaux de rivière mis en œuvre par des prélèvements ponctuels est réalisé à des fréquences qui peuvent être semestrielles, mensuelles ou hebdomadaires. Cette approche donne une « image » à un instant donné (celui du prélèvement) de la qualité de l'eau et en effet, semble insuffisante pour appréhender l'évolution des niveaux de contamination, notamment dans le cas d'événements dits fugaces (crues, rejets ponctuels, etc.). L'échantillonnage passif (DGT) représente une bonne alternative en offrant une bien meilleure représentativité des évolutions temporelles. De plus, les méthodes d'analyse utilisées sur les échantillons ponctuels ne sont pas toujours suffisamment performantes (LQ trop hautes) pour quantifier les substances recherchées souvent présentes à des niveaux de traces (concentrations inférieures aux limites de quantification classiquement adoptées pour les analyses d'eau en direct).

En résumé, ce suivi en continu pendant 36 jours a démontré l'intérêt de disposer d'outils sensibles comme les DGT pour mieux appréhender la dynamique des contaminations dans les rivières par les métaux, plus précisément, il a permis de :

- Disposer de séries chronologiques de concentrations moyennées corrélables, dans notre cas, à des paramètres explicatifs naturels continus pour faciliter les interprétations ;
- Visualiser les dynamiques de mise en solution des éléments dont l'évolution des concentrations reflètent le niveau de disponibilité de ceux-ci ;
- Définir la nature du ou des termes sources et de les différencier, au moins partiellement.

De plus, l'utilisation des DGT permet, d'un point de vue pratique, une simplification des opérations de transport et de stockage par rapport aux prélèvements ponctuels et conditionnement en flacon sujets à de potentielles contamination lors des manipulations.

Cependant, le déploiement des DGT nécessite toute de même de se déplacer sur le terrain à plusieurs reprises pour le déploiement et la récupération tous les 3 jours d'exposition. Pour pallier cet inconvénient, l'automatisation de l'échantillonnage passif par l'utilisation d'un échantillonneur automatique (modèle THOË) permet une optimisation pour un nombre équivalent d'échantillons prélevés ponctuellement (24 échantillons : 12 prélèvements dans deux rivières). L'inconvénient étant, comme souvent, de trouver un site à l'abris des regards pour éviter le vandalisme.

Proposition de stratégie d'échantillonnage

Dans le cas du suivi de 2 cours d'eau à échantillonner ponctuellement chaque semaine pendant un mois, comme dans cette étude, la mobilisation d'un technicien est nécessaire pour réaliser 6 trajets et prélever 6 échantillons d'eau dans chacune des 2 rivières. Une fois collectés ces échantillons doivent être stabilisés au laboratoire (filtration et acidification) avant leur analyse. En comparaison, l'utilisation d'échantillonneurs passifs combinés à des échantillonneurs automatiques ne nécessiterait que deux déplacements sur les sites, l'un pour installer et l'autre pour récupérer les échantillonneurs. Par ailleurs, douze échantillons seraient prélevés séquentiellement pour déterminer les concentrations moyennes par période de trois jours, soit 2 fois plus d'information que par la méthodologie classique.

Avec cette stratégie, l'analyse des coûts montre que celui de la surveillance par échantillonnage manuel est à peu près équivalent à celui de l'utilisation de deux passeurs automatiques d'échantillonneurs passifs (DGT) (Figure 19). Cependant, les informations obtenues à partir de chaque méthode sont très différentes. En effet, la Figure 20, montre l'évolution hypothétique des concentrations d'un métal dissous dans une rivière (courbe bleue) interprétée par les résultats des deux méthodologies (ponctuelle et séquentielle). Dans cet exemple, un échantillonnage ponctuel hebdomadaire ne permet pas d'expliquer les variations des concentrations de manière correcte. Au contraire, l'échantillonnage passif séquentiel, bien qu'il lisse les valeurs extrêmes, fournit une bien meilleure représentation des variations en rapport avec une situation réelle. Ainsi, les changements des caractéristiques chimiques pourront être mis en lien avec des phénomènes naturels et/ou anthropiques.

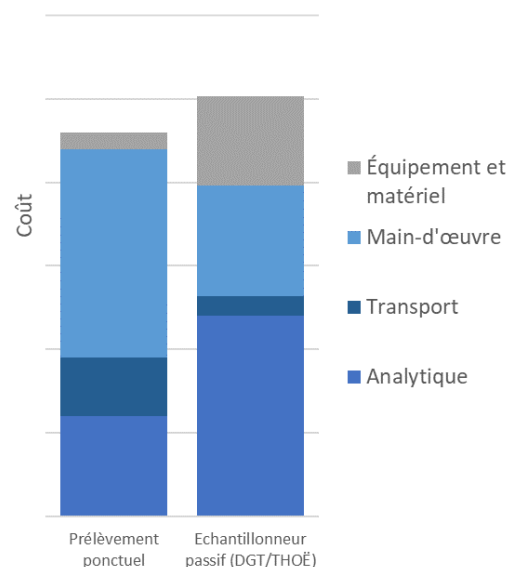


Figure 19 : Comparatif de coût entre les prélèvements ponctuels et par échantillonnage passif combiné avec l'utilisation d'un passeur automatique.

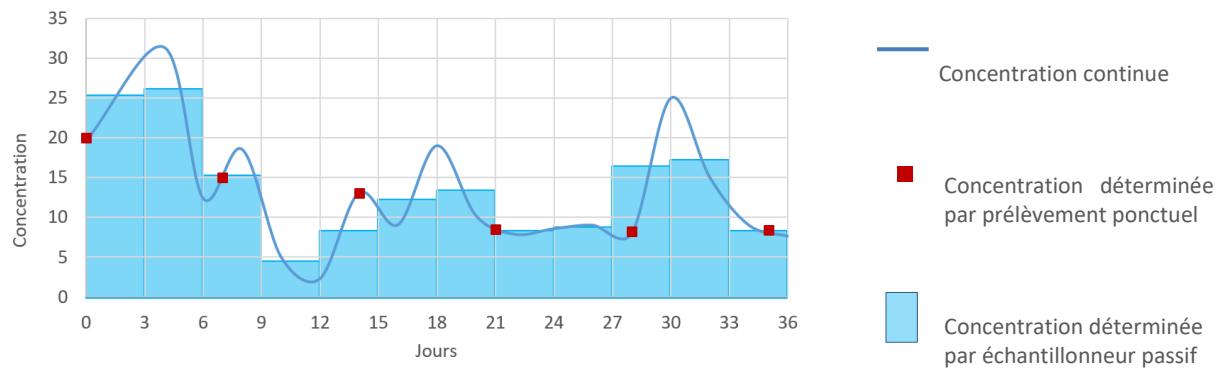


Figure 20 : Exemple de l'évolution de la concentration hypothétique d'un métal dissous dans une rivière pendant 36 jours (courbe bleue) et la comparaison entre les concentrations de métaux dissous déterminées à l'aide d'un échantillonnage ponctuel (points rouges) et d'un échantillonnage passif à exposition séquentielle (histogramme bleu).

REFERENCES

Achard R, Bildstein O, Lartigue J-E, Laurent A, Haddad L, Kaplan H, Fernandez J-M, 2016. Interaction des eaux de drainage du bassin KO2 avec le milieu récepteur : (i) Tests de lixiviation des roches encaissantes et modélisations géochimiques et (ii) Capacité de rétention du Mn par les latérites rouges. Contrat 053-VI-15-P/ E80675, 75p.

Fandeur D, Juillot F, Morin G, Olivi L, Cognigni A, Webb SM, Ambrosi JP, Fritsch E, Guyot F et Brown, GE, 2009. XANES evidence for oxidation of Cr(III) by Mn-Oxides in a lateritic regolith developed on serpentized ultramafic rock of New Caledonia. Environ? Sci. Techno, 43, pp7384-7390.

Galaxia géoportail base de données, Suivi des rivières et des eaux souterraines OEIL

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.

Moreton B, Laurent A et Fernandez JM (September 2019) The use of automatic sequential samplers as a substitute for standard methods used for the examination of fresh waters. Présentation orale DGT Conference, Vienne.

Prony Resources New Caledonia (Juin 2021) Surveillance des milieux récepteurs Rapport Annuel 2020 QUALITE DE L'AIR AMBIANT. P65.

Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft 24 July 2002 First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Immission Control Act, GMBL. [Gemeinsames Ministerialblatt - Joint Ministerial Gazette] p. 511.

Trescases J.J. 1975. L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiqes en zonetropicale, Paris: ORSTOM, Thèse de doctorat, Université Louis-Pasteur de Strasbourg.

T90-012, Septembre 2021. Fascicule de documentation: Qualité de l'eau - Dosage des métaux - Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince

Zhang, Hao & Davison, William. (2015). Use of diffusive gradients in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability. Environmental Chemistry. 12. 10.1071/EN14105.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DES STATIONS DE PRELEVEMENT D'EAU DANS LA RIVIERE KWE (1-E) ET LA RIVIERE TROU BLEU (3-C).	8
FIGURE 2 : SUPPORT RECEVANT LES PLAQUETTES DE DGTs.	10
FIGURE 3 : ENREGISTREUR DE TEMPERATURE ET PRESSION.	12
FIGURE 4 : LOCALISATION GEOGRAPHIQUE DES STATIONS METEO : GORO ANCIENNE PEPINIERE ET GORO-USINE.	13
FIGURE 5 : CUMUL JOURNALIER DE PRECIPITATIONS POUR LA PERIODE DU 16 FEVRIER AU 01 AVRIL 2022 (STATION METEO : GORO ANCIENNE PEPINIERE ET GORO-USINE).	14
FIGURE 6 : EVOLUTION RELATIVE DE LA HAUTEUR D'EAU (CM) DANS LES RIVIERES KWE ET TROU BLEU.	15
FIGURE 7 : CONCENTRATIONS MOYENNES DE CO, CR(VI), FE, MN, NI ET ZN DETERMINEES DANS LA FRACTION DISSOUTE DES RIVIERES KWE ET TROU BLEU.	16
FIGURE 8 : CONCENTRATIONS DE CHROME HEXVALENT DISSOUS DETERMINEES PAR EXPOSITION D'ECHANTILLONNEURS PASSIFS DE TYPE DGT™ ; MESURES EFFECTUEES DANS LES RIVIERES KWE ET TROU BLEU.	17
FIGURE 9 : CONCENTRATIONS DE COBALT DISSOUS DETERMINEES PAR EXPOSITION D'ECHANTILLONNEURS PASSIFS DE TYPE DGT™ ; MESURES EFFECTUEES DANS LES RIVIERES KWE ET TROU BLEU.	18
FIGURE 10 : CONCENTRATIONS DE FER(II) DISSOUS DETERMINEES PAR EXPOSITION D'ECHANTILLONNEURS PASSIFS DE TYPE DGT™ ; MESURES EFFECTUEES DANS LES RIVIERES KWE ET TROU BLEU.	19
FIGURE 11 : CONCENTRATIONS DE MANGANESE DISSOUS DETERMINEES PAR EXPOSITION D'ECHANTILLONNEURS PASSIFS DE TYPE DGT™ ; MESURES EFFECTUEES DANS LES RIVIERES KWE ET TROU BLEU.	19
FIGURE 12 : CONCENTRATIONS DE NICKEL DISSOUS DETERMINEES PAR EXPOSITION D'ECHANTILLONNEURS PASSIFS DE TYPE DGT™ ; MESURES EFFECTUEES DANS LES RIVIERES KWE ET TROU BLEU.	20
FIGURE 13 : CONCENTRATIONS DE ZINC DISSOUS DETERMINEES PAR EXPOSITION D'ECHANTILLONNEURS PASSIFS DE TYPE DGT™ ; MESURES EFFECTUEES DANS LES RIVIERES KWE ET TROU BLEU.	21
FIGURE 14 : DIAGRAMME COMBINE DU CUMUL JOURNALIER DES PRECIPITATIONS, DE HAUTEUR D'EAU, AINSI QUE DES CONCENTRATIONS EN CO, MN, NI, FE ET CR(VI) MESUREES DANS LA FRACTION DISSOUTE DANS LA RIVIERE KWE.	22
FIGURE 15 : DIAGRAMME COMBINE DU CUMUL JOURNALIER DES PRECIPITATIONS, DE HAUTEUR D'EAU, AINSI QUE DES CONCENTRATIONS EN CO, MN, NI, FE ET CR(VI) MESUREES DANS LA FRACTION DISSOUTE DANS LA RIVIERE TROU BLEU.	23
FIGURE 16 : BOITE DE DISPERSION REPRESENTANT GRAPHIQUEMENT LES CONCENTRATIONS EN NI OBTENUES LORS DE CETTE ETUDE (DGT) COMPARATIVEMENT AUX DONNEES HISTORIQUES.	26
FIGURE 17 : PHOTOGRAPHIES PRISES AU DEBUT, LORS D'UNE CRUE ET A LA FIN DE LA PERIODE D'ETUDE DU SITE D'ECHANTILLONNAGE DANS LA RIVIERE KWE. LES FLECHES ROUGES INDIQUENT LE MEME ROCHER POUR METTRE EN EVIDENCE LE NIVEAU D'EAU A CE MOMENT-LA.	29
FIGURE 18 : PROFIL D'ALTERATION DES PERIDOTITES DE NOUVELLES CALEDONIE, D'APRES TRESCASES, 1975).	30
FIGURE 19 : COMPARATIF DE COUT ENTRE LES PRELEVEMENTS PONCTUELS ET PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF COMBINE AVEC L'UTILISATION D'UN PASSEUR AUTOMATIQUE.	31
FIGURE 20 : EXEMPLE DE L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS HYPOTHETIQUES D'UN METAL DISSOUS DANS UNE RIVIERE PENDANT 36 JOURS (COURBE BLEUE) ET LA COMPARAISON ENTRE LES CONCENTRATIONS DE METAUX DISSOUS DETERMINEES A L'AIDE D'UN ECHANTILLONNAGE PONCTUEL (POINTS ROUGES) ET D'UN ECHANTILLONNAGE PASSIF A EXPOSITION SEQUENTIELLE (HISTOGRAMME BLEU).	32

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : LOCALISATION DES STATIONS DE PRELEVEMENT D'EAU (REFERENTIEL WGS-84).	8
TABLEAU 2 : PERIODE D'EXPOSITION POUR CHAQUE DGT ET TEMPERATURE MOYENNE DE L'EAU A LA STATION KWÉ.	11
TABLEAU 3 : PERIODE D'EXPOSITION POUR CHAQUE DGT ET TEMPERATURE MOYENNE DE L'EAU A LA STATION TROU BLEU.....	11
TABLEAU 4. MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS DES CONCENTRATIONS DE METAUX OBTENUE PAR LES 12 PRELEVEMENTS DANS LA RIVIERE KWE. EN VERT LES COEFFICIENTS R (PEARSON) $\geq 0,80$ INDIQUANT UNE CORRELATION ROBUSTE ET EN JAUNE LES COEFFICIENTS $0,60 < R$ (PEARSON) $< 0,80$ SOULIGNANT UNE TENDANCE.	24
TABLEAU 5. MATRICE DE CORRELATION INTER-ELEMENTS DES CONCENTRATIONS DE METAUX OBTENUE PAR LES 12 PRELEVEMENTS DANS LA RIVIERE TROU BLEU. EN VERT LES COEFFICIENTS R (PEARSON) $\geq 0,80$ INDIQUANT UNE CORRELATION ROBUSTE ET EN JAUNE LES COEFFICIENTS $0,60 < R$ (PEARSON) $< 0,80$ SOULIGNANT UNE TENDANCE.	24
TABLEAU 6. RECAPITULATIF DES CONCENTRATIONS MINIMALES ET MAXIMALES HISTORIQUES OBTENUES PAR ECHANTILLONNAGE PONCTUEL DANS LE CADRE DE LA SURVEILLANCE DE LA STATION 1-E ET 3-C ENTRE MARS 2007 ET OCTOBRE 2020 MENEÉ PAR L'ŒIL ET PRNC.....	27
TABLEAU 7. LIMITES DE QUANTIFICATION UTILISEES POUR L'ANALYSE DES PRELEVEMENTS D'EAU DU SUIVI HISTORIQUE ET PAR LA METHODOLOGIE DGT TM AU COURS DE CETTE ETUDE.	27
TABLEAU 8 : COEFFICIENT DE CORRELATION (PEARSON) ENTRE LES PROFILS TEMPORELS DE CONCENTRATIONS DES METAUX DISSOUS ET L'ELEVATION DES EAUX DES COURS D'EAU KWE ET TROU BLEU DURANT LA CAMPAGNE DE SUIVI ENVIRONNEMENTAL	28
TABLEAU 9 : COMPOSITION MOYENNE DES LATERITES ROUGES DU « SEGMENT 4 » DU PARC A RESIDUS, ECART-TYPE ET COEFFICIENT DE VARIATION. ANALYSES REALISEES SUR LES HORIZONS SUPERFICIELS DE LA SERIE LATERITIQUE DES QUATRE CAROTTES RFOD04WKBH17, RFOD04WKBH10, RFOD04WKBH26 ET RFOD04WKBH07 (ACHARD ET AL, 2016).	30

ANNEXES

ANNEXE 1.....	37
ANNEXE 2.....	38
ANNEXE 3.....	39
ANNEXE 4.....	40

Annexe 1

PHOTOS : RIVIERE KWÉ



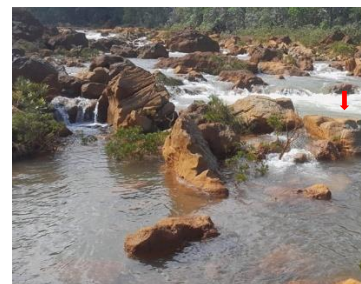
24/02/22



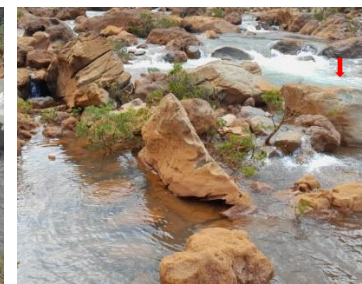
27/02/22



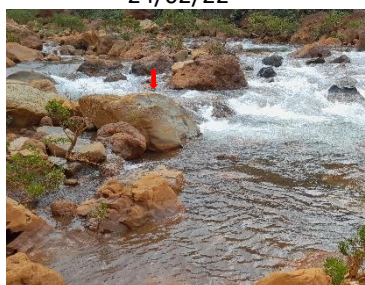
02/03/22



05/02/22



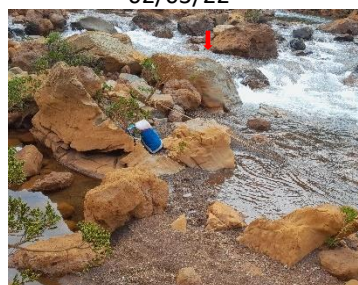
08/02/22



11/03/22



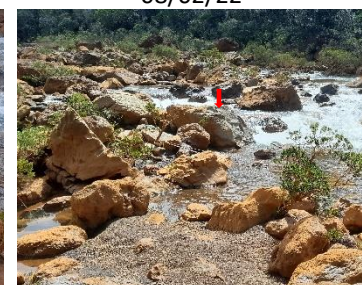
14/03/22



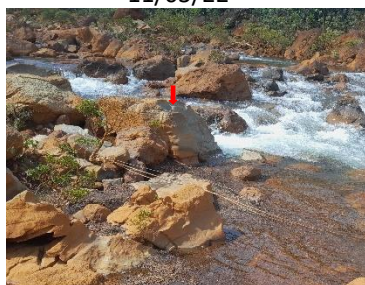
17/03/22



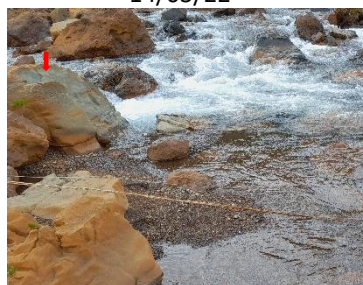
20/03/22



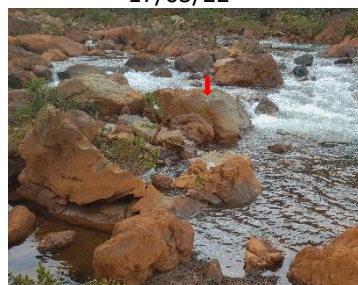
23/03/22



26/03/22



29/03/22



01/04/22

Annexe 2

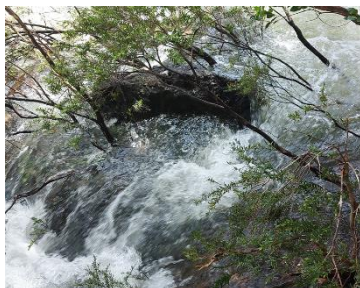
PHOTOS : RIVIERE TROU BLEU



24/02/22



27/02/22



02/03/22



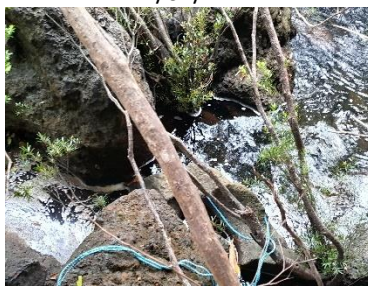
05/02/22



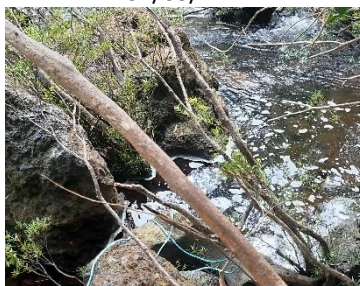
08/02/22



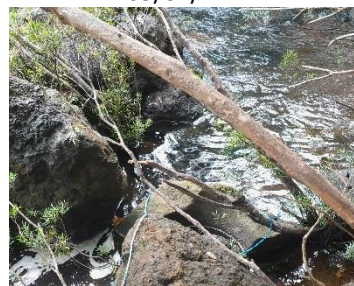
11/03/22



14/03/22



17/03/22



20/03/22



23/03/22



26/03/22



29/03/22



01/04/22

Annexe 3

METAUX DISSOUS

Concentrations en métaux dissous mesurées par DGT™ à la station 1-E dans la rivière Kwé lors de la campagne de suivi du 24 février au 01 Avril 2022.

Période		CrVI(µg/L)	Cd (µg/L)	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)
24/02/2022	27/02/2022	7,20	<0,1	0,47	<0,2	0,40	8,92	29,9	<0,2	0,16
27/02/2022	02/03/2022	8,53	<0,1	0,60	<0,2	0,73	11,98	24,2	<0,2	0,74
02/03/2022	05/03/2022	7,44	<0,1	0,70	<0,2	0,32	10,48	33,5	<0,2	0,63
05/03/2022	08/03/2022	9,23	<0,1	0,62	<0,2	0,34	10,06	31,2	<0,2	0,38
08/03/2022	11/03/2022	4,77	<0,1	0,37	<0,2	1,18	6,55	62,1	<0,2	1,32
11/03/2022	14/03/2022	6,77	<0,1	0,40	<0,2	0,27	6,85	35,5	<0,2	1,08
14/03/2022	17/03/2022	6,23	<0,1	0,35	<0,2	0,57	5,59	34,4	<0,2	0,91
17/03/2022	20/03/2022	6,70	<0,1	0,36	<0,2	0,34	6,58	31,9	<0,2	0,97
20/03/2022	23/03/2022	5,77	<0,1	0,30	<0,2	0,21	5,27	29,6	<0,2	0,58
23/03/2022	26/03/2022	5,54	<0,1	0,29	<0,2	0,18	5,05	29,7	<0,2	0,49
26/03/2022	29/03/2022	7,16	<0,1	0,24	<0,2	0,38	4,14	27,2	<0,2	0,84
29/03/2022	01/04/2022	6,57	<0,1	0,22	<0,2	0,14	4,15	25,8	<0,2	0,54

Concentrations en métaux dissous mesurées par DGT™ à la station 1-E dans la rivière Trou Bleu lors de la campagne de suivi du 24 février au 01 Avril 2022.

Période		CrVI(µg/L)	Cd (µg/L)	Co (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)	Pb (µg/L)	Zn (µg/L)
24/02/2022	27/02/2022	0,80	<0,1	0,44	<0,2	0,90	6,79	29,2	<0,2	1,65
27/02/2022	02/03/2022	0,96	<0,1	0,60	<0,2	2,07	11,46	23,1	<0,2	2,27
02/03/2022	05/03/2022	0,91	<0,1	0,72	<0,2	1,44	9,14	29,4	<0,2	2,42
05/03/2022	08/03/2022	0,78	<0,1	0,44	<0,2	0,59	5,09	27,2	<0,2	1,27
08/03/2022	11/03/2022	0,85	<0,1	0,32	<0,2	0,88	4,17	24,6	<0,2	0,87
11/03/2022	14/03/2022	0,99	<0,1	0,20	<0,2	0,55	2,75	24,0	<0,2	0,70
14/03/2022	17/03/2022	0,72	<0,1	0,13	<0,2	0,42	2,02	22,7	<0,2	0,75
17/03/2022	20/03/2022	0,72	<0,1	0,27	<0,2	0,63	4,19	24,5	<0,2	0,96
20/03/2022	23/03/2022	0,86	<0,1	0,15	<0,2	0,52	2,30	21,9	<0,2	0,35
23/03/2022	26/03/2022	0,91	<0,1	0,10	<0,2	0,27	1,87	21,4	<0,2	0,44
26/03/2022	29/03/2022	0,98	<0,1	0,10	<0,2	0,53	1,72	21,8	<0,2	0,57
29/03/2022	01/04/2022	1,03	<0,1	0,16	<0,2	0,60	3,59	27,7	<0,2	0,76

Annexe 4

METHODOLOGIE

La technique de « l'échantillonnage passif » qui a été employée, permet la surveillance de l'environnement en utilisant un dispositif de piégeage des métaux dissous par accumulation sur un support chimique (complexant) par simple exposition dans l'eau (in-situ). Cette stratégie contraste avec l'échantillonnage ponctuel, qui consiste à prélever un volume d'eau à un moment donné pour lequel la concentration est calculée. A l'inverse, l'échantillonnage passif permet les calculs de concentrations chimiques moyennes qui sont représentatives de la durée d'exposition d'un « échantillonneur passif » de type DGT™ ; cette exposition étant comprise entre un et plusieurs jours.

1. La Technique DGT™

Les DGT™ sont des dispositifs simples à mettre en œuvre. Ils accumulent (sur une résine) les cations métalliques dissous les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, « petits » complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion.

Le dispositif est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase chimique pour laquelle les cations métalliques ont une très forte affinité (résine Chelex 100), un hydrogel de diffusion d'épaisseur connue et un filtre de protection (membrane) en polycarbonate. Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. La diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel, ainsi que la température et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, déterminent la cinétique d'accumulation des métaux sur la résine.

Au cours de l'immersion, la température de l'eau doit être relevée car les coefficients de diffusion varient sensiblement avec celle-ci.

Après l'exposition du DGT™, l'élution de la résine et le dosage de la solution, la concentration moyenne en métal dans le milieu aquatique (CDGT) est estimée par l'équation suivante :

$$CDGT = M \Delta g / (DtA)$$

Avec :

- (M) est la masse de cations métalliques concentrée sur la résine et déterminée après analyse,
- (Δg) est l'épaisseur de gel,
- (t) le temps d'exposition,
- (A) la surface du gel exposée, et
- (D) le coefficient de diffusion du métal à travers le gel,

Note : Les métaux fixés sur la résine sont récupérés à l'aide d'une solution d'acide nitrique. La méthode analytique pour mesurer les métaux contenus dans l'éluât acide, selon les possibilités analytiques du laboratoire, s'effectue par ICP-MS, ICP-OES ou par absorption atomique four graphite (AAS-GF).

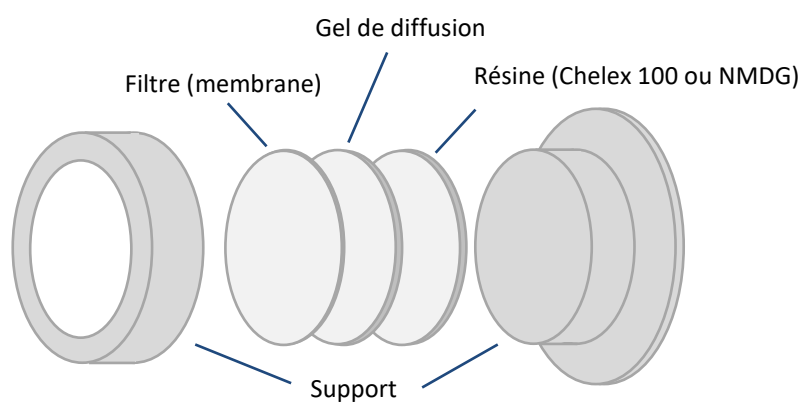


Diagramme explosé d'un dispositif DGT.