



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse En vue de l'obtention d'un Diplôme de Doctorat en Sciences

Option : **CHIMIE ANALYTIQUE**

Thème

**Détermination de quelques métaux lourds dans les sédiments.
Impact sur l'environnement.**

Présentée par :

HAMMADI Atika

Directeur de thèse: Pr. LOUHI Achour

Université de Annaba

Soutenu le :

Devant le jury :

Président: Pr. AOUF Nour-Eddine

Université de Annaba

Examineur : Pr. MEDJRAM Mohamed Salah

Université de Skikda

Examinatrice : Pr. BERREDJAM Yamina

Université de Souk-Ahras

Année universitaire 2017 / 2018

ملخص

يهدف عملنا هذا إلى تحديد نسبة بعض المعادن الثقيلة في رواسب واد سيبوس وأثرها على المنطقة الصناعية والزراعية لعنابة. فما يتم طرحه حضريا وزراعيًا وصناعيًا بواد سيبوس، أحد أكبر الأودية بالجزائر، هو واحد من مصادر التلوث المعدني للرواسب، لذلك تمت دراسة ثلاث مواقع بواد سيبوس وموقع واحد بنقطة التقاء واد سيبوس ومبعوثة.

خُصص جزء من العمل لتحديد العوامل الفيزيوكيميائية: التركيبية، نسبة الرطوبة (H)، درجة الحموضة (المياه)، درجة الحموضة (KCI)، الناقلية الكهربائية (CE)، التملح، نسبة المادة العضوية (MO)، نسبة الكربون العضوي الإجمالي (COT)، نسبة الكربونات وتحديد القواعد القابلة للتبادل التي ستساعدنا على فهم آلية تبادل المعادن في الرواسب.

سمح لنا التحليل باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IRTF) بتحديد طبيعة الروابط الكيميائية المتواجدة في الرواسب موضوع الدراسة التي بيّنت بأن كل العناصر المدروسة قد تتراكم في شكل رواسب سطحية تحتوي على مادة عضوية وأحوال تشتمل على مجموعات وظيفية: كربونيل (C=O)، كحولية (OH)، حمض كربوكسيلي (COOH, etc.)، وكذا مجموعات هيدروكسيل السيلانول (SiO-) والألومينول (AlOH-).

تمّ تقييم التركيز المتوسط الإجمالي للحديد (Fe) والزنك (Zn) والمنغنيز (Mn) والقصدير (Sn) والنيكل (Ni) والكربون (Cr) والرصاص (Pb) والنحاس (Cu) في الرواسب باستعمال مطياف الامتصاص الذري باللهب (SAA)، وتمت دراسة مقارنة نتائج القياسات باستعمال بروتوكولي التمدن: الماء الملكي أو أكواريجيا (HCl + HNO₃) وخليط حامضي الفلوريدريك والبيركلوريك (HF + HClO₄).

تبين من خلال النسب المتوسطة للمعادن المدروسة مقارنة بالقيم الدليل (TEC et PEC) وبعض أصناف الرواسب أنها قادرة على تلويث المنطقة الزراعية والصناعية الشاسعة لعنابة، خاصة بالرصاص بسبب التلوث الصناعي والزراعي والحضري، وقد بيّنت هذه الدراسة أنّ تراكيز المعادن المدروسة هي بشرية المنشأ وقادرة على إحداث أثر تسممي هام على البيئة.

الكلمات المفتاحية: الرواسب – واد سيبوس – العوامل فيزيوكيميائية – المعادن ثقيلة – تلوث البيئة

Résumé

L'objectif principal de ce travail de thèse est de déterminer les teneurs de quelques métaux lourds dans les sédiments de l'Oued Seybouse et leur impact sur la zone industrielle et agricole de Annaba. Les rejets urbains, agricoles et industriels sur l'Oued Seybouse, l'une des plus grandes rivières d'Algérie, sont les principales sources de pollution métallique des sédiments. Trois sites, sur l'Oued Seybouse, et un site situé au point de confluence de l'oued Seybouse et Meboudja ont été étudiés.

Une partie de travail a été réservée à la détermination des paramètres physico-chimiques : texture, taux d'humidité (H), pH (Eau), pH (KCl), conductivité électrique (CE), salinité, teneur en matière organique (MO), teneur en carbone organique total (COT), la teneur en carbonates et la détermination des bases échangeables qui nous aidera à comprendre le mécanisme d'échange des métaux dans les sédiments.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) qui nous a permis de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans les sédiments étudiés. Cette étude nous a montré que les éléments étudiés peuvent s'accumuler dans des sédiments de surface contenant de la matière organique et des argiles qui contiennent des groupes fonctionnels : carbonyle (C = O), alcoolique (OH), acide carboxylique (COOH, etc.) et de la présence de groupes hydroxyle de silanol (-SiO) et d'aluminol (-AlOH).

L'évaluation des concentrations moyennes totales de Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu dans les sédiments a été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique par flamme (SAA). La comparaison des résultats dosages en utilisant deux protocoles de minéralisation : par de l'eau régale (HCl + HNO₃) et par un mélange d'acide fluorhydrique et perchlorique (HF + HClO₄) a été étudiée. Les teneurs moyennes en métaux étudiés par rapport aux valeurs guides (TEC et PEC) et quelques types de sédiments ont montré qu'ils ont tendance à contaminer la vaste région agricole et industrielle de Annaba, en particulier par le Pb à cause de la pollution industrielle, agricole et urbaine. Cette étude a mis en évidence que les concentrations des métaux étudiés sont d'origine anthropique, pouvant provoquer un impact toxicologique important pour l'environnement.

Mots-clés : Sédiments, Oued Seybouse, Paramètres Physico-chimiques, Métaux lourds, Pollution de l'environnement.

Abstract

The main objective of this thesis is to determine the contents of some heavy metals in sediments of Seybouse River and their impact on the industrial and agricultural area of Annaba. Urban, agricultural and industrial discharges on Seybouse River, one of the largest rivers in Algeria, are the main sources of metal pollution of sediments. Three sites on Seybouse River and a site at the confluence of Seybouse River and Meboudja were studied.

A first part of work has been reserved for the determination of physicochemical parameters: texture, moisture content (H), pH (Water), pH (KCl), electrical conductivity (EC), salinity, organic matter content (MO), total organic carbon (TOC) content, carbonate content and determination of exchangeable bases that will help us understand the mechanism of metal exchange in sediments.

A second part was devoted to infrared spectroscopic analysis (IRTF) which will allow us to determine the nature of the chemical bonds present in the studied sediments. This study showed us that the elements studied can accumulate in surface sediments containing organic matter and clays that contain functional groups: carbonyl (C = O), alcoholic (OH), carboxylic acid (COOH, etc. . .) and the presence of hydroxyl groups of silanol (-SiO) and aluminol (-AlOH).

The assessment of total mean Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb and Cu concentrations in sediments was performed by flame SAA. The comparison of the assay results using two mineralization protocols: aqua regia (HCl + HNO₃) and a mixture of hydrofluoric and perchloric acid (HF + HClO₄) were studied. The average metal grades studied in relation to the guideline values (TEC and PEC) have shown that they tend to contaminate the vast agricultural and industrial region of Annaba, in particular by Pb, because of industrial, agricultural and urban pollution. This study has shown that the concentrations of the metals studied are of anthropogenic origin, which can cause an important toxicological impact for the environment.

Keywords: Sediments, Seybouse River, Physico-chemical parameters, Heavy metals, Environmental pollution.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (**LTEVDI**) de l'université de Badji Mokhtar (Annaba)

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon Directeur de thèse, Monsieur **LOUHI Achour**, Professeur à l'université Badji Mokhtar-Annaba. Sa compétence et sa disponibilité m'ont permis de réaliser cette thèse.

Je tiens aussi à remercier le Professeur **AOUF Nour-Eddine**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba), pour m'avoir fait un grand honneur en acceptant de présider le jury.

Mes remerciements vont également aux membres de jury les professeurs : **MEDJRAM Mohamed Salah**, Professeur à l'Université 20 Aout Skikda, et Madame **BERREDJAM Yamina**, Professeur à l'Université de Souk Ahras qui ont bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels.

Je remercie tous mes amis pour leurs encouragements et à tous ceux qui m'ont aidés durant ces années.

Je remercie tout particulièrement ma famille qui m'a soutenu tous les jours et d'avoir été à mes cotés dans les moments difficiles.

Merci à tous ceux qui, par leur enseignement, leur soutien, leur conseil ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Sommaire

Sommaire

ملخص	i
Résumé	ii
Abstract	iii
Remerciements	iv
Sommaire	v
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	vii
Liste des abréviations	viii
Introduction générale	1
Références bibliographiques	5
Partie 1. Synthèse bibliographique	
I. Sédiments et pollution	
I-1 Origine des sédiments	7
I-2 Granulométrie	7
I-3 Composition du sédiment	7
I- 4 Adsorbants minéraux et organiques dans les sédiments	9
I-4-1 Les argiles	9
I-4-2 Les oxydes et hydroxydes	10
I-4-3 Les sulfure	10
I-4-4 Les carbonates	10
I-4-5 Les composés organiques	10
I-5 Les bases échangeables	11
I-5-1 Le complexe argilo-humique	12
I-6 Influence des paramètres physico-chimiques	13
I-6-1 Le pH	13
I-6-2 Le Potentiel d'oxydoréduction	14
I-6-3 La salinité	15
I-6-4 La matière organique	15
I-7 Pollutions des sédiments	16
I-7-1 Pollution anthropique	17

I-7-2 Pollution naturelle.....	18
I-7-3 Les différentes formes de pollution des sédiments.....	19
Références bibliographiques.....	21

II. Les métaux lourds dans les sédiments

II-1 Les métaux lourds.....	24
II-2 Mobilité et biodisponibilité des métaux lourds.....	25
II-3 Distribution et mobilité des métaux lourds dans les systèmes aquatiques	26
II-4 Sources et caractéristiques des métaux.....	27
II-5 Mobilité, spéciation et réactivité des métaux lourds dans les sédiments...	29
II-6 Le compartiment sédimentaire : un réservoir à polluants.....	32
II-7 Caractéristiques des métaux étudiés.....	33
II-7-1 Le fer (Fe).....	33
II-7-2 Le Zinc (Zn).....	35
II-7-3 Le Manganèse (Mn).....	37
II-7-4 L'étain (Sn).....	39
II-7-5 Le nickel (Ni).....	40
II-7-6 Le chrome (Cr).....	42
II-7-7 Le plomb (Pb).....	44
II-7-8 Le cuivre (Cu).....	45
II-8 Valeurs guides des sédiments.....	47
II-8-1 Critères de qualité des sédiments.....	48
Références bibliographiques.....	51

Partie 2. Matériels et méthodes

I. Contexte expérimental

I-1 Zone d'étude.....	59
I-2 Echantillonnage et traitement des échantillons.....	61
I-3 Distribution granulométrique des sédiments.....	62
I-4 Protocoles d'extraction des sédiments.....	64
I-4-1 Extractions séquentielles.....	64
a) La fraction échangeable.....	64

b) La fraction associée aux carbonates (acido-soluble).....	64
c) La fraction associée aux oxydes métalliques (fraction réductible)..	64
d) La fraction organique (fraction oxydable).....	65
e) La fraction résiduelle.....	65
Références bibliographiques.....	67

II. Techniques analytiques

II-1 Méthodes de détermination des paramètres physico-chimiques.....	69
II-1-1 Détermination du taux d'humidité résiduelle.....	69
II-1-2 Détermination de pH (Eau) et pH (KCl).....	70
II-1-2-1 Détermination du pH (Eau).	71
II-1-2-2 Détermination du pH (KCl).....	72
II-1-3 Détermination de la conductivité électrique et de la salinité.....	73
II-1-4 Détermination de la matière organique et du carbone organique total	74
II-1-5 Détermination du taux de carbonates.....	75
II-2 Détermination des bases échangeables	78
II-2-1 Conditions générales de déplacement des ions.....	78
II-3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	79
II-3-1 Introduction.....	80
II-3-2 Principe.....	80
II-3-3 Origines des bandes d'absorption.....	82
II-3-4 Interprétation des spectres.....	85
II-3-5 Appareillage.....	86
II-3-6 Analyse	88
II-4 Spectrométrie d'absorption atomique (S.A.A)	88
II-4-1 Introduction	88
II-4-2 Sources d'atomes.....	89
II-4-3 Atomisation.....	90
II-4-4 État électronique des atomes neutres dans le panache.....	91
II-4-5 Loi de Beer-Lambert.....	94
II-4-5-1 Déviations et limitations de la loi de Beer-Lambert.....	94
II-4-6 Appareillage.....	95
II-4-7 Les interférences.....	97

Références bibliographique.....	99
--	-----------

Partie 3 : Résultats et discussion

I. Détermination des paramètres physico-chimiques

I-1 Humidité résiduelle.....	101
I-2 pH (Eau).....	102
I-3 pH (KCl).....	104
I-4 Conductivité électrique et salinité.....	105
I-5 Matière organique et carbone organique total.....	106
I-6 Taux en carbonates	107
I-7 Cations échangeables.....	108
I-7-1 Extraction par mise en suspension et filtration.....	108
I-7-2 Conditions expérimentales de dosage de Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺ et Na⁺ par spectrométrie d'absorption atomique.....	109
I-7-3 Discussion des résultats.....	110
Références bibliographiques.....	114

II. Evaluation de la contamination métallique des sédiments

II-1 Spectres infrarouges des sédiments	115
II-1-1 Discussion des résultats.....	115
II-2 Détermination de Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu dans les sédiments par spectrométrie d'absorption atomique.....	117
II-2-1 Protocoles d'extraction des sédiments.....	117
II-2-1-1 Attaque fluorhydrique-perchlorique (HF-HClO₄).....	118
II-2-1-2 Attaque par de l'eau régale (HNO₃-HCl).....	118
II-2-2 Conditions opératoires de dosage par spectrométrie d'absorption atomique	119
II-2-3 Discussion des résultats.....	120
Références bibliographiques.....	128

<i>Conclusion générale.....</i>	130
--	------------

Annexes

Annexe I

I-1- Cations échangeables.....	134
I-1-1 Préparations des solutions étalons.....	134

Annexe II

II-1 Détermination des métaux lourds par SAA.....	137
II-1-1 Etalonnage.....	137

Publications et communications

Liste des figures

Liste des figures

Figure	Titre	Page
	Partie 1 : Synthèse bibliographique	
	I. Sédiments et pollution	
I.1	Modélisation du complexe argilo-humique et d'ions adsorbés	13
	II. Les métaux lourds dans les sédiments	
II.1	Modèle d'interaction entre les métaux lourds et les sédiments	29
II.2	Schématisation de la notion de spéciation	30
II.3	Modèle de biodisponibilité des métaux lourds dans les sédiments	31
	Partie 2 : Matériels et méthodes	
	I. Contexte expérimental	
I.1	Carte de la zone étudiée et les points d'échantillonnage	59
I.2	Coupe hydrogéologie de la Seybouse modifiée	60
	II. Techniques analytiques	
II.1	Schéma du calcimètre Bernard	76
II.2	Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	82
II.3	Evolution de l'énergie potentielle de vibration ν en fonction de la distance inter-atomique	83
II.4	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie (IRTF)	87
II.5	Loi de Beer-Lambert	95
II.6	Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique	96

II.7	Lampe à cathode creuse	96
	Partie 3 : Résultats et discussion	
	I. Détermination des paramètres physicochimiques	
I.1	Variation du taux d'humidité (%) dans les échantillons de sédiments sur les quatre points de prélèvements	101
I.2	Variation du pH(EAU) et pH (KCl) dans les échantillons de sédiments sur les quatre points de prélèvement.	104
I.3	Variation de la conductivité électrique (mS/cm) et de la salinité dans les échantillons de sédiment sur les quatre points de prélèvement	106
I.4	Variation du taux en matière organique (MO%) et du carbone organique total (COT%) dans les échantillons de sédiment sur les quatre points de prélèvement	107
I.5	Variation du taux de carbonates (%) dans les échantillons de sédiments sur les quatre points de prélèvement	108
	II. Evaluation de la contamination métallique des sédiments	
II.1	Spectres infrarouges (FTIR) des échantillons de sédiments de granulométrie < 2 mm	115
II.2	Evolution de la concentration (mg/kg MS) des métaux dans les échantillons de sédiments provenant de quatre sites étudiés	121

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
	Partie 1 : Synthèse bibliographique	
	I. Sédiments et pollution	
I.1	Proportion des groupes fonctionnels des acides humiques et fulviques	11
	II. Les métaux dans les sédiments	
II.1	Classification périodique des éléments	24
II.2	Classification des métaux et des métalloïdes en fonction de leur toxicité et de leur disponibilité	29
II.3	Valeurs guides des métaux étudiés dans les sédiments	49
	Partie 2 : Matériels et méthodes	
	I. Contexte expérimental	
I.1	Classification texturale des particules en pourcent	63
I.2	Classe texturale d'après les dimensions des particules (USDA)	63
I.3	Acides utilisés pour la minéralisation de la fraction résiduelle	65
	II. Techniques analytiques	
II.1	Bandes d'absorption spécifiques en spectroscopie Infrarouge	85
II.2	Températures maximales dans le panache de diverses flammes de composition stoechiométrique	90
II.3	Populations relatives au niveau fondamental et du niveau de résonance de divers atome, à l'équilibre thermique à T= 2000 K, 2500 K et 3000 K	92

	Partie 3 : Résultats et discussion	
	I. Détermination des paramètres physico-chimiques	
I.1	Caractéristiques physico-chimiques	103
I.2	Conditions opératoires de dosage des cations échangeables par SAA	110
I.3	Concentrations en cations (méq / 100g) en fonction du pH dans les sédiments	112
	II. Evaluation de la contamination métallique des sédiments	
II.1	Conditions opératoires de dosage des métaux étudiés par S.A.A	119
II.2	Teneurs en métaux lourds (mg / kg MS) dans les sédiments. (a) Digestion perchlorique-fluorhydrique	122
II.3	Teneurs en métaux lourds (mg / kg MS) dans les sédiments. (b) Digestion avec de l'eau régale	123
II.4	Concentrations (mg/kg MS) des métaux lourds dans les différents types de sédiments	125
	Annexes	
	Annexe I	
I.1	Solutions étalons de Ca ⁺⁺ et de Mg ⁺⁺	136
I.2	Solutions étalons de K ⁺ et de Na ⁺	136
	Annexe II	
II.1	Solutions étalons des métaux lourds étudiés	137

Liste des abréviations

Liste des Abréviations

ppm	Partie par million
µg / l	Microgramme par litre
µm	Micromètre
mm	Millimètre
kDa	Kilodalton
ETM	Eléments traces métalliques
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
PCB	Hydrocarbures polychlorobiphényles
Km	Kilomètres
m² / g	Mètre carré par grammes
COD	carbone organique dissous
COC	Carbone organique colloïdal
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
g	grammes
OMS	Organisation mondiale de la santé
kg / l	kilogrammes par litre
MES	Matières en suspension
mg / kg MS	Milligrammes par kilogrammes de matière sèche
BRGM	Bureau de recherches géologiques et minières
mol / l	Moles par litre
MO	Matière organique
M	Moles
mV	Millivolts
µS/cm	Micro Siemens par centimètre

mS/cm	Milli Siemens par centimètre
P.A	Pur pour analyses
µm	Micromètre
PK_A	Constante d'acidité
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
m/S	Mètre par seconde
nm	Nanomètre
USDA	United States Department of Agriculture
FAO	Food and Agriculture Organization
l / min	Litre par minute
CE	Conductivité électrique
COT	Carbone organique total
TEC	concentration en dessous de laquelle on ne se s'attend pas à observer des effets
PEC	concentration à partir de laquelle une forte probabilité d'avoir des effets est attendue
ERL	la concentration en dessous de laquelle les effets toxiques sont à peine observés ou prédits
ERM	les effets ci-dessus sont généralement ou toujours observés
RMN	la résonance magnétique nucléaire
IR	l'infrarouge
SD	l'écart-type
RSD	l'écart type relatif

Introduction générale

Introduction générale

Dans le milieu aquatique, une grande partie des composés d'origine anthropique ou naturelle s'adsorbent sur les particules en suspension, puis s'accumulent au niveau des sédiments. Ainsi, les dépôts sédimentaires, constituent de véritables filtres et réservoirs pour les contaminants connus ou non et forment d'importantes sources de contamination. Les sédiments sont des biotopes où de nombreuses espèces animales se reproduisent et méritent donc à ce titre d'être protégées. On s'aperçoit aujourd'hui que les perturbations environnementales ont aussi des répercussions sur la santé publique. Ainsi les autorités américaines estiment que 10 % des sédiments présents dans leur lacs, rivières et baies sont suffisamment contaminés par des composés toxiques pour avoir des effets néfastes sur les organismes aquatiques, mais également sur la population humaine consommatrice des ressources aquatiques présentes dans ces milieux [1,2]. Il est devenu indispensable d'évaluer la qualité de ces milieux aquatiques et plus particulièrement celle de la phase sédimentaire.

Les sédiments présents dans les systèmes fluviaux sont constitués de particules de tailles et de compositions potentiellement très hétérogènes. Les métaux sont naturellement présents dans les sédiments, ils proviennent de l'érosion des roches et sols. Certaines activités humaines peuvent aussi être à l'origine d'apports métalliques dans l'environnement (eaux, sols, air,...) et les cours d'eau en particulier.

Les sédiments peuvent avoir la capacité de piéger les métaux de façon très variable. L'accumulation des métaux dans les sédiments donne accès à un enregistrement plus ou moins complet de l'état de contamination des milieux aquatiques.

Les métaux lourds sont donc présents dans tous les compartiments de l'environnement et sont issus, d'une part, de l'héritage du fond géologique, et, d'autre part, du cumul des apports anthropiques. Les métaux naturellement contenus dans les sédiments et les eaux naturelles proviennent à 80% des altérations physiques et chimiques des roches sédimentaires. Les apports anthropiques sont liés aux pratiques agricoles, aux activités industrielles ou encore aux activités urbaines liées au développement des villes et des réseaux routiers tendant à modifier la concentration de certains de ces éléments aussi bien dans l'atmosphère que dans l'eau et dans les sols [3].

Certains éléments métalliques, comme Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn, sont essentiels pour les organismes : ce sont les oligo-éléments (la liste des oligo-éléments a été fixée par l'OMS en 2003: au total 21 éléments sont reconnus comme tels, dont 14 métaux). Indispensables en quantités minimes, l'augmentation de leur concentration dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité. D'autres éléments ne sont pas nécessaires pour les organismes et présentent des effets toxiques dès les faibles teneurs (de l'ordre du $\mu\text{g/l}$) : ce sont principalement le plomb, le mercure et le cadmium [3].

Ces éléments sont pour la plupart (sauf pour Al, Fe, Na, Mg, Mn, Ca, K), présents dans l'environnement en quantités très faibles. On dit qu'ils sont présents « à l'état de trace ». Les éléments traces métalliques (ETM) sont les métaux dont la concentration en masse dans une phase solide est inférieure ou égale à 100 mg/kg [4].

Afin d'évaluer l'impact des apports anthropiques des métaux lourds dans l'environnement et d'assurer la protection de l'homme, il est nécessaire de connaître les facteurs et les processus contrôlant la mobilité et la réactivité de ces éléments.

La notion de contamination fait référence à un risque lié à des teneurs en métaux importantes dans un milieu par rapport à un état de référence. En ce sens, elle peut être différenciée de la pollution qui exprime un danger pour les êtres vivants ou les ressources naturelles, tenant ici compte de l'exposition, de la disponibilité et de la toxicité des contaminants pour les cibles [5]. Les foyers urbains peuvent être des sources de pollutions. Ils rassemblent des activités utilisant les métaux (traitement des métaux, verreries, tanneries,...) ainsi que d'autres sources associées à l'urbanisation de l'espace comme les canalisations en plomb (Pb) par exemple. Le cuivre (Cu) et le plomb sont métaux les plus présents, en association avec l'étain (Sn) et le zinc (Zn) avant le XIX^{ème} siècle. Dans l'environnement proche d'anciens sites miniers et métallurgiques, d'importants niveaux de contamination ont cependant été enregistrés depuis l'Age de Bronze [6,7].

En l'absence de normes réglementant le rejet des substances toxiques dans l'environnement et de procédés de traitement des effluents, les flux de contaminants métalliques transportés par les cours d'eau atteignent leur apogée [8,9].

Cette dynamique est encore plus marquée pour les éléments métalliques volatiles comme le mercure ou le plomb. Les retombées atmosphériques de ces éléments sont principalement

associées à la combustion du charbon dans l'industrie lourde et à l'incinération des ordures ménagères pour le mercure, à la combustion des essences plombées pour le plomb [10,11].

C'est dans ce contexte que s'inscrit mon travail de thèse qui principalement axé sur la détermination de quelques métaux lourds dans les sédiments et leurs Impacts sur l'environnement.

Dans la basse vallée de l'oued Seybouse, où une grande activité industrielle et urbaine se développe sur les deux rives de l'oued Seybouse et son affluent l'oued Meboudja, ces derniers reçoivent quotidiennement des centaines de mètres cubes de rejets provoquant une dégradation totale de la qualité des eaux et des sédiments. Plusieurs travaux de recherche ont été menés localement sur ce sujet [12-18].

Le contexte hydrogéologique de la région d'Annaba pourrait fournir des conditions favorables à la migration des polluants dans les eaux souterraines. Il y a eu peu de recherches sur les sédiments de l'Oued Seybouse.

L'origine de cette pollution est liée au développement social. L'urbanisation dans la région au cours des 30 dernières années a entraîné une perte considérable de sols agricoles et d'espaces verts urbains. La Seybouse et son affluent Meboudja se caractérisent par une pollution excessive principalement en raison de l'activité industrielle intense dans le bassin hydrographique. Le développement prévu des systèmes de collecte et de traitement des eaux usées devrait contribuer grandement à réduire la pollution des sédiments.

La présence de contaminants chimiques et microbiologiques dans les sédiments nécessite un contrôle de la qualité des rivières polluées par les boues [19,20]. Des études ont montré que la solubilité des métaux lourds dépend des propriétés physico-chimiques du sol [21,22].

L'objectif de cette étude est d'évaluer les concentrations de Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu dans les sédiments de la Seybouse dans la zone industrielle d'Annaba.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les paramètres physico-chimiques : texture, taux d'humidité (H), pH(EAU), pH(KCl), conductivité électrique (CE), salinité, teneur en matière organique (MO), teneur en carbone organique total (COT), la teneur en carbonates et la détermination des bases échangeables, ce travail nous aidera à comprendre le mécanisme d'échange des métaux dans les sédiments.

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour nous permettre de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans les sédiments étudiés. Les métaux : Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu peuvent s'accumuler dans des sédiments de surface contenant de la matière organique et des argiles qui contiennent des groupes fonctionnels : carbonyle (C = O), alcoolique (OH), et acide carboxylique (COOH, etc.).

Pour avoir des résultats fiables, nous avons comparé les concentrations moyennes de métaux lourds associés aux échantillons de sédiments en utilisant deux protocoles de digestion (un mélange d'acide perchlorique - fluorhydrique et de l'eau régale). Les résultats obtenus sont comparés aux différents types de sédiments et aux valeurs guides.

Cette thèse s'articule en trois parties :

La première partie renferme une synthèse bibliographique qui sera consacré à la pollution des sédiments, l'influence des paramètres physico-chimiques et les différentes pollutions des sédiments. Les sources des métaux lourds dans les sédiments, les caractéristiques des métaux lourds étudiés ainsi que les critères de qualité des sédiments ont été abordés.

La deuxième partie est réservée aux matériels et méthodes. Elle renferme le contexte expérimental consacré au site d'étude, l'échantillonnage et le traitement des échantillons ainsi qu'aux protocoles d'extraction des sédiments. Le deuxième chapitre est réservé aux techniques d'analyses utilisées. On y trouve les méthodes de détermination des paramètres physico-chimiques et un rappel sur la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Une troisième partie sera consacrée aux résultats et discussion. Elle renferme les résultats des paramètres physicochimiques et à la détermination des cations échangeables. L'évaluation des concentrations des métaux lourds étudiés. L'étude des spectres infrarouges des sédiments a été envisagée.

Pour élaborer le dosage des métaux lourds dans les sédiments, deux protocoles de minéralisation avec un mélange fluorhydrique –perchlorique (HF- HClO₄) et de l'eau régale (HNO₃-HCl) ont été étudiés.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale et une partie annexe.

Références bibliographique

- [1] McCauley DJ., DeGraeve GM., Linton TK. (2000). Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science & Policy* 3:133-144.
- [2] Long ER. (2000). Degraded sediment quality in US estuaries: A review of magnitude and ecological implications. *Ecol Appl* 10(2):338-350.
- [3] Sigg L., behra p and stumm w. (2001). *Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelle et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris, 567 pp.
- [4] Sposito G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford, 277 pp.
- [5] Ramade F. (2007). *Introduction à l'écotoxicologie: Fondements et applications*. Edition Lavoisier, 618 p.
- [6] Monna F., Galop D., Carozza L., Tual M., Beyrie A., Marembert F., Grousset F E. (2004). Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. *Science of the Total Environment*, 327, 197-214.
- [7] Monna F., Petit C., Guillaumet J P, Jouffroy-Bapicot I., Blanchot C., Dominik J., Château C. (2004). History and environmental impact of mining activity in Celtic Aeduan territory recorded in a peat bog (Morvan, France). *Environmental science & technology*, 38, 665-673.
- [8] Lestel L., Meybeck M., Thevenot D R. (2007). Metal contamination budget at the river basin scale : an original Flux-Flow Analysis (F2A) for the Seine River. *Hydrology and earth system sciences*, 11, 1771-1781.
- [9] Meybeck M., Lestel L., Bonté P., Moilleron R., Colin J L., Rousselot O., Hervé D., de Pontevès C., Grosbois C., Thévenot D R. (2007). Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Science of the Total Environment*, 375, 204-231.
- [10] Mukherjee A B., Zevenhoven R., Bhattacharya P., Sajwan K S., Kikuchi R. (2008). Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 571-591.
- [11] Landmeyer J E., Bradley P M., Bullen T D. (2003). Stable lead isotopes reveal a natural source of high lead concentrations to gasoline-contaminated groundwater. *Environmental Geology*, 45(1), 12-22.
- [12] Louhi A. (1996). *Pollution des eaux et sols. Cas de la région de Annaba, Etude des interférences et dosage Al, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, V et Hg par spectrométrie d'émission Plasma-ARC (DCPAES), absorption atomique (SAA) et spectrophotométrie UV/VIS.*, Thèse. Université d'Annaba, 167p.

- [13] Djabri L. (1996). Mécanismes de la pollution et vulnérabilité des eaux de la Seybouse. Origines géologique industrielles, agricoles et urbaines. Thèse. Es-Sciences, Université d'Annaba, 261p.
- [14] Debieche T H., Mania J., Mudry J. (2001). Pollution d'une nappe alluviale par le chrome et l'étain à partir d'un stockage de résidus métallurgiques : application à la basse plaine de la Seybouse, Nord - Est Algérie), *Africa Geoscience Review*, Vol. 8, No 4, pp. 451 - 461.
- [15] Djabri L., Hani A., Laouar R., Mania J., Mudry J., Louhi A. (2003). Potential pollution of groundwater in the valley of Seybouse River, north-eastern Algeria. *J. Environmental Geology*. Springer-Verlag. Volume 44- N° 6, (p. 738 - 744).
- [16] Derradji F., Kherici N., Romeo M., Caruba R. (2004). Aptitude des eaux de la vallée de la Seybouse à l'irrigation (Nord-Est algérien). *Sécheresse* n° 4, vol. 15, p 354.
- [17] Hammadi A., Louhi A., Hazourli S., Hezil N. (2010). Utilisation de sulfate d'alumine et la silice cationique dans le prétraitement des eaux polluées de l'oued Seybouse. *Revue Algérienne de Physique* 04 (2010) 47 – 51.
- [18] Louhi A, Hammadi A and Achouri M. (2012). Determination of Some Heavy Metal Pollutants in Sediments of the Seybouse River in Annaba, Algeria. *Air, Soil and Water Research*: 5 91-101.
- [19] CEC-Commission of the European Communities. (1986). Council directive (86/278/EEC) on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Official Journal of the European Communities*; 181:6–12.
- [20] New Zealand Department of Health.,1992. *Public Health Guidelines for the Safe Use of Sewage Effluent and Sewage Sludge on Land*. Wellington, New Zealand: New Zealand Department of Health.
- [21] McBride M., Sauvé S., Hendershot W. (1997). Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur J Soil Sci*. 48:337–46.
- [22] Kouame IK., Gone DL., Savane I. (2006). Mobilité relative des métaux lourds issus de la décharge d'Akouédo et risque de contamination de la nappe du Continental Terminal (Abidjan-Côte d'Ivoire). *Afrique Science.*; 2(1):39–56.

Partie 1
Synthèse bibliographique

Partie 1 : Synthèse bibliographique

I. Sédiments et pollution

I-1 Origine des sédiments

Les sédiments se forment par le dépôt des particules en suspension dans l'eau. Ces particules proviennent de l'érosion des roches et des sols, de matériaux détritiques organiques et de la floculation d'éléments colloïdaux. Ces particules parviennent au milieu aquatique par les cours d'eau et par voie atmosphérique.

Ces éléments sont dits d'origine allochtone quand ils sont issus de l'érosion du bassin versant par des agents dynamiques externes comme l'eau ou le vent et d'origine autochtone quand ils sont dus à la sédimentation de composés minéraux (carbonates, phosphates, évaporites) et organique (organismes planctoniques morts) [1]. Les sédiments sont particulièrement caractérisés par leur granulométrie et leur composition.

I-2 Granulométrie

Le classement des sédiments se fait en fonction de la taille de leurs particules [2]. Les particules d'un diamètre supérieur à 63 μm caractérisent les sédiments grossiers qui sont principalement constitués de sable et de matériel inorganique silicaté. Ces sédiments présentent une faible cohésion, les surfaces de contact des différentes particules sont peu importantes et donc sont peu associées aux contaminants. On distingue généralement les graviers (diamètre supérieur à 2 mm) et les sables (diamètre compris entre 63 μm et 2 mm).

Les particules d'une taille inférieure à 63 μm sont constituées de minéraux argileux ayant un diamètre compris entre 0,2 et 2 μm et de silt ayant un diamètre compris entre 2 μm et 63 μm . Cette fraction fine peut également contenir de la matière organique. Les particules fines sont très cohésives, elles sont chargées négativement et leur surface de contact est importante ; ces caractéristiques leur donnent un grand pouvoir adsorbant vis à vis des contaminants métalliques.

I-3 Composition du sédiment

Le sédiment est une matrice très hétérogène, constitué de matériaux détritiques inorganiques et organiques [3]. Il présente principalement 3 composants :

- Eau interstitielle : elle correspond à l'eau qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires et représente une fraction importante du sédiment avec généralement plus de 50 % de son volume [4].
- Phase inorganique : elle est formée de minéraux provenant de l'érosion de l'écorce terrestre et de débris coquilliers. Ses composés sont principalement, les argiles, carbonates et les silicates. Les particules inorganiques sont généralement enrobées d'hydroxyde de fer et de manganèse et de substances organiques qui leur confèrent une grande capacité d'adsorption vis à vis des contaminants.
- Phase organique : elle n'occupe qu'un faible volume du sédiment (quelques %), mais joue un rôle primordial puisqu'elle régule la mobilité et donc la biodisponibilité d'un grand nombre de contaminants, en particulier les composés organiques non ioniques. Selon sa taille la matière organique peut être classée en carbone organique dissous (COD < 1 kDa), colloïdal (1 kDa < COC < 0,22 µm) et particulaire (COP > 0,22 µm).

Les sédiments sont aussi également caractérisés par leur pH, leur potentiel redox, leur salinité, leur teneur en oxygène et en sulfures. Ces paramètres gèrent la répartition des contaminants entre les différentes phases d'un sédiment, ainsi que leur biodisponibilité.

Généralement, un sédiment présente une composition chimique relativement hétérogène dont les caractéristiques principales sont régies par la présence d'éléments majeurs : le calcium dans les carbonates, le silicium dans l'opale (boue à base de diatomées, par exemple), l'aluminium (accompagne de Mg, Ti, K, Na) dans les aluminosilicates et le fer et manganèse dans les sédiments à nodules polymétalliques. Parmi les éléments constitutifs dits «mineurs», les éléments nutritifs (nitrate, sulfate, phosphate, carbone organique...), les éléments métalliques présents à l'état de traces (naturels ou anthropiques) et les contaminants organiques (HAP, PCB, pesticides...) complètent la composition d'un sédiment [5]. Les débris de squelettes et coquilles animales ainsi que les composés minéraux constituent la partie inorganique du sédiment. En outre, les argiles, les silicates et les carbonates en sont les constituants majeurs repartis selon différentes tailles de particules. L'autre phase solide du sédiment est constituée de la matière organique (protéines, lipides, sucres, acides humiques et fulviques...). Malgré le faible volume qu'elle occupe dans ce compartiment, elle n'en joue pas moins un rôle nutritif essentiel vis-à-vis des organismes benthiques microbiens.

De même, du fait de la nature de ses sites d'adsorption, elle contrôle en partie la biodisponibilité des contaminants métalliques [6]. L'eau interstitielle représente entre 20 et 90% du volume des sédiments de surface mais ces pourcentages diminuent généralement avec la profondeur suite à la compaction des particules sédimentaires. La teneur en eau est également fonction de la texture du sédiment en lui-même : plus la porosité d'un sédiment est faible, moins il est riche en eau.

Cependant la colonne sédimentaire ne peut pas être simplement considérée comme un simple lieu d'accumulation de particules en présence d'eau avant leurs cimentations pour être transformées en des roches sédimentaires. En effet, la présence de carbone organique biodégradable et d'organismes benthiques (comme les bactéries sulfato-réductrices) va induire, dès l'interface eau-sédiment, des transformations biogéochimiques encore appelées diagenèse précoce et qui vont modifier, parfois de façon importante, la répartition des métaux dans les phases solide et liquide des sédiments.

I-4 Adsorbants minéraux et organiques dans les sédiments

I-4-1 Les argiles

Du point de vue minéralogique, un « minéral argileux » est un «alumino-phyllosilicate hydraté» [7]. La plupart des minéraux argileux sont constitués de plusieurs feuillets agencés selon deux structures principales : une tétraédrique constituée d'un silicium associé à 4 atomes d'oxygène et une autre octaédrique centrée sur un atome d'aluminium dont les sommets sont occupés par O et OH. On peut distinguer différentes familles d'argile (kaolinite, illite, vermiculite, chlorite et smectite) au niveau desquelles diverses substitutions isomorphiques peuvent s'opérer [8]. Dans la structure tétraédrique, Al^{3+} se substitue généralement à Si^{4+} , alors que dans les couches octaédriques la substitution s'opère entre Al^{3+} et des ions divalents tels que Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Suite à ces réactions de substitution, il apparaît des charges négatives à la surface des minéraux argileux, qui peuvent être compensées par des cations métalliques entre les feuillets en zone dite interfoliaire.

Les minéraux argileux, avec à leur granulométrie très fine et leur structure en feuillet, possèdent de très grandes surfaces spécifiques (5 à 800 m^2/g) [9]. Toutes ces caractéristiques physico- chimiques des argiles, expliquent en grande partie l'affinité des métaux pour ces surfaces [10,11].

I-4-2 Les oxydes et hydroxydes

Les hydroxydes et oxydes les plus abondants dans les eaux naturelles sont la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, la goethite (FeOOH), la Ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), l'hématite (Fe_2O_3), la pyrolusite et la birnessite (MnO_2) [12]. En fonction de la valeur du pH du milieu, les groupes O et OH de ces minéraux, réagissent comme des acides faibles ou des bases faibles [13]; occasionnant des réactions de substitution entre l'ion métallique (M^{2+}) et des protons (H^+) à la surface des particules [14,15].

I-4-3 Les sulfures

Dans les eaux naturelles les formes de sulfures sont : $\text{FeS}(\text{s})$ (pyrrhotite), $\text{FeS}_2(\text{s})$ (pyrite) et $\text{CuS}(\text{s})$ (covellite) jouent un rôle primordial dans la mobilité des métaux. La formation et le dépôt sédimentaire de ces minéraux s'opèrent en milieu réducteur en présence d'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition anaérobie de matières organiques et en présence de certaines bactéries [16]. En milieu oxydant, la pyrite, par exemple, s'oxyde et donne lieu à des sulfates (plus ou moins solubles dans l'eau) et du Fe^{2+} [17]. Ce dernier peut précipiter avec les carbonates ou s'oxyder et précipiter sous forme d'oxydes, d'hydroxydes et autres composés oxygénés caractéristiques de la minéralogie du fer [16,12]. Ces oxydes et hydroxydes ainsi formés peuvent adsorber les métaux de la phase dissoute.

I-4-4 Les carbonates

Les carbonates constituent un groupe de minéraux regroupant 130 espèces, largement dominé en milieu aquatique par la calcite ($\text{CaCO}_3(\text{s})$), la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, la sidérite ($\text{FeCO}_3(\text{s})$) et la rhodocrosite ($\text{MnCO}_3(\text{s})$) [12].

Dans les sédiments, ces carbonates participent au rôle significatif du pH, c'est-à-dire agissent sur les processus d'adsorption/désorption), car ils présentent des surfaces sur lesquelles peuvent se fixer les métaux. La calcite, par exemple, présente une forte affinité, d'intensité décroissante, pour les métaux divalents suivants : $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$ [18].

I-4-5 Les composés organiques

Tous les composés organiques naturels, sont susceptibles d'être rencontrés dans les sédiments. Ils peuvent être à l'état libre ou plus ou moins associés aux particules minérales, formant des agrégats organo-minéraux. Parmi ces substances organiques, les acides humiques et fulviques constituent les complexants majeurs dans la régulation des éléments traces [19,12].

Ces substances ont une structure macromoléculaire complexe, et contiennent de nombreux groupes fonctionnels, majoritairement des groupes oxygénés : carboxyles, alcools, carbonyles, mais aussi des groupes azotés (amines) et soufrés (sulfate, acide sulfonique) (Tableau I.1).

Globalement les acides fulviques sont plus riches en groupes fonctionnels que les acides humiques [20]. Ces groupes fonctionnels ont une affinité différente pour les ions métalliques : les groupes carboxyliques et OH phénoliques présentent une plus grande capacité de complexation des éléments traces que les autres formes [12].

L'affinité des matières humiques vis-à-vis des cations métalliques suit l'ordre suivant : $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$ [12].

Tableau I.1–Proportion des groupes fonctionnels des acides humiques et fulviques [20].

Groupement	Acide humique (%)	Acide fulvique (%)
COOH carboxyl	1,5 – 5,7	6,1 – 11,2
OH phénolique	2,1 – 5,7	0,3 – 5,7
OH alcool	0,2 – 4,9	2,6 – 9,5
C=O cétonique	0,3 – 1,7	1,6 – 2,7
OCH ₃ alkoxy	0,3 – 0,8	0,3 – 1,2

I-5 Les bases échangeables

Dans les conditions normales des sols, les colloïdes sont essentiellement électronégatifs et pratiquement tous les cations peuvent être fixés. Les colloïdes du sol fixent plusieurs cations à la fois, les principaux étant : Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ et H^+ , mais une analyse fine permet d'en trouver de nombreux autres : Li^+ , Cs^+ , Sr^{++} , Ba^{++} , Mn^{++} , Ni^{++} , etc.

De l'étude théorique des principaux équilibres possibles on a tiré des "séquences" d'ions exprimant un certain ordre "d'Affinité".

Pour la grande majorité des sols l'ordre préférentiel des cations les uns vis à vis des autres est : $\text{H}^+ > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{K}^+ \geq \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$.

D'une façon générale les ions divalents sont plus énergiquement fixés que les monovalents, mais l'importance du rayon ionique (à l'état hydraté) entre aussi en ligne de compte et les petits ions sont en général plus énergiquement fixés que les gros (ex. : ion H^+).

Il est remarquable que certaines "fractions granulométriques" du sol, telles que les limons fins (2 à 20 μ) et aussi les limons grossiers (20 à 50 μ) présentent encore un certain pouvoir d'échange (mais peut-être s'agit-il plus d'une capacité d'adsorption).

I-5-1 Le complexe argilo-humique (CAH)

Le complexe argilo-humique(CAH) (figure I.1), parfois appelé complexe adsorbant, est l'ensemble des forces qui retiennent les cations échangeables (Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , ...) sur la surface des constituants minéraux et organiques des sols (le mélange de minéraux argileux et d'humus constituant le "complexe argilo-humique" à proprement parler).

Ces cations peuvent s'échanger avec la solution du sol et les plantes, et constituent le réservoir de fertilité chimique du sol (ce que l'on appelle sa capacité d'échange cationique).

D'un point de vue chimique, argile et humus ne devraient normalement pas se lier entre eux car les micelles d'humus et d'argiles sont toutes deux électronégatives, et se repoussent donc naturellement. Pourtant, certaines communautés d'organismes vivant du sol sont capables de produire de tels complexes en liant les argiles et les humus [21].

On trouve ces complexes dans les agrégats constitutifs du sol où ils jouent un rôle écologique et agronomique majeur. Ils sont essentiellement d'origine biogénique (créés par le vivant), et expliquent la stabilité (résistance à la pluie par exemple) et la productivité exceptionnelle des sols riches en humus et en matière organique. Ils protègent très efficacement les sols qui en contiennent de la battance des pluies ou de l'excès d'humidité.

Le complexe argilo-humique a la propriété d'être fortement adsorbant, ce qui lui permet de fixer de nombreux minéraux ; cette liaison « argile + éléments minéraux + humus » s'appelle la complexolyse. La profondeur et l'importance de ce phénomène varient selon le climat, le pH du sol et la qualité des argiles et des humus en présence.

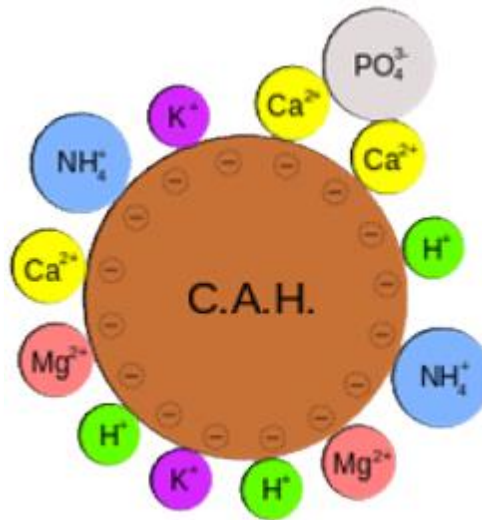


Figure I.1 – Modélisation du complexe argilo-humique et d'ions adsorbés [21].

Les propriétés absorbantes de ces complexes sont agronomiquement intéressantes et même vitales, car seuls ces complexes sont capables de fixer dans le sol des cations qui sont des nutriments pour les plantes, qui seraient sans cela mobiles dans le sol, voire dans l'air ou la pluie : Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ , protons H^+ qui peuvent alors attirer des anions ou groupements anioniques comme les ions phosphate PO_4^- . Si le groupement ionique est composé d'ions calcium (Ca^{++}), il prendra le nom de pont calcique.

Le complexe argilo-humique est mieux hydraté que ne pourraient l'être les micelles d'argile ou humiques, au bénéfice de la faune et de la microflore du sol qui produisent ce complexe (et au bénéfice de l'agriculture). Une hydratation minimale est d'ailleurs nécessaire à la stabilité de ce complexe (la désertification s'accompagne de la destruction de ces complexes) [21].

L'affinité des cations vis-à-vis des échangeurs augmente avec le nombre d'oxydation ($Me^+ < Me^{+2} < Me^{+3} \dots$) et avec la diminution de leur diamètre hydraté [22].

I-6 Influence des paramètres physico-chimiques

I-6-1 Le pH

Le pH est un paramètre important dans les processus d'adsorption / désorption des éléments traces [12]. Le pH contrôle la complexation des éléments traces ainsi que la solubilisation des oxydes, des minéraux carbonatés et silicatés [23].

L'adsorption des éléments traces sur ces surfaces (chargée positivement ou négativement) va donc dépendre de la forme ionique (cation ou anion) sous laquelle ils apparaissent dans la solution. A titre d'exemple, le Pb(II) en solution aqueuse existe sous forme cationique pour une large gamme de pH, ce qui explique que son affinité pour une surface minérale donnée augmente généralement avec des pH croissants. En revanche, les formes trivalente et pentavalente de l'arsenic se comportent comme des anions en solution aqueuse, ce qui explique leur faible adsorption aux pH élevés où la surface minérale est négativement chargée.

Le pH des rivières, compris entre pH 6,5 et pH 8,5, est contrôlé par les activités biologiques (photosynthèse, respiration), mais aussi par le pouvoir tampon des eaux, en particulier CO_3^{2-} , HCO_3^- et CO_2 [12].

Les activités anthropiques telles que les cultures intensives, les pluies acides et les rejets industriels, peuvent conduire à une acidification (une diminution du pH) des cours d'eau, provoquant ainsi le lessivage des cations adsorbés sur les particules par simple compétition entre les cations et les protons.

I-6-2 Le Potentiel d'oxydoréduction

L'état d'oxydation /réduction (potentiel redox) des sédiments constitue un important paramètre dans la mobilité et la spéciation des éléments traces [12, 24, 25].

Les conditions redox (Eh) dans les sédiments varie approximativement de + 500 mV à – 300 mV. Les oxydes de fer et de manganèse, qui constituent généralement de puissants complexants des éléments traces, sont très sensibles aux Eh des sédiments [26].

Généralement, les conditions oxydantes favorisent l'adsorption des éléments traces, tandis que les conditions réductrices augmentent la solubilisation des complexants ainsi que la mobilité et la disponibilité biologique des éléments traces [25].

La matière organique, dans les sédiments de fond, sous l'effet catalysateur des bactéries [27], occasionne généralement des conditions réductrices. Les systèmes aquatiques, les bactéries pour leur croissance et leur reproduction, favorisent l'oxydation des matières organiques ainsi qu'une série de réactions de réduction d'intensité décroissante, parmi lesquelles la dissolution des oxydes de fer et de manganèse qui peuvent précipiter avec les sulfures ou les carbonates [12]. Pour ces minéraux réduits, lorsque les conditions redeviennent oxydantes, Fe(II) et Mn(II) sont réoxydés puis reprécipitent sous forme d'oxydes de Fe (III) ou Mn (III/IV). Ces séquences

de dissolution, transport et reprécipitation sont très importantes dans la mobilité et la toxicité des micropolluants métalliques.

I-6-3 La salinité

La salinité varie en fonction de la température. Elle est liée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique qui conduit peu.

L'augmentation de la salinité entraîne la remobilisation des métaux sédimentaires par compétition des ions magnésium et calcium vis à vis des autres métaux sur les sites de fixation [28,29]. Ceci a été constaté pour le Cd, et le Mg. Le Cu et le Pb, présentent des désorptions plus faibles car ils sont principalement associés à la matière organique. Les métaux libérés (mobiles) présentent une toxicité plus ou moins marquée, car ils vont former des chloro complexes qui sont moins biodisponibles que les ions libres [28, 30].

La salinité d'un sol ou d'un sédiment est la quantité d'ions présents et qui pourraient se dissoudre en présence d'eau. La salinité dans des sédiments a pour origine des quantités non négligeables de sel (Na, Cl, Ca, Mg, SO₄). Leur précipitation en milieu aquatique peut représenter des impacts sur le milieu récepteur. Des concentrations importantes de sels peuvent avoir des impacts au niveau de la végétation, de la qualité des sédiments et de l'eau souterraine.

I-6-4 La matière organique

La matière organique est constituée de tous les composés organiques simples ou complexes, isolés ou bien associés entre eux dans des ensembles vivants ou non vivants [31, 32]. Elle comprend des débris végétaux, micro-organismes, acides fulviques et humiques.

La proportion de matière organique dans la matière sèche des sédiments varie entre 90%, dans le cas de la tourbe, et 2% pour les sables de rivière. En général, la proportion de matière organique est de l'ordre de 2 à 10% pour les sédiments des cours d'eaux vives et elle est constituée à 60% de composés humiques [32].

La matière organique, notamment humique, a beaucoup d'affinité pour les polluants qu'ils soient organiques ou inorganiques, car elle possède une grande surface spécifique et un caractère lipophile (présence de nombreux noyaux aromatiques reliés par des chaînes aliphatiques) [33].

Elle peut être divisée en deux familles de substances :

- les substances humiques : principalement acides humiques, acides fulviques et humine. Les acides humiques possèdent des groupes fonctionnels de différentes natures : des acides carboxyliques, des alcools, des phénols, des cétones, etc. Tous ces groupes donnent un caractère polaire aux substances humiques ; dans le même temps, la présence de nombreux cycles aromatiques leur permet de présenter des sites hydrophobes ;

- les substances non humiques : acides organiques, hydrocarbures, protéines, peptides, acides aminés, lipides, HAP, lignine. Les interactions sédiment polluant sont liées à deux phénomènes d'adsorption : (1) la physisorption, qui est réversible et réside dans la création de forces de type électrostatique, liaison hydrogène ou de type de Van der Waals. (2) la chimisorption, qui fait intervenir une liaison covalente entre le polluant et les constituants du sédiment. Le carbone organique est également un composant important dans l'adsorption des métaux, aussi bien dans la partie oxygénée du sédiment que dans la partie anoxique lorsque les métaux sont en quantité supérieure aux ions sulfures. Blasco et al. (2000) [34] ont montré que dans l'eau interstitielle les profils de concentration sont différents selon les métaux. Le Cu et le Cr sont enrichis dans l'eau interstitielle de la partie oxique du sédiment car ils sont principalement pris en charge par la matière organique.

I-7 Pollutions des sédiments

La pollution est devenue un problème majeur ; en effet, une partie importante des polluants est introduite dans la colonne d'eau des fleuves et des océans avant d'être finalement accumulée au sein des sédiments [35].

Ces sédiments deviennent des puits momentanés ou définitifs pour des éléments toxiques comme les métaux lourds [36, 37].

La contamination des sédiments a commencé à la fin du siècle dernier. Cette pollution est principalement due aux rejets industriels, urbains et agricoles. Les contaminants à l'origine de cette pollution sont généralement classés en trois grands groupes : les éléments nutritifs qui sont à l'origine de l'eutrophisation des milieux, les ETM et les micro-polluants organiques (hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP), pesticides, polychloro-biphényles (PCB), solvants chlorés...). D'autres polluants organiques des pesticides, des insecticides (le dichloro-diphényl-trichloroéthane (DDT) par exemple), et des médicaments peuvent également être présents dans les sédiments [38-40].

Un milieu aquatique est dit pollué lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport de quantités trop importantes de substances plus ou moins toxiques d'origine naturelle ou anthropique.

I-7-1 Pollution anthropique

La combustion c'est la principale source, l'industrie, le stockage et l'incinération des déchets, l'agriculture, l'élevage, restent aussi des sources importante de pollution.

a) Les combustions fossiles et de biomasse

L'émission de polluants dans l'atmosphère due à la combustion des combustibles fossiles, charbon, pétrole et gaz naturel interviennent dans de nombreux secteurs d'activités (transport, activités industrielles et agricoles, etc.).

Les combustions de biomasse sont souvent rencontrées dans les pays en voie de développement, les aérosols générés contiennent principalement du carbone.

La nature dynamique de l'atmosphère favorise le transport des micropolluants atmosphériques sous forme d'aérosols (particulaire et liquide) et à l'état gazeux, depuis leurs sources vers les différents écosystèmes, par l'intermédiaire des retombées atmosphériques [37]. Ces polluants finissent par rejoindre le milieu aquatique par drainage.

b) Les sources industrielles

Les rejets non épurés des activités industrielles (Mines, cimenteries, usines chimiques...etc) sont très polluant. Ces rejets sont souvent riches en polluants tels que les métaux lourds, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les micropolluants organiques, etc.

La plupart des rejets ne sont pas biodégradable, déversés directement dans les cours d'eau, ils affectent le milieu à longue durée.

c) L'agriculture

L'usage d'engrais (Nitrates) et de pesticide s'intensifie de plus en plus. Le ruissellement des eaux de pluie ou d'arrosage drainent ces derniers et les transportent vers des cours d'eau, causant un déséquilibre du milieu récepteur

d) Les rejets domestiques

Les rejets domestiques contiennent différents produits extrêmement nocifs pour l'environnement, tels que les matières organiques, les HAP, les solvants, les produits d'entretien du sol, des organismes pathogènes, etc.

Les décharges se situent souvent près des cours d'eau, on assiste parfois à un largage direct des rejets dans ce dernier. Les lixiviats chargés bactériologiquement et surtout chimiquement de substances tant minérales qu'organiques [37], peuvent être drainés par ruissèlement jusqu'au cours d'eau, en causant sa pollution.

I-7-2 Pollution naturelle

La pollution naturelle est due à divers agents :

- Agents physiques

Comprend les matières inertes insolubles de toutes dimensions pouvant rester en suspension dans l'eau. Elles sont sans activité chimique ou biologique. Que ce soit du sable, du limon ou de l'argile, ces matières sont en grande partie le résultat de l'érosion. La pluie, la neige, la glace amène une désagrégation des roches compactes, des dépôts meubles ou des sols [38].

- Agents chimiques organiques

Le ruissellement dans les zones présentant un couvert végétal entraîne toutes sortes de matières organiques dans les cours d'eau et dans les lacs. Ces matières organiques proviennent souvent de la dégradation des matières végétales. Cette pollution organique colorante engendre souvent l'apparition de macromolécules acides comme l'acide humique ou fulvique, entraînant une diminution du pH.

- Agents chimiques inorganiques

Les polluants chimiques inorganiques apparaissent dans les eaux lorsque le sol et les formations géologiques sont lessivés par les précipitations. Ce lessivage provoque une solubilisation des sels constituants de la lithosphère et la présence d'ions plus ou moins toxiques dans les eaux de drainage. La nature géologique du terrain conditionne les types d'ions qui s'y trouvent. La quantité et la qualité de la précipitation déterminent l'intensité de ce phénomène. Les éléments traces métalliques constituent les polluants inorganiques les plus souvent rencontrés dans les milieux aquatiques [41].

- Agents biologiques

Les cours d'eaux contiennent une multitude d'organismes de toutes tailles formant des chaînes alimentaires spécifiques. L'apport naturel d'éléments organiques ou inorganiques peut modifier ces équilibres de façon temporaire ou permanente en favorisant ou en inhibant la croissance de certains organismes.

I-7-3 Les différentes formes de pollution des sédiments

On distingue deux grandes formes de pollution qui se différencient selon l'étendu, l'importance, et la durée d'action.

- Pollutions ponctuelles

Relativement immédiates, elles proviennent de sources bien identifiées et peuvent être traitées au niveau des stations d'épuration :

- Les déchets produits par les usines
- Les déchets de système d'égouts
- Les déchets miniers
- Déchets provenant des puits de pétrole

La pollution ponctuelle est facilement détectable et contrôlée assez vite

- Pollutions diffuses

Comme celles dues aux épandages de pesticides et d'engrais sur les terres agricoles, qui concernent l'ensemble d'un bassin versant, elles mettent plus de temps à atteindre les milieux aquatiques et ne peuvent être traitées qu'à la source en diminuant l'usage des substances responsables. Le transfert se fait de différentes manières :

- Quand la pluie ou la neige se déplace à travers le sol et ramasse les polluants tout en migrant vers un cours d'eau,
- le ruissellement et déplacement des engrais des terres agricoles ainsi que des lisiers issus de l'élevage des animaux,
- polluants atmosphériques déposés sur terre puis drainés par les cours d'eaux,
- drainage des eaux pluviales des pelouses, parcs de stationnement et des rues.

Ces pollutions sont beaucoup plus dures à identifier, leur control reste très complexe. Elles peuvent être permanentes (rejets domestiques d'une grande ville, par exemple), périodiques (augmentations saisonnières des rejets liées au tourisme, aux crues, etc.), accidentelles ou aiguës [41].

Références bibliographiques

- [1] Ramade F. (1998). Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience Paris, FRA. 785p.
- [2] Bellair P., Pomerol C. (1977). Eléments de géologie. Armand Colin, Paris, 528p.
- [3] Power EA., Chapman PM. (1992). Assessing sediment quality. In Burton, GAJ (Eds). Sediment Toxicity Assessment, Lewis, Chelsea, MI, USA. 1-18.
- [4] Förstner U. (1987). Sediment-Associated Contaminants – An overview of Scientific Bases for Developing Remedial Options. *Hydrobiologia* 149:221-246.
- [5] Garrivier F. (1995). Mise au point en écotoxicologie : détection des perturbations fonctionnelles des sédiments en présence de composés chimiques. Thèse Université de Savoie, Chambéry, Fra 186 p.
- [6] Razak I A A., Li A., Christensen E R . (1996). Association of PAHs, PCBs, ¹³⁷Cs, and ²¹⁰Pb with clay, silt, and organic carbon in sediments. *Water Science and Technology*, 34 - 7, 29-35.
- [7] Brahic A., Hoffert M., Schaaf A., Tardy M. (1999). Sciences de la terre et de l'univers. Vuibert, Paris, 634 p.
- [8] Sposito G. (1984). The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 234 p.
- [9] Marot M. (1998). Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. BRGM, Paris.
- [10] Lin J G., Chen S Y. (1998). The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International* 23, 345-352.
- [11] Laing G D., Bogaert N., Tack F M G., Verloo M G., Hendrickx F. (2002). Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (*Pirata piraticus*) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. *The Science of the Total Environment* 289, 71-81.
- [12] Sigg L., Behra P., Stumm W. (2006). Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4^e édition, Dunod, Paris, 564 p.
- [13] Stumm W., Morgan JJ. (1996). Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water. Third ed. Wiley, New York.
- [14] Tessier A., Rapin F., Carignan R. (1985). Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochimica Cosmochimica* 49, 83-194.

- [15] Kedzieorek M A M., Bourg A C M. (1996). Acidification and solubilisation of heavy metals from single and dual-component model solids. *Applied Geochemistry* 11, 299-304.
- [16] Aubert G., Quillemin C., Pierrot R. (1978). *Précis de minéralogie*. BRGM, Paris, 335 p.
- [17] Jacobs L., Emerson S. (1982). Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth and Planetary Science Letters* 60, 237-252.
- [18] Zachara J M., Cowan C.E., Resch C T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica Cosmochimica Acta* 55, 1549-1562.
- [19] Lin J G., Chen S Y. (1998). The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International* 23, 345-352.
- [20] Stevenson F J. (1994). *Humus chemistry, genesis, composition, reactions*. Second ed. New York: J. Wiley et Sons, 496 p.
- [21] Aragno J-M et Matthey W. (2010). *Le sol vivant bases de pédologie, biologie des sols* PPUR Presses polytechniques, 817 p.
- [22] Forstner U and Wittmann G T W. (1981). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 486 pp.
- [23] Brown G E., Foster A L., Ostergren J D. (1999). Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3388–3395.
- [24] Guo T Z., DeLaune R D., Patrick J W H. 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of Arsenic, Cadmium, Chromium, and Zinc in estuarine sediment. *Environ. Int.* 23(3), 305–16.
- [25] Miao S., Delaune RD., Jugsujinda A. (2006). Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. *Science of the Total Environment* 371, 334-343.
- [26] Levy D B., Barbarick K A., Siemer E G., Sommers L E. (1992). Distribution and partitioning of trace-metals in contaminated soils near Leadville, Colorado. *J Environ Qual* 21, 185–95.
- [27] Matsunaga T., Karametaxas G., Gunten H R V., Lichtner P C. (1993). Redox chemistry of iron and manganese minerals in river-recharged aquifers: A model interpretation of a column experiment. *Geochimica Cosmochimica* 57, 1691-1704.
- [28] Förstner U., Wittmann GTW. (1979). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag. New-York. pp 475.
- [29] Rasmussen AD., Andersen O. (1999). Cadmium transfer between water and sediments studied in laboratory experiments and with a computer model. *Bull Environ Contam Toxicol* 63:720- 727.

- [30] Ettajani H. (1994). Transfert des éléments traces essentiels ou toxiques dans la chaîne trophique marine à mollusque. Thèse, Université de Tours, France, pp 199.
- [31] Hlavackova P . (2005). Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse Dr Insa p.207.
- [32] Yue Song. (2016). Traitement électrocinétique des sédiments de dragage et valorisation par solidification/ stabilisation. Génie civil. Université du Havre, p.10
- [33] Ammami MT. (2013). Contribution à l'étude des processus électrocinétiques appliqués aux sédiments de dragage. Thèse, Univ du Havre 183.
- [34] Blasco J., Saenz V., Gomez-Parra A. (2000). Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *The Science of the Total Environment* 247:189-199.
- [35] Negrel Ph. (1997). Multi-element chemistry of Loire estuary sediments: anthropogenic vs. natural sources. *Estuary Coastal Shelf Sci.*, 44 (1997): 395-410.
- [36] Berthois L. (1963). Contribution à l'étude de la sédimentation dans l'estuaire du fleuve Konkouré en période d'étiage. *Cahiers Océanographiques XV° année-n°1.* p. 16-52.
- [37] FAO Rapp. Pêches. (1986). Rapport de la première session du Groupe de travail sur la pollution et les pêches, Accra, Ghana, (369):32.
- [38] Kelderman P., Drossaert W M E., Zhang Min., Galione L S., Okonkwo L C and Clarisse I A. (2000). Pollution assessment of the canal sediments in the city of Delft (the Netherlands). *Water Research*, 34, 3, 936-944
- [39] Diaz-Cruz M S., Lopez de Alda M J and Barcelo D. (2003). Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 6, 340-351.
- [40] Fung C N. , Zheng G J., Connell D W., Zhang X., Wong H L., Giesy J P., Fang Z and Lam P K S. (2005). Risks posed by trace organic contaminants in coastal sediments in the Pearl River Delta, China. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 10, 1036-1049.
- [41] Hakkou R.(2001). La décharge publique de Marrakech : caractérisation des lixiviats, étude de leur impact sur les ressources en eau et essais de leur traitement. Thèse d'état, Univ. Cadi ayyad, Marrakech, Maroc, 134 p.

Partie 1 : Synthèse bibliographique

II. Les métaux lourds dans les sédiments

II-1 Les métaux lourds

L'origine des éléments métalliques dans les sédiments peut être soit naturel, soit anthropique. Suite au développement industriel, les métaux sont d'avantage utilisés dans la nouvelle technologie (métallurgique et électronique).

L'activité minière et ses industries associées restent les sources principales des métaux lourds dans les sédiments. Cependant, il existe d'autres sources :

- Les engrais et pesticide utilisés dans le domaine agricole,
- Les émissions des unités industrielles,
- Les effluents des égouts et boues.

Les métaux lourds représentés dans le tableau II.1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain.

Tableau II.1 – Classification périodique des éléments

En rouge : les métaux lourds étudiés.

Bloc s		Bloc d										Bloc p					
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g/cm³ [1]. D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

- Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [2]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [3].
- Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [4]. Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et les environnements.

II-2 Mobilité et biodisponibilité des métaux lourds

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) autant que des facteurs environnementaux [5]. Dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme d'ion libre ou sous forme liée à des particules de sol. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre ; il est alors biodisponible. Comme tout élément chargé positivement, les cations métalliques peuvent interagir dans le sol avec toute particule organique ou minérale chargée négativement. De l'équilibre entre les formes libres et fixées de l'ion va dépendre sa biodisponibilité, directement liée à sa toxicité.

II-3 Distribution et mobilité des métaux lourds dans les systèmes aquatiques

Dans les milieux aquatiques, les métaux peuvent être présents sous formes dissoute ou particulaire. Parmi ces entités, on retrouve généralement un mélange de cations, d'anions et de molécules inorganiques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , PO_4^{3-} , $\text{Si}(\text{OH})_4\dots$), et de matières organiques dissoutes (urée, acides amines, acides humiques et fulviques). Il faut ajouter à cela les colloïdes et les particules en suspension issus des sols et des sédiments ainsi que des particules d'origines biologiques (phytoplancton et zooplancton notamment). Ces entités sont caractérisées par des surfaces d'échange variables [6]. Selon les constantes cinétiques et thermodynamiques réactionnelles, les métaux peuvent être présents en tant qu'ions libres hydratés, complexés par des ligands organiques et /ou inorganiques, adsorbés sur des colloïdes ou des MES, co-précipités. La répartition d'un métal selon ces différentes formes est communément appelée spéciation [7].

Dans des échantillons bruts, la concentration en métal total peut ainsi être élevée alors que la quantité de métal « biodisponible » est faible. L'étude de la spéciation des métaux dans la phase dissoute apparaît plus adaptée dans le cadre d'une évaluation des risques pour l'environnement. Toutefois, la phase particulaire joue un rôle très important dans le cycle biogéochimique des métaux dans les systèmes aquatiques. En effet, à travers les matières en suspension et le sédiment, la phase particulaire est susceptible de transporter, de stocker voire de recycler de façon significative les métaux. En fonction des conditions environnementales, les métaux peuvent être facilement transférés de la phase particulaire vers la phase liquide. C'est pourquoi l'étude des métaux dans la phase particulaire est également utile et nécessaire. La mobilité des métaux se traduit généralement par le passage de la forme colloïdale et particulaire à la forme dissoute. Le pH, l'oxygène, la salinité, la dureté et la teneur en carbone organique sont les paramètres physico-chimiques qui influencent en majeure partie ce type d'échange dans l'eau [8]. Par exemple, lors d'une diminution du pH dans l'eau, la concentration des métaux sous forme ionique augmente du fait de la compétition avec un nombre croissant d'ions hydroniums vis-à-vis des sites d'adsorption. Ainsi la mobilité des métaux augmente généralement dans le milieu lorsque le pH diminue.

La matière organique joue également un rôle très important vis-à-vis de la mobilité et de la « biodisponibilité » des métaux. Sa présence (dissoute ou particulaire) engendre beaucoup de réactions de complexation. Les concentrations en métal libre (considérées comme étant les plus assimilables par les organismes aquatiques) diminuent alors, entraînant par la même occasion une diminution de la biodisponibilité métallique [9].

II-4 Sources et caractéristiques des métaux

Les métaux proviennent principalement de l'érosion des roches, des sols et des sédiments où ils sont présents à l'état naturel et mais aussi majoritairement des activités humaines. Les éléments traces sont présents dans le sol conditionne leur mobilité et leur biodisponibilité, deux paramètres extrêmement importants pour évaluer leur impact toxicologique.

La teneur en métaux des sols peut être d'origine naturelle ou d'origine anthropique, c'est-à-dire issue des activités humaines.

Les métaux étudiés dans le présent travail sont le fer (Fe), le zinc (Zn), le manganèse (Mn), l'étain (Sn), le nickel (Ni), le chrome (Cr), le plomb (Pb) et le cuivre (Cu). Ils ont été choisis car ils sont les plus représentés et les plus problématiques dans l'environnement [10-12].

De plus ce sont les métaux qui ont été utilisés pour développer les différents modèles de biodisponibilité et de toxicité [13]. Les principaux secteurs d'activités qui utilisent ces métaux et entraînent leur rejet dans l'environnement sont [14-16]:

Les sources de métaux lourds étudiés dans l'environnement citées par Dean et al., 1992 ; Martin et al, 1979., Mebeck et al, 2007 [14-16], sont les suivantes :

Mines et fonderies de métaux :

Résidus dispersés dans les eaux (Pb)

Minerais (Pb, Fe, Cu, Zn, Ni, Sn)

Métallurgie (Pb, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Sn, Mn)

Traitement des eaux (Pb, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Sn)

Industries :

Plastiques (Cr)

Textiles (Zn)

Electronique (Cu, Ni, Zn)

Traitement du bois (Cu, Cr)

Raffineries (Pb, Ni, Cr)

Retombées atmosphériques :

Sources urbaines et industrielles (Cu, Pb)

Industries métallurgiques (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)

Gaz d'échappements automobiles (Pb)

Carburants (Pb, Zn)

Agricultures :

Engrais (Mn, Zn)

Chaulage (Pb)

Les métaux rencontrés dans l'environnement peuvent être classés selon leur caractère essentiel ou non. Un métal est considéré comme essentiel si des symptômes pathologiques apparaissent lorsque sa teneur diminue ou qu'il est absent et disparaissent lorsqu'il est rajouté. Il faut aussi que les symptômes soient associés à une défection biochimique [17]. Cependant, un élément essentiel peut également être toxique lorsqu'il est présent à de trop fortes concentrations. Suivant ces critères, 17 métaux sont considérés comme essentiels, dont quatre (Na, K, Ca et Mg) sont présents en grande quantité (supérieurs à $> 1 \text{ mmole kg}^{-1}$ de poids frais) alors que les treize autres (As, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V et Zn) sont présents à l'état de trace ($0,001$ à 1 mmole kg^{-1} de poids frais) ou d'ultra-trace ($< 1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ de poids frais [18]).

Les métaux non essentiels n'ont, à l'inverse des précédents, aucun rôle biologique actuellement connu. C'est le cas du Hg, Ag, Cd et Pb [18]. Ils sont considérés comme néfastes dès qu'ils sont présents dans le milieu et entraînent des effets biologiques délétères à de très faibles concentrations.

La toxicité des métaux dépend de nombreux facteurs. Förstner et Wittmann, 1979 [17] ont classés différents métaux et métalloïdes en fonction de leur toxicité (action chez l'organisme vivant) et leur disponibilité dans l'environnement (Tableau II-2).

Les métaux sont répartis dans les diverses fractions des sédiments et sous différentes formes physico-chimiques : c'est la spéciation.

Dans la phase aqueuse, ils peuvent être sous forme d'ions libres hydratés, complexés avec des ligands inorganiques comme les carbonates ou carbone organique dissous (COD) comme des peptides, protéines et des acides fulviques. Ils peuvent également être associés à une phase colloïdale inorganique (Fe_2O_3) ou organique colloïdale (COC) comme les acides humiques.

Dans la phase particulaire, ils peuvent être adsorbés sur l'argile, complexés avec la matière organique, adsorbés et / ou co-précipités avec les hydroxydes de fer et de manganèse, précipités

avec les ions sulfures (dans la partie anoxique du sédiment) ; ils peuvent enfin être liés à la matrice cristalline des particules) [17,19].

Tableau II.2 – Classification des métaux et des métalloïdes en fonction de leur toxicité et de leur disponibilité [17].

Pas toxiques	Toxiques, mais peu solubles ou rares	Très toxiques et relativement disponibles
Na C F K P	Ti Ga Hf La Zr	Be As Au Co Se
Li Mg Fe Rb	Os W Rh Nb Ir	Hg Ni Te Tl Cu
Ca S Sr H	Ta Ru Re Ba	Pb Zn Ag Sb Sn
Al O Br Si		Cd Bi Pt
N		

II-5 Mobilité, spéciation et réactivité des métaux lourds dans les sédiments

Les sédiments côtiers peuvent avoir deux types de comportement. (1) Les sédiments peuvent accumuler les métaux lourds dans les différents compartiments minéralogiques (argiles, oxyde de fer et manganèse, carbonate). (2) En fonction des conditions physico- chimiques, les sédiments peuvent être remis en suspension et susceptibles de libérer les métaux lourds dans la colonne d'eau (plus facilement assimilables par les organismes vivants). La figure suivante décrit ces différents processus.

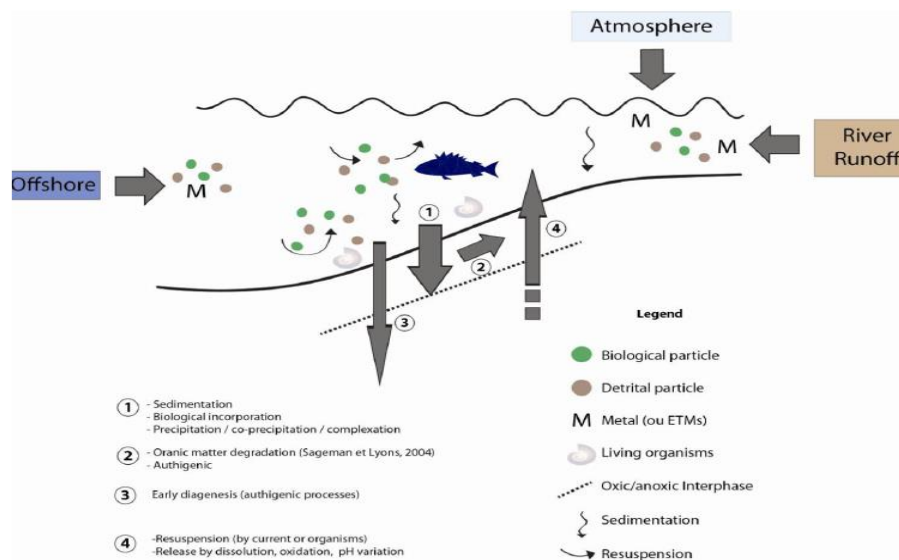


Figure II.1 – Modèle d'interaction entre les métaux lourds et les sédiments [20-22].

La mobilité est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment (figure II.1), où il est retenu avec une certaine énergie, à un autre, où il est retenu avec une moindre énergie [23].

La spéciation d'un élément correspond à la forme chimique (monoatomique ou moléculaire) sous laquelle se trouve cet élément (figure II-2) dans un milieu donné [24]. en fonction le plus souvent de leurs stades d'oxydation [25]. Dans les phases solides, le terme « spéciation » peut être retrouvé dans la littérature comme la distribution ou la répartition des éléments dans les différentes phases solides [26]. Ainsi, dans les sédiments, les métaux lourds peuvent se trouver sous forme de cation hydraté, sous formes complexées à des ligands organiques ou inorganiques, ou adsorbés sur des phases solides mobiles appelés colloïdes [27].

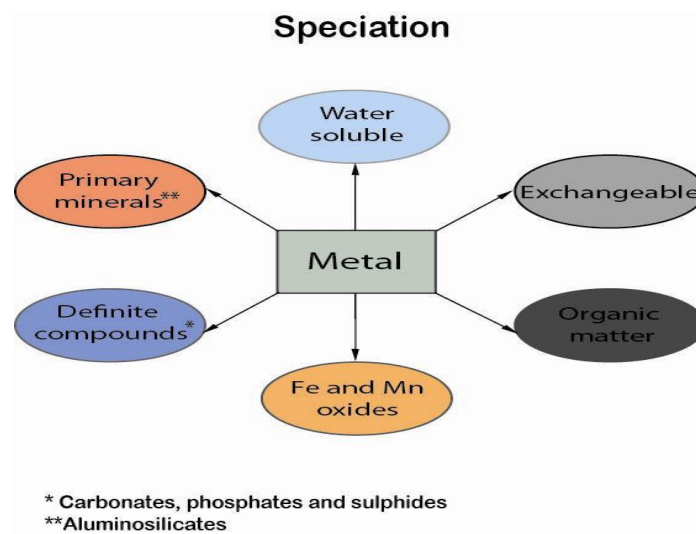


Figure II.2 – Schématisation de la notion de spéciation.

La biodisponibilité peut se définir comme l'aptitude d'un élément trace à passer dans un compartiment sédimentaire dans lequel il sera directement assimilable par un organisme vivant [28]. Les métaux lourds entrent ainsi dans la chaîne trophique [29]. Ce terme se caractérise par l'aptitude d'un élément à s'incorporer à un organisme vivant plus que le déroulement effectif du phénomène (figure II.3) [30]. Calvet, 2003 [31] a développé un modèle de biodisponibilité des métaux lourds dans les sédiments (figure II.3).

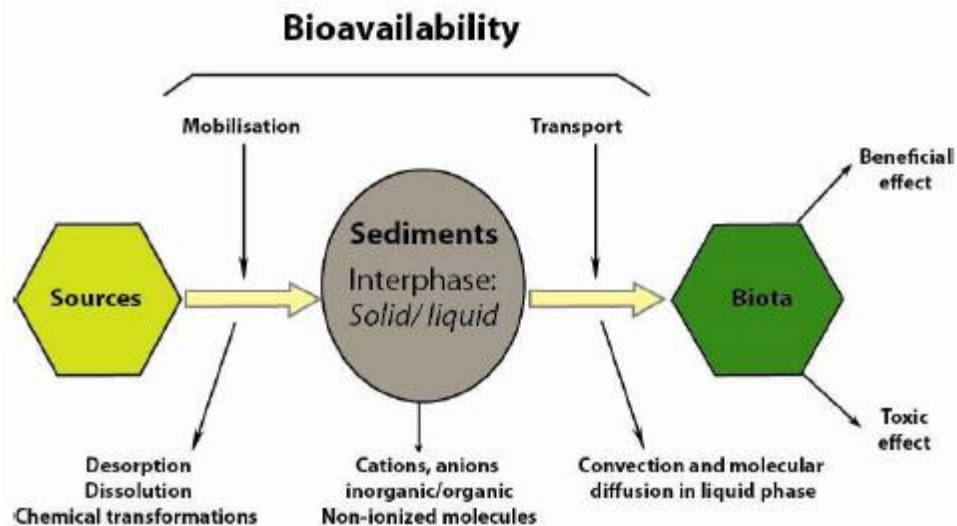


Figure II.3 – Modèle de biodisponibilité des métaux lourds dans les sédiments [31].

Tout comme la biodisponibilité, la toxicité d'un élément est difficile à définir car elle dépend de l'organisme et de son métabolisme, mais également de paramètres extérieurs. Un contaminant pris isolément n'aura pas la même toxicité que dans un mélange de polluants (encore appelé « cocktail ») [32]. Des effets de synergie sont alors souvent observés [33].

Les fractions solubles et échangeables sont considérées comme étant directement biodisponibles, alors que les autres fractions ne peuvent libérer partiellement les métaux lourds qu'elles contiennent uniquement dans le cas où les conditions de pH et redox changent [34]. Par ailleurs, plusieurs facteurs contrôlent les processus de mobilité et biodisponibilité des métaux lourds : les mécanismes géochimiques, les événements climatiques, l'activité biologique... [33]. Dans ce contexte, l'étape de séparation de la phase liquide de la phase solide est essentielle. Cette étape conditionne la qualité du processus analytique. Il s'agit de ne pas perturber les équilibres chimiques établis entre les particules et l'eau interstitielle. Pour cela différentes techniques existent : les méthodes in situ (bougie poreuse, diffusion sur gel) et les méthodes indirectes (centrifugation, pressage). Enfin contrairement aux contaminants organiques, les métaux lourds ne sont pas dégradables et ils peuvent s'accumuler dans les sols et les sédiments [34,35]. En revanche, leur spéciation et donc leur mobilité peuvent être radicalement modifiées par l'action des organismes vivants et notamment par les bactéries. L'influence des bactéries sur le devenir des polluants dans le sédiment peut être directe ou indirecte et résulte des métabolismes bactériens et de leurs propriétés de biosorption, de bioaccumulation et de bioturbation.

II-6 Le compartiment sédimentaire : un réservoir à polluants

Depuis quelques dizaine d'années maintenant, la contamination du compartiment sédimentaire attire de plus en plus l'attention de la communauté scientifique. En effet, les sédiments se comportent comme un véritable réservoir pour de nombreux micropolluants comme les polluants organiques persistants (POP) et les métaux.

Les sédiments représentent une matrice complexe et hétérogène [36]. Les particules inorganiques sont généralement enrobées d'hydroxydes et de substances organiques qui leur confèrent une grande capacité d'adsorption vis-à-vis d'un grand nombre de substances. En effet, la forte hydrophobicité de certains composés organiques leur procure une affinité particulière pour les particules sédimentaires et notamment pour la fraction organique [37]. Ces polluants peuvent donc être transportés, fixés à la phase particulaire, puis être déposés sur le fond et les berges des rivières, des estuaires et des zones côtières peu profondes lorsque les conditions hydrodynamiques le permettent. Les métaux sont également très affins pour la matière organique et les oxy-hydroxydes contenus dans les matières en suspension ou les sédiments [38]. Ces propriétés leur confèrent donc également un important pouvoir de fixation aux matières en suspension dans la colonne d'eau qui par la suite se déposent naturellement vers les fonds sédimentaires où ils peuvent être piégés, notamment en eau douce au niveau des barrages et retenues d'eau. Malheureusement, ce stockage des contaminants n'est pas définitif. Sous certaines conditions de forçage naturel (bioturbation, tempêtes, crues, modifications des paramètres physico-chimiques du milieu...) ou anthropique (trafic fluvial, aménagement des cours d'eau, dragages...), les polluants fixés à la matrice sédimentaire peuvent être remobilisés dans la colonne d'eau (par exemple [38,39]. En particulier, au niveau des zones estuariennes et côtières, le changement des conditions physico-chimiques et notamment de salinité des eaux peut conduire à une remobilisation de certains éléments métalliques piégés dans les sédiments vers la phase dissoute de la colonne d'eau, les rendant beaucoup plus biodisponibles vis-à-vis des organismes aquatiques [40].

Le compartiment sédimentaire sert d'habitat et/ou de source de nourriture pour de nombreuses espèces benthiques qui peuvent alors être en contact avec les contaminants pourtant enfouis à plusieurs centimètres de profondeur et les rendre ainsi à nouveau biodisponibles. Par conséquent, la contamination des sédiments peut représenter un risque écotoxicologique à moyen et long terme pour les écosystèmes aquatiques. Les concentrations en certains polluants hydrophobes comme les HAP peuvent être de 1 000 à 10 000 fois supérieures dans les sédiments

en comparaison des niveaux mesurés dans la colonne d'eau, rendant les organismes benthiques particulièrement exposés à ce genre de substances [37].

Cependant, les espèces pélagiques ne sont pas totalement épargnées en raison des phénomènes de bioamplification tout au long de la chaîne trophique des composés peu ou faiblement biodégradables et de la remobilisation des contaminants piégés dans les sédiments évoquée ci-dessus. Les sédiments représentent donc une source de contamination potentielle non-négligeable pour les écosystèmes aquatiques.

Afin d'apprécier les risques environnementaux associés à la contamination des milieux aquatiques, il importe de connaître la nature et la quantité des polluants stockés dans ces sédiments, leur toxicité potentielle (biodisponibilité) ainsi que leur capacité de remobilisation. Il est nécessaire ensuite d'évaluer les niveaux d'exposition et de caractériser les effets toxiques (in vivo) associés aux différentes familles de polluants contenus dans les sédiments et de mieux comprendre les mécanismes d'action et les cibles biologiques de ces toxiques. Enfin, il faut pouvoir identifier les composés toxiques présentant un risque majeur pour l'écosystème et définir pour ceux-ci les limites maximales admissibles dans le compartiment sédimentaire.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à déterminer les teneurs de quelques métaux lourds (Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu), pour étudier leur impact sur les sédiments de l'Oued Seybouse et son affluent Meboudja de la région industrielle de Annaba présentant un intérêt écologique notable, notamment que la région étudiée est à vocation agricole.

II-7 Caractéristiques des métaux étudiés

II-7-1 Le fer (Fe)

- Propriétés atomiques

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée. Le fer est ferromagnétique : les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ce champ [41].

Le fer fait partie du groupe des éléments à l'origine des métaux de transition, il montre des analogies caractéristiques avec le ruthénium, l'osmium, le cobalt et le nickel.

- Abondance naturelle

Le fer compose environ 5 % (en masse) de la croûte terrestre, le noyau terrestre est censé être en grande partie un alliage de fer-nickel, constituant ainsi 35 % de la masse de la terre dans son ensemble. Le fer est peut-être, en fait, l'élément le plus abondant sur terre ou du moins comparable (en juste 2^e position) en masse à l'oxygène, mais seulement le 4^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre [42].

- Propriétés chimiques [41]

Le fer, combiné à l'oxygène, s'oxyde, suivant les conditions en trois oxydes de fer :

- l'oxyde de fer(II) FeO (« oxyde ferreux ») ; l'oxyde de fer(III) Fe₂O₃ (« oxyde ferrique ») ; l'oxyde de fer(II,III) Fe₃O₄ (« oxyde magnétique »).

- À l'air libre en présence d'humidité, il se corrode en formant de la rouille, constituée d'oxydes et d'oxyhydroxydes ferriques hydratés, qu'on peut écrire Fe₂O₃·nH₂O et FeO(OH)·nH₂O respectivement. La rouille étant un matériau poreux, la réaction d'oxydation peut se propager jusqu'au cœur du métal, contrairement, par exemple, à l'aluminium, qui forme une couche fine d'oxyde imperméable.

- Un certain nombre d'ions conduisent à la précipitation des ions du fer en solution. L'ion hydroxyde OH⁻ est de ceux-là. L'ion sulfure S⁻² permet de former le sulfure de fer (II) FeS, le sulfure de fer(III) et Fe₂S₃ pour des pH pas trop acides. Il faut en effet qu'une quantité raisonnable d'ions sulfure soit présents, ce qui n'est pas le cas à pH acide puisque l'ion sulfure est alors sous sa forme diacide, le sulfure d'hydrogène H₂S.

- Dans l'alimentation

Le fer est un oligo-élément et fait partie des sels minéraux indispensables qu'on retrouve dans les aliments, mais peut être toxique sous certaines formes. Une carence en fer est source d'anémie et peut affecter le développement cognitif et socio-émotionnel du cerveau de l'enfant ou exacerber les effets de certaines intoxications (saturnisme par exemple).

Le fer est essentiel au transport de l'oxygène et à la formation des globules rouges dans le sang. Il est un constituant essentiel des mitochondries, puisqu'il entre dans la composition de l'hème du cytochrome . Il joue aussi un rôle dans la fabrication de nouvelles cellules, d'hormones, et de neurotransmetteurs. Le fer contenu dans les végétaux (fer dit « non héminique ») Fe³⁺ ou fer ferrique est moins bien absorbé par l'organisme que celui contenu dans

les aliments crus d'origine animale (fer « héminique ») Fe^{2+} ou fer ferreux. La cuisson des viandes transforme une partie du fer héminique en fer non héminique, moins biodisponible. Toutefois, l'absorption du fer est favorisée si on le consomme avec certains nutriments, comme la vitamine C ou le jus de citron. Mettre du jus de citron sur ses aliments est donc une excellente habitude culinaire si l'on manque de fer ; par contre, un complément en vitamine C est inutile si l'on ne souffre pas de carence en vitamine C (la carence extrême est le scorbut), même si cela ne peut pas mener à une hypervitaminose puisque la vitamine C est hydrosoluble (et donc son surplus s'élimine par la sudation et la voie urinaire). Comme le bœuf, les insectes sont une bonne source de fer [43].

II-7-2 Le Zinc (Zn)

- Propriétés atomiques

Le zinc est l'élément chimique de numéro atomique 30 et de symbole Zn. C'est le 24^e élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il possède cinq isotopes naturels stables [44].

Le zinc est un élément du groupe 12 et de la quatrième période. C'est un métal pauvre, qui ne répond pas à la définition des éléments de transition par l'IUPAC [45].

En pratique cependant, il est très souvent assimilé aux métaux de transition dans les manuels et de très nombreux ouvrages. Il fait partie du « groupe du zinc », ou groupe IIB, qui comprend, par numéro atomique croissant, ^{30}Zn , ^{48}Cd et ^{80}Hg , éléments caractérisés par deux électrons sur la sous-couche s au-delà d'une sous-couche d complète. La configuration électronique du zinc est $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$. Pour les chimistes, le groupe du zinc se distingue nettement des alcalino-terreux, avec des métaux insolubles dans l'eau, ayant des points de fusion et d'ébullition assez bas, de faibles rayons ioniques, et ayant tendance à former des complexes [46].

- Propriétés physico-chimiques [44,46]

Le zinc est un métal brillant, gris bleuté à blanc légèrement teinté en bleu-gris. La texture cristalline est nette, le cristal a une maille hexagonale compacte, sa densité avoisine 7,14. Le réseau hexagonal est souvent allongé, ce qui confère au corps simple des propriétés anisotropes.

Le zinc est polymorphe, la forme α stable à températures inférieures à 175 °C qui est celle du zinc natif, la forme β transitoire entre 175 °C et 300 °C, et la forme γ aux plus fortes températures.

Le zinc existe principalement aux états d'oxydation 0, I et II.

À l'état 0, c'est presque exclusivement un réducteur. L'état I concerne quelques composés organo-zinciques.

À l'état II, l'élément possède des propriétés acidobasiques, il intervient dans des complexes et de nombreux composés, et possède encore une plus vaste chimie organométallique.

Le zinc est un métal plus réactif que le mercure. Il peut réduire l'eau et de nombreux autres ions métalliques. La réduction est lente à pH neutre, mais assez rapide en milieux très acides ou très basiques [44, 46,47].

- Toxicité

Tous les sels de zinc, obtenus par contact du métal avec des acides ou matières organiques, sont vénéneux. C'est pourquoi le métal zinc a été proscrit très tôt en cuisine.

Si le zinc est un oligoélément à faible dose, il reste un élément toxique à fortes doses, autant que par ses poussières métalliques, ses vapeurs d'oxyde de zinc, le chlorure de zinc irritant pour les muqueuses et la peau, ses divers sels solubles vénéneux qui induisent par ingestion diarrhées, vomissements, nausées...

Un jus de fruit stocké inconsidérément au frais plus d'une journée dans un bac en tôle galvanisé ou en zinc peut capter par une lente action des acides organiques jusqu'à 500 mg de Zn assimilable par kilogramme. Ce qui est suffisant pour provoquer vomissement et nausées chez les enfants qui ont bu le breuvage.

L'oxyde de zinc dégagé lors de soudure provoque souvent des fièvres de métaux. Certains composés de zinc sont cancérigènes à fortes doses.

Les sels de zinc sont moins toxiques pour les organismes marins que ceux présents en eau douce étant donné l'action protectrice que jouent les ions calcium en mer. Enfin, le zinc est un oligo-élément vital pour l'homme, sa déficience entraîne le nanisme [48].

En très faible quantité, le zinc sous forme assimilable est un oligo-élément important, indispensable aux organismes végétaux et animaux. Dûment assimilé par les organismes, il

active en particulier les enzymes, influence la croissance, favorise les réactions et contrôles biochimiques au niveau des surfaces pulmonaires. Le corps humain en contient 2 g à 4 g. Les besoins journaliers peuvent être estimés à minima à 15 mg pour un Homme normal, et jusqu'à deux fois plus pour une femme allaitante [49].

Dès les années 1980, le déficit en zinc est reconnu pour un problème de santé publique mondiale. Un déficit, même léger, a un impact sur certaines fonctions, dont immunitaires [50].

Le zinc est l'un des éléments traces métalliques qui devient un contaminant et un polluant au-delà des doses qui le rendent écotoxiques (qui varient selon les espèces, et le contexte ; par exemple il est plus mobile et biodisponible en milieu acide qu'en milieu basique) [51,52].

II-7-3 Le Manganèse (Mn)

- Propriétés atomiques

Le manganèse est un métal de transition gris-blanc qui ressemble au fer. C'est un métal dur et fragile, il fond sans difficulté, mais il est facilement oxydé. Le manganèse n'est ferromagnétique qu'après un traitement spécifique. Le métal et ses ions les plus communs sont paramagnétiques.

Les états d'oxydation les plus communs sont +2, +3, +4, +6 et +7, bien que tous les états entre +2 et +7 soient observés. Le Mn^{2+} est souvent en compétition avec le Mg^{2+} dans les systèmes biologiques. Les composés de manganèse où celui-ci est en état +7 sont de puissants agents oxydants (par exemple le permanganate de potassium $KMnO_4$, à la couleur violet sombre bien connue, ou l'heptoxyde de dimanganèse Mn_2O_7 , aux propriétés oxydantes spectaculaires) [45].

- Le manganèse dans l'environnement [53,54]

Le manganèse compose 0,1% de la croûte terrestre et omniprésent dans l'environnement. Il est présent dans de nombreux types de roches et sédiments, dans le sol et dans l'eau

Des sources anthropiques directes existent depuis la révolution industrielle dans les secteurs des mines et de l'industrie métallurgique (exploitation minière, du traitement des minéraux, puis production de manganèse mais aussi de ses alliages, d'acier et de fer). Le lessivage par les pluies des zones industrielles où il est extrait, raffiné, utilisé ou recyclé en est

une autre source (notamment en cas de drainage minier acide, de même pour le lessivage de la nécromasse en contenant (tissus animaux ou végétaux, dont feuilles mortes, fumiers...)).

Dans l'eau, la chimie de l'environnement du manganèse est principalement régie par le pH et les conditions redox du milieu ; Mn (II) dominant quand le pH et le potentiel redox sont bas et au profit d'une proportion croissante de manganèse colloïdal oxy-hydroxydes à un pH supérieur à 5,5 (dans les eaux non dystrophes). À la limite sédiment-eau, et dans le sédiment les facteurs chimiques qui contrôlent la forme chimique du manganèse sont le taux d'oxygène de l'eau sus-jacente, et la pénétration de cet oxygène dans le sédiment, ainsi que la quantité de carbone organique benthique [55,56].

On en trouve 410 à 6 700 mg/kg de poids sec dans les cours d'eau. Ces concentrations très importantes sont atteintes localement (par exemple jusqu'à 13 400 mg/kg (en poids sec) au fond d'un lac urbain recevant des eaux de ruissellement de zones industrielles et résidentielles, et des retombées aéroportées à partir de terrils anciens. Des taux de 100 à 1 000 mg/kg (poids sec) sont cités pour la zone intertidale et les sédiments du nord de l'Adriatique. En mer Baltique de 3550 à 8 960 mg/kg (poids sec) ont été signalés sur la fraction supérieure du sédiment [57,58].

- **Toxicité**

Le manganèse est un oligo-élément (nécessaire à l'homme pour survivre) ; la carence en manganèse (moins de 2 à 3 mg/jour pour un adulte moyen), conduit - selon le modèle animal - à des troubles de la reproduction pour les deux sexes, des malformations osseuses, des dépigmentations, une ataxie et une altérations du système nerveux central. Chez l'adulte humain en bonne santé, 3 à 5 % du Mn ingéré est absorbé lors du passage du bol alimentaire dans l'intestin et passe dans le sang. Ce qui n'est pas utilisé par le métabolisme normal est ensuite rapidement éliminé par le foie qui l'excrète dans la bile qui le renvoie vers l'intestin d'où il sera évacué via les excréments. Une autre partie est retrouvée dans l'urine [59].

Des rapports de cas individuels ou en séries d'intoxication sont régulièrement faits depuis 1837. Une étude canadienne a conclu que dans l'eau potable, il peut nuire aux performances cognitives et au développement intellectuel de l'enfant [60].

Dans l'environnement, les effets négatifs apparaissent à des doses plus faibles, et avec une cinétique environnementale (mobilité dans les sols et sédiment notamment) accélérée dans les milieux anaérobies et acides, car ils rendent ce métal nettement plus biodisponible (à partir des oxydes). Sa mobilité semble très liée à son degré d'oxydation (qui dépend du pH ; avec un

transfert rapide en milieux acide et ralenti au-dessus d'un pH 7). De manière générale, en eau douce, 1 mg/litre suffit à causer des effets toxiques sur les organismes aquatiques [61,62].

II-7-4 L'étain (Sn)

- Propriétés atomiques

L'étain est l'élément chimique de numéro atomique 50, de symbole Sn. Il appartient au groupe des cristallogènes ainsi qu'à la famille des métaux pauvres. Il existe dix isotopes stables de l'étain, principalement ceux de masses 120, 118 et 116. L'étain existe aux états d'oxydation 0, +2 et +4. À température ambiante le corps simple étain est un solide métallique [44].

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Sn. C'est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante [63]. Le nom d'origine latine stannum ou stagnum fut d'abord utilisé pour un mélange d'argent et de plomb. L'étain est un métal hautement cristallisé qui « crie » ou « pleure » lorsqu'on en plie une barre par la rupture des liaisons cristallines.

- Caractéristiques physiques [64]

L'étain résiste à la corrosion par l'eau de mer et l'eau douce, mais peut être attaqué par les acides forts. Cette résistance est de nature cinétique puisque le potentiel normal du couple $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} = -0,136 \text{ V}$. Il est donc thermodynamiquement attaqué par l'eau, et bien sûr par l'oxygène.

- Toxicité

La présence de l'étain dans des eaux basiques ou alcalines peut être très toxique pour les microorganismes [65]. L'étain est aussi un puissant produit anti-algues, il est utilisé sous forme d'organo-étain pour traiter les coques de bateau avec une peinture contenant une substance dérivé du tributylétain $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}$ [66]. Ces composés utilisés pour empêcher la fixation des algues sur les coques des navires sont toxiques pour l'environnement [67, 68], ce qui en fait limiter l'usage actuellement.

II-7-5 Le nickel (Ni)

- Propriétés atomiques [69, 70]

Le nickel est l'élément chimique de numéro atomique 28, de symbole Ni. Le corps simple nickel est un métal [69]. Le nickel est un élément métal de transition du bloc d, le plus léger du groupe.

L'atome de nickel possède deux configurations électroniques, $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ et $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$, qui sont très proches en énergie. Le symbole $[\text{Ar}]$ désigne les électrons du cœur qui ont la configuration de l'atome d'argon. Il existe un désaccord au sujet de la configuration devant être considérée comme étant de plus basse énergie.

Ce choix est en accord avec la règle de Klechkowski, qui prévoit que la sous-couche 4s sera remplie avant la 3d. Il est d'ailleurs appuyé par le fait expérimental que l'état de plus basse énergie de l'atome de nickel est un niveau de la configuration $3d^8 4s^2$, à savoir le niveau $3d^8 ({}^3F) 4s^2 {}^3F, J = 4$.

Cependant, chacune de ces deux configurations correspond à un ensemble d'états quantiques d'énergies différentes. Les deux ensembles des énergies se recouvrent, et l'énergie moyenne des états de la configuration $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$ se trouve en fait inférieure à l'énergie moyenne des états de la configuration $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. Pour cette raison, les publications de recherche au sujet des calculs de la structure atomique considèrent que la configuration électronique fondamentale du nickel est $[\text{Ar}] 3d^9 4s^1$.

L'atome de nickel est paramagnétique

- Propriétés physico-chimiques [70]

Le nickel est un métal blanc argenté, parfois légèrement grisâtre, de densité 8,8 à 8,9. Il existe sous deux variétés allotropiques, le Ni_α hexagonale instable et le Ni_β cubique face centrée, variété la plus stable.

Ce corps cristallin de maille cubique est souvent déjà brillant, il possède un bel éclat brillant par polissage. Il fait partie du groupe des métaux non-ferreux. Le nickel est classé comme métal de transition, c'est un corps solide assez dur, le plus dur des métaux après le chrome, tenace, ductile, malléable, en particulier plus malléable que le cobalt. Pour le

métallurgiste, les propriétés mécaniques du nickel sont voisines de celles du fer. Il se laisse laminier et étirer en fils assez fins. Le nickel est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité.

La chimie du nickel [70] est marquée par les complexes colorés de Ni(II) avec des configurations électroniques suivant la théorie des ligands ou champ de coordination. Leurs structures peuvent être selon l'hybridation :

- dsp^2 en plan-carré, à comportement diamagnétique et le plus souvent rouge, brun, jaune, par exemple $[Ni(CN)_4]^{2-}$
- sp^3 tétraédrique, paramagnétique, le plus souvent bleu ou vert, par exemple $[Ni(Cl)_4]^{2-}$
- sp^3d^2 octaédrique, par exemple $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ou $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

Les complexes de Ni(II) sont difficilement oxydables en complexes de Ni(III), au contraire des ions et complexes de cobalt et de fer. Mais les complexes de Ni(II) peuvent facilement être réduits en Ni(I) voire en Ni(0). Ainsi le complexe cyanuré $[Ni(CN)_4]^{2-}$ peut être réduit en $[Ni(CN)_3]^{2-}$, voire en $[Ni(CN)_4]^{4-}$.

L'ion nickel, comme l'ion vanadium, se retrouve piégé dans les structures supramoléculaires de type porphyrine, par exemple au sein des fractions lourdes de pétrole brut.

- Toxicité

Le nickel est souvent associé au Fe, Cu, Cr et Co dans les minerais de zinc. On le retrouve particulièrement dans les minerais sulfures (65 % de la production mondiale) extrait des sous-sols (teneur en nickel de 0,7 % à 3 %) et dans les minéraux silicates se trouvant en surface. Les apports de nickel (essentiellement sous forme particulaire) au milieu aquatique proviennent de phénomènes naturels comme le volcanisme ou les incendies de forêt mais aussi de la combustion du pétrole et de l'industrie des métaux non ferreux. Le nickel à faible concentration est un élément essentiel pour les organismes aquatiques. Néanmoins, des effets sur la reproduction de certains bivalves ont été observés à des concentrations très élevées (rarement observées dans l'environnement), supérieures à 300 kg/l [71,72].

En très faible quantité et sous des formes assimilables par l'organisme, le nickel est considéré comme un oligo-élément pour les animaux, également indispensable à la croissance des plantes.

Si le corps simple métal nickel sous forme compacte et massive n'est en principe pas toxique, un contact prolongé avec la peau et les muqueuses peut provoquer des démangeaisons, des prurits et parfois des allergies. L'ingestion de sels solubles dilués dans l'eau provoque nausées, vomissements, diarrhées.

Certains composés de nickel sont des corps dangereux ou très toxiques, par exemple le nickel tétra-carbonyle, cancérigène reconnu, présent dans les vapeurs ou fumées. Même la poussière de nickel ou les diverses poudres de nickel finement divisés, utilisé en catalyse, sont également reconnues cancérigènes, ils provoquent d'abord par contact et à faibles doses chroniques des dermatites et des allergies cutanées.

La présence conséquente de nickel d'origine naturelle est toxique : c'est le cas sur les sols ultramafiques. Les sols contaminés massivement par le nickel deviennent stériles et la végétation rare, mises à part quelques rares espèces végétales à grande résistance.

II-7-6 Le chrome (Cr)

- Propriétés atomiques [63,64]

Le chrome est l'élément chimique de numéro atomique 24. Son étymologie vient du grec chroma signifiant couleur, car les composés du chrome sont diversement colorés.

Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2, +3, +6 ; +3 étant le plus stable. +4 et +5 sont relativement rares. Les composés du chrome d'état d'oxydation +6 sont de puissants oxydants. Le chrome dans son état d'oxydation +2 est un réducteur.

- Le chrome dans l'environnement

Le chrome est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Le principal minéral de chrome est la chromite (FeCr_2O_4). La concentration moyenne en chrome dans les sols est de 50 mg.kg^{-1} [73]. Cette concentration varie selon le type de sol.

Ainsi, les roches magmatiques ultrabasiques (serpentinites, péridotites) présentent des teneurs en chrome de l'ordre de 1500 à 3000 mg.kg^{-1} [74].

Dans les sols, aux pH et potentiels redox de l'environnement le chrome est sous les formes Cr (III) et Cr (VI) [75]; Le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. La forme hexavalente est la plupart du temps introduite dans l'environnement par les activités anthropiques.

Le chrome peut alors être émis dans l'atmosphère, sous forme particulaire, ou rejeté dans les milieux aquatiques. Une fois dans l'environnement, la spéciation de Cr peut changer sous l'effet de paramètres, tels que la présence de matière organique, d'oxydes métalliques, le potentiel rédox et le pH.

Le chrome (III) se présente, en solution, sous les formes suivantes : Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})^{4-}$. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ présente une solubilité très faible. Il peut être également inclus dans des hydroxydes de la forme, $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$, il peut se substituer au fer dans des oxydes tel que la magnétite et dans une moindre mesure à l'aluminium dans les argiles [75]. Il peut former des complexes avec la matière organique, car elle possède de nombreux groupements fonctionnels. La mobilité de Cr (III) dépend alors de la solubilité de la matière organique, qui est fonction du pH.

Dans le milieu naturel, seul les oxydes de manganèse (MnOOH) et l'oxygène moléculaire sont capables d'oxyder Cr (III) en Cr (VI) [76]. L'adsorption de Cr (VI) dépend du pH. Aux pH compris entre 2 et 7, les hydroxydes de Fe et d'Al présentent une affinité potentielle pour Cr (VI) [77].

- Toxicité

Il fait partie des métaux toxiques présent dans certains déchets industriels, d'incinérateurs, ou dans certains sédiments, pour lesquels on cherche des solutions d'inertage aussi durables que possibles par exemple dans des matrices de ciment [78].

Le chrome trivalent est connu comme étant un élément essentiel dans le métabolisme protéique, lipidique et glucidique des mammifères [79]. Les carences en Cr (III) induisent une augmentation des concentrations d'insuline circulante, une hyperglycémie, une hypercholestérolémie, une augmentation des graisses corporelles, une diminution de la numération spermatique, une diminution de la fertilité, un raccourcissement de l'espérance de vie [73]. Le principal mécanisme de défense de l'organisme vis-à-vis des effets de Cr (VI) est la réduction de celui-ci en Cr (III). Dans ces conditions, des doses élevées de Cr (VI) sont nécessaires pour saturer les capacités de réduction de l'estomac, induisant ainsi des effets

toxicologiques significatifs. Ces effets peuvent être de natures différentes qu'il s'agisse d'une intoxication aiguë ou chronique.

II-7-7 Le plomb (Pb) [63,64]

- Propriétés atomiques

Le plomb est l'élément chimique de numéro atomique 82, de symbole Pb. C'est un membre du groupe des cristallogènes. Le mot et le symbole viennent du latin plumbum (même sens).

Le plomb est un métal gris bleuâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, malléable. C'est un élément toxique, mutagène et cancérigène [80]. Deux sels de plomb, le chromate et l'arséniate, sont considérés comme carcinogènes.

Le plomb est un contaminant de l'environnement, toxique et écotoxique dès les faibles doses [81].

Les maladies et symptômes qu'il provoque chez l'homme ou l'animal sont regroupés sous le nom de « saturnisme ».

- Toxicité

Le plomb compte avec le mercure et le cadmium parmi les 3 contaminants les plus toxiques et fréquents de notre environnement.

Les analyses des carottes de glace polaires ou de glaciers montrent qu'il était quasiment absent de l'atmosphère pré-industrielle, sauf dans l'Antiquité gréco-romaine où les fonderies de plomb ont pollué l'environnement [82], parfois à un degré dépassant celui des retombées de plomb de l'essence dans les années 1970 [83]. Signature également retrouvée dans les sédiments des ports de l'antiquité.

Le plomb peut en outre agir en synergie avec d'autres éléments traces métalliques toxiques ou non et d'autres polluants (organiques ou acides par exemple). Le plomb, le cuivre, le cadmium, le mercure et le sélénium sont aujourd'hui trouvés dans les couches récentes labourées à des taux de +84 % à +225 % plus élevés que dans les sols sous-jacents a priori pas ou peu pollués [84]. Le plomb n'est ni dégradable ni biodégradable. En tant que contaminant du sol, il est très stable : sa demi-vie géochimique, c'est-à-dire le temps au bout duquel la moitié de ce

plomb s'est dispersée dans l'environnement, serait d'environ 7 siècles [85]. Il est plus mobile et écotoxique dans les milieux naturellement acides ou touchés par l'acidification anthropique. Beaucoup d'usages historiques du plomb ou de ses composés sont désormais proscrits en raison de la toxicité du plomb pour le système nerveux et la plupart des organes vitaux (saturnisme) [86].

Le seuil de toxicité du plomb inorganique en milieu aquatique apparaît à partir de 0,5 kg/L (ou l'on observe par exemple un retard de croissance chez le phytoplancton). De plus, les niveaux de bioaccumulation chez les organismes aquatiques engendrent, à terme, une plus forte toxicité pour l'homme (située en bout de la chaîne alimentaire). Absorbés par ce dernier, les ions Pb^{2+} entrent en compétition avec les ions Ca^{2+} pour la formation des os (saturnisme) [9, 87].

II-7-8 Le cuivre (Cu) [63,64]

- Propriétés atomiques

Le cuivre est l'élément chimique de numéro atomique 29, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal.

Le cuivre est un élément du groupe 11, de la période 4, un élément du bloc d métal de transition.

Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale s occupée par un seul électron sur des sous-couches p et d totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques (configuration électronique $Ar 3d^{10} 4s^1$). Les trois métaux de ce « groupe du cuivre » ont un caractère de noblesse et de rareté accru, du cuivre semi-noble à l'or véritablement noble, le premier caractère s'expliquant par leurs rayons atomiques faibles et leurs compacités d'empilement atomique, leurs potentiels d'ionisation plus importants à cause des sous-couches d, leurs points de fusion relativement élevés et leurs faibles réactivités ou relatives inerties chimiques [88, 89].

- Le cuivre dans l'environnement

Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre à faible dose est essentiel au développement de toute forme de vie. Il est majoritairement utilisé par l'homme sous forme de métal.

L'élément cuivre, du fait de son caractère chalcophile ou son attirance pour l'élément soufre S, apparaît le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfo-sel. On le trouvait en quantités importantes dans l'île de Chypre surnommée l'île aux mille mines [90]. Les minéraux sulfures comme la chalcopirite (CuFeS_2), bornite (Cu_5FeS_4), cubanite (CuFe_2S_3) et surtout la covelline (CuS) et la chalcosine (Cu_2S) sont des sources intéressantes de cuivre, de même que ses carbonates : azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) et malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) et un de ses oxydes : cuprite (Cu_2O).

Les composés du cuivre se présentent sous plusieurs états d'oxydation, généralement +2, par lesquels ils confèrent une couleur bleue ou verte due aux minéraux qu'ils constituent, comme la turquoise. Cette propriété des sels de cuivre Cu^{2+} fait qu'ils ont été largement utilisés à travers l'histoire dans la fabrication des pigments. Les éléments architecturaux et les statues en cuivre se corrodent et acquièrent une patine verte caractéristique. Le cuivre se retrouve de manière significative dans les arts décoratifs, à la fois sous forme métallique et sous forme de sels colorés [91].

Les composés de cuivre présentent trois états d'oxydation :

- le cuivre(I), souvent nommé cuivreux
 - le cuivre(II), souvent nommé cuivrique
 - le cuivre(III)
- **Toxicité [92]**

Le cuivre et surtout ses sels solubles sont reconnus toxiques et vénéneux à doses conséquentes ou fortes. À très faible dose, il s'agit d'un oligo-élément bien connu. Le corps humain contient environ 150 mg de cuivre sous diverses formes, et les besoins quotidiens sont de l'ordre de 2 mg pour une personne de 75 kg.

Il ne faut pas conserver des aliments dans des vases ou récipients en cuivre. La sagesse antique réservait ce métal à surface propre aux opérations de chauffage ou de transferts thermiques avec parfois des effets catalytiques recherchés, car les opérateurs connaissaient la dangerosité des sels solubles et vénéneux.

L'ion cuivrique Cu^{2+} est soluble dans l'eau, ses solutions aqueuses sont un poison violent pour les micro-organismes et même à faible concentration.

Il est naturellement présent dans le corps humain et indispensable au bon fonctionnement de nombreuses fonctions physiologiques : système nerveux et cardiovasculaire, absorption du fer, croissance osseuse, bonne marche des fonctions immunitaires et régulation du cholestérol [92].

La toxicité de ce métal pour les organismes aquatiques dépend de la forme chimique et de l'état d'oxydation dans lequel il se trouve. Néanmoins, la concentration létale apparaît pour certaines espèces à partir de 2 kg/l (larve d'huître par exemple) alors que des retards de croissance sont observés chez le phytoplancton au-delà de 4 kg/l [71].

Du fait de ses propriétés algicides, bactéricides et antifongiques, le cuivre est également utilisé comme pesticide pour l'agriculture. Conformément à la Directive européenne [93,94], il peut être utilisé en agriculture biologique sous forme d'hydroxyde de cuivre, d'oxychlorure de cuivre, de sulfate de cuivre et d'oxyde de cuivre. Il est en particulier utilisé en viticulture biologique sous forme de bouillie bordelaise pour lutter contre le mildiou.

Une utilisation du cuivre en trop grande quantité existent. De telles pratiques conduisent à une trop forte concentration de cuivre dans les lisiers, qui après épandage, peuvent alors poser des problèmes environnementaux (des phénomènes de phytotoxicité pourraient apparaître à moyen terme dans certaines régions d'élevage intensif). Une réduction des apports de cuivre dans les vignobles serait un moyen de diminuer ces risques environnementaux [95].

II-8 Valeurs guides des sédiments

La pollution métallique des sédiments présente des risques pour l'environnement aquatique (faune et flore). Cette contamination présente des risques pour l'Homme par le biais d'expositions directes et indirectes (par ex. consommation de poissons contaminés). L'absence de critères de qualité et de recommandations en Algérie pour la surveillance de la qualité des sédiments peut causer des effets négatifs pour l'environnement.

Les sédiments ont fait l'objet d'études depuis plusieurs décennies en Amérique du Nord, pionnier dans l'évaluation du risque écotoxique des sédiments. A l'échelle européenne, en revanche, c'est au début des années 2000, que le sédiment a pris une place importante dans l'évaluation de l'état écologique des cours d'eau. En effet, après l'avoir longtemps ignoré, la Directive cadre sur l'eau (DCE), qui a pour objectif «le bon état écologique des cours d'eau» d'ici 2015, préconise, dans son approche par bassin versant, de ne pas négliger ni ignorer la

contamination des sédiments en place, même si elle est complexe, car le statut écologique des eaux de surface en dépend [96-98].

II-8-1 Critères de qualité des sédiments

Des critères de qualité basés sur des données écotoxicologiques permettent l'estimation d'un risque de toxicité sur les organismes benthiques. Les valeurs TEC et PEC (Tableau II.3) pour les sédiments d'eau douce, développées par MacDonald [96], semblent correspondre le mieux à l'objectif de protection des sédiments.

La TEC «Threshold Effect Concentration » correspond à une concentration en dessous de laquelle on ne se s'attend pas à observer des effets. La PEC «Probable Effect Concentration» correspond à une concentration à partir de laquelle une forte probabilité d'avoir des effets est attendue. Des valeurs de TEC et de PEC ont été définies de manière consensuelle pour 28 substances. Nous présentons dans le tableau II.3 uniquement les six métaux lourds étudiés.

Des valeurs guides ont été aussi fixées (Tableau II.3). Elles représentent un niveau supplémentaire dans la gestion de la contamination des eaux et pour suivre la contamination des sédiments par les substances organiques et inorganiques [97].

Les «valeurs guides» (sédiment guidelines) résultent des différentes approches. Certaines valeurs découlent des expériences réalisées sur les organismes aquatiques exposés à des sédiments contenant des métaux à des teneurs croissantes. Certaines valeurs résultent des expériences sur les organismes aquatiques et en tenant compte de l'acceptabilité sociale et la faisabilité économique [98].

Tableau II.3 – Valeurs guides des métaux étudiés dans les sédiments (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ poids sec)

Métaux	Fe	Zn	Mn	Sn	Ni	Cr	Pb	Cu
TEC	-	121.00	-	-	22.70	43.40	35.80	31.60
PEC	-	459.00	-	-	48.60	111.00	128.00	149.00
NOAA ER-L	-	120	-	-	30	90	35	70
NOAA ER-M	-	270	-	-	50	145	110	390
EPA non pollué (inférieur à)	17 000	90	300	-	20	25	40	25
EPA pollué (supérieur à)	25 000	200	500	-	50	75	60	50
EPA SQG	-	270	-	-	50	145	110	390

En toxicologie environnementale, la gamme des effets faible (ERL) et la gamme des effets médianes (ERM) [effects range low (ERL) and effects range median (ERM)] sont des mesures de toxicité dans les sédiments marins. Ils sont utilisés par les organismes publics aux États-Unis dans la formulation de lignes directrices pour l'évaluation des dangers de la toxicité, en particulier des métaux traces ou des contaminants organiques.

Les mesures ERL et ERM sont exprimées sous forme de concentrations chimiques spécifiques d'une substance toxique dans les sédiments. L'ERL indique la concentration en dessous de laquelle les effets toxiques sont à peine observés ou prédits: le ERM indique que les effets ci-dessus sont généralement ou toujours observés [99]. Ils proviennent de tests de toxicité biologique et d'échantillonnage synoptique.

Les valeurs numériques sont incorporées dans les lignes directrices sur la qualité des sédiments (SQG) [sediment quality guidelines (SQGs)] qui ont été développées par Long and Morgan [100] pour le programme national d'état et de tendances de l'Administration océanique et atmosphérique (NOAA) [National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)] comme outils informels pour évaluer si une concentration d'un contaminant dans les sédiments pourrait avoir des effets toxicologiques [101]. Ces lignes directrices sont utilisées pour le dépistage des

sédiments pour les métaux traces et les contaminants organiques. Ils ne sont en aucun cas des critères réglementaires et ne sont pas destinés à être utilisés en tant que tels [102].

Les lignes directrices sur la qualité des sédiments (SQG) sont utilisées par les organismes fédéraux américains, les agences de l'État et les cabinets d'experts-conseils en environnement pour caractériser les niveaux toxiques de produits chimiques dans les sédiments marins et d'eau douce.

L'EPA [United States Environmental Protection Agency (EPA)] utilise les valeurs ERL et ERM comme un type de sédiment « benchmark ». Ils définissent une référence comme une concentration qui, lorsqu'elle est dépassée, risque de causer des dommages ou des risques importants pour les humains ou les animaux dans l'environnement [102].

Références bibliographiques

- [1] Adriano D C. (2001). Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York.
- [2] Loué A. (1993). Oligo-éléments en agriculture. Ed. Nathan (ed), 45-177.
- [3] Kabata-Pendias A and Pendias H. (2001). Trace elements in soils and plants. CRC Press, London.
- [4] Baker A J M and Walker P L. (1989). Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Heavy metal tolerance in plants - Evolutionary aspects. Shaw, A. (Eds). CRC Press, 155-177.
- [5] Babich H and Stotzky G. (1980). Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, Crit. Rev. Microbiol. 8, 99-145.
- [6] Ludovic LESVEN L. (2008). Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Thèse de Doctorat en Optique, Lasers, Physico-Chimie, Université des Sciences et Technologies de Lille, Fra, 14 p.
- [7] Stumm W et Morgan J J. (1996). Aquatic Chemistry 3rd ed., Wiley, New York, 1022 p.
- [8] Burgess RM et Scott K J. (1992). The Significance of In Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column: Processes and effects. Sediment Toxicity Assessment, G.A. Burton, Ed., Lewis Publishers, Chelsea, MI, pp. 129-165.
- [9] Fairbrother A., Wenstel R., Sappington K., Wood W. (2007). Framework for Metals Risk Assessment. Ecotoxicology and Environmental Safety 68 145–227.
- [10] Haynes D., Johnson JE. (2000). Organochlorine, heavy Metal and Polyaromatic Hydrocarbon Pollutant Concentrations in the Great Barrier Reef (Australia) Environment: a Review. Mar Pollut Bull 41:267-278.
- [11] McPherson CA., Chapman PM. (2000). Copper effects on potential sediment test organisms: the importance of appropriate sensitivity. Mar Pollut Bull 40(8):656-665.
- [12] Hagopian-Schlekat T., Chandler GT., Shaw TJ. (2001). Acute toxicity of five sediment associated metals, individually and in a mixture, to the estuarine meiobenthic harpacticoid copepod *Amphiascus tenuiremis*. Mar Environ Res 51:247-264.
- [13] Ankley G.T., Di Toro D.M., Hansen D.J. and Berry W.J. (1996) Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. Environ. Toxicol. Chem. 15, 2056-66.

- [14] Dean J G., Bosqui F L., Lanouette K H. (1972). Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science et Technologie* ; 6: 518-522.
- [15] Martin J M. and Meybeck M. (1979). Elemental mass-balance of material Carried by major World Rivers. *Marine Chemistry*; 7(3): 173-206.
- [16] Meybeck M., Lestel L., Bonté P., Moilleron R., Colin J R., Rousselot O., Hervé D., De Pontevès C., Grosbois C. and Thévenot D R. (2007). Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Hg, Pb, Zn) in the Seine River Bassin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of the total Environment*; 375: 204-231.
- [17] Förstner U., Wittmann GTW. (1979). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, New York. pp 475.
- [18] Mason AZ., Jenkins KD. (1995). Metal detoxication in aquatic organisms. In *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Eds Tessier A, Turner DR, Vol 3. Wiley and Sons, Chichester, pp. 469-608.
- [19] Morisson GMP. (1989). Trace element speciation and its relationship to bioavailability and toxicity in natural waters. In: Batley GE (ed). *Trace element speciation: analytical methods and problems*. CRC Press. Boca Raton. 25-41.
- [20] Sageman B B. and Lyons T W. (2004). Geochemistry of fine-grained sediments and sedimentary rocks. In *Treatise on Geochemistry*, H.D. Holland & K.K. Turkerian, Ed. F.T. Mackenzie, Elsevier 7:115-158.
- [21] Joubert A. (2008). Étude de l'effet de facteurs environnementaux sur les processus biogéochimique de mobilisation de Pb, Zn, Cd, As et Hg dans les sols. Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 335 p.
- [22] Mason R. (2013). *Trace metals in aquatic systems*. Wiley-Balckwell ed. Oxford, 440 p.
- [23] Baize D. (1997). *Teneurs totales en éléments trace métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation*. INRA éditions, Paris, 410 p.
- [24] Quevauviller P. (1998). *Method performance studies in speciation analysis*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 71-75.
- [25] Bennett B G., Clarkson T W., Horning D F., Lin-Fu J S., Needlman H L., Nogawa K., Winneke G. and Zielhuis R L. (1984). Perspectives and prospectives on health effects of metals. In Nriagu J.O. *Changing, metal cycles and human health*, Berlin, Springer-Verlag 58: 407-423.
- [26] Nirel P M V. and Morel F M M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. *Water research* 24(8): 1055–1056.

- [27] Citeau L. (2003). Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 217 (1-3): 11-19.
- [28] Girard M C., Walter C., Remy J C., Berthelin J., Morel J L. (2005). *Sol et environnement*. Dunod éditions, Paris, 816 p.
- [29] Alvarez E., Fernández Marcos M L., Vaamonde C. and Fernández-Sanjurjo M J. (2003). Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *The Science of the total environment* 313(1-3): 185-97.
- [30] Le Mot Y M. (1998). Localisation des éléments métalliques et identification de leurs phases porteuses dans les sols du périmètre agricole d'une friche industrielle. Région Nord-Pas-Calais. Mémoire de DEA, Université Paris XII-Val de Marne, 45 p.
- [31] Calvet R. (2003). *Le sol : propriétés et fonctions - Volume 2 : Phénomènes physiques et chimiques*. Paris : France agricole éditions-Dunod, 511 p.
- [32] Da Cunha A. and Ruegg J. (2003). *Développement durable et aménagement du territoire*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 350 p.
- [33] Kabata-Pendias A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group, 505 p.
- [34] Zhang C., Qiao Q., Piper J D A. and Huang B. (2011). Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods. *Environmental Pollution* 159(10): 3057-3070.
- [35] Zhang M et Pu J. (2011). Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils. *Journal of Environmental Sciences* 23(4): 607-615.
- [36] Simpson S., Batley G., Chariton A., Stauber J., King C., Chapman J., Hyne R., Gale S., Roach A. & Maher W. (2005) *Handbook for Sediment Quality Assessment*. ed. by CSIRO), Bangor, NSW, Australia.
- [37] Dupree C. and Ahrens A. (2007) polycyclic aromatic hydrocarbons in Auckland's aquatic environment: source concentrations and potential environmental risks. Auckland Regional Council Technical Prepared by NIWA for Auckland Regional Council.
- [38] Chapman P.M., Wang F.Y., Janssen C., Persoone G. & Allen H.E. (1998) Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 55, 2221-43.

- [39] Wolz J., Engwall M., Maletz S., Takner H.O., van Bavel B., Kammann U., Klempt M., Weber R., Braunbeck T. & Hollert H. (2008) Changes in toxicity and Ah receptor agonist activity of suspended particulate matter during flood events at the rivers Neckar and Rhine - a mass balance approach using in vitro methods and chemical analysis. *Environmental Science and Pollution Research* 15, 536-53.
- [40] Baudrimont M., Schäfer J., Marie V., Maury-Brachet R., Bossy C., Boudou A. & Blanc G. (2005) Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Crassostrea gigas*, *Cerastoderma edule* and *Ruditapes philippinarum*) in the Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France). *Sci. Total Environ.* 337, 265-80.
- [41] Paul Pascal P., Bothorel Adolphe Pacault, Guy Pannetier. 1958. Nouveau traité de chimie minérale : Fer et complexes du fer, vol. 17-18, Masson.
- [42] Tagliabue A. (2017). The integral role of iron in ocean biogeochemistry; *Nature* 543, 51–59 (02 Mars 2017).
- [43] Gladys O, Latunde-Dada, Wenge Yang and Mayra Vera Aviles. (2016). *In Vitro Iron Availability from Insects and Sirloin Beef* », *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 64, n° 44, , p. 8420–8424
- [44] David R. (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc. 90^e éd., 2804 p.
- [45] IUPAC. 1997. *Compendium of Chemical Terminology* (« Gold Book »), 2^e éd.. Version corrigée en ligne: (2006). : « Transition element: an element whose atom has an incomplete d sub-shell, or which can give rise to cations with an incomplete d sub-shell. »
- [46] Dreulle P. (1983). Dossier sur le Zinc, *Techniques de l'Ingénieur*.
- [47] Negrel P. (1997). Multi-element chemistry of Loire estuary sediments: anthropogenic vs. natural sources. *Estuary Coastal Shelf Sci.*, 44 (1997): 395-410.
Lazzerini M. (2007). Effect of zinc supplementation on child mortality , *Lancet*, 370:1194-1195.
- [48] Chiffolleau J F., Cossa D., Auger D. and Truquet I. (1994). Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47(2): 145-158.
- [49] Lazzerini M. (2007). Effect of zinc supplementation on child mortality , *Lancet*, 370:1194-1195.
- [50] Dardenne M, Zinc and immune function *European Journal of Clinical Nutrition* .2002.56, Suppl 3, 20 – 23.
- [51] Heemsbergen DA., McLaughlin MJ., Whatmuff M., Warne MS., Broos K., Bell M., Nash D., Barry G., Pritchard D., Penney N. (2009). Bioavailability of zinc and copper in biosolids compared to their soluble salts. *Environ Pollut*; 158(5):1907-15. Epub.

- [52] Smith SR. (2009). A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ Int.* an; 35(1):142-56. Epub 2008 Aug 8.
- [53] Adriano DC. (1986). Trace elements in the terrestrial environment. New York, NY, Springer – Verlag.
- [54] Birge WJ. (1978). Aquatic toxicology of trace elements of coal and fly ash. In: Thorp JH, Gibbons JW, eds. Energy and environmental stress in aquatic systems. Augusta, GA, US Department of Energy, pp. 219 – 240 (US Department of Energy Symposium Series 48; CONF - 771114).
- [55] Bratina BJ., Stevenson BS., Green WJ., Schmidt TM .(1998). Manganese reduction by microbes from oxic regions of the Lake Vanda (Antarctica) water column. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(10):3791 – 3797
- [56] Balzer W. (1982). On the distribution of iron and manganese at the sediment/water interface: thermodynamic versus kinetic control. *Geochimica and Cosmochimica Acta* , 46:1153 – 1161
- [57] Adams F., Wear J I. (1957). Manganese toxicity and soil acidity in relation to crinkle leaf of cotton. *Soil Science Society of America Proceedings*, 21:305 – 308
- [58] Barcan VS., Kovnatsky E F., Smetannikova M. (1998). Absorption of heavy metals in wild berries and edible mushrooms in an area affected by smelter emissions. *Water, Air and Soil Pollution*, 103(1 – 4):173 – 195.
- [59] Mergler D. (1999). Neurotoxic Effects of Low Level Exposure to Manganese in Human Populations; *Environmental Research* ; Vol. 80, n°2, février 1999, Pages 99 102.
- [60] Levy B S. and Nassetta W J. (2003). Neurologic effects of manganese in humans: a review. *International journal of occupational and environmental health*, 9(2), 153-163.
- [61] Bowen JE.1972. Manganese – silicon interaction and its effect on growth of Sudangrass. *Plant and Soil*, 37:577 – 588.
- [62] Clark D S., Ito K., Horitsu H. (1966). Effect of manganese and other heavy metals on submerged citric acid fermentation of molasses; *Biotechnology and Bioengineering* Volume 8, Issue 4, pages 465–471.
- [63] Mahan B H. (1987). *Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A.*
- [64] David R. Lide. (2009). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc. 90° éd., 2804 p.
- [65] Pawlik-Skowronska B., Kaczorowska R. and Skowronski T. (1997). The impact of inorganic tin on the planktonic cyanobacterium *Synechocystis aquatilis*: The effect of pH and humic acid. *Environmental Pollution*, 97(1-2): 65-69.

- [66] Gavilán García I., Gavilán García A. and Castro Díaz J. (2004). Organometales. In: A. Fernandez Bremauntz, M. Yarto Ramirez et J. Castro Díaz (Eds.), *Las sustancias tóxicas persistentes*. Instituto Nacional de Ecología, México, pp. 1-64.
- [67] Oliver L M., Fisher W S., Volety AK. and Malaeb Z. (2003). Greater hemocyte bactericidal activity in oysters (*Crassostrea virginica*) from a relatively contaminated site in Pensacola Bay, Florida. *Aquatic Toxicology*, 64(4): 363-373.
- [68] Moreno-Garrido I., Lubian L M., Jimenez B., Soares A M V M. and Blasco J. (2007). Estuarine sediment toxicity tests on diatoms: Sensitivity comparison for three species *Sedimentological and ecohydrological processes of Asian deltas: The Yangtze and the Mekong*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 71(1-2): 278-286.
- [69] Scerri Eric R. (2007). *The periodic table: its story and its significance*, Oxford University Press, (ISBN 0-19-530573-6), p. 239–240.
- [70] Joseph R. (2000). *Nickel cobalt and their alloys*, ASM International / Handbook Committee, 442 pages. ISBN 9780871706850.
- [71] Faibrother A, Fairbrother A, Wenstel R, Sappington K, William W. 2007. *Framework for Metals Risk Assessment*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68, 145–227.
- [72] Custer K W., Hammerschmidt C R. and Burton G A. (2016). Nickel toxicity to benthic organisms: The role of dissolved organic carbon, suspended solids, and route of exposure. *Environmental Pollution*, 208, 309-317.
- [73] Pichard A., Bisson M., Diderich R., Houeix N., Hulot C., Lacroix G., Lefevre J P., Leveque S., Magaud H., Morin A., Rose M., Pepin G. (2005). *Chrome et ses dérivés*, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- [74] Baize D. (1997). *Teneurs en éléments traces métalliques dans les sols (France)*, INRA. Editions, Paris, 408 p.
- [75] Bartlett R J., James J.M.(1993). Redox chemistry in soils, *Advances in Agronomy* 50, 151- 159.
- [76] Fendorf S E. (1995). Surface reactions of chromium in soils and waters, *Geoderma* 67, 55-71.
- [77] Zachara J M., Girvin D C., Schmidt R L., Resch C T. (1987). Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions, *Environmental Science and Technology* 21, 589-594.
- [78] Kindness A., Marcias A., Glasser F P.(1994). Immobilization of chromium in cement matrices. *Waste management*, 14, 3-11.
- [79] Pantsar-Kallio M., Reinikainen S P., Oksanen M. (2001). Interactions of soil components and their effects on speciation of chromium in soils, *Analytica Chimica Acta* 439, 9-17.

- [80] Pilliere F., Herve-Bazin B., Courtois B., Goutet P. (2001). Le risque cancérigène du plomb. Évaluation du risque cancérigène lié à l'exposition professionnelle au plomb et à ses composés inorganiques. Avis d'experts. Les Ulis : EDP Sciences : 105-54, 356 p.
- [81] Cappuyns V., Swennen R., Vandamme A., Niclaes M. (2006). Environmental impact of the former Pb–Zn mining and smelting in East Belgium. *J. Geochem. Explor.* 88, 6–9.
- [82] Boutron C., Rosman K., Barbante C., Bolshov M., Adams F., Hong. and Ferrari C. (2004). L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires : le cas du plomb. *Comptes Rendus Geoscience*, 336(10), 847-867.
- [83] Arnaud F., Serralongue J., Winiarski T., Desmet M. and Paterne M. (2006). Pollution au plomb dans la Savoie antique (II–III e s. apr. J.-C.) en relation avec une installation métallurgique de la cité de Vienne. *Comptes Rendus Geoscience*, 338(4), 244-252.
- [84] Sterckeman T, Douay F, Baize D, Fourrier H, Proix N, Schwartz C. (2004). Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent marine deposits from northern France ; *Applied Geochemistry* Volume 19, Issue 1, Pages 89–103.
- [85] Semlali R M., Dessogne J-B., Monna F., Bolte J., Azimi S. (2004). Modeling lead input and output in soils using lead isotopic geochemistry. *Environ Sci Technol*; 38(5):1513–21.
- [86] Li Z., Dong T., Proschel C., Noble M. (2007). Chemically diverse toxicants converge on Fyn and c-Cbl to disrupt precursor cell function. *PLoS Biol* 5(2):e35.
- [87] Chiffolleau J F. (2001). La contamination métallique. Programme scientifiques Seine-Aval. Editions Ifremer, p39.
- [88] Foucault A, Raoult JF, Cecca F, Platevoet B. (2014). Dictionnaire de Géologie, 8^e éd., français/anglais, Dunod, , 416 p. Avec la simple entrée « cuivre », p. 94.
- [89] Hammond C R. (2004). «The Elements», dans *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, 81^e éd.
- [90] Underwood E J., Suttle N F. (1999). Copper. In : *The mineral nutrition of livestock*, 3^e éd., CABI Publishing, Wallingford, Royaume-Uni, 283-342.
- [91] Clements W H., Cherry D S. and Cairns Jr J. (1988). Structural alterations in aquatic insect communities exposed to copper in laboratory streams, *Environ. Toxicol. Chem.*, 7, 715-722.
- [92] Coppenet M., Golven J., Simon J C., Le Roy M. (1993). Évolution chimique des sols en exploitations d'élevage intensif : exemple du Finistère, *Agronomie*, 13, 77-83.
- [93] European Parliament and Council. (2000). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy.

- [94] European Parliament and Council. (2001). Decision No 2455/2001/EC of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC.
- [95] Förstner U. (2007). Environmental quality standards (EQS) applicable to sediment and/or biota. *Journal of Soils and Sediments*. 7(4): 270.
- [96] MacDonald D., Ingersoll C., Berger T. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 39(1): 20–31.
- [97] Meybeck M. (2002). Riverine quality at the Anthropocene : Propositions for global space and time analysis, illustrated by Seine river. *Aquatic Sciences*. 64, pp 376-393.
- [98] Meybeck M., Laroche L., Durr H., Syvitski J P M. (2003). Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Global and Planetary Change*,39, pp, 65-93.
- [99] Long Edward R., Donald D McDonald., Sherri L. and Fred D Calder. (1995). “Incidence of Adverse Biological Effects within Range of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments.” *Environmental Management* 19.1 81-97.
- [100] Long E.R., L G Morgan. (1990). “The Potential for Biological Effects of Sediment-Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program”. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration. Seattle, Washington.
- [101] “Sediment Quality Guidelines Developed for the National Status and Trends Program”. (2012). NOAA. 1999. Accessed: June 4.
- [102] “Sediment Benchmarks for Aquatic Life”. (2012). EPA. 2011. Accessed: May 3.

Partie 2
Matériels et méthodes

Partie 2 : Matériels et méthodes

I. Contexte expérimental

I-1 Zone d'étude

La basse plaine de la Seybouse (figure I.1) s'étend sur une superficie de 6,471 km², est située dans la partie nord-est de l'Algérie et a une population d'environ 1,3 million d'habitants. Le bassin de la Seybouse se trouve dans les territoires de Wilayas de Guelma, El-Taref et Annaba. Il est bordé au nord par la Méditerranée, au sud par la Wilaya de Souk-Ahras, à l'ouest par le massif de l'Edough, le lac Fetzara et à l'est par l'Oued Mafragh. Les effluents sont torrentiels avec des contours irréguliers et des tensions longitudinales. La rivière traverse les dépressions de la Seybouse contenant de l'alluvion. Cela permet de réguler une grande quantité de précipitations hivernales reçues par la chaîne des montagnes. Quand la rivière atteint la plaine d'Annaba, elle perd son énergie et laisse derrière elle une grande quantité de sédiments. Les caractéristiques géomorphologiques de la plaine sont la barrière en pente des dunes de sable et des zones sujettes à des inondations pour permettre à la rivière de s'écouler facilement dans la mer Méditerranée [1-3].

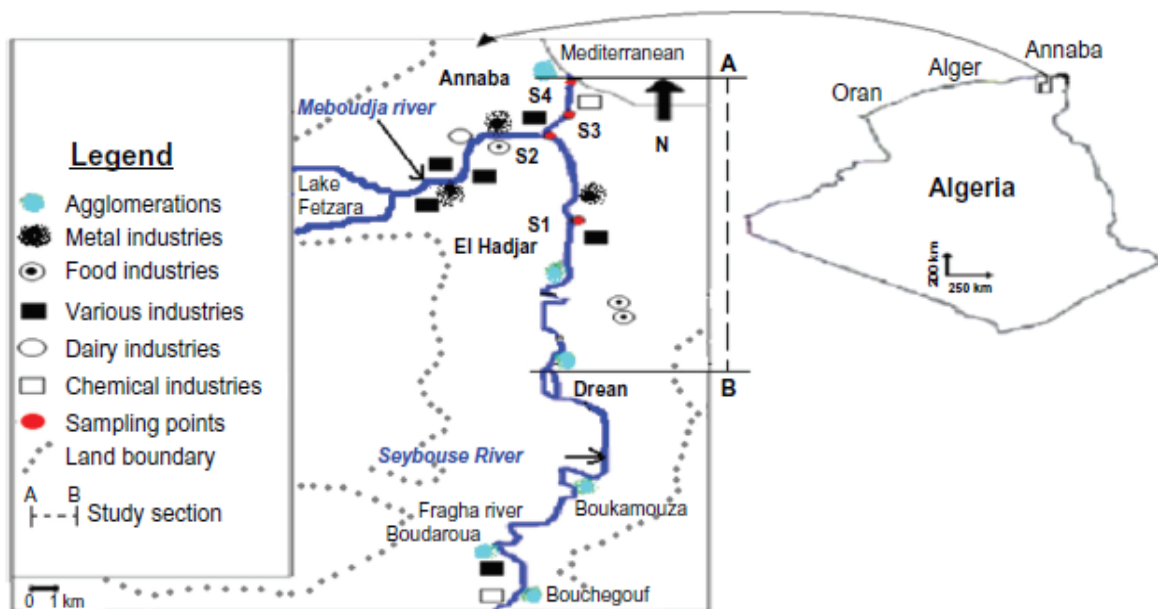


Figure I.1–Carte de la zone étudiée et les points d'échantillonnage [4].

L'Oued Seybouse se situe au nord-est de l'Algérie. Il s'étend vers le sud jusqu'à la fin de l'Atlas saharien, puis se dirige vers le nord se terminant dans le littoral d'Annaba et s'écoule

dans la Méditerranée (figure I.1). Dans l'ensemble, la Seybouse s'étend sur les limites administratives de 68 municipalités situées dans 7 wilayas. Ses ressources en eau sont vitales pour soutenir les activités économiques dans la région. La Seybouse traverse la plaine d'Annaba pour rejoindre l'Oued Meboudja dans la zone industrielle de Pont-Bouchet. L'oued Meboudja, le dernier affluent de l'oued Seybouse, assure la vidange du lac Fedzara. Le lac de Fedzara est le seul écosystème aquatique important dans la région et a récemment acquis un statut de protection officiel par le biais de la Convention Ramsar. Les dimensions du lac sont de 1917 km d'Ouest en Est et 13 km de Nord en Sud, et l'eau du lac se caractérise par une salinité élevée [5,6].

La formation du système aquifère de la plaine d'Annaba (figure I.2) se compose de sédiments Mio-Pliocène. Il s'agit d'une altération de l'argile sablonneuse (Gaud) [7].

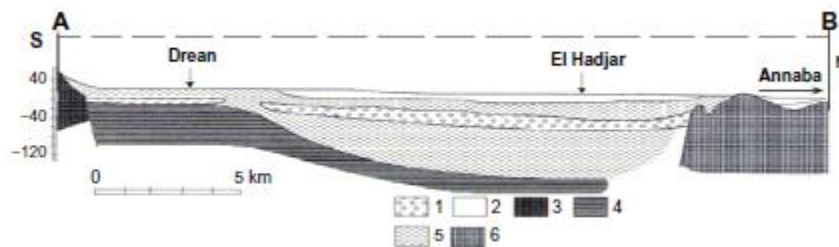


Figure I.2–Coupe hydrogéologie de la Seybouse modifiée [7].

Notes : (A à B) (1) Cailloux et graviers, (2) sable, (3) argile numidienne, (4) marne et calcaire, (5) argiles, (6) Formation métamorphique.

Du point de vue hydrogéologique, la Seybouse présente une superposition de deux nappes, l'une superficielle, constituée par des formations sablo-argileuses, et l'autre profonde, formée par des dépôts graveleux avec une matrice sablo-argileuse (figure I.2).[7].

Les activités industrielles sont très importantes dans la région et sont principalement concentrées autour des deux rives de l'Oued Seybouse et son affluent la Meboudja. Les industries les plus importantes sont : le complexe sidérurgique d'El Hadjar (Arcelor Mittal), les produits laitiers (Orelait), le traitement des métaux (SN-Metal) et le complexe d'engrais phosphaté (Fertial).

Il y a une concurrence accrue entre les utilisations de l'eau le long de la rivière. Dans l'ensemble, l'agriculture consomme plus de 70% de l'eau disponible, tandis que le secteur domestique et industriel utilise les 30% restants. En ce qui concerne les eaux souterraines, près

des deux tiers sont utilisées pour l'irrigation et un tiers est utilisé à des fins domestiques et industrielles.

La dégradation des terres devient un problème grave dans la région et l'érosion est la cause principale des problèmes d'envasement dans les réservoirs de stockage. En outre, l'Oued Seybouse reçoit des charges polluantes importantes provenant de nombreuses villes et industries.

Des travaux menés dans notre laboratoire ont montré que les eaux de la rivière Seybouse et son affluent Meboudja contiennent une série de métaux lourds. La solubilité des métaux lourds est fortement influencée par les paramètres physico-chimiques. Les cations peuvent précipiter dans les sédiments. La contamination des sédiments par les métaux lourds est devenue une préoccupation croissante pour l'environnement. Une telle contamination est souvent causée par des activités humaines.

Le but de notre étude est de déterminer les teneurs en métaux lourds (de Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu) dans les sédiments de la Seybouse et son affluent Meboudja dans la zone industrielle d'Annaba afin de prévoir leur impact sur l'environnement.

Pour la réalisation de ce travail de thèse, la détermination des paramètres physico-chimiques : taux d'humidité (H), pH(EAU), pH(KCl), conductivité électrique (CE), salinité, teneur en matière organique (MO), teneur en carbone organique total (COT), la teneur en carbonates et cations échangeables, nous permettra de mieux comprendre le mécanisme d'échange des métaux dans les sédiments.

La spectroscopie infrarouge (IRTF) nous permettra de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une substance. Les éléments étudiés peuvent s'accumuler dans des sédiments de surface contenant de la matière organique et des argiles qui contiennent des groupes fonctionnels : carbonyle (C = O), alcoolique (OH), et acide carboxylique (COOH, etc.).

Pour l'évaluation des métaux lourds, deux protocoles de digestion des sédiments par de l'eau régale (HCl + HNO₃) et par un mélange d'acide fluorhydrique (HF) et perchlorique (HClO₄) ont été préconisés.

I-2 Échantillonnage et traitement des échantillons

Les échantillons de sédiments ont été prélevés en aval des points de rejets liquides industriels. Ces stations, désignées S1 à S4 (figure I.1), se situent à des distances différentes : S1

à S2 sont à environ 2,5 km d'écart, S2 à S3, environ 2 kilomètres, et S3 à S4, à environ 4 km. S1 : sédiments près de l'aciérie d'El Hadjar (ArcelorMittal); S2: sédiments près des rivières Seybouse et Meboudja; S3: Sédiments près de la zone industrielle de Meboudja où se trouvent des petites et moyennes entreprises et S4: sédiments à quelques mètres du complexe d'engrais phosphaté.

Les échantillons de sédiments ont été recueillis à environ 1 mètre du rivage de l'Oued Seybouse et à une profondeur de 50 cm, en évitant l'introduction de la végétation. Quatre échantillons de 0,5 kg ont été prélevés dans une zone d'environ 1 m² (en utilisant une pelle en métal inoxydable) le long de la Seybouse sur les sites S1, S2, S3 et S4 en novembre 2011 (figure I.1). Seize échantillons ont été prélevés dans des récipients en polypropylène, soigneusement fermés pour éviter tout contact avec l'air. Les échantillons ont été stockés à une température de 4 °C pour empêcher une activité bactérienne qui pourrait modifier leurs propriétés. Pour la préparation des échantillons, nous avons utilisé une fraction représentative de l'échantillon pour les expériences. Les échantillons ont été séchés dans un étuve à une température de 40 °C jusqu'à ce que leurs masses soient constante. Ils sont ensuite été homogénéisés puis broyés et tamisés à travers des tamis en treillis en acier inoxydable de 2 mm. Par conséquent, toutes les analyses ont été réalisées sur les échantillons préparés de cette manière.

I-3 Distribution granulométrique des sédiments

L'étude granulométrique a été réalisée suivant la norme NF X31-107 (AFNOR, 1996) [8]. Ce travail a été réalisé au « Laboratoire d'analyses des sols et des eaux (Horizon-Annaba) ». Le protocole de fractionnement mettant en œuvre deux méthodes complémentaires (fractionnement par voie sèche jusqu'à 80 µm puis séparation gravimétrique jusqu'à 2 µm par sédimentation des particules (selon la loi de Stokes) permet de classer les particules en fonction de leur diamètre [9].

La composition granulométrique, renseigne sur la texture des sédiments. La granulométrie joue un rôle important dans les processus d'adsorption des métaux. Les fractions fines présentent de grandes surfaces spécifiques renfermant de nombreux sites d'adsorption constitués de composés actifs (hydroxydes ou matières organiques) [10]. La composition chimique des sédiments change avec la taille des grains et la composition minéralogique. Généralement, la concentration des métaux augmente avec la diminution de la taille de grain. Ceci s'explique par le fait que les fractions fines contiennent plus de minéraux capables de retenir les métaux ainsi qu'une unité de surface plus importante.

Tableau I.1–Classification texturale des particules en pourcent.

Stations	Sable grossier	Sable fin	Limon grossier	Limon fin	Argile
S1	40,11	15,18	25,51	0,24	18,60
S2	42,20	15,82	24,16	0,37	17,13
S3	38,14	18,11	26,10	0,14	17,30
S4	39,45	20,87	22,53	0,16	16,81

La distribution granulométrique reflète la répartition quantitative des éléments solides du sédiment en fonction de la taille des particules, indépendamment de leur nature chimique.

A partir du tableau I.2, on recherche la classe texturale à laquelle appartiennent les sédiments étudiés.

Tableau I.2–Classe texturale d'après les dimensions des particules (USDA) [11,12].**Texture (pourcentages, poids sec)**

Appellation courante	Sable (%)	Limon (%)	Argile (%)	Classe texturale
Sableux (texture grossière)	86-100 70-86	0-14 0-30	0-10 0-15	Sable Sable limoneux
Limoneux (texture modérément Grossière)	50-70	0-50	0-20	<i>Limons sableux</i>
Limoneux (texture moyenne)	20-52 20-50 0-20	28-50 74-88 88-100	7-27 0-27 0-12	Limon Limon silteux Limon très fin (silt)
Limoneux (texture modérément fine)	0-45 45-80 0-20	15-52 0-28 40-73	27-40 20-35 27-40	Limon argileux Limon sablo-argileux Limon silto-argileux
Argileux (texture fine)	45-65 0-20 0-45	0-20 40-60 0-40	35-55 40-60 40-100	Argile sableuse Argile silteuse Argile

Le tableau I.2 montre que les sédiments des horizons (S1, S2, S3 et S4) appartiennent à la même classe texturale, de type limon - sableux.

La caractérisation physico-chimique des sédiments a été réalisée sur la fraction granulométrique de 2 mm. Le choix de cette fraction est lié à la méthode d'analyse mise en œuvre pour déterminer soit le niveau de contamination totale des métaux lourds et à l'échelle de mobilité des polluants, qui ne sont pas adaptées à l'analyse des particules grossières [11,12].

I-4 Protocoles d'extraction des sédiments

Le principe de ce protocole est de soumettre un échantillon à une série de réactifs de force croissante pour solubiliser les différentes formes ou phases d'un métal dans un échantillon [13].

I-4-1 Extractions séquentielles

Tessier et al, est l'un des premiers à utiliser un schéma d'extraction en cinq étapes :

a) *La fraction échangeable*

C'est la partie mobile et biodisponible [14]. Elle contient les métaux adsorbés non spécifiquement sur les particules et facilement démobolisables par échange d'ions avec des cations Ca^{+2} , Mg^{+2} ou NH_4^+ , les contre ions sont : Cl^- , CH_3COO^- et NO_3^- . Les échantillons solides intervenant dans ces processus de rétention sont les minéraux argileux et les matériaux amorphes. Cette phase est la plus mobile et la plus toxique pour l'environnement.

b) *La fraction associée aux carbonates (acido-soluble)*

Le protocole utilisé pour évaluer la teneur de métaux associés à cette fraction est la dissolution de l'échantillon solide par des acides faibles à $\text{pH} \sim 5$. Elle contient les métaux précipités ou co-précipités avec les carbonates naturels (calcite et dolomite) qui se dissolvent à pH faibles (Tessier et al, 1979) [15].

c) *La fraction associée aux oxydes métalliques (fraction réductible)*

Elle regroupe les métaux associés aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Ces métaux se trouvent sous forme de revêtement pelliculaire à la surface des particules. Les métaux lourds liés à cette fraction sont extraits par un agent réducteur avec un autre réactif permettant de maintenir en solution les métaux solubilisés. Les réactifs utilisés sont le chlorhydrate d'hydroxylamine, le tampon acide oxalique/oxalate et le dithionate de sodium citrate.

d) La fraction organique (fraction oxydable)

Dans les échantillons de sédiments, les métaux lourds sont fixés à différents types de matières organiques. Dans un milieu oxydant, les matières organiques seront dégradées et relarguent les métaux lourds [15]. Cette fraction est obtenue par attaque de l'échantillon avec de l'eau oxygénée suivie d'une extraction à l'acétate d'ammonium pour maintenir en solution les métaux solubilisés. La soude peut être aussi utilisée pour détruire la matière organique, les argiles et les aluminosilicates.

e) La fraction résiduelle

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé cette fraction pour évaluer les concentrations des métaux lourds contenus dans les échantillons de sédiments.

Cette fraction regroupe essentiellement des minéraux primaires et secondaires contenant des métaux dans leur structure cristalline. La mise en solution des échantillons solides est accompagnée par une minéralisation à l'aide d'acides forts tels que HF, HClO₄, HCl et HNO₃. De différents mélanges d'acides ont été utilisés par plusieurs auteurs. Nous regroupons dans le Tableau I.3, uniquement, la minéralisation de la fraction résiduelle des sédiments. Nous ne citerons que quelques exemples car les schémas proposés par la littérature récente sont proches.

Tableau I.3–Acides utilisés pour la minéralisation de la fraction résiduelle.

Réactifs	Echantillons utilisés	Références
HF, HClO ₄	Sédiments Sols, Sédiments	Tessier et al, 1979 [15] ; Meguellati, 1982 [16]. Delmas-Gadras, 2000 [17]; Louhi et al. 2012 [4].
HClO ₄ , HNO ₃ , HF	Sédiments	Gupta et Chen, 1975 [18].
HNO ₃ , H ₂ O ₂	Sédiments	Fernandez-Cadena et al., 2014 [19].
HF, HNO ₃ , HCl	Sédiments	Kheboian et Bauer, 1987 [20] ; Jinqing Liu et al, 2016 [21].
Eau régale (HNO ₃ /HCl)	Sédiments, Boues, Sols	McGrath et al, 199 [22] ; Gleyzes, 1999 [14]. ; Louhi et al. 2012 [4].
HNO ₃ , HClO ₄	Sédiments	Li et al., 2015 [23]. ; Harikumar et al, 2009 [24].

D'autres auteurs ont utilisés des schémas d'extraction en apportant des modifications sur les réactifs ou sur les différentes phases extractibles.

Dans le cadre de notre travail de thèse, nous avons utilisé deux protocoles de digestion des sédiments : fluorhydrique - perchlorique (HF/HClO₄) et de l'eau régale (HNO₃/HCl). La comparaison des résultats d'analyse par SAA des métaux lourds : Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu en utilisant ces 2 protocoles de minéralisation sera discutée dans la partie résultats et discussion (chapitre II).

Références bibliographiques

- [1] Campaign of Geophysics. (1971). Prospection géophysique de la plaine alluviale de l'Oued Seybouse et ses affluents : région de Guelma. General Campaign of Geophysics. National Agency for the Protection of the Environment, Algeria. Rapp interne.
- [2] Djabri L., Hani A., Mania J., Messadi D. (1994). Etude des caractéristiques d'une nappe côtière de l'Est algérien cas de la nappe alluviale de Guelma-Boucheougouf-Annaba). *Hidrogeologia*. 10:13–29.
- [3] Djabri L., Hani A., Laouar R., Mania J., Mudry J., Louhi A. (2003). Potential pollution of groundwater in the valley of Seybouse River, north-eastern Algeria. *J. Environmental Geology*. Springer-Verlag. Volume 44 - N° 6, (p. 738 - 744).
- [4] Louhi A., Hammadi A. and Achouri M. (2012). Determination of some heavy metal pollutants in sediments of the Seybouse River in Annaba, Algeria. *Air, Soil Water Res.* 2 : 91-101.
- [5] Louhi A., Ali-Mokhnache S., Djabri L., Gheid A, Messadi A. (1998). Pollution des Oueds Meboudja et Seybouse dans la zone industrielle d'Annaba (Nord-Est Algérien). Partie I: Utilisation de la spectroscopie d'absorption atomique avec flamme. *J Soc Alger Chim.* 8(1) :45–55.
- [6] Debièche T H. (2002). Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle. Application à la basse plaine de la Seybouse Nord est Algérien. Thèse : Université de Franche-Comté ; Besançon, France.
- [7] Gaud B. (1975). Etude hydrologique du système de Annaba-Bouteldja. Synthèse des connaissances et recherche des conditions de modélisation. Annaba, Algeria: Rapport ANRH.
- [8] AFNOR. (1996). Soil quality. Collection of French Standards. 3rd edition. ISBN : 2-12-21313-4. Paris.
- [9] Duchaufour P. (2001). Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement, Edition DUNOD, Paris, p331.
- [10] Carpentier S., Moilleron R., Beltran C., Herve D. and Thevenot D. (2002). Quality of dredged material in the river Seine basin (France), Micropolluants, *Science of Total Environment.*, 299: 57-72.
- [11] Alexander E.B. (2014). Soils in landscapes. CRC Press, Boca Raton, FL. 322 p.
- [12] USDA (2013). National soil survey handbook, Soil properties and qualities, 430-VI.U.S. Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service, Lincoln, NE. 156 p.

- [13] Lester J. (1987). Heavy metals in was water and sludge treatment processes, volume 1. CRC Press. 29.
- [14] Gleyzes C. (1999). Conditions de solubilisation et mise au point de schemas de caractérisation chimique de métaux et d'arsenic dans les sols de sites industriels et miniers. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Ardour.p.30, 31,34.
- [15] Tessier A., Campbell P. and Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851, 30, 31,32.
- [16] Meguellati J. (1982). Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutive des sédiments. Thèse, Université de Pau et des pays de l'Adour, 31.
- [17] Demas-GadrasC . (2000). Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier, Thèse, Université de Pau et des pays de l'Audour. 31, 35, 228.
- [18] Gupta S and Chen K. (1975). Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environment Letters*10, 129-158, 31.
- [19] Fernandez-Cadena JC., Andrade S., Silva-Coello C L., DeLaIglesia R. (2014). Heavy metal concentration in mangrove surface sediments from the north-west coast of South America. *Mar.Pollut.Bull.*82 (1–2), 221–226.
- [20] Kheboian C .and Bauer F. (1987). Accurancy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Annal, Chem* 59, 1417-1423, 31.
- [21] Jinqing Liu., Ping Yin., Bin Chen.,FeiGao., Hongying Song. (2016). Meina Li. Distribution and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the Luanhe River Estuary, northwest of the Bohai Sea. *Marine Pollution Bulletin*109 633–639.
- [22] McGrath S. and Cegarra J. (1992). Chemical extractability of heavy metals during and after long term applications of sludge to soil. *Journal of Soils Sciences*43, 313-321, 31.
- [23] Li C., Song C., Yin Y., Sun M., Tao P., Shao M. (2015). Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Shuangtaizi estuary, China. *Mar. Pollut. Bull.* 98, 358–364.
- [24] Harikumar P S., Nasir U P., Mujeebu Rahman M P. (2009). Distribution of heavy metals in the core sediments of a tropical wetland system. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (2), 225-232.

Partie 2 : Matériels et méthodes

II. Techniques analytiques

II-1 Méthodes de détermination des paramètres physico-chimiques

Plusieurs paramètres vont définir les caractéristiques du sédiment utilisé. Cela peut être important selon les composés visés et le domaine d'application de la méthode souhaité, car certains paramètres vont influencer sur la sorption des contaminants sur le sédiment.

II-1-1 Détermination du taux d'humidité résiduelle. Norme ISO 11465 : 1993- 1994

- Principe

Les échantillons de sédiments sont séchés jusqu'à masse constante à (105 ± 5) °C. La différence de masse avant et après séchage sert de mesure pour la teneur en matière sèche et en eau. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage de masse.

Lorsque le taux de matières sèches est faible (de l'ordre de 10 %), voire très faible (< 5 %) (cas de certains digestats), il est recommandé de sécher en deux étapes : d'abord de préférence à 60 °C et ensuite à 105 °C.

- Préparation de l'échantillon

Placer l'échantillon sur une surface n'absorbant pas l'humidité, bien mélangé l'échantillon et enlever toutes les pierres et brindilles dont le diamètre dépasse 2 mm.

- Mode opératoire

- Peser le récipient (m_0);
- Transférer 10 à 15 g d'échantillon séché dans le récipient et déterminer la masse de l'échantillon et du récipient (m_1);
- Placer le tout dans une étuve à 105 °C jusqu'à obtenir une masse constante (masse atteinte lorsque, au cours des opérations de séchage, la différence entre deux pesées successives de l'échantillon refroidi, à 4 h d'intervalle, ne dépasse pas 0.2 % (m/m)

par rapport à la dernière masse déterminée. Il suffit en général de 16 h à 24 h pour sécher la majorité des sols jusqu'à masse constante);

- Laisser refroidir le récipient dans un dessiccateur durant au minimum 45 minutes ;
- Déterminer la masse du récipient (m_2).

- **Calcul**

Le taux d'humidité résiduelle :

$$W_{H_2O} = (m_1 - m_2 / m_1 - m_0) * 100 \quad (\text{II.1})$$

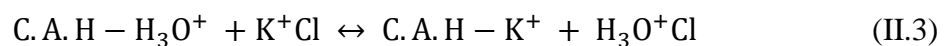
II-1-2 Détermination de pH (EAU) et pH (KCl)

Le pH fait partie d'une des plus importantes caractéristiques physico-chimiques des sols et des sédiments, car la spéciation, et donc la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métalliques sont liées à sa valeur. Le pH est défini par la relation :

$$\text{pH} = \log_{10} a_{H^+} \quad (\text{II.2})$$

Où a_{H^+} est l'activité des ions d'hydrogène en solution. En solution diluée, l'activité peut être considérée égale à la concentration. Puisque le pH ne peut être mesuré qu'en solution, le pH du sol est en fait le pH d'une solution en équilibre avec lui. Ainsi, le principe de mesure du pH des sols est la mise en équilibre ionique entre la phase solide et la phase liquide. On mesure la différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence plongées dans une suspension aqueuse en équilibre. Ces mesures peuvent être réalisées dans des conditions différentes. Selon les méthodes, le rapport masse de sol / volume de la solution peut varier de 1/1 à 1/10. De même, les suspensions peuvent être réalisées avec de l'eau distillée, détermination d'acidité réelle, ou bien avec des solutions salines telles que le chlorure de potassium ou le chlorure de calcium, détermination de l'acidité potentielle. L'acidité réelle prend en compte uniquement les ions H_3O^+ libérés dans la solution par le sol, contrairement à l'acidité potentielle qui prend en compte également les ions H_3O^+ échangeables, retenus notamment par les complexes argilo - humiques (C.A.H.); ces derniers sont susceptibles de fixer des ions H_3O^+ capables de passer dans la solution du sol par l'échange avec des cations.

Dans ce cas, le pH du sol dans une solution de KCl est souvent plus acide que le pH du sol dans l'eau, des ions H_3O^+ du sol étant libérés par échange avec le potassium de la solution.



Les normes ISO 10390: 2005 et NBN EN ISO 3696: 1995 respectivement préconisent la détermination du pH du sol dans l'eau et dans une solution de KCl 1M et CaCl₂ 0,01M.

II-1-2-1 Détermination du pH (Eau). Norme ISO 10390 : 2005

- Principe

Le pH(Eau) du sédiment exprime une acidité « actuelle » qui correspond à la concentration en ions H⁺ libres libérés dans la solution d'extraction ; sa mesure ne donne pas toujours des résultats reproductibles due probablement à la variabilité de l'échantillonnage, c'est pourquoi la mesure du pH(KCl) est intéressante ; sa valeur sera plus basse en raison de l'échange d'ions K⁺ avec des ions H⁺ fixés sur le complexe adsorbant. La différence entre ces deux pH traduit donc l'acidité potentielle du sol. La procédure de détermination du pH(Eau) est valable pour les échantillons de sols (y compris les sédiments).

Une suspension de matrice solide est préparée dans 5 fois son volume d'eau. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

- Préparation de l'échantillon

Les échantillons sont séchés à l'air ou dans une étuve à une température inférieure à 40 °C. Ils sont alors émottés et tamisés au travers d'un tamis à mailles de 2 mm.

- Mode opératoire

Préparation de la suspension :

- Prélever 5 g d'échantillon ;
- Transférer cette masse dans un bécher et ajouter 5 fois son volume d'eau ;
- Agiter ou mélanger à l'aide d'un mélangeur durant (60 ± 10) minutes et attendre au moins 1 heure (pas plus de 3 heures).
- Il convient d'éviter l'entrée d'air pendant le temps de repos après l'agitation.

Etalonnage du pH-mètre :

- Etalonner le pH-mètre à l'aide des solutions à disposition à une température de (20 ± 2) °C.

Mesures du pH :

- Mesurer la température de la suspension et veiller à ce que ces températures soient identiques à celles des étalons (pas plus de 1 °C de différence).
- Mesurer le pH de la suspension immédiatement après l'agitation. L'agitation doit se faire à une vitesse permettant d'obtenir une suspension suffisamment homogène sans entraîner de l'air.
- Relever le pH lorsque l'équilibre est atteint (variation maximale de 0.02 unités sur une période de 5 secondes).

II-1-2-2 Détermination du pH (KCl). Norme : NBN EN ISO 3696 :1995**- Principe**

Les mesures du pH des sédiments sont réalisées à l'aide d'une électrode en verre dans une suspension diluée 1:5 (V/V) d'échantillon dans une solution de KCl 1M.

- Préparation de l'échantillon

Les échantillons sont séchés à l'air ou dans une étuve à une température inférieure à 40 °C. Ils sont alors émottés et tamisés au travers d'un tamis de 2 mm d'ouverture de mailles.

- Mode opératoire

Préparation de la suspension :

- Prélever 5 g d'échantillon ;
- Transférer cette masse dans un bécher et ajouter 5 fois son volume de solution de KCl 1M ;
- Agiter ou mélanger à l'aide d'un agitateur mécanique durant (60 à 10) minutes et attendre au moins 1 heure (pas plus de 3) en recouvrant l'échantillon afin d'éviter l'entrée d'air.

Etalonnage du pH-mètre :

Etalonner le pH-mètre à l'aide des solutions tampon à disposition à une température de 20 °C ou à 25 °C via une sonde de température.

Mesures du pH :

Mesurer la température de la suspension et veiller à ce que cette température soit identique à celles des étalons (pas plus de 1 °C de différence). Mesurer le pH dans le surnageant après une

légère agitation de façon à faire la mesure dans une solution homogène. Relever le pH lorsque l'équilibre est atteint et noter les valeurs à la 2^e décimale près (variation maximale de 0.02 unités sur une période de 5s).

II-1-3 Détermination de la conductivité électrique et de la salinité. Norme ISO 11265:1994

- Principe

La conductivité d'une solution est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de 1,0 cm³ de solution. Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductimètre, et la conductivité s'exprime en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- Prélèvement et conservation des échantillons

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre. Aucun agent de préservation n'est ajouté. Conserver les échantillons en les réfrigérant entre 0 °C et 6 °C.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours pour les liquides et de 6 mois pour les solides.

- Calibration de l'électrode

Calibrer la cellule une fois par année ou lors de l'utilisation d'une nouvelle cellule de conductivité avec une solution commerciale de KCl (0,010 M).

- Mesure de la conductivité

Préparation de l'échantillon

- Homogénéiser l'échantillon avec une spatule afin d'avoir un échantillon représentatif
- Sécher l'échantillon à 105 °C pendant au moins 18 heures. Briser les agrégats de l'échantillon afin qu'il passe au travers d'un tamis de 2 mm.

Dans un bécher, peser 50 g d'échantillon et ajouter 100 ml d'eau.

- Agiter pendant 30 minutes à la température ambiante avec un agitateur mécanique

- Laisser décanter le solide et mesurer la conductivité sur la portion liquide.

- Calcul

Le conductimètre possède une sonde de température qui corrige la conductivité à 25 °C. Les résultats sont lus directement et sont exprimés en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- Salinité

La salinité d'un échantillon solide est obtenue en comparant le résultat de la conductivité à la conductivité de la solution de KCl de 32,4356 g/l selon l'équation suivante :

$$S = A * 35 / B \quad (\text{II.4})$$

Où

S : salinité de l'échantillon ;

A : Conductivité de l'échantillon en $\mu\text{S}/\text{cm}$

B : conductivité de la solution de KCl 32,4356 g / l ;

35 : salinité de référence

II-1-4 Détermination de la matière organique (MO) et du carbone organique total (COT). Norme NF ISO 10694 (X31-409)

- Principe

La teneur en matière organique a été déterminée par la norme décrite ci-dessus, les sédiments ont été calcinés à une température de 500 °C dans un four pendant 5h. La teneur en matière organique représente la différence entre les deux masses (avant – après calcination) (la teneur ensuite a été rapportée à 100 g de l'échantillon initial).

$$\text{MO}(\%) = (M_1/M_0) * 100 \quad (\text{II.5})$$

M_0 : étant la masse initiale d'échantillon séché à 40 ± 5 °C, en gramme; M_1 : masse finale, après calcination à 500 ± 5 °C, en gramme.

La teneur en matière organique permet de déterminer la teneur en carbone organique total (COT) dans les sédiments :

$$\text{COT} (\%) = \text{MO} (\%) / 1,724 \quad (\text{II.6})$$

Prise d'essai ; $100 \pm 0,005$ g pour chaque sédiment sec tamisé à 2 mm (préparé selon la norme NF ISO11464).

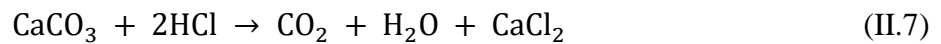
II-1-5 Détermination du taux de carbonates par la méthode de calcimètre de Bernard.

Norme : AFNOR, 1987 « Norme X31-105, juillet 1982

- Principe

On utilise la propriété du carbonate de calcium à se décomposer sous l'action d'un acide (acide chlorhydrique, HCl, dans le cas présent) en H₂O et CO₂. Le volume de CO₂ dégagé est mesuré dans un tube gradué étanche, par la variation de niveau d'une colonne d'eau.

La réaction est la suivante :



Une molécule-gramme de CaCO₃ (100 g) donne 22.4 l de CO₂ à pression normale et 0°C. Dans les mêmes conditions, 1 litre de gaz carbonique est engendré par 4.5 g de CaCO₃ (règle de 3). On en déduit que 100 ml de CO₂ sont fournis par 0.45 g de CaCO₃, ce qui permet de calculer toutes teneurs en CaCO₃ par rapport au volume de gaz, pour autant que l'appareil ait été étalonné en fonction de la température et de la pression ambiante !

- Matériel

- Calcimètre Bernard rempli d'eau (figure II.1). Colorer éventuellement l'eau de remplissage au méthylorange pour faciliter la lecture. La quantité d'eau, au départ, doit permettre une lecture à 0 ml sous la pression atmosphérique.
- Erlenmeyers modifiés, muni d'une expansion latérale en forme de doigt.
- Pipette jaugée 10 ml, coudée à son extrémité.
- Balance analytique, précision 0.0001 g.

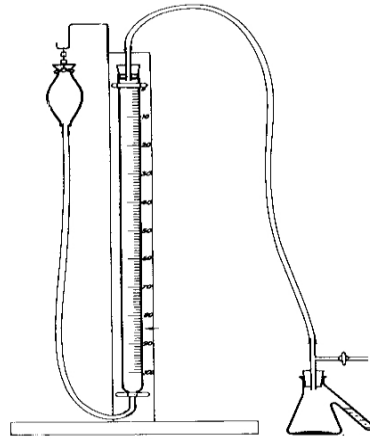


Figure II.1–Schéma du calcimètre Bernard

Réactifs

- Acide chlorhydrique concentré (HCl = 6 M)
- Calcaire pur (CaCO₃), anhydre, conservé en étuve ou en dessiccateur.

- Mode opératoire

a) Echantillon de départ :

Echantillon de sédiment finement broyé (le sédiment broyé doit passer en totalité à travers les mailles d'un tamis de 2 mm).

Les prises d'essai de 1,0 gramme de sédiments de granulométrie 2 mm sont utilisées.

b) Blancs :

Remplacer le sédiment par de l'eau désionisée et procéder comme ci-dessous.

1. Peser une prise d'essai et noter la masse m , en g.
2. Introduire la prise d'essai dans un erlenmeyer. Rincer d'éventuels dépôts sur les parois avec de l'eau désionisée, en humectant sans excès l'échantillon avec de l'eau désionisée.
3. Introduire dans l'erlenmeyer 10 mL HCl 6 M avec une pipette.
4. Fermer l'erlenmeyer en le raccordant au tuyau souple du calcimètre. Prendre soin de ne pas faire couler d'HCl sur l'échantillon. Régler le calcimètre à zéro en ouvrant le robinet latéral, puis refermer ce robinet.
5. Verser lentement HCl sur l'échantillon en inclinant le flacon. Il se produit alors un dégagement rapide de CO₂ refoulant l'eau dans la colonne du calcimètre.

6. Continuer de secouer l'erenmeyer jusqu'à stabilisation du niveau d'eau. Tout le CaCO_3 a alors réagit avec HCl.
7. Equilibrer la pression interne avec la pression atmosphérique en abaissant l'ampoule, de manière à faire coïncider les 2 niveaux d'eau.
8. Lire et noter le volume de CO_2 dégagé soit : V en ml.

Connaissant les différents volumes de CO_2 dégagés par la série d'échantillons, on procède immédiatement à un étalonnage de l'appareil afin d'éviter les corrections de température et de pression.

c) Etalonnage de l'appareil.

1. Si le volume V mesuré précédemment est inférieur à 50 ml :

Répéter les opérations en remplaçant l'échantillon de sédiment par 100 mg (= 0,100 g) de CaCO_3 pesés très précisément. Lire et noter le volume de CO_2 dégagé, soit $V_{0.1}$ en ml.

2. Si le volume V est supérieur à 50 ml :

Procéder comme précédemment en remplaçant l'échantillon de sol par 200 mg (= 0,200 g) de CaCO_3 cette fois-ci. Lire et noter le volume de CO_2 dégagé, soit $V_{0.2}$ en ml.

3. Récupération :

La récupération se fait à l'évier sous flux d'eau important puisque la réaction avec HCl a créé de l'eau avec le calcaire.

4. Calculs :

Sachant que :

- m (en g) = masse m de la prise d'essai de sol (corrigée par rapport au taux d'humidité à 105°C).
- $m_{0.1}$ ou $m_{0.2}$ (en g) = masse de CaCO_3 utilisé pour l'étalonnage.
- V (en ml) = volume de CO_2 dégagé pour m g d'échantillon de sédiment.
- $V_{0.1}$ (en ml) = volume de CO_2 dégagé pour 100 mg de CaCO_3 .
- $V_{0.2}$ (en ml) = volume de CO_2 dégagé pour 200 mg de CaCO_3 .

La teneur en carbonates, exprimée en carbonate de calcium, dépend du volume de CO₂ dégagé ; deux cas de figure se présentent.

Pour les échantillons où V est inférieur à 50 ml, le CaCO₃ total est donné par la formule :

$$\text{CaCO}_3 \text{ total (\%)} = (m_{0,1} * V/m * V_{0,1}) * 100 = (10 * V/m * V_{0,1}) \quad (\text{II.8})$$

Pour les échantillons où V est supérieur à 50 ml, le CaCO₃ total est donné par la formule :

$$\text{CaCO}_3 \text{ total (\%)} = (m_{0,2} * V/m * V_{0,2}) * 100 = (20 * V/m * V_{0,2}) \quad (\text{II.9})$$

Par convention, la teneur en calcaire total s'exprime en pourcentage de matière sèche de l'échantillon de sol.

II-2 Détermination des bases échangeables [1]

Le dosage des bases échangeables du sédiment : Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, et Na⁺ a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique. Ce dosage est possible dans pratiquement tous les cas où l'extraction est faite à l'acétate d'ammonium sur la base de 20 g de sédiment dans 150 ml d'extrait, la concentration des éléments dans l'extrait est toujours très supérieure aux limites de détection. Les modes opératoires sont décrits dans la partie expérimentale et en annexes.

II-2-1 Conditions générales du déplacement des ions [1, 2]

Dans le sol (ou sédiment), essentiellement les fractions argileuse et organique, possèdent la propriété de retenir diverses substances. Cette «adsorption» porte surtout sur des anions et des cations ; l'adsorption moléculaire existe également mais a été beaucoup moins étudiée. Les ions «adsorbés» sont, en grande partie, retenus sous forme échangeable, c'est-à-dire que, si on traite un sol par une solution contenant des ions différents de ceux retenus par ce sol, il y aura échange entre les ions du sol et ceux de la solution, selon le schéma suivant :



Le déplacement des cations du sol sera réalisé avec une solution approximativement normale (ou plutôt Molaire) et neutre d'acétate d'ammonium dans l'eau.

L'ion ammonium a été choisi du fait de son efficacité moyenne, de la facilité avec laquelle l'analyste peut s'en débarrasser ultérieurement, des faibles proportions existant normalement dans le sol, et de son pouvoir tampon (acide faible).

Son emploi sous forme d'acétate permet de renforcer cet effet tampon (sel d'acide et de base faibles).

L'acétate d'ammonium a, en solution, un pH de 7,0 exactement ; en effet :

CH_3COOH , $\text{PK}_A = 4,8$

NH_4OH , $\text{PK}_A = 9,2$

Et pH du sel : $(\text{pK}_1 + \text{pK}_2) / 2 (\text{pH d'un tampon}) = 7$

L'emploi de solutions échangeuses à pH 7,0 est évidemment un peu arbitraire mais tout autre pH le serait autant. Il faut noter en effet que si la désorption des cations en est assez indépendante, la capacité d'échange varie, elle, en fonction du pH (colloïdes du sol = "Acides faibles").

Entre pH 4,5 et 8, les charges négatives du sol sont relativement constantes, au-dessous de pH 4,5, il se développe des charges positives, et au-delà de pH 8 des charges négatives supplémentaires.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique par flamme sur les extraits de bases échangeables et de bases totales.

Dans le premier cas, ont opéré directement sur les extraits à l'acétate d'ammonium, 20 g de sol dans 150 ml. Les concentrations des solutions les plus courantes conviennent à la sensibilité de la SAA. Ces concentrations correspondent aux teneurs dans les sédiments, en mg pour 100 g.

II-3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'objet de cette partie de travail est l'étude par spectroscopie infrarouge des groupes fonctionnels de l'argile et de la matière organique insoluble provenant de sédiments de profondeur 50 cm, recueillis sur les différents points de prélèvements (figure I.1).

Les éléments étudiés peuvent s'accumuler dans des sédiments de surface contenant de la matière organique et des argiles. L'existence de groupes fonctionnels, le carbonyle (C = O), alcoolique (OH), et acide carboxylique (COOH, etc.) peut provoquer la complexation des cations métalliques. La surface de l'argile a des charges variables en raison de la présence de groupes hydroxyle de silanol (-SiOH) et d'aluminol (-AlOH) [3,4].

Notre objectif est d'aborder par une exploitation des spectres IR afin de connaître les groupements fonctionnels des molécules organique d'origine naturelle ou anthropique.

II-3-1 Introduction

Parmi les méthodes à la disposition du chimiste pour l'analyse structurale, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et l'infrarouge (IR) jouent des rôles complémentaires : la RMN permet de connaître l'enchaînement des atomes, l'infrarouge les groupes fonctionnels présents dans les molécules. Même si au cours des dernières décennies la RMN a fait d'énormes progrès, en particulier à l'aide des techniques pulsées à transformée de Fourier, l'infrarouge reste parfois le seul moyen de lever les ambiguïtés pouvant subsister quant à la structure d'une molécule.

Dans ce rappel théorique, nous allons dans un premier temps nous intéresser aux bases physiques de l'infrarouge, et enfin conclure sur l'appareillage utilisé.

II-3-2 Principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [5,6].

En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites «fréquences de groupe», sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [7, 8]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [9-11].

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} :

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 10^4 / \lambda (\text{m}) \quad (\text{II.11})$$

Par abus de langage, ce nombre est parfois appelé « fréquence de vibration » ce qui s'explique par la proportionnalité entre fréquence et longueur d'onde :

$$\nu = C / \lambda$$

Et

$$\bar{\nu} = \nu / C \quad (\text{II.12})$$

On peut ainsi exprimer la fréquence de vibration d'un oscillateur en Hertz ou en cm^{-1} . Pour un oscillateur harmonique simple :

$$\nu (\text{Hz}) = 1/2\pi (f / m)^{0,5} \quad (\text{II.13})$$

Ou

$$\bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 1/2 \cdot 10^2 \pi C (f / m)^{0,5} \quad (\text{II.14})$$

Avec: f, constante de force ; m, masse réduite ; C, célérité des radiations électromagnétiques dans le vide

La radiation infrarouge (IR) est de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre $12\,800 \text{ cm}^{-1}$ et 10 cm^{-1} ($0,78$ à $1000 \mu\text{m}$). La figure II-2 présente la partie du spectre électromagnétique correspondant à l'infrarouge. La bande spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR), qui s'étendent respectivement de 4000 à 400 cm^{-1} ($2,5\mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$). Les différents instruments généralement utilisés en spectrométrie de laboratoire couvrent les domaines du PIR ($0,78$ à $2,5 \mu\text{m}$) et du MIR ($2,5\mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$). Les subdivisions différentes du domaine infrarouge suivant le champ de recherche sont principalement liées aux caractéristiques des spectromètres utilisés. D'autre part l'unité spectrale diffère suivant ces champs de recherche. Généralement, la minéralogie utilise les nombres d'onde (cm^{-1}). Le domaine infrarouge s'étend de $0,8 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ soit 12500 - 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25 \mu\text{m}$ soit 4000 - 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à $1000 \mu\text{m}$ soit 400 - 10 cm^{-1})

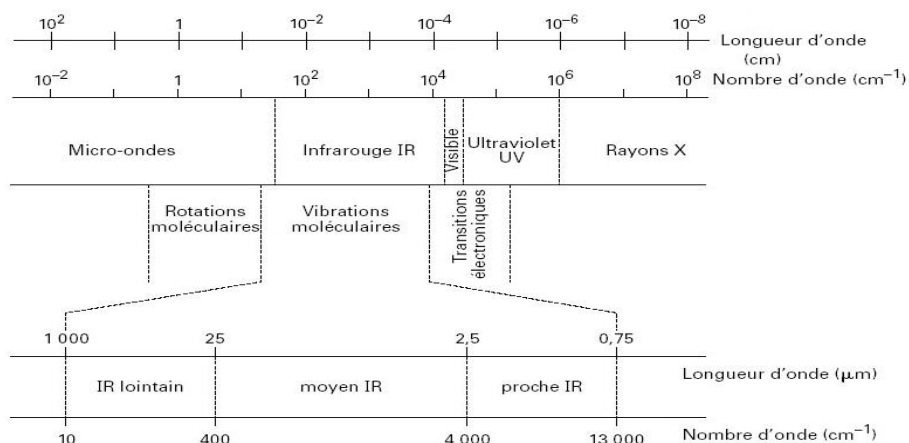


Figure II.2–Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

II-3-3 Origines des bandes d'absorption [6,9]

Le principe de base de la spectrométrie repose sur la mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière à différentes fréquences.

Lorsqu'une molécule est irradiée par un rayonnement IR, elle peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement et ainsi passer d'un état d'énergie E_1 vers l'état d'énergie supérieur E_2 . Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, le rayonnement incident entraîne une modification de l'énergie vibrationnelle et rotationnelle de la molécule. Comme les liaisons des molécules ne sont pas parfaitement élastiques, les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques (figure II-3). En effet, l'excitation des harmoniques supérieures demande, progressivement, de moins en moins d'énergie supplémentaire et conduit à la dissociation de la molécule. On observe donc un rapprochement des niveaux vibrationnels quand l'énergie augmente. Ils ne sont donc plus équidistants comme dans le cas de l'oscillateur harmonique et la première harmonique a une fréquence qui est légèrement inférieure à deux fois la fondamentale.

Ainsi, lorsqu'une liaison oscille à la même fréquence que la composante électrique de l'onde IR, celle-ci transmet son énergie à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée étant absorbé il conduit à l'état excité, caractérisé par une amplitude de vibration plus élevée. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée (I_0) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé. Notons que s'il n'y a pas de dipôle permanent, c'est-à-dire si les charges électriques sont parfaitement symétriques, il n'y aura pas de couplage possible avec l'onde électromagnétique. Il

n'y aura donc aucune absorption d'énergie (c'est le cas par exemple pour la molécule de KBr, généralement utilisée pour diluer les échantillons dans les méthodes de transmission). Les molécules non polaires sont « transparentes » dans l'IR, on parle de transition inactive. Une transition active possède donc nécessairement un dipôle dont le module fluctue avec la distance interatomique.

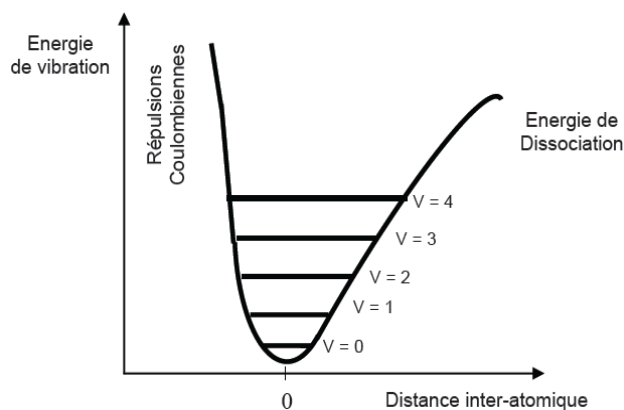


Figure II.3—Evolution de l'énergie potentielle de vibration v en fonction de la distance inter-atomique.

Le spectre IR est composé de plusieurs bandes d'absorption. Pour chaque longueur d'onde λ , Il représente, le rapport des intensités transmises ($I_{\text{éch}}$) et sans (I_0) échantillon. On peut ainsi calculer la transmittance T :

$$T(\lambda) = I_{\text{éch}} / I_0 \quad (\text{II.15})$$

Aussi, l'absorbance A :

$$A(\lambda) = \text{Log } 1/T(\lambda) \quad (\text{II.16})$$

Par conséquent, tout minéral possède une signature qui lui est propre. C'est pourquoi cette technique est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols (sédiments). L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

Des informations qualitatives : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale (celle-ci dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le rayonnement), par attribution des absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence.

Des informations quantitatives : l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption. Dans des conditions idéales, c'est-à-dire dans le cas où un seul composé est responsable de l'absorption, en utilisant une gamme de longueurs d'onde appropriée et en maîtrisant le chemin optique, elle peut être modélisée par la loi de Beer-Lambert (éq. II.16) qui fournit une relation entre l'absorbance $A(\lambda)$ d'un échantillon et sa concentration molaire C :

$$A(\lambda) = \text{Log } 1/T(\lambda) = \varepsilon(\lambda) CL \quad (\text{II.17})$$

Avec $\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption), fonction de la longueur d'onde λ et L : longueur du chemin optique.

Cependant, cette relation se complique dès que plusieurs composés sont présents dans un mélange car les absorbances des différents composés se combinent alors. En première approximation, l'absorbance mesurée est considérée comme étant la somme des absorbances dues à chaque composé. Cette hypothèse suppose que chaque absorption du spectre de mélange n'est due qu'à un seul composé du mélange. De plus, des phénomènes physiques tels que la diffusion dans le milieu influencent également les absorptions. Ainsi, le modèle de Beer-Lambert traduit bien le lien qui existe entre la grandeur mesurée (le spectre) et la grandeur cherchée (la ou les concentrations des composés du mélange), mais le caractère approximatif de ce modèle appliqué à la spectrométrie, rend la démarche analytique complexe, car elle nécessite la connaissance des spectres d'interaction.

L'absorption dans la région infrarouge est liée à des mouvements de rotation et de vibration de la molécule. Les bandes les plus courantes sont énumérées dans le Tableau II.1 :

Tableau II.1–Bandes d'absorption spécifique en spectroscopie Infrarouge

Fréquence (cm ⁻¹)	Type de mouvements
3400-3300	Elongation de la liaison OH et de la liaison NH (moins fréquent)
2940-2900	Elongation de la liaison CH des aliphatiques
1725-1720	Elongation de la double liaison des groupements COOH et cétonique (moins fréquentes)
1660-1630	Elongation de la double liaison CO des groupements amide, des quinones
1620-1600	Elongation de la double liaison CO, et avec une forte liaison hydrogène des cétones conjuguées
1590-1517	Elongation symétrique des COO ⁻ Variation angulaire NH + élongation des CN à double liaison
1540-1470	Double liaison CC ou bande des amides de type II des protéines
1460-1450	CH aliphatique
1400-1390	Variation angulaire OH et élongation CO des OH phénoliques Variation angulaire des liaisons CH des groupes CH ₂ et CH ₃
1280-1200	Elongation de la liaison CO et bending de OH du groupe COOH Elongation des liaisons CO des aryl éthers
1170-950	Elongation de la liaison CO des composés polysaccharidiques Elongation SiO des impuretés silicatés

II-3-4 Interprétation des spectres

- Moyen infrarouge

Les spectres IR contiennent des informations pertinentes sur les caractéristiques physiques et chimiques des échantillons analysés. Ils sont composés de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption dans le MIR (800 – 4000 cm⁻¹) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux. L'interprétation des spectres est empirique et consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie. Elle est basée principalement sur l'analyse des spectres IR de molécules isolées. Une étude complète des spectres d'absorbance des phyllosilicates a été réalisée par (Farmer 1974) [12] et de nombreux auteurs ont largement par la suite, enrichie cette bibliographie notamment pour l'étude des phyllosilicates [13-15].

La position d'une bande dépend à la fois de la nature du vibreur (et donc de la liaison) mais aussi de son environnement. Les liaisons entre atomes légers vibrent à plus haute fréquence

que les liaisons entre les atomes plus lourds. Lorsque la masse diminue, la fréquence ν aussi et μ augmente, selon la loi de Hooke :

$$N = 1/2\pi (k/\mu)^{1/2} \quad (\text{II.18})$$

D'où: $\mu = (m_1.m_2) / (m_1 + m_2)$

k : constante de la force de liaison

m_1 et m_2 : masse des atomes liés

L'intensité d'une bande dépend de la concentration, mais aussi de la nature et de la polarité de la liaison. De même, de nombreux facteurs externes ou internes à la molécule ont une influence sur la fréquence de vibration : taille et électronégativité des atomes environnants, liaison hydrogène, etc.

- Proche infrarouge

On nomme harmoniques les fréquences $n\nu_0$ multiples de la fréquence fondamentale ν_0 d'un oscillateur. Nous avons vu précédemment que l'anharmonicité des vibrations modifie l'expression de la fréquence d'une transition. Elle a aussi pour conséquence de provoquer l'apparition de bandes dites harmoniques correspondant à des transitions, de fréquences $2\nu, 3\nu\dots$ d'intensité faible par rapport à la bande de fréquence. Une autre conséquence de cette anharmonicité est le couplage de deux vibrations de fréquence ν_1 et ν_2 en une vibration de fréquence somme $\nu_1+\nu_2$ ou différence $\nu_1-\nu_2$. On parle alors de combinaisons respectivement additive ou soustractive des bandes de fréquence ν_1 ou ν_2 .

Le spectre d'absorption enregistré dans ce domaine est donc complexe, les bandes d'absorption de toutes les liaisons chimiques se chevauchant. L'interprétation du spectre est de fait difficile. Néanmoins, elle offre une grande potentialité pour les problèmes de spatialisation de l'information spectrale et ses applications se multiplient, notamment en science du sol du fait de l'utilisation de spectromètre travaillant dans ce domaine de longueurs d'ondes [16,17].

II-3-5 Appareillage

Pour notre étude, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Shimadzu IRTF - 8400S-(EC), dont le schéma général de principe est décrit en figure II-4.

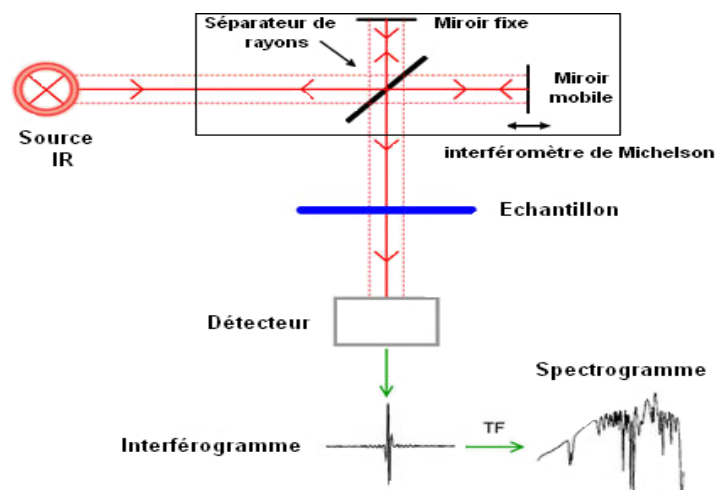


Figure II.4—Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie (IRTF)

Dans ce type d'appareillage, le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau arrive sur la séparatrice. La radiation de la source est alors divisée en deux faisceaux par un séparateur de faisceaux (en quartz). Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'ondes d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde.

L'ensemble de ces interférences positives et négatives transmises à travers un signal complexe produit un interférogramme à partir duquel le spectre est calculé par transformée de Fourier.

Le tracé $I = f(\nu)$ est obtenu à l'aide d'un traitement mathématique appelé transformée de Fourier. Cette dernière est calculée (Fourier Transform (FT) inverse de l'interférogramme) à l'aide d'un ordinateur qui permet de visualiser finalement le spectre $I = f(\nu)$.

L'intégration de l'interférométrie à la spectroscopie IR a été rendue possible par le développement de la transformée de Fourier rapide qui a permis la résolution en temps réel de l'interférogramme, par le perfectionnement des lasers améliorant la précision en fréquence de la mesure et par le couplage spectromètre microordinateur

L'avantage de ce dispositif est d'avoir accès instantanément à la densité optique pour toute une gamme de longueurs d'ondes (Avantage de Fellgett). D'autre part ce type d'appareil permet d'avoir une résolution spectrale et une précision spectrale élevées, de travailler avec des signaux faibles et d'obtenir le spectre rapidement et avec un bon rapport signal sur bruit.

II-3-6 Analyse

La spectroscopie infrarouge est un moyen d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En plus c'est une méthode d'analyse quantitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons. Il suffit de vérifier l'identité de chacune des bandes du spectre de référence et du spectre du produit étudié, tracés dans les mêmes conditions d'échantillonnage (gaz, liquide ou solide).

Dans ce présent travail, les mesures sont réalisées en transmission au travers des pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées. Quelques milligrammes (0.5 à 1 mg) de l'échantillon préalablement broyée dans un mortier en agathe sont mélangés avec KBr sec (3%). Ce mélange est ensuite comprimé sous une pression de 5 à 8 t/cm² avec une presse hydraulique, puis mis à l'étuve durant 24h afin de supprimer l'humidité résiduelle. La radiation infrarouge est produite par chauffage d'une source qui est souvent un filament de Nernst (alliage d'oxyde de Zr, Th et Ce). La séparatrice de l'interféromètre est en KBr. La pastille frittée qui en résulte, d'aspect translucide, correspond à une dispersion de l'échantillon dans une matrice solide. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹. Les analyses spectroscopiques sont réalisées à température ambiante.

II-4 Spectrométrie d'absorption atomique (S.A.A)

II-4-1 Introduction

La théorie de la spectrométrie d'absorption atomique a été décrite par plusieurs auteurs, on peut citer :

M Pinta, 1971., W J Price, 1983., W T Elwel et F Rouessac, 2004 [18-21].

Lors d'une analyse spectrométrie d'absorption atomique, les éléments contenus dans l'échantillon sont déterminés grâce à leur spectre atomique. Toutefois, ceci n'est réalisable qu'à la condition qu'une partie significative de l'échantillon, solide ou liquide, soit vaporisée. Les

atomes libres peuvent alors être identifiés et quantifiés autant par spectroscopie d'émission, d'absorption ou de fluorescence, ces techniques spectrochimiques présentant des avantages complémentaires. En outre, chacune de ces techniques utilise différents types d'atomiseurs. Aussi, le choix de la méthode d'analyse se fera selon le type d'information que l'on désire obtenir mais aussi selon le type d'échantillon que l'on veut analyser. Notons que, du fait du processus d'atomisation, toutes ces méthodes sont évidemment destructives. De façon générale, ces techniques sont appropriées à l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques. Elles permettent l'analyse d'échantillons en phase liquide, solide ou gazeuse et la limite de détection peut varier entre le ppm et le ppb. De plus elles sont efficaces pour la détection et la quantification de plus de 70 éléments. Nous traiterons essentiellement ici, la FAAS (Flamme Atomic Absorption Spectrometry)

II-4-2 Sources d'atomes

Au départ l'élément à doser est sous forme d'une combinaison chimique, dont il faut le séparer pour obtenir un gaz d'atomes libres. Le procédé utilisé doit évidemment fournir des résultats reproductibles. Ceci est réalisé par la dissociation thermique, que l'on peut effectuer dans un four ou dans une flamme. L'emploi d'un four présente un certain nombre d'avantages, en particulier la possibilité de contrôler l'atmosphère pour éviter des réactions secondaires. Mais son emploi en routine est actuellement plus difficile que celui d'une flamme. Et jusqu'à présent, il n'est pas employé dans les appareils commerciaux. Nous nous attacherons donc, plus particulièrement, au cas de la flamme. Une flamme est le résultat de la réaction exothermique d'un combustible et d'un comburant, tous deux gazeux. Pour pouvoir la contrôler, les gaz passent à travers un brûleur à la sortie duquel a lieu la combustion ; l'écoulement des gaz doit être suffisamment rapide pour que la réaction ne remonte pas à l'intérieur du brûleur.

Pour obtenir une bonne précision dans les mesures, la flamme doit être très stable. Ceci est obtenu en régulant la pression des gaz et en choisissant des conditions telles que l'écoulement dans le brûleur soit laminaire, ce qui exige, entre autres, que les parois internes du brûleur soient parfaitement lisses. Les combustibles utilisés le plus couramment sont présentés dans le tableau :

Tableau II.2–Températures maximales dans le panache de diverses flammes de composition stœchiométrique.

Hydrogène	{	Air	2000°C	-	2275°K
		oxygène	2660°C	-	2935°K
Gaz de ville	{	Air	1840°C	-	2115°K
		oxygène	2740°C	-	3015°K
Propane	{	Air	1925°C	-	2200°K
		oxygène	2850°C	-	3125°K
Butane	{	Air	1900°C	-	2175°K
		oxygène	2900°C	-	3175°K
Acétylène	{	Air	2100°C	-	2395°K
		protoxyde d'azote	2900°C	-	3175°K
		Oxygène	3110°C	-	3385°K

Les espèces chimiques présentes dans le panache sont : H_2O , CO_2 , CO , H_2 , O_2 , H , O , OH , et N_2 , N , NO si l'on utilise de l'air ou du protoxyde d'azote comme comburant.

II-4-3 Atomisation

Les gouttelettes arrivent ainsi au niveau du dard où l'énergie dégagée par combustion les vaporise et dissocie le composé chimique contenant l'élément. Cette phase est extrêmement brève (quelque dix millièmes à quelques millièmes de seconde), et certains composés réfractaires n'ont pas toujours le temps de s'y dissocier. Comme pour les espèces chimiques propres de la flamme, les atomes ainsi libérés n'y sont pas en équilibre thermique ; certains niveaux excités sont peuplés en excès, ce qui se manifeste par une émission importante de certaines raies de l'élément (chimiluminescence). L'équilibre thermique, et chimique éventuellement, s'établit au niveau du panache, où on a pu montrer que la répartition des atomes entre le niveau fondamental et les niveaux excités correspond bien à celle prévue pour la température du panache. Mais cet équilibre ne s'établit pas instantanément et la concentration des atomes dans le panache varie souvent avec la hauteur au-dessus du dard.

II-4-4 État électronique des atomes neutres dans le panache

Par suite des chocs avec les espèces chimiques présentes dans la flamme, l'équilibre thermique va s'établir entre les divers niveaux d'énergie de l'atome. Le rapport des populations de deux niveaux dont l'énergie diffère de E est donné par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_h}{N_b} = \frac{g_h}{g_b} \exp -\frac{\Delta E}{kT} \quad (\text{II.19})$$

où :

N_h : représente le nombre d'atomes par unité de volume dans l'état d'énergie le plus élevé ;

N_b : représente ce même nombre pour l'état d'énergie le plus bas,

$g_h = 2J + 1$, ou J est le nombre quantique du moment cinétique total, pour l'état d'énergie le plus élevé (g s'appelle poids statistique),

g_b : = même définition pour l'état d'énergie le plus bas,

k : est la constante de Boltzmann $0,38 \cdot 10^{-18}$ erg/K)

T : est la température absolue (en degrés Kelvin), (numériquement, si ΔE est exprimé en électron-volt :

$$\Delta E/kT = 11600 \cdot (\Delta E/T) \text{ (eV)} \quad (\text{II.20})$$

L'application de cette formule au niveau de résonance et au niveau fondamental fournit les résultats numériques contenus dans le tableau II.3. On constate que la population du niveau de résonance est une fraction extraordinairement faible de celle du niveau fondamental de l'atome. Ceci est a fortiori encore plus vrai des populations des autres niveaux excités. Il en résulte que, pratiquement, tous les atomes sont dans leur état électronique fondamental.

Tableau II.3—Populations relatives du niveau fondamental et du niveau de résonance de divers atomes, à l'équilibre thermique à $T = 2000\text{K}$, 2500K et 3000K .

élément	λ (nm)	ΔE (eV)	g_r/g_0	N_r/N_0		
				2000°K	2500°K	3000°K
Na	589,0	2,104	2	$0,99 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$5,83 \times 10^{-4}$
Ba	553,6	2,239	3	$6,83 \times 10^{-6}$	$3,19 \times 10^{-5}$	$5,19 \times 10^{-4}$
Sr	460,7	2,690	3	$4,99 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-5}$	$9,07 \times 10^{-5}$
Ca	422,7	2,932	3	$1,22 \times 10^{-7}$	$3,67 \times 10^{-6}$	$3,55 \times 10^{-5}$
Cu	324,7	3,817	2	$4,82 \times 10^{-10}$	$4,04 \times 10^{-8}$	$6,65 \times 10^{-7}$
Zn	213,9	5,795	3	$7,45 \times 10^{-15}$	$6,22 \times 10^{-12}$	$5,50 \times 10^{-10}$

C'est ce fait qui explique la supériorité de la méthode d'absorption (à condition d'utiliser une raie issue du niveau fondamental) sur la méthode d'émission dans la flamme, qui fait intervenir la population du niveau excité. Un des exemples les plus spectaculaires est celui du zinc, pour lequel la méthode d'émission dans la flamme est inutilisable car il n'y a pratiquement aucune émission (voir tableau II.3), alors qu'il se dose facilement par la méthode d'absorption atomique. Les raies utilisées sont en général les raies de résonance, si elles tombent dans le domaine utile des monochromateurs spectrographes, puisqu'elles partent d'un niveau très peuplé et qu'il leur correspond des forces d'oscillateur relativement élevées.

La méthode de dosage par absorption atomique nécessite d'avoir les atomes à l'état fondamental, afin d'observer les raies caractéristiques de l'élément. Or, on pourrait penser que l'atomisation dans la flamme fournit essentiellement des atomes dans des états excités, puisque la température de la flamme est usuellement de l'ordre de 2000 à 3000 K.

En fait, lors de la dissociation thermique des molécules ou des sels, une très large proportion des atomes se trouve à l'état fondamental. Montrons cela par un petit calcul basé sur la distribution de Boltzmann :

Quand la solution est vaporisée dans la flamme, on obtient population de N atomes dans différents états W_j : la répartition entre ces différents états dépend de la température T en K de la flamme que l'on suppose en équilibre thermodynamique. On peut calculer le nombre d'atomes N_j dans l'état W_j (énergie d'excitation) par rapport, soit au nombre total N d'atomes libres, soit au nombre N_i d'atomes à l'état fondamental (on choisit $W_i = 0$). La loi de répartition de Boltzmann s'écrit en effet :

$$N_j = N * g_j \exp(-W_j/kT) / \sum_k g_k \exp(-W_k/kT) = N_i * g_j/g_i \exp(-W_j/kT) \quad (\text{II.21})$$

avec :

K constante de Boltzmann : $k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ ergs.K}^{-1}$

Avec les flammes utilisées en absorption atomique (2 000 à 3 000 °K), la valeur de N_j est souvent très faible.

Exemple : Pour le sodium et une des raies D (5 890 Å).

$$W_j = 2,11 \text{ eV} = 3,48 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$$\text{si } T = 2000 \text{ }^0\text{K } T = 2,76 \cdot 10^{-13} \text{ erg} ; W_j / kT = 12,6$$

$$\text{Comme } g_j / g_i = 2 \quad N_j = g_j / g_i N_i \exp(-W_j / kT) \quad N_j \sim 10^{-5} N_i$$

Pour des éléments comme le zinc qui ont de potentiels d'excitation de l'ordre de 5,8 eV, on trouve : $N_j = 7,3 \cdot 10^{-15} N_i$ à 2 000 K.

On peut considérer que dans la flamme presque tous les atomes libres sont à l'état fondamental.

L'absorption est un phénomène probabiliste et il faut avoir suffisamment de photons et d'absorbants pour pouvoir étudier le phénomène (et pour que les détecteurs fonctionnent). On peut remarquer que l'absorption est limitée par deux « bornes » :

- s'il n'y a pas d'espèces absorbantes, aucun photon ne sera absorbé et le milieu sera parfaitement transparent (quel que soit d'ailleurs les longueurs d'onde des photons)
- si la concentration des espèces absorbantes devient infinie, plus aucun photon ne va arriver au détecteur et le milieu sera opaque, au moins dans les bandes d'absorption.

C'est pour cette raison que les absorptions (ou) les transmissions sont exprimées en pourcentage, le premier cas correspondant à une absorption de 0 % (ou une transmission de 100 %), le deuxième cas correspond quant à lui à une absorption de 100 % (ou une transmission de 0 %) dans la bande d'absorption. Pour les cas intermédiaire, l'absorption va varier entre 0 et 100% suivant la concentration, mais suivant aussi la longueur d'onde des photons, l'absorption étant maximum (pour une concentration donnée) au maximum du profil d'absorption.

Dans les techniques de spectrophotométrie d'absorption, on va donc utiliser des rayonnements considérés comme « monochromatiques », c'est-à-dire plus étroits que les profils d'absorption, et si possible centrés sur les maxima d'absorption où l'absorption est maximum pour une concentration donnée. Dans certains cas (spectrophotomètre d'absorption moléculaire) il faudra rechercher ces maxima d'absorption en traçant d'abord le spectre d'absorption, puis sélectionner un rayonnement « monochromatique » centré sur le maximum de la bande d'absorption, puis établir la relation entre l'absorption et le nombre d'absorbants, à cette longueur d'onde.

II-4-5 Loi de Beer-Lambert

Pour l'établissement de la loi de Beer-Lambert on suppose donc que l'on dispose d'un rayonnement monochromatique (ou du moins de largeur plus fine que le profil d'absorption) d'intensité constante $I_{0\lambda}$ à la longueur d'onde λ correspondant en général au maximum du profil d'absorption.

$$\text{Log}_{10} \cdot I_{0\lambda} / I_{\lambda} = \epsilon \lambda c \quad (\text{II.22})$$

On obtient :

l longueur de la flamme.

c concentration de la solution en élément absorbant.

$\log_{10} \cdot (I_{0\lambda} / I_{\lambda})$ s'appelle l'absorbance ou densité optique (à ne pas confondre avec le % d'absorption).

L'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration des espèces absorbantes, ce qui est à la base de l'analyse quantitative.

II-4-5-1 Déviations et limitations de la loi de Beer-Lambert

a) Lumière parasite

Prenons l'exemple de la présence d'une lumière parasite d'intensité I_p à une longueur d'onde extérieure à la bande ou au profil d'absorption et tombant sur le détecteur. Celui-ci va mesurer l'intensité $I_{\lambda} + I_p$, qui va varier entre $I_{0\lambda} + I_p$ et I_p quand la concentration de l'espèce absorbant à λ varie de zéro à l'infini. L'absorbance mesurée vaut alors :

$$ABS_p = \text{Log}_{10} (I_{0\lambda} + I_p/I_\lambda + I_p) \quad (\text{II.23})$$

au lieu de

$$ABS = \text{Log}_{10}(I_{0\lambda}/I_\lambda) \quad (\text{II.24})$$

Elle tend vers une asymptote horizontale :

$$ABS_p = \text{Log}_{10}(I_{0\lambda} + I_p/I_p) \quad (\text{II.25})$$

Au lieu de tendre vers l'infini.

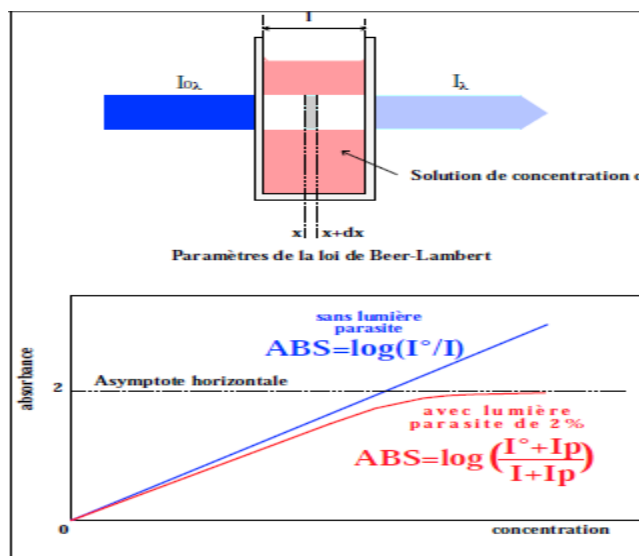


Figure II.5–Loi de Beer-Lambert

II-4-6 Appareillage

Dans le cas de l'absorption, on envoyait sur les atomes à doser un faisceau d'intensité connue, de longueur d'onde bien choisie et on mesurait l'intensité transmise, pour en déduire le nombre d'atomes absorbants présents dans la flamme. Les atomes dosés étant en large majorité à l'état fondamental car les températures habituelles de flamme sont de l'ordre de 2000 à 3000 K.

L'appareil est schématisé ci-dessous :

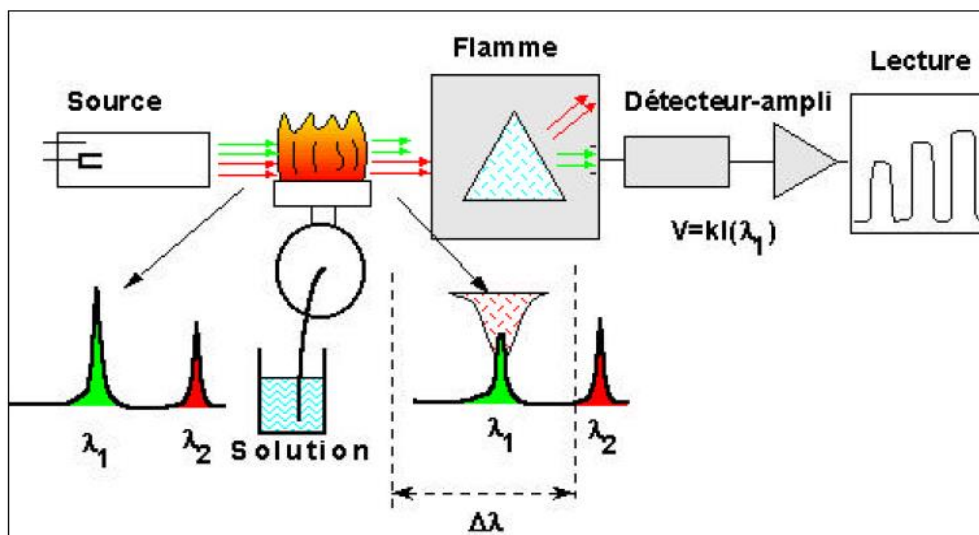


Figure II.6–Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique

La source de lumière discontinue est une lampe à cathode creuse émettant des raies fines caractéristiques des atomes constituant la cathode (figure II.7).

Généralement la cathode est monoélément, ce qui impose une lampe par élément à doser, bien que quelques lampes multi-éléments (2 à 5) soient commercialisées, avec un risque de durée de vie raccourcie. La sélectivité de la lampe monoélément permet cependant de limiter les risques d'interférences spectrales.

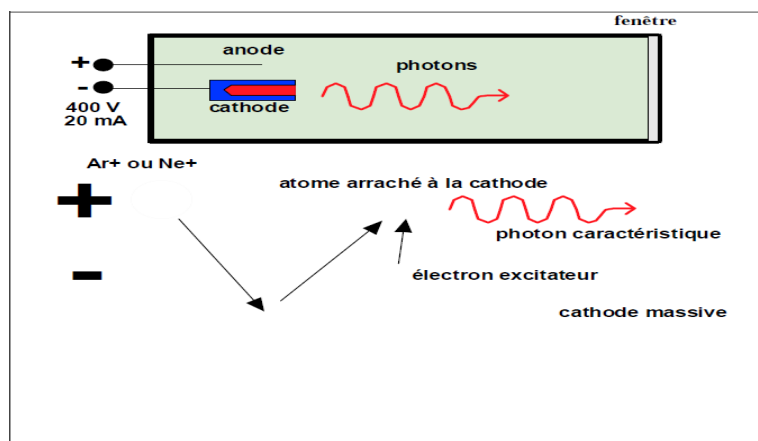


Figure II.7–Lampe à cathode creuse

On nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques microns de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent.

Il faut noter que seulement quelques pour-cent de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, dissociation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.

C'est pour cela que l'on est obligé de préparer des étalons ayant une composition (une matrice) aussi voisine que possible que celle des échantillons afin de maîtriser au mieux les phénomènes physico-chimiques (nébulisation, vaporisation, réactions chimiques) qui interviennent dans l'obtention des atomes libres à l'état fondamental.

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire : dissolution d'un alliage par exemple. La méthode est quantitative et relative nécessitant l'établissement d'une courbe d'étalonnage Cette méthode présente de nombreux avantages :

Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues.

II-4-7 Les interférences [18,22]

Un élément est dosé par absorption de sa raie la plus intense. Cependant, plusieurs facteurs peuvent affecter la position des raies donc conduire à des dosages inexacts.

Les interférences perturbant l'analyse sont de quatre types :

- Spectrale ;
- Chimique ;
- Physique ;
- D'ionisation.

a) Interférences spectrales

Les interférences spectrales sont dues à une isolation incomplète des radiations de l'élément de l'échantillon à analyser. La présence d'autres constituants à cet élément peut mener à des interférences qui causent des erreurs systématiques dans la détermination de sa concentration. Les influences de la flamme, des matériaux graphites, de la cellule de quartz ou du solvant n'apportent pas d'interférence puisque l'échantillon et le standard sont affectés également.

b) Interférences chimiques

Puisque la spectrométrie d'absorption atomique est une méthode relative pour les mesures quantitatives, tout comportement de l'échantillon qui est différent de la référence crée une interférence. Par ailleurs, les interférences ne pouvant être spécifiées parce que leur cause est inconnue ou de nature complexe, sont appelées effets. Par exemple, les effets de matrice sont un ensemble d'interférences dues aux composants de l'échantillon autres que l'élément à analyser.

c) Interférences physiques

Elles sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées (changement de viscosité entre les étalons et les échantillons).

Si la solution dans laquelle on veut doser un métal donné renferme un ou plusieurs autres ions en concentration importante, quand on va provoquer la nébulisation de la solution dans une flamme, ces autres sels métalliques s'insolubilisent. Il y a formation de petites particules qui vont physiquement provoquer des perturbations, car ils dispersent la lumière. Ce phénomène est appelé le scattering effect : effet de diffusion de la lumière par des particules qui s'insolubilisent dans la flamme

d) Interférences d'ionisation

L'ionisation dans une flamme des atomes libres a pour effet de réduire l'intensité d'émission en émission de flamme et l'absorption en spectrométrie d'absorption atomique. Il est donc nécessaire que les possibilités d'ionisation soient les plus faibles possible. La première précaution à prendre est de réduire au maximum la température de la flamme sans toutefois réduire la dissociation des molécules. La seconde consiste à ajouter un excès d'une solution dite de suppresseur d'ionisation. Par exemple, quand on vaporise dans une flamme une solution contenant des ions Ba, Sr ou Ca après lui avoir ajouté une solution contenant des ions potassium à une concentration de 2 g/l, on obtient un excès d'électrons ce qui a pour effet de supprimer presque complètement l'ionisation du métal à doser .

Références bibliographiques

- [1] Pelloux P., Dabin B., Fillmann G et P Gomez. (1980). Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols. Office de la recherche scientifique et technique Outre – Mer. OR.S.T.O.M. Paris. 1971.
- [2] Ruellan A et Delétang J. (1967). Les phénomènes d'échange des cations et d'anions dans les sols. Office de la recherche scientifique et technique Outre – Mer. OR.S.T.O.M. Paris. p10.
- [3] Kalt A et Wey R. (1968). Composés interfoliaires d'une silice hydratée cristallisée. Bull Gr Fr Argiles;20:205–14.
- [4] Mortland M M., Shaobai S. and Boyd S A. (1986). Clay- organic complexes as adsorbents for phenol and chloro- phenols: Clays and Clay Minerals 34, 581–5.
- [5] Diem M. (1994). Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy. John Wiley and Sons.
- [6] Brown J M. (1998). Molecular Spectroscopy. Oxford University Press.
- [7] Carter R L. (1998). Molecular Symmetry and Group Theory. John Wiley and Sons.
- [8] Mchale J L. (1999). Molecular Spectroscopy. Prentice Hall.
- [9] Painter P C and. Coleman M M. (1982). The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Applications to Polymeric Materials. Wiley Interscience.
- [10] Conley R T. (1966). Infrared Spectroscopy. Alin and Bacon Inc.
- [11] King P L., Swayze G A. (2004). Infrared Spectroscopy in Geochemistry, Exploration Geochemistry, and Remote Sensing., Mineralogical Association of Canada.
- [12] Farmer V C. (1974). The Infrared Spectra of Minerals. London, Monograph 4. Mineralogical Society.
- [13] Joussein E., Petit S., Decarreau A.(2001). "A new method to determine the ratio of clay minerals in mixtures by IR spectroscopy." C.R. Acad. Paris, Sciences de la Terre et des Planètes / Earth and Planetary Sciences 332: 83 - 89.
- [14] Madejova J., Keckés J., Palkova H., Komadel P. (2002). "Identification of components in smectite / kaolinite mixtures." Clay Minerals 37: 377 _ 388.

- [15] Madéjova J., Komadel P. (2001). "Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods." *Clays and Clay Minerals* 49 (5): 410 – 432.
- [16] Goetz A F H., Chabrilat S., Lu Z. (2001). "Field reflectance spectrometry for detection of swelling clays at construction sites." *Field Analytical Chemistry and Technology* 5(3): 143 – 155.
- [17] Viscarra Rossel R A., Cattle S R. (2009). "In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy." *Geoderma* 150 (3-4) : 253-266.
- [18] Pinta M. (1971). *Spectrométrie d'absorption atomique. Applications à l'analyse chimique. Tome II.* Masson et C^{ie} O.R.S.TO.M.
- [19] Price W J. (1983). *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption.* John Wiley and Sons. First Published, 1979 by Heyden and Sons Ltd.
- [20] Elwel W T. and Gidley J A F. (1966). *Atomic Absorption spectrophotometry,* Pergamon, Oxford, 1st edn, 1961.
- [21] Rouessac F et Rouessac A. (2004). *Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes.* 6^{ème} édition, Dunod, Paris. pp. 242-259.
- [22] Galez P. (2011). *Technique spectroscopiques d'analyse/ Absorption atomique et émission de flamme.* Mesures Physiques Annecy- MPh2 SE3 ME3. pp.9-17.

Partie 3
Résultats et discussion

Partie 3 : Résultats et discussion

I. Détermination des paramètres physico-chimiques

I-1 Humidité résiduelle (H %)

L'humidité résiduelle a été déterminée selon la norme ISO 11465 : 1993- 1994. Les échantillons de sédiments sont séchés jusqu'à une masse constante à (105 ± 5) °C. La différence de masse avant et après séchage sert de mesure pour la teneur en matière sèche et en eau. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage de masse.

L'humidité moyenne (%) des sédiments est représentée par le tableau I.1 et la figure I.1. La plus basse valeur est observée au point (S1) qui est de l'ordre $10,34 \pm 0,58$. Les échantillons S2, S3 et S4 ont un taux d'humidité moyen de $12,12 \pm 0,62$; $15,76 \pm 0,76$ et $14,29 \pm 0,55$ respectivement. Les résultats relatifs à la teneur en eau de sédiments étudiés montrent une fluidité de ces sédiments. Dans le milieu naturel, l'adsorption des polluants organiques et inorganiques dans le sol ou sédiment s'effectue sur le solide humide. La teneur en eau des sédiments est un facteur important pour la répartition du polluant dans les sédiments. Les pourcentages moyens obtenus sont compris entre $10,34 \pm 0,58$ et $15,76 \pm 0,71$, ce qui montre que les sédiments étudiés (limon sableux) facilitent l'absorption des cations métalliques.

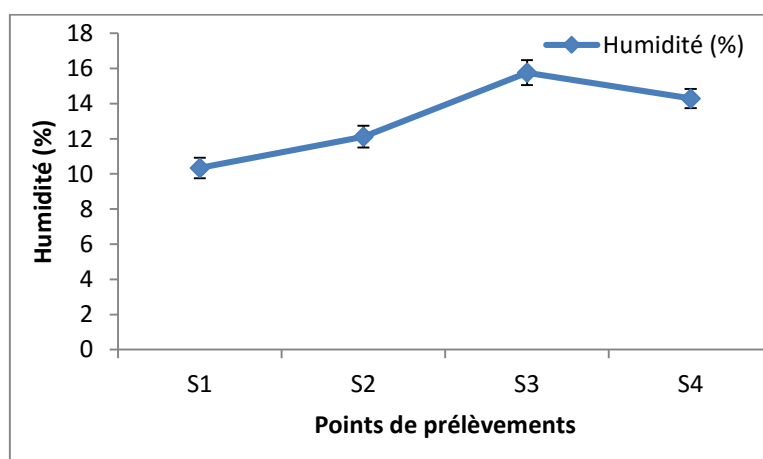


Figure I.1–Variation du taux d'humidité (%) dans les échantillons de sédiments sur les quatre points de prélèvements.

I-2 pH (Eau)

Le pH du sédiment est un paramètre important pour l'existence d'une phase ; Sa spéciation et sa toxicité dépendent du pH des sédiments. La détermination du pH (Eau) a été réalisée selon la norme ISO 1090 : 2005 à l'aide d'un pH- mètre de marque HANNA 211 Microprocessor.

Les paramètres physico-chimiques des sédiments sont rassemblés dans le tableau I.1. Le pH constitue un facteur important pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution.

Les métaux lourds dans les sédiments ne sont pas fixés en permanence ; les paramètres qui influencent la mobilité des métaux lourds sont : la texture du sédiment, la matière organique, le pH du mélange. Ils modifient également leur spéciation et, par conséquent, leur mobilité.

Aux points (S1) et (S2), les sédiments étudiés sont caractérisés par un pH (Eau) acide qui est de $5,50 \pm 0,10$ et $6,10 \pm 0,10$. Cela s'explique principalement par les déchets liquides acides de l'industrie sidérurgique à El Hadjar Par contre, les sédiments du point S3 sont basiques ($\text{pH(Eau)} = 7,80 \pm 0,10$) contenant 8,60 % de matière organique. et S4 sont légèrement basiques ($\text{pH(Eau)} = 7,20 \pm 0,10$). Les échantillons du point (S4) sont proches de neutres ($\text{pH(Eau)} = 7,20 \pm 0,10$) avec 3,60 % de matière organique. Les échantillons de sédiments (S4) sont éloignés de la zone industrielle de Meboudja, à environ 4 km, et à proximité du complexe d'engrais phosphatés (Fertial) qui produit de différentes formules d'engrais (NPK), de l'acide nitrique (HNO_3) et de l'ammoniaque (NH_4OH).

Tableau I.1– Caractéristiques physico-chimiques (moyenne de 4 mesures), Novembre 2011. (Les valeurs entre parenthèses sont des écarts types).

Horizons Paramètres	(S1)	(S2)	(S3)	(S4)
	Moyenne ±SD	Moyenne ±SD	Moyenne ±SD	Moyenne ±SD
Humidité (%)	10,34±0,58 (5,61)	12,12±0,62 (5,12)	15,76±0,71 (4,50)	14,29±0,55 (3,85)
pH(EAU)	5,50± 0,10 (1,82)	6,10± 0,10 (1,64)	7,80± 0,10 (1,28)	7,20± 0,10 (1,40)
pH(KCl)	5,10± 0,10 (1,96)	5,60± 0,10 (1,79)	7,10± 0,10 (1,41)	6,80± 0,10 (1,39)
CE (mS/cm)	2,87±0,13 (4,53)	2,36± 0,11 (4,66)	1,29± 0,06 (4,65)	1,10± 0,05 (4,54)
Salinité (g/l)	1,49±0,09 (6,04)	1,21±0,08 (6,61)	0,64±0,05 (7,81)	0,54±0,04 (7,41)
MO (%)	4,60±0,40 (8,69)	5,30±0,30 (5,66)	8,60±0,50 (5,81)	3,60±0,20 (5,55)
COT (%)	2,67±0,30 (6,52)	3,08±0,40 (7,55)	5,0±0,35 (7,0)	2,09±0,13 (6,22)
Carbonates (%)	5,77±0,39 (6,76)	6,29±0,47 (7,50)	7,91±0,64 (8,10)	6,65±0,42 (6,01)

L'influence du pH sur l'adsorption des polluants inorganiques et de la MO sur les différents constituants du sol ou des sédiments, a largement été étudiée au cours de ces dernières décennies [1-4].

Dans les sols ou les sédiments, le pH est généralement contrôlé par les activités biologiques, le pouvoir tampon du système (les carbonates), les ions échangeables, les argiles ou encore les oxy-hydroxydes. Une augmentation du pH favorise l'adsorption métallique sur la fraction réductible (oxydes de fer et de manganèse) des sols ou des sédiments après qu'il y ait eu échanges entre les protons (H^+) des sites de surface et les cations métalliques (M^{2+}) en présence [2]. L'acidité du milieu ($pH < 5$) va, quant à elle, conduire à la solubilisation de Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu.

Les résultats du tableau I.1 (figure I.2) montrent que les sédiments (S1) et (S2) ont un pH acide de $5,50 \pm 0,10$ et $6,10 \pm 0,10$ respectivement. Ce qui peut contribuer à l'adsorption de la fraction réductible en métal des sédiments (oxydes de fer et manganèse) après échange de cations métalliques avec H^+ sur certains sites de surface. Les sédiments du point de prélèvement (S3) et (S4) ont un caractère basique (pH = $7,80 \pm 0,10$ et $7,20 \pm 0,10$ respectivement) favorisant la précipitation des cations métalliques étudiés.

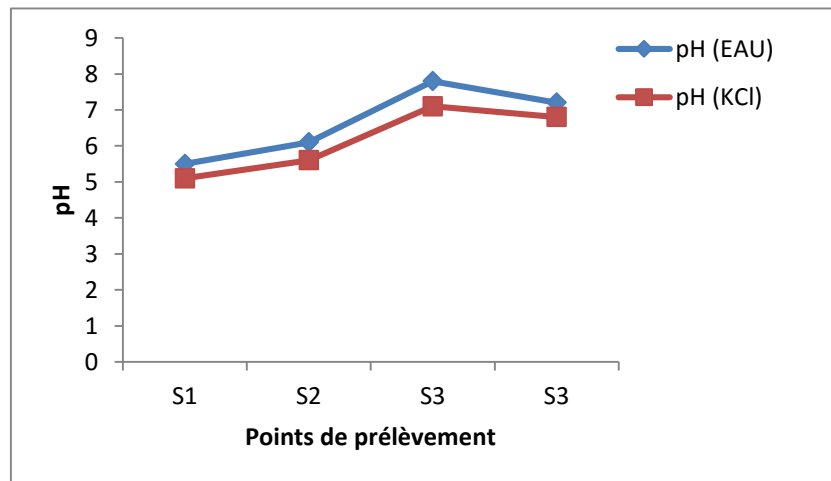


Figure I.2 – Variation du pH(EAU) et pH (KCl) dans les échantillons de sédiments sur les quatre points de prélèvement.

I-3 pH (KCl)

La détermination du pH (KCl) a été réalisée selon la norme NBN EN ISO 3696 : 1995 à l'aide d'un pH- mètre de marque HANNA 211 Microprocessor.

L'acidité échangeable (ou d'échange) s'estime par le pH(KCl). L'eau utilisée pour la mesure du pH(Eau) est complétée par du chlorure de potassium. Le potassium va prendre la place des ions aluminium et hydrogène présents sur le complexe argilo-humique et facilement extractibles. Ces ions expulsés H^+ vont être dosés, en plus de ceux déjà présents dans la solution du sol. Le pH(KCl) est donc toujours plus acide que le pH(Eau). On parle d'acidité potentielle

Selon les agronomes, l'écart entre le pH(Eau) et le pH(KCl) caractérise le potentiel d'acidification du sol. Il renseigne sur les risques d'acidification d'une parcelle, dont on connaît par ailleurs le pH(Eau).

Les résultats obtenus (Tableau I.1) montrent que les valeurs du pH (KCl) sont presque du même ordre inférieures que celles du pH(Eau). Le pH(KCl) reste toujours inférieur au pH(Eau).

Les échantillons (S1), (S2) et (S4) sont caractérisés par un faible potentiel d'acidification qui peut conduire à la dégradation des sédiments. Ceci s'exprime par la différence entre les valeurs de pH(Eau) et pH(KCl) de l'ordre : 0,40 ; 0,50 et 0,40 respectivement. Les sédiments (S3), possèdent une acidité échangeable moyenne. La différence entre les valeurs de pH(Eau) et pH(KCl) est de 0,70.

Cette différence entre le pH(Eau) et le pH(KCl) est lié au pouvoir tampon du sédiment (complexe argilo-humique).

I-4 Conductivité électrique (CE) et salinité

La détermination de la conductivité électrique a été réalisée selon la NORME NF X 31-113. La salure d'un sol est due aux sels solubles en générale qui sont les chlorures, les sulfates, les carbonates, les bicarbonates et parfois les nitrates.

Pour déterminer cette salure on mesure la conductivité électrique de l'extrait de saturation d'une pâte de sol.

La salinité globale de la pâte saturé est déterminée par la mesure de la (CE) exprimée en mS/cm et corriger à une température 25 °C.

Les valeurs de CE mesurées (Tableau I.1 et figure I.3) dans les sédiments montrent une corrélation avec les valeurs de la salinité. Les sédiments (S1) et (S2) sont salins. Tandis que les sédiments (S3) et (S4) sont faiblement salins. La solubilisation de minéraux et l'augmentation de la quantité d'espèces ioniques, conduisant à l'augmentation des valeurs de CE et de la salinité. Les valeurs de CE diminuent à cause de la précipitation chimique globale conduisant à une diminution des espèces ioniques mobiles. Ce comportement est le résultat de précipitation d'ions en raison du pH basique (S3 et S4). Les résultats obtenus montrent une diminution de la CE avec l'augmentation du pH.

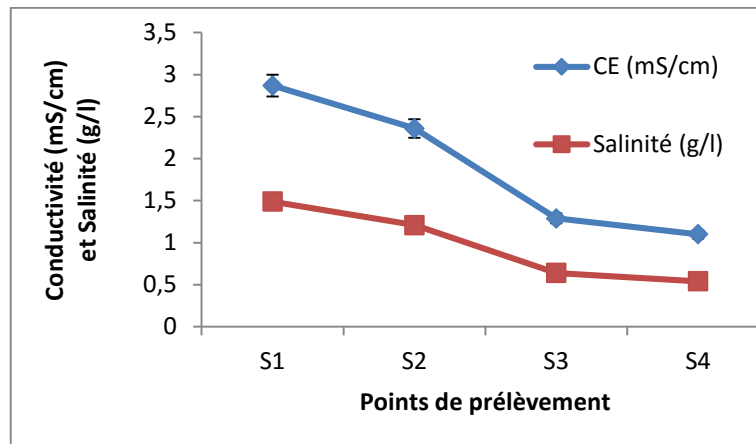


Figure I.3 –Variation de la conductivité électrique (mS/cm) et de la salinité dans les échantillons de sédiments sur les quatre points de prélèvement.

I-5 Matière organique (MO %) et carbone organique total (COT %)

La détermination de la teneur en matière organique totale a été effectuée après la calcination à sec selon NF ISO 10694. La teneur en matière organique permet de déterminer la teneur en carbone organique total (COT) dans les sédiments :

$$\text{COT (\%)} = \text{MO (\%)} / 1,724$$

Le taux de matière organique dans les sédiments étudiés varie de $3,60 \pm 0,20$ (S4) à $8,60 \pm 0,50$ (S3). Ces quantités proviennent des déchets et rejets liquides urbains et des activités industrielles environnantes.

La valeur la plus élevée est obtenue au point (S3) qui est de l'ordre ($8,60 \pm 0,50$), proche de la zone industrielle de Meboudja (figure I.4) où se trouvent les rejets des industries agro-alimentaires. La valeur la plus basse ($3,60 \pm 0,20$) se trouve au point S4 près du littoral, qui est due à la mer, qui élimine les débris organiques, ainsi qu'à la texture des sédiments (sable grossier) qui, en général, résout peu de matière organique.

Les teneurs en matière organique montrent que les sédiments étudiés sont modérément chargés en M.O dont la majeure partie est constituée de carbone organique (figure I.4) et dont le rapport M.O / C.O = 1,72, reste invariable. Ce résultat peut s'expliquer par les rejets des eaux usées chargées en matière organique le lessivage important des sols par les eaux de pluies ainsi que l'irrigation des terrains agricoles avoisinant les deux rives de la Seybouse et son affluent la Meboudja. La matière organique sédimentaire est constituée de macromolécules polymérisées

hétérogènes ; elle possède des sites hydrophiles qui lui permettent de s'adsorber à la surface des particules argileuses et de complexer de nombreux contaminants [5,6].

Les groupes fonctionnels carbonyles tels que phénolique, amine, etc. donnent une charge superficielle de la matière organique toujours négative, varie d'intensité en fonction du pH du milieu et provient de la dissociation des groupes fonctionnels. Les groupes de R-COOH et de R-OH contribuent le plus à la nature acide de la matière organique. En effet, tous les éléments métalliques sont facilement combinés avec de la matière organique et peuvent former des complexes organométalliques. Leur présence et leur activité dépendent de la nature chimique des sédiments.

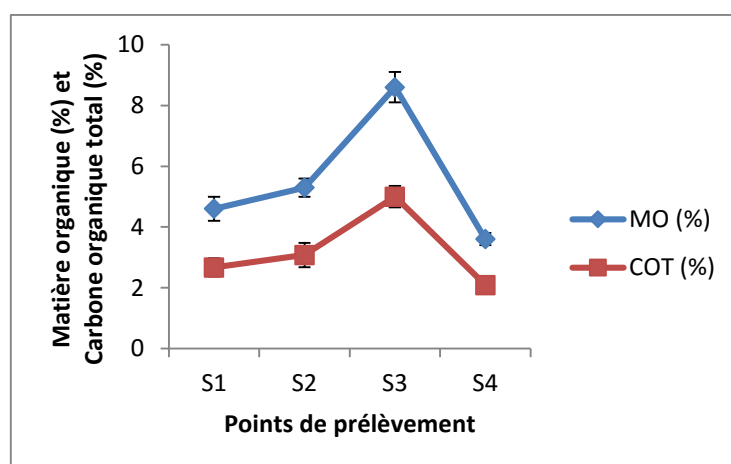


Figure I.4 – Variation du taux en matière organique MO(%) et du carbone organique total COT (%) dans les échantillons de sédiment sur les quatre points de prélèvement.

I-6 Taux en carbonates

Le taux de carbonates est déterminé par la méthode du calcimètre de Bernard, selon la norme AFNOR, 1987 – « Norme X31-105, juillet 1982 ». On utilise la propriété du carbonate de calcium à se décomposer sous l'action d'un acide (acide chlorhydrique, HCl, dans le cas présent) en H₂O et CO₂. Le volume de CO₂ dégagé est mesuré dans un tube gradué étanche, par la variation de niveau d'une colonne d'eau.

L'impact des carbonates dans les sédiments est étroitement lié à leur teneur. En effet, de par leur caractère tampon, les carbonates peuvent réguler le pH du milieu et ainsi imposer aux sédiments une valeur de pH légèrement alcaline de 7,8. Les résultats obtenus (Tableau I.1) indiquent que le taux de carbonates augmente en fonction de l'augmentation du pH. En milieu faiblement basique, les ions métalliques sont stables sous formes de carbonates et

d'hydroxycarbonates. Ce qui signifie que dans les sédiments une partie du cuivre, du plomb et du zinc pourrait être présente sous forme de : smithsonite $ZnCO_3$, cérusite $PbCO_3$, hydrocérusite $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, hydrozincite $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$ ou encore azurite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ [7,8].

Le taux (%) de carbonates (Tableau I.1 et figure I.5) dans les sédiments étudiés est compris entre 5.77 ± 0.39 et 7.91 ± 0.64 . Ces valeurs montrent que les sédiments de la Seybouse de la Meboudja à 1 m des rives et à une profondeur de 50 cm sont modérément calcaire.

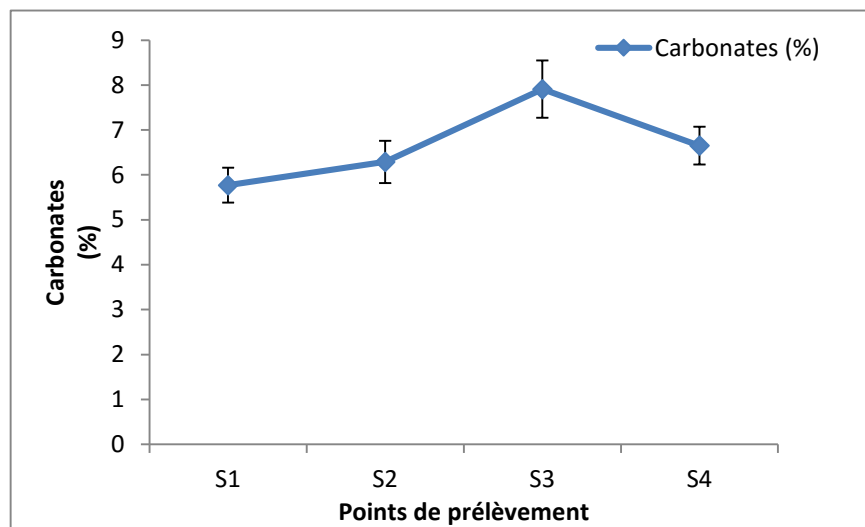


Figure I.5 – Variation du taux de carbonates (%) dans les échantillons de sédiments sur les quatre points de prélèvement.

I-7 Cations échangeables. Norme NF X 31-108

I-7-1 Extraction par mise en suspension et filtration

Mode opératoire :

- des prises de 20 g de sédiment (2 mm) sont versées dans des béchers de 100 ml ;
- on ajoute environ 40 ml d'acétate d'ammonium dans le bécher et on agite à l'aide d'une baguette de verre pendant quelques minutes ;
- on laisse reposer 45 mn avec quelques agitations intermittentes ;
- le liquide surnageant est filtré sur filtre 110 mm par décantation ;

- on ajoute à nouveau 30 ml d'acétate dans le bécher, on met à nouveau le sol en suspension et on laisse reposer pendant 30 min, avec encore quelques agitations intermittentes ;
- le liquide est à nouveau décanté sur filtre ;
- cette opération est renouvelée une seconde fois ;
- après la troisième filtration, le sédiment est entraîné sur le filtre à l'aide d'un jet de pissette (il faut environ 30 ml pour cette opération).
- pour terminer, les bords du filtre sont rincés avec l'acétate d'ammonium qui percole au travers le sédiment ;
- la percolation est arrêtée lorsque le volume du filtrat atteint 150 ml ;
- l'opération totale doit durer au moins trois heures.

N. B. - Au cas où les dosages ne peuvent suivre immédiatement, il est nécessaire de conserver les extraits en chambre froide.

I-7-2 Conditions expérimentales de dosage de Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ et Na^+ par spectrométrie d'absorption atomique.

Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont dosés sur les extraits de bases échangeables et de bases totales.

Dans le premier cas, on opère directement sur les extraits à l'acétate d'ammonium, 20 g de sol dans 150 ml.

Les concentrations des solutions les plus courantes conviennent à la sensibilité de la SAA (tableau ci-dessous). Ces concentrations correspondent en mg pour 100 g.

Tableau I.2 – Conditions opératoires de dosage des cations échangeables par SAA.

Métaux	Longueur d'onde (nm)	Bande passante (nm)	Courant cathode creuse (mA)	Nature de la flamme	Débit de la solution (l/min)	Atomisation (°C)	Sensibilité (ppm)	Limite de détection (%)
Ca⁺⁺	422,67	0,2	5	Air/C ₂ H ₂ réductrice	2	2450	0,01	0,02
Mg⁺⁺	285,2	2	5	Air/C ₂ H ₂ non-lumineuse	2	2750	0,01	0,005
K⁺	765,5	0,7	5	Air/C ₂ H ₂ oxydante	2	2800	0,05	0,50
Na⁺	589	0,7	5	Air/C ₂ H ₂ oxydante	2	2850	0,015	0,20

La préparation des solutions étalons des cations échangeables est portée en annexe.

I-7-3 Discussion des résultats

Le tableau I.3 donne les valeurs des cations échangeables (en méq/100g) en fonction de pH (KCl) et pH (Eau).

La capacité totale d'échange des cations est la quantité maximale des cations qu'un sédiment (ou sol) peut adsorber (pour 100g de matière sèche). Cette mesure représente le total des charges négatives du sédiment disponible pour la fixation (figure I.6). Les résultats du tableau I.3, indique que les sédiments analysés possèdent une bonne capacité d'échange (méq/100g) moyenne : 17,74 (S1), 17,89 (S2), 22,09 (S3) et 21,86 (S4).

Le complexe argilo-humique (CAH), parfois appelé complexe adsorbant, est l'ensemble des forces qui retiennent les cations échangeables (Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺, Na⁺, ...) sur la surface des constituants minéraux et organiques des sols (le mélange de minéraux argileux et d'humus constituant le "complexe argilo-humique" à proprement parler).

Pour un même colloïde (sédiment), les valeurs de la capacité d'échange dépendent du pH (Tableau I.3) : l'augmentation du pH se traduit par des colloïdes négatifs, par une, augmentation des charges négatives. Inversement, l'acidification du sédiment se traduit par une diminution de la sorption cationique.

Le pH du sol est une mesure de la concentration en H^+ dans le sol. Puisqu'il n'y a pas un nombre infini de sites d'échanges, plus il y a de H^+ , moins il peut y avoir d'autres cations. Les cations : Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , et Na^+ sont considérés comme étant des bases. Plus le sol est acide, moins il y a de bases.

Dans le cadre de notre étude, les cations (Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu) existent dans les sédiments étudiés ; certains sont présents dans la solution (l'eau) du sédiment.

L'affinité des cations vis-à-vis des échangeurs augmente avec le nombre d'oxydation ($Me^+ < Me^{2+} < Me^{3+} \dots$) et avec la diminution de leur diamètre hydraté [9].

Cette même propriété a une grande valeur du point de vue éco-toxicologique ; ces complexes peuvent en effet fixer, c'est-à-dire provisoirement "inert" des cations toxiques, qui ne sont alors plus solubles dans l'eau et qui sont de la sorte moins biodisponibles pour la flore [10]

Tableau I.3 – Concentrations en cations (méq / 100g) en fonction du pH dans les sédiments, novembre 2011. Profondeur de 50 cm.

	(S1)		(S2)		(S3)		(S4)	
	Moy± DS	DSR (%)	Moy± DS	DSR (%)	Moy± DS	DSR (%)	Moy± DS	DSR (%)
Ca⁺⁺	8,21 ± 0,45	5,48	8,44 ± 0,61	7,23	9,32 ± 0,55	5,90	9,45 ± 0,60	6,35
Mg⁺⁺	8,67 ± 0,56	6,46	8,80 ± 0,58	6,60	9,47 ± 0,57	6,02	9,53 ± 0,70	7,34
K⁺	0,35 ± 0,03	8,60	0,26 ± 0,05	8,10	1,60 ± 0,12	7,50	1,20 ± 0,10	8,33
Na⁺	0,51 ± 0,04	7,84	0,39 ± 0,03	7,70	1,70 ± 0,13	7,65	1,68 ± 0,11	6,55
Somme des bases	17,74	-	17,89	-	22,09	-	21,86	-
pH(Eau)	5,50 ± 0,10		6,10 ± 0,10		7,80 ± 0,10		7,20 ± 0,10	
pH(KCl)	5,10 ± 0,10		5,60 ± 0,10		7,10 ± 0,10		6,80 ± 0,10	

Le pH(KCl) correspond à l'acidité potentielle, quand tous les ions, porteurs d'acidité (H⁺), sont déplacés du complexe argilo-humique (figure I.6) par les ions K⁺ de la solution saline de KCl d'un sédiment (ou sol). Le pH(KCl) d'un sédiment (ou sol) représente l'acidité contenue dans la solution du sédiment (pH(Eau)) et l'acidité adsorbée sur les particules du sédiment (complexe argilo-humique). La différence entre les deux pH représente l'acidité d'échange (ou acidité de réserve qui est la somme des charges cationiques acides fixées sur le complexe argilo-humique).

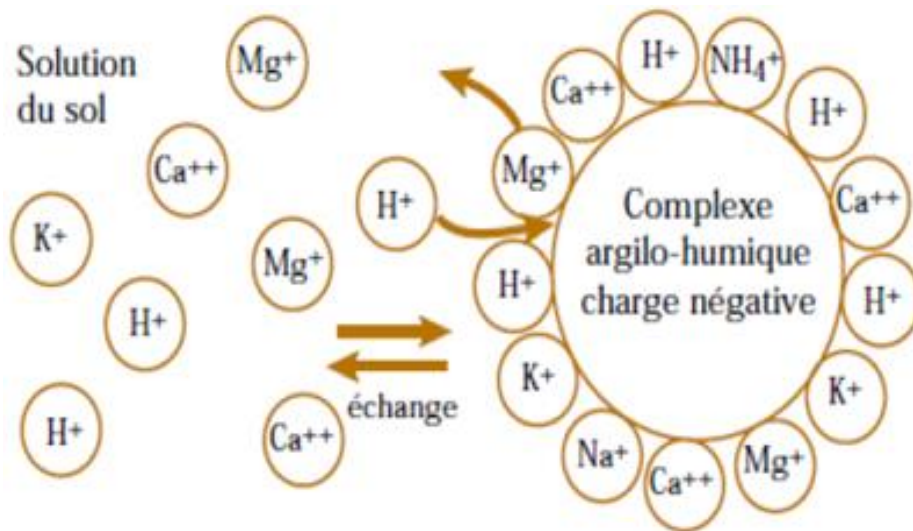


Figure I.6 – Complexe argilo-humique [10]

Références bibliographiques

- [1] Balistrieri L S. and Murray J W.(1984). Marine scavenging: Trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP Site H. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48 (5), 921-929.
- [2] Serpaud B., Al-Shukry R., Casteignau M. and Matejka G.(1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau* 7 (4), 349-365.
- [3] Ciesielski H., Guérin-Lebourg A. and Proix N. (2007). Effets du pH sur l'extraction des éléments traces métalliques dans les sols. *Étude et Gestion des Sols* 14 (1), 7-30.
- [4] Day G M., Hart B T., McKelvie I D. and Beckett R. (1994). Adsorption of natural organic matter onto goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 89 (1), 1-13.
- [5] Burton GA. (1992). Sediment Collection and Processing: Factors Affecting. In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, Chelsea, MI, USA. 37-54.
- [6] Bonnet C. (2000). Développement de bios essais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments contaminés. Thèse, Université de Metz, France, 309 pp.
- [7] Lions J. (2004). Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentations, étude in situ et modélisations. Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [8] Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T. and Mbonimpa M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. *La revue en sciences de l'environnement* 7 (2), 1-11.
- [9] Forstner U. and Wittmann G T W. (1981). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 486 pp.
- [10] Aragno J-M et Matthey W. (2010). *Le sol vivant bases de pédologie, biologie des sols*. PPUR Presses polytechniques, 817 p.

Partie 3 : Résultats et discussion

II. Evaluation de la contamination métallique des sédiments

II-1 Spectres infrarouges des sédiments

II-1-1 Discussion des résultats

Les mesures infrarouges ont été effectuées d'un spectrophotomètre infrarouge Shimadzu FTIR-8400S- (EC). Les spectres d'échantillons de sédiments ont été obtenus en utilisant des disques spéciaux de bromure de potassium (KBr) maintenus dans une atmosphère sèche.

La figure II.1 montre les spectres FTIR des échantillons de sédiments (S1), (S2), (S3) et (S4). L'étude des spectres IR est basée sur de nombreuses études [1-5]. Le pic à 3620 cm^{-1} (échantillons S1, S2 et S3) est attribué aux groupes OH (alcools, phénols, acides organiques). Une bande intense à 3420 cm^{-1} présente dans tous les échantillons correspondant à l'allongement de l'eau moléculaire adsorbée par le matériau inorganique ou par la pastille KBr. Un pic moins intense de 2509 cm^{-1} est typique de la calcite (échantillons S3 et S4). Les deux pics de faible intensité à 2345 cm^{-1} et 2364 cm^{-1} (échantillons S1, S2 et S3) correspondent aux vibrations P-H du phosphore.

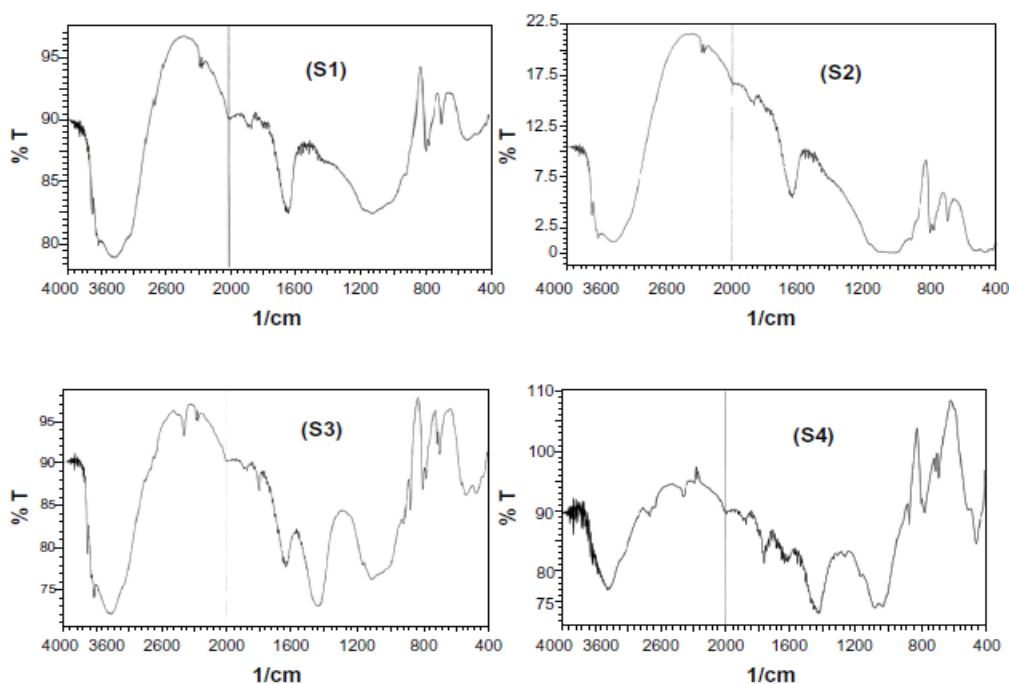


Figure II.1– Spectres infrarouges (FTIR) des échantillons de sédiments de granulométrie < 2 mm. Profondeur de 50 cm.

Une bande autour de 1630 cm^{-1} (tous les échantillons) est attribuée aux groupes oléfiniques et aromatiques $C = C$, $C = O$. Entre 100 et 1100 cm^{-1} , deux pics d'intensités élevées, centrés de 1070 cm^{-1} et 1036 cm^{-1} sont attribués au groupe PO_4^{3-} (échantillon S3 et S4). Nous notons également une fréquence caractéristique de déformation d' Al-OH à un pic peu intense à $914,20\text{ cm}^{-1}$ (dans tous les échantillons). L'étirement de $C-S$ apparaît à 690 cm^{-1} (dans tous les échantillons). Une bande d'absorption correspondant à deux pics d'environ 480 cm^{-1} et 560 cm^{-1} , qui sont attribués à $\text{Si-O-Al}^{\text{IV}}$ et $\text{Si-O-Mg}^{\text{IV}}$. Il convient de noter qu'il existe une série de bandes entre 900 et 500 cm^{-1} qui sont détectable dans le spectre de la silice hydratée $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Cette absorption est attribuable aux vibrations Si-O des argiles, quartz et minéraux trouvées dans le spectre de l'humine. Les absorbances à 3620 cm^{-1} et 3697 cm^{-1} (vibrations Si-OH) correspondent également aux bandes de vibrations du quartz et des argiles (illite, chlorite et kaolite). En revanche, les échantillons (S1), (S2) et (S3), (S4) sont similaires pour toutes les bandes d'absorption avec les différences d'intensité. Ce résultat indique qu'ils ont la même structure chimique de base et se caractérisent par l'apparition d'une bande intense entre 1430 et 1440 cm^{-1} qui peut correspondre aux vibrations des liaisons CH_2 et CH_3 . Les éléments étudiés peuvent s'accumuler dans des sédiments de surface contenant de la matière organique et des argiles. L'existence de groupes fonctionnels, le carbonyle ($C = O$), alcoolique (OH), et acide carboxylique (COOH , etc.) peut provoquer la complexation des cations métalliques. La surface de l'argile a des charges variables en raison de la présence de groupes hydroxyle de silanol ($-\text{SiO}$) et d'aluminol ($-\text{AlOH}$) [6,7].

Le pH moyen et la matière organique peuvent entraîner une forte mobilité des métaux. Les sédiments recueillis aux points (S2), (S3) et (S4) ont un pH supérieur à 6, ce qui peut favoriser la complexation des métaux. D'autre part, les sédiments au point (S1) ont un pH supérieur à 5 avec une teneur en matière organique moyenne favorisent l'accumulation des métaux lourds étudiés. La matière organique adsorbe les métaux dans les sédiments selon les mécanismes d'échange de cations en milieu acide et la chimio-absorption sous l'influence de ligands organiques en milieu alcalin [8].

Le Cu, le Fe et le Mn se fixe sur les argiles et de la matière organique à un pH basique. Le Cr^{VI} est largement transformé en Cr^{III} dans les sols et les sédiments dans des conditions anaérobies et à faible pH ($\text{pH} < 5$). Selon les conditions du milieu, on peut avancer que dans les sédiments analysés, la forme prédominante est le chrome hexavalent [9-11].

Des travaux ont montré qu'au $\text{pH} \leq 6$, le Fe, Cu, Zn et Pb sont moins mobiles que le Cr et ne migrent pas dans le sol ou le sédiment. Les métaux lourds peuvent être partiellement désorbés

par d'autres ions concurrents dans l'eau lorsque leur concentration est suffisante. Deuxièmement, les métaux sont sélectivement adsorbés, les hydroxydes de fer se lient préférentiellement au Zn, Cu, Pb, Hg et Cr, tandis que l'hydroxyde d'aluminium préfère le Cu, Ni, Co, Cr, Mo et des argiles se lient préférentiellement au Zn, Cu et Pb [12].

II-2 Détermination de Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu dans les sédiments par spectrométrie d'absorption atomique

II-2-1 Protocoles d'extraction des sédiments

Les procédures d'extraction simple sont des méthodes qui s'exécutent en une seule étape. Elles sont retenues en sciences des sols ou des sédiments afin de quantifier la disponibilité potentielle des métaux lourds et pour diagnostiquer l'insuffisance ou l'excès des éléments dans les sols ou les sédiments pour pouvoir étudier le comportement physico-chimique.

Prétraitement des échantillons

Les échantillons de sédiments sont homogénéisés, puis séchés à $105 \pm 5^\circ\text{C}$ selon la norme NF ISO 11465 d'août 1994. Les échantillons sont ensuite tamisés à 2 mm (élimination des végétaux, plastique, verres, cailloux, etc.) selon la norme NF ISO 11464 de décembre 1994.

Les normes NF ISO 11465 et 11464 ont leurs indices de classement dans AFNOR : X31-102, X31-101.

Objectif

Avant d'aborder le dosage des métaux lourds étudiés par spectrométrie d'absorption atomique, les échantillons de sédiments sont minéralisés. Dans un premier temps, les échantillons sont mis en solution par un mélange d'acide fluorhydrique et perchlorique. Dans un deuxième temps, on procède par extraction par de l'eau régale. On dose ensuite les métaux lourds étudiés dans les deux fractions obtenues par AAS. Le but de ce travail est de comparer les résultats obtenus selon les deux modes d'extraction. Les deux protocoles utilisés sont indiqués comme suit :

II-2-1-1 Attaque fluorhydrique - perchlorique (HF-HClO₄). Norme NF ISO 14869-1**Mode opératoire**

Pour chaque point de prélèvement, quatre prises d'essai de $0,5 \pm 0,005$ g d'échantillon sont introduites dans des capsules en porcelaine et calcinées à 450°C pendant 3h afin de réduire les risques liés à une projection d'acide due à l'oxydation violente des matières organiques. Le résidu solide est transféré dans un bécher en téflon et humidifié avec 4 ml d'eau bidistillée. Ensuite 10 ml d'acide fluorhydrique (40 %) et 3 ml d'acide perchlorique (75 %) sont ajoutés à la prise d'essai. On laisse reposer le mélange pendant 12 heures. Le mélange est chauffé à 150 °C à l'aide d'une plaque chauffante jusqu'à ce que cesse le dégagement de vapeurs denses d'acide perchlorique. L'acide fluorhydrique décompose les silicates par réaction du fluor avec la silice pour donner du SiF₄ volatil (d'où l'impossibilité de doser la silice) et l'acide perchlorique donne des sels de perchlorate aisément solubles.

Cette étape est suivie d'un ajout de 7 ml d'acide chlorhydrique (2 %). Après chauffage pour faciliter la dissolution, l'ensemble est filtré (filtre de 0,45 µm), puis transvasé qualitativement dans une fiole jaugée de 100 ml. Cette dernière est complétée à l'eau bidistillée et mélangée. Les échantillons sont alors prêts pour analyse par SAA.

II-2-1-2 Attaque par de l'Eau régale (HNO₃ / HCl). Norme NF X31- 415, ISO 11466**Mode opératoire**

Les échantillons sont minéralisés par digestion acide à l'eau régale. Chaque échantillon fait l'objet de 4 prises d'essai de $1,0 \pm 0,001$ g. Chaque prise est placée dans un erlenmeyer en ajoutant également quelques billes de verre ou elle reçoit 4 à 6 ml d'eau bidistillée, puis ajout de 15 ml d'acide chlorhydrique (37 % (m/m), de densité 1,19 g/ml, (Merck Supra pur) et 5 ml d'acide nitrique 65% (m/m), densité = 1,38 g/ml (Merck Supra pur). Le mélange est fermé hermétiquement et laissé à température ambiante pendant 12h. Le minéralisat est ensuite concentré par ébullition pendant 2h. Après refroidissement, on filtre sur des papiers filtre sans cendre, le volume obtenu est ajusté à 50 ml avec de l'eau bidistillée. Les solutions d'attaque obtenues seront utilisées pour le dosage par SAA.

Remarque : toutes les verreries ont été immergées et nettoyer par une solution d'acide nitrique de concentration 0,5 mol / l (dilution de 32 ml de HNO₃ concentré dans 1 litre d'eau distillée) pendant 6 h puis rincés avec l'eau bidistillée.

II-2-2 Conditions opératoires de dosage par spectrométrie d'absorption atomique

Les concentrations totales de métaux lourds (Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu) dans les sédiments ont été analysées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (Shimadzu Corp., Japon, AA-6200) au niveau de notre « laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (LTEVDI) » de l'Université de Annaba.

Pour les teneurs élevées en ETM, les échantillons sont donc préalablement dilués pour que la concentration de l'élément soit comprise dans la gamme d'étalonnage.

Les conditions opératoires pour la détermination des métaux lourds étudiés sont réunies dans le tableau II.1. Les solutions standard des métaux sont de provenance Merck, Titrisols.

Tableau II.1 – Conditions opératoires de dosage des métaux étudiés par S.A.A.

Métaux	Longueur d'onde (nm)	Bande passante (nm)	Courant cathode creuse (mA)	Nature de la flamme	Débit de la solution (l/min)	Atomi-Sation (°C)	Sensi-bilité (ppm)	Limite de détection (ppm)
Fe	248,3	0,2	8	Air/C ₂ H ₂ non-lumineuse	2	2450	0,05	0,006
Zn	213,9	2	10	Air/C ₂ H ₂ non-lumineuse	2	2750	0,01	0,008
Mn	279,5	0,7	10	Air/C ₂ H ₂ stoechiométrique	2,2	2800	0,02	0,015
Sn	224,6	0,2	10	Air/C ₂ H ₂ lumineuse	2	2850	0,3	0,01
Ni	232,0	0,2	10	Air/C ₂ H ₂ non-lumineuse	1,8	2850	0,04	0,002
Cr	357,9	0,2	8	Air/C ₂ H ₂ riche	1,8	2850	0,04	0,004
Pb	217,0	0,2	8	Air/C ₂ H ₂ non-lumineuse	1,8	2450	0,008	0,001
Cu	324,8	0,7	8	Air/C ₂ H ₂ non-lumineuse	1,8	2850	0,04	0,004

L'étude de l'interférence lors de l'analyse des éléments par SAA a été étudiée. Aucune interférence dans la flamme d'air-acétylène n'a été observée lors des dosages de zinc. Au cours de l'analyse du nickel, de fortes concentrations de fer et de chrome peuvent augmenter le signal du nickel. Lors des dosages de manganèse, le silicium déprime le signal. Pour éliminer ces interférences, 0,2 % de chlorure de calcium sont ajoutés dans des solutions standard et les échantillons. L'interférence du fer, pendant le dosage du chrome est éliminée en ajoutant une solution de chlorure d'ammonium à 2 g / l dans les solutions standard et les échantillons. Enfin, pour la détermination du fer, la dépression du signal causée par le silicium est réduite par l'ajout de 0,2% de chlorure de calcium [13,14].

Les quantités importantes de Fe et de Zn., nécessitent des dilutions avant les dosages des échantillons de sédiments. Pour ce faire, on dilue éventuellement la solution d'attaque avec la solution de base correspondante et l'eau distillée pour avoir des concentrations en fer comprise dans la gamme étalon. Pour les éléments : Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu, aucune dilution n'a été pratiquée. Les gammes des étalons de chaque métal sont indiquées dans le tableau II.1, en annexe.

II-2-3 Discussions des résultats

Les concentrations moyennes (mg/kg MS) de Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu dans les sédiments sur les différents points d'échantillonnage sont représentées par la figure II.2.

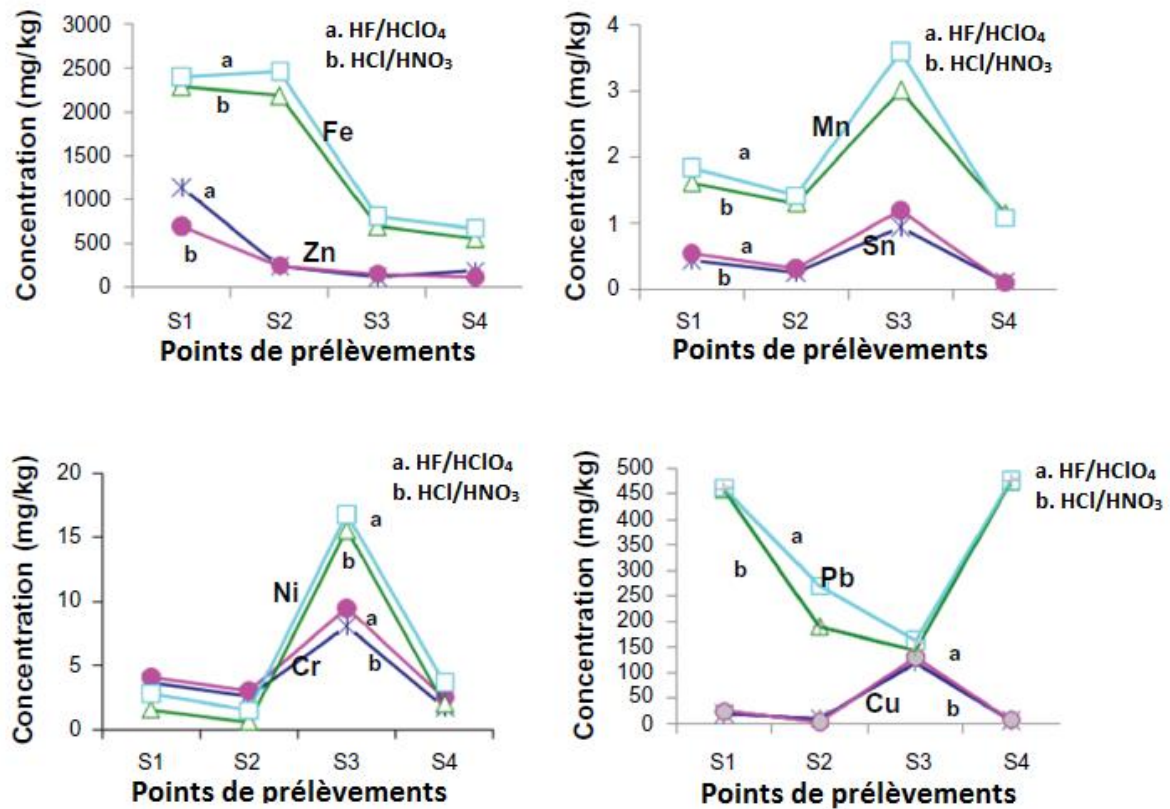


Figure II.2 – Evolution de la concentration (mg/kg MS) des métaux dans les échantillons de sédiments provenant de quatre sites étudiés. Profondeur 50 cm. Granulométrie 2 mm.

Les résultats obtenus selon les deux protocoles d'extraction avec un mélange d'acides fluorhydrique-perchlorique (HF-HClO₄) et de l'eau régale (HNO₃-HCl) sont rassemblés dans les tableaux II.2 et II.3).

Tableau II.2 – Teneurs en métaux lourds (mg / kg MS) dans les sédiments, novembre 2011.
Profondeur de 50 cm.

(a) Digestion avec un mélange d'acides perchlorique et fluorhydrique.

Abréviations : Moy \pm DS : Moyenne \pm déviation standard ; MS : matière sèche ; DSR : Déviation standard relative.

Métaux	(S1)		(S2)		(S3)		(S4)	
	Moy \pm DS	DSR (%)	Moy \pm DS	DSR (%)	Moy \pm DS	DSR (%)	Moy \pm DS	DSR (%)
Fe	2400,80 \pm 72,1	3,00	2460,20 \pm 74,8	3,00	808,10 \pm 64,4	7,97	675,0 \pm 49,4	7,32
Zn	1140,65 \pm 38,2	3,35	250,20 \pm 30,6	3,35	155,10 \pm 9,10	5,86	190,20 \pm 8,30	4,36
Mn	1,85 \pm 0,70	37,83	1,42 \pm 0,80	37,83	3,60 \pm 1,20	33,33	1,08 \pm 0,70	64,81
Sn	0,55 \pm 0,20	36,36	0,32 \pm 0,10	36,36	1,20 \pm 0,50	41,66	0,10 \pm 0,06	60,00
Ni	2,80 \pm 1,20	42,85	3,05 \pm 1,40	42,85	16,80 \pm 2,60	15,47	3,70 \pm 1,80	48,64
Cr	4,10 \pm 2,40	58,53	3,05 \pm 2,10	58,53	9,50 \pm 3,20	33,68	3,70 \pm 2,80	75,67
Pb	460,50 \pm 16,70	3,62	270,20 \pm 15,30	3,62	162,55 \pm 18,40	11,32	476,31 \pm 21,60	4,53
Cu	24,80 \pm 7,20	29,03	10,44 \pm 4,90	29,03	131,05 \pm 33,40	25,48	8,10 \pm 3,30	40,74

Tableau II.3 – Teneurs en métaux lourds (mg / kg MS) dans les sédiments, novembre 2011. Profondeur de 50 cm.

(b) Digestion avec de l'eau régale.

Abréviations : Moy \pm DS : Moyenne \pm déviation standard ; MS : matière sèche ; DSR : Déviation standard relative.

Métaux	(S1)		(S2)		(S3)		(S4)	
	Moy \pm DS	DSR (%)	Moy \pm DS	DSR (%)	Moy \pm DS	DSR (%)	Moy \pm DS	DSR (%)
Fe	2295,20 \pm 87,40	3,80	2188,40 \pm 65,10	2,97	808,10 \pm 67,90	8,40	675,00 \pm 49,60	7,34
Zn	702,10 \pm 27,50	3,91	250,20 \pm 33,70	13,47	155,10 \pm 10,8	6,96	113,50 \pm 6,90	6,08
Mn	1,85 \pm 1,10	59,46	1,42 \pm 0,90	63,38	3,02 \pm 1,50	49,67	1,08 \pm 0,80	74,07
Sn	0,55 \pm 0,20	36,36	0,32 \pm 0,10	31,25	0,95 \pm 0,30	31,57	0,10 \pm 0,06	60,00
Ni	1,55 \pm 1,00	42,85	1,50 \pm 0,70	46,66	15,60 \pm 3,20	20,51	2,00 \pm 0,70	35,00
Cr	4,10 \pm 2,60	63,41	3,05 \pm 2,70	88,52	8,10 \pm 3,50	43,20	2,00 \pm 0,90	45,00
Pb	458,20 \pm 18,90	4,12	190,30 \pm 17,60	9,24	145,15 \pm 20,10	13,84	476,31 \pm 25,10	5,27
Cu	20,12 \pm 5,50	27,36	3,66 \pm 1,70	46,45	145,15 \pm 35,20	24,25	6,33 \pm 2,70	42,65

Les deux méthodes d'extraction ont été effectuées sur les mêmes échantillons. Cette étude expérimentale a été réalisée pendant plusieurs mois. Chaque métal a été déterminé dans des échantillons (moyenne de 4 mesures). Ensuite, nous avons déterminé la moyenne, l'écart-type (SD) et l'écart type relatif (RSD). Le calcul statistique (Tableaux II.2 et II.3) montre qu'en général, les résultats obtenus par les deux méthodes d'extraction étaient similaires ; Cependant, l'extraction avec le mélange à l'aide d'acide perchlorique et fluorhydrique a généralement une meilleure répétabilité (SD [a] < SD [b]) et une bonne précision et reproductibilité (RSD [a] < RSD [b]). La comparaison de deux variances à l'aide de la loi Fischer-Snedecor montre que F (calculé) < F (Tableau). La valeur du tableau : F (Tableau) = 9,28; P = 0,95 et $\alpha = 0,05$, pour un nombre de mesures (n = 4). La différence entre la précision de la méthode (a) et de la méthode (b) n'est pas significative. Il est donc possible d'utiliser l'un ou l'autre protocole de

minéralisation. La distribution des métaux étudiés est dans l'ordre : Fe > Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Mn > Sn.

Dans les études environnementales, il était nécessaire de comparer les résultats obtenus des différentes régions. Le tableau II.4 résume certaines données comparatives.

Le fer est un élément essentiel qui peut être toxique à de fortes concentrations ; C'est l'élément le plus abondant dans les sédiments analysés. La teneur moyenne maximale d'environ 2460,20 mg / kg dans l'échantillon S1. Cette valeur est inférieure à la norme EPA fixée pour les sédiments pollués qui est de 25000 mg / kg. Elle représente presque le double de la valeur d'un sédiment naturel non contaminé (tableau II. 4). Sa concentration est inférieure aux niveaux observés dans les sédiments du Rhin, de l'estuaire de la Seine et des sédiments de la rivière de Loukkos (Maroc) [15]. Dans l'échantillon S4, il ne dépassait pas 675.00 mg / kg, tandis que dans les points S3 et S4, les niveaux étaient inférieurs à 808.10 et 675.0 mg / kg. Le profil longitudinal (figure II.2) montre que la teneur en fer diminue avec l'augmentation de la distance de la zone industrielle d'El Hadjar.

Le Zn est un élément essentiel à de faibles concentrations, mais provoque une toxicité aiguë à des concentrations élevées. La teneur moyenne maximale en zinc dans les sédiments de l'Oued Seybouse est de 1140,65 mg / kg enregistrée dans l'échantillon S1, tandis que dans l'échantillon S4, la teneur ne dépassait pas 113,50 mg / kg. Les différents teneurs observés dans les échantillons étudiés largement supérieures à celles des sédiments naturels. Cela reflète qu'il existe un risque de contamination. Les concentrations les plus élevées sont trouvées dans l'échantillon (S1). Ceci est lié à diverses décharges industrielles, agricoles et liquides. Les concentrations moyennes de Zn trouvées dans les sédiments analysés dépassent largement la valeur TEC (tableau) qui est de 121,00 mg/kg [16,17]. À de fortes concentrations, Mn est nocif pour l'environnement. Les concentrations de Mn trouvées dans l'échantillon S3 ont montré une valeur moyenne maximale de 3,60 mg / kg qui représente huit fois moins de concentrations de Mn dans les sédiments de l'estuaire de la rivière Loukkos au Maroc [15]. La présence de cet élément dans les sédiments étudiés n'est pas tolérée (absence de valeurs TEC et PEC (tableau)). Cependant, l'EPA pour les sédiments non pollués donne une valeur de 300 mg/kg à ne pas dépasser. Pour les sédiments pollués, elle doit être supérieure à 200 mg/kg. Selon l'EPA, les sédiments étudiés ne sont pas contaminés par le Mn.

L' Sn est un métal hautement toxique pour tous les organismes vivants. La quantité de Sn variait de 0,10 mg / kg au point S4 à 1,20 mg / kg au point S3. L'accumulation de cet élément

dans les sédiments au fil du temps entraîne un risque de contamination. Selon la littérature, il y a absence de valeurs guides (TEC, PEC et EPA) de l' Sn dans les sédiments. Sa présence est attribuée aux émissions des installations industrielles de Meboudja.

Le Ni est un élément hautement toxique même à des niveaux faibles. Les teneurs en Ni trouvés dans les différents échantillons ont montré des valeurs moyennes maximales de 16,80 mg / kg au point S3. Cette concentration entraîne un risque toxique pour l'environnement. La concentration moyenne minimale de Cr trouvée dans les sédiments au point S2 est de 1,50 mg / kg. Cet élément présente un risque de pollution, en particulier au point S3. Comme pour l' Sn et Ni, ce métal provient des transformations des métaux (décapage, laminage, étamage, etc.).

Tableau II.4 – Concentrations (mg/kg MS) des métaux lourds dans les différents types de sédiments.

Sédiments	Fe	Zn	Mn	Sn	Ni	Cr	Pb	Cu
Non pollués [18]	13200	44.3	44.3	-	-	-	-	16.6
Rhin, Allemagne [19]	32300	115	-	-	-	-	30	51
Seine, France [20]	-	80	-	-	17	50	25	15
Estuaire, Loukkos, Maroc [15] Moy (\pm DS) (Valeurs maximales)	29290 (\pm 8.81)	130.13 (\pm 15.35)	-	-	-	83.23 (\pm 29.50)	97.23 (\pm 41.68)	23.03 (\pm 7.71)
Notre étude Moy (\pm DS) (Valeurs maximales)	2460.20 (\pm 74.8) (S1)	1140.65 (\pm 38.2) (S1)	3.60 (\pm 1.2) (S2)	1.20 (\pm 0.5) (S2)	16.80 (\pm 2.6) (S3)	9.50 (\pm 3.2) (S3)	476.31 (\pm 21.6) (S4)	145.15 (\pm 35.2) (S4)

Les valeurs TEC et PEC [16,17] pour le Ni dans les sédiments sont respectivement de 22,70 et 48,60 mg / kg. Les concentrations moyennes de Ni trouvés dans les sédiments ne présentent pas de risque potentiel pour l'environnement.

Le Cr est très dangereux pour les organismes vivants. La forme hexavalente de Cr est la plus toxique. La concentration maximale de Cr trouvée dans les sédiments au point S3 de la

Seybouse est de 9,50 mg / kg. Le niveau minimum est de 2,00 mg / kg au point S4. Cette concentration représente moins de huit fois les valeurs trouvées dans les sédiments de l'estuaire dans la rivière Loukkos (Maroc) [15] et moins de cinq fois les concentrations trouvées dans les sédiments de la Seine [18,19] (tableau II.4). Malgré les teneurs relativement faibles trouvées dans les différents échantillons de Seybouse, cela représente un danger pour la région industrielle d'Annaba. Cet élément provient de décharges liquides des ateliers de traitement de surface de l'industrie de transformation de l'acier (ex-Arcelor- Mital-Steel- El Hadjar).

Les valeurs TEC et PEC [16,17] fixées pour le Cr dans les sédiments sont dans l'ordre 43,40 et 111,0 mg / kg qui largement inférieures aux concentrations de Cr dans les sédiments étudiés.

Le Pb est un métal toxique généralement présent en petites quantités. En effet, les concentrations trouvées dans les sédiments au point S4 sont de l'ordre de 476,31 mg / kg. Cette teneur dépasse près de cinq fois celle de l'estuaire inférieur de la rivière Loukkos [15], soit 97,23 mg / kg. Elle représente environ vingt fois plus que les concentrations trouvées dans les sédiments de la Seine et du Rhin [16,17] (tableau II.4). Nous considérons que les sédiments de la rivière Seybouse sont fortement pollués par le Pb. Ceci est lié aux rejets urbains, aux activités industrielles : rejets des aciéries, conserveries alimentaires, des fumées des fonderies et des incinérateurs, des gaz d'échappement des véhicules, etc.

Les valeurs TEC et PEC [16,17] fixées pour le Pb dans les sédiments sont respectivement de 35,80 et 128,0 mg/kg qui dépassent beaucoup les concentrations de Pb dans les sédiments étudiés. Ce qui représente une très forte contamination des sédiments par le Pb.

Le Cu est un élément essentiel pour tous les organismes vivants mais toxique à des niveaux élevés. Les concentrations de cuivre détectées dans les échantillons (S3) montrent une valeur moyenne maximale de l'ordre de 145,15 mg / kg. Cela dépasse environ sept fois les niveaux observés dans les sédiments de l'estuaire, la rivière Loukkos inférieure au Maroc [15]. Les sédiments non pollués ont une teneur de 16,6 mg / kg. Par rapport aux sédiments de la Seine et du Rhin [18,19] (tableau II. 4), on peut dire que les sédiments de S3 sont considérés comme pollués par le Cu. La présence de cet élément dans les sédiments provient des rejets liquides provenant de sites industriels dans la région de Meboudja.

Meybevck, 2002 ; Meybeck et al. 2003 [16,17], fixent des valeurs TEC et PEC du Cu dans les sédiments d'eau douce de 31,60 et 149,0 mg/kg. Les concentrations moyennes de Cu dans les

sédiments (S1, S2, S4) sont inférieures aux valeurs guides. Par contre, les échantillons (S3) présentent une concentration moyenne maximale en Cu de $(145,15 \pm 35,2)$ mg/kg dépassant la valeur TEC et presque du même ordre que la valeur PEC. Ce qui ne présente pas un risque immédiat pour cet élément dans les sédiments étudiés.

Les concentrations moyennes maximales des métaux analysés peuvent être classées en fonction de leur abondance relative dans les sédiments étudiés comme suit : $Fe > Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Mn > Sn$. Plusieurs paramètres influencent cet ordre : la composition des sédiments (argile, matière organique, carbonate, etc.), la nature de la pollution, les sources de pollution (activité anthropique ou naturelle), etc. Ces valeurs diminuent lorsque l'on se déplace vers le littoral d'Annaba (point S4) figure II.2. Il ne fait aucun doute que les concentrations très élevées de certains métaux trouvés dans les sédiments analysés sont le résultat de la pollution industrielle et urbaine. La pollution atmosphérique causée par différents facteurs contribue de manière significative à ces résultats.

Références bibliographiques

- [1] Van Der Marel R. and Bentelspancher H. (1996). Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier.
- [2] Gerasimowicz WV. And Byler DM. 1985. Carbon-13 CPMAS NMR and FTIR spectroscopic studies of humic acids. Soil Sci; 139:270–8.
- [3] Hernandez MT., Moreno J I., Costa F., Gonzalez-vila FJ., Frund R. (1990). Structural features of humic acid-like substances from sewage sludge. Soil Sci.; 149:63–8.
- [4] Amir S., Hafidi M., Merlina G., Hamdi H., Revel JC. (2004). Elemental analysis, FTIR, 13C-NMR of humic acids from sewage sludge composting. Agronomie; 24:13–8.
- [5] Cross AD. 1964. Introduction to Practical Infra-red Spectroscopy. London, UK : Butterworths.
- [6] Kalt A et Wey R. (1968). Composés interfoliaires d'une silice hydratée cristallisée. Bull Gr Fr Argiles; 20:205–14.
- [7] Mortland M M., Shaobai S. and Boyd S A. (1986). Clay- organic complexes as adsorbents for phenol and chloro- phenols: Clays and Clay Minerals 34, 581–5.
- [8] Pichard A., Bisson M., Diderich R. (2005). Zinc et ses dérivés. Verneuil-en-Halatte, France: INERIS; 62. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- [9] Burton GA. (1992). Sediment Collection and Processing: Factors Affecting. In Burton, GAJ (Eds). Sediment Toxicity Assessment, Lewis, Chelsea, MI, USA. 37-54.
- [10] Bonnet C. (2000). Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments contaminés. Thèse, Université de Metz, France, 309 pp.
- [11] Lions J. (2004). Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentations, étude in situ et modélisations. Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [12] Louhi A. (1996). Pollution des eaux et sols. Cas de la région de Annaba, Etude des interférences et dosage Al, Fe, Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Sn, V et Hg par spectrométrie d'émission Plasma-ARC (DCPAES), absorption atomique (SAA) et spectrophotométrie UV/VIS., thèse. Université d'Annaba, 167p.

- [13] Price W J. (1983). Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption. John Wiley and Sons. First Published, 1979 by Heyden and Sons Ltd. Reprinted.
- [14] Louhi A., Hammadi A. and Achouri M. (2012). Determination of Some Heavy Metal Pollutants in Sediments of the Seybouse River in Annaba, Algeria. *J. Air, Soil and Water Research*: 5 91–101.
- [15] El Morhit M. (2009). Hydrochimie, éléments traces métalliques et indices écotoxicologiques sur les différentes composantes d'un écosystème estuarien (bas Loukkos-Maroc). Rabat, Maroc : Thèse , Université Mohammed V, AGDAL.
- [16] Meybeck M. (2002). Riverine quality at the Anthropocene : Propositions for global space and time analysis, illustrated by Seine river. *Aquatic Sciences*. 64, pp 376-393.
- [17] Meybeck M., Laroche L., Durr H., Syvitski J P M. (2003). Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Global and Planetary Change*, 39, pp, 65-93.
- [18] Forstner U., Müller G. (1973). Heavy metal accumulation in river sediments, a response to environment pollution. *Geofrum*; 14:53–62.
- [19] Meybeck M, de Marsily G, Fustec É. (1998). La Seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Paris : Elsevier.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse nous ont permis d'évaluer le degré de contamination par les métaux des sédiments dans l'Oued Seybouse et son affluent la Meboudja. Les travaux préliminaires sur les différents échantillons de sédiments nous ont permis d'étudier les paramètres physico-chimiques.

Dans un premier temps, l'étude granulométrique nous a montré que les sédiments étudiés sont de type sablo-limoneux. La granulométrie joue un rôle important dans les processus d'adsorption des métaux. Les fractions fines présentent de grandes surfaces spécifiques renfermant de nombreux sites d'adsorption constitués de composés actifs (hydroxydes ou matières organiques). La composition chimique des sédiments change avec la taille des grains et la composition minéralogique. Généralement, la concentration des métaux augmente avec la diminution de la taille de grain. Ceci s'explique par le fait que les fractions fines contiennent plus de minéraux capables de retenir les métaux ainsi qu'une unité de surface plus importante.

Dans un deuxième temps, nous avons déterminés les paramètres : humidité, pH(Eau), pH(KCl), conductivité, salinité, matière organique, carbone organique total et carbonates.

La teneur en eau du sédiment est un facteur important pour la répartition du polluant dans les sédiments. Les pourcentages moyens obtenus sont compris entre $10,34 \pm 0,58$ % et $14,29 \pm 0,55$ %, ce qui montre que le sol sablo- limoneux (texture fine) absorbe fortement l'eau.

Le pH constitue un facteur important pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution.

Dans les sédiments, le pH est généralement contrôlé par les activités biologiques, le pouvoir tampon du système (les carbonates), les ions échangeables, les argiles ou encore les oxyhydroxydes. Une augmentation du pH favorise l'adsorption métallique sur la fraction réductible (oxydes de fer et de manganèse) des sols ou des sédiments après qu'il y ait eu échanges entre les protons (H^+) des sites de surface et les cations métalliques (M^{2+}) en présence. L'acidité du milieu ($pH < 5$) va, quant à elle, conduire à la solubilisation de de Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu.

Les résultats obtenus montrent que les sédiments (S1) et (S2) ont un pH acide de $5,50 \pm 0,10$ et $6,10 \pm 0,10$ respectivement. Ce qui peut contribuer à l'adsorption de la fraction réductible en métal des sédiments (oxydes de fer et manganèse) après échange de cations métalliques avec

H⁺ sur certains sites de surface. Les sédiments du point de prélèvement (S3) et (S4) ont un caractère basique (pH = $7,80 \pm 0,10$ et $7,20 \pm 0,10$ respectivement) favorisant la précipitation des cations métalliques étudiés.

Les métaux lourds dans les sédiments ne sont pas fixés en permanence ; les paramètres qui influencent la mobilité des métaux lourds sont : la texture du sédiment, la matière organique, le pH du mélange. Ils modifient également leur spéciation et, par conséquent, leur mobilité.

Les valeurs de la CE mesurées dans les sédiments montrent une corrélation avec les valeurs de la salinité. Les sédiments (S1) et (S2) sont salins. Tandis que les sédiments (S3) et (S4) ne sont pas salins. Cet effet conduit à la solubilisation de minéraux et l'augmentation de la quantité d'espèces ioniques, conduisant à l'augmentation des valeurs de CE. Les faibles valeurs de la CE conduisant à une diminution des espèces ioniques mobiles.

Les teneurs en matière organique montrent que les sédiments étudiés sont modérément chargés en M.O dont la majeure partie est constituée de carbone organique et dont le rapport M.O/C.O = 1,72, reste invariable. Ce résultat peut s'expliquer par les rejets des eaux usées chargées en matière organique le lessivage important des sols par les eaux de pluies ainsi que l'irrigation des terrains agricoles avoisinant les deux rives de la Seybouse et son affluent la Meboudja.

La matière organique sédimentaire est constituée de macromolécules polymérisées hétérogènes ; elle possède des sites hydrophiles qui lui permettent de s'adsorber à la surface des particules argileuses et de complexer de nombreux contaminants.

L'impact des carbonates dans les sédiments est étroitement lié à leur teneur. En effet, de par leur caractère tampon, les carbonates peuvent réguler le pH du milieu et ainsi imposer aux sédiments une valeur de pH légèrement alcaline de 7,8. Les résultats obtenus indiquent que le taux de carbonates augmente en fonction de l'augmentation du pH. En milieu faiblement basique, les ions métalliques sont stables sous formes de carbonates et d'hydroxycarbonates.

Le taux (%) de carbonates dans les sédiments étudiés est compris entre $5,77 \pm 0,39$ et $7,91 \pm 0,64$. Ces valeurs montrent que les sédiments de la Seybouse de la Meboudja à 1 m des rives et à une profondeur de 50 cm sont modérément calcaire.

La détermination des bases échangeables (Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ et Na^+) indique que les sédiments analysés possèdent une bonne capacité d'échange (még / 100g) : 17,74 (S1); 17,89 (S2); 22,09 (S3) et 21,86 (S4).

Dans le cadre de notre étude, les cations (Fe, Zn, Mn, Sn, Ni, Cr, Pb et Cu) existent dans les sédiments étudiés ; certains sont présents dans la solution (l'eau) du sédiment. L'affinité des cations vis-à-vis des échangeurs augmente avec le nombre d'oxydation ($\text{Me}^+ < \text{Me}^{2+} < \text{Me}^{3+} \dots$).

Cette même propriété a une grande valeur du point de vue écotoxicologique ; ces complexes peuvent en effet fixer, c'est-à-dire provisoirement "inert" des cations toxiques, qui ne sont alors plus solubles dans l'eau et qui sont de la sorte moins biodisponibles pour la flore.

L'évaluation des métaux lourds étudiés a été réalisée en utilisant deux protocoles de digestion : mélange perchlorique-fluorhydrique ($\text{HClO}_4^- \text{HF}$) et de l'eau régale ($\text{HNO}_3^- \text{HCl}$)

Les résultats de cette étude ont montré qu'on peut utiliser l'une ou l'autre voie de minéralisation. Les concentrations moyennes maximales (mg/kg MS), à une profondeur de 50 cm dans des sédiments sont dans l'ordre : Fe ($2460,20 \pm 74,8$), Zn ($1140,65 \pm 38,2$); Mn ($3,60 \pm 1,2$), Sn ($1,20 \pm 0,5$), Ni ($16,80 \pm 2,6$), Cr ($9,50 \pm 3,2$), Pb ($476,31 \pm 21,6$) et Cu ($145,15 \pm 35,2$).

Les concentrations moyennes maximales des métaux analysés peuvent être classées en fonction de leur abondance relative dans les sédiments comme suit : Fe > Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Mn > Sn. Plusieurs paramètres influencent cet ordre : la composition des sédiments (argile, matière organique, carbonate, etc.), la nature de la pollution, les sources de pollution (activité anthropique ou naturelle), etc.

Ces éléments ont tendance à s'accumuler dans les sédiments contenant (8,60%) de la matière organique et $\text{pH} = 7,80$. La matière organique et le pH du milieu peuvent provoquer une forte mobilité des métaux. Les sédiments recueillis aux points S3 et S4 ont un pH supérieur à 6, ce qui peut favoriser la complexation des métaux. D'autre part, un pH supérieur à 5 et une teneur en matière organique moyenne favorisent l'accumulation des métaux lourds étudiés. Dans les sédiments analysés, la forme prédominante est le chrome VI. Les métaux peuvent s'adsorber dans les sédiments selon les mécanismes d'échange de cations.

Nous considérons que les sédiments de la rivière de Seybouse sont fortement pollués par le Pb. Ceci est lié aux rejets urbains, aux activités industrielles : rejets des aciéries, conserveries

alimentaires, des fumées des fonderies et des incinérateurs, des gaz d'échappement des véhicules, etc.

Les concentrations moyennes maximales de Pb dans les sédiments varient de 162,55 à 476,31 mg/kg MS dépassent largement les valeurs TEC et PEC fixées pour le Pb dans les sédiments qui sont respectivement de 35,80 et 128,0 mg/kg indiquant une très forte contamination des sédiments par le Pb.

L'analyse infrarouge (FTIR) des échantillons de sédiments (S1), (S2), (S3) et (S4) a montré que les spectres sont similaires pour toutes les bandes d'absorption avec les différences d'intensité. Ce résultat indique qu'ils ont la même structure chimique de base et se caractérisent par l'apparition d'une bande intense entre 1430 et 1440 cm^{-1} qui peut correspondre aux vibrations des liaisons CH_2 et CH_3 . Les éléments étudiés peuvent s'accumuler dans des sédiments de surface contenant de la matière organique et des argiles. L'existence de groupes fonctionnels, le carbonyle ($\text{C} = \text{O}$), alcoolique (OH), et acide carboxylique (COOH , etc.) peut provoquer la complexation des cations métalliques. La surface de l'argile a des charges variables en raison de la présence de groupes hydroxyle de silanol ($-\text{SiOH}$) et d'aluminol ($-\text{AlOH}$).

Cependant, les métaux étudiés ont tendance à contaminer la vaste région agricole et industrielle d'Annaba en particulier par le Pb à cause de la pollution industrielle, agricole et urbaine. Cette étude a montré que les sédiments étudiés sont de mauvaise qualité. La concentration des métaux lourds étudiés est d'origine anthropique et provoque un impact toxicologique important pour l'environnement.

Annexes

Annexe I

I. Cations échangeables.

I.1. Préparation des solutions-étalons :

Solutions mères

On prépare des solutions mères de Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , de concentration exacte 2 N.

Solution mère de calcium :

Solution 2 N : 2 équivalents par .litre; ou 2 milliéquivalents par millilitre.

- Peser 100,08 g de carbonate de calcium (CO_3Ca) P.A séché à l'étuve à 135°C ;
- mettre dans un erlenmeyer de 3 litres, placer dessus un entonnoir, mouiller avec de l'eau ;
- dissoudre par 115 ml d'acide acétique, verser doucement en raison du fort dégagement de CO_2 ;
- transvaser dans une fiole de 1000 ml, ajouter 10 ml d'acide acétique, ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée.

Solution mère de magnésium :

Pour 1 litre de solution 2 N de Mg, il faut peser :

- 93,64 g de carbonate de magnésium (CO_3Mg) P.A (bien séché à 130°C).
- Opérer comme pour la solution mère de calcium.

Solution mère de potassium :

Partir d'acétate de potassium CH_3COOH (P.A).

- séché à 130°C .
- Peser $98,14 \times 2 = 196,28$ g avec précision ;
- dissoudre dans une fiole de 1 litre en acidifiant avec 10 ml d'acide acétique (P.A) et ajuster à 1 litre avec de l'eau distillée.

La solution est 2 N de K^+ .

Solution mère de sodium :

Solution 2 N de Na⁺.

- Peser 106 g de carbonate de sodium (Na₂CO₃) séché à 130 °C;
- opérer comme pour CaCO₃;
- ajuster à un litre avec de l'eau distillée.

Solutions étalons diluées :

Pour établir les gammes étalons, on part de deux solutions diluées :

Solution 0,1 me par ml - soit 50ml de solution 2N diluée à 1000 ml (acidifier préalablement par 10ml HNO₃)

Solution à 0,01me par ml - soit 5ml de solution 2N - 10ml HNO₃ (compléter à 1000ml avec de l'eau distillée).

Préparation des gammes :

Les solutions à 0,01 et 0,1 me par ml sont distribuées avec une burette de précision de 50ml. Les prises sont versées dans des béchers de 100 ou 250ml, amenées à sec sur plaque chauffante douce.

Les sels sont ensuite redissous par l'acétate d'ammonium normal, transvasés dans des fioles jaugées de 150ml et ajustés à volume avec l'acétate. Homogénéiser. Conserver en flacons bouchés.

Les tableaux 1 indiquent la composition des gammes étalons.

Gammes d'interférences :

Dans le cas des extraits de bases échangeables, les interférences principales sont :

- action de quantités variables de Na sur la courbe de Ca ;
- action de quantités variables de Ca sur la courbe de Na ;
- action de quantités variables de Na sur la courbe de Mg.

Dans chacune de solutions étalons (de 1 à 7), on ajoute des quantités croissantes de l'ion interférant :

Pour Na/Ca les rapports sont **1/5, 1/2, 1, 2, 4, 7, 10.**

Pour Ca/Na les rapports sont **1/5, 1/2, 1, 2, 4, 7, 10.**

Pour Na/Mg les rapports sont **1/20, 1/10, 1/5, 1/2, 1, 4, 1.**

Tableau I.1. Solutions étalons de Ca⁺⁺ et de Mg⁺⁺

Etalon n°	1	2	3	4	5	6	7
Méq/100g de sédiment	0,05	0,60	2,50	4,5	7,1	9	10
Ca ⁺⁺ (ppm)	1,336	16,02	66,80	120,2	189,7	240,4	267,2
Mg ⁺⁺ (ppm)	0,811	9,72	40,53	72,96	115,1	145,9	162,1
Quantités à verser dans la fiole de 150 ml :							
-de solution à 0,1 N	1	12	50				
-de solution à 0,01 N				9	14,2	18	20

Tableau I.2. Solutions étalons de K⁺ et de Na⁺

Etalon n°	1	2	3	4	5	6	7
Méq/100g de sédiment	0,05	0,30	1	2,5	4	4,5	5
K ⁺ (ppm)	2,606	15,64	52,13	130,3	208,5	234,6	260,6
Na ⁺ (ppm)	1,533	9,2	30,6	76,66	122,6	138	153,3
Quantités à verser dans la fiole de 150 ml :							
-de solution à 0,1 N	1	6	20	50			
-de solution à 0,01 N					8	9	10

Annexe II

II.1. Détermination de la concentration des métaux lourds dans les sédiments par spectrométrie d'absorption atomique

II.1.1. Etalonnage

Les solutions standard des métaux à 1g / l sont de provenance Merck, Titrisols.

Pour chaque élément à doser on prépare une gamme d'étalons à différentes concentrations (en fonction du type de métal), à partir d'une solution mère de 1000 ppm, dans une fiole jaugée de 100 ml en complétant le volume avec la solution de dilution 1% d'acide nitrique.

Tableau II.1. Solutions étalons des métaux lourds étudiés.

Eléments	Solutions étalons en mg/kg							
	0	5	10	20	25	50	100	125
Fe*	0	5	10	20	25	50	100	125
Zn*	0	2,50	5	10	15	20	25	50
Mn	0	0,50	1,00	1,5	2,50	3,50	4,50	5
Sn	0	0,10	0,25	0,50	1,0	1,50	2,0	2,50
Ni	0	2,50	5	7,50	10	12,50	15,00	20,00
Cr	0	1	3	4,00	5	7,50	9,50	12,00
Pb	0	100	150	250	350	400	450	500
Cu	0	5	10	20	50	100	150	200

* Fer et zinc : Le facteur de dilution : $Fd = V_f / V_m = C_m / C_f$

Ou

V_f : volume final ; V_m : volume de la solution mère ; C_m : concentration de la solution mère

II.1.2. Expression des résultats pour les sols ou les sédiments

Les concentrations en mg/kg par rapport à la matière sèche (Ms) sont données par la relation suivante :

C (échantillon) (mg/kg) = C (échantillon) (mg/l). V (minéralisation) (l). Fd (dilution) / Masse de prise d'essai (kg)

***Publications et
communications***

Publications et communications

Publications :

1- Hammadi A, Louhi A, Hazourli S, Hezil N, Ait-ammar Y. (2010). Utilisation de sulfate d'alumine et de la silice cationique dans le prétraitement des eaux polluées de l'Oued Seybouse. Revue Algérienne de Physique 04. 47 – 51. Publication de l'Association Algérienne de Physique (2010). <http://www.univ-batna.dz>

2- Louhi A., Hammadi A. and Achouri M. (2012). Determination of Some Heavy Metal Pollutants in Sediments of the Seybouse River in Annaba, Algeria. J. Air, Soil and Water Research: 5 91–101.

doi: 10.4137/ASWR.S10081. <http://www.la-press.com>.

Communications:

1- Determination of some metal pollutants in sediments of river Seybouse (Annaba, Algeria) - 5 th European Conference Bioremediation- July 4-5 (2011). Chania, Crète, Grèce. [www.ebc – v.org](http://www.ebc-v.org)

2- Traitement des eaux superficielles polluées- Journées de Chimie d'Annaba-JNCA'10.(2010). Université Badji Mokhtar-Annaba.

3- Traitement des eaux superficielles polluées. Journées de Chimie de Annaba-JNCA'10. Université Badji Mokhtar-Annaba, Juin 2010.

4- L'Oued Seybouse une Source d'eau Polluée -Premier Symposium Méditerranéen de Géo engineering «SMGE'09 ». (2009). USTHB, Faculté de Génie Civil-Alger.

5- L'Utilisation des Eaux Polluées pour l'Irrigation des Terres Agricoles.-Journée Mondiale de l'Environnement sur la Pollution des Eaux et le Dessalement de l'Eau de Mer. JME-(2009). Université 20 Aout- 1955, Skikda les 07-08, Juin, 2009.

6- Utilisation de la clarification pour l'élimination des métaux des eaux superficielles polluées de la région industrielle de Annaba. Séminaire National d'Hydraulique. (2008). Chlef-Alger.

7- Utilisation de sulfate d'alumine et de la silice cationique dans le traitement des eaux polluées de l'oued Seybouse. 8^{ème} Congrès National de la Physique et de ses Applications. (2008). Université Abderrahmane Mira-BEJAIA.

8- Détermination des paramètres physicochimiques dans les eaux de surface et leur influence sur le milieu récepteur. Cas de la région de Souk-Ahras ». Journée mondiale de l'environnement sur la pollution et le traitement des eaux- Université de Skikda, le 05 Juin 2007.

9- Pollution métallique des eaux de surface de la région industrielle de Annaba (Nord-est Algérien). Dosage de quelques métaux par spectrométrie d'absorption atomique. Journée mondiale de l'environnement. Ecole Nationale de Santé Militaire. Alger, le 05 Juin 2006.