الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ETPOPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA

جامعة باجي مختار-عنابة

Année 2019

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences

Option : Chimie analytique et environnement

Caractérisation et étude de la pollution métallique des sédiments

Présentée par : Mlle BELAIDI Ouafa

Devant le jury composé de :

Mr. AOUF Nour-Eddine	**Président**	**Professeur**	**Université d'Annaba**
Mr. BOUHEDJA Yacine Abdelkader	**Encadreur**	**Professeur**	**Université d'Annaba**
Mr. LOUHI Achour	**Co-encadreur**	**Professeur**	**Université d'Annaba**
Mme. BERREDJAM Yamina	**Examinateur**	**Professeur**	**Université de Souk-Ahras**
Mr. BENDJEFFAL Hacene	**Examinateur**	**MCA**	**ENSET de Skikda**

ملخص

يشمل هذا العمل دراسة التوصيف والتلوث المعدني لرسوبيات وادي سيبوس. أصبح هذا النظام المائي الهام جهاز إستقبال لمختلف التصريفات السائلة والصلبة الناتجة عن الأنشطة الصناعية والحضرية. تم إختيار 4 محطات تقع على جانبي وادي سيبوس لهذه الدراسة.

لتوصيف الرواسب، حددنا المعلمات الفيزيائية والكيميائية: الملمس، والكثافة الحقيقية (Dr) والرطوبة (H)، ودرجة الحموضة ((pH (Eau)، التوصيل الكهربائي (CE)، والقدرة على تبادل الأيونات الموجبة (CEC) والكربونات ومجموع الفسفور (Ptot). تقييم من خلال HPLC ,11الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (الحلقات) السامة. سمح لنا بدراسة التلوث ومن خلال حساب مؤشراتها تمكنا من تحديد المصدر. التحليل المعدني بواسطة حيود الأشعة السينية أشار لنا إلى أن الرواسب التي تمت دراستها لها تركيبة متماثلة يسيطر عليها الكوارتز.

يسمح تحديد المحتوى الكلي من الكوبالت (Co)، الزرنيخ (As) والكاديوم (Cdا) والفناديوم (V) من خلال مطياف الامتصاص الذري لنا بدراسة تلوث الرواسب من قبل هذه العناصر. للقيام بذلك، أجرينا دراسة مقارنة ضد القيم دليل (TEC، PEC وPNEC). حساب عوامل التلوث بالمعادن: عامل التلوث (CF)، ودرجة التلوث (mCF) مؤشر التلوث (Igéo) ومؤشر حمل التلوث (PLI) أظهر لنا أنه بغض النظر عن الموسم لوحظ تدهور تدريجي لجودة الرواسب.

كلمات البحث: الرواسب. واد سيبوس. التوصيف. معادن ثقيلة. التلوث

Résumé

Ce travail consiste à l'étude de la caractérisation et la pollution métallique des sédiments de l'oued Seybouse. Cet important système aquatique est devenu un récepteur de différents rejets liquides et solides engendrés par les activités industrielles et urbaines. Quatre stations situées de part et d'autre de l'oued Seybouse ont été retenues pour cette étude.

Pour caractériser les sédiments, nous avons déterminé les paramètres physico-chimiques : texture, densité réelle (Dr), humidité (H), pH (Eau), conductivité électrique (CE), capacité d'échange cationique (CEC), carbonates et phosphore total (P (total)). L'évaluation par HPLC de 11 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) toxiques nous a permis d'étudier leur contamination et le calcul de leurs indices nous a permis de définir leur origine. L'analyse minéralogique par diffraction des RX nous a indiqué que les sédiments étudiés ont une composition identique dominée par le quartz.

La détermination des teneurs totales de cobalt (Co), arsenic (As), cadmium (Cd) et vanadium (V) par spectrométrie d'absorption atomique nous a permis d'étudier la pollution des sédiments par ces éléments. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude comparative par rapport aux valeurs guides (TEC, PEC et PNEC). Le calcul des facteurs de contamination métalliques : facteur de contamination (FC), degré de contamination (mCF), indice de géoaccumulation (Igéo) et l'indice de charge de pollution (PLI) nous ont montrés que quel que soit la saison, une dégradation progressive de la qualité des sédiments est constatée.

Mots-clés : Sédiments. Oued Seybouse. Caractérisation. Métaux lourds. Pollution

Abstract

This work involves the study of the characterization and metallic pollution of sediments of the Seybouse valley. This important aquatic system has become a receiver of different liquid and solid discharges generated by industrial and urban activities. Four stations located on both sides of Seybouse valley were selected for this study.

To characterize the sediments, we determined the physicochemical parameters: texture, real density (Dr), humidity (H), pH (Water), electrical conductivity (EC), cation exchange capacity (CEC), carbonates and phosphorus total (P (total)) The HPLC evaluation of 11 toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) allowed us to study their contamination and the calculation of their indices has defined their origin. The X-ray diffraction mineralogy indicated that the sediments studied have an identical composition dominated by quartz.

The determination of the total contents of Cobalt (Co), arsenic (As), cadmium (Cd) and vanadium (V) by atomic absorption spectrometry allowed us to study the sediment pollution by these elements. To do this, we conducted a comparative study against the guide values (TEC, PEC and PNEC). The calculation of the metallic contamination factors: contamination factor (CF), degree of contamination (mCF), geoaccumulation index (Igeo) and the pollution load index (PLI) have shown us that, whatever the season; a progressive degradation of the quality of the sediments is noted.

Keywords: Sediments. Seybouse valley. Characterization. Heavy metals. Pollution.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels (LTEVDI), Université Badji Mokhtar, Annaba.

Je tiens tout d'abord à remercier tout particulièrement mes Directeurs de thèse, Monsieur ***BOUHEDJA Yacine Abdelkader****, et* ***LOUHI Achour****, Professeurs, pour leurs conseils scientifiques précieux qui m'ont permis la réalisation de ce doctorat. Je tiens à leur exprimer ma plus vive reconnaissance pour leur disponibilité et leur encouragement.*

Je remercie vivement aussi les membres de mon jury : Monsieur ***AOUF Nour-Eddine,*** *Professeur à l'Université de Annaba, d'avoir accepté de présider le jury. Madame* ***BERREDJAM Yamina,*** *Professeur à l'Université de Souk-Ahras, Monsieur* ***BENDJEFFAL Hacene,*** *Docteur à l'Université de Skikda, d'avoir acceptés d'examiner ce travail.*

Mes remerciements spéciaux vont également à ma mère, mon père, mes frères et sœurs, pour leur soutien et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures *vi*

Liste des tableaux *vii*

Liste des abréviations *viii*

Introduction Générale…….. **1**

Références bibliographiques…….. **5**

Partie 1 : Synthèse bibliographique

I Généralités sur les sédiments…….…… **8**

I.1 Définition…….…… **8**

I.2 Origine ……..…….. **8**

I.2.1 Origine endogène…… **9**

I.2.2 Origine exogène…… **9**

I.3 Composition……... **9**

I.3.1 Eau interstitielle…… **10**

I.3.2 La phase minérale (inorganique)…… **10**

I.3.3 La phase organique…… **15**

I.4 Granulométrie…….…….. **16**

I.5 Formation……..…… **17**

I.6 Les principaux polluants dans les sédiments…….. **19**

I.7 Interaction entre les polluants et les sédiments…….. **20**

I.8 Caractérisation physico-chimique des sédiments……... **21**

I.8.1 Généralités…… **21**

I.8.2 pH…….. **21**

I.8.3 Le potentiel d'oxydo-réduction…….. **22**

I.8.4 La capacité d'échange cationique……..... **23**

I.8.5 La salinité…… **23**

Références bibliographiques…….…….. **24**

II Les HAP dans les sédiments ……... **31**

II.1 Définition et origine des HAP ……..... **31**

II.1.1 Propriétés physico-chimiques…….. **33**
II.1.2 Principales sources d'émission des HAP……..... **34**
II.1.3 Formation des HAP…….. **35**
II.2 Comportement et devenir des contaminants organiques étudiés dans l'environnement aquatique…….. **36**
II.2.1 Association des contaminants organiques avec la matière organique et les particules sédimentaires…… **36**
II.2.2 Mobilité des HAP : granulométrie et carbone organique……..... **38**
II.2.3 Biodisponibilité et biodégradation des HAP dans l'environnement…… **39**
II.3 Toxicité des HAP……... **41**
II.3.1 Les valeurs guides des HAP dans les sédiments…… **42**
II.3.1.1 Seuils de qualité des sédiments « SQG » (Sediment Quality Guidelines) **42**
Références bibliographiques……... **46**
III Les métaux lourds dans les sédiments…….... **52**
III.1 Définition et origine…… **52**
III.2 Présentation des principaux métaux lourds étudiés…… **53**
III.2.1 Cobalt (Co)…… **53**
III.2.2 Arsenic (As)……..…… **54**
III.2.3 Cadmium (Cd)…… **54**
III.2.4 Vanadium (V)……... **55**
III.3 Mobilité, spéciation et biodisponibilité des métaux lourds dans les sédiments **56**
III.4 Mécanismes de fixation des métaux lourds dans le sédiment…… **60**
III.5 Toxicité des métaux lourds……..... **62**
III.6 Evaluation de la pollution métallique des sédiments……..…… **63**
III.6.1 Facteur de contamination (FC)……. **63**
III.6.2 Indice de géoaccumulation (Igéo)…… **64**
III.6.3 Indice de charge de pollution (PLI)……. **65**
III.7 Les valeurs guides des métaux lourds dans les sédiments ……. **65**
III.7.1 Critères de qualité des sédiments…….. **66**
Références bibliographiques……... **69**

Partie 2 : Matériels et méthodes

I Techniques d'analyses des sédiments……..... **77**

I.1 Description et localisation de la zone d'étude …… **77**
I.2 Échantillonnage et prétraitement des échantillons …… **79**
I.3 Caractérisation des sédiments…….....…….. **80**
I.3.1 Analyse granulométrique des sédiments. Norme AFNOR NF X31-107…… **80**
I.3.2 Densité réelle (Dr)……..... **81**
I.3.3 Paramètres physico-chimiques……..... **81**
I.3.3.1 Détermination du taux d'humidité résiduelle. Norme ISO 11465 : 1993-1994…… **81**
I.3.3.2 Détermination du pH. (Eau). Norme ISO 10390 : 2005…….. **81**
I.3.3.3. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) méthode de Metson. Norme AFNOR NF X 31-130 (1993)……..... **82**
I.3.3.4. Détermination de la conductivité électrique (CE) Norme NF 31-113….. **82**
I.3.3.5 Détermination du carbone organique total (COT) et de la matière organique (MO) Norme DIN EN 1414……..... **83**
I.3.3.6 Détermination du taux de carbonates par la méthode de calcimètre de Bernard. Norme NF ISO 10693……..... **83**
I.3.3.7 Détermination du Phosphore total(Ptotal). Norme DIN EN ISO 6878-D11 **84**
I.3.4 Analyse minéralogique des sédiments par diffraction des rayons X(DRX)..... **84**
I.3.5 Analyse des HAP par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Norme ISO 13-877…….. **85**
I.3.6 Dosage des métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).. **85**
I.3.6.1 Mesure d'absorption (loi de Beer-Lambert)…….. **86**
Références bibliographiques..... **88**

Partie 3 : Résultats et discussion

I Caractérisation et analyse des sédiments……..…….. **90**

I.1 Texture et densité réelle (Dr)…….. **90**
I.2 Détermination des paramètres physico-chimiques…….. **92**
I.2.1 Taux d'humidité résiduelle…….. **92**
I.2.2 pH (Eau)……..…… **92**
I.2.3 Capacité d'échange cationique (CEC)…… ……... **93**
I.2.4 Conductivité électrique (CE)…… ……..... **93**
I.2.5 Taux de carbone organique total (COT %) et de matière organique (MO%)…. **93**
I.2.6 Taux en carbonates…….. **94**

I.2.7 Phosphore total (Ptotal)… …….. **95**
I.3 Analyse minéralogique des sédiments étudiés…… **96**
I.4 Détermination des HAP dans les sédiments étudiés par HPLC…… **97**
I.5 Détermination de la concentration totale des métaux étudiés dans les sédiments……. **105**
I.5.1 Dosage de Co, As, Cd et V dans les sédiments par spectrométrie d'absorption atomique…….. **105**
I.5.1.1 Protocole d'extraction des sédiments…… **105**
I.5.1.2 Prétraitement des échantillons……... **106**
I.5.1.3 Minéralisation des échantillons……. **106**
I.5.1.4 Conditions opératoires de dosage par spectrométrie d'absorption atomique……. **107**
I.6 Évaluation de la contamination des sédiments…… **113**
I.7 Variabilité spatio-temporelle……. **116**
Référence bibliographique…….. **118**
Conclusion générale……. **126**
Annexe……... **129**
Publications et communications

Liste des figures

Liste des figures

Figure	Titre	Page
	Partie 1 : Synthèse bibliographique	
	I Généralités sur les sédiments	
I.1	Composition des sédiments	**9**
I.2	Structure des minéraux argileux	**11**
I.3	Diagramme triangulaire de classification des sédiments en fonction de leur texture	**17**
I.4	Modes de transport des particules dans un courant	**19**
	II Les HAP dans les sédiments	
II.1	Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA	**32**
II.2	Cycle biogéochimique des contaminants organiques	**37**
II.3	Mécanismes de sorption intervenant à l'interface eau–matière particulaire	**38**
II.4	Relation schématique entre la biodisponibilité, l'accumulation et la toxicité d'un contaminant dans l'environnement	**40**
	III Les métaux lourds dans les sédiments	
III.1	Modèle d'interaction entre les métaux lourds et les sédiments	**57**
III.2	Localisation et mobilité des métaux lourds dans les sédiments	**58**
III.3	Schématisation de la notion de spéciation	**58**
III.4	Modèle de biodisponibilité des métaux lourds dans les sédiments	**59**
	Partie 2 : Matériels et méthodes	
	I. Techniques d'analyses des sédiments	
I.1	Carte de la zone étudiée et les points d'échantillonnage	**79**

	Partie 3 : Résultats et discussion	
I.1	Diffraction des rayons X des échantillons de sédiments étudiés :(1, 2, 3 et 4 : points de prélèvement)	**97**
I.2	Chromatogramme de 11 HAP en HPLC ; Echantillon 1	**98**
I.3	Chromatogramme de 11 HAP en HPLC ; Echantillon 2	**98**
I.4	Chromatogramme de 11 HAP en HPLC ; Echantillon 3	**99**
I.5	Distribution massique des 11 HAP analysés par HPLC	**102**
I.6	Variation spatio-temporelle des concentrations en métaux lourds (mg/kg, Poids sec) des sédiments(a), (b) and (c) : Hiver ; Printemps et Eté 2016	**117**

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
	Partie 1 : Synthèse bibliographique	
	I Généralité sur les sédiments	
I.1	Classement granulométrique des sédiments	**16**
	II Les HAP dans les sédiments	
II.1	Propriétés physico-chimiques des HAP prioritaires	**34**
II.2	Valeurs guides empiriques pour l'évaluation de la toxicité des sédiments marins et côtier	**44**
	III. Les métaux lourds dans les sédiments	
III.1	Valeurs guides des métaux lourds étudiés dans les sédiments (en µg.g-1 poids sec)	**67**
	Partie 3 : Résultats et discussion	
I.1	Classification texturale des particules en % et densité des grains (Dr)	**90**
I.2	Classe texturale d'après les dimensions des particules (USDA)	**91**
I.3	Variation du taux d'humidité (%) dans les échantillons de sédiments	**92**
I.4	Caractéristiques physico-chimiques	**96**
I.5	Conditions opératoires d'analyses des 11 HAP par HPLC	**98**
I.6	Concentrations des HAP (en µg/kg MS) dans les sédiments étudiés et leurs valeurs guides	**100**
I.7	Comparaison des concentrations maximales (ng/g) des HAP dans les sédiments étudiés par rapport à ceux des autres rivières dans le monde	**104**
I.8	Conditions opératoires de dosage des métaux étudiés par S.A.A. A-Ac : Air-Acétylène ; N-Ac : Protoxyde d'azote-Acétylène	**108**
I.9	Distribution des métaux lourds en (mg/kg, poids sec) dans les sédiments de l'oued Seybouse. (m = 40 ; n = 160). Profondeur : 0-30 cm	**112**

I.10	Comparaison de la concentration en éléments (mg/kg, poids sec) rapportée dans les valeurs de la littérature de différentes régions du monde	**113**
I.11	Facteurs de contamination (FC), indices de géoacumulation (Igeo), indices de charge de pollution (PLI) et degré de contamination modifié (mCF) des métaux étudiés dans les sédiments de la zone d'étude	**115**

Liste des abréviations

Liste des Abréviations

DRX	Diffraction de rayon X
HPLC	chromatographie en phase liquide à haute performance
ERL	Plage d'effet faible
ERM	Gamme d'effets médiane
TEL	Niveau d'effet de seuil
TEC	Concentration à effet seuil
PEC	Concentration d'effet probable
MEC	Point de concentration médiane
Dr	Densité réel
CEC	Capacité d’échange cationique
CE	Conductivité électrique
COT	Carbone organique total
MO	Matière organique

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'environnement aquatique par les substances toxiques d'origine anthropique, en particulier les substances organiques et les métaux lourds, est un des problèmes majeurs auxquels doivent faire face les sociétés actuelles. Ces polluants contaminent les systèmes aquatiques à partir de sources ponctuelles et diffuses (eaux de drainage, eaux usées, effluents industriels et agricoles) **[1-3]**.

Dans les systèmes aquatiques, les sédiments sont étudiés pour leur rôle d'indicateurs de contamination du milieu, à cause de leur pouvoir de fixation des polluants, en particulier les métaux lourds, et constituent alors un réservoir puis une source potentielle de contamination pour les eaux **[4]**.

Le sédiment est un dépôt de matériaux détritiques minéraux et organiques issu de l'érosion, transporté et déposé par un cours d'eau, et n'ayant pas encore subi de transformation diagénétique. Un sédiment est toutefois, caractérisé essentiellement par : sa granulométrie, sa composition minérale et sa teneur en matière organique. **[5]**

La composition et la nature de ce dépôt sont partiellement liées à la constitution pétrographique des bassins versants et à la structure du couvert végétal. Ces dépôts sont 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 constitués par la précipitation de composés minéraux (carbonates, évaporites…) et organique (fragments végétaux aquatiques, algues planctoniques mortes…) **[5]**. L'occupation humaine de bassins versants peut influencer cette composition naturelle. Le sédiment est une matrice relativement hétérogène constituée d'eau, de matériaux inorganiques et organiques et de composés anthropiques **[6]**. Les sédiments sont composés d'éléments chimiques « principaux » (Si, Al, K, Na, Mg) et d'éléments carbonatés ($CaCO_3$…) de nutriments (carbone organique, N, P) et d'éléments mobiles (Mn, Fe, S). Les métaux lourds représentent souvent moins de 0,1 % des éléments présents dans les sédiments **[7]**.

Les sédiments constituent également une source importante de produits chimiques toxiques persistants et bioaccumulables qui présentent des risques pour l'écologie, voire même pour la santé humaine. Ils constituent un réservoir naturel des contaminants. Leur matrice complexe possède de multiples possibilités d'association avec les contaminants

présents dans l'environnement **[8-10]**. La pollution des sédiments est due principalement aux activités anthropiques autour des voies maritimes et fluviales et provient de rejets industriels, urbains et agricoles entrainant l'apport d'un grand nombre de substances toxiques de nature organique (HAP, PCB, TBT…) et inorganique (métaux lourds : Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, As, Mo) **[11]** qui vont s'accumuler dans les sédiments. Depuis les années 1970, les substances toxiques sont considérées comme une destination finale vers les sédiments qui deviennent par la suite une réserve toxique potentiellement mobilisable.

Les polluants n'ont pas le même pouvoir de fixation selon les conditions géochimiques et la nature des solides. En effet, le sédiment peut présenter des teneurs élevées de polluants qui ne sont pas remobilisables dans les conditions naturelles du milieu, mais il peut aussi devenir toxique lorsque les conditions physico-chimiques sont modifiées. Les sédiments ne constituent pas uniquement un simple réservoir pour les polluants, ce sont de véritables réacteurs biogéochimiques capables d'adsorber et de transformer les polluants, de modifier leur biodisponibilité, de les recycler ou de les transférer vers la colonne d'eau, vers le sol ou les nappes phréatiques. **[11]**

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) désignent les substances dont la structure chimique est constituée de plusieurs noyaux aromatiques ayant en commun plus qu'un atome de carbone. Les HAP forment une classe assez étendue des polluants organiques **[12]**. Les dernières années plusieurs chercheurs se sont particulièrement intéressés à l'étude des HAP à cause de leur toxicité et le caractère cancérigène et mutagène **[13]**. Les HAP sont ubiquitaires (c'est-à-dire ont la capacité d'habiter dans des biotopes variés) et peuvent apparaître dans l'environnement par différents procédés **[14]**. Ces procédés sont générés par l'incinération des déchets agricoles, la combustion du bois, du charbon ou des ordures ménagères ainsi que par le fonctionnement des moteurs à essence ou diesel **[15]**. Les apports en HAP dans l'environnement résultent de phénomènes naturels tels que les feux de forêts, les éruptions volcaniques ou les fuites de réserves naturelles de pétrole, et d'activités humaines, comme la combustion du pétrole, du charbon, du gaz naturel ou du bois, ainsi que le déversement de pétrole lors de son exploitation, de son transport ou lors des opérations de dégazage **[16]**. Etant de faible solubilité dans l'eau, ils ont tendance à s'accumuler dans les sédiments, où leur dégradation est particulièrement lente **[17-19]**. Les sédiments les plus pollués en HAP, dragués de différents points de la mer méditerranée, sont prélevés des ports **[20]**.

Les HAP sont présents dans tous les compartiments de la géosphère (atmosphère, hydrosphère, pédosphère et aussi biosphère. Les HAP constituent ainsi la troisième classe de polluants présents dans les sédiments après les métaux lourds et les PCB.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler dans le compartiment sédimentaire formant ainsi des stocks de polluants, potentiellement toxiques pour l'environnement. Ainsi, les zones sédimentaires possèdent des propriétés accumulatrices et constituent des compartiments sensibles dans lesquels on peut trouver les concentrations environnementales les plus importantes. Le problème n'est pas tant l'accumulation dans le sédiment mais plutôt la remobilisation des stocks de polluants lorsqu'un changement environnemental intervient. Ainsi ces stocks peuvent évoluer en fonction des conditions physico-chimiques du milieu et conditionner en grande partie la toxicité du milieu vis -à- vis des organismes vivants **[21]**.

Parmi les nombreux composés émis par les activités humaines, les métaux lourds constituent une des sources majeures de contamination. Ces métaux lourds pénètrent dans les systèmes aquatiques, par des sources ponctuelles (effluents industriels et urbains) et diffuses (eaux de ruissellement, dépôts atmosphériques secs et humides), sous formes particulaires, dissoutes et colloïdales **[21]**. Certains de ces métaux lourds sont essentiels à la vie des organismes, aussi bien micro que macroscopiques **[22]** ; ainsi une concentration trop faible pourra entrainer des phénomènes de carence, cependant présents en trop fortes quantités, ils engendreront des risques de toxicité. Pour autant d'autres métaux lourds ne sont pas essentiels, et provoquent, même en très faibles quantités, une toxicité avérée **(**Co, As, Cd, V, Hg, Pb,…). Une fois introduits dans le milieu aquatique, les métaux lourds auront tendance à s'accumuler dans les sédiments, qui vont ainsi jouer le rôle de puits de contaminants. Cependant, suite à des processus physiques, biologiques ou chimiques, les sédiments pourront également constituer une source importante en métaux lourds pour la colonne d'eau et les organismes benthiques. Ainsi la contamination stockée dans les sédiments pourra, même après la prise de mesures destinées à stopper ou à réguler les apports, continuer de perturber l'écosystème aquatique.

Ces éléments peuvent être nécessaires pour le développement des organismes vivants mais ils sont souvent néfastes à très fortes concentrations et peuvent entraîner des effets toxiques sur les organismes vivants au sein des écosystèmes **[23]**.

Dans ce contexte, nous nous sommes particulièrement intéressés aux sédiments de l'oued Seybouse (zone industrielle d'Annaba, Nord-est, Algérien). Cet important système

aquatique devient un récepteur de différents rejets solides et liquides rejetés quotidiennement par des installations industrielles sans aucun traitement.

L'objectif de notre travail est la caractérisation et l'étude de la pollution métalliques et organiques des sédiments.

Le manuscrit s'articule autour de trois parties :

La première est une synthèse bibliographique qui présente des généralités sur les sédiments, leur origine, composition, granulométrie…ainsi que les principaux polluants présents dans les sédiments. Nous avons abordé une étude sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Elle concerne : le comportement, devenir ces contaminants organiques dans l'environnement aquatique, leurs origines, les propriétés physico-chimiques et leurs toxicités ainsi que les valeurs guides. Une étude sur les métaux dans les sédiments a été abordée, on y trouve les caractéristiques des métaux lourds étudiés (Co, As, Cd et V)**,** la mobilité, spéciation et biodisponibilité des métaux dans les sédiments, les mécanismes de fixation des métaux lourds dans le sédiment ainsi que la toxicité des éléments étudiés.

La deuxième partie du manuscrit sera consacré à la description détaillée des sites retenus pour cette étude suivie par une présentation des moyens utilisés lors du prélèvement et le prétraitement des échantillons pour la caractérisation de sédiments, les analyses par DRX, HPLC et spectrométrie d'absorption atomique.

La troisième partie sera consacrée aux résultats et discussion. Elle concerne la caractérisation des sédiments. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude granulométrique des sédiments et déterminer les paramètres physico-chimiques (densité réelle, humidité, pH (Eau), conductibilité électrique, capacité d'échange cationique, carbonates et phosphore total. L'évaluation des concentrations des HAP par HPLC et l'étude de leur contamination ainsi que les indices permettant de définir leur origine. L'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X a été également réalisée. Nous avons déterminé les concentrations totales en métaux lourds (Co, As, Cd et V) dans les sédiments. Le but de cette étude est d'étudier la contamination métallique des sédiments. Nous avons calculé les différents facteurs de pollution métallique facteur de contamination (FC), degré de contamination (mCF), indice de géoaccumulation (Igéo) et l'indice de charge de pollution (PLI) pour connaitre le risque contamination. Nous terminons notre travail par une conclusion générale et une annexe.

Références bibliographiques

[1] Abdel-Khalek A., Elhaddad I., Mamdouh S., et Saed Marie M. (2016). Assessment of Metal Pollution around Sabal Drainage in River Nile and its Impacts on Bioaccumulation Level, Metals Correlation and Human Risk Hazard using Oreochromis niloticus as a Bioindicator. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 16, 227-239.

[2] Ciutat A. (2003). Impact de la bioturbation des sédiments sur les transferts et la biodisponibilité des métaux - approches expérimentales. Thèse de doctorat en science. Université de Bordeaux I. 437p.

[3] Dahri N., Atoui A., Ellouze M., et Abida H. (2018). Assessment of streambed sediment contamination by heavy metals: The case of the Gabes Catchment, Southeastern Tunisia. Journal of African Earth Sciences. 140, 29-41.

[4] Tessier E. (2012). Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la rade de Toulon et mécanismes controlant leur mobilité. Thèse de doctorat en science. Université de Toulon, 292p.

[5] Ramade F. (1998). Dictionnaire encyclopédique des sciences.

[6] Power E A., and Chapman P M. (1992). Assessing sediment quality, In Burton, GAJ (Eds). Sediment Toxicity Assessment, Lewis, MI, USA 1-18.

[7] Garrivier F. (1995). Mise au point en écotoxicologie : détection des perturbations fonctionnelles des sédiments en présence de composés chimiques. Thèse en Biochimie et Biologie Appliquées. Université de Savoie, Chambéry, Fra 186 p.

[8] Förstner U. (1989). Contaminated sediments. Berlin, Allemagne, pp157.

[9] Calmano W., Förstner U. (1996). Sédiments and toxic substances. Berlin, DEU, 335p.

[10] Chapman P M., Wang F., Janssen C., Persoone G et Allen H E. (1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailabilty, risk assessment and remediation. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 55:2221-2243.

[11] Babut M., et al. (1999). « Sediment quality assessment of three rivers and streams in France: the Moselle, the Rhône and the Seine », International Symposium on Sediment Quality Assessment, Berlin.

[12] Soclo H H., Garrigues P h., Ewald M. (2000). Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas, Marine Pollution Bulletin, Vol 40, pp. 387–396.

[13] Deng W., Guo Li X., Yong Li S., Ma Y.Y, Zhang D.H. (2013). Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment of mud areas in the East China Sea using diagnostic ratios and factor analysis. Marine Pollution Bulletin, Vol 70, pp. 266–273.

[14] McElroy A E., Farrington J W., Teal J M. (1989). Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. In Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment (Varanasi, U., ed.). CRC press, Boca Raton, FL, pp. 1–40.

[15] Doornaert B., Pichard A. (2003). Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérigènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges, Unité d'Expertise des Substances Chimiques (ETSC) - Direction des Risques Chroniques, INERIS.

[16] Zhou Y. (2009). Evaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments. Rapport d'étude. Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université des Sciences et Technologies de Lille I, UMR Géosystèmes, 33 p.

[17] Readman J W., Mantoura R F C., Rhead M.M., Brown L. (1982). Aquatic distribution and heterotrophic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the Tamar estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol 14, pp. 369–389.

[18] Weissenfels W D., Klewer H J., Langhoff J. (1992). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity. Appl Microbiol Biotechnol. Vol 36, N°5, pp. 689-96.

[19] OMS. (1996). Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization, International Program on chemical Safety 2nd.

[20] Baumard P., Budzinski H., Michon Q., Garrigues P., Burgeot T., Bellocq J. (1998). Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol 47, pp. 77–90.

[21] Kennish M J. (2002). Environmental threats and environmental future of estuaries. Environmental Conservation 29: 78-107.

[22] Sigg L., Stumm W., Behra P. (1992). Chimie des milieux aquatiques, Masson, Paris, 391p.

[23] Christophoridis C., Dedepsidis D., Fytianos K. (2009). Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. J. Hazard Mater. 168, 1082–1091.

Partie 1

Synthèse bibliographique

Partie 1. Synthèse bibliographique

I Généralités sur les sédiments

I.1 Définition

Le dictionnaire de l'environnement et Développement Durable définie les sédiments comme étant des dépôts, marins ou continentaux, qui proviennent de l'altération ou de la désagrégation des roches préexistantes et de la précipitation de matières en suspension qui transitent dans la colonne d'eau **[1]**. Ces dépôts sont ensuite transportés par les cours d'eau et/ou par le vent **[2]** pour finalement se déposer dans les rivières, les lacs et les mers **[3]**. En général, les sédiments sont constitués par la réunion de particules plus ou moins grosses de fragments de roches ou de restes organiques produits par l'érosion, qui sont entraînés vers les hydrosystèmes et déposés au fond de l'eau. Ce sont des compartiments hétérogènes dont les capacités pour fixer et libérer dans l'eau des polluants varient en fonction des caractéristiques hydrodynamiques, physiques et chimiques du milieu **[4]**. Ces particules minérales ou organiques déposées par l'eau, le vent ou la glace, proviennent de l'usure des continents ainsi que des rejets locaux dus à l'activité humaine **[5]**. Il existe plusieurs sortes de sédiments : les sédiments lithogènes, c'est-à dire transportés et dispersés dans l'océan comme particules détritiques ; les sédiments biogènes, c'est-à-dire produits par les organismes ou formés par accumulation de fragments de squelettes ; les sédiments hydrogènes, c'est-à-dire formés quand les particules entrent en contact avec la solution et les sédiments terrigènes qui correspondent aux sables, argiles, silt **[6]**. Dans notre étude, ce sont surtout ces derniers qui nous concernent. Un sédiment lacustre est un sédiment reposant sur le fond d'un lac. Un sédiment est caractérisé par la nature minéralogique de ses constituants, par leur taille, par leur état de surface et par leur éventuelle cimentation de ces caractéristiques, on peut avoir des indications sur le mode de mise en place du sédiment et de son évolution postérieurement au dépôt **[1]**.

I.2 Origine

On distingue deux origines de sédiments **[7]** :

I.2.1 Origine endogène

Provient de la production autochtone du milieu, cette production primaire engendre des débris de macrophytes comme les plantes aquatiques, les cadavres de microphytes et d'animaux.

1.2.2 Origine exogène

Les particules exogène sont issues principalement du ruissellement des fleuves, des effluents ou de l'atmosphère, il provient d'un apport de matières allochtone, qui peut être d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition de la matière végétale...) ou anthropique (apports de matière en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micropolluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques) qui apportent des polluants organiques (HAP, PCB,…) et inorganiques (éléments traces métalliques ETM) **[8,9]**.

I.3 Composition

Le sédiment est une matrice relativement hétérogène constituée d'eau et de matériaux inorganiques et organiques **[10,11]** (Figure I.1) ces composés jouent un rôle sur les caractéristiques physiques, mécaniques et environnementales du sédiment.

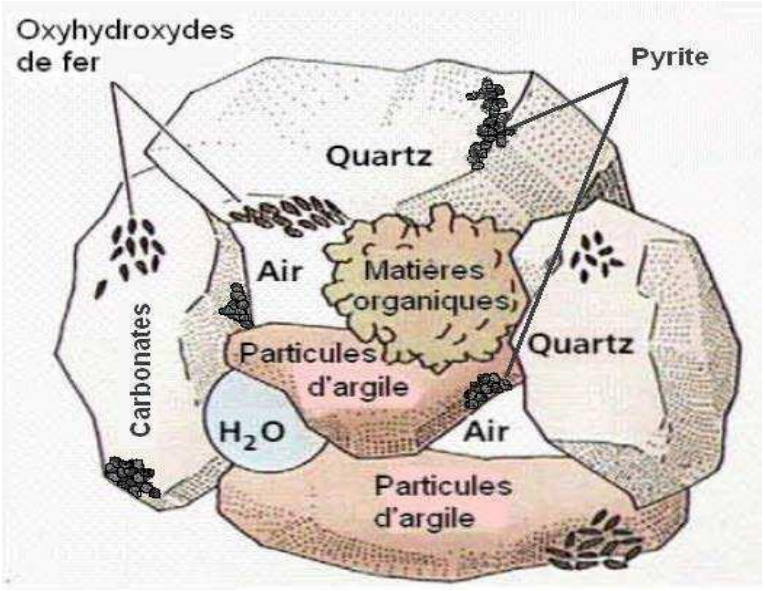


Figure I.1 : Composition des sédiments **[12]**.

I.3.1 Eau interstitielle

Correspond à l'eau qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires et représente une fraction importante du sédiment **[13]**. L'eau interstitielle peut être découpée en quatre catégories :

- eau libre, qui n'est pas liée aux fines ;
- eau capillaire, qui est liée aux fines par des forces de capillarité ;
- eau colloïdale, qui hydrate les colloïdes ;
- eau intercellulaire, qui est liée chimiquement à la surface des particules, et constitue un film autour d'elles **[14]**.

I.3.2 La phase minérale

La composition minérale des sédiments est différente selon leur provenance. Les silicates (feldspath, micas), les argiles (la kaolinite, l'illite et la smectite), les carbonates et la silice (le quartz) sont les constituants majeurs **[15]** répartis selon différentes tailles de particules (d'environ 0,1 µm à quelque mm) **[16,17]**.

L'importance du rôle des minéraux concerne à la fois la structure des matériaux et leur interaction avec les polluants des écosystèmes aquatiques : leurs structures en feuillet, leur grande surface spécifique et leur capacité d'échanges cationiques élevés en font des sites de fixation et de transit privilégiés des polluants organiques et inorganiques **[18]**.

a Les silicates

Représentent le composant minéralogique des sédiments le plus important. On les trouve principalement dans le sable, les limons et les argiles. Les silicates sont des groupements chimiques anioniques très stables dont la structure est basée sur des tétraèdres de $[SiO_4]^{4-}$. Ils peuvent être présents sous la forme d'unités isolées ou liés entre eux par leurs sommets de façon à former des chaînes simples ou doubles, des couches ou des réseaux tridimensionnels. Des substitutions isomorphiques de Si par Al, Al par Fe(III) et Mg par Fe ou Al se produisent simultanément aux substitutions de nombreux éléments traces. L'attaque chimique des silicates primaires contribue à la libération d'espèces majeures telles que le Na^+, Mg^{2+}, K^+, Ca^{2+}, Mn^{2+} et Fe2+. Les cations métalliques Co^{2+}, Cu^{2+}et Zn^{2+} se trouvant dans les silicates primaires à l'état de traces sont libérés par érosion **[19]**.

b Les argiles

Les argiles sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés **[20]** présentent une structure cristalline en feuillets permettant leur hydratation avec parfois un phénomène de gonflement très important **[21]**. Ces derniers sont constitués de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun. Ces argiles sont caractérisées par la distance inter-réticulaire d séparant 2 feuillets successifs **[22]** (Figure I.2).

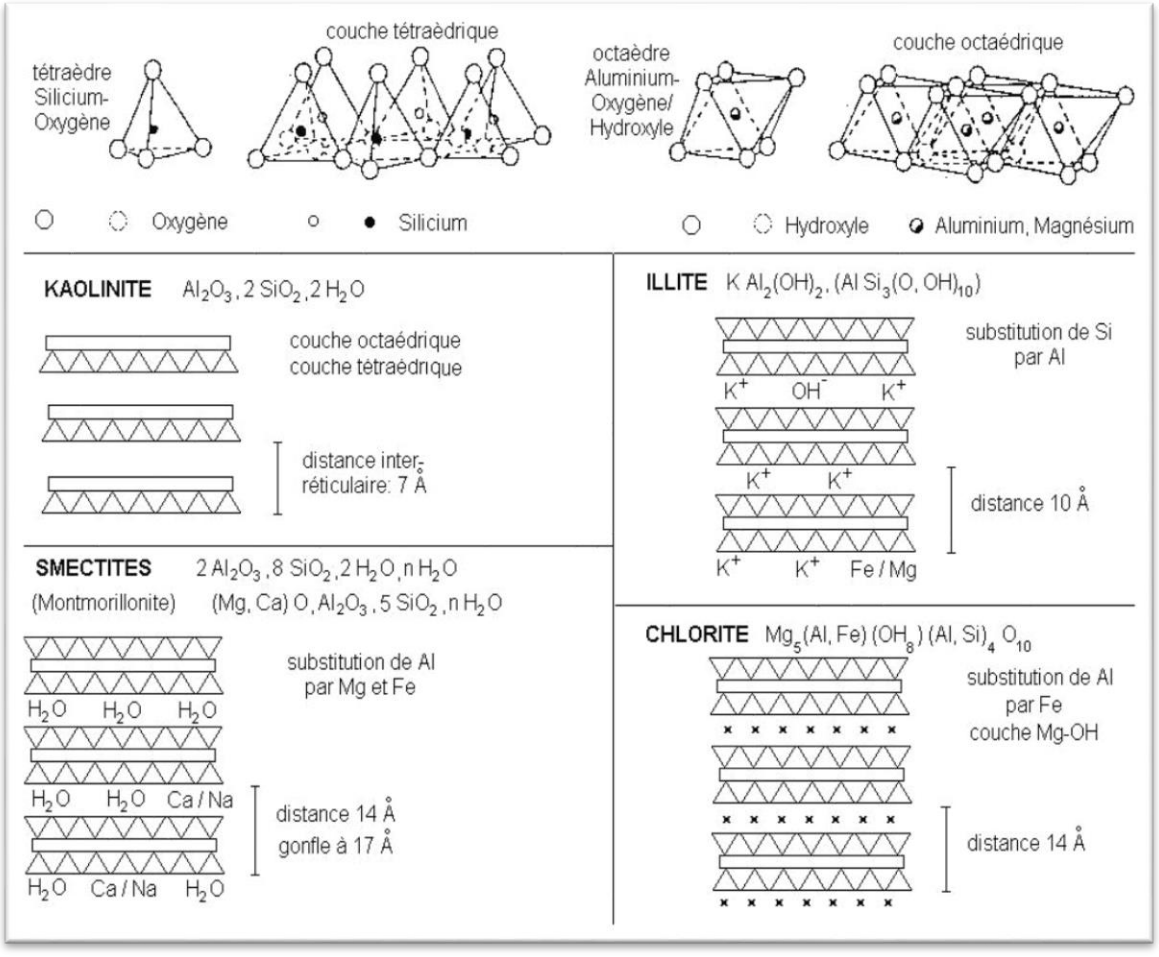


Figure I.2 : Structure des minéraux argileux **[23]**.

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 interfolliaire. Placés sur ces sites dont la charge est permanente, indépendante du pH, les cations sont dits réellement échangeables, car lors de leur transport fluvial avec les composés solides. Ils vont s'échanger par simple échange cationique avec les éléments de la

phase aqueuse **[24]**. En plus, les minéraux argileux, grâce à leur granulométrique très fine et leur structure en feuillet, possèdent de très grandes surfaces spécifiques comprises entre 5 et 800 m^2/g **[25]** et qui donnent un fort pouvoir d'immobilisation des ETM et, en ce qui concerne les argiles de type 2:1, de leur forte capacité d'échange cationique (CEC). Ces dernières possèdent une charge négative de surface permanente provenant de substitutions isomorphiques au sein des feuillets, favorisant l'adsorption des ETM **[26]** quand la compétition avec les protons n'est pas trop forte. En bordure de feuillets, la discontinuité du réseau cristallin laisse place à des sites aluminols (AlOH) et silanols (SiOH) amphotères. Lorsque ces sites sont chargés négativement des complexes de sphère interne ou externe peuvent se former **[27]**.

Parmi les multiples variétés d'argiles, il y en a trois qui sont connues et trouvées fréquemment dans les sédiments **[28,29]** :

- **La Kaolinite**

Elle se trouve dans les roches argileuses, comme le kaolin, ou dans les roches magmatiques et se compose de plusieurs couches de feuillets de silice et d'alumine. Les argiles kaoliniques se caractérisent par une plasticité relativement faible mais qui sèchent rapidement et sans problème grâce à leur forte porosité à sec.

- **L'illite**

C'est un minéral argileux non gonflant qu'on trouve dans les sédiments, les sols et les roches argileuses sédimentaires ainsi que dans certaines roches métamorphiques. En règle générale, l'illite ne présente pas de problème de séchage et a une bonne résistance mécanique à la flexion à l'état sec.

- **La smectite**

Les smectites ont un caractère gonflant et leur présence dans les sols peut déclencher des glissements de terrain catastrophiques en période de fortes crues. En revanche, sa résistance mécanique à sec est importante.

c les carbonates

Les carbonates constituent un groupe de minéraux regroupant 130 espèces, largement dominé en milieu aquatique par la calcite ($CACO_3(s)$), la dolomite $CaMg(CO_3)_2(s)$, la sidérite ($FeCO_3(s)$) et la rhodocrosite ($MnCO_3(s)$) **[30]**. Ils jouent un rôle important dans les sédiments,

car leur équilibre de dissolution contrôle Partiellement le pH ; ainsi, une basicité élevée peut être attribuée à la présence importante de carbonates, ce qui favorise l'ensemble des modes de fixation des métaux par augmentation du nombre global de charges négatives **[2]**. De plus, la surface des carbonates est le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques par précipitation, adsorption ou même inclusion dans leur maille cristalline **[31]**.

d Silice

La silice est présente en abondance dans les milieux naturels à l'état cristallin (quartz, opale, stishovite, cristobalite) ou amorphe. Dans les sédiments, elle se présente principalement sous forme de quartz (SiO_2) **[31, 32]**.

En outre, des oxydes MxOy métalliques, hydroxydes M(OH)x et oxyhydroxydes MxOy(OH)z, des sulfures, des phosphates sont plus ou moins présents dans les sédiments.

Les oxydes, les hydroxydes et oxyhydroxydes : les oxydes métalliques sont présents sous forme amorphe ou cristalline dans la majorité des sédiments : ce sont principalement des oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Ils se forment par oxydation des cations Fe^{2+}, Mn^{2+} et Al^{3+}. Sous le terme générique d' « oxydes » sont souvent regroupés les précipités sous formes d'oxydes, d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes.

Les plus abondants sont **les oxydes de fer [6,33]** il se présente sous forme d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxy-hydroxydes et leur structure est composée de Fe, O et/ou OH. Les hydroxydes de fer possèdent des groupements hydroxyles sur leur surface, ce qui leur confère des propriétés acidobasiques. Ils seront donc très fortement impliqués dans les mécanismes d'adsorption des cations métalliques en solution. Le fer peut se trouver sous forme divalente (ex : FeO, $Fe(OH)_2$) mais également être sous forme trivalente (Fe_2O_3). Les composés ferriques les plus communément rencontrés dans les systèmes environnementaux sont **[34]**.

- **la goethite (α-FeOOH)**, qui est la forme hydroxyde la plus stable thermodynamiquement à température ambiante.

- **la ferrhydrite ($5Fe_2O_3$, $9H_2O$)** qui est un oxyde de fer amorphe très répandu dans les environnements de surface.

- **l'hématite (α-Fe_2O_3)** qui est une forme cristalline très répandue dans les sols et les roches et est extrêmement stable d'un point de vue thermodynamique.

De par leurs propriétés, les oxydes de fer présentent de nombreuses interactions avec les ETM **[34]**.

Pour les oxydes de manganèse, les principaux produits d'oxydation sont de formes amorphes ou peu cristallisées : l'hausmannite (Mn_3O_4), la feitknechtite (β-MnOOH) et une forme thermodynamiquement stable. Par vieillissement, ces formes évoluent vers la birnessite (δ-MnO_2), la manganite amorphe (γ-MnO_2), l'hollandite ($BaMn_8O_{16}$) et la lithiophorite ($(Al,Li)MnO_2(OH)_2$ **[6,35]**. **Pour les oxydes d'aluminium**, la gibbsite ($Al(OH)_3$) est la forme la plus abondante **[35]** Les oxydes métalliques, et notamment les oxydes de fer et de manganèse, jouent un rôle important dans le comportement des métaux.

Les oxydes, les oxyhydroxydes et les hydroxydes jouent un rôle prépondérant dans les processus d'adsorption et de co-précipitation des ions métalliques. Cependant, ils n'ont pas la même affinité avec les composés métalliques. En effet, il a été démontré que parmi les composés du fer les plus communs, la goethite (Fe_2O_3. H_2O) adsorbe préférentiellement le cuivre (Cu), alors que le ferrihydrite ($5Fe_2O_3$. $9H_2O$) et l'hématite (Fe_2O_3) adsorberont préférentiellement le plomb (Pb) **[36,37]**.

f Les sulfures et les sulfates

Les sulfures se forment en milieu anaérobie par réduction des ions sulfates SO_4^{2-} en H_2S et forment des composés très stables avec les métaux. En raison des conditions réductrices et de leur faible solubilité, les sulfures sont prépondérants par rapport aux sulfates (SO_4^{2-}) et sont à l'origine de la couleur grise ou noire de certains sédiments. Ils jouent un rôle important dans le piégeage des métaux **[38,39]**. Les sédiments bien oxydés, la majorité du soufre se trouve en revanche sous forme de sulfates.

g Les phosphates

Dans les sédiments, les minéraux phosphatés sont généralement des fluoropatites carbonatées ($Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$) et des hydroxapatites ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Les minéraux phosphatés participent à l'immobilisation des métaux par co-précipitation ou adsorption. Pb par exemple peut rapidement précipiter sous forme de minéraux phosphatés **[40,41]** tels que la plumbogummite et la chloro-pyromorphite **[42]**. Les mécanismes régissant les réactions d'immobilisation des métaux (Cd, Cu et Zn) à la surface des phosphates ne sont pas totalement définis, quelques mécanismes ont été proposés comme l'échange ionique (en surface des

hydroxyapatites), la complexation de surface ou la précipitation de phases amorphes ou cristallisées avec substitution du Ca par un métal **[41]**.

Les minéraux phosphatés se retrouvent dans tous les types de roches et sédiments. Les plus abondants sont les phosphates de fer (vivianite) et la famille des apatites, plus spécifiquement des apatites calciques ($Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$). Dans les sédiments, ce sont généralement des fluorapatites carbonatées et des hydroxyapatites ($Ca_5(PO_4)_3OH$) **[30]**.

I.3.3 La phase organique

L'origine des matières organiques dans les sédiments est très variée, elles peuvent être composées de débris végétaux, des colloïdes humiques ou des micro-organismes. Elles subissent une décomposition continue par la biomasse microbienne (microflore : bactéries, champignons, et micro-faune). La fraction organique est faiblement représentée dans le sol, en comparaison avec la fraction minérale, cette fraction est très variable au cours du temps, Les matières organiques sont généralement regroupées en quatre classes **[43]** :

- La matière organique vivante (biomasse active).
- La matière organique fraîche (débris végétaux, cadavres, excréments, …).
- Les composés en cours d'évolution dits transitoires.
- Les composés organiques stabilisés, appelés communément humus.
- L'humus se divise en trois groupes selon leur solubilité :
- les acides humiques insolubles dans l'acide mais solubles en milieu alcalin.
- les acides fulviques solubles dans les acides et les bases.
- l'humine insoluble dans les acides et les bases.

Les acides humiques jouent un rôle très important dans les écosystèmes naturels car ils ont tendance à former des complexes organométalliques et par conséquent à modifier la disponibilité d'un élément métallique ou organométallique **[44]**. Ces acides proviennent de la dégradation chimique et biologique de végétaux et de résidus d'animaux et sont riches en groupements fonctionnels –OH et –COOH. La présence de sites hydrophiles et hydrophobes favorise l'adsorption de la matière organique sur la surface des particules minérales ainsi que la complexation de contaminants organiques, métalliques et organométalliques sous forme ionique et sous forme de molécules non chargées **[45]**. Ils sont de nature acide et chargés négativement **[46]**.

Ils sont souvent associés à la fraction argileuse (complexe argilo-humique). Ils ont 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 chaines aliphatiques). Certains groupement fonctionnels, tels les fonctions carboxyles, carbonyles, phénoliques (etc…) présentes dans les substances humiques ou fulviques, peuvent chélater très fortement et sélectivement certains métaux **[3]**.

I.4 Granulométrie

Les sédiments sont classés en fonction de la taille de leurs particules **[47]**. En effet, les grosses particules restent en amont tandis que les plus fines se retrouvent en aval.

Les différentes classes granulométriques sont présentées dans le tableau I.1 :

Tableau I.1 : Classement granulométrique des sédiments **[48]**.

Taille	Dénomination
> 20 mm	Cailloux
2 mm à 20 mm	Graviers
63 µm à 2 mm	Sables (grossiers et fins)
2 µm à 63 µm	Limons (ou silt)
< 2 µm	Argiles

Les fractions supérieures à 63 µm qui consistent de sable et de matière inorganique silicaté caractérisé par une faible cohésion, une surface de contact peu importantes et 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 63µm sont constituées de minéraux argileux ayant un diamètre compris entre 0,2 et 2µm et de silt ayant un diamètre compris entre 2µm et 63µm. 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. **[49,50]**. Une vase est généralement constituée des 3 dernières classes : sables, limons et argiles. Précisons que le terme d'argile utilisé en minéralogie n'a pas le même sens que celui utilisé en granulométrie. Ici, c'est un critère uniquement basé sur la taille des particules et non sur leur composition chimique et minéralogique. La proportion de

sables, limons et argiles d'un sédiment peut varier très fortement en fonction de leur provenance géographique, du lieu de prélèvement (portuaire, estuarien ou fluvial), de la nature de la matière solide, etc. Cependant, la fraction argileuse est généralement prédominante. Par exemple, une étude effectuée par les Voies Navigables de France (VNF) a montré que sur le bassin de l'Escault, 90 % du volume des échantillons sont composés d'éléments de taille inférieure à 400 µm parmi lesquels 50 % se situent en dessous de 63 µm **[51]**. Pour classer les matériaux fins dont la taille des particules est inférieure à 2 mm, les géotechniciens utilisent le diagramme triangulaire des sols fins de la figure 2. Ce type de diagramme est particulièrement adapté aux sédiments **[50]** (Figure I.3).

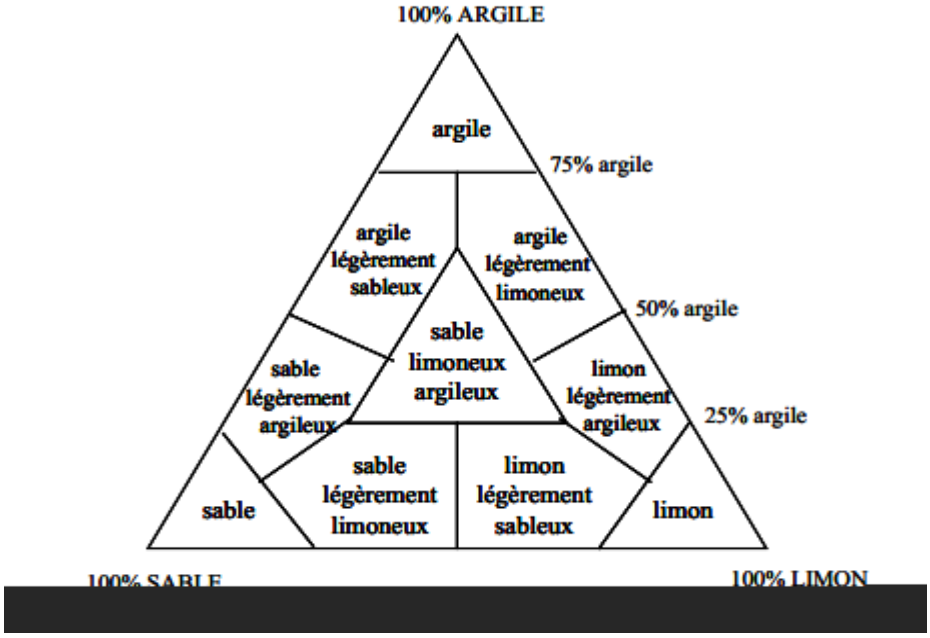


Figure I.3 : Diagramme triangulaire de classification des sédiments en fonction de leur texture **[52]**.

I.5 Formation des sédiments

Les sédiments de rivière résultent d'une accumulation de particules en suspension au fond des cours d'eau. La sédimentation dépend de trois grands types de paramètres intimement liés : les paramètres hydrodynamiques (débit de la rivière, direction du courant, forme et profondeur des cours d'eau), physiques (taille des particules) et chimiques (conditions de pH et d'oxydo réduction) **[53]** et proviennent aussi de différents processus de dégradation des roches, appelés processus sédimentaires **[54]**.

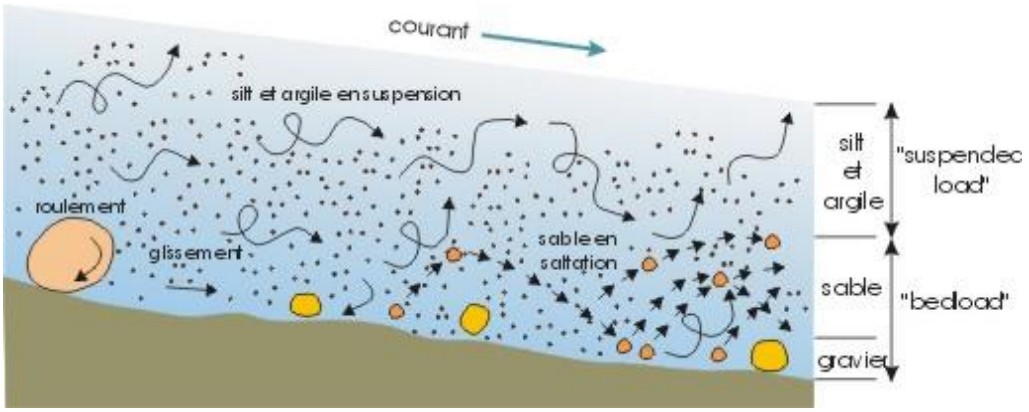


Figure I.4 : Modes de transport des particules dans un courant **[57]**.

Trois types de processus interviennent dans le transport des sédiments des zones sources aux zones de dépôts : le glissement en masse par gravité en l'absence de fluide, les écoulements gravitaires en présence de fluides et les écoulements d'eau, d'air ou de glace. Le premier processus entraîne des masses considérables de débris rocheux sur des distances très courtes (de l'ordre du kilomètre). Dans le cas des écoulements gravitaires, les particules sédimentaires sont en suspension dans le fluide. Leur déplacement est donc dû à la gravité et non au déplacement du fluide lui-même **[57]** .

- **Le dépôt**

Le dépôt des sédiments a lieu lorsque la vitesse de l'agent de transport diminue ou lorsque cet agent de transport disparaît (ex. fonte de la glace). La granulométrie des particules, la texture des sédiments et la géométrie des dépôts sont d'importants indices sur l'agent de transport, sa vitesse au moment du dépôt et sa direction. Le dépôt, ou « sédimentation », est régit par la loi de Stockes qui définit la vitesse de sédimentation d'une particule **[58]**.

I.6 Les principaux polluants dans les sédiments

Les sédiments sont reconnus pour être un réservoir d'une grande diversité de polluants environnementaux incluant les substances rencontrées naturellement et sujettes aux influences anthropiques (nutriments et métaux) et les composés xénobiotiques (PCBs, HAPs) **[59]**.

On distingue trois grandes familles des polluants : les métaux lourds, les composés organiques et les éléments nutritifs. Ils ont des origines principalement dues aux activités

humaines : industrielles, agricoles, rejets urbains, etc ; leurs origines peuvent être de différentes natures **[60]** :

Pollutions locales (sites industriels et stockage de déchets minéraux) : il s'agit principalement d'anciens sites industriels qui sont susceptibles d'être réutilisés (friches industrielles).

Pollutions de proximité : il s'agit par exemple des contaminations en provenance de stations d'épuration, des eaux d'inondation ou encore du dragage des sédiments des canaux et ports.

Sites miniers : les zones minières constituent un cas particulier, les concentrations en éléments traces métalliques étant localement très élevées. Bien qu'à l'origine ces éléments soient en général inclus dans des structures cristallines, donc peu mobiles, les risques de migration résultent de l'oxydation des sulfures (au sein des galeries ou des terrils présents en surface). L'acidification des eaux qui en résulte permet le transport à l'état dissous des éléments (phénomène appelé drainage minier acide dans le cas d'une eau d'exhaure).Ces polluants peuvent être généralement classés dans deux catégories : inorganiques (métaux lourds) et organiques **[60]**.

I.7 Interaction entre les polluants et les sédiments

Les sédiments constituent un réservoir naturel des polluants. Leur matrice complexe possède de multiples possibilités d'association avec les polluants présents dans l'environnement **[61,62]**. La répartition des polluants dans les différentes composantes du sédiment (particules, eau, organismes) est contrôlée par des processus physiques, chimiques ou biologiques **[63]**. Il dépend des conditions hydrodynamiques (dynamique calme ou forte, turbidité, lumière…), des paramètres physico-chimiques du milieu (pH, potentiel-redox, salinité…) ainsi que de l'activité biologique (activités bactériennes, bioturbation, dégradation…) **[64]**.

Pour une bonne compréhension du comportement des sédiments, il est donc important de bien connaître les interactions entre les phases composant le sédiment, et dans le cas d'une zone polluée, le type et le comportement des polluants présents. Les composés organiques s'associent facilement avec les particules fines des sols et en particulier, les argiles. Cette association va augmenter la capacité de fixation des cations, Ces interactions sont provoquées

par le phénomène d'adsorption entre les éléments, et les cations de liaison, tels que l'aluminium et le fer qui ont tendance à se lier étroitement avec les particules de sol et les éléments organiques. La capacité d'absorption se trouvant augmentée **[43]**.

En effet, les métaux lourds apportés dans les rivières s'adsorbent sur les particules, le processus de sédimentation transfert rapidement les métaux lourds de l'eau au sédiment. Selon les mécanismes d'accumulation des métaux lourds dans les sédiments. On peut distinguer cinq fractions aux propriétés différentes selon **[65,66]** : 1) échangeable, 2) lié aux carbonates, 3) lié aux oxyde de fer et de manganèse, 4) lié à la matière organique et aux sulfures, et 5) les métaux résiduaires. Ainsi, dans le milieu aquatique, les métaux lourds sont sujets à la précipitation, la complexation, l'adsorption et la solubilisation, et cela dépend des propriétés physiques et chimiques du milieu **[67]**. Les métaux lourds dans les sédiments ne sont pas fixés d'une manière permanente, le changement de pH et du potentiel redox, la teneur en matière organique **[39]** la teneur en argiles, la teneur en eau **[68]** les sulfures **[69]** modifient leur spéciation et par conséquence, leur mobilité. Les polluants associés aux particules peuvent donc retourner dans la phase aqueuse sous l'effet de processus physique (diffusion) ou chimique (désorption). Les organismes vivants modifient également les caractéristiques physiques et chimiques du milieu (biodégradation, bioturbation…), ils accumulent les polluants à partir des phases aqueuses et particulaires par adsorption **[50]**.

I.8 Caractérisation physico-chimique des sédiments

I.8.1 Généralités

Les sédiments sont 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 **[50]**. Les caractéristiques physico-chimiques du sédiment telles que la distribution granulométrique, le pH, la salinité, la matière organique et les conditions d'oxydo-réduction sont très importantes car elles influent sur les formes chimiques des contaminants.

I.8.2 pH

Le pH est un paramètre majeur dans les processus d'adsorption/désorption des éléments traces **[70]**. En effet de par son influence sur la charge surfacique des particules, le pH contrôle la complexation des éléments traces ainsi que la solubilisation des oxydes, des minéraux

carbonatés et silicatés **[71]**. Dans les sédiments, le pH est contrôlé par les activités biologiques et dépend de la capacité tampon du système (équilibre CO_3^{2-}/HCO_3-...) : carbonates (Equilibre CO_3^{2-}/ HCO_3-), les ions échangeables, les argiles et les hydroxydes d'Aluminium **[39]**. La réduction des sulfates (SO_4^{-2}) en sulfure (S) entraîne une augmentation du pH qui est proportionnelle au pouvoir tampon alors que la dénitrification (réduction des nitrates (NO_3-) en azote (N_2)) entraîne une diminution du pH **[72]**. Dans ce dernier cas, on observe une dissolution des carbonates et une augmentation de la compétition entre les éléments traces métalliques et les ions hydrogènes vis-à-vis des sites d'adsorption ; ceci se traduit par un relargage de métaux sous forme hydraté et par la suite une augmentation de leur biodisponibilité et leur toxicité **[73,74]**.

Cependant, dans des conditions complexantes favorables (présence de matière organique), les métaux cationiques (Cu, Pb...) qui ont une forte affinité avec la matière organique se comportent comme des anions et restent piégés dans la phase solide à pH acide **[75,76]**. Evidemment, le pH contrôle les équilibres entre les formes non ionisées et les formes ionisées des molécules organiques. En conditions alcalines, la proportion de forme ionisée (moins toxique) des nitrophénols augmente et les organophosphates sont hydrolysés en sous-produits moins toxiques que les molécules mères (sauf quelques cas comme le trichlorfon dont l'hydrolyse produit à pH alcalin du dichlorvos qui est 3 à 350 fois plus toxique) **[77]**. Cependant, le pH affecte de manière limitée la structure des molécules qui possèdent peu de groupes polaires (pyrène, ...) **[78]**. Des mesures effectuées dans une centaine de sédiments océaniques et continentaux montrent que les valeurs de pH sont relativement uniformes et se situent entre 6 et 8 **[79]**.

I.8.3 Le potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel d'oxydoréduction ou potentiel redox (Eh en millivolts) mesure l'aptitude à l'oxydation -ou à la réduction- d'une solution et permet de déterminer les possibilités de mise en solution ou de précipitation de divers composés minéraux présents dans les sédiments **[80]**. La dégradation de la matière organique par les bactéries entraîne une diminution du potentiel redox et une augmentation des conditions réductrices dans le sédiment **[72]**. Les conditions redox ont une influence significative sur la solubilité de certains métaux comme le fer, le manganèse ou le chrome. D'autres métaux, qui ne sont normalement pas affectés par le potentiel redox du milieu, voient leur mobilité indirectement influencée par la disponibilité d'éléments complexants, comme les hydroxydes de fer et de manganèse et certains anions (sulfures). Ainsi,

en conditions réductrices, l'excès de sulfure limite la mobilité des métaux et ils coprécipitent (fer,...). Lorsque les conditions deviennent oxydantes, les sulfures sont oxydés et les métaux cationiques sont relargués sous forme dissoute **[75]**. Le potentiel redox (Eh) quantifie la propension du milieu à céder des électrons. C'est une valeur délicate à mesurer dans les sols et les sédiments. Généralement, dans un sédiment la gamme de potentiel redox s'étend de 50 à 300 mV dans la zone oxique, et de -100 à -300 mV dans la zone suboxique et anoxique **[81]**. Les conditions sont d'autant plus réductrices qu'un milieu est riche en matière organique, en raison de l'oxydation du carbone organique par les microorganismes **[82]**.

L'oxydoréduction du sédiment, ne change rien dans le comportement des carbonates de calcium, si ce n'est la réaction avec les petites quantités d'acide qui peuvent se former lors de l'oxydation du sédiment (oxydation des sulfures) **[39]**. Dans le milieu réducteur, les oxydes de Fe et de Mn se réduisent et se dissolvent. Cela s'accompagne par un départ des métaux lourds adsorbés, qui vont rapidement s'adsorber sur d'autres composants du sédiment tels que la matière organique, l'argile et surtout les sulfures **[83]**.

I.8.4 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) se définit comme la quantité de charge négative à la surface d'une particule adsorbante **[84]**. Elle s'exprime en milliéquivalents par 100 gramme de sédiments. L'activité des particules vis-à-vis des éléments traces est d'autant plus importante que leur CEC est élevée. La teneur en argiles, oxydes et en matière organique procurent aux sédiments une plus grande capacité d'échange cationique **[85]**.

I.8.5 La salinité

La salinité peut être un facteur particulièrement critique pour la répartition de certains contaminants entre la phase dissoute et la phase solide. Ainsi certains métaux dissous (Cd, Zn,...) peuvent se complexer avec l'ion chlorure et précipiter **[63]**.

Références bibliographiques

[1] Loustau Cazalet M. (2012). Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques -Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. France. 239p.

[2] Ramaroson J. (2008). Calcination des sédiments de dragage contaminés. Études des propriétés physico-chimiques. Thèse de Doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. France.181p.

[3] Ammami M T. (2013). Contribution à l'étude des processus électrocinétiques appliqués aux sédiments de dragage. Thèse de doctorat, pp 12-14.

[4] Devallois V. (2009). Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. Thèse de Doctorat, Université de Provence. France. 237p.

[5] Life. (2002). « Méthodes de gestion et de réutilisation des sédiments pollués ». Projet européen LIFE réalisé par In Vivo, l'Agence de l'eau Artois Picardie, le Pôle de Compétence des sites et sols pollués. Source : Agence de l'eau Artois Picardie – http://www.eau-artoispicardie.fr.

[6] Schulz H D., Zabel M. (2000). Marine geochemistry. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 455 pp.

[7] Campy M., Macaire J J. (2003). Géologie de la surface : érosion, transfert et stockage dans lesmilieux continentaux. Dunod, 2ème edition, Paris, 440 p.

[8] Schneiderg. (2001). Boues de curage des cours d'eau. Le courrier de l'Environnement de l'INRA, 43, 146-147.

[9] Bertreau I., Martin S., Vassiliadis A. (1993). Le curage des cours d'eau lorsque les sédiments contiennent des éléments-traces toxiques. Le courrier de l'environnement de l'INRA, vol. 20, pp. 27-35.

[10] Power EA and Chapman PM. (1992). Assessing sediment quality. In: Burton GA (ed), Sediment toxicity assessment. Lewis publishers, Boca Raton.

[11] Agence de l'eau (1). (2002). Méthode de gestion et de réutilisation des sédiments pollués Inventaire détaillé des techniques de curage, transport, traitement et usage des sédiments. [en ligne], 126 p. Disponible sur : http://www.eau-artoispicardie.fr/.

[12] Rusch B. (2010). Étude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral/solution. Thèse Université Henri Poincaré, Nancy 1. 283 p.

[13] Forstner U., Aslf W., Calmano W., Kersten M., Salomons W. (1986). Mobility of heavy metals in degred harbor sediments. In Sediments and Water interactions, Sly-Peter-Ged., Springer- Verlag New York , United States, 371-380.

[14] Marot F. (1997). Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. Université du Havre.

[15] Mechaymech A. (2002). Valorisation des boues de dragage - Application : Port autonome de Dunkerque. Mémoire pour l'obtention du Diplôme d' Études Approfondies (DEA), Université d'Artois.

[16] Sigg L., Stumm W et Behra P. (1992). Chimie des milieux aquatiques Masson. Paris, France, 391p.

[17] 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.

[18] Cauzzi N. (2007). Evaluation de l'éco-compatibilité de sédiments contaminés, traités ou non par un procédé physico-chimique, dans la cadre d'un scénario de dépôt en gravière. Etude en microcosmes aquatiques. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

[19] Sposito G. (1989). The Chemistry of Solids, Oxford University Press, Incorporated.

[20] Brahic A., Hoffert M., Schaaf A., Tardy M. (1999). Sciences de la terre et de l'univers. Vuibert, Paris, 634 p.

[21] Grosdemange D. (2005). Guide pour la getsion des opérations de dragage IN VIVO environnement.

[22] Morel R. (1996). Les sols cultivés. Lavoisier, Paris. Et TUCKER M.E. (1981) Sedimentarypetrology. An introduction. Blackwell.

[23] Chamley H. (1995). Clay mineral diagenesis, Kluwer; NATO ASI Series C, 453: 161-188.

[24] Leleyter L. (1998). Spéciation chimique des éléments majeurs, traces et terres rares dans les matières en suspension et dans les sédiments de fond des cours d'eau : Application

aux fleuves de Pentagonie (Argentine), à la Piracicaba (Bresil), à l'oued Sebou (Maroc) et à l'Ill (France). Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg, 297 p.

[25] Marot M. (1998). Caractérisation et traitement des sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. BRGM, Paris.

[26] Payan M C., Galan B., Coz A., Vandecassteele C., Viguri J R. (2012). Evaluation through column leaching test of metal release from contaminated estuarine sediment subject to CO2 leakages from carbon capture and storage sites. Environ. Poll. 171-184.

[27] Afnor : XP-CEN/TS-14429. (2006). caractérisation des déchets. Essais de comportement à la lixivaition : Influence du pH sur la lixivaition avec ajout initial d'acide/base. AFNOR, Paris.

[28] Sposito G. (1984). The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York, 234p.

[29] CAR/PP. (2006). Centre d'activités régionales pour la production propres| Prévention de la pollution dans le secteur de la céramique de la construction.

[30] Sigg L., Behra P., Stumm, W. (2006). Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4e édition, Dunod, Paris, 564 -567pp.

[31] Blanchard C. (2000). Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de Doctorat INSA Lyon, 301p.

[32] Valérie Devallois. (2009). transferts et mobilite des elements traces metalliques dans la colonne sedimentaire des hydrosystemes continentaux. Thése de doctorat.

[33] Audry S. (2003). Bilan géochimique du transport des éléments métalliques dans le système fluvial anthropiséLotGaronne-Gironde, Université de Bordeaux I, 415 pp.

[34] Cornell R M., Et Schwertmann U. (2003). The Iron Oxides, Wiley-VCH.664 p.

[35] Alloway B J. (1995). Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 368 p.

[36] Stephens S R., Alloway B J., Parker A., Carter J E and Hodson M E. (2001). Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. Environmental Pollution 114 (3), 407-413.

[37] Alloway B J. (1990). Heavy metals in soils. Blackie & Son Ltd, London, England.

[38] Isaure M P. (2001). Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : Evolution le long du profil pédologique. Thèse Géophysique-Géochimie-Géomécanique. Grenoble: Université Joseph Fournier - Grenoble 1, , 321 p.

[39] Tack F M., Callewaert O W J J., Verloo M G. (1996). Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. Environmental Pollution, vol. 91, n° 2, pp. 199-208.

[40] Cotter-Howells J., Caporn S. (1996). Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphate. Applied Geochemistry 11, 335-342.

[41] Cao R X., Ma L Q., Chen M., Singh S P., Harris W G. (2003). Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. Env. Poll. 122(19-28).

[42] Lions J. (2004). Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt : expérimentations, étude in situ et modélisations (thèse).

[43] Mustin M. (1987). Le compost, Editions François Dubusc, ISBN 2 864 72008 6 p954.

[44] Leguille F. (1992). Etude fondamentale du comportement du tributylétain dans un système eau sédiment. Thèse de l'Université de Bordeaux 1. N° d'ordre 120.

[45] Santschi P M., Guo L., Means J C., Ravichandran M. (1999). Natural organic matter binding of trace metals and trace organic contaminants in estuaries. In Bianchi T.S, Pennock J.R. et Twilley R.R. (Eds). Biochemistry of gulf of Mexico Estuaries. John Wiley & Sons, Ltd, USA, 347-380.

[46] Mitchell J K., et al. (1992). «Clay soil heave caused by lime sulphate reactions », Innovations and Uses for Lime, ASTM STP1135 (1992), pp. 41–64 Philadelphia.

[47] Bellair p et Pomerol c. (1977). Eléments de géologie. Armand colin, paris, france, 528 p.

[48] Philipponnat G et Hubert B. (1998). Fondations et ouvrages en terre. Editions Eyrolles.

[49] Burton G A. (1992). Sediment Collection and Processing: Factors Affecting. In Burton, GAJ (Eds). Sediment Toxicity Assessment, Lewis, Chelsea, MI, USA. 37-54

[50] Bonnet C. (2000). Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse, Université de Metz, Metz, France, 309-326 pp.

[51] Boucard L. (2006). Valorisation de sédiments fluviaux stabilisés. Thèse de l'Université de Lille, 206 p.

[52] Campy M., Meybeck M. (1995). Les sédiments lacustres. Limnologie générale. Paris Masson, pp. 185-226.

[53] Cojan I et Renard M. (1997). Sédimentologie. Paris, Masson.418 p.

[54] Pomerol C., Lagabrielle Y. and Renard M. (2000). Eléments de Géologie, 12 ème Edition, Dunod : 746p.

[55] Cojan, I et Renard M. (1997). Sédimentologie. 2éme édition Paris, Dunod .444p.

[56] Yan YVON. (2008). Développement d'une méthode de décontamination active des sédiments portuaires pollués en tributylétain par électro migration. Thèse de doctorat .pp 30-32.

[57] Boulvain F. (2007).Une introduction aux processus sédimentaires. From http://www2.ulg.ac.be/geolsed/processus/processus.htm.

[58] Haddou Aouicha. (2017). Contamination des sédiments marins superficiels de la baie d'Oran par les métaux lourds et applications au laboratoire de bioessais sur la toxicité potentielle d'un sédiment marin sur un outil biologique. Thèse de doctorat pp 11-12.

[59] Camusso M., Galassi S., Vignati D. (2002). Assessment of river Po sediment quality by micro pollutant analysis. Water Research, vol. 36, n° 10, pp. 2491-2504.

[60] Rollin C, Quiot F. (2006). Eléments traces métalliques - guide méthodologique : recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Rapp d'étude INERIS 138 p.

[61] Salomons W et Stigliani W M. (1995). Biogenodynamics of polluants in soils and sediments. Berlin, Allemagne, pp 352.

[62] Calmano W et Förstner U. (1996). Sediments and toxic substances. Berlin, DEU, pp 335.

[63] Förstner U. (1989)**.** Contaminated sediments. Berlin, Allemagne, pp157.

[64] Wen X and Allen H. E. (1999). "Mobilization of heavy metals from Le An River sediment." Science of the Total Environment 227(2-3): 101-108.

[65] Lin J G., Chen S Y. (1998). The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. Environment international, vol. 24, n° 3, pp. 345-352.

[66] Tessier A., Campbell P G C., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem, vol. 51, pp. 844-851.

[67] Silva I S D., Abate G., Lichtig J., Masini J C. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. Applied geochemistry, vol. 17, pp. 105-116.

[68] Gäbler H E. (1997). Mobility of heavy metal as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activies. Journal of Geochemical Exploration.

[69] Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., Calmano W. (2001). Contamination in sediments: remobilisation and demobilisation. The Science of the Total Environment, vol266, pp. 195-202.

[70] 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.

[71] 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.

[72] Meyer J S., Davidson W., Sundby B., Oris J T., Lauren D J., Förstner U et Crosby D.G. (1994). The effects of variable redox potentials, pH and light on bioavailability in dynamic water- sediment environments. In Hamelink, J.L., Landrum, P.F., Bergman, H.L. et Benson, W.H. (Eds). Bioavailability: physical, chemical and biological interactions, Lewish publisher, Boca-raton, USA. 155-170.

[73] Burgess RM et Scott K J. (1992). The Significance of in-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column: Processes and Effects. In Burton, GAJ (Eds). Sediment Toxicity Assessment, Lewis, Chelsea, MI, USA. 129-165.

[74] Förstner V. et Wittmann G T W., (1979). Metal pollution in aquatic environnement. Springer Verlag, 468p.

[75] Bourg A C M et Loch J P G. (1995). Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In Salomons, W. et Stigliani, W.M. (Eds). Biogenodynamics of pollutants in soils and sediments, Berlin, DEU. 87-102.

[76] Serpaud B., Al-Shukry R., Casteignau M. et Matejka G. (1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd, et Pb) par des 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, 7:343-365.

[77] Howe G E., Marking, L L et Bills T D. (1994). Effects of water temperature and pH on toxicity of Terbufos, Trichlorfon, 4-Nitrophenol and 2,4-Dinitrophenol to the amphipod

Gammaruspseudolimnaeus and rainbow trout (Oncorhynchusmykiss). Environmental Toxicology and Chemistry, 13:51-66.

[78] Wildi E., Nagel R et Steinberg C E W. (1994). Effects of pH on the bioconcentration of pyrene in the larval midge, Chironomusriparius. Water Research, 28:2553-2559.

[79] Berner R A. (1995). Chemical weathering and its effect on atmospheric CO2 and climate. In Chemical weathering rates of silicate minerals, Vol. 31 (eds. A. F. White and S. L. Brantley), pp. 565-583. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington.

[80] Ramade F. (1998). Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience Paris, FRA. 785p.

[81] Cauwenberg P and Maes A. (1997). Influence of oxidation on sequential chemical extraction of dredged river sludge. Inter. J. Environ. Anal. Chem. 68, 47-57.

[82] Phillips I et Greenway M. (1997). Lead and cadmium availability in soils under waterlogged and air-dry conditions. 3rd International Conference on Biogeochemistry of Trace Elements.

[83] Tack F M., Singh S P., Veloo M G. (1998). Heavy metal concentrations in consecutive saturation extract of dredged sediment derived surface soils. Environmental Pollution , vol. 103, pp. 109-115

[84] Kabata-Pendias A., Pendias H. (1991). Trace elements in soils and plants, CRC Press Bocaraton eds. United States, 365 p.

[85] Laing G D., Bogaert N., Tack F M G., Verloo M G., Hendrickx F. (2002). Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (Piratapiraticus) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. The Science of the Total Environment 289, 71-81.

Partie 1. Synthèse bibliographique

II Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sédiments

II.1 Définition et origine des HAP

Les HAP sont des molécules carbonées formées par la condensation linéaire ou angulaire de cycles benzéniques. Il existe de nombreux HAP, qui diffèrent par le nombre et la position de cycles aromatiques **[1]**. Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130. Parmi ceux-ci, une liste de 16 composés est généralement considérée pour les études environnementales (Figure II.1). Ce sont les polluants qui ont été retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA) dès 1976 **[2]**. Ces HAP, les plus étudiés, posent des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité. Désormais, ils font également partie des listes de l'Organisation Mondiale de la Santé **[3]** et de la communauté européenne **[4]** relatives à la qualité des eaux. Les HAP sont rencontrés dans l'environnement sous forme non substituée ou substituée par des radicaux alkyles. Ils sont souvent nommés dans la littérature sous le terme de Contaminants Organiques Hydrophobes (COH ou HOC en anglais) **[1]**. Leur masse molaire est comprise entre 128 g/mol et 300 g/mol. Les HAP, qui se caractérisent notamment par leur persistance dans l'environnement **[5,6]** ainsi que leur toxicité reconnue vis-à-vis de nombreux organismes vivants, ont été inclus dans les listes de polluants prioritaires de l'USEPA **[7]** et de l'Union Européenne **[8]**. Il a été reconnu que l'exposition chronique à certains HAP peut induire des mutations et des cancers chez de nombreuses espèces. La solubilité et le degré de dégradation sont deux autres paramètres qui peuvent influencer de manière importante la distribution des HAP entre les différents compartiments de l'environnement. La solubilité a tendance à diminuer avec le nombre de cycles aromatiques. Les HAP présentent par ailleurs une forte affinité vis-à-vis de la matière organique.

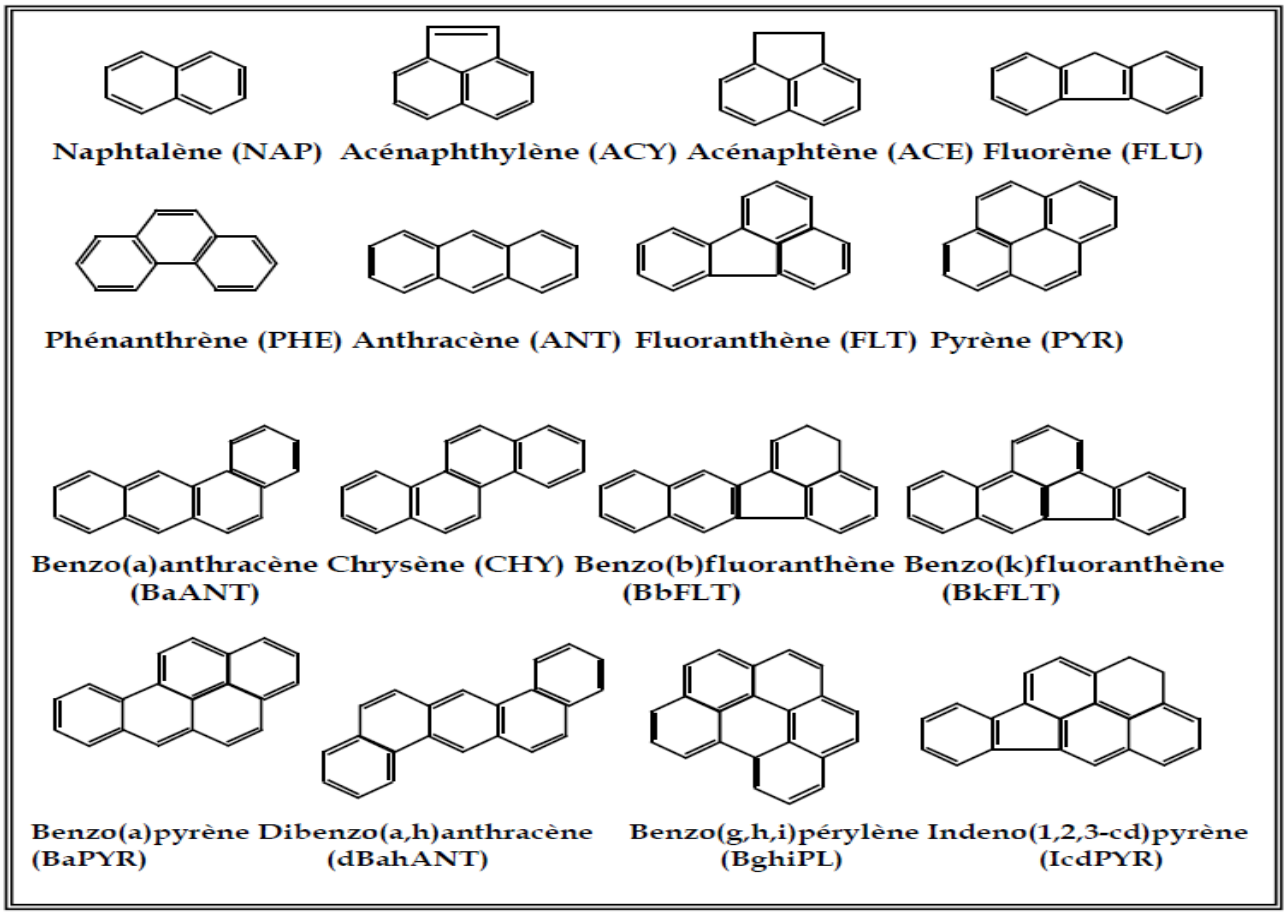


Figure II.1 : Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA. **[7]**

De formule générale C_nH_{2n-6}, ils sont caractérisés par la présence d'au moins un cycle à six atomes de carbone, présentant un système particulier de liaison, qui confère à la molécule une grande stabilité, ainsi que certaines propriétés chimiques spécifiques très recherchées, dans les industries des parfums, des colorants et pharmaceutiques **[9]**.

Leurs propriétés physico-chimiques varient selon leur masse moléculaire et leur structure. Les HAP composés de 2 à 7 noyaux aromatiques sont les plus présents dans l'environnement et les plus mobiles. Ces composés sont semi- volatils, tout comme les PCB, et sont en conséquence des contaminants ubiquistes de l'environnement. Les HAP sont des composés aromatiques, leur réactivité sera donc relativement faible **[10]**. De plus, ils sont stables chimiquement et auront tendance à être rémanents. Certains sont néanmoins sensibles à l'oxydation chimique (anthracène, benzo (a)pyrène), photochimique et biologique **[11]**. Le pyrène, composé formé par l'association de 4 cycles benzéniques, ainsi que 16 autres HAP, sont classés comme polluants prioritaires par l'US-EPA. Les HAP purs sont des solides habituellement colorés, cristallins à la température ambiante. La structure spatiale des molécules est en générale plane, mais il existe également des molécules tridimensionnelles.

Malgré leur structure chimique relativement proche, il est difficile de généraliser les propriétés physico-chimiques des molécules de cette famille.

À l'exception du naphtalène, leur solubilité dans l'eau est très faible en raison de leur caractère apolaire (lipophile), et en général, l'augmentation du nombre de cycles benzéniques diminue leur solubilité **[2]**, tandis que l'augmentation de la température augmente légèrement leur solubilisation en phase aqueuse. Parallèlement, leurs coefficients de partage octanol/eau (Kow) sont relativement élevés, témoignant d'un important potentiel de bioconcentration dans les organismes **[11]**.

II.1.1 Propriétés physico-chimiques

Le comportement des HAP dans l'environnement dépend de leurs propriétés physico-chimiques : la solubilité dans l'eau, la pression de vapeur, la constante de Henry, le coefficient de partage octanol/eau et le coefficient de partage du carbone organique.

Les HAP sont classés en fonction de leur nombre de cycles aromatiques qu'ils contiennent et leurs masses molaires :

- Les HAP de faibles masses molaires (de l'ordre de 152-178 g/mol, soit 2 à 3 cycles) : naphtalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, anthracène et phénanthrène.
- Les HAP de masses molaires intermédiaires (de l'ordre de 202 g/mol, 4 cycles) : fluoranthène, pyrène.
- Les HAP de masses molaires élevées (de l'ordre de 228-278 g/mol, soit 4 à 6 cycles) : benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, dibenzo(ah)anthracène, benzo(k)fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène.

Selon le tableau II.1, les HAP sont classés en peu volatils, très peu solubles dans l'eau **[12]**. Leur biodégradabilité varie fortement en fonction des conditions du milieu. L'existence des HAP est aussi fonction de leur temps de demi-vie, qui est plus important pour les HAP les plus lourds donc les moins solubles **[13]**.

Les HAP sont caractérisés la constante de Henry (KH) qui est un coefficient qui exprime le rapport de la concentration dans l'air et dans l'eau à l'équilibre. Le coefficient de partage octanol / eau (Kow), ou en log Kow, qui définit le déplacement des HAP vers des lipides **[14]**.

Le coefficient de partage du carbone organique (Koc) définit la capacité des HAP à se fixer à la matière organique du sédiment.

De façon générale, les HAP ont une faible solubilité, de l'ordre de 30 ppm pour les composés légers et 10^{-4} ppm pour les plus lourds **[12].**

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques des HAP prioritaires **[12].**

NOM	Masse molaire M (g/mol)	Constante de Henry ($Pa.m^3$/mol)	Solubilité dans l'eau S à25°C (mg/l)	Coefficient de partage octanol-eau log K_{ow}	vie (j=jour, a=an)
Naphtaléne	128,2	48,9	32	3,30	16-48j
Acénaphthylène	152,2	/	3,93	4,07	/
Acénaphthène	154,2	14,7	3,42	3,98	/
Fluorène	166,2	9,2	1,90	4,18	32-60j
Anthracène	178,2	5,04	0,07	4,45	50j-1,3a
Phénanthrène	178,2	2,9(à 20°C)	1	4,45	16-200j
Fluoranthène	202,3	1,5(à 25°C)	0,27	4,90	140j-1,2a
Pyrène	202,3	1,1.10-3(à 25°C)	0,16	4,88	210j – 5,2a
Benzo(a)anthracène	228,3	/	0,0057	6,61	102j – 1,9a
Chrysène	228,3	0,1 (à 25°C)	0,002	6,16	1 – 2,7a
Benzo(a)pyrène	252,3	4,0.10-12	0,0038	6,06	57j – 1,5a
Benzo(b)fluoranthène	252,3	0,05 (à 25°C)	0,0010	6,57	360j – 1,7a
Dibenzo(ah)anthracène	278,3	4,8.10-3(à 25°C)	0,0005	6,84	361j – 2,6a
Benzo(k)fluoranthène	252,3	0,069 (à 25°C)	0,0008	6,8	2,5 – 5,9a
Benzo(ghi)pérylène	276,3	2,7 10-2 (à 20°C)	0,002	6,50	0,25a – 1,8a
Indéno(1,2,3cd)pyrène	276,3	2,9.10-2	0,0008	6,58	1,6 – 2a

II.1.2 Principales sources d'émission des HAP [15,16]

Les HAP présents dans l'environnement proviennent de phénomènes naturels : feux de forêt, éruptions volcaniques. Une grande partie est d'origine anthropique. On distingue deux sources importantes de HAP :

- **Pyrolytiques**

Proviennent par la combustion incomplète de matière organique naturelle ou anthropique (activités industrielles ou urbaines). Les sources d'émission sont le transport routier (combustion du carburant automobile), le chauffage domestique, les industries métallurgique, l'industrie chimiques.

- **Pétrogéniques**

Proviennent de produits pétroliers ou dérivés (essence, d'huile, traitement du bois, etc. Dans l'atmosphère, les HAP sont véhiculés avec les masses d'air pour se déposer sur les sols par sédimentation. Les rejets d'eaux usées issues de stations d'épuration représentent également une source de HAP dans les eaux, mais ces apports tendent à diminuer avec l'amélioration des procédés de traitement. En milieu rural et agricole, les sources de HAP incluent entre autres l'épandage de boues résiduaires de stations d'épuration ou d'engrais de ferme.

- **Diagénétiques**

Les HAP pyrolytiques et pétrogéniques représentent les catégories majeures de HAP dans l'environnement, des HAP diagénétiques, ou biogéniques, peuvent être formés par les organismes vivants. Cette source de HAP est naturelle. Par exemple certaines plantes conduisent à la formation de composés tels que le rétène, et autres dérivés du phénanthrène et le chrysène.

II.1.3 Formation des HAP

La formation des HAP peut se réaliser par pyrolyse en fonction de : la quantité d'oxygène disponible, du type de carburant secondaire, utilisation ou non d'un catalyseur, de la température des combustibles et carburants, la pression des gaz de précombustion et de la vitesse réactionnelle de la combustion.

Les HAP sont formés dans les flammes « riches » de diffusion (fusée, diesel…). La combustion qui conduit à la formation des HAP se réalise avec une suite de réactions : d'initiation, de propagation, de ramification, de recombinaison radicale, d'isomérisation… Cette série de réaction conduit à la formation des premiers cycles aromatiques : le benzène et le phényle. La formation des HAP a été décrite par plusieurs auteurs.

La formation de benzène et de phényle peut se faire par addition d'une molécule en C_2 par une autre en C_4. Une réaction de combinaison entre de l'acétylène et du n-C_4H_3 (réaction 1) a été proposée par Bittner et Howard, 1981 et Wang et Frenklach, 1994 **[17,18]** ainsi qu'une combinaison entre de l'acétylène et du 1-buten-3yn-1-yl (réaction 2).

$$\text{n-}C_4H_3 + C_2H_2 \rightarrow \text{n-}C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \qquad (1)$$

$$n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \rightarrow n\text{-}C_6H_7 \rightarrow C_6H_6 + H \quad (2)$$

D'autre part, une voie plus directe et rapide (réactions 3 et 4) a été proposée par Westmoreland et al, 1989 **[19]** :

$$n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_5 \quad (3)$$

$$n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 + H \quad (4)$$

A partir du premier cycle formé, différentes voies conduisent à augmenter la taille des différentes molécules HAP.

II.2 Comportement et devenir des contaminants organiques étudiés dans l'environnement aquatique

Après leur rejet et leur transport jusqu'au milieu aquatique, les contaminants organiques vont se distribuer entre les différentes formes dissoutes, complexées par la matière organique ou associées au matériel particulaire (Figure II.2) **[20]**. Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'association des contaminants organiques avec les particules et la matière organique, qui jouent un rôle prépondérant dans leur mobilité et leur biodisponibilité. Nous verrons ensuite quels sont les principaux mécanismes intervenant dans la mobilisation et la dégradation de ces contaminants.

II.2.1 Association des contaminants organiques avec la matière organique et les particules sédimentaires

Du fait de leur hydrophobicité, les contaminants organiques s'associent rapidement aux matières en suspension. Ces composés accompagnent les particules en suspension lors de leur sédimentation et ont tendance à s'accumuler dans les sédiments **[21]**.

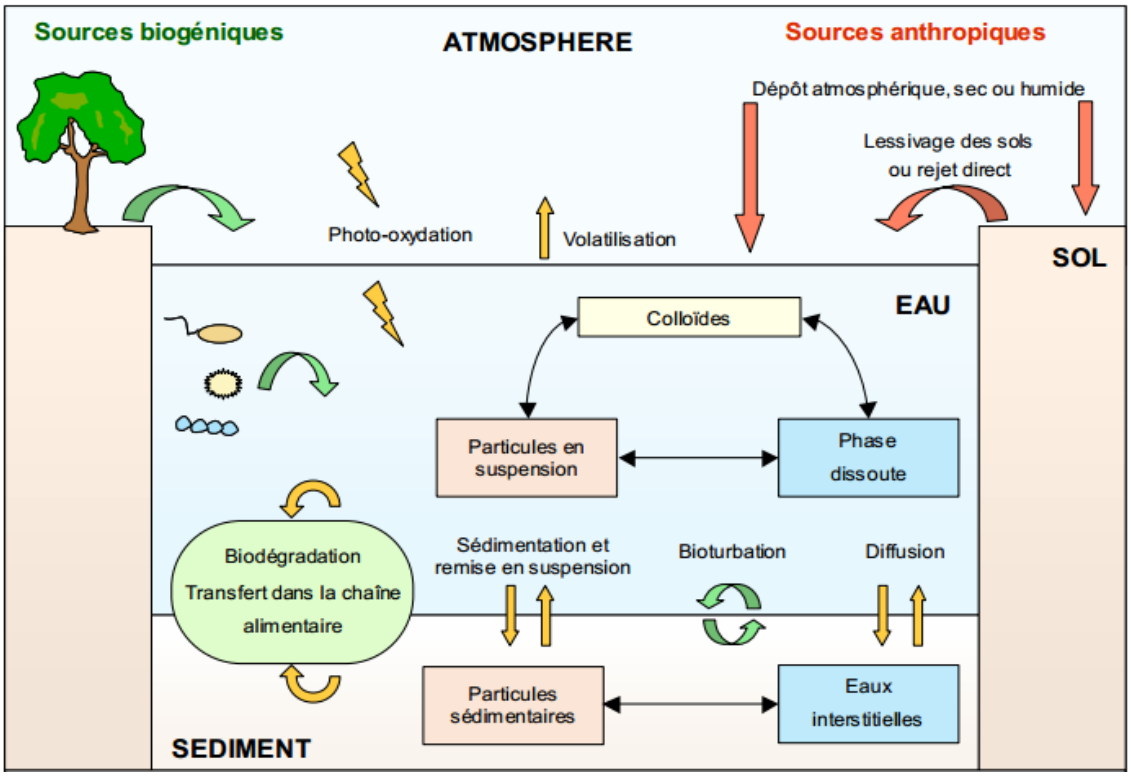


Figure II.2 : Cycle biogéochimique des contaminants organiques.

Les processus de sorption qui affectent ces contaminants à l'interface eau- sédiment tendent à établir un équilibre thermodynamique entre les concentrations dans les phases dissoutes et particulaires. Dans le cas des hydrocarbures, ces processus sont principalement régis par la matière organique associée aux particules **[22]**. La sorption des contaminants organiques s'effectue suivant deux processus distincts : l'adsorption à la surface des particules organiques et minérales et l'absorption à l'intérieur de la matière organique **[23]** . L'efficacité de la sorption dépend alors respectivement de la surface du sorbant et du volume de matière organique **[22]**. L'affinité des contaminants vis-à-vis de la matière organique est illustrée par le Koc, coefficient de partition eau-carbone organique particulaire, qui augmente généralement avec le nombre de cycles aromatiques dans le cas des HAP. Comme pour les éléments traces métalliques, une proportion plus élevée de contaminants organiques est généralement relevée dans la fraction fine et riche en matière organique du sédiment **[24]**.

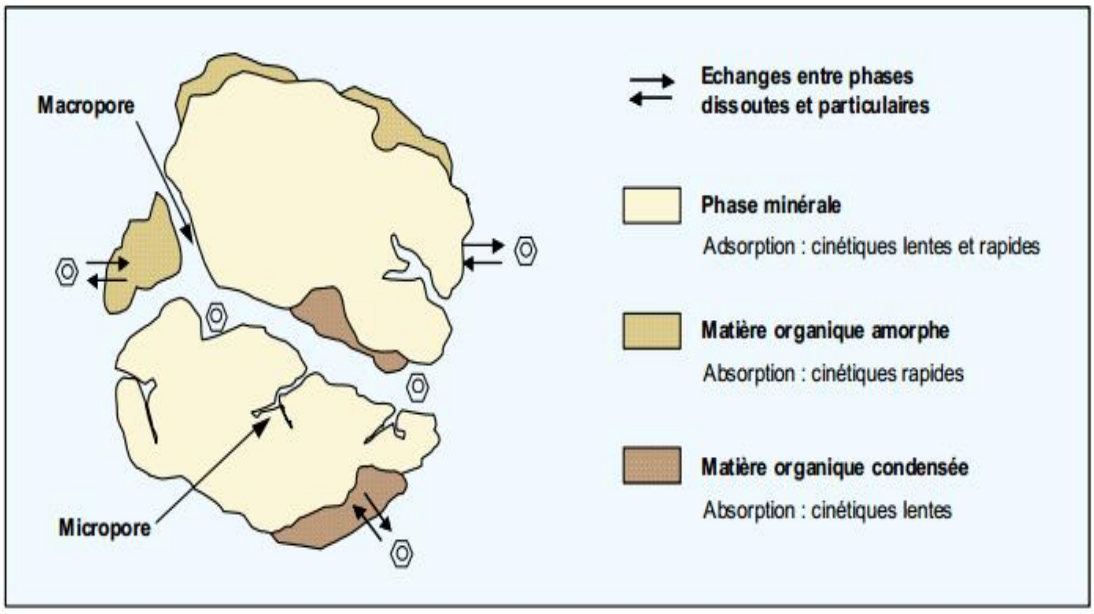


Figure II.3 : Mécanismes de sorption intervenant à l'interface eau – matière particulaire **[22]**

Il est cependant important de noter l'influence des conditions environnementales (pH, température, force ionique) et de l'hétérogénéité du matériel particulaire (composition, structure) sur les cinétiques d'adsorption **[23,25]**. Des cinétiques lentes et parfois même très lentes peuvent être observées dans le cas de la matière organique condensée ou des particules de suie auxquelles les HAP d'origine pyrolytique sont associés **[26-28]**. Cette rétention des contaminants, qui augmente par ailleurs avec le temps de contact, entraîne une diminution de la biodisponibilité **[29]**. La diffusion des contaminants organiques vers la colonne d'eau ou les eaux interstitielles est généralement lente du fait du caractère hydrophobe de ces composés et des phénomènes de sorption détaillés précédemment. La matière organique dissoute et les colloïdes présents dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles peuvent donc favoriser le passage des contaminants apolaires vers la phase liquide **[23]**.

II.2.2 Mobilité des HAP : granulométrie et carbone organique

Les HAP, faiblement solubles dans l'eau, s'associent très facilement aux particules ainsi qu'à la matière organique. Cependant, des échanges existent entre la phase particulaire et la phase dissoute ; ils sont influencés par la teneur en matière organique (exprimée en teneur de carbone organique, CO) **[30]** et la granulométrie des sédiments. La mobilité et la disponibilité des HAP dépendent également de la source qui les a générés. Les HAP pétroliers, présents sous forme d'émulsion avec l'eau sont plus facilement disponibles en comparaison des HAP d'origine pyrolytique fortement adsorbés sur et dans les particules **[26]**.

Le passage des composés organiques de la phase particulaire à la phase dissoute est principalement géré par le caractère hydrophobe de ces molécules, ainsi que par la quantité et la qualité de la matière organique. Plus un composé est hydrophobe, plus il est fortement adsorbé sur les particules **[31]**. De la même façon plus la teneur en matière organique est élevée, moins les HAP sont mobiles et leur coefficient Kp diminue **[24,32]**. Plusieurs phénomènes tels que l'activité bactérienne, qui utilise la matière organique comme source d'énergie, peuvent entraîner la libération d'HAP sous forme dissoute. La quantité de colloïdes dans l'eau interstitielle joue également un rôle important dans la mobilité des composés organiques. La granulométrie du sédiment joue également un rôle important dans la distribution des HAP. Les HAP de poids moléculaire élevé (peu hydrosolubles) sont préférentiellement associés aux particules fines en comparaison aux composés plus hydrosolubles ; leur mobilité et leur biodisponibilité diminuent donc lorsque la fraction de particules fines d'un sédiment augmente **[33]**.

II.2.3 Biodisponibilité et biodégradation des HAP dans l'environnement

Les HAP sont des composés ubiquistes présents dans tous les compartiments environnementaux : atmosphère, colonne d'eau, sédiment, sols. Cette large distribution est due à leur grande stabilité et multiplicité de sources **[34]**. Leur distribution dans l'environnement résulte de multiples processus abiotiques et biotiques, contrôlés par leurs propriétés physico-chimiques : volatilisation, transport à longue distance, dépôt atmosphérique, adsorption sur les particules, sédimentation, bioaccumulation, activités microbiennes, oxydation chimique et photooxydation. Les HAP d'origine pyrolytique constituent la majeure partie des HAP introduits dans l'environnement et sont présents sur une échelle géographique très large. La notion de biodisponibilité se situe à l'interface entre le milieu et l'organisme. Elle dépend à la fois du polluant, de son devenir dans l'environnent et de la physiologie de l'organisme exposé (Figure II.4) **[34]**.

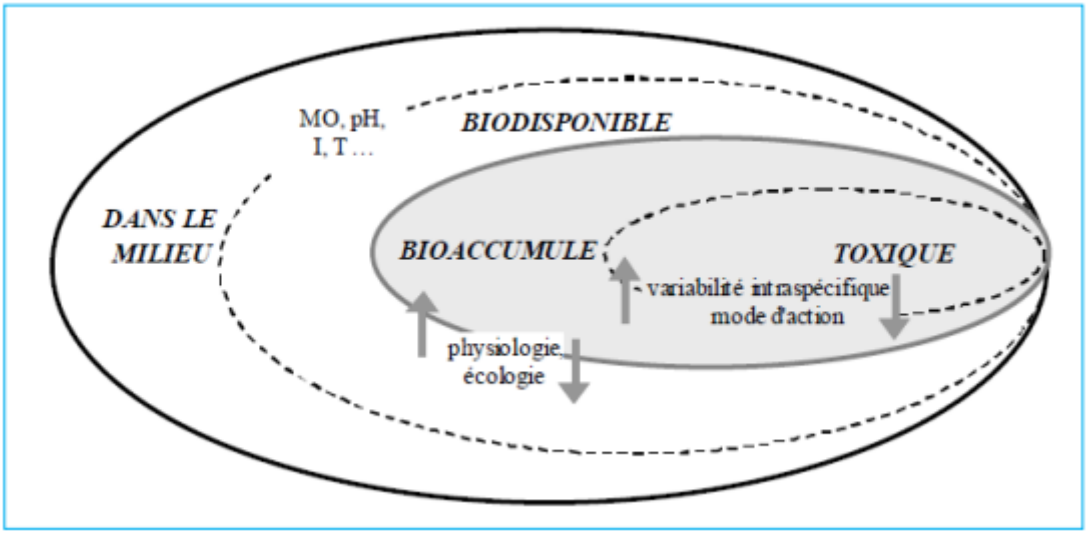


Figure II.4 : Relation schématique entre la biodisponibilité, l'accumulation et la toxicité d'un contaminant dans l'environnement.

Les contaminants organiques ont la faculté de pouvoir être dégradés par des phénomènes physiques, chimiques et/ou biologiques **[35]**. Ainsi la photodégradation, la biodégradation ou encore l'hydrolyse sont les principaux processus de dégradation permettant l'élimination des contaminants organiques dans l'environnement. Ces mécanismes mènent rarement à une dégradation totale (transformation en CO_2, H_2O et minéraux uniquement) mais le plus souvent à des produits de dégradation qui peuvent être plus toxiques ou plus persistants que la molécule initiale. Pour les contaminants qui se dégradent peu, une préoccupation supplémentaire est due à leur persistance puisqu'ils peuvent être transportés sur de longues distances et ne sont pas dégradés lors de leur ingestion par les organismes vivants et peuvent s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire (bioaccumulation et bioamplification) **[36]**. Les transformations chimiques comme l'hydrolyse, les réactions redox et les réactions d'élimination ne sont pas des voies de dégradation dominantes des HAP dans les systèmes aquatiques peu profonds **[37]**. Par ailleurs, la biodégradation est peut-être le mécanisme de réaction le plus important pour la dégradation des HAP dans les environnements aquatiques. La dégradation bactérienne (aérobie ou anaérobie) a été reconnue comme le mécanisme le plus proéminant pour éliminer les HAP des environnements contaminés, même si les HAP de hauts poids moléculaires semblent plus résistants aux processus de dégradation bactérienne et tendent à persister plus longtemps dans les environnements contaminés **[37,38]**.

II.3 Toxicité des HAP

Les HAP peuvent avoir un caractère toxique aigu ou chronique, mais également un effet mutagène (génotoxicité). Une des caractéristiques en ce qui concerne la toxicité des HAP est la différence d'effets biologiques que l'on peut observer entre deux isomères (Ex, le BeP et le BaP). La génotoxicité de ces composés est affectée par leur transformation au sein des organismes. Au cours des mécanismes de détoxication (augmentation du caractère hydrosoluble du composé pour être éliminé), il peut y avoir formation de composés électrophiles qui se fixent sur les sites nucléophiles de l'ADN et de l'ARN, provoquant des dysfonctionnements cellulaires, pouvant conduire au développement de cancers **[39]**.

Le caractère lipophile des HAP est à l'origine de leur effet toxique cancérigène, voire même mutagène, car ils pénètrent facilement les membranes des cellules et s'accumulent dans les organismes vivants, préférentiellement dans les tissus lipidiques. Lors de la métabolisation des HAP dans les organismes, certaines enzymes oxydent tout d'abord les HAP, ce qui fragilise les liaisons éthyléniques et permet le clivage des noyaux aromatiques. Cependant, certains HAP oxygénés (HAP hydroxylés) ont la faculté de se lier irréversiblement à l'ADN (formation d'adduits) et cette modification de l'ADN induit alors des effets cancérigènes, voire mutagènes quand il s'agit de cellules reproductrices **[40]**.

Les HAP constituent une classe de contaminants dangereux à la fois pour l'homme et pour les organismes aquatiques. Les HAP peuvent présenter une toxicité aiguë même si des concentrations relativement élevées doivent alors être rencontrées dans le milieu aquatique **[34]**. En se liant avec les sites hydrophobes des membranes cellulaires, les HAP peuvent interférer avec certains processus physiologiques et biochimiques **[41]**. L'exposition prolongée à des doses plus faibles de contamination peut également engendrer des effets chroniques et affecter de manière importante les organismes aquatiques en inhibant ou stimulant leur croissance et en perturbant la division cellulaire **[41]**. Certains HAP ainsi que leurs dérivés métabolitiques sont également considérés comme des perturbateurs endocriniens **[42]**. Il a été reconnu que l'exposition chronique à certains HAP peut induire mutations et cancers chez de nombreuses espèces. Les HAP ne deviennent cancérogènes qu'après avoir subi une oxydation enzymatique par le cytochrome P-450. Cette métabolisation conduit à la formation de diol époxydes hautement réactifs et capables de détruire l'ADN cellulaire **[43]**. Les HAP possédant quatre, cinq et six cycles aromatiques semblent être les plus cancérogènes

[41], même si les effets synergiques ou antagonistes d'un mélange complexe de HAP restent difficiles à évaluer **[44]**.

II.3.1 Les valeurs guides des HAP dans les sédiments

L'évaluation de l'exposition de l'environnement à la contamination par les HAP, peut être réalisées selon l'analyse chimique pour évaluer la qualité des sédiments et d'identifier leurs sources et l'étude écotoxicologique qui comprend une étude comparative des dosages chimiques à des niveaux de référence, de contamination diffuse ou ponctuelle.
L'hypothèse d'un équilibre entre les différentes phases d'un sédiment permet d'extrapoler les données de toxicités aigüe/chronique issues généralement de tests sur la phase aqueuse pour déterminer des critères de qualité **[45,46]**.

La méthode « biostatistique » est basée sur les effets biologiques et de gradients de concentrations de HAP pour déterminer des niveaux sans ou avec effets **[47].**

Les approches de biotests se basent sur l'évaluation des réponses d'organismes tests exposés par contact aux sédiments en laboratoire **[48-50]**. Chapman (1990) **[51]** a ainsi proposé l'approche tri-partite « sediment quality triad (SQT) » permettant d'intégrer le volet « Chimie » qui mesure la contamination d'un sédiment, le volet « Biotest » qui en mesure la toxicité et le volet « Surveillance biologique » qui mesure les altérations des communautés benthiques qui vivent à son contact.
Les critères sur la toxicité des sédiments par les HAP étudiées sont réunis dans le Tableau II.2.

II.3.1.1 Seuils de qualité des sédiments « SQG » (Sediment Quality Guidelines)

Les SQGs ont été établis par plusieurs pays pour évaluer la qualité écotoxicolique des sédiments pollués par les composés organiques **[52-54].**

Les SQGs sont basés sur des effets sur les macro-vertébrés benthiques et les concentrations totales dans les sédiments. Ces paramètres sont importants pour prévoir les effets biologiques dans les sédiments d'eau douce.

Les Consensus- basé CBSQGs (Doyle et al, 2003 **[55]** ; MacDonald et al, 2000 **[56] ;** Long et al. (1995) **[52]** et MacDonalds et al. (1996) **[54]** ont été introduits pour étudier les effets de mélange de polluants dans un milieu. Différentes valeurs seuils sont incluses :

Nous avons répertorié les valeurs guides pour les onze (11) HAP étudiés (Tableau II.2) :

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. Ils proviennent de tests de toxicité biologique et d'échantillonnage synoptique.

Le TEL (threshold effect level): concentration sans effet probable et le PEL (probable effect level): concentration à effet probable.

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.

Ces valeurs guides sont établies à partir du traitement statistique de données d'effets biologiques observés in situ, en laboratoire et par modélisation, sur des espèces benthiques marines ou d'eau douce, avec des données d'analyse chimique des sédiments où évoluent les espèces vivantes.

MacDonald et al. (2000) **[56]** ont établis de nouveaux critères à partir d'au moins trois critères SQG disponibles (dont les seuils ERL/ERM et TEL/PEL) pour l'évaluation de la qualité de sédiments d'eau douce : valeurs « TEC » (threshold effect concentration) et « PEC* »1 (probable effect concentration).

Le MEC (Midpoint Effect concentration : MEC = (TEC + PEC) / 2 : la concentration à effet qui est recommandée pour mieux interpréter l'impact potentiel des concentrations entre le TEC et le PEC **[55].**

Tableau II.2 : Valeurs guides empiriques pour l'évaluation de la toxicité des sédiments marins et côtiers d'après* Long et al., 1995**[52].** ; ** MacDonald et al., 1996 **[54].** .** MacDonald et al., 2000 **[56]**. *** MacDonald et al., 1996 **[54]** pour les sédiments d'eaux douces.

HAP	ERL*	ERM*	TEL **	PEL**	CBSQGs TEC ***	MEC** (TEC+PEC)/2	CBSQGs PEC ***
Naphtalène (N)	160	2100	34,6	391	176	368,5	561
Acénaphtylène (Acy)	44	640	5,87	128	5,9	66,95	168
Acénaphtène (Ace)	16	500	6,71	58,0	6,7	47,85	89
Phénanthrène (P)	240	1500	86,7	544	204	687	1170
Anthracène (A)	85	1100	46,9	245	57,2	451,1	845
Pyrène (Pyr)	665	2600	153	1398	195	857,5	1520
Benzo(a)anthracène (BaA)	260	1600	74,8	693	108	579	1050
Benzo(b)fluoranthène (BbF)	-	-	-	-	240	6,820	13400
Benzo(a)pyrène (BPer)	430	1600	88,8	763	150	800	1450
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène (IdP)	240	950	-	-	200	1,700	3200
Benzo(g,h,i)pérylène (BPer)	85	330	-	-	170	1685	3200

Long et al. (1998) **[53]** et MacDonald et al. (2000) **[56]** ont proposé par ailleurs l'utilisation d'un rapport ERM ou PEC* moyen « QERM ou PEC*m » afin d'introduire les effets des mélanges de contaminants organiques et inorganiques :

$$Q_{PEC\,m} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{PEC_i}}{n}$$

Pour des valeurs inférieures à 0,1, le risque de toxicité du sédiment est nul pour 88 % des cas considérés (n= 1 068 ; dont 20 % peuvent être également 'marginalement' toxiques, 76-83 % de taux de survie lors des tests) dans l'étude de Long et al. (1998) utilisant les SQG ERL/ERM et TEL/PEL, et 90 % de ceux étudiés (n=347) dans l'étude de MacDonald et al. (2000) **[56]** avec les critères TEC/PEC*. Dans le cas de valeurs supérieures à 1, les sédiments sont toxiques dans 71 %, 56 % et 83 % lors de l'utilisation des SQG ERL/ERM, TEL/PEL et TEC/PEC* respectivement **[53**, **56]**.

Swartz et al. (1999) **[57]** ont mis en évidence le bon accord entre les évaluations effectuées à partir de différents SQG lorsqu'ils sont utilisés dans le cas de mélange ; les auteurs ont ainsi pu conclure qu'il s'agit bien d'une relation cause à effet entre les concentrations en contaminants et les effets observés, et non pas d'une coïncidence de corrélation. Les auteurs ont effectué les moyennes arithmétiques des différents SQG existants pour proposer des critères dits « consensuels » « TEC/MedianEC/ExtremeEC » basés sur les concentrations en HAP totaux :

- TEC moyen : 290 $\mu g.g^{-1}$ CO (de sédiment sec normalisé en carbone organique), soit 2 900 ng. g^{-1} PS (teneur moyenne de CO de 1% dans l'étude de Swartz et al. (1999) **[57]**)
- MedEC moyen : 1 800 $\mu g.g^{-1}$ CO, soit 18 000 ng. g^{-1} MS
- EEC moyen : 10 000 $\mu g.g^{-1}$ CO, soit 100 000 ng. g^{-1} MS

D'après les différents auteurs, les SQG doivent être appliqués avec une étude de surveillance biologique in situ et/ou de biotests de toxicité notamment pour les valeurs de quotients intermédiaires 0,1 **[53]**.

Références bibliographiques

[1] Latimer J S., Davis W R. et Keith D J. (1999). « Mobilization of PAHs and PCBs from In-Place Contaminated Marine Sediments During Simulated Resuspension Events» Estuarine, Coastal and Shelf Science, 49, 577-595.

[2] Wilson S C et Jones K C. (1993). "Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review." Environmental Pollution. 81: 229 - 249.

[3] OMS. (2004). "Guidelines for drinking-water quality". World Health Organization.Geneva.366 pages.

[4] JOCE. (2004). "COMMISSION DIRECTIVE 2004/73/EC of 29 April 2004 adapting to technical progress for the 29th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances." Official Journal of the European Communities. L216: 308.

[5] Douben P E T. (2003). PAHs: An Ecotoxicological Perspective. John Wiley and Sons, Chichester, Royaume-Uni.

[6] Neff J M. (1979). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fate and Biological Effects. Applied Science Publishers LTD, London, Royaume-Uni.

[7] US EPA. (1993). « Chemical Fate Rate Constants for SARA Section 113 Chemicals and Superfund Health Evaluation Manual Chemicals. » US Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances, Washington, DC. 6-02-4254.

[8] DCE (Directive Cadre sur l'Eau). (2000). Directive 2000/60/CE, Parlement européen.

[9] Sonia Rouidi. (2014). Evaluation de la contamination par les hydrocarbures des sédiments superficiels (fluviaux et marins) de la région de Skikda (nord-est algérien). Analyse statistiques. Thése de dcotorat.

[10] Portella G., Poater J., Sola M. (2005). Assessment of Clar's aromatic pi-sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity. Journal of Physical Organic Chemistry 18 : 785-791.

[11] McElroy A E., Sisson J D. (1989). Trophic transfer of benzo[a]pyrene metabolites between benthic marine organisms. Marine Environmental Research 28: 265-269.

[12] Bourcereau. L. (2019). Accumulation des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sédiments de la rivière Doubs Rapport Final 5p.

[13] Chefetz, B., Deshmukh, A.P., Hatcher, P.G. et Guthrie, E.A. (2000). "Pyrene Sorption by Natural Organic Matter." Environmental Science and Technology. 34: 2925-2930.

[14] Zhou, Y., Liu, R. et Tang, H. (2004). "Sorption interaction of phenanthrene with soil and sediment of different particle sizes and in various $CaCl_2$ solutions." Journal of Colloid and Interface Science. 270: 37-46.

[15] Bihanic F. (2013). Effets des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur les stades précoces de poissons modèles Développement de bioessais et étude comparée de mélanges. Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux 1. France. P 22, 23.

[16] Hansen D J, Di Toro DM, McGrath JA, Swartz RC, Mount DR, Burgess RM, Ozretich RJ, Bell HE, Linton T K. (2003). Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms : PAH mixtures USEPA, Narragansett, RI : Duluth, MN : Newport, Or.

[17] Bittner J.D et Howard J.B, (1981). Composition profiles and reaction mecanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame, Symposium (International) on Combustioon, 1981, pp. 1105-1116.

[18] Wang H. et Frenklach M. (1984). Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals, Journal of Physical Chemistry, 1994, pp. 11465-11489.

[19] Westmoreland P.R., Dean A.M., Howord J.B. Longwell J.P. (1989). Forming benzene in flames by chemically activated isomerization, The Journal of Physical Chemistry, 1989, pp. 8171-8180.

[20] Baumard P. (1997). Biogéochimie des composés aromatiques dans l'environnement marin. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France.

[21] Chiou C T., McGroddy S E. and Kile D E. (1998). Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments. Environmental Science and Technology; 32; 264-269.

[22] Tronczynski J., Munschy C. and Moisan K. (2006). Organic contaminants that leave traces. Sources, transport and fate. GIP Seine-Aval, Editions Quæ, Versailles, France.

[23] Warren N., Allan I J., Carter J E., House W A and Parker A. (2003). Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments-a review.

Applied Geochemistry; 18; 159-194.

[24] Karickhoff S W., Brown D S and Scott T A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research; 13; 241-248.

[25] Huang W., Peng P., Yu Z. and Fu J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. Applied Geochemistry; 18; 955-972.

[26] McGroddy S E and Farrington J W. (1995). Sediment Porewater Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three Cores from Boston Harbor, Massachusetts. Environmental Science and Technology; 29; 1542-1550.

[27] Pignatello J J and Xing B. (1996). Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. Environmental Science and Technology; 30; 1-11.

[28] Ghosh U., Talley J W and Luthy R G. (2001). Particle-Scale Investigation of PAH Desorption Kinetics and Thermodynamics from Sediment. Environmental Science and Technology; 35; 3468-3475.

[29] Reid B J., Jones K C and Semple K T. (2000). Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments--a perspective on mechanisms, consequences and assessment. Environmental Pollution; 108; 103-112.

[30] Ankley G T., Thomas N A., Di Toro D M., Hansen D J., Mahony J D., Berry W J., Swartz R C., Hoke R A., Garrison A W., Allen H E., Zarba C S. (1994). Assessing potential bioavailability of metals in sediments: A proposed approach Environ Management 8:331-337.

[31] Woodhead R J., Law R., Matthiessen J. (1999). Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance. Mar Pollut Bull 38(9) :773-790.

[32] Meador J P., Ross B D., Dinnel P A., Piquelle S J. (1990). An analysis of the relationship between a sanddollar embryo elutriate assay and sediment contaminants from stations in an urban embayment of Puget Sound, Washington. Mar Environ Res 30:251-272.

[33] Raoux C Y, Garrigues P. (1993). Mechanism model of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination of marine coastal sediments from the Mediterranean sea. In Proceedings of the 13th international symposium on polynuclear aromatic hydrocarbons. Garrigues P, Lamotte M, eds. Gordon and Breach publishers. pp 443-450.

[34] Gourlay C. (2004). Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : Influence de la matière organique naturelle et anthropique. Thèse à l'Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts Centre de Paris.

[35] Bleeker E A J., Pieters B J., Wiegman S., Kraak M H S. (2002). Comparative (photoenhanced toxicity of homocyclic and heterocyclic PACs. Polycyclic Arom. Comp. 22, 601-610.

[36] De Perre C. (2009). Étude des interactions matière organique dissoute-Contaminants organiques dans l'environnement aquatique. N° d'ordre : 3933. Thèse d'Université Bordeaux 1.

[37] Abrajano J r TA., Yan B., Song, J., Bopp R., O'Malley V., Heinrich D H., Karl K T. (2003). High-MolecularWeight Petrogenic and Pyrogenic Hydrocarbons in Aquatic Environments. In Treatise on Geochemistry, Vol. 9, pp. 1-50. Oxford : Pergamon.

[38] Bonnard M. (2010). Relations « Biodisponibilité- Génotoxicité- Ecotoxicité » Des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les sols de friches industrielles. Thèse d'Université PAUL VERLAINE – METZ, UFR Sciences Fondamentales et Appliquées. CNRS UMR 7146.

[39] Olivier Geffard. (2001). Toxicite potentielle des sediments marins et estuariens contaminés : evaluation chimique et biologique, biodisponibilite des contaminants sedimentaires. Thése de doctorat.

[40] Samanta S K., Singh O. V and Jain R. K. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation, Trends in biotechnology, 20(6), 243-248.

[41] Rand G M., Wells P G and McCarthy L S. (1995). Introduction to Aquatic Toxycology. In: Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment, (Ed. by G. M. Rand). Taylor & Francis, Etats-Unis.

[42] Lintelmann J., Katayama A., Kurihara N., Shore L. and Wenzel A. (2003). Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry; 75; 631-681.

[43] Shimada T. and Fujii-Kuriyama Y. (2004). Metabolic activation of polycyclic aromatic hydrocarbons to carcinogens by cytochromes P450 1A1 and1B1. Cancer Science; 95;1 6.

[44] White P A. (2002). The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental

Mutagenesis; 515; 85- 98.

[45] Di Toro D. M., Zarba C. S., Hansen D. J., Berry W. J., Swartz R. C., Cowan C. E., Pavlou S. P., Allen H. E., Thomas N. A., Paquin P. R. (1991) . Technical basis for establishing sediment quality criteriafor nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. Environmental Toxicology and Chemistry 10(12):1541-1583.

[46] US-EPA. (2003). Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks for the protection of benthic organisms: PAH mixtures. EPA-600-R-02-013.

[47] Babut M., Perrodin Y. (2001). Evaluation écotoxicologique de sédiments contaminés ou de matériaux de dragage.

[48] DeWitt T. H., Swartz R. C., Lamberson J. O. (1989). Measuring the acute toxicity of estuarine sediments. Environmental Toxicology and Chemistry 8(11):1035-1048.

[49] Geffard O., Geffard A., His E., Budzinski H. (2003). Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to Crassostrea gigas embryos and larvae. Marine Pollution Bulletin 46(4):481-490.

[50] Cachot J., Law M., Pottier D., Peluhet L., Norris M., Budzinski H., Winn R. (2007). Characterization of toxic effects of sediment-associated organic pollutants using the L transgenic medaka. Environmental Science and Technology 41(22):7830-7836.

[51] Chapman P. M. (1990). The sediment quality triad approach to determining pollution-induced degradation. Science of the Total Environment 97-98:815-825.

[52] Long E. R., Macdonald D. D., Smith S. L., Calder F. D. (1995). Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19(1):81-97.

[53] Long E. R., Field L. J., MacDonald D. D. (1998). Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. Environmental Toxicology and Chemistry 17(4):714-727.

[54] Macdonald D. D., Carr R. S., Calder F. D., Long E. R., Ingersoll C. G. (1996). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. Ecotoxicology 5(4):253-278.

[55] Doyle, J., Solberg, T., Tiefenthaler, J., O'Brien, G., Behnke, H.F., Poulson, H.D., Willet, S.D. (2003). Consensus – based sediment quality guidelines, recommendation

for use and application interim guidance. Wisconsin Departement of Natural Ressources, WTQ.

[56] Macdonald D. D., Ingersoll C. G., Berger T. A. (2000). Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 39(1):20-31.

[57] Swartz R. C. (1999). Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. Environmental Toxicology and Chemistry 18(4):780-787.

Partie 1. Synthèse bibliographique

III Les métaux lourds dans les sédiments

III.1 Définition et origine

La définition du terme « métaux lourds » varie selon les auteurs. On classe sous cette définition les éléments ayant une densité supérieure à 5g/cm3. Parmi les métaux lourds, nous retrouvons des éléments majeurs et des éléments traces, c'est-à-dire des éléments dont la concentration dans la croûte terrestre est pour chacun d'entre eux inférieure à 1%. Parmi les métaux lourds, on peut citer le Cd, Cr, Co, Cu, Sn, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn ainsi que trois autres éléments, le B, As et Se qui ne sont cependant pas des métaux par leur structure atomique **[1]**.

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]**. Certains métaux dans les sédiments sont d'origine naturelle, issus de l'altération des roches du sous-sol ou de l'érosion d'un bassin versant. Ils constituent donc le fond géochimique naturel, auquel s'ajoutent les polluants provenant des activités anthropiques, dont l'industrie (mines, fonderies…) et l'agriculture (épandage de boues, traitements tels que la bouillie bordelaise…) sont les deux principales sources, suivies des activités urbaines et domestiques (combustion des moteurs, usines thermiques utilisant

des combustibles fossiles, décharges publiques sans tri sélectif (présence de piles, batteries…), usines d'incinération…) **[4]**.

III.2 Présentation des principaux métaux lourds étudiés

III.2.1 Cobalt (Co)

Le cobalt est l'élément de numéro atomique 27. Il est le 30ème élément le plus abondant de la croûte terrestre. C'est un métal de transition de couleur blanc-argenté présentant deux états d'oxydation (II, III) **[5,6]**, il souvent associé au nickel, à l'argent, au plomb et au cuivre. Les minerais sulfurés ou sulfuro-arsénics représentent les sources principales de cobalt dans l'environnement. Dans des sols et des sédiments, le cobalt est fortement et rapidement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse ainsi que sur les argiles et la matière organique **[7,8]**.

Il est utilisé dans les alliages, la fabrication d'aimants et pour ses propriétés de catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière. C'est un élément essentiel entrant dans la composition de la vitamine B12, cependant une ingestion élevée peut entraîner des problèmes cardiaques et respiratoires **[7,8]**. Sa toxicité est cependant supposée depuis longtemps ; le mot cobalt provenant d'ailleurs de l'allemand cobalt ou kobold ; un esprit maléfique qui hantait les mines dans la tradition germanique. Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le nickel). Sa toxicité peut être double, due à ses propriétés chimiques et/ou radiotoxiques de ses isotopes radioactifs dont le cobalt 60, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire, par exemple sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses **[9]**.

Dans les écosystèmes : Le cobalt a été peu tracé dans les environnements aquatiques. Selon Ifremer **[10]**. Sa toxicité varie selon les organismes, les individus, le contexte et l'espèce chimique considérée (cobalt pur, en nanoparticule, cobalt II ou cobalt III, radioactif ou non, ou encore sels organiques et/ou inorganiques). Sa toxicité et sa mobilité pour les plantes et animaux augmentent avec l'acidité du sol. Les pluies acides peuvent en accentuer la mobilité et la biodisponibilité, avec risque de bioaccumulation et bioturbation par certaines plantes, champignons et animaux **[11]**.

III.2.2 Arsenic (As)

L'arsenic est l'élément de numéro atomique 33. De couleur gris métallique, il possède 2 états d'oxydation (III et V). Il présente des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux, il fait partie des métalloïdes. Les principaux minerais de As sont le réalgar (AsS) et l'orpiment (As2S3) mais il est présent dans de nombreux minéraux (~200) comme les arséniures, les arséniates et quelques sulfosels **[12]**. Il peut également être retrouvé au niveau de gisements de charbon **[13]**. Il a été utilisé en agriculture en tant que pesticide (arséniate de plomb) ou pour les traitements antifongiques du bois en association avec Cr et Cu **[14]**. C'est un élément non essentiel et un poison puissant dont la toxicité varie avec sa nature chimique et son état d'oxydation **[14]**. Les pH acides (<6) et basiques (>8) favorisent la disponibilité d'As. En prise chronique, même à de très faibles doses, il engendre le développement de cancers des poumons, de la peau, de la vessie et des reins **[15]**.

Dans les sédiments récents, l'anoxie progressive solubilise à nouveau l'arsenic sous forme d'As(III) et contribue donc à sa remobilisation partielle. Par contre, dans les horizons profonds, la présence de sulfures favorise la fixation définitive de l'arsenic et de certains autres métaux. Les ions arsénites et arséniates sont les formes les plus dangereuses pour les espèces marines et pour le consommateur de produits marins **[16]**.

Du fait de l'accumulation de l'arsenic dans l'organisme, de sa toxicité à faible dose et de son éventuelle action cancérogène, les teneurs limites sont basses : l'OMS les fixe à 0,01 mg/l pour l'eau destinée à la consommation humaine, alors que l'union européenne et la réglementation française indiquent une valeur limite de 0,05 mg/l **[17]**. Pour ce qui est de la vie aquatique, des teneurs supérieures à 2 mg/l peuvent déclencher des phénomènes de toxicité chez certaines espèces de poisson.

III.2.3 Cadmium (Cd)

Le cadmium est l'élément de numéro atomique 48. Il se présente sous la forme d'un métal blanc argent très malléable et ductile. On le retrouve à l'état d'impureté dans tous les minerais de Zn, de Pb et de Cu ainsi que dans les phosphates naturels **[18]**. C'est un élément non essentiel qui présente une toxicité élevée : atteintes rénales, pulmonaires et osseuses lors d'expositions chroniques **[19,20]**. Dans le milieu naturel, il présente une mobilité importante ce qui augmente sa disponibilité et de fait sa toxicité. Ainsi, à l'interface eau douce-eau salée, Cd est soumis à des phénomènes de désorption entraînant une augmentation des

concentrations en Cd dissous dans la colonne d'eau. Ces processus ont été décrits pour de nombreux environnements : Amazone **[21]**, Mississippi **[22]**, Gironde **[23,24]** Escaut **[25]**, Loire **[26]**, Seine **[27]**, etc... Les maximas de Cd dissous sont observés pour des salinités moyennes.

Dans la nature, le cadmium se trouve sous la forme oxydée (+2) de manière stable. La forme la plus fréquente est le sulfure de cadmium (CdS), mais on le trouve également sous forme d'hydroxydes ou formant des complexes avec les ions ammonium et cyanides. Les principaux minerais cadmifères sont les sulfures de zinc, la sphalérite et la wartzite, dans lesquelles le cadmium constitue une impureté **[28]**.

Le Cd est principalement utilisé pour la fabrication des batteries, mais son introduction dans le sédiment peut résulter de l'activité minière, des eaux de lavage des routes et des déchets d'hydrocarbures **[29]**. Ses niveaux de présence dépendent non seulement de la contamination, mais aussi de certains paramètres physico-chimiques influant les équilibres et les distributions **[30]**.

L'élément cadmium est très toxique, comme l'avait pressenti Friedrich Stromeyer, aussi toxique que le plomb et le mercure. Par ingestion de produits solubilisés par l'organisme ou par inhalation via les sites alvéolés des bronches, passe dans le sang, s'accumule dans le foie tout en provoquant des troubles rénaux graves. Il forme des composés métalliques avec l'urée, qui joue le rôle d'un complexant. Cet élément est toxique à faibles doses pour de nombreuses espèces animales et végétales, aquatiques et terrestres.

III.2.4 Vanadium (V)

Le vanadium est l'élément atomique de numéro 23. C'est un métal blanc, mou et ductile. Il présente 4 états d'oxydation (II, III, IV, V). Il est principalement rejeté dans l'environnement via la combustion d'énergies fossiles et il est essentiellement utilisé en alliage dans les métaux ferreux et non-ferreux **[31]**. À faible dose, le vanadium est un oligoélément, composant essentiel de certaines enzymes, il présente également des effets régulateurs pour des maladies telles que le diabète et les troubles du rythme cardiaque **[32]**. A plus fortes doses il peut provoquer des irritations des cavités respiratoires **[33]**.

Sa toxicité aiguë pour l'homme semble modérée **[34]**, mais il peut avoir des effets néfastes à mortels à haute-dose et des effets secondaires reprotoxiques et génotoxiques préoccupants.

Des effets toxiques et écotoxiques ont été constatés chez diverses espèces animales et végétales notamment parce que le vanadium peut inhiber certaines réactions enzymatiques et perturber le système endocrinien des mammifères. Nombre de ses composés ont aussi des effets toxiques **[35]**.

L'exposition aux composés du vanadium chez les humains (comme chez l'animal) montre des effets variables selon le composé et selon la dose, la voie et à la durée d'exposition. Les formes les plus toxiques du vanadium (en toxicité aiguë) sont le vanadium(V) et ses composés, plus toxiques que le vanadium(IV). De plus les oxydes de vanadium sont également plus toxiques que les sels de vanadium **[36]**. La toxicité de court, moyen et long terme des composés de vanadium varie aussi selon le taux d'accumulation du métal dans certains organes et tissus de l'organisme exposé **[37]** (qui varie avec l'âge).

III.3 Mobilité, spéciation et biodisponibilité des métaux lourds dans les sédiments

Les sédiments 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) provenant de sources terrigènes ou océaniques ou produit in situ. (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 III.1 décrit ces différents processus.

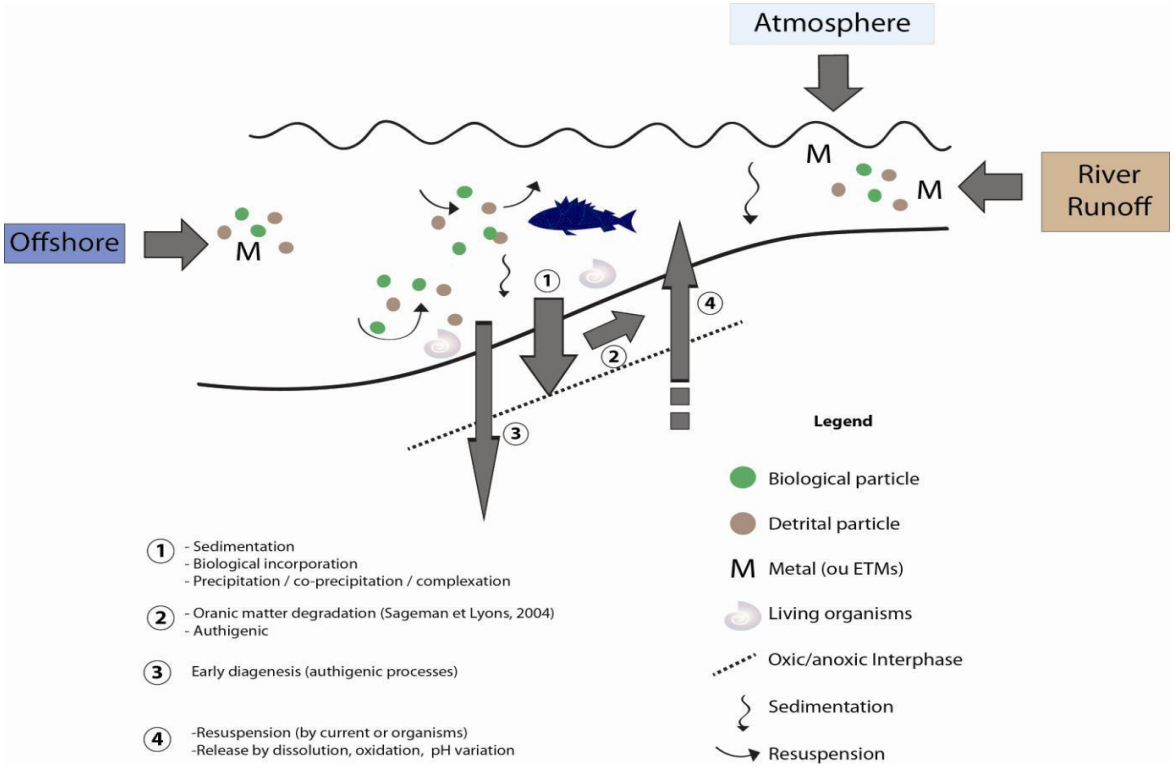


Figure III.1 : Modèle d'interaction entre les métaux lourds et les sédiments **[38,39]**.

La mobilité, la spéciation et la biodisponibilité sont des aspects qui doivent être pris en compte pour décrire le comportement des métaux lourds dans les sédiments. Les principaux processus contrôlant les formes chimiques des métaux lourds (spéciation) et influençant leur transport potentiel dans les sédiments sont les phénomènes d'adsorption/désorption, de précipitation/dissolution et de formation/dissociation de complexes en solution. Ces processus sont régis par des lois cinétiques et d'équilibre en fonction des conditions physico-chimiques du milieu **[40]**.

La mobilité est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment (Figure III.2), où il est retenu avec une certaine énergie, à un autre, où il est retenu avec une moindre énergie **[41]**.

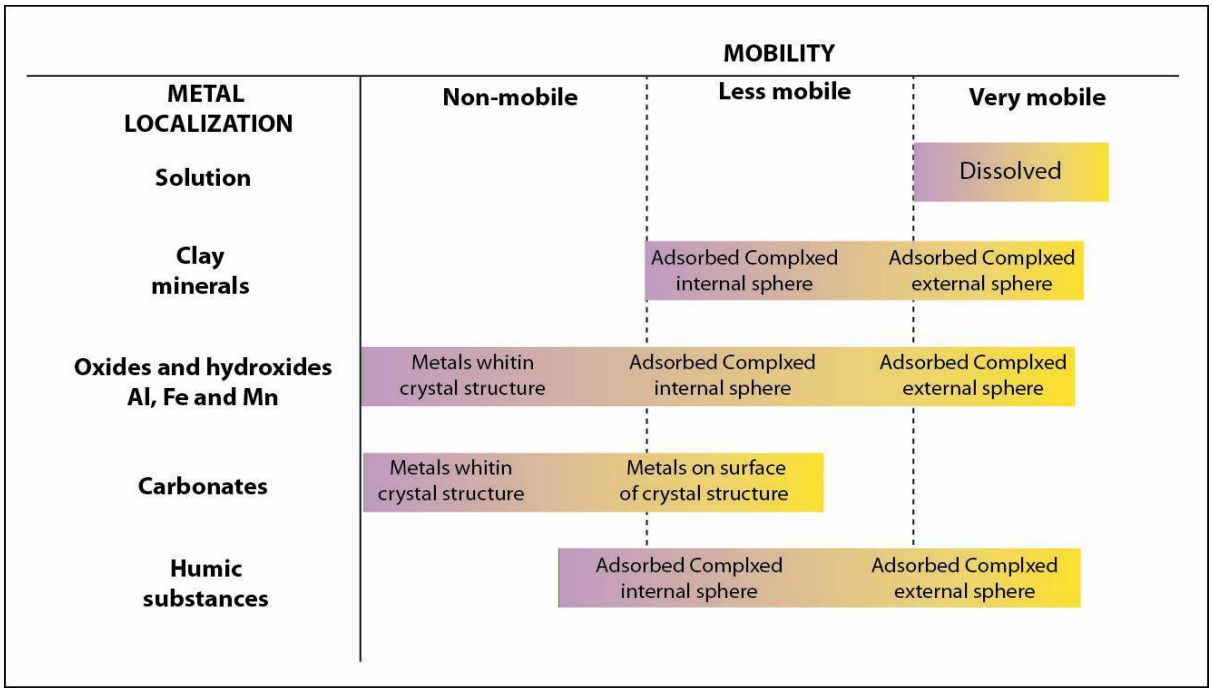


Figure III.2 : Localisation et mobilité des métaux lourds dans les sédiments **[42]**.

La spéciation d'un élément correspond à la forme chimique (monoatomique ou moléculaire) sous laquelle se trouve cet élément (Figure III.3) dans un milieu donné **[43]** en fonction le plus souvent de leurs stades d'oxydation **[44]**. 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 **[45]**. 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 **[46]**.

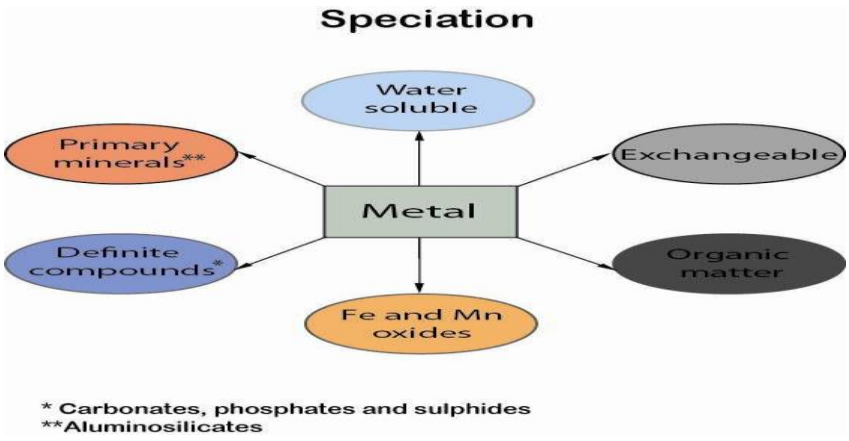


Figure III.3 : Schématisation de la notion de spéciation

La biodisponibilité peut se définir comme l'aptitude des métaux à passer dans un compartiment sédimentaire dans lequel il sera directement assimilable par un organisme vivant **[47]**. Les métaux entrent ainsi dans la chaîne trophique **[48]**. 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 III.4) **[49]**.

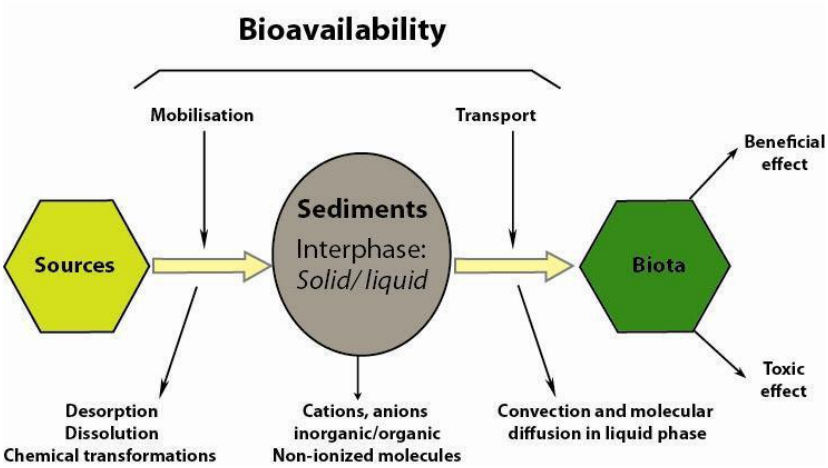


Figure III.4 : Modèle de biodisponibilité des métaux lourds dans les sédiments

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") **[50]**. Des effets de synergie sont alors souvent observés **[51]**. Les fractions solubles et échangeables sont considérées comme étant directement biodisponibles, alors que les autres fractions ne peuvent libérer partiellement les métaux qu'elles contiennent uniquement dans le cas où les conditions de pH et redox changent **[52]**. Par ailleurs, plusieurs facteurs contrôlent les processus de mobilité et biodisponibilité des métaux lourds : les mécanismes géochimiques, les événements climatiques, l'activité biologique… **[51]**. 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 **[53]**. 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.

III.4 Mécanismes de fixation des métaux lourds dans le sédiment

La fixation des métaux lourds dans les différentes phases porteuses d'un sédiment peut se faire selon différents processus géochimiques (adsorption, complexation, précipitation) responsables des transferts de ces éléments entre l'eau interstitielle et la phase particulaire **[54,55]**.

Les métaux lourds se fixent alors, en partie, via des sites réactifs de surface, c'est-à-dire des entités chimiques susceptibles de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, molécules neutres). Les différents mécanismes géochimiques qui contrôlent la fixation des métaux sont décrits ci-dessous.

- **Adsorption**

L'adsorption ou échange d'ions correspond à la formation d'un complexe de sphère externe, c'est-à-dire que les ions adsorbés gardent leur sphère d'hydratation et sont retenus via les charges de surface par des interactions électrostatiques. Ce type de complexe se caractérise par la présence d'au moins une molécule d'eau entre l'ion adsorbé et les groupes fonctionnels de surface. Les métaux retenus par ces types de liaisons très fréquents dans les minéraux argileux sont considérés mobiles car facilement échangeables **[56]**. Ces échanges sont d'autant plus importants que la teneur en matières organiques est élevée.

Suivant le type d'oxyde, la force d'adsorption des métaux lourds est différente. Ainsi sur la goethite, le cuivre est le métal le plus fortement adsorbé suivi par le Pb, Zn, Cd, Co, Ni et Mn alors que sur l'hématite, les forces d'adsorption du Cu et du Pb sont inversées **[57]**.

L'adsorption des métaux lourds est influencée par le pH dont l'augmentation favorise la fixation des éléments sur la fraction réductible des sédiments (oxydes de fer et de manganèse), après échange des cations métalliques avec les ions H+ sur certains sites de surface **[58,59]**.

- **Complexation**

La complexation consiste en un partage d'une ou de plusieurs liaisons des métaux lourds avec un ou plusieurs oxygènes de l'adsorbant. Il s'agit plus précisément d'une accumulation nette de matière (métaux lourds) à l'interface d'une phase solide (sédiment) et d'une solution aqueuse (colonne d'eau) **[60]**. Ce mécanisme par lequel les métaux lourds adhèrent de manière plus importante à la surface des particules par des liaisons ioniques ou covalentes est difficilement réversible ce qui rend les métaux lourds moins mobiles que ceux adsorbés par échanges d'ions. La complexation est considérée comme le principal mécanisme de fixation des métaux lourds par de nombreux minéraux et composés organiques. Par exemple, des études ont montré que le Cu et le Zn sont complexés dans les sédiments principalement par la matière organique **[61,62]**.

- **Précipitation**

La précipitation a lieu lorsque la concentration des espèces ioniques est supérieure au produit de solubilité de la phase solide **[63]**. Elle correspond à la cristallisation de solides à partir d'éléments dissous dans l'eau interstitielle. Les métaux lourds précipitent principalement sous forme de carbonates, de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes, ceci en fonction des conditions physicochimiques du milieu (pH, Eh, température). Quelques exemples ont été fournis par **[64]** :

À pH élevé, l'otavite ($CdCO_3$) contrôle la solubilité du Cd alors qu'en milieu réducteur, la solubilité du Cd est diminuée par le CdS les phosphates, insolubles pour une large gamme de pH, contrôlent la solubilité du Pb, la solubilité du manganèse est contrôlée par la pyrolusite (MnO_2) en milieu bien oxydé et par le manganite (MnO(OH)) dans des conditions fortement réductrices.

La co-précipitation est définie comme étant la précipitation simultanée de plusieurs phases quel que soit le mécanisme d'interaction. A titre d'exemple, les oxydes de fer peuvent co précipiter le Cu, Ni, Mn et Zn ; les oxydes de manganèse le Fe, Ni, Zn et Pb ; les carbonates avec Fe, Mn et Cd et les argiles le Ni, Zn, Cu, Pb, Mn et Fe **[64]**.

On voit donc que ces processus géochimiques (adsorption, complexation, précipitation) provoquent une immobilisation des métaux lourds qui peut être réversible ou non et tout ceci en fonction des conditions physicochimiques du milieu.

III.5 Toxicité des métaux lourds

Suivant leur nécessité pour les organismes vivants, les métaux lourds peuvent être classés en deux groupes : les éléments essentiels ou oligo-éléments et les éléments non nécessaires **[65]**. De plus, un élément peut être essentiel pour un type d'organisme et non nécessaire pour un autre. Les organismes vivants présentent des besoins en éléments essentiels en concentrations bien définies. Une carence peut entraîner l'inhibition d'une fonction de l'organisme alors qu'un excès est à l'origine d'une toxicité. La majeure partie des études portant sur la toxicité des métaux lourds dans les sédiments, les rivières et les sols concerne leurs effets sur les micro-organismes et/ou l'adaptation de ces derniers à leur présence **[66,67]**. Dans les sols, l'effet toxique des métaux lourds est principalement étudié sur les nématodes. Des concentrations importantes en Cr et Se (> 90 mg.kg-1 de sol) entraînent une baisse significative de la diversité de la communauté **[68]**. De même, le Co, Ni et Zn présentent des effets sur la communauté à partir d'une teneur de 1600 mg.kg-1 de sol. Les nématodes semblent être cependant plus sensibles au Cd puisqu'une diminution de la diversité est observée à partir de 160 mg.kg-1 de sol **[69]**. Dans les rivières, la toxicité des métaux lourds a été largement étudiée sur la moule Dreissena polymorpha, particulièrement sensible aux contaminations métalliques **[70,71]**. L'accumulation des métaux lourds dans l'organisme peut conduire à des dysfonctionnements du système rénal (Pb, Cd, Cr) neurologique (Pb, As, Cd, Mn) ou hépatique (Cd) et provoquer des cancers **[72]**. L'accumulation des métaux lourds dans les tissus vivants provient de leur forte capacité à former les liaisons avec les ligands cellulaires **[65]**. De la nature et de la force de ces liaisons découlent le degré de toxicité. Ainsi, plus ces liaisons sont ioniques, plus le métal sera électronégatif, plus la liaison sera forte et donc la toxicité importante. Les cations métalliques peuvent aussi former des liaisons de coordination c'est-à-dire de complexation avec différents ligands cellulaires contenant des groupes –OH, $-NH_2$, -SH et les peptides. Plus le complexe cation métallique-ligand cellulaire sera stable et plus la toxicité sera importante. Certains cations métalliques, tels que Hg^{2+}, Cd^{2+} ou Pb^{2+} peuvent induire une toxicité dans les cellules animales en perturbant l'action d'enzymes protectrices impliquées dans l'élimination des radicaux libres. Or ces derniers sont particulièrement toxiques car ils entraînent l'oxydation des lipides membranaires donc une destruction membranaire. La toxicité aiguë d'un métal lourd pour un organisme dépend de plusieurs facteurs **[65]** :

- sa forme (spéciation),

- la façon dont il est absorbé (ingestion, inhalation…),
- le type d'organisme dans lequel il se trouve (plantes, animaux…),
- l'âge de l'organisme et son état de développement,
- son accumulation à certains endroits de l'organisme.

La toxicité des métaux lourds dépend de plusieurs paramètres environnementaux modifiant leur spéciation en solution. Parmi ces paramètres, on peut citer notamment le pH dont une augmentation entraîne la précipitation des cations métalliques sous forme d'hydroxydes ou d'oxydes de métaux insolubles. Il en résulte une diminution de la toxicité car les précipités formés sont généralement moins disponibles et moins toxiques que les cations métalliques libres. La valeur du potentiel d'oxydo-réduction peut également affecter la toxicité des métaux lourds en favorisant la prédominance de leurs formes oxydées ou réduites. Il en est ainsi du chrome et de sa forme Cr(VI) dont la toxicité est beaucoup plus importante que la forme réduite Cr(III).

III.6 Evaluation de la pollution métallique des sédiments

III.6.1 Facteur de contamination (FC)

Le facteur de contamination (FC), l'indice de géoaccumulation (Igéo), le degré de contamination modifié (mCF) et l'indice de charge de pollution (PLI), ont été utilisés pour les contributions anthropiques des métaux dans les sédiments. Le FC a été appliqué pour évaluer le degré de pollution, en comparant les niveaux testés à la période préindustrielle **[73]**. Le facteur de contamination a été calculé en utilisant le ratio suivant :

$$FC = C_{métal} / C_{background} \quad (1)$$

Où Cmétal la concentration de l'élément dans l'échantillon de sédiment et $C_{Bacground}$ est la valeur de fond géochimique de l'élément.

Les valeurs des FC ont été interprétées selon **[73]**, avec : FC < 1 représente une faible contamination ; 1 < FC < 3 indique une contamination modérée ; 3 < FC < 6 est une contamination importante ; et FC > 6 est une très forte contamination.

Le Background du métal indique la concentration de métal dans le sédiment en absence d'apport d'origine anthropique. Compte tenu de non disponibilité de fond géochimique dans le bassin de la Seybouse-Meboudja, nous avons considéré l'échantillon de la station 4 qui est éloigné des activités industrielles comme fond géologique pour les sédiments étudiés. Dans cette station, quatre échantillons de sédiments ont été prélevés à une profondeur de 50 cm, suffisante (par rapport au taux de sédimentation de cette zone) et non affectés par les activités anthropiques.

Pour le calcul du degré de contamination mCF), nous avons utilisé la relation (2) :

$$mCF = (CFCo + CFAs + CFCd + CFV) / n \quad (2)$$

Avec n : nombre de métaux analysés.

mCF < 1,5 représente néant à très faible degré de contamination, et 1,5 < mCF < 2 représente un faible degré de contamination **[74]**.

III.6.2 Indice de géoaccumulation (Igéo)

L'indice Igéo a été utilisé pour évaluer l'accumulation de métaux lourds dans les sédiments tel qu'introduit par Müller **[75]** et utilisé par d'autres auteurs **[76-78]**. L'indice Igéo peut être utilisé comme référence pour estimer l'étendue des processus de pollution. La méthode évalue le degré de pollution des métaux en fonction de sept classes d'enrichissement en fonction des valeurs numériques croissantes de l'indice. Cet indice est calculé comme suit :

$$I\ géo = Log2\ (C_n / 1.5\ B_n) \quad (3)$$

Avec C_n : la concentration dans le sédiment du métal considéré (n), et B_n la teneur naturelle du fond géochimique pour le métal (n). La constante 1.5 est introduite pour prendre en compte l'effet de possibles variations de la valeur du fond géochimique, qui peuvent être attribuées à des changements minéralogiques du sédiment **[79,80]**.

Selon Muller **[81]**, il existe sept classifications de l'indice de Igéo : non pollués (Igéo ≤ 0), non pollués à modérément pollués (0 < Igéo ≤ 1), modérément polluées (1 < Igéo ≤ 2), modérément à fortement polluées (2 < Igéo ≤ 3), fortement pollué (3 < Igéo ≤ 4), fortement à extrêmement pollué (4 < Igéo ≤ 5) et extrêmement pollué (Igéo > 5).

III.6.3 Indice de charge de pollution (PLI)

L'évaluation du degré de contamination a été aussi réalisée en utilisant l'indice de charge de pollution (PLI). Ce dernier a été largement utilisé pour évaluer le niveau de contamination et de pollution dans les sédiments côtiers et estuariens. Une valeur PLI supérieur à 1 indique la détérioration progressive de la qualité de l'estuaire. L'équation utilisée pour calculer PLI a été développé par Tomlinson et al **[82]**.

Le facteur de contamination (FC) a été calculé en utilisant l'équation :

$$FC = C_m / C_n \quad (4)$$

Avec (C_m) comme concentration de l'élément dans l'échantillon analysé et (C_n) correspond aux valeurs de fond ou à un échantillon non contaminé **[73]**. Dans cette étude, nous choisissons des échantillons en amont et loin de l'exploitation minière comme échantillons de référence. Hakanson (1980) **[73]** a suggéré un niveau de contamination des sédiments en fonction de la valeur des FC obtenue (tableau 2).

L'indice de charge de pollution (PLI), calculé via l'équation :

$$PLI = (FC1 \times FC2 \times FC3 \times ... \times FCn)\ 1 / n \quad (5)$$

Offre un moyen rapide et fiable d'évaluer la contamination polymétallique des sédiments, PLI de valeur > 1 indique le Présence d'une pollution polymétallique, alors que cette pollution ne se produit pas lorsque la valeur PLI < 1 **[82].**

III.7 Les valeurs guides des métaux lourds dans les 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 **[83,84]**.

III.7.1 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 pour les sédiments d'eau douce, développées par MacDonald **[83]**, 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 uniquement les quatre métaux lourds étudiés.

Des valeurs guides ont été aussi fixées. 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 **[85]**.

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 **[84]**.

Tableau III.1 : Valeurs guides des métaux lourds étudiés dans les sédiments (en $\mu g.g^{-1}$ poids sec)

Métaux	Co	As	Cd	V
TEC	-	9,79	0,99	-
PEC	-	33	4,98	-
NOAA ER-L	-	33	5	-
NOAA ER-M	85	85	9	-
EPA non pollué (inférieur à)	-	-	-	-
EPA pollué (supérieur à)	-	-	-	-
EPA SQG	85	85	9	-
PNEC	-	-	-	23,6

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 **[86]**. 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 et Morgan **[87]** 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 **[88]**. 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 **[89]**.

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 **[89].**

La concentration sans effet sur l'environnement (PNEC) est utilisée par la communauté européenne **[90]**.

Références bibliographiques

[1] Impens R., Fagot J., Avril C. (1991). Gestion des sols contaminés par les métaux lourds (synthèse bibliographique), Annales de Gemboux, 97e année, n°4. p 253 276.

[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] Lison D., De Boeck M., Verougstraete V., Kirsch-Volders M. (2001). Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. Occupational and Environmental Medicine 58:619-625.

[6] Linna A., Oksa P., Palmroos P., Roto P., Laippala P., Uitti J. (2003). Respiratory health of cobalt production workers. American Journal of Industrial Medicine 44:124-132.

[7] Adriano D C. (1986). Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, NY, 533pp.

[8] Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères M., Mocquot B. (1995). Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épurations. Angers, Ademe, 209 p.

[9] Simonsen L O, Harbak H, Bennekou P. (2012). Cobalt metabolism and toxicology--a brief update. ; Sci Total Environ. 2012-08-15 ; 432:210-5. Epub 2012 Jun 23.

[10] Ifremer. (2002). Surveillance du milieu marin, travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin ; Le RNO : programmes actuels l'argent, le cobalt, le nickel et le vanadium dans les mollusques du littoral français - Les carottes sédimentaires, mémoire de la contamination ; Bulletin Ifremer.

[11] Susan Watt. (2007). "Cobalt", série The Elements Group 9, Marshall Cavendish Benchmark, New York, 32 pages. (ISBN 9780761422006).

[12] Smedley P L., Kinniburgh D G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry 17:517-568.

[13] Yudovich Y.E., Ketris M.P. (2005). Arsenic in coal: A review. International Journal of Coal Geology 61:141-196.

[14] Lespagnol G. (2003). Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de doctorat. Université Jean Monnet-Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France. pp. 182.

[15] Kapaj S., Peterson H., Liber K., Bhattacharya P. (2006). Human health effects from chronic arsenic poisoning - A review. Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 41:2399-2428.

[16] Perez-Lopez M., Cid F., Oropesa A L., Hidalgo L E., lopezbeceiro A., soler F. (2006). Heavy metal and arsenic content in scabirds affected by the prestige oil spill on the Galician coast (NW Spain). Sci. Total Environ, 359(1-3), 209-220.

[17] Rodier J., Bazin C., Broutin J P. (1996). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod, 8è édition.

[18] Senesi G S., Baldassarre G., Senesi N., Radina B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. Chemosphere 39:343-377.

[19] Lee J S., White K L. (1980). A review of the health effects of cadmium. American Journal of Industrial Medicine 1:307-317.

[20] Hallenbeck W H. (1984). Human health effects of exposure to cadmium. Experientia 40:136-142.

[21] Boyle E A., Huested S S., Grant B. (1982). The chemical mass balance of the amazon plume-II. Copper, nickel, and cadmium. Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers 29:1355-1364.

[22] Shiller A M., Boyle E A. (1991). Trace elements in the Mississippi River Delta outflow region: Behavior at high discharge. Geochimica et Cosmochimica Acta 55:3241-3251.

[23] Kraepiel A M L., Chiffoleau J F., Martin J M., Morel F M M. (1997). Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. Geochimica et Cosmochimica Acta 61:1421-1436.

[24] Boutier B., Chiffoleau J F., Gonzalez J L., Lazure P., Auger D., Truquet I. (2000). Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: Consequences on the MarennesOléron bay (France). Oceanologica Acta 23:745-758.

[25] Zwolsman J J G., Van Eck G T M., Burger G. (1996). Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt estuary, south-west Netherlands. Estuarine, Coastal and Shelf Science 43:55-79.

[26] Boutier B., Chiffoleau J F., Auger D., Truquet I. (1993). Influence of the Loire River on Dissolved Lead and Cadmium Concentrations in Coastal Waters of Brittany. Estuarine, Coastal and Shelf Science 36:133-145.

[27] Chiffoleau J F., Cossa D., Auger D., Truquet I. (1994). Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. Marine Chemistry 47:145-158.

[28] CNRC (Centre National de Recherches Canada). (1979). Les effets du cadmium dans l'environnement canadien (CNRC No. 16744), 150 p.

[29] Ketntner N., Krone O., Altenkamp R., Ttaruch F. (2003). Environmental contaminants in liver and kidney of free-ranging northern goshawks (Accipiter gentilis) from the region if Germany. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 45, 128- 135.

[30] Demirezen D., Aksoy A. (2004). Accumulation of heavy metals in Typha angustifolia (L.) and Potamogeton pectinatus (L.) living in Sultan Marsh (Kayseri, Turkey) (M.) Chemosphere, 56, 685-696.

[31] Moskalyk R R., Alfantazi A M. (2003). Processing of vanadium: A review. Minerals Engineering 16:793-805.

[32] Coderre L., Srivastava A K. (2004). Vanadium and the cardiovascular functions. Canadian Journal of Physiology and Pharmacology 82:833-839.

[33] Woodin M A., Hauser R., Liu Y., Smith T J., Siegel P D., Lewis D M., Tollerud D J., Christiani D.C. (1998). Molecular markers of acute upper airway inflammation in workers exposed to fuel-oil ash. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine 158:182-187.

[34] Rajendran N., Seagrave J C., Plunkett L M., & MacGregor J A. (2016). A comparative assessment of the acute inhalation toxicity of vanadium compound. Inhalation toxicology, 28(13), 618-628.

[35] Llobet J M., Domingo J L. (1984). Acute toxicity of vanadium compounds in rats and mice. Toxicology letters, 23(2), 227-231.

[36] Domingo J L (2000). Vanadium and diabetes. What about vanadium toxicity? Molecular and cellular biochemistry, 203(1), 185-187.

[37] Cortizo A M., Bruzzonne L., Molinueve S., Echevery S B. (2000). A possible role of oxidative stress in the vanadium-induced cytotoxicity and the MC3T3E1 osteoblast and UMR106 osteosarcoma cell lines. Toxicology. 147: 89–99.

[38] Sageman, B.B., 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.

[39] Mason R. (2013). Trace metals in aquatic systems. Wiley-Balckwell ed. Oxford, 440 p.

[40] 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.

[41] Baize D. (1997). Teneurs totales en éléments trace métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA éditions, Paris, 410 p.

[42] Calvet R. (2003). Les sols, propriétés et fonction. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènesaux interfaces. France Agricole Editions, Dunod, Paris, 456 p.

[43] Quevauviller, P. (1998). Method performance studies in speciation analysis. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 71-75.

[44] 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.

[45] Nirel P M V., and Morel, F M M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. Water research 24(8): 1055–1056.

[46] 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.

[47] Girard M C., Walter C., Remy J C., Berthelin J., Morel J L. (2005). Sol et environnement. Dunod éditions, Paris, 816 p.

[48] 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.

[49] 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.

[50] Da Cunha A., and Ruegg J., coord. (2003). Développement durable et aménagement du territoire. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 350 p.

[51] Kabata Pendias A. (2011). Trace elements in soils and plants (4th ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group, 505 p.

[52] Zhong X L., Zhou S L., Zhu Q., and Zhao Q.G. (2011). Fraction distribution and bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River Delta-A case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China. Journal of hazardous materials198: 13-21.

[53] Zhang M. and Pu J. (2011). Mineral materials as feasible amendments to stabilize heavy metals in polluted urban soils. Journal of Environmental Sciences 23(4): 607-615.

[54] Buccolieri A., Buccolieri G., Cardelliccho N., Dell'Atti A., Di Leo A., Maci A. (2006). Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). Marine Chemistry; 99: 227: 235.

[55] Nobi E P., Dilipan E., Thangaradjou T., Sivakumar K., Kannan L. (2010). Geochemical and geo- statical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. Estuarine, Coastal and Shelf Science; 87: 253-264.

[56] Manceau A, Marcus MA and Tamura N. (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils an sediments by synchrotron x-ray techniques. Mineralogy and Geochemistry; 49(1): 341-428.

[57] Gerth J., Brümmer G. (1983). Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethite (α-FeOOH). Fresenius Zeitschrift von Analytik Chemistry; 316: 616-620.

[58] Dhillon S K., Sinha M K. (1985). Copper adsorption characteristics of selected alkaline soils Intern. J Trop Agri; 111 (1): 28-34.

[59] Balistrieri L., Murray JW. (1984). Marine scavenging Trace metal adsorption by interfacial sediment from Manop site H. Geochimica and Cosmochimica Acta; 48: 921-929.

[60] Lesven L., Lourino-Cabana B., Billon G., Recourt P., Ouddane B., Mikkelsen O and Boughriet A. (2010). On metal diagenesis in contaminated sediments of the deûle river (northern France). Applied Geochemistry; 25(9): 1361-1373.

[61] Korshin G., Frenkel A. (1998). Exafs study of the inner shell structure in copper complexes with humic substances. Enironmental Sciences and Technology, 32(18): 6-12.

[62] Xia K., Bleam W., Helmke PA. (1997). Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using x-ray absorption spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta ; 61(11) : 2223-2235.

[63] Ferreira D. (2009). Caractérisation de la biodisponibilité du cuivre dans les écosystèmes aquatiques par échantillonnage passif (DGT : Diffusion Gradient in Thin films), bio- indication (bryophytes aquatiques) et modélisation (BLM : Biotic Ligand Model). Thèse Université Paul Cezanne Aix-Marseille III, Marseille ; France, 220p.

[64] Alloway B J., Ayres DC. (1997). Inorganic pollutants- heavy metals (chapter 5). Chemical principles of environmental pollution. Academic and Professional Publishing, London, 190.

[65] Bliefert., Perraud. (2001). Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets, DeBoeck Université.478 p.

[66] Hassen A., Saidi N., Cherif M. and Boudabous A. (1998). Resistance of environmental bacteria to heavy metals. Bioresource Technology; 64: 7-15.

[67] Bruins M R., Kapil S., Oehme F W. (2000). Microbial resistance to metals in the environment. Ecotoxicology and Environmental Safety; 45: 198-207.

[68] Nagy P., Bakonyi G., Bongers T., Kádár I., Fábián M., Kiss I. (2004). Effects of microelements on soil nematode assemblages seven years after contaminating an agricultural field. Science of the Total Environment; 320: 131-143.

[69] Korthals G W., Ende A v d. Megen H V., Lexmond T M., Kammenga J E., Bongers T. (1996). Short-term effects of cadmium, copper, nickel and zinc on soil nematodes from different feeding and life history strategy groups. Applied Soil Ecology; 4: 107-117.

[70] Naimo T J. (1995). A review of the effects of heavy metals on freshwater mussels. Ecotoxicology; 4: 341-362.

[71] Gundacker C. (1999). Tissue-specific heavy metal (Cd, Pb, Cu, Zn) deposition in a natural population of the zebra mussel Dreissena polymorpha pallas. Chemosphere; 38: 3339-3356.

[72] Goyer R A., Clarkson T W. (2001). Toxic effects of metals. Casarett and Doull's Toxicology-The Basic Science of Poisons. Klaassen, C. D., McGraw-Hill Professional : 1275 p.

[73] Hakänson L., (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control : a sedimentological approach. Water Res. 14, 975–1003.

[74] Abrahim G M S., Parker R J., (2008). Assessment of heavy metal enrichment factorsand the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary. Environ. Monit. Assess. 136, 227–238.

[75] Müller G. (1969). Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River. Geological J 2:108–118.

[76] Kalantzi I., Shimmied T M., Pergantis S A., Papageorgiou N., Black K D., Karakassis I. (2013). Heavymetals, trace elements and sediment geochemistry at four Mediterranean fish farms. Sci Total Environ 444: 128–137.

[77] Udechukwu B E., Ismail A., Zulkifli S Z., Omar H. (2014). Distribution, mobility, and pollution assessment of Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, and Fe in intertidal surface sediments of Sg. Puloh mangrove estuary, Malaysia. Environ Sci Pollut Res.

[78] Shang Z., Ren J., Tao L., Wang X. (2015). Assessment of heavy metals in surface sediments from Gansu section of Yellow River, China. Environ Monit Assess 187:79–88.

[79] Muller G. (1979). Heavy metals in sediment of the rhine-changes since 1971. Umschau in Wissenschaft und Technik Vol. 79(24), pp. 778–783.

[80] Turekian K K., Wedepohl K K. (1961). Distribution of the elements in some major units of Earth's crust. Geol Soc of America Bull 72:75–192.

[81] Muller G. (1981). The heavy metal pollution of the sediments of Neckars and its tributary: a stocktaking. Chemiker-Zeitung 105, 157–164.

[82] Tomlinson D C., Wilson J G., Harris C R., Jeffery D W. (1980). Helgol Wiss Meeresunters, 33 566–575.

[83] 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.

[84] 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.

[85] 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.

[86] 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.

[87] 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.

[88] Sediment Quality Guidelines Developed for the National Status and Trends Program. (2012). NOAA. 1999. Accessed: June 4.

[89] Sediment Benchmarks for Aquatic Life. (2012). EPA. 2011. Accessed: May 3.

[90] CE. (1996). Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances. European Commission. Luxemburg.

Partie 2

Matériels et méthodes

Partie 2. Matériels et méthodes

I Techniques d'analyses des sédiments

I.1 Description et localisation de la zone d'étude

L'Algérie est l'un des grands pays en voie de développement, caractérisée par ses richesses naturelles, la plupart des ressources en eaux, proviennent des oueds, des lacs, des eaux souterraines. Parmi les plus importantes de ces ressources en eaux, on trouve l'oued Seybouse qui occupe la deuxième place en Algérie, par son débit, par sa richesse en espèces animales et végétales, il est considéré comme une source vitale pour la région Nord-est de l'Algérie, mais il est conforté à de grand problèmes de pollution confirmés par les études et les recherches scientifiques **[1]**.

La région de Annaba (Figure I.1) est située dans l'extrême Est de l'Algérie, entre les latitudes 36° 30 N et 37° 30 N et la longitude 7° 20 E et 8° 40 E, ouverte sur le littoral méditerranéen sur 80 km. Elle s'étend sur 1 439 km² soit 0,06 % du territoire national. Elle est délimitée au sud par la région de Guelma, à l'ouest par la région de Skikda, à l'est par la région d'El Tarf (frontière tunisienne) et au nord par la mer Méditerranée.

Le climat est caractérisé par une irrégularité pluviométrique dans l'espace et le temps et par une persistance des périodes de sécheresse.

Les vents dominants sont les vents du Nord et d'Ouest, soufflant de la mi-avril à décembre et les vents du nord soufflant de décembre à la mi-avril. Les vents de l'Est sont généralement faibles.

Le rivière Seybouse se situe au nord-est de l'Algérie à 600 Km à l'Est d'Alger, il s'étend vers le Sud jusqu'à la fin de l'atlas Saharien, il se dirige vers le Nord pour se terminer dans le littoral de Annaba et se jette finalement dans la mer méditerranée.

Elle s'étant sur une distance de 240 Km, passant par les territoires des wilayas de Souk-Ahras, Guelma, Annaba et El-Tarf.

La rivière Seybouse parcourt la plaine d'Annaba pour rejoindre la rivière Meboudja dans la zone industrielle. Ce dernier assure la vidange du lac Fetzara **[1,2]**.

L'oued Seybouse est devenu un milieu récepteur de différents rejets solides et liquides rejetés quotidiennement sans aucun traitement **[3].** Cette rivière reçoit également sur son parcours des rejets urbains de plusieurs villages (HadjarDiss, Bergouga, Sidi Amar, El Hadjar.) ainsi que des rejets industriels engendrés par le complexe sidérurgique "ex : Arcelor-MittalSteel" d'El Hadjar, la zone industrielle de Chaiba, Pont Bouchet et le complexe d'engrais phosphatés : Fertial.

La zone d'étude compte actuellement plus de 47.106 habitants. Les agglomérations de la région se trouvent des deux côtés des rivières Seybouse et son affluent Meboudja. C'est l'une des régions les plus humides d'Algérie.

Le choix de ces deux rivières, pour cette étude, est motivé d'une part, par leur alimentation en eau pour l'agriculture et les différentes industries de la région et d'autre part, par le manque d'études fiables sur le comportement des éléments traces dans les compartiments, que sont la phase dissoute et les sédiments de ces rivières.

Le but de notre étude est de déterminer les teneurs en métaux lourds (de Co, As, Cd, V) dans les sédiments des rivières Seybouse et Meboudja dans la zone industrielle d'Annaba et de déterminer les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP afin de prévoir leur impact sur l'environnement.

Il est important d'étudier certaines propriétés physico-chimiques importantes des sédiments qui permettront de mieux comprendre le mécanisme d'échange des métaux dans les sédiments.

La diffraction des rayons X nous permettra d'identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles…). L'analyse des échantillons étudiés a montré que le quartz est la composante principale de tous les échantillons de sédiments étudiés ainsi que la présence de montmorillonite ; de petites quantités de goethite, calcite et de calcite magnésienne.

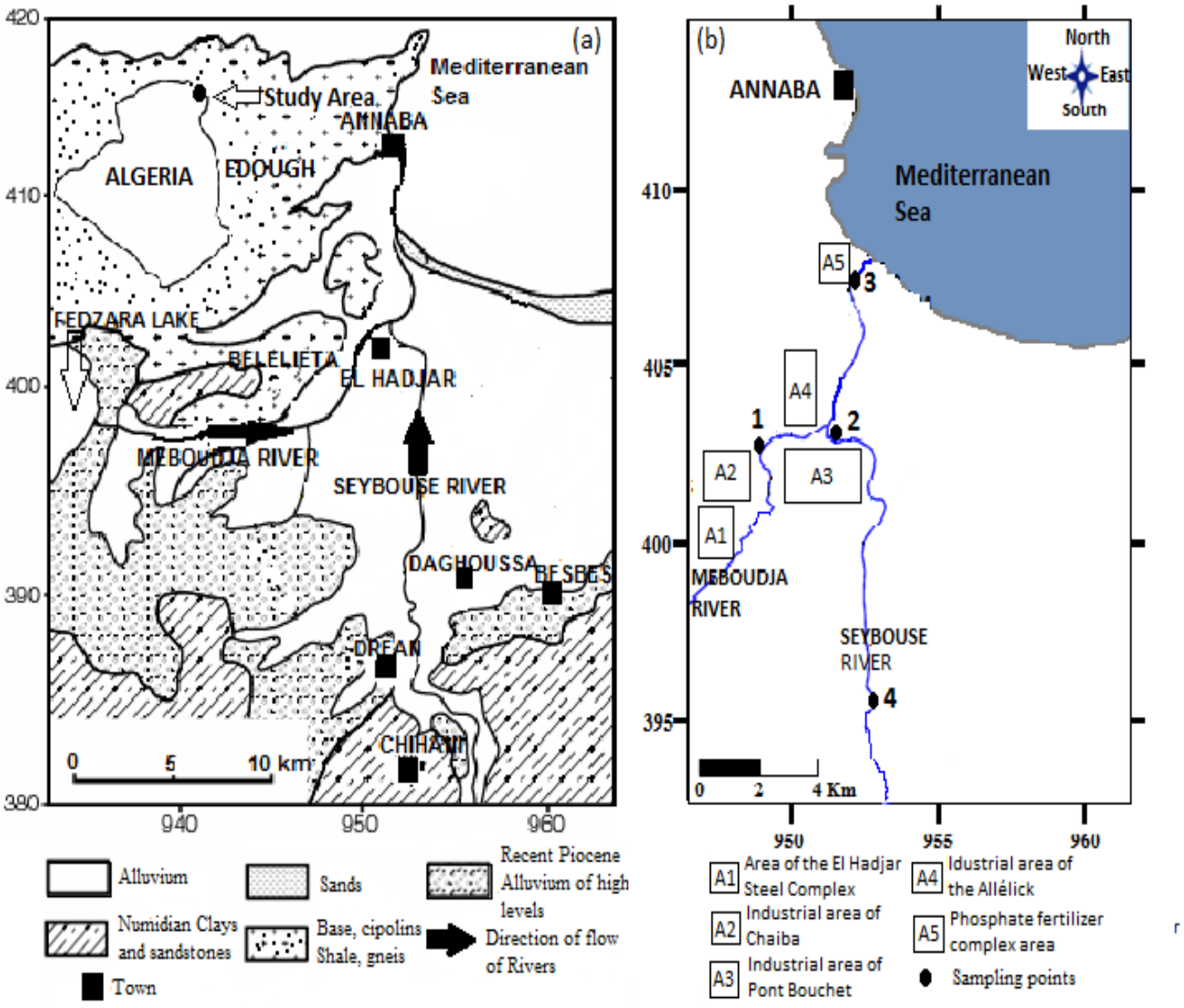


Figure I.1 : Carte de la zone étudiée et les points d'échantillonnage.

I.2 Échantillonnage et prétraitement des échantillons

Pour cette étude, 4 stations ont été choisies à l'intérieur de zones industrielles (situées de part et d'autre de l'oued Meboudja et le long de l'oued Seybouse [Fig. I.1 (b)]: 1 : zone sidérurgique d'El Hadjar; 2 : zone industrielle de Pont Bouchet; 3 : Zone des industries (ferroviaire, engrais phosphatés, véhicules, laitière) ; 4 : situé à environ 10 km de la zone industrielle d'El Hadjar (quatre échantillons de sédiments de cette station sont utilisés pour déterminer le background des métaux en absence d'activités anthropiques).

Trois campagnes d'échantillonnage ont été réalisées en 2016 : mi- décembre 2016 ; mi-avril et mi-août. Sur chacune des 4 stations, quatre échantillons de sédiments ont été

prélevés à 1m des rivages des 2 rivières et dans une surface d'environ 4 m^2. Les sédiments ont été prélevés à l'aide d'une tarière en acier inoxydable, toujours au même endroit et à une profondeur de 0 - 30 cm. Ces prélèvements nous permettent de comprendre les conséquences des apports d'origine anthropique et d'étudier l'accumulation verticale des métaux lourds dans les sédiments.

Les échantillons d'environ 0.5 kg, de même profondeur et d'un même horizon sont mis dans des sacs en plastique numérotés et conservés à 4°C. Afin d'éviter toute contamination par l'environnement ou le matériel de prélèvement **[4]** et transportés au laboratoire. Les échantillons de sédiments étudiés ont été traités selon la norme ISO 11 464.

Pour l'analyse des métaux les échantillons ont été séchés dans une étuve pendant 24 heures jusqu'à 60°C. Pour les HAP, les échantillons ont été séché à l'aide d'un lyophilisateur. Ils sont ensuite finement broyés à l'aide d'un mortier et homogénéisé. La réduction de l'échantillon en poudre fine permet également, par augmentation de la surface spécifique de l'échantillon, de favoriser la mise en solution des métaux lors du contact entre le sédiment et les réactifs. Les sédiments ont été tamisés sur des tamis en acier oxydable de maille <63 µm.

I.3 Caractérisation des sédiments

I.3.1 Analyse granulométrique des sédiments. Norme AFNOR NF X31-107

L'analyse granulométrique est définie comme étant la séparation d'un ensemble de particules en fonction de leur grosseur afin d'obtenir des ensembles de particules appelés fractions granulométriques. Ces fractions sont constituées de particules dont la grosseur couvre un intervalle relativement restreint et diminue d'une fraction à l'autre. L'analyse granulométrique appliquée dans un contexte environnemental est indispensable pour localiser les substances qui contaminent les sédiments, les sols et les boues. Elle sert à déterminer si elles sont situées dans les fractions fines, moyennes ou grossières.

L'analyse granulométrique permet de caractériser la distribution de taille des particules d'un solide. Elle permet, également, d'identifier les différentes familles granulométriques (sable, limon, argile) afin de les associer à une texture. Certaines caractéristiques d'un sédiment qui peuvent avoir une influence sur la spéciation des polluants sont dépendantes de la taille des grains qui le compose (réactivité, surface spécifique…).

L'étude granulométrique a été réalisée suivant la norme NF X31-107 (AFNOR, 1996) **[5]**. 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 Stockes) permet de classer les particules en fonction de leur diamètre **[6]**.

I.3.2 Densité réelle (Dr)

Elle exprime la densité des éléments constituants la phase solide du sédiment, et représente la masse du solide / le volume du solide, elle est généralement entre 2,5 g/cm^3 et 2,6 g/cm^3 **[7]**.

Nous avons utilisé un pycnomètre de marque HERKA INTERCOLOR, d'une capacité de 50 cm3. Le mode opératoire est porté en annexes.

I.3.3 Paramètres physico-chimiques

I.3.3.1 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 à60 °C et ensuite à 105 °C.

I.3.3.2 Détermination du pH (Eau). Norme ISO 10390 : 2005

Principe

Le pH fait partie d'une des plus importantes caractéristiques physico-chimiques des sédiments, car la spéciation, et donc la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métalliques sont liées à sa valeur. Il exprime l'acidité ou l'alcalinité de chimisme du milieu.

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. 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 de marque HANNA 211 Microproprocessor.

I.3.3.3 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).Méthode de Metson [8].Norme AFNOR NF X 31-130 (1993)

Principe

La capacité d'échange cationique (CEC) est également une caractéristique importante d'une matrice solide. Elle représente la quantité maximale d'ions susceptible d'être échangée sur un solide en présence d'un excès d'ions en solution. Cela correspond en fait à la charge nécessaire pour atteindre l'électroneutralité du sédiment. Cette capacité d'échange peut être soit cationique (CEC), soit anionique (CEA), selon que la surface du milieu est chargée positivement ou négativement.

La détermination de la CEC consiste à mesurer un paramètre caractérisant un état d'équilibre du sédiment et un environnement expérimental donné.

Les valeurs obtenues sont fonction du milieu (cation saturant, pH, force ionique, présence d'autres ions, etc.), ainsi que des conditions de réalisation influençant le rendement des réactions d'échange. La CEC est initialement liée à la présence d'argile, de matière organique et par même occasion aux métaux lourds. Pour son évaluation, nous avons procédé selon la méthode au chlorure de cobaltihexamine [Co (NH_3) Cl_3] décrite dans la norme NF X 31-130.

Pour évaluer le nombre total de sites disponibles à l'échange, la méthode par titrage acidobasique peut être utilisée.

I.3.3.4 Détermination de la conductivité électrique (CE). Norme NF 31-113

Principe

La conductivité électrique est une mesure qui donne une approximation de la concentration des sels solubles présents dans l'échantillon. Elle est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de 1,0 cm^3 de solution. Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductimètre, La norme NF X 31-113 a été utilisée pour la détermination de la conductivité électrique des sédiments. Cette méthode est

basée sur l'extraction des sels d'un échantillon, solubles dans l'eau, dans des conditions bien définies et dans un rapport sédiment sec/eau égal à 1/5. Nous avons utilisé un conductimètre de type MettlerToledo Mpc 227, Le conductimètre possède une sonde de température qui corrige la conductivité à 25 °C. Les résultats sont lus directement et sont exprimés en µS/cm.

I.3.3.5 Détermination du carbone organique total (COT) et de la matière organique (MO) Norme DIN EN 1414

Principe

La détermination du COT dans les sédiments spectrophotométrie UV/Vis a été réalisée selon la norme DIN EN 1414. Une extraction du sédiment par le chlorure de calcium ($CaCl_2$) est réalisée avant la détermination du carbone organique total (COT). Ensuite, on procède à l'élimination du carbone inorganique (CIT) par agitation suivi d'une décomposition oxydative du COT en dioxyde de carbone. La minéralisation se fait pendant 2 h à 120 ^{0}C. Connaissant la teneur en COT dans les sédiments, on peut calculer le taux de matière organique (MO %). Le mode opératoire est porté en annexes.

I.3.3.6 Détermination du taux de carbonates par la méthode de calcimètre de Bernard. Norme NF ISO 10693

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 H_2O et CO_2. Le volume de CO_2 dégagé est mesuré dans un tube gradué étanche, par la variation de niveau d'une colonne d'eau.

La réaction est la suivante :

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + H_2O + CaCl_2 \qquad (1)$$

Une molécule-gramme de $CaCO_3$ (100 g) donne 22,4 L de CO_2 à pression normale et 0°C. Dans les mêmes conditions, 1 litre de gaz carbonique est engendré par 4,5 g de $CaCO_3$ (règle de 3). On en déduit que 100 ml de CO_2 sont fournis par 0,45 g de $CaCO_3$, ce qui permet de calculer toutes teneurs en $CaCO_3$ par rapport au volume de gaz, pour autant que l'appareil ait été étalonné en fonction de la température et de la pression ambiante ! La détermination

des teneurs en carbonates a été réalisée à l'aide d'un calcimètre de Bernard selon la norme NF ISO 10693.

I.3.3.7 Détermination du Phosphore total (P total). Norme DIN EN ISO 6878-D11

Principe

Le phosphore total (Ptot) est la somme des orthophosphates, des polyphosphates et des phosphates organiques.

Le phosphore présent dans les sédiments existe sous plusieurs formes : phosphore inorganique, composé essentiellement d'orthophosphates et de polyphosphates et phosphore organique. Les composés phosphorés sont de bons indicateurs de la pollution aussi bien diffuse que ponctuelle, la teneur en orthophosphates, phosphonates et composés organiques est appelée phosphore total. La détermination du phosphore total (Ptotal) par spectrophotométrie a été réalisée selon la norme (DIN EN ISO 6878-D11).

I.3.4 Analyse minéralogique des sédiments par diffraction des rayons X (DRX) [9].

Principe

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'étude non destructive utilisée couramment pour identifier les espèces minérales cristallines d'une matrice solide. Elle est effectuée dans cette étude à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 avancé dans la plage de l'angle de diffraction (2Θ) entre 8° et 80°, avec une hauteur de 0,05 de 2θ et 2 secondes de temps de comptage par étape. Elle consiste à irradier un échantillon solide (plus la granulométrie est fine, meilleure est l'analyse) à l'aide d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde (λ) donnée sous un angle d'incidence (θ). Lors de l'irradiation du matériau cristallin, le faisceau de rayons X est diffracté, selon un angle θ spécifique à la distance inter-réticulaire d (distance la plus courte entre deux plans réticulaires parallèles) et à la longueur d'onde λ du faisceau incident. Les conditions de diffraction des rayonnements X sont connues et sont définies par la loi de Bragg qui s'exprime selon l'équation :

$$\lambda = 2d_{hkl} \times \sin\theta_{hkl} \qquad (2)$$

Avec λ longueur d'onde de la source (en nm) ; d distance entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (en Å) ; θ angle entre le faisceau incident et le réseau plan (en °) ; hkl indices de Miller : désignent la direction des plans considérés dans le cristal.

L'analyse des faisceaux diffractés se traduit sous la forme d'une figure de diffraction qui exprime l'intensité des rayons X diffractés émis par l'échantillon en fonction de l'angle du détecteur. L'identification des minéraux est alors possible en comparant le diffractogramme obtenu avec ceux de toutes les phases cristallines connues.

I.3.5 Analyse des HAP par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Norme ISO 13-877 [10]

Principe

L'extraction des échantillons de sédiments lyophilisés a été réalisée par un mélange acétone / hexane au moyen d'un extracteur de soxhlet.

Après concentration et application des méthodes de purification nécessaires, l'extrait est analysé par chromatographie.

Les limites de quantification sont comprises entre 0,025 et 0,05 mg/kg de sédiment sec. Le mode opératoire de dosage par HPLC de 11 HAP dans les sédiments par HPLC est donné en annexes.

I.3.6 Dosage des métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Introduction

La spectroscopie d'absorption atomique depuis son avènement comme technique d'analyse incontournable pour les dosages des espèces métalliques, n'a cessé d'évolue r dans le sens de l'accroissement de sa sensibilité, sa fiabilité et sa reproductibilité. La théorie de la spectrométrie d'absorption atomique a été décrite par plusieurs auteurs **[11,12]**. Cette technique qui emploie les transitions électroniques à travers l'excitation des électrons en les transformant en signaux électroniques via un dispositif assez complexe mais performant et simple d'utilisation, a toujours été associée au dosage des métaux lourds dans leur différente matrice. Cependant, avec le développement parallèle de nouvelles techniques concurrentielles comme l'émission atomique par plasma ou la chromatographie ionique, ou encore l'utilisation des électrodes spécifiques, l'absorption atomique s'est vu suivre cette évolution par l'introduction de nouveaux systèmes de nébulisation, d'excitation et de correction d'interférences tels que l'effet Zeeman ou l'atomisation dans un four à graphite.

Principe

L'absorption atomique est une méthode utilisée pour l'analyse quantitative d'un grand nombre d'élément chimique (environ 70 éléments) **[13,14]**. Un rayonnement monochromatique, émis par une lampe et correspondant à la raie de résonnance de l'élément à doser est envoyé sur une population d'atomes du même élément à l'état de vapeur. La mesure de l'affaiblissement de l'intensité lumineuse est, dans des conditions déterminées, fonction de la concentration de l'élément à doser **[15]**.

I.3.6.1 Mesure d'absorption (loi de Beer-Lambert) [13,15].

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'absorbeurs, à cette longueur d'onde.

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.

L'équation de l'absorbance A d'un rayonnement monochromatique est une des expressions de la loi de Beer-Lambert et s'écrit :

$$A = - \log T = \log (Io / I) = \varepsilon C L \qquad (3)$$

Avec :

- Io : faisceau incident (W/m2) ;
- I : faisceau émergent (W/m2) ;
- A : indice d'absorption ($L.g^{-1}cm^{-1}$) ;
- T : Transmittance (T= I/ Io) ;

- C : concentration de l'espèce absorbante (g/L) ;
- Ɛ : coefficient d'absorption molaire ($L.mol^{-1}cm^{-1}$) ;
- L : parcours dans l'échantillon (cm).

Pour les dosages des métaux étudiés, on établit une courbe d'étalonnage, A = Ɛ C Lest en pratique, généralement linéaire. 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. De ce fait, on doit éliminer les interférences qui perturbent le dosage des métaux (spectral, chimique, physique et d'ionisation).

Les conditions opératoires de dosage de Co, As, Cd et V par SAA sont donnés dans la partie résultats et discussion.

Références bibliographiques

[1] Djabri L., Hani A., Laouar R., Mania J., Mudry J. and Louhi A. (2003). Potential pollution of groundwater in the valley of Seybouse River, North-Eastern Algeria, Environmental Geology, 44, 738-744.

[2] Achouri M., Louhi A. and Belaidi W. (2017). Study of contamination and accumulation of heavy metals in agricultural soils and durum wheat of industrial zone in Annaba (Northeast Algerian), Jr. of Industrial Pollution Control, 33(1), 645-656.

[3] A. Louhi**,** S. Ali-Mokhnache**,** L. Djabri, A. Gheid et D. Messadi. (1998).Pollution des Oueds Meboudja et Seybouse dans la zone industrielle de Annaba (Nord-Est Algérien).Partie I: Utilisation de la spectroscopie d'absorption atomique avec flamme. J. Soc. Alger. Chim.8 (1), pp45-55.

[4] Zegmout Mohamed. (2011). Bioaccumulation de quelques métaux lourds (Zn, Fe, Cu, Pb, Cd) chez la petite praire au niveau de l'Embouchure de la Moulouya (Maroc Nord Oriental). Volume 3, N ° 111212 ISSN 2111-4706 P 4.

[5] AFNOR. (1996). Qualité des sols, Recueil de Normes Françaises, 3éme ed., Paris.

[6] Duchaufour P. (2001). Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement, ed, DUNOD, Paris, 331.

[7] Morel R. (1989). Les sols cultivés. Lavoisier. 2ème Edition. Paris. p 373.

[8] Metson A.J. (1956). Methods of chemical analysis for soil survey samples. NZ Soil Bur Bull n°12.

[9] Gravereau P. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons x par les poudres. (2012). Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Université de Bordeaux 1. France.

[10] Hébrard-Labit C., Meffray L. (2004). Comparaison des méthodes d'analyses des éléments traces métalliques ETM et des hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP sur les sols et les végétaux. Centre d'études sur les réseaux, les transports et constructions publiques (CERTU). P 28, 29,56.

[11] Elwel W T., and Gidley J A F. (1966). Atomic Absorption spectrophotometry, Pergamon, Oxford, 1 stedn, 1961, 2 nd.

[12] Price W J. (1983). Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption. John Wiley and Sons. First Published, 1979 by Heyden and Sons Ltd. Reprinted.

[13] Rouessac F. et Rouessac A. (2004). Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes. 6ème édition, Dunod, Paris. p 242-259.

[14] BurgotG. et Burgot J L. (2006). Méthodes instrumentales d'analyse chimique et application. Méthodes chromatographiques, électrophorèses et méthodes spectrales. Edi.TEC& DOC. 2ème édition. ISBN 10 : 2-7430-0878-4. Paris. p 291-304.

[15] Pinta M. (1971). Spectrométrie d'absorption atomique. Applications à l'analyse chique. Tome II. Masson et Cie O.R.S.TO.M.

Partie 3

Résultats et discussion

Partie 3. Résultats et discussion

I Caractérisation et analyse des sédiments

I.1 Texture et densité réelle (Dr)

L'étude granulométrique a été réalisée suivant la norme NF X31-107. 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 Stockes) permet de classer les particules en fonction de leur diamètre.

Les résultats de la sédimentation pour les couches 0-30 cm (tableau I.1) montre que les sédiments étudiés appartiennent à la même classe texturale, de type sablo-limoneuse.

Tableau I.1 : Classification texturale des particules en % et densité des grains (Dr).

Stations	Sable grossier	Sable fin	Limon grossier	Limon fin	Argile	Dr (g/cm^3)
1	53,76	19,15	15,92	0,18	10,19	2,34
2	52,50	20,20	14,15	0,14	12,05	2,36
3	50,10	20,30	14,60	0,15	14,00	2,24
4	52,90	19,30	15,10	0,16	12,10	2,48

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) **[1]**. 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 **[2]**.

Dans cette étude toutes les analyses ont été réalisées sur la fraction fine < 63 µm. Le choix d'une fraction spécifique permet de comparer les résultats par rapport aux seuils admissibles et avec d'autres travaux. Cette fraction est utilisée par plusieurs études **[3]**.

La mesure de la densité des grains a été effectuée en utilisant à l'aide d'un pycnomètre. La densité mesurée varie peu (2,24 -2,48) g/cm^3.

Cette stabilité peut s'expliquer par le fait que les sédiments se composent en général essentiellement d'oxydes de métaux, particulièrement SiO_2 et Al_2O_3.

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) **[4,5]**.

Texture (pourcentages, poids sec).*Notre étude.

Appellation courante	Sable (%)	Limon (%)	Argile (%)	Classe texturale
Sableux (texture grossière)	86-100 70-86	0-14 0-30	0-10 0-15	***Sable limoneux**
Limoneux (texture modérément Grossière)	50-70	0-50	0-20	Limon sableux
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

La caractérisation physico-chimique des sédiments a été réalisée sur la fraction granulométrique <63µm. 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 **[4,5].**

I.2 Détermination des paramètres physico-chimiques

I.2.1 Taux d'humidité résiduelle

Cette mesure permet de calculer la masse sèche utilisée lors des différentes expériences. La méthode de détermination est définie par la norme ISO 11465. Le principe est le séchage d'une masse d'échantillon dans une étuve à 105 ± 5°C jusqu'à ce que la masse soit constante.

L'humidité moyenne (%) des sédiments est représentée par le tableau I.3. La plus basse valeur est observée au point (1) qui est de l'ordre 5,08 ±. Les échantillons (2) et (3) ont un taux d'humidité moyen de 10,19 et 13,6 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.

Tableau I.3 : Variation du taux d'humidité (%) dans les échantillons de sédiments.

Les échantillons	**(1)**	**(2)**	**(3)**
Taux d'humidité (%)	5,08	10,19	13,6

I.2.2 pH (Eau)

Les mesures de pH (tableau I.4) des sédiments ont été réalisées selon la norme NF ISO 10390 par un pH- mètre de marque HANNA 211 Microproprocessor.

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 **[6]**. Les protons proviennent majoritairement de la respiration végétale et microbienne, ainsi que de l'oxydation des sulfures. A l'inverse, ils sont consommés par l'hydrolyse des minéraux altérables.

Le pH du sédiment est une donnée essentielle car l'existence d'une phase minérale, sa spéciation et sa toxicité sont autant de paramètres liés au pH du milieu. L'adsorption des métaux sur la surface du sédiment augmente quand le pH est basique. Le pH des sédiments

dans la zone d'étude est alcalin et varie de (7,75 à 8,33) (Tableau I.4). L'augmentation du pH permet donc l'accumulation des métaux étudiés dans les sédiments.

De plus, l'augmentation de pH induit souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques **[7]**.

I.2.3 Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC est une caractéristique importante d'une matrice solide. Elle correspond à la quantité de cations saturants fixés par le sédiment dans un milieu tamponné. Pour son évaluation, nous avons procédé selon la méthode au chlorure de cobaltihexamine [Co (NH_3) Cl_3] décrite dans la norme NF X 31-130.

La CEC mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle varie de 10 meq/100g à 200 meq/100g respectivement pour les chlorites et les vermiculites **[8,9]**. Les sédiments des stations 1 et 2 présentent une CEC moyenne et de même ordre, avec des valeurs oscillant entre 13,04 et 13,78 meq/100g. Tandis que les sédiments de la station 3 présentent une CEC faible (de 6,12 à 6,81) meq/100g.

I.2.4 Conductivité électrique (CE)

La norme NF X 31-113 a été utilisée pour la détermination de la conductivité électrique des sédiments. Cette méthode est basée sur l'extraction des sels d'un échantillon, solubles dans l'eau, dans des conditions bien définies et dans un rapport sédiment sec/eau égal à 1/5. Nous avons utilisé un conductimètre de type METTLER TOLEDO MPC 227. Les mesures moyennes de la CE sont présentées dans le tableau I.4. Les valeurs de la CE des sédiments sont comprises entre 1<CE<2, indiquent que les sédiments analysés sont salins. Ces résultats sont en accord avec les valeurs du pH. La salure des sédiments étudiés est due aux sels solubles en générale qui sont les chlorures, les sulfates, les carbonates, les bicarbonates et parfois les nitrates. L'augmentation de la salinité implique la remobilisation des métaux sédimentaire par compétition des ions magnésium et calcium vis-à-vis des autres métaux sur les sites de fixation **[10,11]**.

I.2.5 Taux de carbone organique total (COT %) et de matière organique (MO%)

La détermination du COT dans les sédiments spectrophotométrie UV/Vis a été réalisée selon la norme DIN EN 1414. Une extraction du sédiment par le chlorure de calcium ($CaCl_2$) est réalisée avant la détermination du carbone organique total (COT). Ensuite, on procède à

l'élimination du carbone inorganique (CIT) par agitation suivi d'une décomposition oxydative du COT en dioxyde de carbone. La minéralisation se fait pendant 2 h à 120 ^{0}C.

Les sédiments étudiés présentent un taux en COT moyen (tableau I.4) compris dans l'intervalle 0,52 à 0,83%, dans l'ensemble, supérieurs à ceux observés dans d'autres écosystèmes aquatiques **[12,13]**. Ceci est lié principalement aux rejets des eaux usées durant des années.

Des teneurs plus ou moins élevées en COT se trouvent dans les sédiments de la station 1 et 2. Ces teneurs de COT sont associées à une contribution anthropique importante marquée d'une part, par des teneurs en éléments nutritifs élevés dans les eaux et d'autre part, par les rejets liquides du complexe sidérurgique d'El Hadjar et les petites et moyennes industries de Pont Bouchet. En revanche, de faibles taux de COT sont observés dans les zones situées près du littoral (station 3). Ces bordures sont caractérisées par un faciès sableux et un fort hydrodynamisme qui ne favorise pas l'accumulation et la préservation de la COT.

Le taux de matière organique dans les sédiments étudiés varie de 3,48 ± 0,20 (Ech.1) à 6,26 ±0,1 (Ech.3). Ces quantités proviennent des déchets et rejets liquides urbains et des activités industrielles environnantes.

I.2.6 Taux en carbonates

La détermination des teneurs en carbonates a été réalisée à l'aide d'un calcimètre de Bernard selon la norme NF ISO 10693.

Les carbonates constituent un groupe de minéraux de plusieurs espèces, dominé en milieu aquatique par la calcite ($CaCO_3$(s)), la dolomite $CaMg(CO_3)_2$(s), la sidérite ($FeCO_3$(s)) et la rhodocrosite ($MnCO_3$(s)) **[14]**.

Les concentrations en carbonates (tableau I.4) dans la tranche 0-30 cm des sédiments étudiés varient de 4,46 à 6,54%, indiquant que les sédiments étudiés renferment peu de carbonates, ce qui réduit leurs participations dans les processus d'adsorption/désorption, ils renferment des surfaces spécifiques sur lesquelles peuvent se fixer les métaux. La calcite, par exemple, présente une grande affinité, d'intensité décroissante, pour les métaux divalents suivants **[15]** : Cd> Zn> Mn> Co> Ni. La calcite est un constituant majeur qui intervient dans la fixation des métaux lourds à l'état de traces, soit par adsorption, précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou par insertion dans le réseau de $CaCO_3$**[16]**. Cependant, la formation de carbonate métallique est possible en milieu alcalin riche en CO_2 **[17]**.

I.2.7 Phosphore total (Ptotal)

La détermination du phosphore total (Ptotal) par spectrophotométrie a été réalisée selon la norme (DIN EN ISO 6878-D11).

Pendant les trois saisons, les concentrations en Ptotal dans les sédiments (tableau I.4) varient de 420,10 à 786,84 mg/kg. Les sédiments de la station 3, présentent des teneurs les plus élevées (de 765,31 à 786,84%). Cette dernière est très proche du complexe d'engrais phosphatés (Asmidal) et du littoral.

Le phosphore est considéré comme l'un des principaux facteurs limitant de la productivité primaire des écosystèmes d'eau douce. Il est donc désigné comme le grand responsable de l'eutrophisation. Pour quantifier le cycle du phosphore dans un milieu aquatique, on utilise la concentration du phosphore emmagasiné dans les sédiments.

Les échanges entre les sédiments et l'eau sont un élément majeur du cycle du phosphore dans les eaux naturelles **[18]**. Dans les sédiments, ce sont généralement des fluorapatites carbonatées et des hydroxyapatites ($Ca_5(PO_4)_3OH$) **[14]**. Les phosphates (groupement PO_4^{3-}) sont des minéraux peu abondants dans les sols, mais susceptibles, comme les carbonates, de substitution du calcium par des éléments métalliques divalents, en particulier dans des sols à tendance basique **[9]**. Les accumulations de Ptotal dans les sédiments étudiés sont donc importantes à considérer puisque tant les formes dissoutes que particulaires du phosphore participent au processus d'eutrophisation.

Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques.

	Hiver			Printemps			Eté		
Horizons / **Paramètres**	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
pH (Eau)	7,75 ± 0,11	8,33 ± 0,14	8,16 ± 0,11	7,64 ± 0,12	8,11 ±0,16	8,12 ±0,18	7,63 ±0,18	7,90 ±0,15	8,00 ±0,13
CEC (meq/10g)	13,62 ± 1,04	13,04 ± 0,94	6,81 ± 0,76	13,67 ± 1,10	13,11 ±1,08	6,74 ±1,13	13,78 ±1,15	13,06 ±1,07	6,12 ± 1,21
CE (mS/cm)	1,64 ±0,10	1,55 ± 0,17	1,65 ± 0,12	1,45 ± 0,10	1,60 ±0,18	1,45 ±0,12	1,38 ±0,15	1,65 ±0,20	1,63 ± 0,12
COT (%)	0,74	0,70	0,56	0,83	0,81	0,59	0,75	0,78	0,52
MO(%)	3,48	6,01	6,26	3,57	6,10	6,23	3,66	6,15	6,29
Carbonates (%)	5,54	5,67	4,46	5,78	5,65	4,62	6,16	6,54	4,71
P (mg/kg)	420,10	460,22	765,31	427,52	436,23	786,84	435,35	443,68	784,19

I.3 Analyse minéralogique des sédiments étudiés

Les spectres de diffraction des RX ont été réalisés au Laboratoire de l'Institut de Chimie des Matières condensées (Bordeaux, France).

L'analyse diffractométrique de rayons X (DRX) des échantillons de sédiments a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 avancé dans la plage de l'angle de diffraction (2Θ) entre 8° et 80°, avec une hauteur de 0,05 de 2θ et 2 secondes de temps de comptage par étape. La figure I.1 affiche un diagramme de diffraction des rayons X identique pour tous les échantillons de sédiments étudiés. Les spectres DRX obtenus montrent clairement que le quartz (SiO_2) est la composante principale des échantillons de sédiments correspondant aux

diagrammes de diffraction à 2Θ (21° ; 26,8° ; 36,8° ; 39,6° ; 50,3° ; 64,17° et 68,4°), également l'apparence d'un pic de diffraction à 2Θ (19,9° ; 30°, 35°, 54,2° et 61°) sont affectés à la phase montmorillonite de la formule générale $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$.

Cependant, l'apparition de petits pics de diffraction à 41° ; 43° ; 44° ; 55° et 76° peut correspondre à la présence d'une petite quantité de goethite de formule chimique $\alpha Fe^{+3}O(OH)$ et de calcite ($CaCO_3$) avec des traces de Mn, Fe, Zn, Co, Ba, Sr, Pb, Mg, Cu, Al, Ni, V, Cr, Mo. L'abondance des cations autres que le calcium explique la richesse des variétés décrites pour ce minéral et également de calcite magnésienne (Mg-calcite), de formule $[Ca_XMg_{1-X}(CO_3)]$.

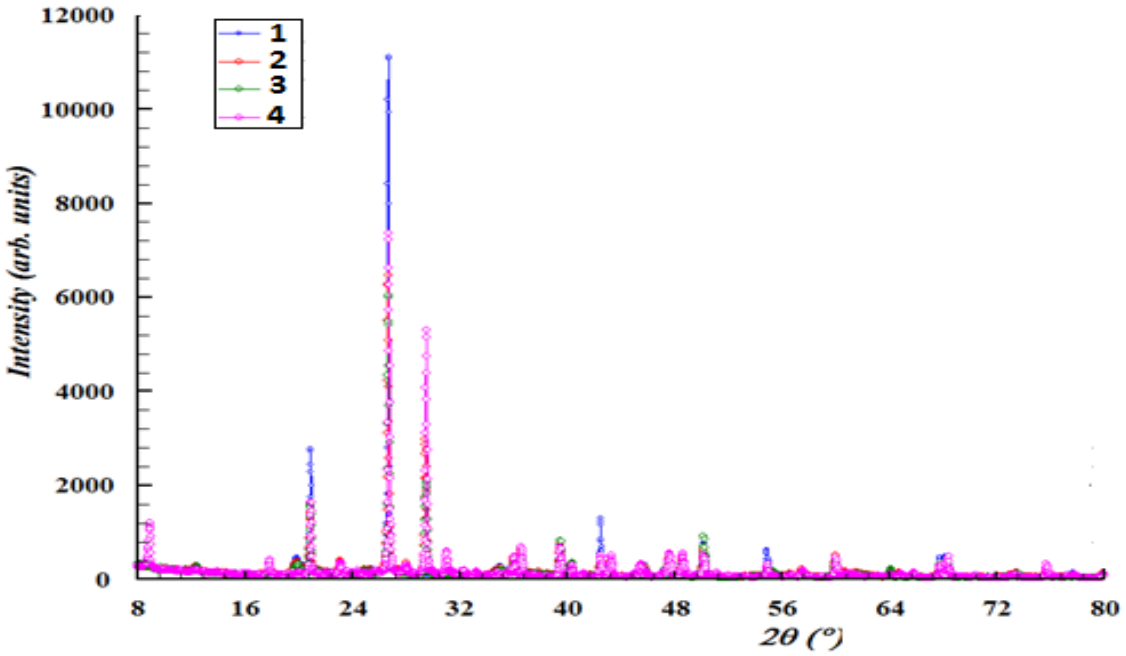


Figure I.1 : Diffraction des rayons X des échantillons de sédiments étudiés :
(1, 2, 3 et 4 : points de prélèvement)

I.4 Détermination des HAP dans les sédiments étudiés par HPLC

Dans le cadre de ce travail, nous avons analysés 11 HAP au « Laboratoire d'analyses des sols et des eaux (Horizon-Annaba) », à l'aide d'un chromatographe de marque « HPLC Thermo TSP Pump 4000 ». Les conditions opératoires sont réunies dans le tableau I.5 :

Tableau I.5 : Conditions opératoires d'analyses des 11 HAP par HPLC

Colonne	Phase éluant	Pas de température	Détecteur	Volume d'injection	Température
YMC 5µm dim : 100x3 mm	méthanol /eau : 60/40	0,7 ml/min	UV à 254 nm	10 µl	35°C

Le mode opératoire est consigné en annexe.

Les chromatogrammes des composés analysés sont représentés par les Figures **(I 2, I 3 et I 4)**, qui montrent que les 11 HAP étudiés.

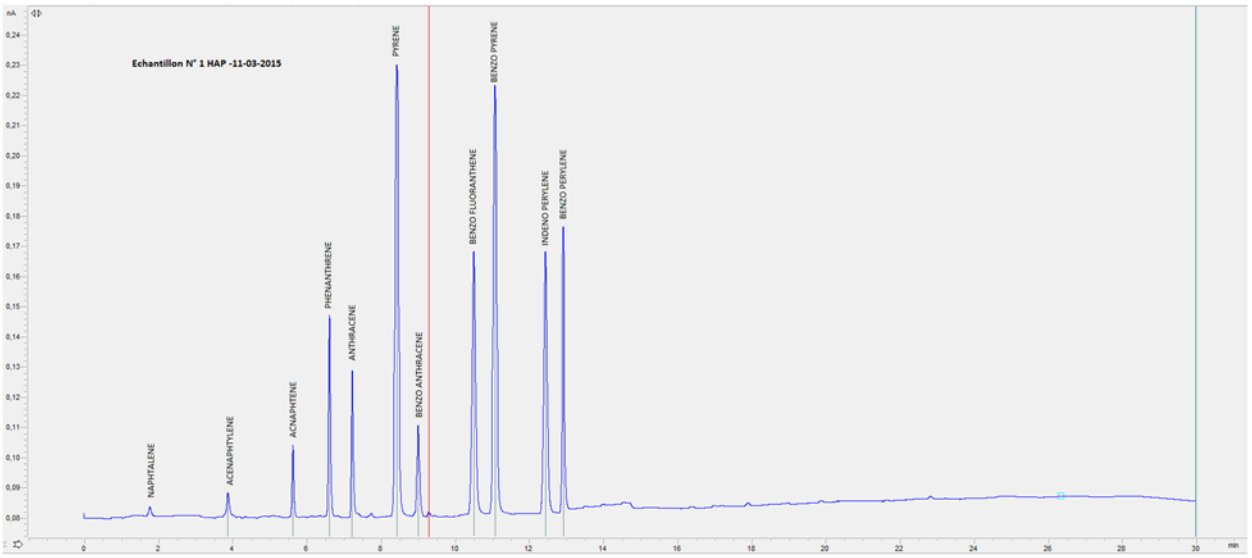


Figure I.2 : Chromatogramme de 11 HAP par HPLC ; Echantillon 1

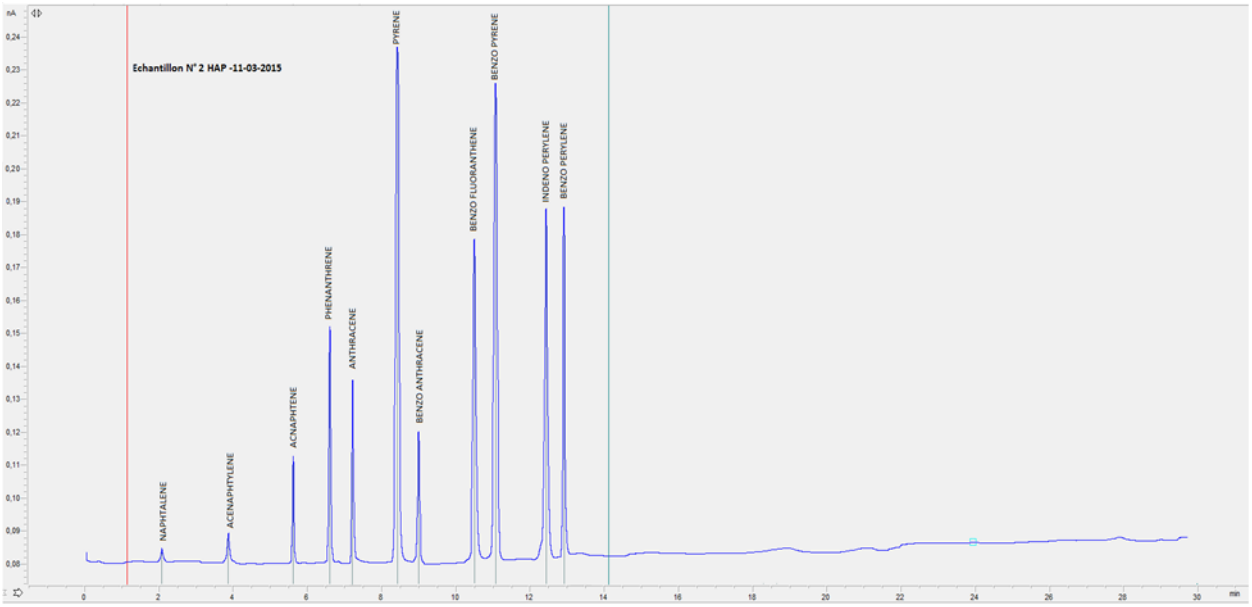


Figure I.3 : Chromatogramme de 11 HAP par HPLC ; Echantillon 2

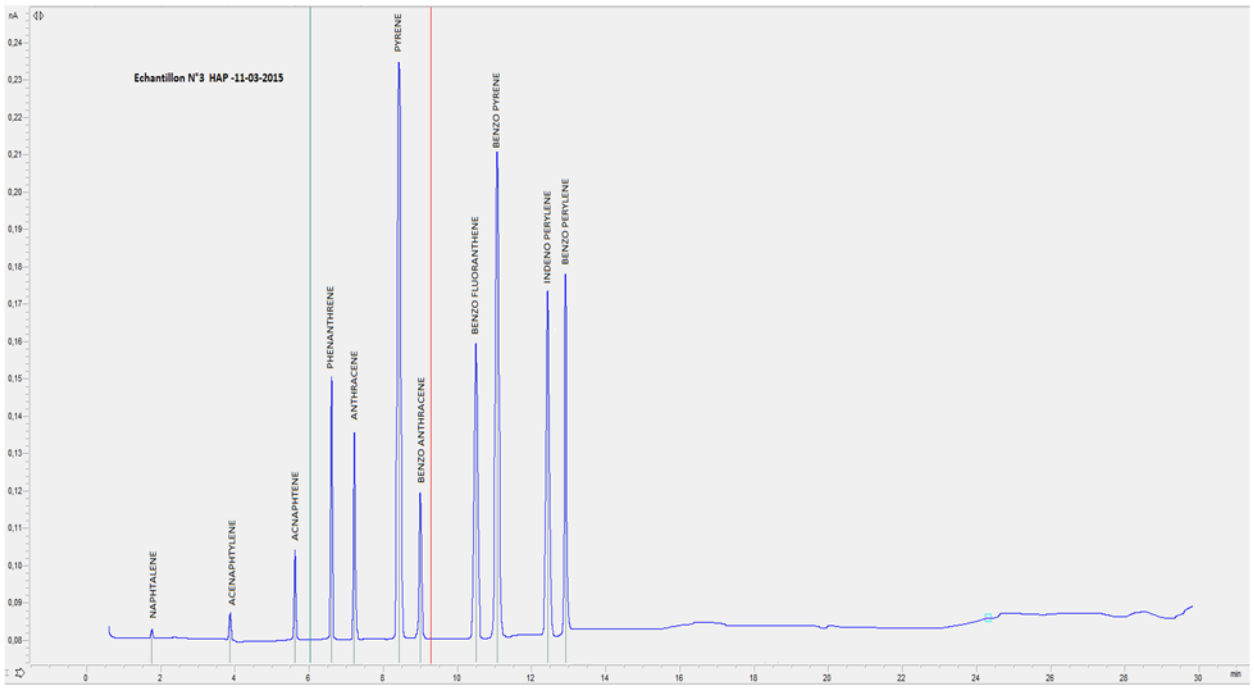


Figure 1.4 : Chromatogramme de 11 HAP par HPLC ; Echantillon 3

Les concentrations des 11 HAP en µg/kg de matière sèche des sédiments étudiés sont présentées dans le tableau I.6. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs guides.

Tableau I.6 : Concentrations des HAP (en µg/kg MS) dans les sédiments étudiés et leurs valeurs guides. *MacDonald et al., 1996 ; *Swartz et al., 1999; * Doyle et al., 2003 pour les sédiments d'eaux douces **[19-21]**. Les prélèvements ont été réalisés à la mi-mars 2015.

HAP	Ech1	Ech2	Ech3	CBSQGs *TEC	*MEC (TEC+PEC)/2	CBSQGs *PEC
Naphtalène (N)	37	41	32	176	368,5	561
Acénaphtylène (Acy)	58	63	46	5,9	66,95	168
Acénaphtène (Ace)	80	86	75	6,7	47,85	89
Phénanthrène (P)	235	252	231	110,0	687	1170
Anthracène (A)	175	183	164	57,2	451,1	845
Pyrène (Pyr)	470	495	460	195	857,5	1520
Benzo(a)anthracène (BaA)	120	132	105	108	579	1050
Benzo(b)fluoranthène (BbF)	219	237	213	240	6820	13400
Benzo(a)pyrène (BPyr)	360	390	304	150	800	1450
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène (IcdPyr)	249	257	238	200	1700	3200
Benzo(g,h,i)pérylène (BghiPL)	255	268	247	170	1685	3200
∑ HAP	2430	2404	2115	-	-	-
[P] / [A]	1,34	1,38	1,41	-	-	-
[IcdPyr] / [IcdPyr + Bghi PL]	0,49	0,49	0,49	-	-	-

Les concentrations en HAP les plus élevées dans les sédiments se trouvent dans l'échantillon 2, situé dans la zone industrielle de Pont Bouchet où tous les rejets liquides du complexe sidérurgique d'El Hadjar s'additionnent avec les rejets des petites et moyennes industries de cette zone.

On constate que les concentrations en naphtalène et benzo(b) fluoranthène dans les sédiments étudiés (Ech1, Ech2 et Ech3) sont largement inférieures aux valeurs guides (TEC, PEC et MEC) ce qui montre que les quantités trouvées n'ont pas d'effet immédiat sur le milieu. Les sédiments de l'Ech3, qui se trouvent dans la zone d'El Bouni (industrie laitière…) renferment une concentration en benzo(a)anthracène qui est du même ordre (105µg/kg MS)

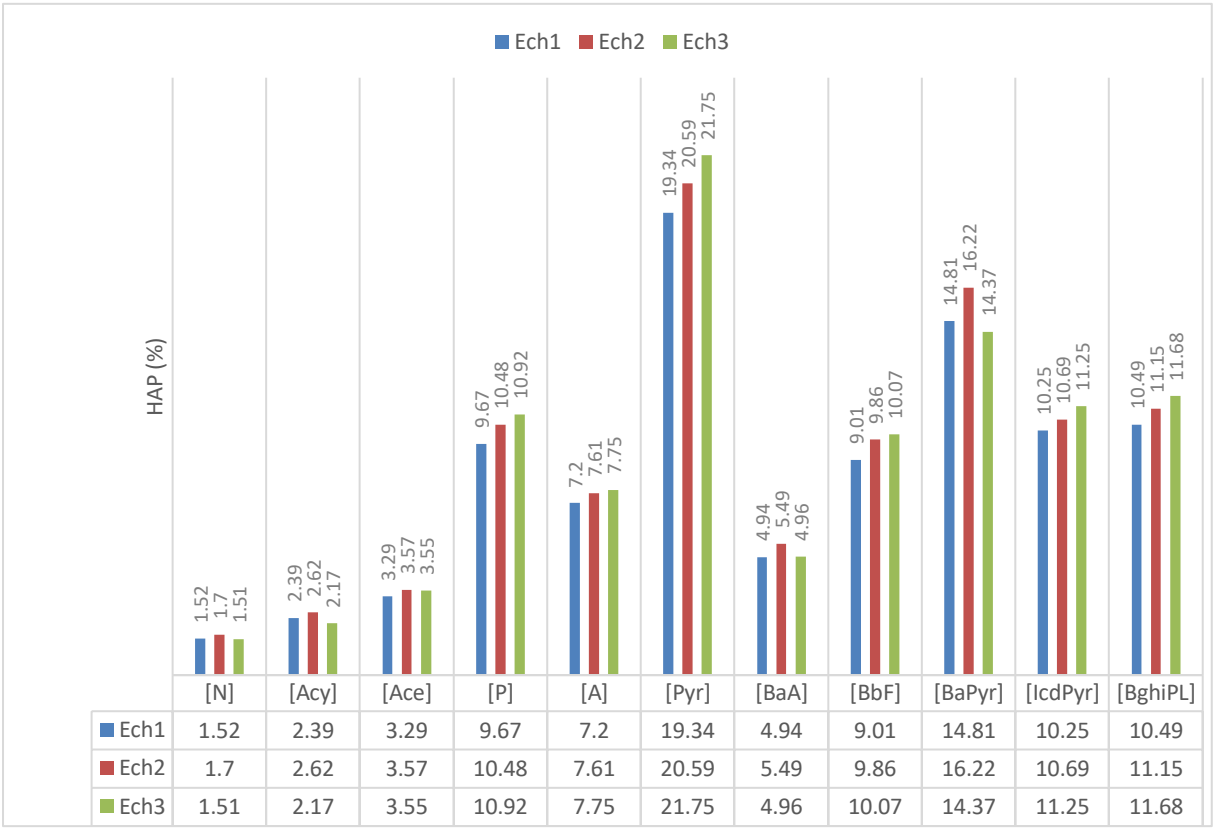
que la valeur TEC (108µg/kg MS), ce qui prouve que les sédiments de cette zone ne sont pas contaminés par ce composé.

En dessous du seuil TEC, les organismes ne sont pas considérés comme affectés par les différentes substances, car les concentrations sont telles qu'elles n'induisent pas d'effet observé. Au-dessus du seuil PEC, les concentrations chimiques sont suffisamment élevées pour produire des effets néfastes sur les organismes. Entre la valeur TEC et PEC, la qualité peut être dite moyenne, mais aucune conclusion claire ne peut être tirée sur le risque réel.

Pour le reste des HAP analysés, leurs concentrations dépassent les valeurs TEC. Aussi, leurs valeurs sont inférieures aux valeurs PEC et MEC. Ce qui signifie que les organismes les plus sensibles sont affectés par les HAP. D'autre part, les résultats obtenus montrent que les sédiments étudiés contiennent des concentrations en acénaphtène de 80, 86 et 75 µg/kg MS respectivement dans les échantillons 1, 2 et 3. Ces valeurs sont presque le double de la valeur MEC qui est de 48 µg / kg MS et du même ordre que la valeur PEC qui est de 89 µg/kg MS. Ce qui signifie que les quantités d'acénaphtène peuvent causer des effets nocifs sur l'environnement.

Les contaminations en HAP observées dans les sédiments peuvent donc s'expliquer par l'émission dans l'atmosphère de composés issus de combustions incomplètes. L'accumulation des HAP dans les sédiments de l'oued Seybouse semble donc liée à des activités humaines utilisant des combustibles fossiles ou des combustibles comme les bois susceptibles d'émettre des HAP dans l'atmosphère.

Nous avons établi une répartition massique des 11 HAP étudiés, représentée par la Figure I.5.



	[N]	[Acy]	[Ace]	[P]	[A]	[Pyr]	[BaA]	[BbF]	[BaPyr]	[IcdPyr]	[BghiPL]
Ech1	1.52	2.39	3.29	9.67	7.2	19.34	4.94	9.01	14.81	10.25	10.49
Ech2	1.7	2.62	3.57	10.48	7.61	20.59	5.49	9.86	16.22	10.69	11.15
Ech3	1.51	2.17	3.55	10.92	7.75	21.75	4.96	10.07	14.37	11.25	11.68

Figure 1.5 : Distribution massique des 11 HAP analysés par HPLC

Cette étude nous permettra de déterminer des indices qui caractérisent l'origine des HAP étudiés :

Indice IcdPyr / (IcdPyr + BghiPL)

Un rapport IcdPyr / (IcdPyr+BghiPL) < 0,2 caractérise une contamination des sédiments par les HAP d'origine pétrogénique. Par contre, un rapport IcdPyr / (IcdPyr + BghiPL) > 0,2 représente une origine pyrolytique. Selon Yunker et al. (Yunker et al., 2002) **[22]**, les rapports compris entre 0,2 et 0,5 indiquent des sources liées à la combustion de produits pétroliers tandis que les rapports supérieurs à 0,5 caractérisent la combustion de biomasse (herbe, bois, charbon) **[22]**.

Selon (Kavouraset al., 2001) **[23]**, l'indice IcdPyr/(IcdPyr+BghiPL) de 0,35 à 0,70 indiquent une contamination en HAP d'origine pyrolytique (moteurs diesels, …). Les rapports IP/(IP+BghiPL) constatés dans notre étude restent invariable dans les trois échantillons étudiés, de l'ordre de 0,49. Ce qui confirme une contamination des sédiments par les HAP d'origine pyrolytique.

Les rapports IcdPyr/(IcdPyr+BghiPL) calculés dans notre étude restent invariable dans les trois échantillons étudiés, de l'ordre de 0,49. Ce qui correspond à une contamination des sédiments par les HAP d'origine pyrolytique.

Indice Phe /Ant

Des rapports en Phe/Ant>10 dans les sédiments indiquent que les contaminations sont d'origine pétrogènique. Un rapport [Phe] / [Ant] <10 sont indicateurs d'une contamination pyrolytique **[24,25]**.

Selon notre étude, les rapports [Phe] / [Ant] varient de 1,34 à 1,41 montre que les HAP contaminant les sédiments sont d'origine pyrolytiques. Un rapport nulindique que l'un des composés étudié présente une concentration inférieure à la limite de détection par HPLC.

La distribution des 11 HAP (FigureI.5), montre que la majorité des composés sont d'origine pyrolytique composée de plus de 4 cycles. Le reste des HAP sont de faible poids moléculaires sont d'origine pétrogénique (2 à 3 cycles) **[26,27]**.

Selon les résultats obtenus, les HAP retrouvés dans les sédiments sont majoritairement pyrolytique (Figure I.5). Ils proviennent de la combustion incomplète de matière organique naturelle ou anthropique (activités industrielles ou urbaines). Les sources d'émission sont le transport routier (combustion du carburant automobile), le chauffage domestique, les industries métallurgique, l'industrie chimiques.

Les HAP possèdent des propriétés toxiques, mutagènes et cancérigènes **[28]**. Les propriétés cancérigènes des HAP n'ont été prouvées que pour le benzo(a)pyrène **[29]**, le dibenzo(a,h)anthracène **[30]**, le naphtalène **[31]**, le benzo(k)fluoranthène**[32]**, l'indéno(1,2,3-cd)pyrène **[33]**, le benzo(a)pyrène**[34]**.et le benzo(b)fluoranthène**[35]**.

Les autres HAP n'ont pas fait l'objet d'études, où ne sont pas classifiables quant à leur effet cancérogène pour l'homme. Ainsi, les HAP sont considérés comme la première source de cancer en zone urbaine **[36]**, soit par contact direct, soit par ingestion ou par inhalation **[37-40]**.

Dans le cadre de notre étude, nous avons comparé les concentrations des 11 HAP obtenues par HPLC avec les concentrations trouvées dans les sédiments d'autres rivières dans le monde (tableau I.7)

Tableau I.7 : Comparaison des concentrations maximales (ng/g) des HAP dans les sédiments étudiés par rapport à ceux des autres rivières dans le monde. (1) Notre étude

HAP	(1) Rivière Seybouse, Annaba, Algérie	(2) Rivière Hugli, Calcuta. Inde**[41,42]**	(3) Rivière Mersey, Oglet, Royaume--Uni**[41,43]**	(4) Rivière Seine, Oisse, France **[41,44]**	(5) Rivière Lenga, Concepcion, Chili**[41,45]**
Naphtalène (N)	41	31	56	68	29
Acénaphtylène (Acy)	63	-	-	63	-
Acénaphtène (Ace)	86	<5	51	87	134
Phénanthrène (P)	252	-	251	790	440
Anthracène (A)	183	16	82	152	180
Pyrène (Pyr)	495	144	331	1418	953
Benzo(a)anthracène (BaA)	132	-	201	1096	425
Benzo(b)fluoranthène (BbF)	237	41	185	-	234
Benzo(a)pyrène (BPer)	390	69	332	1122	564
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène (IdP)	257	50	345	766	327
Benzo(g,h,i)pérylène (BPer)	268	37	301	651	398

Il ressort des résultats du tableau que les concentrations des HAP dans les sédiments de l'Oued Seybouse sont largement supérieures aux teneurs trouvées dans les sédiments de le rivière Hugli,Calcuta. Inde. La concentration en naphtalène (41 ng/g) est inférieure à celles trouvées dans les sédiments des rivières Oglet, Royaume-Uni et Seine, Oisse, France (56 et 68) ng/g, elle est supérieure à celle trouvée dans les sédiments de la rivière Lenga, Concepcion, Chili qui est de 29 ng/g. La concentration en acénaphtène (86 ng/g) est de même

ordre que celle trouvée dans les sédiments de la Seine, France (87 ng/g), elle reste inférieure à celle de la rivière Lenga, Chili (134 ng/g) et supérieure à celle de la rivière Mersey, Royaume-Uni (51 ng/g). La concentration en phénanthrène, selon notre étude est de 252 ng/g est de même ordre que celle trouvée dans les sédiments de la rivière Mersey, Royaume-Uni qui est de 251 ng/g. Elle est inférieure aux concentrations trouvées dans les sédiments de la Seine (790 ng/g) et de la rivière Lenga, Chili (254 ng/g). La concentration en anthracène est supérieure aux autres études mais de même ordre que celle trouvée dans les sédiments de la rivière Lenga, Chili. Les concentrations en pyrène, benzo(b)fluranthène et benzo(ghi) pérylène sont supérieures dans les sédiments des autres études. La concentration en benzo(a)anthracène est inférieure à celle trouvée dans les autres sédiments. La concentration en Indo (1,2,2-c,d) pyrène est presque identique que celle trouvées dans les sédiments des rivières Mersey, Royaume-Uni et Lenga, Chili mais elle reste inférieure à celle de la Seine.

On peut avancer qu'une majorité des HAP étudiées présentent des concentrations proches à celles trouvées dans les sédiments d'autres rivières, là où des activités anthropiques se développent et présentent un risque de contamination de l'environnement.

I.5 Détermination de la concentration totale des métaux étudiés dans les sédiments

I.5.1 Dosage de Co, As, Cd et V dans les sédiments par spectrométrie d'absorption atomique

I.5.1.1 Protocole 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.

I.5.1.2 Prétraitement des échantillons

Les échantillons de sédiments sont homogénéisés, puis séchés à 105 ± 5°C selon la norme US EPA 3050B (EPA, 1996). Les échantillons sont ensuite tamisés à <63 µm (élimination des végétaux, plastique, verres, cailloux, etc.) selon la norme NF ISO 11464 de décembre 1994.

I.5.1.3 Minéralisation des échantillons

Les métaux présents dans les échantillons sont généralement analysés au laboratoire par spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Cependant les sédiments, étant des solides, il est nécessaire de les minéraliser pour pouvoir ensuite déterminer les teneurs en métaux dans les solutions d'attaque.

Mise en solution

Nous avons utilisé le protocole décrit selon la norme US EPA 3050B (EPA, 1996).

500 mg de sédiments sont introduits dans un bécher de 30 ml, 5 ml de HNO_3 concentré (65%) sont ajoutés, et le bécher est couvert avec un verre de montre. Le mélange est chauffé pendant 30 minutes à 95°C sur une plaque chauffante qui contrôle la température. L'échantillon est refroidi, puis 2,5 ml de HNO_3 (65%) sont ajoutés. Le mélange est à nouveau chauffé à 95°C pendant 30 minutes. Si des vapeurs rousses sont dégagées, l'étape d'ajout de 2,5 ml de HNO_3 est répétée jusqu'à leur disparition complète, indiquant la fin de la réaction d'oxydation avec HNO_3. Le volume de l'échantillon est réduit à 5 ml par chauffage à 95°C pendant 2 heures. Après refroidissement, 1 ml d'eau ultra pure, et 1,5 ml de H_2O_2 (suprapur à 30%) sont ajoutés. Le mélange est mis à chauffer à 95°C pendant 30 minutes. La réaction avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) s'identifie par une effervescence importante de l'échantillon. Le chauffage est maintenu jusqu'à ce que l'effervescence disparaisse. Le mélange est refroidi, puis à nouveau chauffé à 95°C après l'addition d'1 ml de H_2O_2. Cette étape est répétée jusqu'à dissipation complète de l'effervescence si elle persiste. Après refroidissement de l'échantillon, 5 ml d'HCl (supra pur à 30%) sont ajoutés, suivi du chauffage du mélange à 95°C, pendant 15 minutes. Après réduction de son volume à 2,5 ml, l'échantillon est refroidi, et son volume est augmenté à 50 ml par addition d'eau distillée. Il est ensuite filtré avec un filtre de porosité 0,45µm. Laisser refroidir à température ambiante.

La solution est récupérée pour l'analyse des métaux par spectrométrie d'absorption atomique.

Filtration

Après l'attaque par les acides, les échantillons sont ensuite filtrés sur des papiers filtres en papier pour éliminer toutes les matières en suspensions, avant d'être conservés dans des flacons en polyéthylène jusqu'au temps de dosage de Co, As, Cd et V dans les sédiments.

Les dosages des métaux ont été réalisés par spectrométrie d'absorption atomique (Perkin Elmer 3100). Les analyses ont été réalisées en respectant les conditions expérimentales pour chaque élément : les longueurs d'onde de résonance, le courant la lampe à cathode creuse, les débits de la solution d'échantillon, du gaz comburant et combustible. Des solutions standards de provenance Merck-Titrisols ont été utilisées pour chaque dosage.

L'étude des interférences inter-éléments lors des dosages pour chaque élément analysé a été étudiée.

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

I.5.1.4 Conditions opératoires de dosage par spectrométrie d'absorption atomique

Les concentrations totales de métaux lourds (Co, As, Cd et V) dans les sédiments ont été analysées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique par flamme de marque Perkin Elmer au « Laboratoire Horizon- Annaba ». Les conditions opératoires pour la détermination des métaux lourds étudiés sont réunies dans le tableau I.8. Les solutions standard des métaux sont de provenance Merck, Titrisols.

Tableau I.8 : Conditions opératoires de dosage des métaux étudiés par S.A.A. A-Ac : Air-Acétylène ; N-Ac : Protoxyde d'azote-Acétylène

Métaux	Longueur d'onde (nm)	Bande passante (nm)	Courant cathode creuse (mA)	Nature de la flame	Débit de la solution (l/min)	Atomi-Sation (°C)	Sensibilité (ppm)	Limite de détection (ppm)
Co	240,7	0,2	10	A-Ac	2	2850	0,005	0,001
As	193,7	0,7	10	A-Ac	2	2850	0,003	0,002
Cd	228,8	0,7	10	A-Ac	2	2850	0,005	0,002
V	318,4	0,7	10	N-Ac	2	2850	0,003	0,002

Les concentrations des métaux dans les sédiments, pendant les trois saisons sont rassemblées dans le tableau I.9.

Parmi les éléments étudiés, Co et V sont des oligo-éléments. Ils sont essentiels pour une activité biologique raisonnable concentrations. Co est fortement et rapidement adsorbée sur le feret les oxydes de manganèse, les argiles et les matières organiques **[46]**. Les argiles les montmorillonites et les illites **[47]** sont les plus impliqués dans l'absorption du cobalt. En moyenne, environ 80% des Co dans les sols seraient associés à des oxydes de manganèse. L'adsorption des oxydes de manganèse est un phénomène qui se renforce avec le temps, surtout si le milieu est oxydant **[48]**.

Dans l'environnement, le Co se trouve sous forme Co^{2+} ou Co^{3+} ; l'état divalent est relativement plus stable que le Co^{+3}. Sous ces états, il est fortement complexé par les oxydes de fer et de manganèse, en plus des argiles et des matières organiques **[49]**. Du fait des processus d'adsorption, le Co semble ne pas migrer sous la forme soluble. En revanche, les chélates organiques de Co seraient très mobiles dans les sols et facilement disponible pour les plantes **[50]**.

La concentration moyenne de Co dans les sédiments analysés est comprise entre 7,51 mg/kg dans les sédiments de la station 1 et 10,91 mg/kg dans la station 3, ceci est probablement lié aux rejets de l'usine Arcelor-Mittal ainsi que la pollution atmosphérique engendrée par cette industrie métallurgique. Les concentrations de Co dans les sédiments étudiés sont comprises dans l'intervalle des concentrations des sédiments des rivières à travers le monde (Tableau I.10).

Le Co ne présente pas de toxicité vis à vis des organismes benthiques. De ce fait, aucune norme pour les sédiments n'a été fixée **[51]**.

A l'inverse, Cd et As, malgré leur affinité avec le –SH et -NH dans les enzymes, n'ont pas jusqu'à présent de fonction biologique reconnue et sont donc considérés comme particulièrement dangereux et toxiques pour les écosystèmes ainsi que pour la santé Humaine **[49,51]**. Ces éléments sont nommés "PHE" (potentiel Eléments nocifs) de Plant et al **[52]** et de Salvarredy Aranguren et al **[53]** et se produisent naturellement par l'altération des minéraux contenus dans les roches, la diffusion d'aérosols naturels du sol et de l'eau et anthropogéniques, englobant les minéraux liquides atmosphériques et industriels, etc., ainsi que l'utilisation d'engrais, de pesticides dans l'agriculture.

L'As apparaît dans l'environnement sous 5 états d'oxydation (5+, 3+, 0, 1- et 2-) parmi lesquels les formes oxydées (As^{3+} et As^{5+}) sont relativement plus toxiques que les autres **[54]**. Les formes trivalentes et pentavalentes constituent des espèces anioniques en solution aqueuse au niveau de laquelle elles peuvent être adsorbées par les surfaces minérales ou précipiter. La forme pentavalente s'adsorbe plus fortement sur les surfaces minérales que la forme trivalente ; il est ainsi moins mobile et moins toxique que l'arsenic trivalent **[55,56]**. Le pH des sédiments étudiés est basique, ce qui peut favoriser les formes toxiques de l'As. La concentration de l'As dans la station 3 est double (8,19 mg/kg) que celle trouvées (4,20 mg/kg) dans les sédiments de la station 1. Ce qui montre une accumulation de cet élément causée par les différents rejets en amont de la rivière Seybouse et d'autre part, la station 3, est situé à environ 20 m du complexe d'engrais phosphatés et de la mer méditerranée.

Les concentrations en As dans les sédiments de la station 1 et 2 représentent la moitié de la valeur TEC **[57]**. Les sédiments de la station 3, donnent des concentrations en As proches de valeur TEC.

Cependant, les concentrations de l'As dans les sédiments étudiés coïncident avec les concentrations de l'As des sédiments de Luanhe River Estuary, China **[58]** et Sédiments de l'estuaire de la rivière Cai, Vietnam **[12]** (Tableau I.10).

Les activités métallurgiques, la combustion de produits pétroliers ainsi que la fabrication et l'épandage d'engrais phosphatés sont à l'origine de la contamination des sédiments par le Cd. Le cadmium ne présente pas de toxicité aiguë pour les écosystèmes

aquatiques de l'organisme en fonction des concentrations rencontrées dans cet environnement **[59]**.

Différentes études ont montré que l'adsorption de Cd par la goethite augmente avec la présence du phosphate **[60,61]**. Selon Collins et al. (1999) **[61]**, cette augmentation est seulement due à une interaction électrostatique. Cependant les travaux de Wang et Xing **[62]** ont montré que le Cd et le phosphate ont des effets mutuels sur leur cinétique de sorption respective. Le Cd est, parmi les métaux bivalents, l'élément présentant la plus grande affinité avec la calcite **[15]**. Selon McBride **[63]** et Davis et al. **[64]** la sorption chimique de Cd sur les surfaces de calcite est une réaction d'échange de surface d'équilibre entre les cations Ca^{+2} et Cd^{+2}.

Les concentrations de Cd dans les sédiments de la station 1 et 2 sont le tiers (1/3) de la valeur TEC. Tandis que ceux de station 3 donnent des concentrations en Cd correspondant à la moitié de la valeur TEC.

Les concentrations de cet élément à la station 3 représentent la moitié de cette valeur. Les concentrations de Cd dans les sédiments étudiés sont inférieures à celles de Cd dans les sédiments de la rivière Odra, en Pologne. Par contre, ils sont proches des valeurs trouvées dans les sédiments fluviaux d'autres études (tableau I.10)

Les sources artificielles de V dans l'air proviennent de l'industrie (extraction, concassage et broyage des minerais), est une source importante de poussière contenant du V ; mais le phénomène reste localisé près des sources émettrices. Les sources d'exposition au V sont surtout naturelles. Le V, se trouve dans plusieurs substances. Le comportement du V dans l'environnement dépend de son degré d'oxydation. Son état d'oxydation varie de –1 a +5 **[65]** Toutes les espèces ioniques du V ont une forte tendance à se complexer et à s'adsorber sur les minéraux, les oxydes et les matières organiques.

Les teneurs de V sont très variables d'un endroit à un autre. Miramand et Fowler **[66]** (1998) estiment que la concentration du V dans les sédiments marins se situe dans de 20 à 200 mg/kg d'extrait sec, les valeurs les plus élevées se situant près des côtes. Les sédiments contiennent moins de 150 mg de V par kg d'extrait sec.

Selon des études de l'E.C., 1996 **[67]**, aucune toxicité du V vis-à-vis des organismes du sédiment n'a été recensée. Cependant, une PNEC **[67]** mes de 23,6 mg/kg MES secs a été

proposée en utilisant la méthode des coefficients de partage **[67]**. Les concentrations en V dans sédiments étudiés dépassent cette valeur. Excepté, les sédiments de la station 3, en hiver et au printemps qui renferment des concentrations en V proches de la valeur PNEC. Les concentrations de V dans les sédiments étudiés étaient inférieures à celles de V dans les sédiments provenant d'autres études (tableau I.10). Par contre, ils sont inclus dans la plage de concentration des sédiments de l'estuaire d'Aviles, en Espagne (tableau I.10).

Les concentrations du V dans les échantillons étudiés sont comprises entre 20,72 et 27,82 mg/kg dans les sédiments de la station 3.

Les valeurs trouvées dans les sédiments d'autres rivières sont presque le double à celles trouvées par notre étude (Tableau I.10).

La distribution des métaux étudiés des sédiments de la Seybouse et de Meboudja est dans l'ordre V >Co>As >Cd, montre une relation avec l'occupation des sols de la région. Elle est liée aux différentes activités urbaines et industrielles. La deuxième source d'enrichissement en métaux lourds des sédiments de la Seybouse est essentiellement agricole.

Les concentrations en métaux étudiés semblent être issue des apports de fertilisants, certainement ceux contenant des phosphates.

Selon les résultats obtenus, les sédiments de la Seybouse et son affluent la Meboudja à une profondeur de 0-30 cm sont de mauvaise qualité. Néanmoins selon Salomons et Förstner **[68]** l'évaluation de la qualité d'un sédiment ne doit pas se limiter uniquement à la détermination de la concentration totale, car la toxicité d'un élément dépend aussi de la nature de son association dans le sédiment.

Tableau.I.9 : Distribution des métaux lourds en (mg/kg, poids sec) dans les sédiments de l'oued Seybouse. (m = 40 ; n = 160). Profondeur : 0-30 cm.

métaux	Hiver			Printemps			Eté			Background de métaux	Normes	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
	Moy ±SD (RSD)	Moy ±SD (RSD)	Moy ±SD (RSD)	Moy ±SD (RSD)	Moy ±SD (RSD)	Moy ±SD (RSD)	Moy ±SD (RSD)	Moy ±SD (RSD)	Moy ±SD (RSD)	Moy ±SD (RSD)		
Co	7,51 ±0,55 (7,32)	8,10 ±0,54 (6,66)	10,06 ±0,68 (6,76)	8,64 ±0,62 (7,17)	9,26 ±0,47 (5,07)	10,91 ±0,69 (6,32)	9,45 ±0,64 (6,77)	9,53 ±0,75 (7,87)	10,27 ±0,93 (9,05)	5,82 ±0,39 (6,70)	-	-
As	4,20 ±0,32 (7,62)	4,24 ±0,30 (7,07)	7,80 ±0,45 (5,77)	4,25 ±0,40 (9,41)	4,35 ±0,33 (7,59)	7,94 ±0,50 (6,30)	4,60 ±0,22 (4,78)	4,66 ±0,37 (7,94)	8,19 ±0,58 (7,08)	3,67 ±0,21 (5,72)	9,79[a]	33,0[b]
Cd	0,25 ±0,02 (8,00)	0,28 ±0,02 (7,14)	0,45 ±0,05 (11,11)	0,31 ±0,03 (9,67)	0,33 ±0,02 (6,06)	0,47 ±0,05 (10,64)	0,34 ±0,03 (8,82)	0,37 ±0,04 (10,8)	0,55 ±0,05 (9,10)	0,16 ±0,01 (6,25)	0,99[a]	4,98[b]
V	27,33 ±2,14 (7,83)	25,16 ±2,10 (8,35)	20,72 ±1,55 (7,48)	28,59 ±2,61 (9,13)	26,12 ±2,44 (9,34)	21,0 ±1,87 (8,90)	28,77 ±2,39 (8,31)	26,47 ±2,20 (8,31)	27,82 ±2,18 (7,99)	18,26 ±1,07 (5,86)	23,6[c]	

Abréviations : m : nombre d'échantillons et n : nombre de mesures ; SD, Déviation standard. Les valeurs entre parenthèses représentent la déviation standard relative en pourcent (RSD).

[a] Valeurs TEC (Threshold Effect Concentration). [b] PEC (Probable Effect Concentration) pour les sédiments d'eau douce, développées par Macdonald et al, **[57]**. [c] Predicted No Effect Concentration (PNEC), CE, **[67]**.

Tableau I.10 : Comparaison de la concentration en éléments (mg / kg, poids sec) rapportée dans les valeurs de la littérature de différentes régions du monde

Location	Co	As	Cd	V	Référence
Loire River sediments (France).	-	13,1	0,62	-	Grosbois et 2012**[69]**
Benthic sediments of the water bodies, Ethiopia	6,69-34,53	1,76-4,29	0,15-0,39	44,45	MinbaleAschale et al., 2016**[70]**
sédiments de surface du Golfe du Morbihan, France	8,4-11,3	18,1-50,2	0,5-1,2	90,7-127,7	JoselynJimenez. 2016 **[71]**
Sediments from the Cai River estuary and NhaTrang Bay (South China Sea, Vietnam)	4,4-12,5	7,1-23,6	<0,03-0,2	43,3-101	Koukina et al, 2016 **[12]**
Aviles estuary, Spain	-	-	-	4-67	(Menchaca et al., 2012) **[72]**
Odra River, Poland	-	62,60	9,71	-	Edeltrauda et al, 2005**[73]**
Luanhe River Estuary, China	-	3,4-13,6	0,002-0,241	-	Jinqing Liu et al, 2016 **[58]**
Seybouse River, Algeria	7,51-10,27	4,20-8,19	0,25-0,55	20,72-28,77	Notre étude

I.6 Évaluation de la contamination des sédiments

Le facteur de contamination (CF), l'indice de géoaccumulation (Igéo), le degré de contamination modifié (mCF) et l'indice de charge de pollution (PLI), ont été utilisés pour les contributions anthropiques des métaux dans les sédiments. Le FC a été appliqué pour évaluer le degré de pollution, en comparant les niveaux testés à la période préindustrielle **[74]**. Le facteur de contamination a été calculé en utilisant le ratio suivant :

$$FC = C_{metal} / C_{background} \quad (I.1)$$

Où $C_{métal}$ la concentration de l'élément dans l'échantillon de sédiment et $C_{bacground}$ est la valeur de fond géochimique de l'élément.

Les valeurs des FC ont été interprétées selon (Hakänson, 1980) **[74]** avec : FC < 1 représente une faible contamination ; 1<FC<3 indique une contamination modérée ; 3<FC<6 est une contamination importante ; et FC> 6 est une très forte contamination.

Le Background du métal (tableau I.11), indique la concentration de métal dans le sédiment en absence d'apport d'origine anthropique. Compte tenu de non disponibilité de fond géochimique dans le bassin de la Seybouse-Meboudja, nous avons considéré l'échantillon de la station 4 qui est éloigné des activités industrielles comme fond géologique pour les sédiments étudiés. Dans cette station, quatre échantillons de sédiments ont été prélevés à une profondeur de 50 cm, suffisante (par rapport au taux de sédimentation de cette zone) et non affectés par les activités anthropiques.

Pour le calcul du mCF), nous avons utilisé la relation :

$$mCF = (CF_{Co} + CF_{As} + CF_{Cd} + CF_{V}) / 4 \qquad (I.2)$$

mCF <1,5 représente néant à très faible degré de contamination, et 1,5 <mCF<2 représente un faible degré de contamination **[75]**.

L'indice Igéo a été utilisé pour évaluer l'accumulation de métaux lourds dans les sédiments tel qu'introduit par Müller **[76]** et utilisé par d'autres auteurs **[77,78]**. L'indice Igéo peut être utilisé comme référence pour estimer l'étendue des processus de pollution. La méthode évalue le degré de pollution des métaux en fonction de sept classes d'enrichissement en fonction des valeurs numériques croissantes de l'indice. Cet indice est calculé comme suit :

$$I\,geo = Log_2 (C_n / 1{,}5\ B_n) \qquad (I.3)$$

Avec Cn : la concentration dans le sédiment du métal considéré (n), et Bn la teneur naturelle du fond géochimique pour le métal (n). La constante 1,5 est introduite pour prendre en compte l'effet de possibles variations de la valeur du fond géochimique, qui peuvent être attribuées à des changements minéralogiques du sédiment **[79,80]**.

Selon Muller **[81]**, il existe sept classifications de l'indice de Igéo: non pollués (Igéo ≤ 0), non pollués à modérément pollués (0 <Igéo ≤ 1), modérément polluées (1 <Igéo ≤ 2),

modérément à fortement polluées (2 <Igéo ≤ 3), fortement pollué (3 <Igéo ≤ 4), fortement à extrêmement pollué (4 <Igéo ≤ 5) et extrêmement pollué (Igéo> 5).

L'évaluation du degré de contamination a été aussi réalisée en utilisant l'indice de charge de pollution (PLI). Ce dernier a été largement utilisé pour évaluer le niveau de contamination et de pollution dans les sédiments côtiers et estuariens. Une valeur PLI supérieur à 1 indique la détérioration progressive de la qualité de l'estuaire. L'équation utilisée pour calculer PLI a été développé par Tomlinson et al, 1980 **[82].**

$$PLI = (FC_{Co} \times FC_{As} \times FC_{Cd} \times FC_{V})^{0,25} \quad (I.4)$$

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau I.11. En général, les FC des quatre métaux étudiés augmentent légèrement en été et ont des valeurs comprises entre 1<CF<3, indiquant une contamination modérée. Sauf en été, la station 3, proche du complexe d'engrais phosphatés (Asmidal), enregistre un CF_{Cd} = 3,44, représentant une contamination plus ou moins importante des sédiments. L'ensemble des valeurs de mFC des métaux varient de 1.5<mCF<2 représentant un faible degré de contamination. Tandis qu'en été, la station 3, donne un mFC=2,24 ce qui montre que les sédiments de cette station sont modérément pollués.

Tableau I.11 : Facteurs de contamination (FC), indices de géoacumulation (Igeo), indices de charge de pollution (PLI) et degré de contamination modifié (mCF) des métaux étudiés dans les sédiments de la zone d'étude.

Indices	Hiver			Printems			Eté		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
FC_{Co}	1,29	1,39	1,73	1,48	1,59	1,87	1,62	1,64	1,76
$Igeo_{Co}$	-0,22	-0,11	0,20	-0,02	0,08	0,32	0,11	0,13	0,23
FC_{As}	1,14	1,15	2,13	1,16	1,19	2,16	1,25	1,27	2,23
$Igeo_{As}$	-0,39	-0,38	0,50	-0,37	-0,34	0,53	-0,26	-0,24	0,57
FC_{Cd}	1,56	1,75	2,81	1,94	2,06	2,94	2,31	2,61	3,44
$Igeo_{Cd}$	0,06	0,22	0,91	0,37	0,46	0,97	0,50	0,62	1,20
FC_{V}	1,50	1,38	1,13	1,57	1,43	1,15	1,58	1,45	1,52
$Igeo_{V}$	0,17	0,16	0,16	0,18	0,17	0,16	0,18	0,17	0,18
mCF	1,37	1,42	1,95	1,54	1,57	2,03	1,69	1,74	2,24
PLI	1,36	1,40	1,85	1,51	1,54	1,92	1,65	1,68	2,13

Pendant les 3 saisons, les valeurs de Igéo de tous les éléments sont comprises dans l'intervalle 0 <Igéo<1, indiquant que les sédiments sont non pollués à modérément pollués. Excepté, en hiver (stations 1 et 2) et au printemps (station 1), les sédiments ne sont pas pollués par le Co, avec des valeurs de IgéoCo<0. Les sédiments stations 1 et 2 sont non pollués par l'As, les valeurs de Igéo As sont négatives, tandis que, les sédiments de la station 3, sont non pollués à modérément pollués, avec des valeurs de Igéo comprises entre 0 <IgéoAs ≤ 1. Les valeurs de Igéo Cd sont comprises dans l'intervalle 0<IgéoCd≤1, indiquant que les sédiments sont non pollués à modérément pollués. Sauf, en été, les sédiments de la station 3 sont modérément pollués, avec des valeurs comprises dans l'intervalle 1 <IgéoCd≤2. Enfin, quel que soit la saison, les valeurs de PLI sont supérieures à 1, indiquant une détérioration progressive de la qualité des sédiments. Particulièrement, en été, où la station 3 donne des valeurs de PLI>2, confirmant que les sédiments de cette station sont les plus contaminés par les métaux étudiés.

I.7 Variabilité spatio-temporelle

Les conditions hydrologiques, varient en fonction des saisons et peuvent influencer la concentration des éléments chimiques dans les systèmes aquatiques. De ce fait, nous avons comparé les concentrations des métaux étudiés dans les sédiments, prélevés au cours des différentes campagnes (hiver, printemps et été).

Dans l'ensemble, la variation des concentrations, d'une saison à une autre, n'est pas assez significative (figure I.6). Néanmoins, nous remarquons que les concentrations des métaux lourds des sédiments prélevés en été sont légèrement plus élevées que celles des deux autres saisons. Ceci est être dû du fait que pendant la saison sèche, la pluviométrie est insuffisante, le débit des eaux est faible, favorisant la précipitation de particules fines dans les fonds des rivières, provoquant une augmentation des concentrations en métaux lourds. Les particules fines adsorbent de façon privilégiée les cations métalliques.

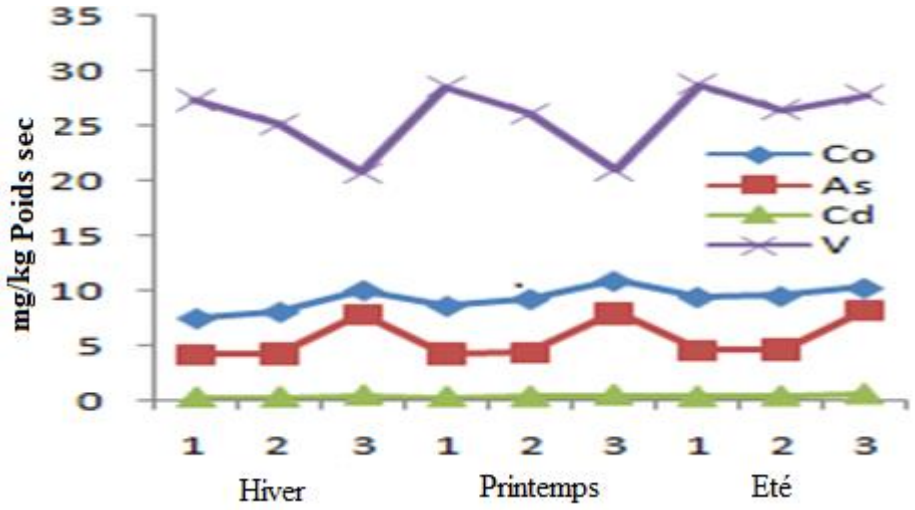


Figure I.6 : Variation spatio-temporelle des concentrations en métaux lourds (mg/kg, Poids sec) des sédiments(a), (b) and (c) : Hiver ; Printemps et Eté 2016.

La distribution spatiale des métaux lourds, indique globalement une faible variabilité. Quel que soit la saison, les concentrations des métaux lourds sont, pour la majorité des stations presque du même ordre. Cependant, en été, la station 3 se démarque des autres avec des concentrations les plus élevées. Les sédiments de la station 3 accumulent des concentrations en métaux provenant des différents rejets industriels, en amont de la rivière Seybouse. Les concentrations des métaux étudiés évoluent très peu d'une saison à une autre. Ceci montre que le changement de saisons et les conditions hydrologiques ont peu d'influence sur les teneurs des métaux lourds dans les sédiments de la Seybouse et son affluent la Meboudja. D'autre part, on constate que les concentrations des métaux en fonction des saisons varient du double au triple par rapport à celle du background du métal. Compte tenu de la particularité de la zone d'étude (urbaine, agricole et industrielle), on peut donc avancer que les processus naturels et particulièrement anthropiques influencent les concentrations en éléments étudiés dans cet environnement.

Références bibliographiques

[1] Carpentier S., Moilleron R., Beltran C., Herve D. and Thevenot D. (2002).Qality of dredged material in the river Seine basin (France), Micropolluants, Science of Total Environment, 299, 57-72

[2] Loring D.H. and Rantala R.T.T., (1991). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter, Earth-Science Reviews, 32(1-3), 235 -283

[3] Billon G., Ouddane B., Proix N., Desormieres J., Abdelnour Y. and Boughriet A., (2004). The chemical behavior of sedimentary uranium in Authie Bay (France), International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 84(10), 775-787

[4] Alexander E.B. (2014). Soils in landscapes. CRC Press, Boca Raton, FL. 322 p.

[5] USDA (2013). National soil survey handbook, Soil properties and qualities, 430-VI.U.S. Department of Agriculture. Natural Ressources Conservation Service, Lincoln, NE. 156 p.

[6] McLaughlin, M.J., Zarcinas, B.A., Stevens, D.P., Cook, N., (2000). Soil testing for heavy metals. Communications in Soil Science and Plant Analysis 31 (11-14), 1661-1700.

[7] Deneux-Mustin, S., Roussel-Debet, S., Mustin, C., Henner, P., Munier-Lamy, C., Colle, C., Berthelin, J., Garnier-Laplace, J., Leyval, C., (2003). Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. TEC & DOC, Paris.

[8] Peaver, D., Eslinger, E., (1988). Clay minerals for the petroleum geologists and engineers. SEPM Short Course Notes No. 22, Pp. 343, Tulsa, OK 74159. Economic Geology 84(2), 464-465.

[9] Kabata-Pendias, A., Pendias, H., (2001). Trace elements in soils and plants. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C.

[10] Förstner U, Wittmann GTW (1979). Metal Pollution in the aquatic environment. Springer Verlag; New-York, 475p.

[11] Rasmussen AD and Anderson O (1999). Cadmium transfer between water and sediments studied in laboratory experiments and with a computer model. Bull Environ ContamToxicol; 63: 720-727.

[12] Koukina S.E., Lobus N.V., Peresypkin V.I., Dara O.M. andSmurov A.V. (2016). Abundance, distribution and bioavailability of majorand trace elements in surface

sediments from the Cai River estuaryand NhaTrang Bay (South China Sea, Vietnam), Estuarine,Coastal and Shelf Science, Article in Press, 1-11.

[13] Savenko, V.S., (2006). Chemical Composition of World River's Suspended Matter. KhimicheskysostavvzveshennikhNanosovRekmira. GEOS, Moscow, Russia, p. 175 (in Russian, with English abstract).

[14] Sigg, L., Behra, P., Stumm, W. (2006). Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 4e édition, Dunod, Paris, 564 p.

[15] Zachara, J.M., Cowan, C.E., Resch, C.T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et CosmochimicaActa 55, 1549-1562.

[16] Osman AA and Kelderman P. (2007). Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in delft (the Netherlands). Water Research; 41 (48): 4251-4261.

[17] Alloway BJ. (1995). The mobilization of trace elements in soils. In Prost R. (ed). Contamined Soils. Proceedinds of biogeochemistry of trace elements. Paris. INRA, p. 133-146.

[18] Wetzel, R.G. (1983) . Limnology. Saunders college publishing, 767p.

[19] MacDonald D. D., Carr R. S., Calder F. D., Long E. R., Ingersoll C. G., (1996). Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. Ecotoxicology 5(4):253-278.

[20] Swartz R. C., (1999). Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures. Environmental Toxicology and Chemistry 18(4):780-787.

[21] Doyle, J., Solberg, T., Tiefenthaler, J., O'Brien, G., Behnke, H.F., Poulson, H.D., Willet, S.D. (2003). Consensus – based sediment quality guidelines, recommendation for use and application interim guidance. Wisconsin Departement of Natural Ressources, WTQ.

[22] Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., (2002). PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Org. Geochem. 33, 489-515.

[23] Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Von Baer, D. et Oyola, P. (2001). "Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods." Environmental Science and Technology. 35: 2288 - 2294.

[24] Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C. et Garrigues, P. (1997). "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary." Marine Chemistry. 58: 85 - 97.

[25] Wang, Z., Fingas, M. et Page, D.S. (1999). "Oil spill identification." Journal of Chromatography. 843: 369 - 411.

[26] Zeng, E.Y. et Vista, C.L. (1997). "Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California. 1. Source identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons." Environmental Toxicology and Chemistry. 16: 179 - 188.

[27] Doong, R.-A. et Lin, Y.-T. (2004). "Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan." Water Research. 38: 1733-1744.

[28] Wild S R., Berrow M L., McGrath S P. et Jones K C. (1992). "Polynuclear aromatichydrocarbons in crops from long-term field experiments amended with sewage sludge."Environmental Pollution. 76: 25-32.

[29] Albert, R. E., Miller, M. L., Cody, T., Andringa, A., Shukla, R. et Baxter, C. S. (1991). "Benzo(a)pyrene-induced skin damage and tumor promotion in the mouse." Carcinogenesis. 12:1273-1280.

[30] Horton, A. W. et Christian, G. M. (1974). "Cocarcingenic versus incomplete carcinogenicactivity among aromatic hydrocabons: contrast between chrysene and benzo(b)tryphenylene."Journal of the National Cancer Institute. 53: 1017-1020.

[31] Platt, K. L., Pfeiffer, E. H. ,Petrovic, P., Friesel, H., Beermann, D., Hecker, E. et Oesch, F(1990). "Comparative tumorigenicity of picene and dibenzo(a,h)anthracene in the mouse."Carcinogenesis. 11: 1721-1726.

[32] Ajoa, O. G., Adenuga, M. O et Lapido, J. K. (1988). Colorectal carcinoma in patients under theage of 30 years: A review of 11 cases. Journal of the Royal College of Surgeons of Edinburgh.33: 277-279.

[33] Weyand, E. H. , Patel, S. et LaVoie, E. J. (1990). "Relative tumor inititing activity of benzo(a)fluoranthene, benzo(b)fluoranthene,naphtol(1,2-b)fluoranthene and naphtol(1,2-a)fluoranthene on mouse skin." Cancer Letters. 52: 229-234.

[34] LaVoie, E. J., Amin, S., Hecht, S. S., Furuya, K. et Hoffmann, D. (1980). "Identification ofmutagenic duhydrodiols as metabolites of benzo(j)fluoranthene and benzo(k)fluoranthene."Cancer Research. 40: 4528-4532.

[35] Deutsch-Wenzel, R., Brune, H., Grimmer, G., Dettbarn, G. et Misfeld, J. (1983). "Experimentalstudies in rat lungs on the carcinogenicity and dose-response relationships of eight frequentlyoccuring environmental polycyclic aromatic hydrocarbons." Journal of the National CancerInstitute. 71: 539-544.

[36] Cavalieri, E., Rogan, E., Cremonesi, P., Higginbotham, S. et Salmasi, S. (1988). "Tumorigenicityof 6-halogenated derivatives of benzo(a)pyrene in mouse skin and rat mammary gland." Journalof Cancer Research and Clinical Oncology. 114: 10-15.

[37] Amin, S., Hussain, N. et Brielman, H. (1984). "Synthesis and mutagenicity of dihydrodiolmetabolites of benzo(b)fluoranthenes." Carcinogenesis. 6: 1023-1025.

[38] Binkova, B., Lewtas, J., Miskova, I., Rossner, P., Cerna, M., Mrackova, G., Peterkova, K.,Mumford, J., Meyer, S. et Sram, R. (1996). "Biomarker studies in northern Bohemia."Environmental Health Perspectives. 104.

[39] Nielsen, T., Jorgensen, H. E., Larsen, J. C. et Poulsen, M. (1996). "City air pollution of polycyclic aromatic hydrocarbon and other mutagens:occurence, source and health effects."Science of the Total Environment. 189/190: 41-49.

[40] Petry, T., Schmid, P. et Schlatter, C. (1996). "The use of toxic equivalency factors in assessingoccupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixture ofpolycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)." Chemosphere. 32: 639-648.

[41] Le Bihanic, F. (2013).Effets des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur les stades précoces de po.issons modèles. Développement de bioessais et étude comparée de mélanges.Thèse de Doctorat.Université de Bordeaux 1. France. P 28

[42] Pozo K, Perra G, Menchi V, Urrutia R, Parra O, Rudolph A, Focardi S (2011): Levels and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Lenga Estuary, central Chile. Mar. Pollut. Bull. 62, 1572-1576

[43] Vane CH, Harrison I, Kim AW (2007): Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. Sci. Total Environ. 374, 112-126

[44] Cachot J, Geffard O, Augagneur S, Lacroix S, Le Menach K, Peluhet L, Couteau J, Denier X, Devier MH, Pottier D, Budzinski H (2006): Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). Aquat. Toxicol. 79, 257-267

[45] Guzzella L, Roscioli C, Viganò L, Saha M, Sarkar SK, Bhattacharya A (2005): Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India. Environ. Int. 31,

523-534

[46] Adriano D.C., (1986). Trace elements in the terrestrial environment,New York, USA, Springer-Verlag.

[47] Kabata-Pendias A. and Pendias H., (1992). Trace elements in soils andplants, London, UK, CRC Press, 2nd ed.

[48] Smith K.A. and Paterson J.E., (1995). Manganese and cobalt, In Heavymetals in soils, Alloway B.J., ed., 224-243

[49] Baize D., (1988). Guide des analyses courantes en pédologie, Institutnational de la recherche agronomique, Paris, 172.

[50] Juste C., (1994). Matières organiques et comportement des élémentstraces dans le sol, Actes 4è journées de l'analyse de la terre(GEMAS): matières organiques et agricultures, 115-123.

[51] Ineris, (2006).Fiche de données toxicologiques et environnementalesdes substances chimiques, Version N02, 1avril.

[52] Plant J.A., Klaver G., Locutura J., Salminen R., Vrana K. andFordyce F.M., (1997). The Forum of European Geological SurveysGeochemistry Task Group inventory, 1994-1996, J Geochem.Explor., 59, 123-146.

[53] Salvarredy-Aranguren M.M., Probst A., Roulet M. and IsaureM.P., (2008). Contamination of surface waters by mining wastes in theMilluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): mineralogical andhydrological influences, Applied Geochemistry, 23, 1299-1324.

[54] Brown G.E., Foster A.L. and Ostergren J.D., (1999). Mineral surfacesand bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective,ProcNatlAcadSci, USA, 96, 3388–3395.

[55] Frost R.R. and Griffin R.A. (1977). Effect of pH on adsorption ofarsenic and selenium from Landfill Leachate by clay minerals, SoilScience Society of America Journal, 41, 53-57.

[56] Korte N.E. and Fernando Q. (1991). A review of arsenic (III) in groundwater, Critical Reviews in Environmental Control, 21, 1-39.

[57] MacDonald D., Ingersoll C. and Berger T. (2000). Development andevaluation of consensus-based sediment quality guidelines forfreshwater ecosystems, Archives of Environmental Contaminationand Toxicology, 39(1), 20-31.

[58] Jinqing Liu, Ping Yin, Bin Chen, FeiGao, Hongying Song andMeina Li, (2016). Distribution and contamination assessment of heavymetals in surface sediments of the Luanhe River Estuary, northwestof the Bohai Sea, Marine Pollution Bulletin, 109, 633-639.

[59] Chiffoleau J.F. (2001). La contamination métallique, Programmescientifiques Seine-Aval, Editions Ifremer, 39.

[60] Matusik J., Bajda T. and Manecki M. (2007). Immobilization ofaqueous cadmium by addition of phosphates, Journal of Hazardous Materials, 152, 332–1339.

[61] Collins C.R., ValaRagnarsdottir K. and Sherman D.M. (1999). Effectof inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmiumsorption to goethite, Geochimica et CosmochimicaActa, 63, 2989-3002.

[62] Wang K.J. and Xing B.S. (2004). Mutual effects of cadmium andphosphate on their adsorption and desorption by goethite,Environmental Pollution, 127, 13-20.

[63] McBride M.B. (1980). Chemisorption of Cd2+ on calcite surfaces, SoilScience Society of America Journal, 44, 26-28.

[64] Davis J.A., Fuller C.C. and Cook A.D. (1987). A model for trace metalsorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd2+ andsubsequent solid solution formation, GeochimicaCosmochimicaActa, 51, 1477-1490.

[65] ATSDR. (1992). Toxicological profile for vanadium and compounds,Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA,US Department of Health and Human Services, Public HealthService.

[66] Miramand P. and Fowler D. (1998). Bioaccumulation and Transfert ofVanadium in Marine Organismes, J Nriagu, Vanadium in theenvironment, Part 1, Chemistry and Biochemistry, New York, NY,John Wiley, 167-197.

[67] European Commission. (1996). Technical Guidance Document in support of CommissionDirective 93/67/EEC on risk assessment for new notifiedsubstances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on riskassessment for existing substances, European Commission, Luxemburg.

[68] Salomons W. and Förstner U. (1980). Trace metal analysis on pollutedsediments II: Evaluation of environmental impact, EnvironmentTechnology Letters, 1, 506-517.

[69] Grosbois C., Meybeck M., Lestel L., Lefèvre I. and Moatar F., (2012). Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France), Science of the Total Environment, 435, 290-305.

[70] MinbaleAschalea, YilmaSileshib, Mary Kelly-Quinnc and DerejeHailub, (2016). Evaluation of potentially toxic element pollution in the benthic sediments of the water bodies of the city of Addis Ababa, Ethiopia, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 4173-4183

[71] JoselynJimenez, (2016). Thèse de Doctorat, Comportement des ETMs dans les sédiments de surface du Golfe du Morbihan et la Baie de Quiberon : distribution spatiale, spéciation, biodisponibilité et relation avec les sédiments des ports et rivières, Géomorphologie, Université de Bretagne Sud., 87

[72] Menchaca I., Borja A., Belzunce-Segarra M.J., Franco J., Garmendia J.M., Larreta J. and Rodríguez J.G., (2012). An empirical approach to the determination of metal regional Sediment Quality Guidelines, in marine waters, within the European Water Framework Directive, ChemEcol, 28, 205-220

[73] Edeltrauda H., Ewa A. and Aleksander K., (2005). Distribution of trace metals in Odra River system: Water-suspended matter-sediment, Liminogy, 35, 185-198

[74] Hakänson L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach, Water Res., 14, 975–1003.

[75] Abrahim G.M.S. and Parker R.J., (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Environ Monit Assess, 136, 227– 238

[76] Müller G. (1969). Index of geo-accumulation in sediments of theRhine River, Geological J., 2, 108–118

[77] Kalantzi I., Shimmied T M., Pergantis S A., Papageorgiou N.,Black K.D. and Karakassis I. (2013) .Heavy metals, trace elements andsediment geochemistry at four Mediterranean fish farms, Sci TotalEnviron., 444, 128–137.

[78] Shang Z., Ren J., Tao L. and Wang X. (2015). Assessment of heavy metals in surface sediments from Gansu section of Yellow River, China, Environ Monit Assess, 187, 79 88.

[79] Muller G. (1979).Heavy-metals in sediment of the rhine-changessince 1971, Umschau in Wissenschaft und Technik, 79(24), 778–783.

[80] Turekian K K. and Wedepohl K K. (1961). Distribution of theelements in some major units of Earth's crust, GeolSoc of AmericaBull., 72, 75–192.

[81] Muller G. (1981). The heavy metal pollution of the sediments ofNeckars and its tributary: a stocktaking, Chemiker-Zeitung, 105,157–164.

[82] Tomlinson D C., Wilson J G., Harris C R. and Jeffery D W. (1980).Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries andthe formation of a pollution index, HelgoländerMeeresuntersuchungen, 33(1-4), 566–575.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude nous a permis de réaliser une caractérisation et une évaluation du niveau de contamination et d'accumulation de Co, As, Cd et V dans les sédiments de la rivière Seybouse.

L'étude granulométrique nous a montré que les sédiments ont une texture sablo-limoneuse, Cette texture 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). Généralement, la concentration des métaux augmente avec la diminution de la taille de grain.

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. Le pH du sédiment est une donnée essentielle car l'existence d'une phase minérale, sa spéciation et sa toxicité sont autant de paramètres liés au pH du milieu. L'adsorption des métaux sur la surface du sédiment augmente quand le pH est basique. Le pH des sédiments dans la zone d'étude est alcalin et varie de (7,75 à 8,33). Ce qui permet donc l'accumulation des métaux 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 sédiments de la station 1 et 2 présentent une CEC moyenne. Tandis que les sédiments de la station 3 présentent une CEC faible. Les valeurs de la CE des sédiments sont comprises entre 1<CE<2, indiquent que les sédiments analysés sont salins. Ces résultats sont en accord avec les valeurs du pH. Les sédiments étudiés présentent un taux en COT moyen compris dans l'intervalle 0,52 à 0,83%, dans l'ensemble, supérieurs à ceux observés dans d'autres écosystèmes aquatiques. Ceci est lié principalement aux rejets des eaux usées durant des années.

Le taux de matière organique dans les sédiments étudiés varie de 3,48 (S1) à 6,29 (S3). Ces quantités proviennent des déchets et rejets liquides urbains et des activités industrielles environnantes.

Les concentrations en carbonates dans la tranche 0-30 cm des sédiments étudiés varient de 4,46 à 6,54%, indiquant que les sédiments étudiés renferment peu de carbonates, ce qui réduit leurs participations dans les processus d'adsorption/désorption des métaux, car ils renferment des surfaces spécifiques sur lesquelles peuvent se fixer les métaux.

Les teneurs en phosphore total trouvées dans les sédiments peuvent favoriser le processus d'eutrophisation.

L'analyse diffractomètrique de rayons X a montré que la phase majoritaire dans les sédiments étudiés est le quartz. Les spectres indiquent la présence de montmorillonite, de petites quantités de goethite, de calcite et calcite magnésienne.

L'analyse par HPLC, nous a permis de déterminer les concentrations en naphtalène et benzo(b)fluoranthène dans les sédiments étudiés (Ech1, Ech2 et Ech3) qui sont largement inférieures aux valeurs guides (TEC, PEC et MEC) ce qui montre que les quantités trouvées n'ont pas d'effet immédiat sur le milieu.

Pour le reste des HAP analysés, leurs concentrations dépassent les valeurs TEC. Aussi, leurs valeurs sont inférieures aux valeurs PEC et MEC. Ce qui signifie que les organismes les plus sensibles sont affectés par les HAP. D'autre part, les résultats obtenus montrent que les sédiments étudiés contiennent des concentrations en acénaphtène de 80, 86 et 75 µg / kg MS respectivement dans les échantillons 1, 2 et 3. Ces valeurs sont presque le double de la valeur MEC qui est de 48 µg / kg MS et du même ordre que la valeur PEC qui est de 89 µg / kg MS. Ce qui signifie que les quantités d'acénaphtène peuvent causer des effets nocifs sur l'environnement.

Selon le calcul des indices caractérisant l'origine des HAP, la contamination des sédiments par les HAP d'origine pyrolytique.

Cette pollution par les HAP observées dans les sédiments peut donc s'expliquer par l'émission dans l'atmosphère de composés issus de combustions incomplètes. L'accumulation des HAP dans les sédiments de l'oued Seybouse semble donc liée à des activités humaines utilisant des combustibles fossiles ou des combustibles comme le bois susceptibles d'émettre des HAP dans l'atmosphère.

La distribution des métaux étudiés des sédiments de la Seybouse et de Meboudja est dans l'ordre V >Co>As >Cd, montre une relation avec l'occupation des sols de la région. Elle est liée aux différentes activités urbaines, agricoles et industrielles.

Les concentrations des métaux lourds des sédiments prélevés en été sont légèrement plus élevées que celles des deux autres saisons.

Selon les résultats obtenus, nous pouvons avancer que les sédiments de la Seybouse à une profondeur de 0-30 cm sont de mauvaise qualité.

Les contributions anthropiques des métaux dans les sédiments ont été étudiées. Différents indices de pollution : le facteur de contamination (FC), l'indice de géoaccumulation (Igeo), le degré de contamination modifié (mCF) et l'indice de charge de pollution (PLI), ont été utilisés pour fournir un classement relatif de la zone d'étude.

Ces paramètres indiquent que dans l'ensemble, les sédiments étudiés sont non pollués à modérément pollués. Sauf, en été, les sédiments de la station 3 sont modérément à fortement pollués. Enfin, quel que soit la saison, les valeurs de PLI sont >1, indiquant une détérioration progressive de la qualité des sédiments. Particulièrement, en été, la station 3 donne des valeurs de PLI > 2, confirmant que les sédiments de cette station sont les plus contaminés par les métaux étudiés.

Annexe

I.1 Détermination de la densité réelle (Dr)

Matériel :

-Pycnomètre de 100 mL

-Dessiccateur.

-Trompe à vide.

Mode opératoire :

On effectue les mesures sur les échantillons de sédiments séchés à l'air.

On introduit 10 g de sédiments secs dans le flacon à densité (pycnomètre), on le rempli à moitié d'eau distillée. On agite et on place le flacon dans un dessiccateur. A l'aide d'une trompe à vide on fait le vide pendant 30 minutes. On laisse reposer une nuit.

Le lendemain, on remplit le flacon avec de l'eau distillée jusqu'au trait de repère. On ferme à l'aide d'un bouchon.

On pèse rapidement le flacon, soit M(g). On vide le flacon à densité puis on effectue une pesée après l'avoir rempli d'eau distillée, soit m (g).

La densité réelle (Dr) est obtenue à partir de l'expression :

Dr = Masse des sédiments secs/Volume des sédiments, soit :

$$10/ (m + 10) – M \qquad (I.1)$$

I.2 Détermination du taux d'humidité résiduelle. Norme ISO 11465 : 1993- 1994

Préparation de l'échantillon :

On Place l'échantillon sur une surface n'absorbant pas l'humidité, on mélange l'échantillon et on enlève toutes les pierres et brindilles dont le diamètre dépasse 2 mm.

Mode opératoire :

- On pèse le récipient (m_0) ;

- On transfère 10 à 15 g d'échantillon séché dans le récipient et on détermine la masse de l'échantillon et du récipient (m1) ;

- On place 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) ;

-On laisse refroidir le récipient dans un dessiccateur durant au minimum 45 minutes ;

-On détermine la masse du récipient (m_2).

Calcul :

Le taux d'humidité résiduelle :

$H\ (\%) = [(m_1 - m_2) / (m_1 - m_0)] * 100$ (I.2)

I.3 Détermination du pH (Eau). Norme ISO 10390 : 2005

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 :

- On prélève 5 g d'échantillon ;
- On transfère cette masse dans un bécher et on ajoute 5 fois son volume d'eau ;
- On agite à l'aide d'un mélangeur durant (60 ± 10) minutes et on attend 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 :

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

Mesures du pH :

On mesure la température de la suspension et on veille à ce que ces températures soient identiques à celles des étalons (pas plus de 1 °C de différence).

- On mesure 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.
- On relève le pH lorsque l'équilibre est atteint (variation maximale de 0.02 unités sur une période de 5 secondes).

I.4 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC), méthode de Metson. Norme AFNOR NF X 31-130 (1993)

Protocole :

On utilise une colonne de percolation (qui ressemble à une colonne de chromatographie), on ajoute du coton, puis une prise d'essai pour chaque sol égale à 2,5 ± 0,005 g tamisé à 2 mm,

puis on ajoute environ 75 mL d'acétate d'ammonium ($C_2H_7NO_2$, pH = 7,1mol/L), que l'on laisse percoler. Au total, il faut réaliser cinq percolations.

L'échantillon est ensuite rincé à l'alcool éthylique. Il est généralement nécessaire d'effectuer six rinçages pour obtenir une élimination complète des ions ammonium en excès. A la suite du rinçage, l'échantillon est mis à sécher pendant 24 h à température ambiante. L'échantillon est placé dans un récipient à agitation. L'extraction des ions ammonium est réalisé grâce à (50 ± 0,1) mL de NaCl (1 mol/L). L'agitation dure 1 heure.

La solution ensuite est filtrée (sur des filtres sans cendres). Vingt-cinq millilitres du filtrat sont versés dans le ballon d'un appareil à distiller à l'aide d'une pipette, ainsi que 10 mL de soude NaOH (33% dans l'eau (m/v)), ensuite on complète à 200 mL par l'eau distillée et on ajoute des régulateurs d'ébullition (comme par exemple des pierres ponce).

Ajouter dans le récipient de récupération du distillat, 40 ± 0,1 mL de l'acide borique (40 g/L) et quelques gouttes d'indicateur de Toshiro, plonger l'extrémité du réfrigérant sur une profondeur d'au moins de 1mL, dans le liquide de récupération, on ajoute quelques gouttes de phénophtaléine dans le ballon de l'appareil à distiller. (Vérifier l'étanchéité d'assemblage de l'appareil).

On chauffe progressivement le ballon de façon à distiller environ 150 mL. On vérifier la neutralité du filtrat qui s'écoule à l'extrémité du réfrigérant au moyen d'un papier pH ou phénophtaléine. Si la réaction est alcaline, on poursuit la distillation.

On procède au titrage d'ammoniaque par la solution sulfurique de 0,025 mol/L. Et en parallèle on effectue un essai à blanc (sans filtrat du départ), et on calcul comme suit :

$$T = (V1-V2) \times 2C \times 50\times 100 / V \times m \qquad (I.3)$$

- V1 : volume de l'acide sulfurique utilisé pour l'essai, exprimé en mL;
- V2 : volume de l'acide sulfurique utilisé pour l'essai à blanc, exprimé en mL;
- C : est la concentration de l'acide sulfurique, en mol/L ;
- V : volume de prise d'essai pour la distillation, en mL;
- m : prise d'essai, en g.

La valeur de capacité d'échange cationique T est exprimée en méq / 100g.

Remarque *:* on peut effectuer le dosage par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 600 nm au lieu de faire un dosage par une solution sulfurique.

I.5 Détermination de la conductivité. Norme NF 31-113

Mode opératoire

On pèse 10 g d'échantillon de sédiment préparé pour essai qu'on transvase dans un flacon en polyéthylène, on y ajoute 50 mL d'eau distillée, on ferme le flacon et on place un agitateur magnétique, on agite pendant 30 min. Après filtration, on mesure la conductivité de la solution obtenue. Les mesures sont réalisées à température contrôlée et maintenue à 20 ± 1°C. Le conductimètre utilisé est un METTLER TOLEDO MPC 227.

I.6 Détermination du carbone total (COT) et de la matière organique (MO). Norme DIN EN 1414

Procédure

Le mode opératoire passe par trois étapes :

1-Une extraction du sédiment par du di-chlorure de calcium($CaCl_2$) est faite avant l'analyse du COT.

L'extraction est réalisée avec une solution de $CaCl_2$ à 0,01 $mol.l^{-1}$. 10 grammes d'échantillon sont mis en agitation dans 100 mL de solution pendant 2 h. Après 10 mn de centrifugation à 1300 g, le surnageant est filtré (0,22 µm) puis acidifié (0,5 % HCl) avant le dosage spectrophotométrie. Il s'agit d'une extraction par une solution saline non tamponnée permettant la solubilisation des éléments par des réactions d'échanges cationiques.

2- L'élimination du carbone inorganique (CIT) de l'échantillon de sédiment par agitation.

3- Décomposition oxydative du carbone organique (COT) en dioxyde de carbone (CO_2) et détermination. La minéralisation se fait pendant 2h à 120^0C. Le dosage a été réalisé par un spectrophotomètre de marque NANACOLOR UV/Vis sous une longueur d'onde de 585 nm.
La teneur en COT dans les sédiments permet de déterminer la teneur en matière organique (MO%) d'après la relation :

$$MO\ (\%) = COT\ (\%) \times 1,724 \qquad (I.4)$$

I.7 Détermination du taux de carbonates par la méthode de calcimètre de Bernard. Norme : AFNOR, 1987 « Norme X31-105, juillet 1982

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.

Réactifs :

Acide chlorhydrique concentré (HCl = 6 M)

Calcaire pur ($CaCO_3$), 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 :

On remplacer le sédiment par de l'eau distillée et procéder comme ci-dessous.

1. On pèse une prise d'essai et noter la masse m, en g.

2. On introduit la prise d'essai dans un erlenmeyer. On rince d'éventuels dépôts sur les parois avec de l'eau distillée, en humectant sans excès l'échantillon avec de l'eau distillée

3. On introduit dans l'erlenmeyer 10 mL HCl (6 M) avec une pipette.

4. On ferme l'erlenmeyer en le raccordant au tuyau souple du calcimétre. On prend soin de ne pas faire couler d'HCl sur l'échantillon. On régle le calcimètre à zéro en ouvrant le robinet latéral, puis on referme ce robinet.

5. On verse lentement HCl sur l'échantillon en inclinant le flacon. Il se produit alors un dégagement rapide de CO_2 refoulant l'eau dans la colonne du calcimètre.

6. On continue de secouer l'erlenmeyer jusqu'à stabilisation du niveau d'eau. Tout le $CaCO_3$ alors réagit avec HCl.

7. On équilibre la pression interne avec la pression atmosphérique en abaissant l'ampoule, de manière à faire coïncider les 2 niveaux d'eau.

8. On lit et on note 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 :

On répéte 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_2dégagé, soit V0.1 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. On lit et on note le volume de CO_2dégagé, soit V0.2en 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 à105°C).

m0.1 ou m0.2 (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.

V0.1 (en ml) = volume de CO_2 dégagé pour 100 mg de $CaCO_3$.

V0.2 (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 :

$$CaCO_3 total\ (\%) = (m\ 0{,}1 * V/m * V0{,}1) * 100 = (10 * V/m * V0{,}1) \qquad (I.5)$$

Pour les échantillons où V est supérieur à 50 ml, le $CaCO_3$total est donné par la formule :

$$CaCO_3 total\ (\%) = (m0.2 * V/m * V0.2) * 100 = (20 * V/m * V0.2) \qquad (I.6)$$

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

I.8 Dosage du Phosphore total (Ptot). Norme DIN EN ISO 6878-D11

Technique :

-On fait réagir les ions orthophosphates avec le molybdate d'ammonium pour donner de l'acide phosphomolbydique.

-On réduit l'acide phosphomolbydique en bleu molybdène. On procède par

Par une minéralisation oxydative à 100-120°C pour libérer les polyphosphates et le phosphate organique.

- La détermination du taux de phosphore total a été réalisée par un spectrophotomètre de marque NANOCOLOR à une longueur d'onde de 690 nm.

Les dosages, ont nécessités un étalonnage qui consiste à mesurer la densité optique ou l'absorbance d'une série de solution de concentrations précises connue et de tracer la droite d'étalonnage qui servira à déterminer les concentrations des solutions inconnues à partir des mesures de l'absorbance, en calculant préalablement la pente de droite d'étalonnage par régression linéaire.

I.9 Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

Matériel :

-Balance de précision.

-Lyophilisateur.

-Tube extracteur de de soxhlet : tube de 125 mL, muni d'un ballon de 250 mL et d'un condensateur approprié.

-Evaporateur rotatif sous vide.

Réactifs (PA) :

-Hexane.

-Acétone.

-Silice de magnésium (granulométrie comprise entre 150 et 250 µm, activé par chauffage à 550 ^{0}C pendant 2 heures.

-Sulfate de sodium anhydre

-Cuivre en lamelles préalablement activé à l'acide nitrique dilué (5 % v/v) puis rincé à l'eau puis à l'acétone et séché.

Mode opératoire

On procède à la déshydratation par lyophilisation de l'échantillon. On monte l'extracteur de soxhlet sous la hotte avec :

-2,5 g d'échantillon lyophilisé ;

-200 mL de solvant (on ajoute quelques granules de régulateur d'ébullition).

On lance le chauffage de façon à extraire pendant 8 heures entre 4 cycles à cycles par heure. Lorsque l'extrait est refroidi, il est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif à vide puis séché 30 minutes sur sulfate de sodium anhydre ; le volume final est ajusté à 50 ml.

Purification de l'extrait :

-On dépose l'extrait (2 mL concentrés à environ 1 mL) et l'hexane de rinçage du tube et faire pénétrer dans la couche de Na_2SO_4.

-On dépose 50 mL d'hexane et on élue goutte à goutte en receuillant l'éluat dans un ballon.
-On concentre le contenu du ballon sous vide et on transvase dans un tube à vis.
-On concentre sous courant d'azote à sec et on ajoute précisément 1 mL de méthanol pour un dosage en HPLC.

Publications et communications

Publications et communications

Publications :

1- Belaidi O., Bouhedja Y A., Louhi A., Achouri M and Hammadi A. (2018). Physico-chemical Characterization and Contamination Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Seybouse River-Case of the Industrial Zone of Annaba (Northeast Algeria). Res. J. Chem. Environ. Vol. 22 (6).
Website: http://www.worldresearchjournals.com.

2- Achouri M., Louhi A.and Belaidi W. (2017). Study of contamination and accumulation of some heavy metals in agricultural soils and durum wheat of industrial zone in Annaba (Northeast Algerian). Jr. of Industrial Pollution Control 33(1).p 645-656. http://www.icontrolpollution.com.

Communications :

1- Evaluation du niveau de pollution des sédiments de l'oued Seybouse par les éléments trace métallique (Fe, Co et Zn). Conférence nationale, pollution et Déchets Industriel (2014), Université 20 Août 1955 Skikda.

2- Propriétés physico-chimique des sédiments de la région d'Annaba. First International congres on biotechnologies for sustainable development. (2017), Université M'hamed Bougara Boumerdes.

3- Distribution et impact environnementaux des métaux lourds dans les sédiments (Cas de la zone d'el Hadjar). Septième Colloque International Sciences & Environnement. (2018). Faculté des Science de Bizerte.

4- Effet de la séparation granulométrique sur la composition des sédiments en métaux lourds de la région d'Annaba. Conférence nationale sur les Risques Industriels et Environnement 17, 18 Octobre 2018, Université 20 Août 1955 Skikda.

5- Biosurveillance de la pollution et de la toxicité des sédiments par l'analyse des niveaux de contamination de mercure. Séminaire international environnement et toxicologie 18 et 19 février 2019. Université Fréres Mentouri Constantine 1.