

THESE

Inscrit Sous le N° :
Date le: 07 MARS 2011
Code: 4657

Présentée à

L'UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID TLEMCEEN

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'ETAT

En Chimie

Par

Nacéra DALI YOUCEF

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES POLLUANTS

METALLIQUES DANS LES SEDIMENTS DE

OUED TAFNA (OUEST ALGERIEN)

Soutenue le 14 Mai 2005 devant la commission d'examen :

TALEB BENDIAB Sid Ahmed	Professeur (U. Tlemcen)	Président
DERRICHE Zoubir	Professeur (U.S.T.Oran)	Directeur de Thèse
OUDDANE Baghdad	Professeur (U.S.T.Lille)	Co-Directeur de Thèse
CHERIF Leila	Professeur (U. Tlemcen)	Examineur
HADJEL Mohamed	Maitre de Conférences (U.S.T.Oran)	Examineur
SEMMOUD Ahmed	Maitre de Conférences, HDR (U.S.T.Lille)	Examineur

REMERCIEMENTS

Le travail qui fait l'objet de cette thèse a été initié au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux de L'Université des Sciences et Technologies d'Oran sous la Direction de Monsieur Le Professeur Zoubir DERRICHE, puis continué au Laboratoire de Chimie analytique et marine de Lille, dirigé par Michel WARTEL, Professeur à L'Université de Lille I, puis après son départ « officiel » en retraite, par le Professeur Jean-Claude FISCHER.

Qu'il me soit permis de les remercier. Ils m'ont rapidement accordé leur confiance et m'ont offert les moyens pour réaliser ce travail ainsi qu'un vaste espace de liberté pour mener à bien cette recherche. Je tiens également à les remercier pour leurs conseils scientifiques, leurs disponibilités et leurs encouragements réguliers.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur Sid Ahmed TALEB BENDIAB de L'Université de Tlemcen d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Merci tout particulièrement à Monsieur Baghdad OUDDANE, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, qui a assuré la direction de cette recherche en France avec efficacité, rigueur et bonne humeur. Je le remercie très amicalement et lui adresse toute ma reconnaissance pour avoir accepté de m'encadrer en France.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Madame **Leila CHERIF** Professeur à l'Université de Tlemcen, Monsieur **Mohamed HADJEL** Maîtres de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies d'Oran et Monsieur **Ahmed SEMMOUD** Maître de Conférences, HDR à l'Université des Sciences et Technologies de Lille I, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie des jurys de cette Thèse.

Un grand merci à **Philippe RECOURT** et **Herve VEZIN** pour leurs aides techniques et scientifiques durant ma formation en France.

Merci à **Christine GRARE** pour son aide inconditionnelle pour dénicher le matériel nécessaire à la réalisation de ce travail. Merci aussi à **Francine DAVID**, à **Sita ZONGO** et **Jean-François BARTHE** (le technicien multifonction).

Je tiens aussi à remercier tous les enseignants chercheurs permanents ou de passage qui m'ont soutenu dans mon effort. En particulier : **Ulrich MASCHKE** (pour son exemple de persévérance), **Yves Auger** (le grand collectionneur de sable), **Abdellatif BOUGHRIET** (pour ses précieux conseils).

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
ACCUMULATION DES METAUX DANS LES SEDIMENTS	4
I.1 Origine des métaux	4
I-1-1 Métaux majeurs	5
I-1-2 Métaux traces	5
I.2 Nature des sédiments	5
I-2-1 Origine des sédiments	5
I-2-2 Composition des sédiments	6
I-2-2-1 Composition géochimique	6
I-2-2-2 Composition granulométrique du sédiment	7
I-2-3 Types de sédiments	8
I-2-3-1 Sédiments torrentiels et fluviaux	8
I-2-3-2 Sédiments volcaniques	8
I-2-3-3 Sédiments glaciés	9
I-2-3-4 Sédiments des hautes montagnes	9
I-2-3-5 Sédiments éoliens	9
I.3 Origine des métaux dans les sédiments	10
I.3.1 Rejets métalliques	10
I.3.2 Notion de biodisponibilité	13
I.3.3 Notion de spéciation	14
I-3-3-1 Fraction échangeable	15
I-3-3-2 Fraction carbonatée	15
I-3-3-3 Fraction liée aux oxydes et aux hydroxydes de fer et de Manganèse	16

1-3-3-4 Fraction organique	17
1-3-3-5 Fraction résiduelle	17
1.3.4 Titration	18
I-4 Interaction entre les métaux lourds et les sédiments	18
CHAPITRE II	
PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE	20
II.1 Description du bassin versant	20
II-1-1 Rive gauche	21
II-1-2 Rive droite	22
II-1-3 Aval Tafna	23
II-1-3-1 Système estuarien	23
II-2 Géologie	25
II-3 Climatologie	28
II-4 Zones d'activités de la wilaya de Tlemcen	28
II-4-1 Chetouane	29
II-4-2 Maghnia	31
II-4-3 Seb dou	31
CHAPITRE III	
MATERIEL ET METHODES	32
III-1 Campagnes	32
III-2 Granulométrie	32
III-3 Le carbone	34
III-4 Mise en solution des sédiments	34
III-4-1 Attaque totale	35
III-4-2 Extractions séquentielles	35
III-4-2-1 Extractions de Tessier	35
III-4-2-2 Schema du BCR	37

II-4-3 Titration acide	38
III-4-3-1 Préparation des suspensions	39
III-4-3-2 Préparation des suspensions et titration	40
III-4-3-3 Filtration	40
III-4-3-4 Acidification	40
III-5 Techniques d'analyse	40
III-5-1 Spectroscopie d'émission atomique	41
III-5-1-1 Analyse des sédiments par ICP-AES	41
III-5-2 Surface spécifique	45
III-5-3 Analyse minéralogique	46
III-5-4 Analyse par résonance paramagnétique électronique	47
PARTIE IV	
RESULTATS ET DISCUSSION	49
IV-1 Analyse granulométrique	49
IV-2 Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)	50
IV-3 Minéralisation des sédiments	51
IV-3-1 Minéralisation totale	51
IV-3-1-1 Les éléments majeurs	51
IV-3-1-2 Les éléments mineurs	54
IV-3-1-3 Indice de Pollution (I ^P)	60
IV-3-2 Attaque séquentielle	62
IV-3-2-1 Les éléments majeurs	65
IV-3-2-2 Les éléments mineurs	65
IV-3-3 Comparaison de divers schémas d'extractions séquentielles	76
IV-4-Titration acide	78
IV-4-1 Eléments majeurs	79
IV-4-2 Eléments mineurs	81
VI-4-3 Détermination et comportement des phases minéralogiques	81

CHAPITRE V

PHENOMENES AUX INTERFACES DANS LES

SEDIMENTS

84

V-1 Comportement des métaux dans les sédiments et mécanismes de Fixation

V-1-1 Type d'interaction métal sédiment

84

84

V-1-1-1 Echange cationique

84

V-1-1-2 Adsorption spécifique

87

V-1-1-3 Complexation de la matière organique

88

V-1-1-4 Précipitation, co-précipitation

89

V-1-2 Conditions d'adsorption des métaux lourds par les sédiments

91

V-1-2-1 Effet du temps de contact

91

V-1-2-2 Effet du pH

91

V-1-2-3 Ordre de la réaction

92

V-1-3 Etude et modélisation de la sorption des métaux

92

V-1-3-1 Types d'isothermes

93

V-1-3-1-1 Isotherme de type I

93

V-1-3-1-2 Isotherme de type II

95

V-1-3-1-3 Isotherme de type III

95

V-1-3-1-4 Isotherme de type IV et V

95

V-1-3-2 Modèle d'adsorption

95

V-1-3-2-1 Modèle de Langmuir

96

V-1-3-2-2 Modèle de Freundlich

97

V-2 Phénomènes d'adsorption des métaux sur les sédiments

98

V-2-1 Introduction

98

V-2-2 Protocoles expérimentaux

98

V-2-3 Cinétiques d'adsorption à pH libre

98

V-2-3-1 Effet du temps de contact

99

V-2-3-2 Effet du pH

103

V-2-3-3 <i>Ordre des réactions</i>	106
V-2-4 Modélisation des réactions d'adsorption	108
V-3 Cinétique d'adsorption dans l'eau Milli-Q Plus tamponnée à pH ~ 7	119
V-3-1 Introduction	119
V-3-2 Effet du temps de contact	119
V-3-3 Ordre des réactions	120
V-3-4 Isothermes d'adsorption	123
II-3-5-Modèles des Isothermes	124
III-3-5-1 <i>Modèle de Freundlich</i>	124
II-3-5-2 <i>Modèle de Langmuir</i>	126
V-3-6 Conclusion	127
V-4 Cinétique de Manganèse	128
V-4-1 Introduction	128
V-4-2 Effet du temps de contact	128
V-4-3 Ordre de la réaction	129
V-4-4 Effet de la concentration initiale	130
V-4-5 Rôle de la phase carbonatée	131
V-4-5-1 <i>Cinétiques d'adsorption</i>	131
V-4-5-2 <i>Ordre des cinétiques</i>	132
V-4-6 Effet de Variation de masse	133
V-4-7 Isotherme d'adsorption du manganèse	135
V-4-8 Modèles d'adsorption	136
V-4-8-1 <i>Modèle de Freundlich</i>	136
V-4-8-2 <i>Modèle de Langmuir</i>	137
V-4-8 Conclusion	137
V-5 Cinétique de Zinc	138
V-5-1 Introduction	138
V-5-2 Effet du temps de contact	138
V-5-3 ordre de la réaction	139
V-5-4 Effet de la concentration initiale	140
V-5-5 Rôle de la phase carbonatée	141

<i>V-5-5-1 Cinétiques d'adsorption</i>	141
<i>V-5-5-2 Ordre des cinétiques</i>	142
<i>V-5-6 Effet de Variation de masse</i>	143
<i>V-5-7 Isothermes d'adsorption du zinc</i>	145
<i>V-5-8 Modèles d'adsorption</i>	145
<i>V-5-8-1 Modèle de Freundlich</i>	145
<i>IV-5-8-2 Modèle de Langmuir</i>	146
<i>V-5-9 Conclusion</i>	147
CONCLUSION GENERALE	148
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	151
LEXIQUE	174
ANNEXES	176

Listes des figures et des tableaux

Listes des figures

Figure II-1 : Situation du bassin versant de la Tafna	20
Figure II-2: Tracé de l'aval Tafna d'après Tinthoin (1948)	24
Figure II-3. Carte géologique du NW algérien (Yadi, 1991)	27
Figure III-1 : Positionnement des points de prélèvements	33
Figure III-2 : Extraction séquentielle selon Tessier (1979)	36
Figure III-3: Processus intervenant lors de l'atomisation (Skoog et Leary, 1992)	43
Figure III-4 : Schéma d'une torche. (Source à plasma à couplage inductif, d'après Fassel, 1978)	44
Figure III-5: Schéma général d'un spectromètre RPE	48
Figure IV -1: Distribution granulométrique de Xe	49
Figure IV-2 : Spectre DRX du point Xe	50
Figure IV-3-a: Teneurs moyennes en Al en mg.g^{-1} dans différents points de prélèvement	52
Figure IV-3-b: Teneurs moyennes en Ca en mg.g^{-1} dans différents points de prélèvement	52
Figure IV-3-c: Teneurs moyennes en Fe en mg.g^{-1} dans différents points de prélèvement	53
Figure IV-3-d: Teneurs moyennes en Mg en mg.g^{-1} dans différents points de prélèvement	53
Figure IV-3-e: Teneurs moyennes en Ti en mg.g^{-1} dans différents points de prélèvement	54
Figure IV-4-a: Teneurs moyennes en Cr en mg.kg^{-1} dans différents points de prélèvement	56
Figure IV-4-b: Teneurs moyennes en Cu en mg.kg^{-1} dans différents points de prélèvement	56
Figure IV-4-c: Teneurs moyennes en Mn en mg.kg^{-1} dans différents points de prélèvement	57

Figure IV-4-d: Teneurs moyennes en Ni en mg.kg^{-1} dans différents points de prélèvement	57
Figure IV-4-e: Teneurs moyennes en V en mg.kg^{-1} dans différents points de prélèvement	58
Figure IV-4-f: Teneurs moyennes en Sr en mg.kg^{-1} dans différents points de prélèvement	58
Figure IV-4-g: Teneurs moyennes en Pb en mg.kg^{-1} dans différents points de prélèvement	59
Figure IV-4-h: Teneurs moyennes en Zn en mg.kg^{-1} dans différents points de prélèvement	59
Figure IV-5: Indice de pollution des différents sites étudiés	62
Figure IV-6: Répartition de Al, Ca, Fe, Mn et Ti dans les quatre fractions sédimentaires : carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle	66
Figure IV-7 a : Répartition de Cu, Cr, Mn et Sr dans les quatre fractions sédimentaires : carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle	67
Figure IV-7-b: Répartition de Pb, Ni, V et Zn dans les quatre fractions sédimentaires : carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle	75
Figure IV-8-a : Spectre RPE de l'échantillon Xp sans aucun traitement	70
Figure IV-8-b : Spectre RPE de l'échantillon Xp après extraction de la phase carbonatée	71
Figure IV-8-c : Spectre RPE de l'échantillon Xp après extraction de la phase des oxydes	72
Figure IV-9 : Spectre D.RX. du sédiment Xp	73
Figure IV-10-a: Répartitions moyennes de Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V et Zn dans les quatre fractions sédimentaires du site Xp amont de l'estuaire: carbonate, oxyde, organique et résiduelle, selon le protocole du Tessier	77
Figure IV-10-b: Répartitions moyennes de Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V et Zn dans les quatre fractions sédimentaires du site Xp amont de l'estuaire : carbonate, oxyde, organique et résiduelle, selon le protocole du BCR	77
Figure IV-11-a: Les fractions mobilisées dans l'eau <i>Milli-Q Plus</i> des éléments majeurs par titrations acide du sédiment en fonction du pH	80

- Figure IV-11-b:** Les fractions mobilisées dans l'eau *Milli-Q Plus* des éléments mineurs par titrations acides du sédiment en fonction du pH 82
- Figure IV-12 :** Evolution des pH mesurés en fonction des volumes d'acide chlorhydrique ajoutés aux sédiments (Xp) mis en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus* (1 g/l) 83
- Figure V-1:** Représentation schématique d'un système d'échange eau-sédiment (Serpaud et al., 1994) 85
- Figure V-2:** Représentation schématique de la nature des liaisons des cations et des anions sur une surface d'oxydes ou d'alumino-silicates en solution (Sigg et al, 1994) 86
- Figure V-3 :** Principaux types d'isothermes d'adsorption (Brunauer et al., 1938) 94
- Figure V-4-a :** Cinétique d'adsorption du Cr, Cu, Mn, Ni, V et Zn par le sédiment brut à pH libre, $m = 1 \text{ g/l}$, $C_0 = 2,2 \text{ mg.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ 100
- Figure V-4-b:** Cinétique d'adsorption du Cr, Cu, Mn, Ni, V et Zn par le sédiment décarbonaté après traitement à $\text{pH} \sim 5$, $m = 1 \text{ g/l}$, $C_0 = 2,2 \text{ mg.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ 101
- Figure V-5:** Evolution du pH au cours du temps dans la solution métallique en contact avec le sédiment brut et le sédiment décarbonaté : $m=1\text{g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$ 103
- Figure V-6:** Evolution du pH d'une eau *Milli-Q Plus* exempte d'ions métalliques en présence du sédiment brut et le sédiment décarbonaté : $m=1\text{g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$ 104
- Figure V-7-a :** Evolution de la quantité métallique adsorbée par le sédiment brut en fonction du pH, $m = 1 \text{ g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$ 105
- Figure V-7-b :** Evolution de la quantité métallique adsorbée par le sédiment décarbonaté en fonction du pH, $m = 1 \text{ g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$ 105
- Figure V-8-a :** Ordre des cinétiques l'adsorption des métaux (Cr, Cu, Mn, Ni, V et Zn) par le sédiment brut (graphe de Lagergren), $T = 20^\circ\text{C}$ 107

- Figure V-18:** Cinétique d'adsorption du manganèse par le sédiment, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} \sim 7$, $m = 1\text{g/l}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 88\text{mg.l}^{-1}$ 128
- Figure V-19:** Ordre de la cinétique d'adsorption du manganèse, $C_i = 88\text{mg.l}^{-1}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$ 129
- Figure V-20 :** Effet de la concentration initiale en manganèse sur l'adsorption par le sédiment
 $m = 1\text{g/l}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} \sim 7$ 130
- Figure V-21 :** Cinétique d'adsorption du manganèse par le sédiment brut et du sédiment décarbonaté ($\text{pH} = 5$) dans l'eau naturelle de la Tafna, $C_i = 3\text{ppm}$, $m = 1\text{g/l}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$ 131
- Figure V-22 :** Ordre des cinétiques d'adsorption du manganèse par le sédiment brut et le sédiment décarbonaté à $\text{pH} 5$ dans l'eau de la Tafna, $C_i = 3\text{ppm}$, $m = 1\text{g/l}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$ 132
- Figure V-23:** Effet de la masse du sédiment utilisée sur la cinétique d'adsorption du manganèse, $C_0 = 4\text{mg.l}^{-1}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$ 133
- Figure V-24 :** Détermination de la masse optimale du sédiment 134
- Figure V-25 :** Isotherme d'adsorption du Manganèse par le sédiment $m = 1\text{g/l}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$ 135
- Figure V-26 :** Isotherme d'adsorption de Freundlich par le sédiment $m = 1\text{g/l}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$ 136
- Figure V-27 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir, $m = 1\text{g/l}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$ 137
- Figure V-28 :** Cinétique d'adsorption du zinc par le sédiment, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} \sim 7$, $m = 1\text{g/l}$, $[\text{Zn}] = 22\text{mg.l}^{-1}$ 138
- Figure V-29 :** Ordre de la cinétique d'adsorption du zinc $m = 1\text{g/l}$, $C_i = 22\text{mg.l}^{-1}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} \sim 7$ 139
- Figure V-30 :** Effet de la concentration initiale en zinc sur l'adsorption par le sédiment, $m = 1\text{g/l}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$ 140
- Figure V-31 :** Cinétiques d'adsorption du zinc par sédiment brut et le sédiment décarbonaté à $\text{pH} = 5$, $C_i = 26.10\text{mg.l}^{-1}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$ 141

Figure V-8-b : Ordre des cinétiques l'adsorption des métaux (Cr, Cu, Mn, Ni, V et Zn) par le sédiment décarbonaté (graphe de Lagergren), T = 20°C	107
Figure V-9-a : X - Isotherme d'adsorption du vanadium par le sédiment brut. Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé	110
Figure V-9-b : X - Isotherme d'adsorption de vanadium par le sédiment décarbonaté (SD). Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé	111
Figure V-10-a : X - Isotherme d'adsorption de zinc par le sédiment brut. Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé	112
Figure V-10-b : X - Isotherme d'adsorption du zinc par le sédiment décarbonaté (SD). Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé	113
Figure V-11-a : X - Isotherme d'adsorption de nickel par le sédiment brut. Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle Langmuir linéarisé	114
Figure V-11-b : X - Isotherme d'adsorption de nickel par le sédiment décarbonaté (SD). Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé	115
Figure V-12-a : X - Isotherme d'adsorption du manganèse par le sédiment brut. Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle Langmuir linéarisé	116
Figure V-12-b : X - Isotherme d'adsorption du manganèse par le sédiment décarbonaté (SD). Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé	117
Figure V-13 : Cinétique d'adsorption du Zn, Ni et Mn par le sédiment, pH ~ 7, Ci = 0.8 ppm, m = 1g/l, T = 20°C	120
Figure V-14 : Ordre des cinétiques d'adsorption du Zn, Cd, Ni et Mn par le sédiment, pH ~ 7, Ci = 0.8 ppm, m = 1g/l, T=20°C	122
Figure V-15 : Isotherme d'adsorption du Zn, Ni et Mn par le sédiment	123
Figure V-16 : Isotherme de Freundlich du Zn, Ni et Mn	125
Figure V-17 : Isotherme de Langmuir du Zn, Ni et Mn	126

Figure V-32 : Ordre des cinétiques d'adsorption du zinc par le sédiment brut et le sédiment décarbonaté à pH = 5, dans l'eau tamponnée à pH ~ 7, $C_i = 26.10 \text{ mg.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ 142

Figure V-33: Effet de la masse du sédiment utilisée sur la cinétique d'adsorption du zinc, $C_o = 2.5 \text{ mg.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ 143

Figure V-34 : Détermination de la masse optimale de l'adsorption du zinc par le sédiment 144

Figure V-35 : Isotherme d'adsorption du zinc par le sédiment, $m = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$ 145

Figure V-36: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du zinc (1 g.l^{-1}) 146

Figure V-37 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du zinc (1 g.l^{-1}) 147

Listes des tableaux

Tableau I-1 : Principaux secteurs d'activité susceptibles de rejeter des métaux dans l'environnement, d'après Dean et al., (1972) et Martin et al., (1976)	4
Tableau I-2 : Teneurs naturelles en métaux traces dans le matériel sédimentaire ; Toutes les valeurs sont exprimées en $\mu\text{g g}^{-1}$. (Boust, 1981 b)	12
Tableau I-3 : Métaux dans les sédiments fluviaux et marins (Martin et Meybeck, 1979)	13
Tableau I-4 : Biodisponibilité des métaux dans les sédiments d'après Environmental protection Agency (EPA, 1991)	14
Tableau I-5 : Réactifs utilisés pour la minéralisation de la fraction résiduelle des sédiments	15
Tableau II-1 : Zone d'activité dans la wilaya de Tlemcen	28
Tableau II-2 : Matières premières utilisées par quelques unités dans la zone de Chetouane et les caractères de leurs affluents	29
Tableau II-3 : Inventaires des déchets générés par la zone industrielle de Tlemcen	30
Tableau II-4 : Inventaires des déchets générés par les unités de Maghnia	31
Tableau II-5 : Inventaires des déchets générés par les unités de Sebdou	31
Tableau III-1 : Protocole du BCR pour une prise d'essai de 1 gramme (Rauret et al., 1999)	39
Tableau III-2 : Raies d'émission et limites de détection	45
Tableau III-3 : Paramètres instrumentaux	45
Tableau IV-1 : Analyses des standards certifiés (3 attaques par standard)	60
Tableau IV-2 : Résultats des analyses sur quelques métaux mineurs contenus dans les sédiments de référence CMR 601	64

Tableau IV-3 : Valeurs de structure fine (D) (Ouddane, 1990)

69

Tableau V-1 : Paramètres physico – chimiques des six métaux étudiés

102

Tableau V-2 : Equations relatives aux interactions métaux-sédiment brut

108

Tableau V-3 : Equations relatives aux interactions métaux-sédiment décarbonaté

108

INTRODUCTION

Les métaux peuvent être fixés par la phase solide mais ils peuvent aussi passer en solution, par des phénomènes de remise en suspension, ils peuvent migrer et ainsi contaminer la chaîne alimentaire. Le risque posé par le métal dépend davantage de son aptitude à migrer que de sa teneur totale dans le sédiment. Afin d'estimer cette mobilité, plusieurs approches ont été testées.

La répartition de chaque métal en quatre fractions en utilisant la méthode des extractions séquentielles. Elle permet d'atteindre les concentrations des métaux dans les phases carbonate, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, organique, et résiduelle.

Nous avons montré l'importance que constitue la phase carbonatée sur la remobilisation des métaux en suivant l'influence de l'ion Mn^{2+} au moyen des techniques: spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES), diffraction des rayons X (DRX); et la résonance paramagnétique électronique (RPE).

L'étude de la spéciation géochimique des sédiments a été également réalisée par une nouvelle approche basée sur la titration acide des sédiments mis en solution. Cette méthode permet contrairement à la méthode des extractions séquentielles, de préciser la spéciation, la mobilité et la réactivité des métaux traces dans les sédiments.

L'approche cinétique a été aussi réalisée pour estimer le potentiel de piégeage des métaux dans les sédiments.

Ce travail comporte cinq chapitres:

Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les métaux et les sédiments, la biodisponibilité, la spéciation, la titration et les interactions.

Dans le second chapitre une description du site d'étude est détaillée avec les zones d'activités industrielles.

Le troisième chapitre sera essentiellement consacré à la description de la technique d'échantillonnage, de conservation, et les protocoles expérimentaux de traitement des sédiments.

Nous terminons cette partie par une description des principales méthodes d'analyses des métaux utilisés au cours de ce travail.

Le chapitre quatre est consacré à la discussion des résultats des métaux totaux et leurs répartitions dans les sédiments.

Dans le cinquième chapitre, nous faisons le point sur les phénomènes d'interface dans les sédiments. Nous essayons d'apporter une contribution à l'étude des cinétiques d'adsorption, leur modélisation mathématique afin d'estimer leur capacité d'accumulation et une interprétation des différents phénomènes y est proposée.

Enfin, pour alléger la lecture du texte, les tableaux non indispensables à une bonne compréhension du mémoire, sont reportés en annexe.

CHAPITRE I

ACCUMULATION DES METAUX

DANS LES SEDIMENTS

I.1 Origine des métaux.

On entend par métaux lourds tous les métaux et métalloïdes à l'exception des alcalins et des alcalino-terreux. Ils proviennent des sources naturelles (érosion des roches et éruptions volcaniques) ou anthropiques (Tableau I-1)

Eléments	Secteurs d'activités
Cd	Production de soufre, photographie, plastiques, fongicides, insecticides, peintures antisalissures, céramiques, verreries, cimenterie, raffinage du pétrole, électrodépositions, engrais.
Cr	Papeterie peintures, teintures, explosifs, raffinages, engrais, aciers spéciaux, tanneries, céramiques, verres, photographie.
Cu	Papeterie engrais, raffinage, métallurgie, tannerie, photographie, traitement de surface, céramique
Hg	Papeterie, industrie chimique : fongicides, chlore, soude, plastiques, explosifs, combustion du charbon, énergie nucléaire.
Mn	Engrais, batterie sèches, verres, céramique, peinture.
Ni	Papeterie, engrais, raffinage, aciers inoxydables, électronique, électricité, galvanoplastie
Pb	Papeterie, engrais, raffinage, métallurgie, carburants (Pb tétraéthyle et tétraméthyle), imprimerie, canalisations, accumulateurs, céramiques, anti-rouille.
Ti	Fabrication de dioxydes de Titane, aéronautique.
V	Raffinage du pétrole, combustion de charbon, engrais, colorants.
Zn	Papeterie, engrais, raffinage, galvanoplastie, imprimerie, peintures, teintures, insecticides, peintures antisalissures, fibres artificielles, caoutchouc, pharmacie.

Tableau I-1 : Principaux secteurs d'activité susceptibles de rejeter des métaux dans l'environnement, d'après Dean et al., (1972) et Martin et al., (1976)

Nous regroupons ces métaux en métaux majeurs et métaux mineurs.

1.1.1 Métaux majeurs

Les métaux majeurs sont considérés comme essentiels à faibles concentrations pour les organismes vivants du point de vue nutritif et constitutionnel de ses organismes. Ils se trouvent associés à des protéines nécessaires à la croissance du phytoplancton à de faibles concentrations. Ils se trouvent également sous formes de nodules de nature biogène. Parmi les métaux majeurs citons : Al, Ca, Fe, Mg, Ti.

1.1.2 Métaux traces

Les éléments traces existent naturellement dans les sédiments. Ce sont des minéraux provenant de l'altération de la croûte terrestre, à travers différents processus de dissolution. Ils sont ainsi redistribués en concentrations très faibles dans les eaux et les sédiments.

Certains éléments traces s'avèrent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), mais deviennent toxiques dès que leur teneur excède un seuil donné. D'autres éléments traces (Cd, Hg, Pb, Sn) dont le caractère indispensable n'est pas démontré sont également toxiques au delà d'une certaine concentration (Baize, 1997).

1.2 Nature des sédiments

1.2.1 Origine des sédiments

Les sédiments sont les matériaux qui se déposent au fond des cours d'eau. Les particules solides qui constituent les sédiments peuvent avoir plusieurs origines (Warren, 1981). Ils sont essentiellement des produits de l'érosion, c'est à dire des matériaux détritiques caractérisés par leur taille, allant des blocs aux poussières de sédiments colloïdales. Les particules solides peuvent

également provenir de l'érosion hydrique des berges et des roches aquatiques, des organismes vivants aquatiques et des phénomènes de précipitation, il s'agit là essentiellement des précipités de carbonates de calcium, des oxydes de fer et de manganèse et des sulfures. Ces précipités peuvent se former à la suite de diverses contraintes naturelles (bassins anoxiques) ou industrielles (rejets métalliques dans les eaux alcalines).

Les plus nombreux sont dus à l'érosion par l'hydrosphère (eaux, glaciers) et sont plus ou moins remaniés par le vent, sans oublier les matériaux d'altération chimique, au nombre des quels se rangent les sols (Termier et Termier, 1960).

Les sédiments proviennent des matières en suspension et des matières en solution ; en effet, les carbonates, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse peuvent suivant les conditions physico-chimiques, précipiter et par la suite sédimenter après être restés en suspension.

I-2-2 Composition des sédiments

I-2-2-1 Composition géochimique

Les sédiments sont composés essentiellement de minéraux siliceux, carbonatés silico-alumineux (argiles) ferriques, phosphatés et salins; la matière organique également présente, est constituée de divers composés provenant de la dégradation chimique ou biologique plus ou moins avancée de la faune et de la flore aquatique.

Les espèces principales sont les argiles, le silt et les matières organiques. Une autre espèce peut avoir une part importante dans la constitution du sédiment, ce sont les carbonates, certains sédiments en contiennent jusqu'à 90%.

Les espèces minoritaires sont en générales, des oxydes et hydroxydes de fer, des matières organiques, parfois des carbonates et des argiles (Meguellati, 1982).

Ces divers composés sont donc dans des proportions très variables d'un sédiment à un autre et dépendent du bassin versant, des conditions hydrobiologiques d'un cours d'eau.

Les argiles minéralogiques proviennent de la décomposition de minéraux comme le feldspath, les micas, les amphiboles et les pyroxènes. La substitution de charges est une propriété fondamentale des argiles. Elle permet d'expliquer leur affinité pour les métaux lourds, du pouvoir tampon des sols et des sédiments, et de leur complexation avec la matière organique.

La présence de carbonates dans les sédiments dépend des conditions d'aération. Une oxygénation du milieu conduit à une acidification par le dioxyde de carbone, donc à la dissolution du carbonate et par voie de conséquence à la dissolution des carbonates. Le calcium joue un rôle important et présente une grande affinité pour les métaux lourds. Il est essentiel dans l'évolution de la matière organique, la formation des argiles, la nature du complexe argilo-humique et la nutrition de la flore aquatique.

Les oxydes de fer et de manganèse dépendent plus des conditions d'oxydoréduction du milieu que du pH. Ils apparaissent là où les eaux souterraines remontent à la surface et se présentent sous la forme de petites particules et contribuent à l'augmentation de la surface d'adsorption totale du sédiment.

La matière organique est essentiellement rattachée à la nature de la faune et de la flore du cours d'eau.

Les sulfures peuvent être d'origine organique ou minérale. En raison des conditions réductrices et d'anaérobies, les sulfures sont prépondérants par rapport aux sulfates dans les sédiments et sont à l'origine de leurs couleurs grise ou noire.

1-2-2-2 Composition granulométrique du sédiment

Suivant les régions géographiques les sédiments ont une granulométrie très différente. On distingue généralement la fraction grossière de la fraction fine.

Les méthodes de mesure de la texture granulométrique, ou granulométrie, sont variées (densimétrie, tamisage, analyse automatique par appareils de type Sedigraph ou Counter-Coulter,

etc.). L'expression des résultats se fait le plus souvent par des courbes granulométriques (courbe de fréquences ou courbes cumulatives) qui peuvent être comparés d'échantillon à échantillon (Sly, 1978). Les classes granulométriques couramment utilisées sont :

- fraction inférieure à 2 microns qui regroupe des argiles,
- fraction comprise entre 2 et 50 microns regroupe les limons ou silts,
- fraction comprise entre 50 microns et 2 mm regroupe les sables.

Les pourcentages des fractions fines ou grossières dépendent de la région et de la nature du milieu aquatique (rivières, estuaires, zones côtières). Dans tous les cas, ce sont les fractions fines et plus particulièrement les argiles qui sont responsables de la cohésion des sédiments en raison de leur propriété colloïdale.

1-2-3 Types de sédiments

1-2-3-1 Sédiments torrentiels et fluviaux

L'action des eaux courantes est essentiellement mécanique, les sédiments produits sont des particules de dimensions diverses plus ou moins émoussées selon la nature du transport. Les galets, les graviers, sables et boues avec des tailles décroissantes ont des propriétés des transports de plus en plus longues. Un calibrage de la charge est rapidement établi en fonction de la capacité du courant d'eau à charrier de dimensions et de poids variables. Les éléments solides sont rapidement mis en solution, ce qui accroît la salinité de l'eau et ajoute un caractère chimique à l'érosion purement mécanique.

1-2-3-2 Sédiments volcaniques

Une partie des produits éruptifs, aussitôt émis, est livrée aux agents de la sédimentation, à savoir le vent et les eaux courantes. De ce point de vue, les cendres volcaniques subissant le même traitement que les sédiments éoliens et fluviaux sont déposés aux mêmes endroits où, elles se trouvent intercalées entre les couches détritiques.

I-2-3-3 Sédiments glaciers

Ils sont du même style que les sédiments fluviaux, mais ils ne subissent ni abrasion ni calibrage. Ils constituent des moraines de surfaces (frontale, latérale, médiane), et surtout les moraines de fond sur lesquelles se concentrent les possibilités abrasives des glaciers. Les moraines de fond, nommées « till » en anglais, sont composées d'éléments pouvant être d'assez fortes tailles (blocs) et de boues plus ou moins fines, les moraines de surfaces comprennent surtout des matériaux grossiers. On retrouve dans les dépôts fossiles ce type de sédiments, en particuliers les argiles à blocs qui, lorsqu'elles sont consolidées, sont appelées tillites et représentent des moraines de fond.

I-2-3-4 Sédiments des hautes montagnes

En haute montagne la raideur des pentes accroît le rôle de la pesanteur. L'érosion, ne se fait guère par le ruissellement. Le principal agent de désagrégation est donc le gel, aidé souvent par les névés et les glaciers. Les sédiments résultants de la destruction des roches en haute montagne sont donc, d'une part, des éboulis et d'autre part, des moraines.

I-2-3-5 Sédiments éoliens

Les sédiments consécutifs à l'érosion par l'air se classent essentiellement en poussières et sables qui n'ont pas été élaborés dans leur ensemble par cette érosion proprement dite. Ils existent dans des pays arides ou s'exerce l'action du vent, la conséquence de l'érosion par ruissellement en poussière.

Les poussières qui résultent en suspension dans l'air agité sont, des limons d'origines fluviales, qui desséchés, sous un climat aride, peuvent alors être facilement transportés par les vents. A cette catégorie appartiennent le loess, poussière pétri détritique (souvent pétri glaciale) et « l'adobe des

solitudes» de l'Amérique centrale, que l'on range pratiquement parmi les limons remaniés dépôts éoliens.

I-3 Origine des métaux dans les sédiments

Certains éléments métalliques à l'état de traces (Zn, Cd, Pb, Cu, Hg...) exercent une action parfois bénéfique, mais plus souvent néfaste sur le règne animal ou végétal. L'étude de ces éléments regroupés sous le terme génériques de «métaux traces», connaît depuis l'avènement de techniques analytiques performantes, un grand développement dans le domaine écologique.

Ils peuvent être présents naturellement ou provenir d'apports artificiels dus :

- A des rejets, d'eau usée (ménagères et vannes) et d'eaux industrielles (carrières, graviers, rejets de lavage de mines et traitement de surfaces des métaux).
- A des particules des couches polluées de l'atmosphère, formé de carbone, de suies, de goudrons, de sels métalliques (Pb, Fe, Mg, Al, Ca, Na...) qui retombent et se retrouvent dans les eaux de ruissellement.

I.3.1 Rejets métalliques

Les rejets métalliques dans l'environnement, sous forme d'effluents liquides, d'émissions gazeuses, voire des déchets solides, sont liées à une utilisation massive des métaux dans les activités industrielles. La difficulté dans ce domaine est la quantification des rejets en fonction du temps et du type d'industrie.

Dans les milieux estuariens, les sédiments en suspension se concentrent pour former parfois un bouchon vaseux de forte turbidité, dont la dynamique est liée à la marée et le débit de l'eau. Ce bouchon vaseux de forte turbidité joue un rôle fondamental vis à vis de la qualité du milieu marin.

Les teneurs en métaux traces liés aux suspensions diminuent d'amont en aval. Cette diminution a une double origine ; le mélange des particules fluviales avec les particules marines moins chargées en métaux et le relargage dans l'eau sous forme dissoute d'une fraction de la phase particulaire lors des fortes remises en suspension dans le bouchon vaseux. Ce dernier mécanisme a pour effet de perturber la décroissance globale des concentrations en métaux dissous lors de la transition eau douce/eau salée (Boust 1891 a).

Les polluants à l'état particulaire sont temporairement stockés au niveau du bouchon vaseux surtout en période d'étiage ou les départs de sédiments en suspension vers le large sont réduites (Avoine et al., 1986).

Les valeurs données dans le tableau I-2 permettent de cerner les ordres de grandeurs des teneurs naturelles en métaux traces dans les sédiments (Boust, 1981 b).

Les sédiments vaseux sont naturellement plus riches en métaux traces que les sédiments sableux ou carbonatés (Turekian et Wedepohl, 1961). Les valeurs rapportées par Martin et Meybeck (1979) pour les estuaires pas ou peu soumis à des rejets polluants sont cependant élevées pour certains éléments, tels Pb et Zn. Les teneurs mesurés dans les sédiments du Rhin et de La Baltique sont comparables à celles rapportées par Turekian et Wedpohl (1961) pour les sédiments.

Les effluents industriels, agricoles et urbains sont en général, rejetés par voie aqueuse; il ne faut cependant pas négliger l'importance des rejets atmosphériques qui sont émis par les fonderies, les incendies, l'activité volcanique et surtout lors de l'utilisation des combustibles fossiles et des carburants.

Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn	Références
0.3	90	45	-	0.4	850	68	20	-	130	95	Sédiments vaseux Turekian et Wedpohl, 1961 in Förstner et Wittmann, 1979
0.02	35	15	-	0.03	390	2	7	-	20	16	Sédiments sableux Turekian et Wedpohl, 1961 in Förstner et Wittmann, 1979
0.035	11	4	-	0.04	1100	20	9	-	20	20	Sédiments carbonatés Turekian et Wedpohl, 1961 in Förstner et Wittmann, 1979
-	100	100	48000	-	1050	90	150	5600	170	350	Suspensions d'estuaires non pollués Martin et Meyberck, 1979
0.3	47	51	-	0.2	960	46	30	-	-	115	Sédiments anciens du Rhin Förstner et Wittmann, 1979
0.2	50	30	-	0.2	-	55	19	-	-	124	Sédiments du Rhin au lac de constance Förstner et al., 1974

Tableau I-2 : Teneurs naturelles en métaux traces dans le matériel sédimentaire ; Toutes les valeurs sont exprimées en $\mu\text{g.g}^{-1}$. (Boust, 1981 b).

Formes facilement biodisponibles	Formes potentiellement disponibles	Formes non biodisponibles
<ul style="list-style-type: none"> - Métaux dissous - Métaux échangeables 	<ul style="list-style-type: none"> - Les carbonates métalliques - Les oxydes et aux hydroxydes métalliques - Métaux adsorbés ou dans les oxydes de Fe et Mn - Métaux fortement adsorbés ou chélatés aux substances humiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Métaux emprisonnés dans la structure cristalline des argiles

Tableau I-4: Biodisponibilité des métaux dans les sédiments d'après Environmental protection Agency (EPA, 1991)

I-3-3 Notion de spéciation

La détermination des concentrations métalliques totales dans les sédiments est indispensable lors d'une étude générale du comportement des métaux dans un environnement, mais en générale elle est insuffisante. Les concentrations totales ne renseignent pas sur la mobilité et la disponibilité des métaux, paramètres importants dans l'étude de leur devenir. Il faut donc obligatoirement s'intéresser à la répartition des éléments en leurs différentes formes solubles et insolubles (spéciation).

La spéciation des métaux peut être étudié par des méthodes mathématiques, physiques telles que la diffraction par les rayons X, la résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie infrarouge et par les méthodes chimiques. A l'heure actuelle, les méthodes mathématiques sont souvent réservées à l'étude de la répartition des éléments en solution, les secondes ne sont pas tout à fait au point, manquant souvent de sensibilité et nécessitant l'utilisation d'équipements analytiques lourds (Davidson et al., 1998; Sahut et Besnainou, 1996) et les dernières sont plus spécifiques aux éléments présents dans les solides (particules en suspension, sédiment, etc...)

La spéciation chimique (Förstner, 1989), dite extraction séquentielle, consiste à extraire les métaux des sédiments par lavages successifs avec des réactifs de forces croissantes et relativement spécifique des grands types de liaisons des polluants avec la matrice du sédiment, sol, particules, ect...). De nombreux schéma d'extraction sont proposés. Ils diffèrent principalement par la nature des réactifs et les durées d'extraction (Nissenbaum, 1972; Förstner, 1977; Engler et al., 1977 ; Tessier et al., 1979 ; Meguellati, 1982 ; Salomons et Förstner, 1984 ; Ure, 1994 ; Izquierdo et al., 1997 ; Rauret et al., 1999 ; Zoumis et al., 2001 ; Mossop, 2003 ; ect...). Le choix des fractions a été fait de façon à rendre les différents protocoles d'attaques proposés, les plus proches possible des conditions existant dans l'environnement.

Le nombre de ces extractions varie en général de 2 à 8 selon des auteurs, mais le plus souvent seules cinq fractions sont retenues :

- fraction «échangeable »
- fraction «carbonatée »
- fraction «oxydes et hydroxydes de fer et manganèse »
- fraction «organique »
- fraction « résiduelle »

I-3-3-1 Fraction échangeable

Des études sur des sédiments et leurs constituants majeurs ont montré que les variations de force ionique agissent sur les processus de sorption et de désorption des métaux lourds (Posselt et al., 1963 ; Kester, 1975 ; Duinker, 1980). Les métaux facilement libérés par addition d'un réactif susceptible d'être en compétition avec les sites d'adsorption présents à la surface du solide à la surface du solide appartiennent à cette fraction.

I-3-3-2 Fraction carbonatée

Cette fraction est très sensible à une faible diminution de pH, essentiellement composée de constituants carbonatés. Le mécanisme utilisé pour la quantité de métaux associés à cette fraction est la dissolution du matériau solide par les acides faibles à pH voisin de 5 (Gupta et Chen, 1975 ; Stover, 1976 ; Salomons et Mook, 1977).

Le réactif le plus courant est l'acétate de sodium acidifié à pH=5 par de l'acide acétique (Tessier et al., 1979 ; Pickering, 1986 ; Meguellati, 1982 ; Orsini et Bermond, 1994 ; Krishnamurti et al., 1995 ; Ure, 1996). Les métaux extraits sont co-précipités avec les carbonates naturels comme la calcite, la dolomite ou l'aragonite (Millward et Moore, 1982 ; Bourg, 1988), mais également adsorbés à la surface des argiles, des oxyhydroxydes de fer et de manganèse, et de la matière organique (Pickering, 1986 ; Kim et Fergusson, 1991 ; Ure, 1996).

Ce réactif dissout bien les carbonates de calcium (Tessier et al, 1979), mais la dissolution de la dolomite reste incomplète (Xiao-Quan et Bin, 1993 ; Pickering, 1986 ; Rauret, 1998)

Un autre réactif permettant l'évaluation de la fraction carbonatée est l'acide acétique non tamponné (Barona et al., 1995 ; Arunachalam et al., 1996). Ce réactif est cependant moins spécifique et il attaque les silicates (Pickering, 1986).

1-3-3-3 Fraction liée aux oxydes et aux hydroxydes de fer et de manganèse

Ces oxydes et hydroxydes sont d'excellents pièges pour les métaux lourds (Millward et Moore, 1982 ; Jenne, 1968 ; Johnson, 1986). Leur abondance dans les milieux naturels dépend des conditions de pH et de potentiel oxydoréduction. Förstner et Wittmann (1981) ainsi que Engler et al., (1977) considère cette phase comme un milieu complexe et préfère la séparer en deux parties :

- métaux facilement réductibles (oxyde de Mn et oxyde amorphe de Fer)
- métaux modérément réductibles (oxydes et hydroxyde de Mn et Fer)

Sous des conditions anoxiques (faible potentiel favorisant le processus de réduction), les différents oxydes sont thermodynamiquement instables. Le réactif le plus efficace doit contenir un agent réducteur et un ligand pour retenir les ions extraits en solution (Shuman, 1982), l'efficacité du

réactif étant déterminée par son potentiel rédox et sa capacité à attaquer les différentes formes cristallines des oxydes (Pickering, 1986).

1-3-3-4 Fraction organique

Les métaux traces sont liés à diverses formes de matière organique : micro-organismes vivants, matière organique dégradée, etc...

Les propriétés chélatantes de la matière organique notamment les acides humiques et les acides fulviques, participent aux phénomènes de bioaccumulation dans certains organismes vivants (Morris et al., 1982; Byrne, et al., 1983; Calvet, et al., 1983; Cabanis et Shuman, 1988a, 1988b). La libération des métaux liés à cette fraction est réalisée par dégradation la plus complète possible des molécules organiques.

1-3-3-5 Fraction résiduelle

Cette fraction contient tous les métaux qui n'ont pas été entraînés par les extractions précédentes. Elle est essentiellement constituée de particules argileuses ou non argileuses (Bertrand, 1980) et de minéraux à réseaux cristallins stables dans lesquels les métaux s'intègrent. Les métaux ainsi piégés ont une faible réactivité vis à vis des influences physico-chimiques susceptibles d'être rencontrées dans les milieux naturels.

Les méthodes d'attaque chimique de cette phase mettent en jeu les protocoles de mise en solution totale par des acides forts ou par fusion alcaline suivie d'une reprise en milieu acide (tableau I-5).

Réactifs	Références
HF, HClO ₄	Tessier et al., 1979 Bombach et al., 1994
HF, HNO ₃ HCl	Kheboian et Bauer, 1987
HF, HNO ₃ , HClO ₄	Gupta et Chen, 1975
HNO ₃	Hudson-Edwards et al., 1995
HNO ₃ , H ₂ O ₂	Asikainen et Nikolaidis, 1994

Tableau I-5: Réactifs utilisés pour la minéralisation de la fraction résiduelle des sédiments

I-3-4 Titration

Les titrations acides ont été également étudiées. Pour les éléments majeurs, elles permettent de déterminer les phases minéralogiques qui sont attaquées par l'acide, tandis que l'analyse des éléments mineurs a pour objectif d'étudier la mobilité et la spéciation des métaux traces dans les sédiments (Bouezmarni, 2002).

I-4 Interaction entre les métaux lourds et les sédiments

{ Dans les écosystèmes aquatiques, la qualité de l'eau est largement régulée grâce à la présence des sédiments. } Ces derniers sont capables d'adsorber des quantités importantes de polluants. L'adsorption joue un rôle important dans les interactions entre les métaux et les sédiments. Les réactions d'adsorption/désorption peuvent être partiellement réversibles. La réversibilité partielle de l'adsorption est due au fait que la désorption est souvent plus lente que l'adsorption qui l'a précédée.

Les facteurs qui influencent l'adsorption des métaux sur les sédiments sont la concentration des ions métalliques, la concentration de la matrice, la température, le pH, le temps de réaction et la présence d'ions compétiteurs dans le milieu. D'autres facteurs peuvent être également impliqués dans l'adsorption des métaux tels que la taille des particules et la fraction eau / sédiment (Jenne, 1995).

CHAPITRE II

PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

II-1 Description du bassin versant

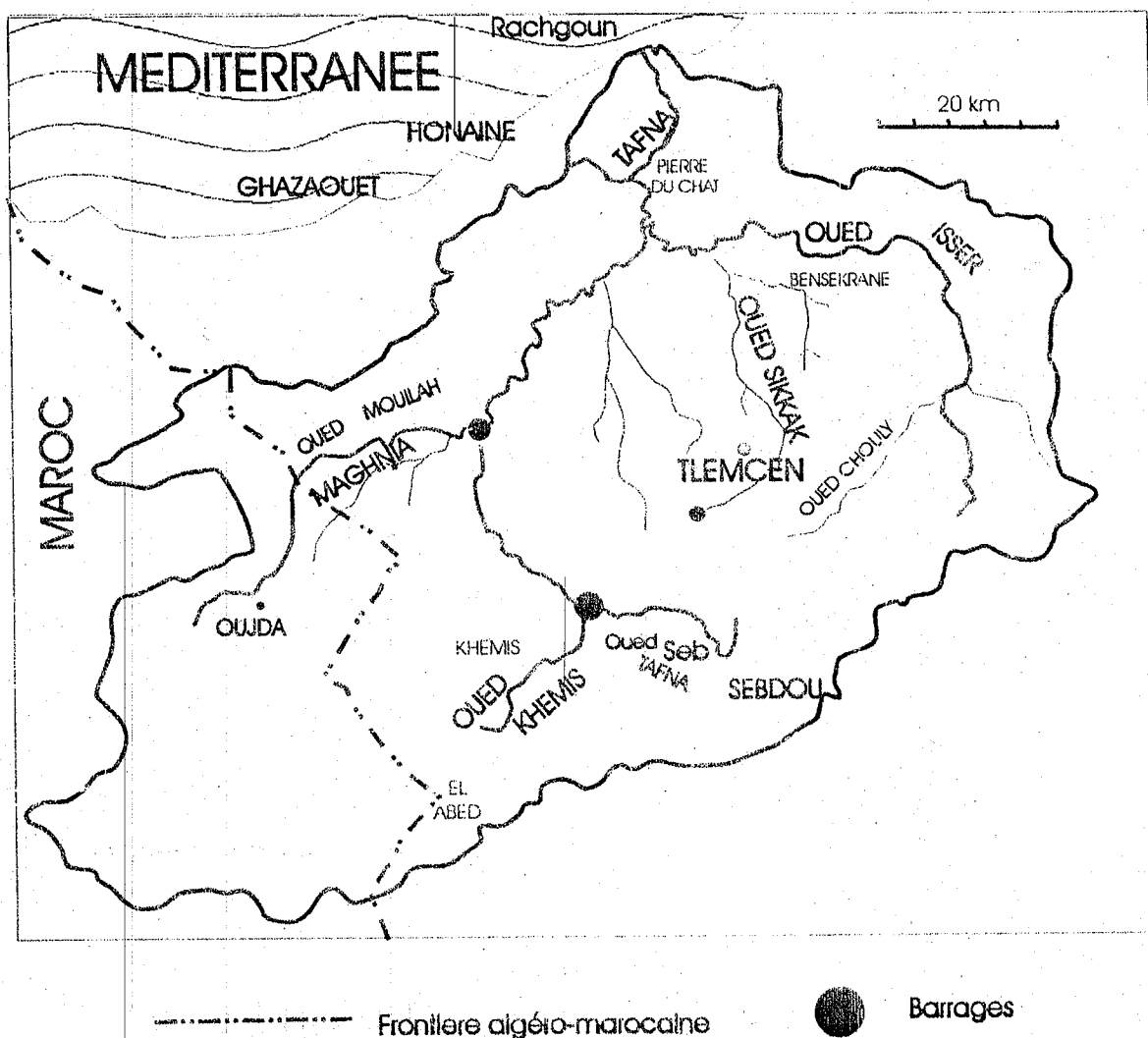


Figure II-1 : Situation du bassin versant de la Tafna

Le bassin versant de la Tafna occupe une grande partie de la wilaya de Tlemcen (77%). L'oued Tafna, long de 170 km, prend sa source au sud de Sebdou à 1100 m d'altitude sur les versants nord du massif montagneux de Tlemcen dont les sommets s'élèvent à plus de 1800 m. Il

coule principalement au Nord et Nord-Est pour se jeter dans la méditerranée à Rachgoun. Le débit moyen annuel est de $7.5 \text{ m}^3/\text{s}$, il englobe les apports provenant des lâchées à vide, les pertes par filtration de la retenue de Béni-Bahdel et les apports du versant entre les barrages existants. Le bassin versant de la Tafna d'une superficie totale de 7245 km^2 , peut être subdivisé en deux parties (figure II-1).

Rive gauche: ses principaux oueds sont : Mouillah et Khemis,

Rive droite: ses principaux oueds sont : Isser, Sikkak, Chouly,

II-1-1 Rive gauche

La ville de Seb dou reçoit en permanence, par l'intermédiaire de l'oued Seb dou, les effluents domestiques et industriels (provenant en particulier de l'usine de textile) de cette ville.

Le village de Khemis est la seule agglomération que traverse oued Khemis. Ce dernier est l'affluent rive gauche de la Tafna. Sa confluence avec celui ci se fait au niveau du barrage de Beni-Bahdel. Il reçoit les effluents domestiques de ce village mais aussi des colorants servant à la teinture des nattes d'alfa.

Le barrage de Beni-bahdel, construit en 1941, a une contenance initiale d'environ 61 millions de m^3 . En plus de son usage pour la distribution en eau potable, il était initialement à vocation hydroélectrique mais délaissée depuis plusieurs années. Ce réservoir recueille les eaux de l'oued Khémis et de la haute Tafna sur le versant Sud des monts de Tiemcen. Vu la faiblesse des précipitations et la sécheresse qui a sévit ses dernières années, il n'y a plus eu de lâchés d'eau au niveau de ce barrage, censé réguler le débit de oued Tafna en aval. Il joue donc le rôle de piège à sédiments. La Tafna se reforme après le barrage.

Le sous bassin de Mouillah a une superficie de 1680 km^2 . Il prend sa source en Algérie dans la région d'El-Abed à 1250 m d'altitude, puis il écoule du Maroc où la plus grande surface de son bassin versant y est située; mais là c'est un cours d'eau important portant le nom de l'oued Isly et son cours est intermittent. Il redevient permanent en aval de la ville de Oujda (Maroc) à 490 m

d'altitude. A son entrée en Algérie il prend le nom d'oued Mouilah. Sa confluence avec la Tafna se situe à 150 m d'altitude dans les plaines de Maghnia au niveau du Barrage de Hammam Boughrara. Son débit moyen annuel est de $20.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, il a un sous affluent rive droite, oued Ouerdeffou. Ce dernier est un cours d'eau temporaire en amont de Maghnia et permanent en aval. Il reçoit des effluents industriels par son affluent, l'oued El Abbas (Yadi, 1991).

L'oued El Abbés affluent rive droite de l'oued Ourdeffou, naturellement temporaire, prend naissance au niveau de Béni-Hamlil, à une altitude de 420 m. Il est utilisé comme collecteur des eaux résiduaires industrielles de la zone d'activité de Maghnia.

Les apports des autres affluents de la Tafna ne sont conséquents qu'en période fortement pluvieuse.

II-1-2 Rive droite

Le sous bassin de L'Isser a une superficie de 1860 km^2 , son principal oued est l'Isser, long de 118 km, prend sa source sur le versant Nord des monts de Tlemcen à 870 m d'altitude. Sa confluence avec l'oued Tafna a lieu dans la plaine de Remchi à 80 m d'altitude. Son débit moyen annuel est de $3.67 \text{ m}^3/\text{s}$. Les oueds Sikkak et Chouly sont les deux affluents importants de l'oued Isser. Ce dernier traverse trois agglomérations, Oued Mimoun, Sidi-Abdelli et Bensekrane. Toutefois il ne reçoit pas les rejets industriels de Tlemcen directement mais par l'intermédiaire de l'oued Sikkak dans la zone aval. Il présente aussi des eaux de qualité médiocre avant son confluent avec la Tafna (Yadi, 1991).

L'oued Sikkak draine un sous bassin versant de 442 km^2 . Il prend sa source à 1190 m d'altitude dans les monts de Tlemcen. La rivière arrive au niveau du plateau de Tirni où elle est retenue entièrement par le barrage du Mefrouch. L'oued se reforme à partir des sources des cascades d'El-Ourit à 800 m d'altitude et prend le nom de l'oued Saf-Saf jusqu'en aval du village de Saf-Saf puis l'oued Sikkak à partir de la commune de Chetouane. Il suit une vallée profonde et

encaissée puis continue sur les plaines d'Hennaya. Les nombreuses agglomérations de cette région (dont la ville de Tlemcen) envoient leurs effluents dans l'oued Sikkak. Aux rejets domestiques de la ville de Tlemcen s'ajoutent, les rejets industriels de la zone industrielle de Chetouane (Badri, 1998). Tous ces rejets liquides ou solides, aboutissent directement ou indirectement à l'oued Tafna, soit par écoulement régulier et permanent, soit par lessivage après des pluies.

II-1-3 Tafna aval

La partie nord se termine par un estuaire au niveau de la plage de Rachgoun (Wilaya de Ain Temouchent – Daira de Béni-Saf). Elle est limitée au Nord par la mer méditerranée, à l'ouest par un marais. Elle trouve sa limite Sud et Ouest dans la plaine de la Tafna, située au pied des monts de Traras (Figure II-2). Elle est comprise entre les positions 35°17' N et 35° 18' E de latitude et 1° 27' S et 1° 28' W de longitude, elle est appelée aussi basse Tafna. C'est un milieu particulier qui apparaît sous deux aspects différents selon les saisons :

En période pluvieuse, suite à des crues, l'oued se déverse dans la mer. En été (période d'étiage) lorsque l'évaporation excède l'alimentation en eau potable, apparaît à la surface des taches blanchâtres. Ce sont des efflorescences salines qui remontent à la surface.

II-1-3-1 Système estuarien

Un estuaire peut être défini comme « un bras de mer s'étendant dans le lit d'une rivière jusqu'à la limite supérieure de la marée » (Fairbridge, 1980). Il peut être divisé en trois parties : l'aval de l'estuaire, ou partie marine, avec une ouverture directe sur la mer; une partie intermédiaire sujette aux mélanges d'eaux douce et saline ; et l'amont, ou partie fluviale, majoritairement constitué d'eau de rivière, mais subissant l'action de la marée.

On peut distinguer trois types principaux d'estuaires, selon l'importance de la marée et du débit de la rivière (Salomons et Förstner, 1984 ; Millward, 1995) :

- a- les estuaires stratifiés, avec gradients verticaux prononcés de salinité, qui sont dominés par le débit de la rivière
- b- les estuaires homogènes, ou macrotidaux, où le rapport marée / débit de rivière est élevé
- c- les estuaires partiellement stratifiés ont des caractéristiques intermédiaires, ce sont généralement des estuaires de plus petite taille

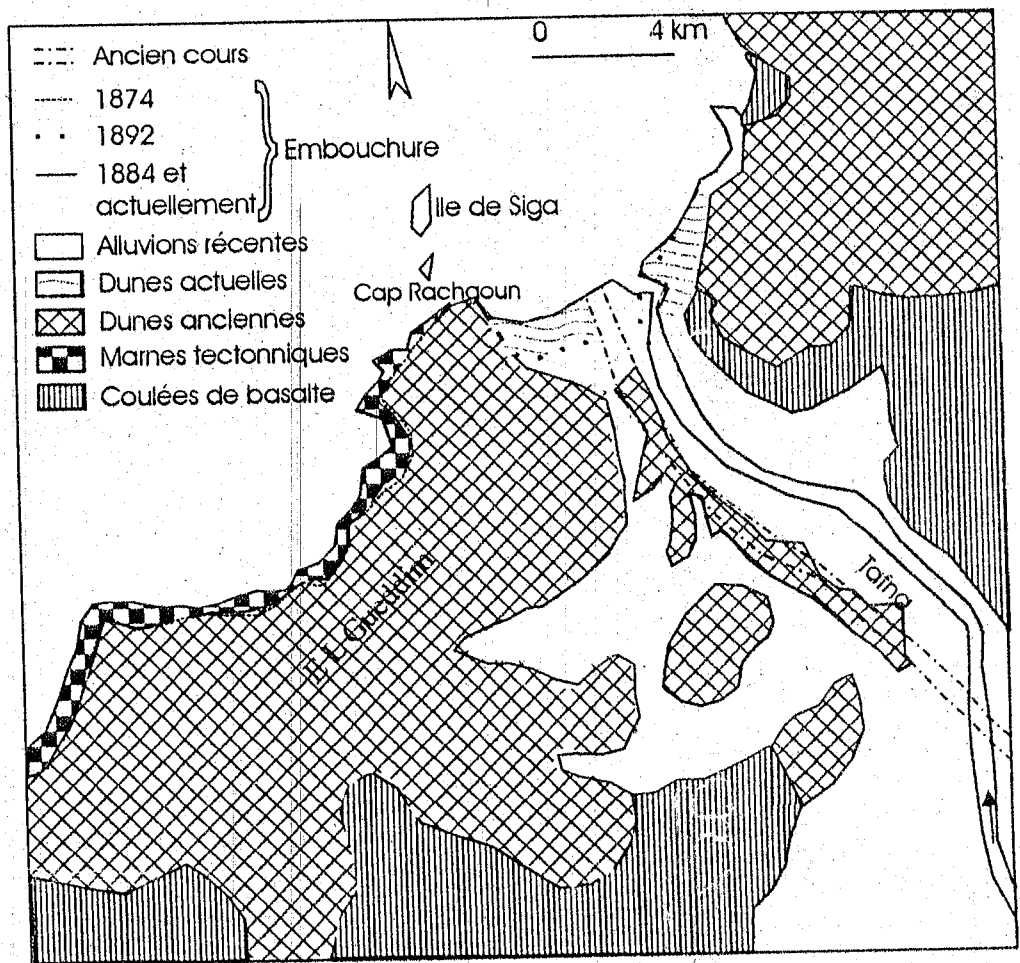


Figure II-2: Tracé de l'aval Tafna d'après Tinthoin (1948)

II-2 Géologie

Le bassin versant de la Tafna se divise en deux zones (Figure II.3). De l'amont vers l'aval la Tafna traverse un grand ensemble de terrains dont les substrats présentent une diversité très importante. L'oued est caractérisé par des brisures parmi lesquelles, une, correspond à la partie méridionale des monts de Tlemcen, formés de dolomies et de calcaires jurassiques et une autre, correspond au cours de la basse Tafna, à travers les roches tendres du miocène moyen, entre les Traras et les Sebâa Chioukh (Tinthon, 1948).

- *Le bassin amont* : représenté par les monts de Tlemcen versants nord. Ces derniers font partie de l'atlas tellien. Ce sont des formations du jurassique supérieur constituées de dolomies riches en carbonates magnésiens. Les calcaires jurassiques très épais sont intensément karstifiés, fracturés et fissurés. Ces formations recèlent les plus grands aquifères de la région (Collignon, 1986).

- *Le bassin aval* : Généralement appelé aussi moyenne et basse Tafna, orienté vers le Nord, il comprend la zone de piedmont, les plaines d'Hennaya, de Remchi, de l'Isser, et l'estuaire au niveau de la plage de Rachgoun. La moyenne Tafna sort du massif calcaire pour pénétrer dans le bassin miocène de la plaine de Maghnia, comblée de pliocène et de quaternaire alluvionnaires. Les formations tertiaires du miocène succèdent à celles du jurassique et dominent cette dernière, avec dans les fonds des vallées, des dépôts d'alluvions récents du quaternaire composées de sédiments fins.

Le bassin versant de l'Isser présente différentes formations géologiques : des calcaires et des dolomies d'âge jurassique, des terrains marneux avec intercalations gréseuses, d'alluvions terrassées et une alternance grésos-argileuses.

Le jurassique du bassin versant de l'oued Isser- Sikkak est présenté par le *kimméridgien moyen* et supérieur.

Le Kimméridgien moyen est constitué d'argiles et de marnes compactes gris-bleus devenant jaunâtres en surface, alternant avec des bancs calcaires ou marno-calcaires finement cristallins ou à pâte très fine, de répartition irrégulière. Les ensembles marno-calcaires, épais de 50 à 100 m est imperméable dans le sens verticale, cependant on y rencontre d'épaisses lentilles calcaires qui lorsqu'elles sont en contact avec le *kimméridgien supérieur* peuvent être altérées.

Le Kimméridgien supérieur est composé par des dolomies de teintes claires souvent finement cristallines ou se trouvent des lentilles calcaires, et repose sur le *Kimméridgien moyen* par l'intermédiaire d'un niveau calcaire-dolomitique rosé et finement cristallin.

[La basse Tafna est caractérisée à la fois par ses terrains tertiaires et par des tufs basaltiques des volcans récents qui s'étalent de part et d'autre de l'embouchure (Gentil, 1903).]

Les phénomènes volcaniques de l'Oranais représenté par des basaltes quaternaires (basse Tafna, Ghazaouet, Oujda et Ain Témouchent) ont suivi la phase qui a achevé la structure de l'atlas oranais (Tinthoin, 1948).

Il existe des terrains salés par lesquels l'oued suit son cheminement vers la mer. Durant son écoulement il se charge en sel au fur et à mesure, la concentration augmente progressivement, à l'embouchure ou la charge en sel atteint son maximum.

Dans la basse Tafna (figure II-3), notons l'existence d'autres formations géologiques correspondant au miocène moyen, ce sont les mêmes argiles marneuses et sableuses de couleur fauve ou jaunâtre, intercalés de lits de grès argilo-sableux devenant de plus en plus fréquents au fur et à mesure qu'on s'élève dans cette formation (Gentil, 1903). Les épanchements basaltiques reposent quelque fois sur les lias, mais le plus souvent sur l'helvétien, le tortonien supérieur, voir sur le sahélien supérieur et les sables rouges (Tinthoin, 1948).

[Les terrains de la basse Tafna sont d'origine sédimentaire et entre dans le cadre des alluvions (Tinthoin, 1948). Ces sols sont composés de sables littoraux provenant de la mer, d'alluvions fluviatiles et fluvio-marines, limoneux ou argileux (Babinot, 1982).]

Ensablée à son embouchure, la basse Tafna atteint la mer dans la baie de Rachgoun, en franchissant un cordon dunaire de 300 mètres, qui détermine un marécage temporaire. Gentil (1903) indique que l'oued emprunte un terrain correspondant au lac salé asséché. Toutes les données laissent confirmer ce tracé.

II-3 Climatologie

La latitude, l'altitude, la proximité de la mer, l'orographie, la nature du sol, la végétation et l'état moyen de l'atmosphère sont les principaux éléments qui influent sur le climat d'une région.

La région de Tlemcen, est sous l'influence du climat méditerranéen qui dépend des courants atmosphériques alimentés par le déplacement de l'anticyclone des Açores, ce qui engendre une période froide et humide de courte durée, en hiver et au début de printemps, et une période chaude et sèche de longue durée, l'été et l'automne.

Du point de vue bioclimatique l'étage sub-humide comprend les monts de Tlemcen, alors que vers le Nord la tendance varie du semi-aride à l'aride, d'où une forte évaporation des cours d'eau dans le bassin aval allant jusqu'à leur assèchement en été.

II-4 Zones d'activités de la wilaya de Tlemcen

Zones d'activités	Unités	MILIEU RECEPTEUR
Chetouane	SOITEX – ENTC	Oued SAF-SAF (vers Oued Saf-Saf vers Oued Isser vers Oued Tafna)
Maghnia	ENCG – ERIAD ENOF – E.C.V.O.	Oued El ABBAS (vers Oued Mouillah vers Oued Tafna)
Sebdou	COTITEX	Oued Sebdou

Tableau II-1: Zone d'activité dans la wilaya de Tlemcen

II-4-1 Chetouane

Industries	Matière première	Caractères des effluents et produits polluants
Fabrication de dents artificielles	Soudes caustiques	Résidus de produits chimiques, eaux de nettoyage de l'atelier et lavage des appareils
Fabrication de mousses polyuréthannes	Mélanges de plusieurs produits chimiques	Rejet de préparation mal ajustée à base de produits chimiques
Fabrication de bougies	Les paraffines : l'acide stéarique et l'acide palmitique, l'acide sulfurique, l'oxyde de zinc.	Eau de refroidissements des machines, particules d'acides gras, acides libres, sels métalliques
Industries textiles	Fibres synthétiques, polyamides, polyester, viscosse, soie.	Présence de solvants, colorants, sulfures, graisse, produits chimiques, réducteurs, produits moussants
Unité de faïence, céramique, carrelage et agglomérés	Kaolin, argiles, produits de coloration, ciments, sable, gravier, poudre de marbre, oxyde de fer.	Charge minérale, déchets solides.
Unité de transformation de plastique	Composés macromoléculaires de synthèse (polystyrène, polyéthylène, caoutchouc, élastomères, soufre, produits chimiques	Soufre, produits chimiques
Complexe téléphonique de « ENTC »	<ul style="list-style-type: none"> - Peinture en poudre - Peinture liquide - Diluant de la peinture : (acétone) <ul style="list-style-type: none"> - Détergeant - Les huiles - Les solvants - Planche à fibre de verre - Couche de cuivre - Solution ammoniacale 	Eaux de rinçage, colorant

Tableau II-2 : Matières premières utilisées par quelques unités dans la zone de chetouane et les caractères de leurs effluents

La superficie totale accordée à la zone industrielle de chetouane est de 222 ha. Elle renferme les deux principales unités SOITEX et ENTC qui occupent à elles seules 50 % de la superficie totale, soient : 20% pour le complexe textile (SOITEX) et 30% pour le complexe téléphonique (ENTC).

NOM DE L'UNITE	APPELATION	PRODUITS FABRIQUES	MATIER PREMIERE	MATIERE REJETEE	MILIEU RECEPTEUR
Complexe de Soierie	SOITEX	31.000.000 m de tissus de type polyester, polyamide et viscose	Colorants, Agent organique et durcissant, Accélérateurs de fixation, Carbonate de sodium, Bicarbonate de sodium, Amidon	Boues (métaux, hydroxydes de métaux, colorants, Huiles d'Askarels, Emballage (polyéthylène)	Oued Saf-Saf (vers Oued Saf-Saf vers Oued Isser vers Oued Tafna)
nationale de télécommunication (unité de zincage et de nickelage)	ENTC	Appareils téléphoniques, et traitement de surface des pièces métalliques	Oxyde de zinc, Cyanure, Sodium, Sulfate de nickel, Chlorure de nickel, Acide Borique,	Boues (métaux hydroxydes de métaux, colorants, Huiles d'Askarels Emballage (polyéthylène)	Oued Saf-Saf (vers Oued Saf-Saf vers Oued Isser vers Oued Tafna)

Tableau II-3 : Inventaires des déchets générés par la zone industrielle de Tlemcen

II-4-2 Maghnia

Nom de l'unité	Appellation	Activités	Produits fabriqués	Matières premières	Matières secondaires	Milieu Récepteur
Entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles	E.N.O.F	Produits miniers	Terre décolorante, boue de Forage, Bentonite de fonderie, charges industrielle s calcite	Argile, carbonate de calcium	Eau, Acide sulfurique, Carbonate de sodium (NaCO_3)	Oued Ouerdfou vers Oued Mouilah vers Oued Tafna
Entreprise céramique vaisselle ouest	E.C.V.O.	céramique	Vaisselle de table	Kaolin, Argile, Sables fin, feldspath	Eau, Chlorure de calcium (CaCl_2)	Oued El Abbés vers Mouilah vers Oued Tafna

Tableau II-4: Inventaires des déchets générés par les unités de Maghnia

II-4-3 Sebdu

NOM DE L'UNITE	APPELATION	MATIER PREMIERE	MATIERE REJETEE	MILIEU RECEPTEUR
Complexe de Textile	COTITEX	Colorants, Agent organique et durcissant,	Colorants (métaux, hydroxydes de métaux)	Oued Sebdu vers Barrage Beni-behdal vers Oued Tafna (Amont)

Tableau II-5: Inventaires des déchets générés par les unités de Sebdu

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODES

III-1 Campagnes

Plusieurs campagnes d'échantillonnages ont été réalisées à différents endroits du bassin, estimées approximativement à 15 km d'intervalle entre chaque site jusqu'à l'estuaire de la plage de Rachgoun (Ain Temouchent); et ceci pendant plus de deux années, de septembre 1999 à mars 2002. Les sites ont été choisis en fonction de l'emplacement des unités industrielles. Ils sont indiqués sur la carte comme Seb, Xa et Chi (Figure III-1). Les détails expliquant les abréviations sont donnés en annexe 1.

Le site Xo correspond à la grotte «Ghar Boumazza», lieu d'émergence de la rivière de la Tafna considérée comme une zone de référence non polluée. Le site Xse est considéré comme le sous écoulement, situé approximativement à 200 m de Xo. Les sédiments superficiels ont été collectés à partir de 17 stations le long de la rivière de la Tafna et ses affluents, au marais salé, à l'estuaire et à la mer.

III-2 Granulométrie

Les sédiments de surface (5 cm) ont été raclés, prélevés, stockés dans des sachets de plastique et séchés sous une hotte à flux laminaire. Après détermination du spectre granulométrique (granulomètre de type CILAS 850), la fraction inférieure à 63 μm a été retenue pour les différentes études. Ongley et al., (1982) et Lick, (1982) ont montré l'importance, du point de vue géochimique, de la fraction inférieure à 63 μm et compte tenu de la répartition granulométrique rencontrée dans les sédiments prélevés, nous avons effectué la totalité des analyses des sédiments sur cette fraction (Murray et al., 1999).

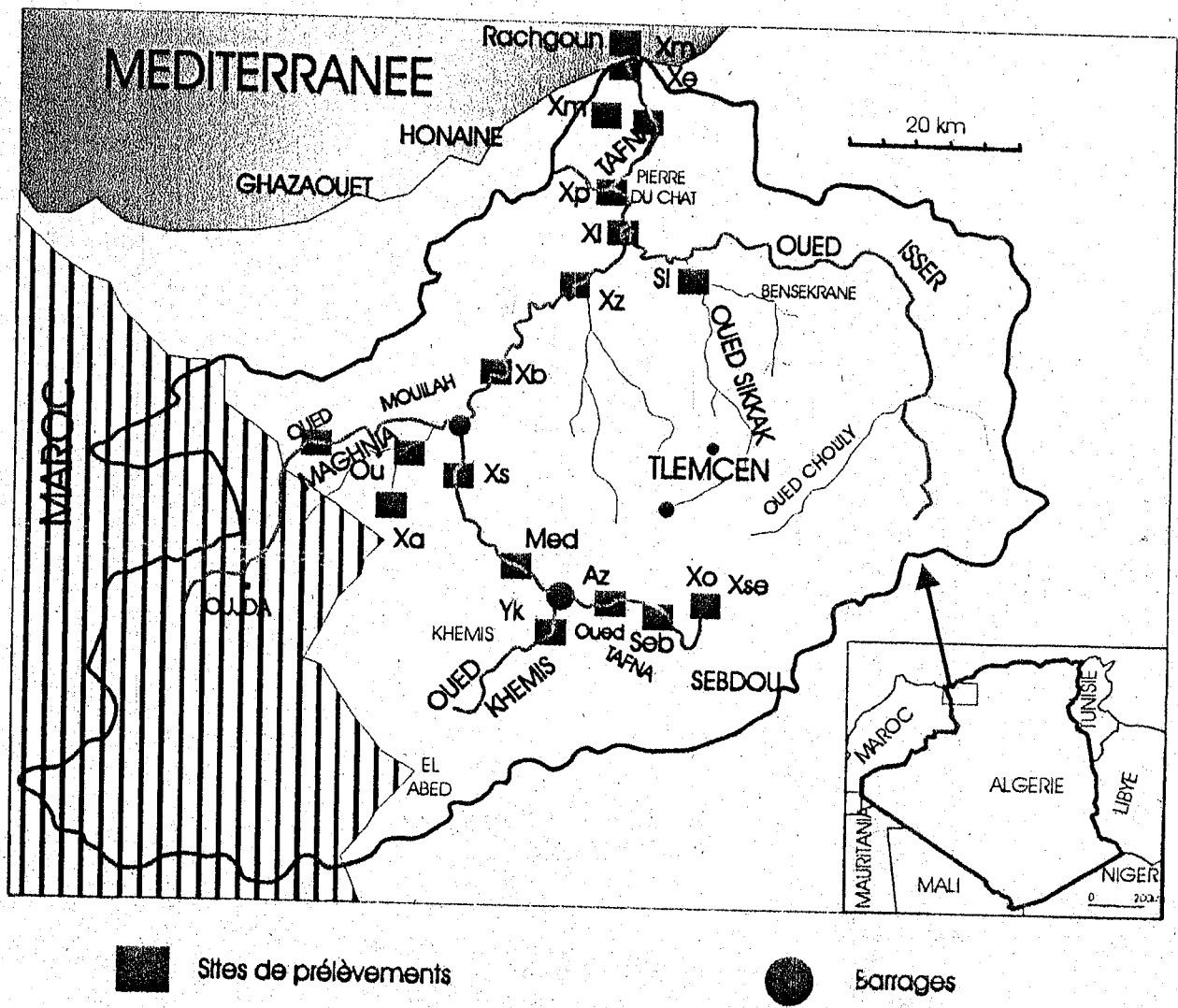


Figure III-1 : Positionnement des points de prélèvement

III-3 Le carbone

L'analyse du carbone total dans les sédiments est réalisée à l'aide d'un analyseur élémentaire CHNS (LECO ; Modèle 932). Quelques milligrammes de sédiment sont introduits dans une capsule d'étain chauffée à 950°C sous oxygène. Il se produit alors l'oxydation de l'étain qui, par l'énergie qu'elle dégage, porte la température à 1700°C et provoque l'oxydation du sédiment catalysée par le trioxyde de Tungstène (WO_3) présent dans le tube d'oxydation. Le CO_2 issu de la décomposition des substances minérales et organiques carbonées, est entraîné par un gaz vecteur inerte (He) jusqu'au détecteur infra rouge sensible à l'énergie de vibration de la liaison C=O. La mesure de la quantité de CO_2 permet d'obtenir la concentration en carbone de l'échantillon.

Pour différencier le carbone organique du carbone minéral, une seconde analyse est nécessaire : une calcination préalable du sédiment à 450°C provoque la décomposition de tout le carbone organique sous forme de CO_2 . Après cette manipulation, la quantité du carbone estimée est de nature purement minérale.

Par différence des deux concentrations, nous en déduisons la quantité de carbone organique dans l'échantillon. Le pourcentage du carbone organique est donné en annexe 2.

III-4 Mise en solution des sédiments

Les sédiments de surface ont subi trois types de digestion : une attaque totale pour déterminer les concentrations totales des éléments majeurs et mineurs et une attaque séquentielle qui consiste à extraire les métaux qui existent sous différentes formes chimiques dans les sédiments, par lavages successifs avec des réactifs de force croissante et une attaque

acide HCl (1N) appelée titration acide, qui consiste à déterminer les phases minéralogiques pour les éléments majeurs et voir la mobilité et la spéciation des éléments traces.

III-4-1 Attaque totale

La technique de digestion totale envisagée est développée à partir de la littérature (Kingston et Jassie, 1988 ; Loring et Rantala, 1992). Cette technique consiste à peser 1 g de sédiment broyé, préalablement séché sous une hotte à flux laminaire, dans des béchers tarés en téflon de 100 ml.

Dans un premier temps nous ajoutons 10 ml d'acide fluorhydrique à 40 % (Prolabo ; normapur) et nous procédons à l'attaque du matériel sédimentaire à une température de 100°C pendant 8 heures. Nous minéralisons ainsi les silicates, les aluminosilicates et les carbonates. Après évaporation quasi-totale, nous ajoutons dans un premier temps 6 ml de l'acide chlorhydrique (Merck ; suprapur) et 2 ml d'acide nitrique (Merck ; suprapur), la réaction se fait toujours à chaud à 100°C. Lorsque tout le solide a disparu, nous évaporons à nouveau l'excès d'acide comme précédemment. Enfin, nous introduisons 5 ml d'eau *Milli-Q Plus* afin de solubiliser les métaux (la durée de cette étape est de 2 heures à 100°C).

Nous avons utilisé pour l'ensemble des opérations effectuées au laboratoire (analyse, lavage, dilution, etc, de l'eau *Milli-Q Plus* (millipore, Continental Water Systems) dont la résistivité est d'environ 18.2 M Ω . cm. C'est une eau ultra pure issue d'un système millipore, alimenté par une eau de ville préalablement déminéralisée par des résines échangeuses d'ion (Elga).

III-4-2 Extractions séquentielles

III-4-2-1 Méthode de Tessier

Une des méthodes d'extractions séquentielles les plus utilisés a été proposés par Tessier et al (1979). Elle a ensuite été reprise par de nombreux auteurs, chacun apportant une

amélioration en modifiant les réactifs extractions ou les conditions opératoires (Al-Shukry et al., 1992 a ; Coetzee, 1993 ; Rauret et al., 1989 ; Fytioanos et Lourantou, 2004). Le schéma comprend cinq étapes, et consiste à utiliser des réactifs d'extraction sélectifs dans un ordre bien défini pour déterminer les formes dans l'ordre de leur solubilité décroissante. Les fractions choisies sont celles qui sont susceptibles d'être affectées par des variations de conditions environnementales. Une description de chaque fraction ainsi que les réactifs les plus utilisés sont donnés sur la figure III-2.

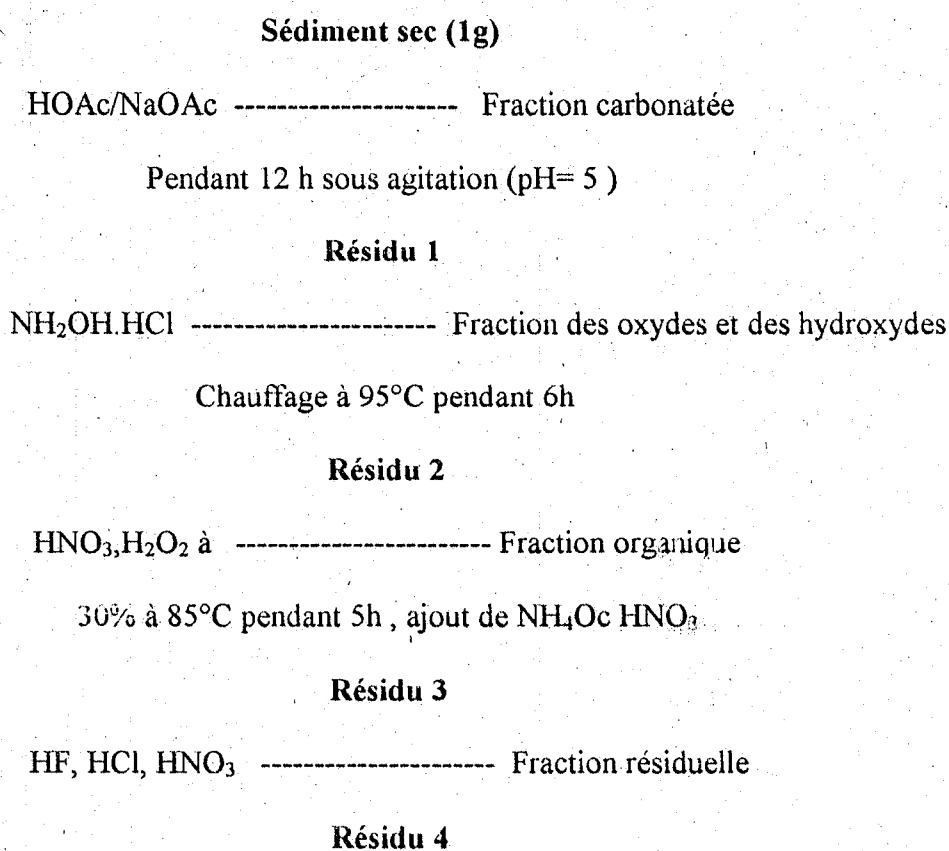


Figure III-2 : Extraction séquentielle selon Tessier et al., (1979)

III-4-2-2 Schema du BCR

La multiplicité et la diversité des schémas d'extractions séquentielles ne permettant pas de comparer les résultats obtenus, le Bureau Communautaire de Référence (BCR) de la CEE à lancer en 1987 un programme destiné à harmoniser les procédures afin de déterminer la répartition des métaux traces dans les sédiments (Rauret et al., 1988 ; Quevauviller et al., 1994 ; Thomas et al., 1994 ; Davidson 1999). Après deux exercices d'intercomparaison entre plusieurs laboratoires, une procédure en trois étapes basées sur trois extractions successives a été retenue (Quevauvillier et al., 1994):

- étape 1 : par l'acide acétique 0.1 mole.L^{-1}
- étape 2 : par l'hydroxylamine 0.1 mole.L^{-1}
- étape 3 : par la peroxyde d'hydrogène 8.8 mole.L^{-1}

Ce schéma a par la suite été appliqué à un sédiment certifié (CRM 601) ce qui a permis sa « validation » (Quevauvillier et al., 1997 ; López-Sanchez et al., 1998).

Le réactif permettant l'évaluation de la fraction acido-soluble est l'acide acétique non tamponné. Les concentrations rencontrées sont de 0.1 mol.L^{-1} (Arunachalam, 1996), 0.5 mol.L^{-1} (Farrah et Pickering, 1993) ou 1 mol.L^{-1} (Gupta et Chen, 1975 ; Elejalde et al., 1992 ; Barona et al. 1995). Ce réactif est cependant moins spécifique et peut attaquer les silicates (Pickering, 1986).

Coetzee et al., (1995) évaluent la sélectivité de ce schéma sur des modèles synthétiques et naturels pour différents métaux. D'après les résultats obtenus, l'étape 1 (acide acétique) semble être efficace pour extraire les métaux adsorbés et ce réactif dissout complètement la calcite. Par contre, il n'a pas été possible de conclure sur la réelle sélectivité de l'hydroxylamine. L'efficacité de l'étape d'oxydation dépend du métal et de la force de rétention par les acides humiques. Davidson et al., (1998) ont appliqué ce schéma à un sol de site industriel pollué par divers métaux afin d'évaluer leur mobilité

potentielle. Ensuite le protocole a été adapté pour des sédiments mais toujours est-il que les résultats observés ne sont pas toujours reproductibles.

Afin d'identifier les sources d'incertitudes dans le schéma d'extraction, diverses études ont été menées sur un sédiment certifié (CRM 601) (Sahuquillo et al., 1999), le travail consiste à améliorer l'étape 2, utilisant l'hydroxylamine en milieu acide. Il a été montré que l'ajustement du pH était une source d'erreur, la quantité d'acide nitrique ajouté variant suivant les opérateurs. Ce fait a également été observé au cours d'une étude sur un sol pollué par (Davidson et al., 1999). Il est donc conseillé d'ajouter une quantité connue et fixe d'acide nitrique (25 ml d' HNO_3 2 mol.L⁻¹ pour 1 litre de solution d'extraction), plutôt que d'ajuster la solution à un pH fixe, le pH final dans ces conditions étant de l'ordre de 1,5. La dernière version proposée par Rauret et al., (1999) intègre en plus une minéralisation du sédiment et du résidu d'extraction par l'eau régale selon la norme ISO 11466, afin de vérifier les résultats de la procédure, voir le tableau III-1.

D'autres schémas adaptés à un problème particulier ont été élaborés, à partir des schémas classiques d'extractions séquentielles, nous citons Gupta et al., (1990); McGrath et Cegarra (1992); Van Der Merwe et al., (1994); Maiz et al., (1997); Billon, (2001); Kryc, et al., (2003); Mossop et Davidson, (2003); Fytioanos et Lourantou, (2004).

III-4-3 Titration acide

Le principe de la méthode consiste à attaquer les sédiments avec de l'acide chlorhydrique (1N), d'une façon croissante tout en mesurant, le pH et la concentration des différents éléments libérés, des solutions correspondantes.

La titration acide proprement dite comporte 5 étapes :

III-4-3-1 Préparation des suspensions

Une suspension mère de 1 g/l est préparée en dispersant 0.5 g de sédiment broyé tamisé (< 63 μ m) dans 500 mL d'eau Milli-Q, dans un flacon de polyéthylène, préalablement décontaminé, puis placé sur un agitateur pendant une heure.

ETAPE	REACTIFS	VOLUME DE LA SOLUTION (ml)	TEMPERATURE (°C)	TEMPS D'EXTRACTION
1	CH ₃ COOH 0.11 mol.L ⁻¹	40 ml	22 ± 5	16 h d'agitation
2	NH ₂ OH.HCl 0.5 mol.L ⁻¹ Acidifié avec HNO ₃ 2 mol.L ⁻¹	40 ml	22 ± 5	16 h d'agitation
3	H ₂ O ₂ 8.8 mol.L ⁻¹ NH ₄ OAc 1 mol.L ⁻¹ (pH = 2)	10 ml	22 ± 5	1h agitation occasionnelle
		10 ml	85 ± 5	1h
		50 ml	85 ± 5 22 ± 5	1h avec 16 h d'agitation

Tableau III-1. Protocole du BCR pour une prise d'essai de 1 gramme de sédiment (Rauret et al., 1999)

III-4-3-2 Préparation des suspensions et titration

La suspension mère est divisée en 9 volumes de 20 ml en moyenne dans des flacons décontaminés. Avant chaque transvasement, la suspension mère doit être bien homogénéisée. A ces neuf suspensions, on rajoute respectivement un volume d'acide chlorhydrique (1N) dans l'ordre suivant : 50, 100, 200, 250, 300, 500, 600, 800 et 1000 μl . Ces suspensions acidifiées et une suspension sans ajout d'acide (blanc) sont ensuite placées sur un banc d'agitation pendant 20 heures. Le choix de la durée est déterminé par une cinétique d'extraction qui montre que le maximum de relargage des éléments est atteint après 5 h d'agitation pour les mineurs et 20 heures pour les majeurs des suspensions acidifiées (Bouezmarni, 2002).

III-4-3-3 Filtration

Au bout de 20 h de contact, 10 ml de chacune des solutions seront filtré sur des filtres « Sartorius » en nitrate de cellulose de 0.45 μm de porosité, pour servir aux analyses des éléments majeurs et des métaux traces. Le reste des suspensions servira aux mesures des pH correspondant à chaque volume d'acide ajouté.

III-4-3-4 Acidification

Les solutions obtenues par filtration sont acidifiées jusqu'à un pH \sim 1 par HNO_3 (65 %), afin d'éviter l'adsorption des métaux traces sur les parois.

III-5 Techniques d'analyse

Parmi toutes les techniques actuellement disponibles pour le dosage des ions métalliques, la spectroscopie d'émission atomique est certainement parmi les plus utilisées. En effet sa rapidité, sa sensibilité et ses possibilités d'usage en routine fait qu'elle convient fort bien à l'analyse systématique d'un grand nombre d'échantillons.

III-5-1 Spectroscopie d'émission atomique

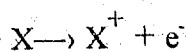
III-5-1-1 Analyse des sédiments par ICP-AES

L'émission atomique fait partie, tout comme l'absorption atomique ou la fluorescence, de la spectroscopie atomique. Elle s'applique à l'analyse quantitative et qualitative d'un ou plusieurs éléments présents dans l'échantillon. Sa sensibilité couvre un domaine qui s'étend du ppb au ppm. Sa rapidité, sa simplicité, sa sélectivité exceptionnellement élevée et le coût modéré de son appareillage constituent autant d'atouts supplémentaires de la méthode.

Le dosage d'espèces atomiques ne peut s'effectuer dans un milieu gazeux pour que les atomes individuels soient bien séparés les uns des autres. Il s'ensuit que la première étape est l'atomisation, un procédé par lequel l'échantillon est converti en un gaz atomique.

Il existe plusieurs manières d'atomiser les échantillons. L'ICP ou Inductively Coupled Plasma est la méthode que nous avons utilisée. Elle a connu un essor remarquable depuis son introduction commerciale en 1974 (Wendt et Fassel, 1964).

Le plasma est un mélange gazeux de cations et d'électrons, conducteur d'électricité. Si on utilise un gaz X, un plasma pourra se décrire par la réaction :



où e^- est l'électron, et par l'équilibre :

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q ne$$

En fait, on définit un plasma comme un quatrième état de la matière après les états solides, liquides et gazeux.

La torche à plasma à couplage inductif est constituée de trois tubes en quartz coaxiaux dans lesquels circule de l'argon à raison de 11 à 17 L.min⁻¹. Le diamètre du tube le plus large est d'environ 2.5 cm.

La figure III-3 représente schématiquement le processus intervenant lors de l'atomisation. Une bobine d'induction refroidie par l'eau, entoure le sommet de ce tube; elle est alimentée par un générateur de fréquence radio capable de fournir une puissance de 2 kW à une fréquence d'environ 27 MHz. L'ionisation du flux d'argon est amorcée par la décharge d'une bobine Tesla. Les ions et les électrons ainsi créés interagissent avec le champ magnétique variable (schématisée par la boucle H sur la figure III-4) produit par la bobine d'induction I. Cette interaction contraint les ions et les électrons à décrire à l'intérieur de la bobine la trajectoire circulaire illustrée sur la figure III-4; un échauffement par effet joule résulte de leur résistance à ce mouvement.

La température très élevée du plasma impose l'isolation thermique du cylindre en quartz extérieur, que l'on réalise en maintenant un flux tangentiel d'argon autour des parois du tube, comme l'indique la flèche en spirale de la figure III-4. Ce flux tangentiel refroidit les parois internes du tube central et il maintient l'axe du plasma.

Un courant d'argon dont le débit est d'environ 1 l.min⁻¹ amène l'échantillon par le tube central en quartz jusqu'au plasma. L'échantillon peut être un aérosol, une vapeur produite thermiquement ou une poudre finement divisée.

L'échantillon est transformé en un brouillard de gouttelettes par un jet de gaz comprimé (l'argon) : c'est la nébulisation. Le flux de gaz transporte ensuite l'échantillon dans la région chauffée où l'atomisation a lieu (Skoog et Leary, 1992). Plus cette dernière est complète moins se produisent les problèmes d'interférences.

D'autres avantages sont associés au plasma, nous citons, le milieu est chimiquement inerte ce qui allonge la durée de vie de l'analyte. Les courbes de calibration sont linéaires sur plusieurs ordres de grandeur pour les concentrations.

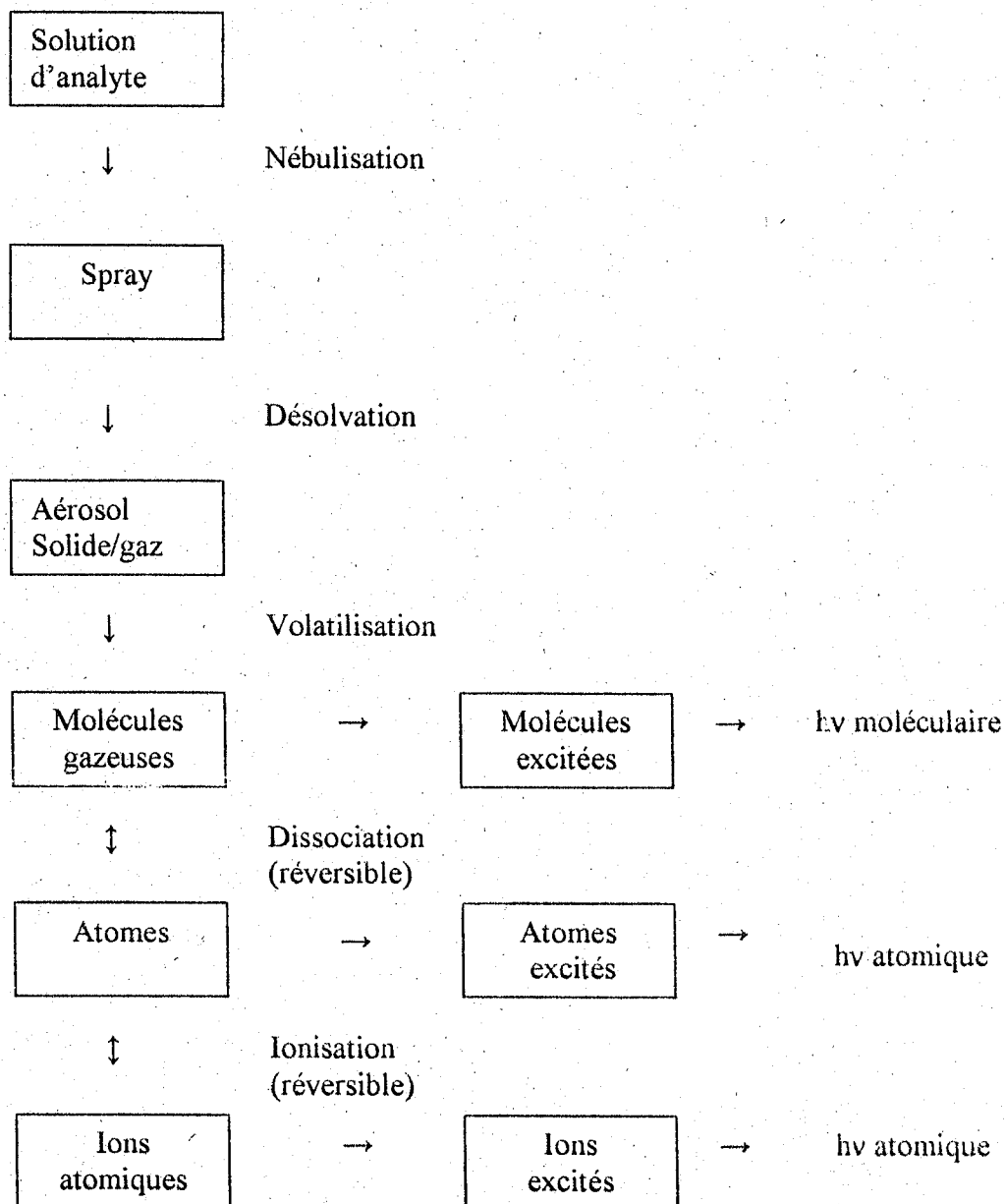


Figure III-3: Processus intervenant lors de l'atomisation (Skoog et Leary, 1992)

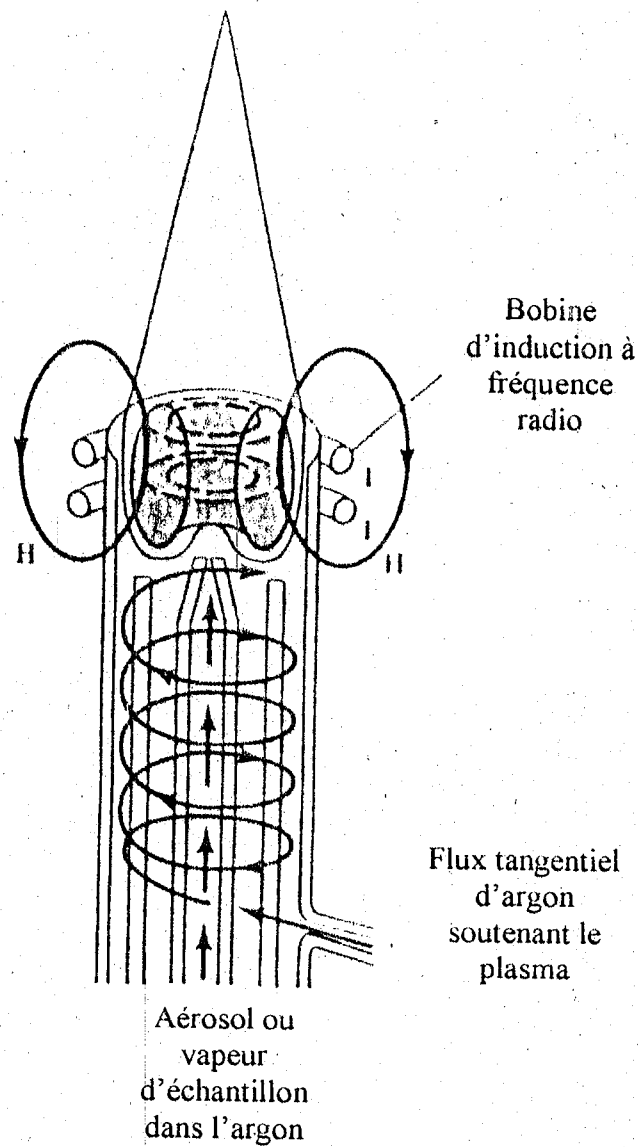


Figure III-4 : Schéma d'une torche. (Source à plasma à couplage inductif, d'après Fassel, 1978)

Les raies d'émission limites de détection et les paramètres instrumentaux sont regroupées dans les tableaux III-2 et III-3.

Eléments	Longueurs d'ondes (nm)	Détection limites ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Al	394,401	1,50
Ca	315,877	0,03
Fe	239,562	1,50
Mg	383,826	0,10
Ti	323,452	0,06
Cu	324,754	2,00
Cr	267,716	4,00
Mn	257,610	0,30
Pb	220,353	14
Sr	407,771	0,02
Ni	231,604	5,50
V	292,402	2,00
Zn	213,856	0,90

Tableau III-2 : Raies d'émission et limites de détection

Tension du photomultiplicateur	650 V
Temps d'intégration	10 s
Débit d'argon plasmagène	15 l.min ⁻¹
Débit d'argon auxiliaire	1.5 l.min ⁻¹
Vitesse de pompe péristaltique	15 (rpm)
Pression de nébulisation	300 kPa
Puissance du générateur	1 kw

Tableau III-3 : Paramètres instrumentaux

III-5-2 Surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre caractérisant des solides. Elle est définie comme étant l'aire de la surface par unité de poids du solide et est généralement exprimé en $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$. La surface spécifique nous renseigne sur la capacité d'adsorption des solides

présents et est donc un paramètre beaucoup plus caractéristique que la simple mesure du poids des solides.

Dans notre cas, les mesures de surfaces spécifiques sur quelques échantillons de sédiments ont été effectuées sur un appareil « Quatasorb Jr ». Cet appareil utilise la méthode B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) qui est la procédure la plus courante pour déterminer la surface spécifique des matériaux solides. Elle est de l'ordre de $17.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

De l'azote liquide (-196°C) est introduit dans le manifold jusqu'à ce que la pression atteigne la pression limite supérieure (mm d'Hg en plus de la pression ciblée). La valve de la cellule est alors ouverte et l'azote rentre dans la cellule de mesure. Si la pression tombe en dessous de la pression limite inférieure, de l'azote est réintroduit dans le manifold et l'opération se répète tant qu'elle dépasse cette limite inférieure. Si ce n'est plus le cas, alors la pression est mesurée toute les 6 secondes, et si elle ne varie pas plus que la tolérance de pression définie par l'utilisateur pendant le temps d'équilibre (60 secondes est suffisante en moyenne), alors la donnée est acceptable et validée.

Avant d'effectuer une mesure de la surface spécifique d'un échantillon de sédiment par la méthode de B.E.T., il faut d'abord calibrer le volume du manifold (une fois par mois), calibrer la cellule de mesure qui contiendra l'échantillon et définir un protocole de mesure. Une fois cela réalisé, la cellule, contenant l'échantillon préalablement pesé, sera mise en place. Il suffit de suivre les indications relatives à l'analyse d'échantillon dans le menu de l'appareil.

III-5-3 Analyse minéralogique

Les analyses minéralogiques ont été effectuées par diffraction des rayons X (RDX), sur des sédiments le long de la principale rivière et ses affluents. Les échantillons sont choisis

de sorte à représenter tous les types sédimentaires. Les analyses minéralogiques ont été également effectuées sur la fractions fine (inférieure à 63 μm).

Le diffractomètre utilisé est un Siemens D 5000 équipé d'une anode en cuivre. La valeur de 2θ est utilisée pour estimer les réflexions observées de l'intensité maximale.

Une partie des analyses a été réalisées au laboratoire de cristallographie et l'autre partie au laboratoire de Géologie à l'université de Lille.

III-5-4 Analyse par résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est une technique efficace permettant de mettre en évidence l'état d'oxydation et l'environnement du manganèse au sein d'un minéral tel que le carbonate de calcium (Ayscough, 1967).

Principe : Un électron périphérique présent au sein d'un cortège électronique atomique est susceptible d'être présent sous différents niveaux énergétiques. Ces niveaux résultent d'interactions et de couplages inter et intra atomiques entre les orbitales électroniques, les spins électroniques et les spins nucléaires. En absence de champ magnétique, le spin d'un électron est orienté au hasard dans l'espace. Lorsque l'on applique un champ magnétique uniforme H_0 , les électrons non appariés vont alors s'orienter parallèlement au champ H_0 dans le même sens ou dans le sens contraire et vont alors constituer deux types d'électrons avec des énergies différentes. Le champ magnétique a donc pour effet de séparer les niveaux électroniques, c'est à-dire de lever la dégénérescence du nombre magnétique spin. Le phénomène RPE est obtenu en faisant agir sur une substance paramagnétique, soumise à un champ magnétique continu H_0 , un champ électromagnétique de très haute fréquence (ν). On constate qu'à la résonance, la substance absorbe l'énergie que lui apporte le champ hyperfréquentiel : les électrons du niveau inférieur passent en effet sur le niveau supérieur par basculement de leur spin en absorbant l'énergie $h \nu$ telle que

$$h \nu = g \beta H_0$$

avec :

h : constante de Planck

g : facteur de Landé

β : magnéton de Bohr

Le nombre de transitions permises d'un élément est fonction de nombreux paramètres parmi lesquels le nombre d'électron célibataire (ou degrés d'oxydation) ou l'environnement chimique dans lequel il se trouve.

Les mesures par résonance paramagnétique (RPE) ont été réalisées par un spectromètre "Bruker ESP 300" dans un domaine de température comprise entre 77 et 293 K. Le champ magnétique utilisé est de 100 kG. La valeur de g est déterminée par comparaison avec l'échantillon de référence ($g = 2$). La figure III-5 schématise un spectromètre RPE.

L'analyse a été réalisée au centre commun de mesure (Chimie) de l'université de Lille.

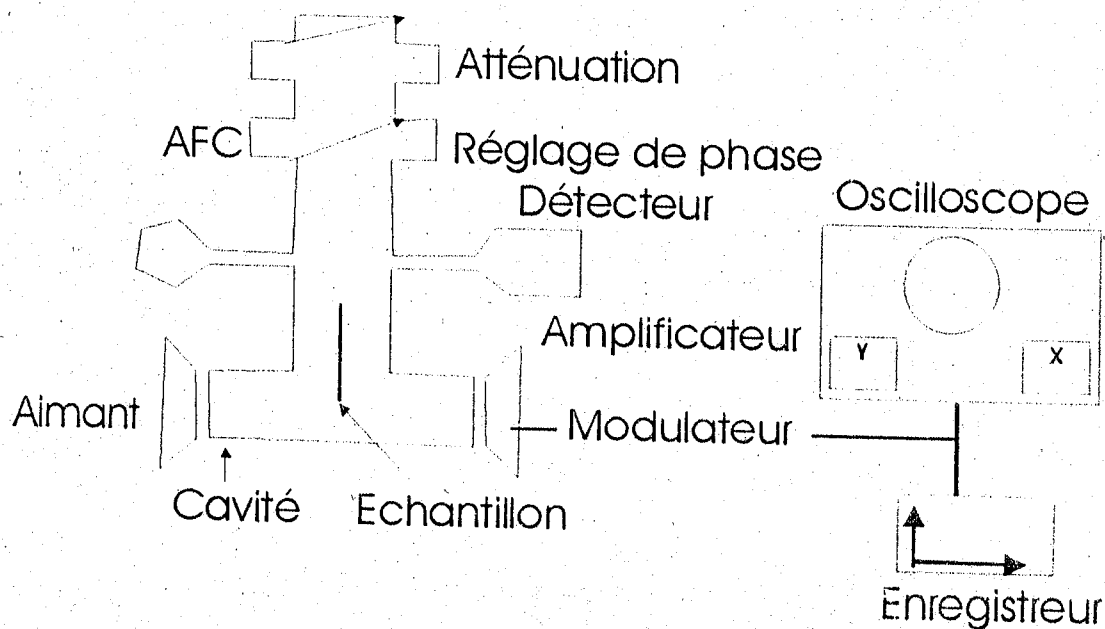


Figure III-5: Schéma général d'un spectromètre RPE

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV-1 Analyse granulométrique

La taille et le nombre des particules influencent fortement la qualité de l'analyse (Fuller et al., 1981 ; Hoenig et al., 1989).

La granulométrie nous a permis de préciser la distribution des particules fines dans un domaine s'étendant de 1 à 600 μm . La distribution granulométrique de nos sédiments est représentée sur la figure IV-1 pour exemple le sédiment du site Xe. La distribution granulométrique des particules des différents points de prélèvement est donnée en annexe 3.

Un maximum se situe autour de 3 μm et les grands diamètres présentent de faibles pourcentages de la distribution granulométrique. Les résultats obtenus indiquent que presque toutes les particules possèdent des diamètres inférieurs à 63 μm .

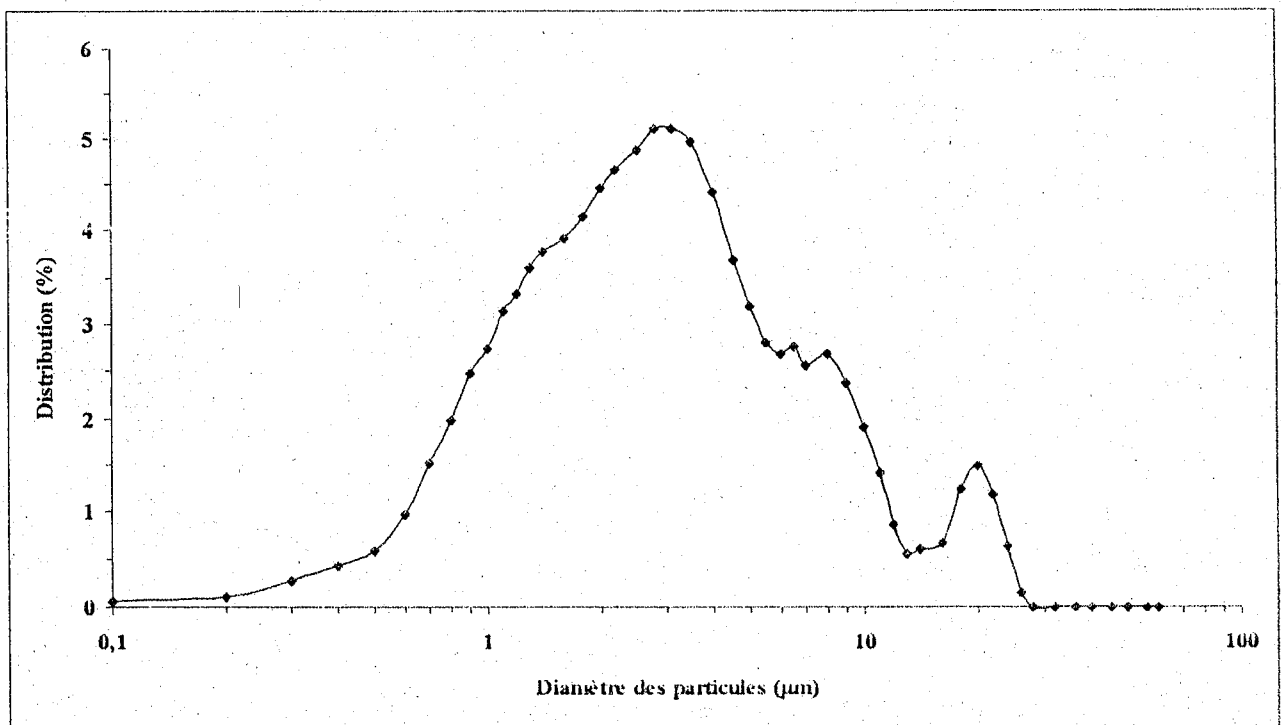


Figure VI-1: Distribution granulométrique de Xe

IV-2 Analyse par diffraction aux rayons X (DRX)

Nous avons représenté sur la figure VI-2 le spectre DRX de l'échantillon pris à l'estuaire Xe. Les spectres DRX pour tous les points de prélèvement, présentent une grande similitude et sont donnés en annexe 4.

Nous observons clairement, pour le sédiment du point Xe, la présence d'une grande quantité de quartz (SiO_2), de calcites et de dolomites.

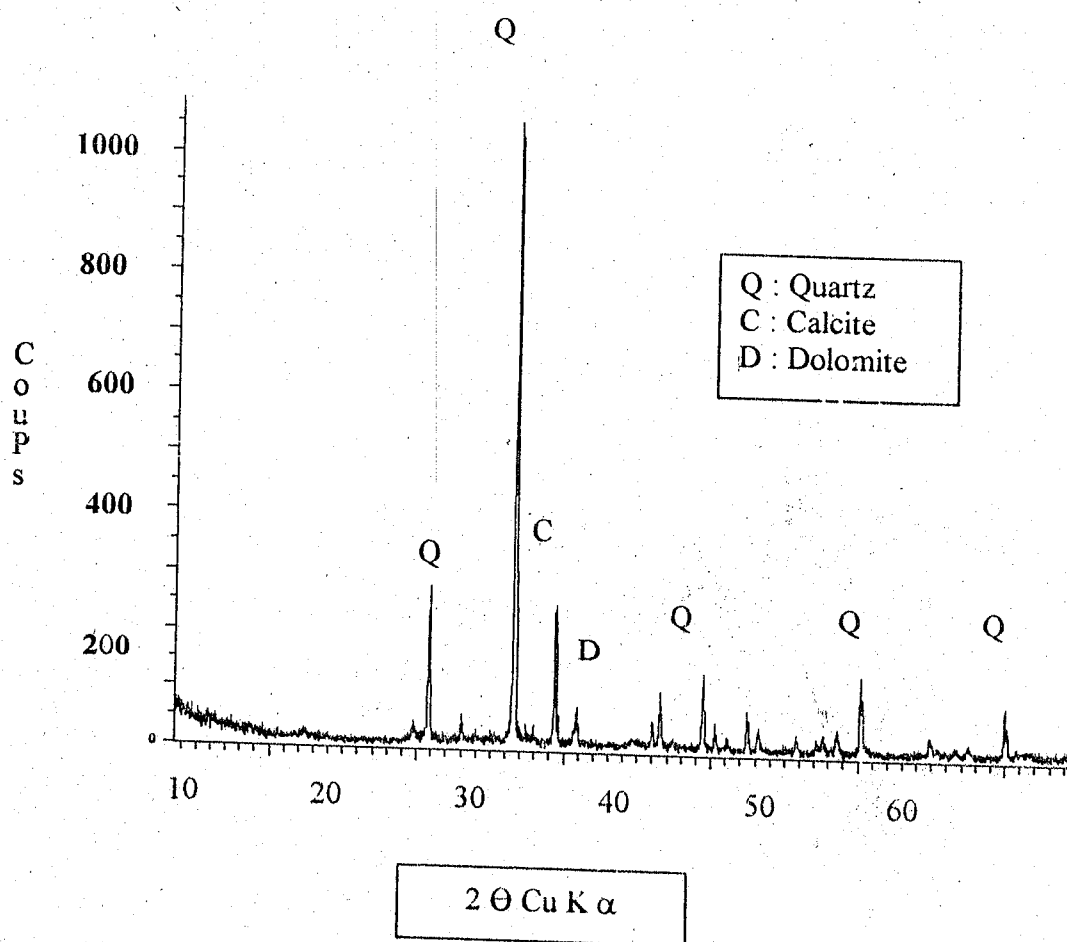


Figure IV-2 : Spectre DRX du sédiment de l'estuaire Xe

IV-3 Minéralisation des sédiments

IV-3-1 Minéralisation totale

IV-3-1-1 Les éléments majeurs

Les figures IV-3-a-e montrent les résultats de l'analyse des éléments majeurs Al, Ca, Fe, Mg, et Ti obtenus à partir d'un grand nombre d'échantillon analysé par ICP-AES. Tous les résultats sont exprimés par rapport à une masse fixe d'échantillon sec. La ligne horizontal dans chacune des figures indique la valeur moyenne de référence (shale) pour chaque élément dans des sédiments non pollués d'après Turekian et Wedepohl (1961). Les shales ont été très utilisés dans la littérature pour l'étude des sédiments (Sahu et Bhosale, 1991 ; López-Sánchez et al., 1996 ; Jones et Turki, 1997 ; Datta et Subramanian, 1998). Comme le confirme le spectre de diffraction des RX (Figure IV-2), la concentration du calcium est très élevée, dépassant les valeurs de référence dans tous les sites étudiés dans ce travail. Ceci peut être expliqué par la nature géochimique du bassin versant de la Tafna, caractérisée par la présence de calcaires et de dolomites (Collignon, 1986). L'aluminium et le fer sont considérés comme des éléments standards de normalisation des éléments mineurs parce qu'ils sont insensibles aux variations granulométriques (Kim et al., 1999).

Dans cette étude les teneurs moyennes de Al, Fe et Mg sont trouvées en quantités importantes, mais ne dépassent pas les valeurs moyennes de référence. Les concentrations pour ces éléments majeurs sont dues à la nature du fond géochimique de la région (Benest et Elmi, 1978).

L'évolution de la concentration de Ti est présentée sur la figure IV-3-e. Le titane est considéré comme un élément réfractaire constitutif des aluminosilicates et des formes oxydes TiO_2 , les teneurs dépendent d'un grand nombre de paramètres en relation avec la constitution

du sol du bassin (Benest, et Elmi, 1978). Les teneurs ne dépassent pas les valeurs de référence.

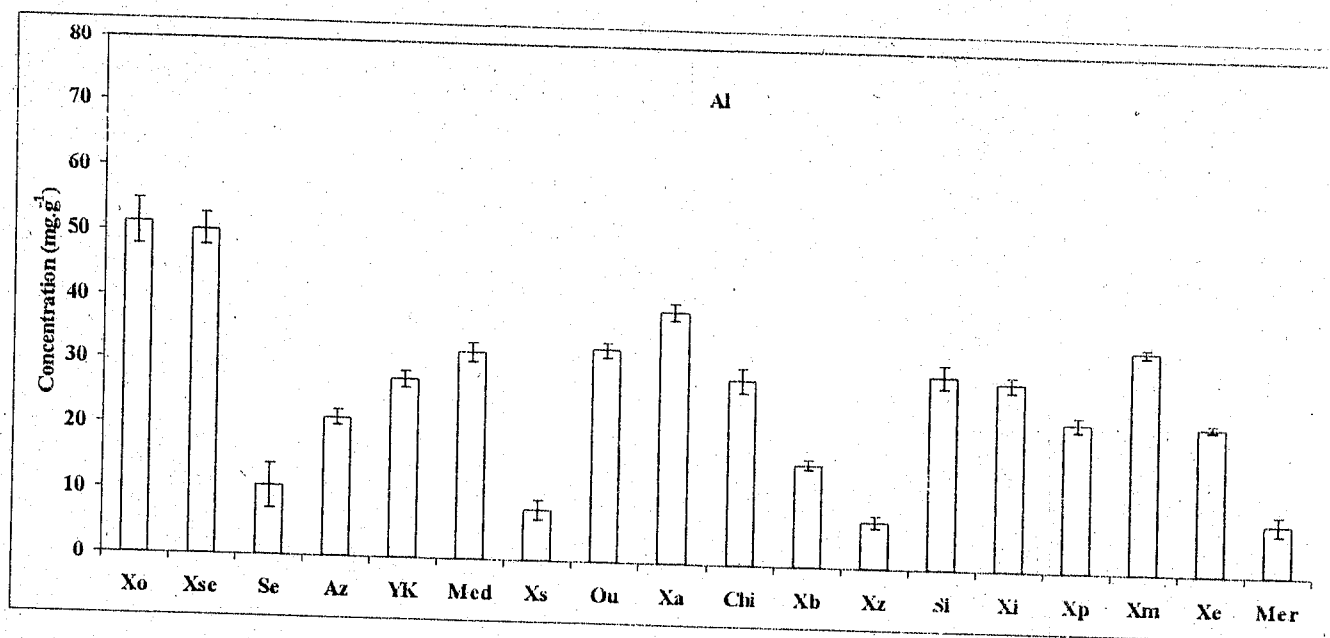


Figure IV-3-a: Teneurs moyennes en Al en mg.g⁻¹ dans différents points de prélèvement

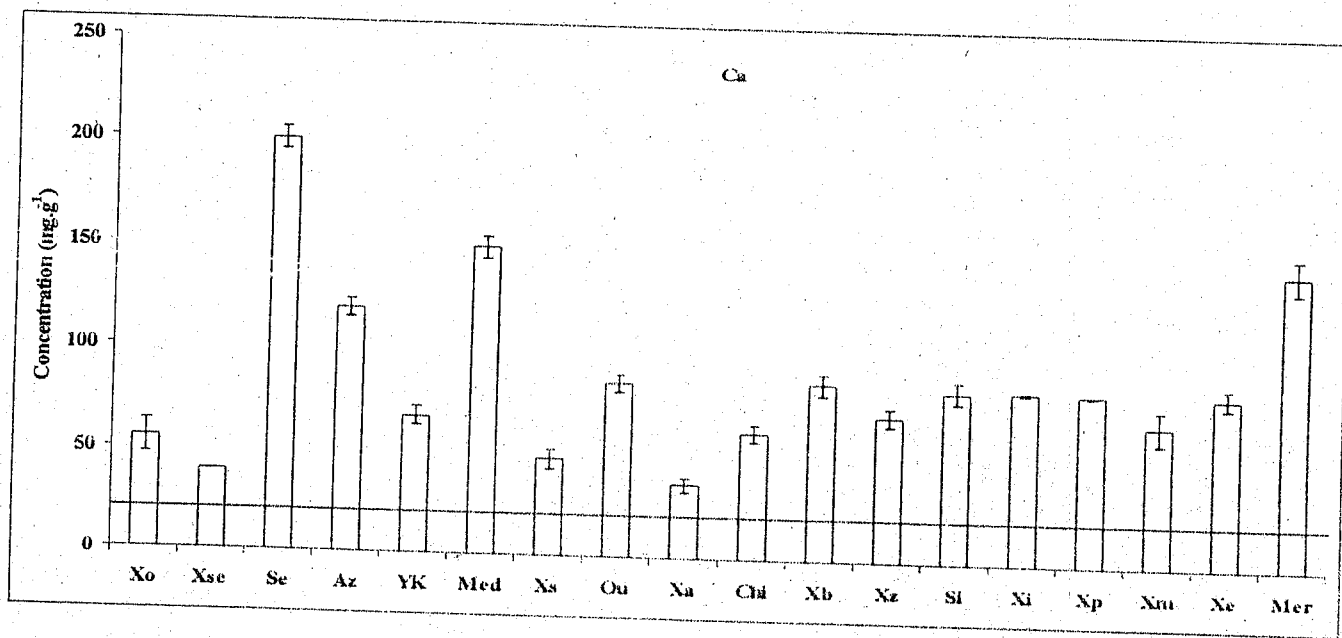


Figure IV-3-b: Teneurs moyennes en Ca en mg.g⁻¹ dans différents points de prélèvement

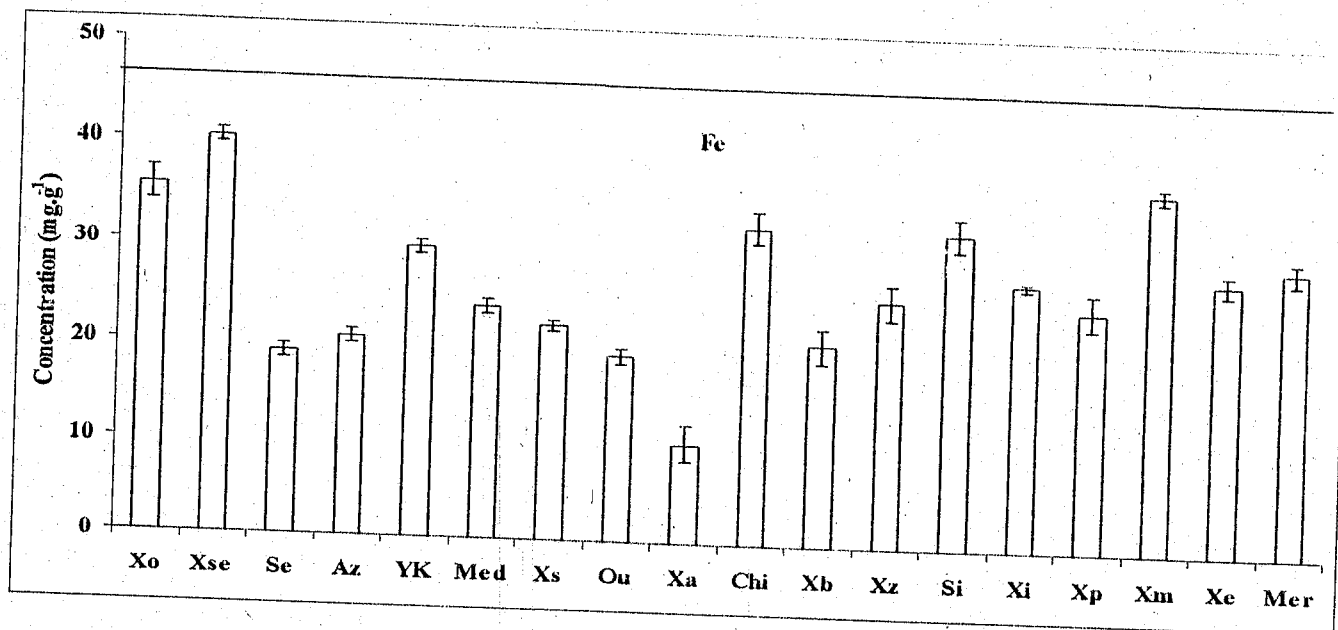


Figure IV-3-c : Teneurs moyennes en Fe en mg.g^{-1} dans différents points de prélèvement

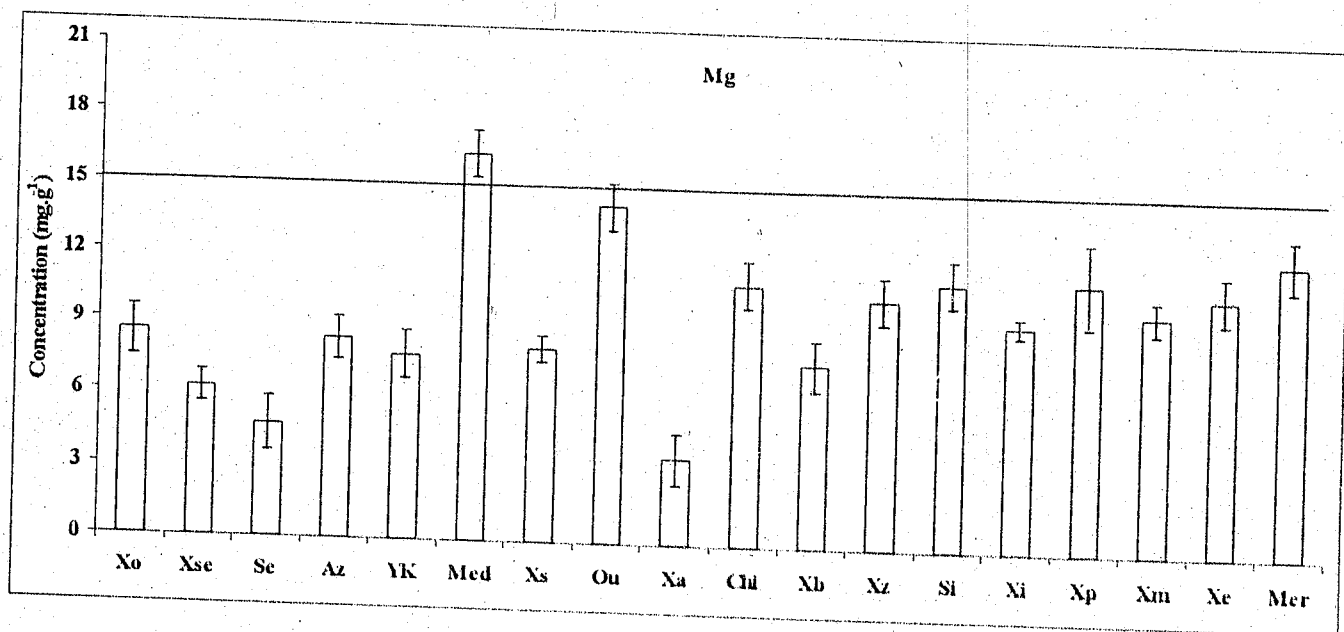


Figure IV-3-d: Teneurs moyennes en Mg en mg.g^{-1} dans différents points de prélèvement

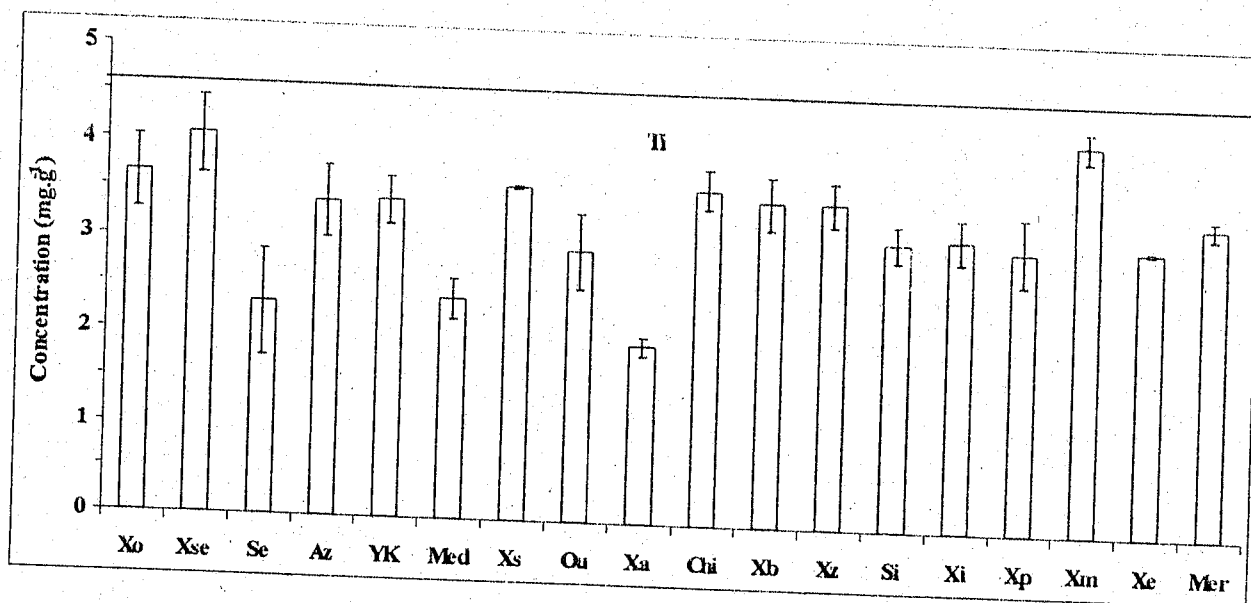


Figure IV-3-e: Teneurs moyennes en Ti en mg.g⁻¹ dans différents points de prélèvement

IV-3-1-2 Les éléments mineurs

Les éléments mineurs présentent un réel danger de contamination de l'eau et des sédiments (Boust et al., 1981). Ils peuvent dégrader toute la chaîne alimentaire (Cheggour et al., 2001 ; Canli et al., 2003).

Les teneurs moyennes en éléments mineurs pour chaque site sont présentées sur les figures (IV-4-a-h).

Dans le cas du Cr (Figure IV-4-a), nous relevons des teneurs faibles dans tous les points de prélèvement. Cependant nous notons une légère augmentation du Cr dans le site Xs en amont du barrage Boughrara (Santos Bermejo et al., 2002; Ramessur et Ramjeawon, 2002).

La figure IV-4-b montrent que les concentrations du Cu fluctuent entre 13 et 35 mg.kg⁻¹. La concentration moyenne en Xa (65 mg.kg⁻¹) dépasse la valeur de référence (45 mg.kg⁻¹).

Cette concentration élevée est due à la présence d'unités industrielles qui rejettent des déchets de Cu sans traitement préalable notamment à Maghnia (Santos Bermejo et al., 2002).

Les figures IV-4-c, d, et e montrent respectivement les concentrations de Mn, Ni, et V. Généralement les teneurs s'éloignent des moyennes mondiales (Coetzee, 1993). Ces éléments mineurs sont naturellement présents dans les sédiments et les concentrations de manganèse et du vanadium fluctuent autour de valeurs constantes (Santos Bermejo et al., 2002). Dans le cas de Ni les teneurs en Xa et Xb augmentent par rapport à celles trouvées dans Xo et Xse, probablement dues aux rejets industriels. Cependant ces concentrations sont toujours inférieures aux moyennes de référence (Turekian et Wedepohl, 1961).

Les concentrations du strontium sont présentées sur la figure IV-4-f, nous constatons une augmentation régulière à partir de 70 mg.kg^{-1} à la source, à 300 mg.kg^{-1} à proximité du milieu marin (source de Sr).

La figure IV-4-g montre des concentrations du plomb qui frôlent et dépassent parfois les moyennes mondiales. Il y a cependant deux grandes exceptions : le site Xa dépasse les teneurs à la source (site Xo) par un facteur de 450. Au point Chi, la concentration est six fois plus élevée que celle trouvée dans la source. Ces concentrations élevées sont certainement dues aux rejets industriels, (Xintaras, 1992 ; Santos Bermejo et al., 2002 ; Ramessur et Ramjeawon, 2002 ; Abollino et al., 2002 a ; Banat et Howari, 2003), aux rejets urbains. Lee et Touray (1997) ont montré que la concentration du plomb dans les sédiments peut atteindre 1278 à 2008 mg.kg^{-1} .

Le zinc est un élément naturellement présent dans les roches et peut s'adsorber ou se désorber sur les argiles ou les substances organiques. Son évolution est représentée sur la figure IV-4-h. Les teneurs observées sont similaires à celles du plomb. De la source au site Ou, la concentration est constante ($\sim 60 \text{ mg.kg}^{-1}$) et devient importante dans les sites Xa et Chi, (Abollino et al., 2002 a ; Santos Bermejo et al., 2002 ; Ramessur et Ramjeawon, 2002 ;

Imperato et al., 2003 ; Banat et Howari, 2003). En agriculture, le zinc est ajouté volontairement à l'alimentation des animaux, les teneurs pouvant être entraînées par les eaux pluviales étant de l'ordre de 950 grammes par kilogramme (Legret et Pagotto, 1999).

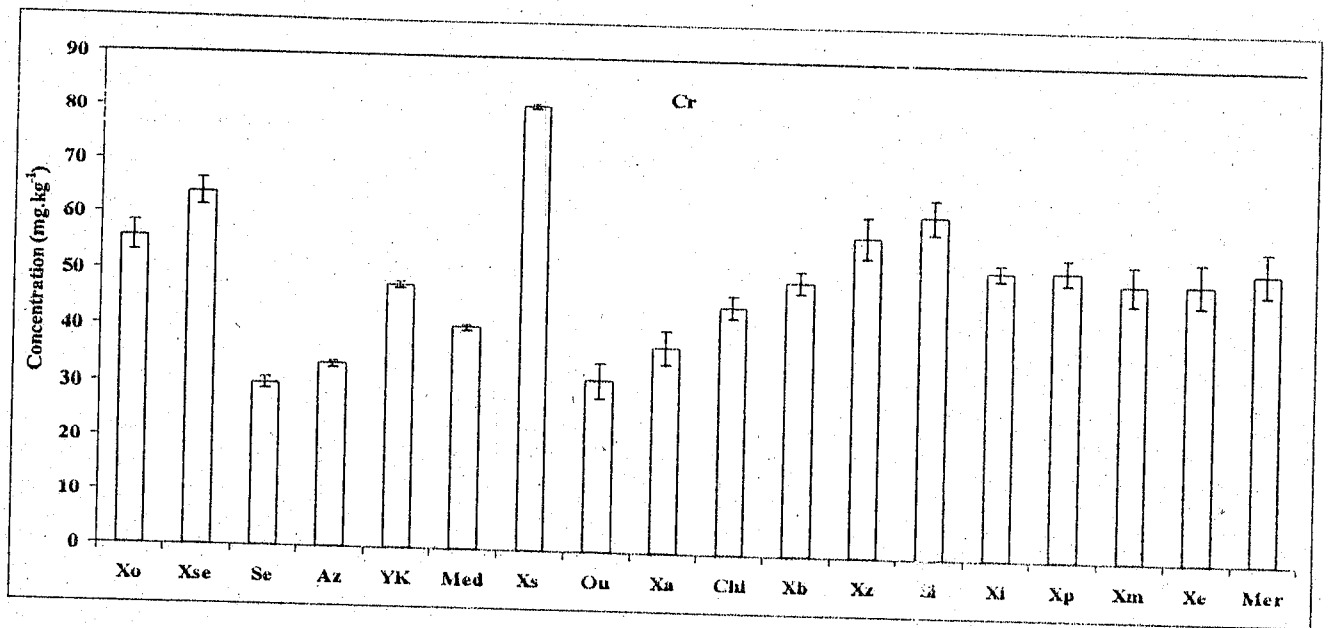


Figure IV-4-a: Teneurs moyennes en Cr en mg.kg⁻¹ dans différents points de prélèvement

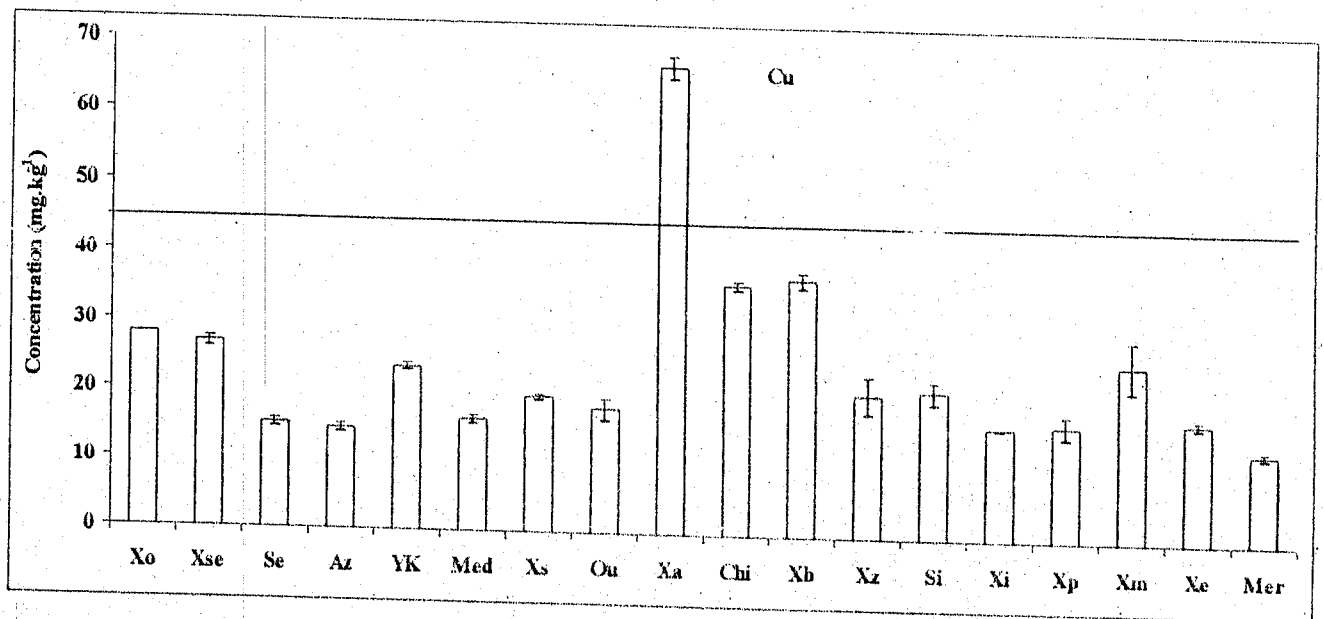


Figure IV-4-b : Teneurs moyennes en Cu en mg.kg⁻¹ dans différents points de prélèvement

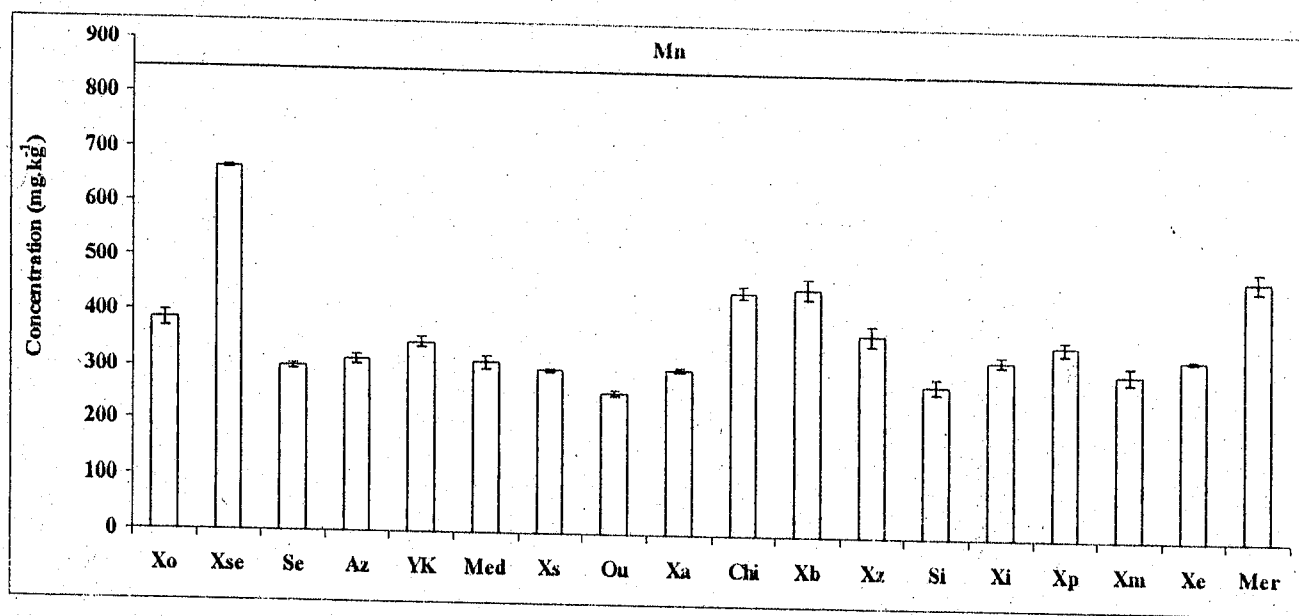


Figure IV-4-c : Teneurs moyennes en Mn en mg.kg⁻¹ dans différents points de prélèvement

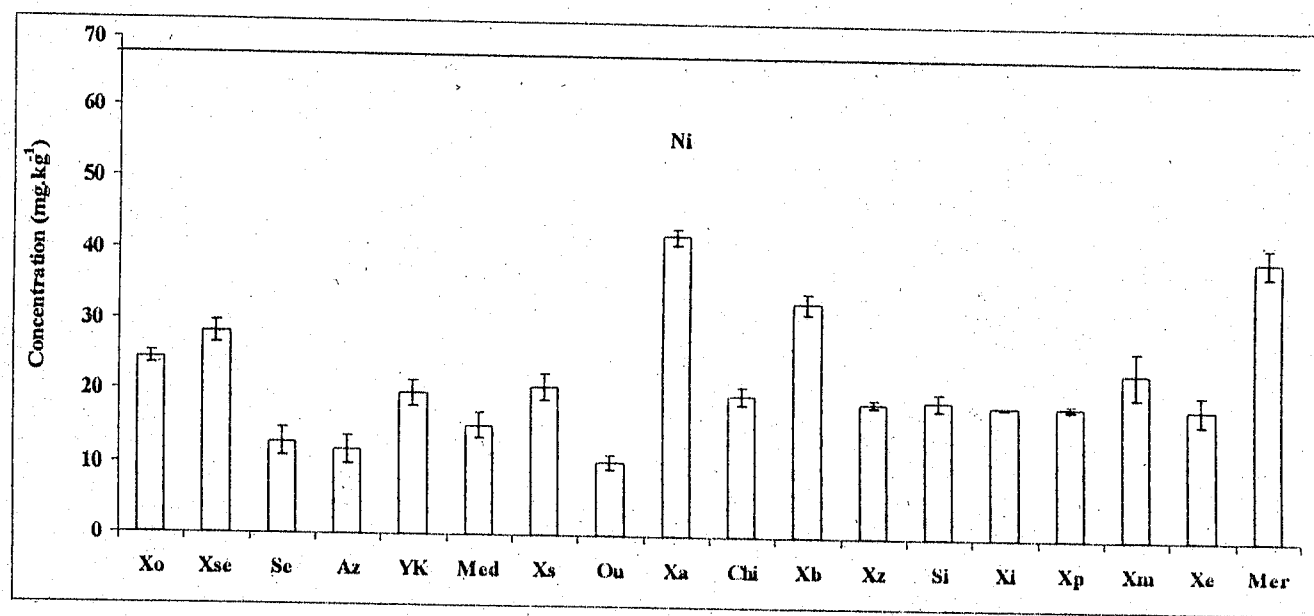


Figure IV-4-d : Teneurs moyennes en Ni en mg.kg⁻¹ dans différents points de prélèvement

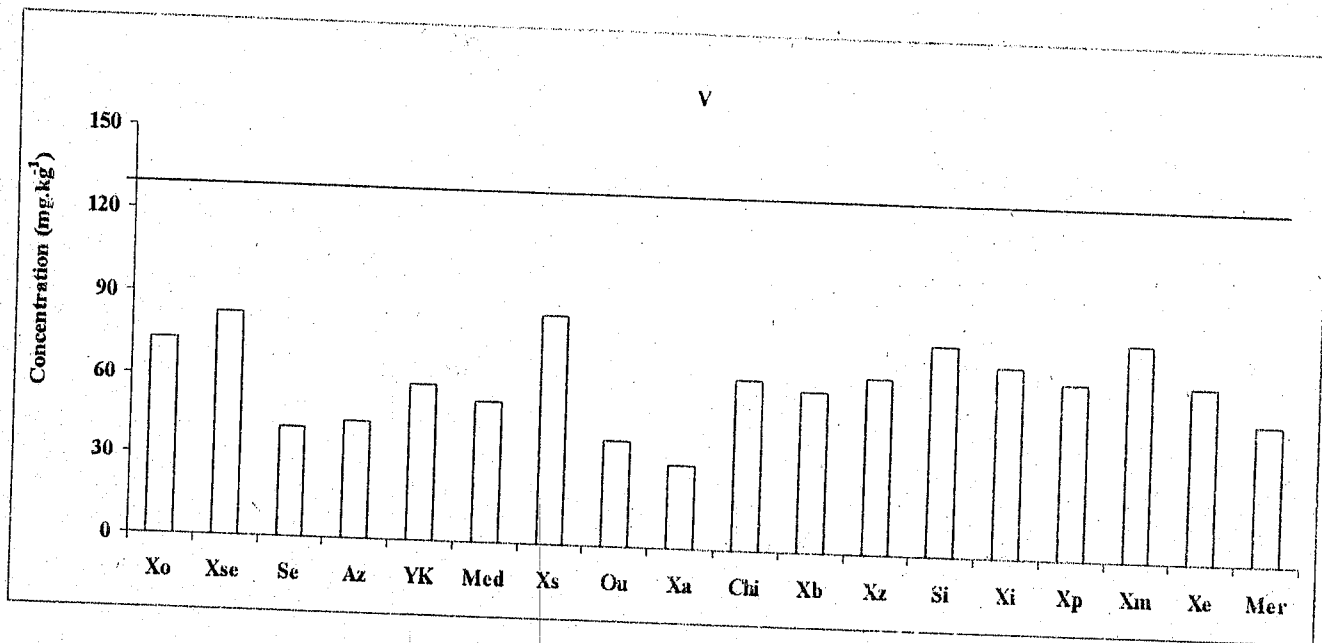


Figure IV-4-e : Teneurs moyennes en V en mg.kg⁻¹ dans différents points de prélèvement

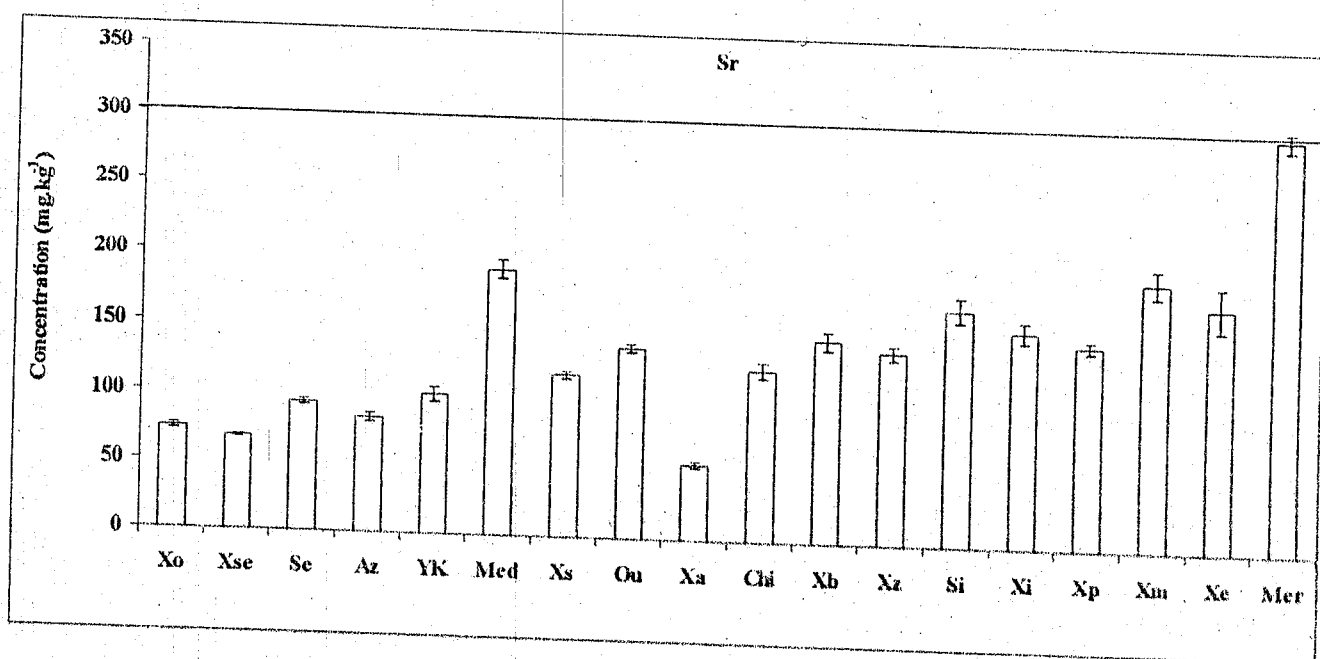


Figure IV-4-f : Teneurs moyennes en Sr en mg.kg⁻¹ dans différents points de prélèvement

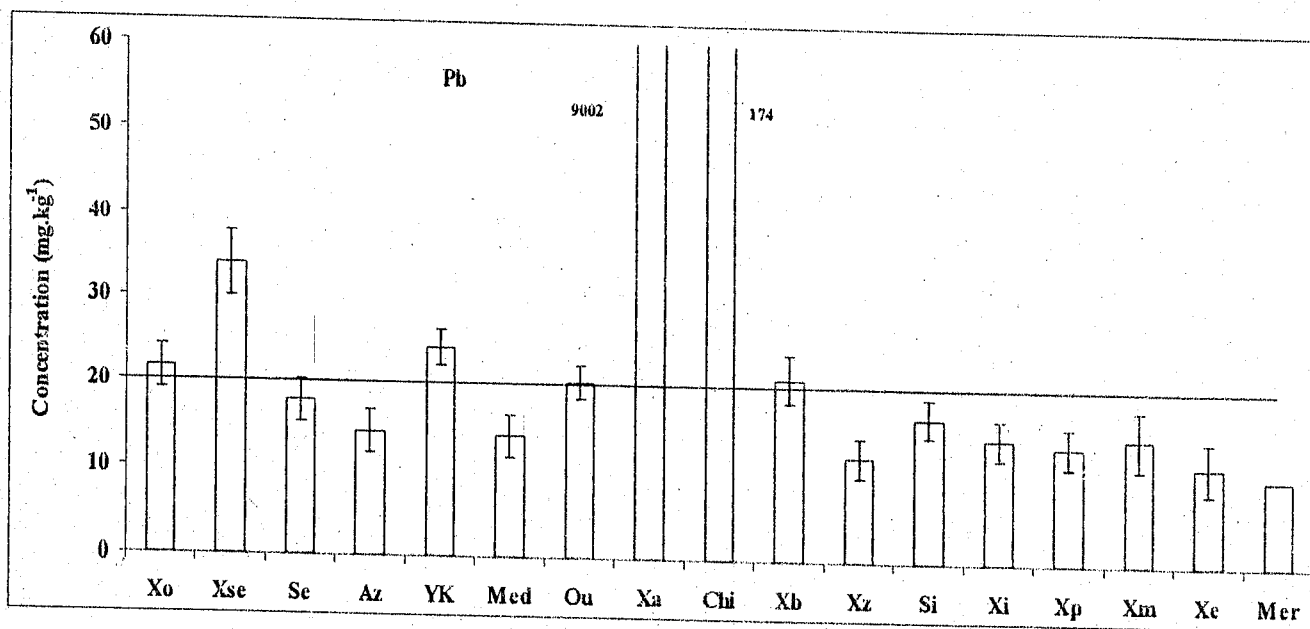


Figure IV-4- g : Teneurs moyennes en Pb en mg.kg⁻¹ dans différents points de prélèvement

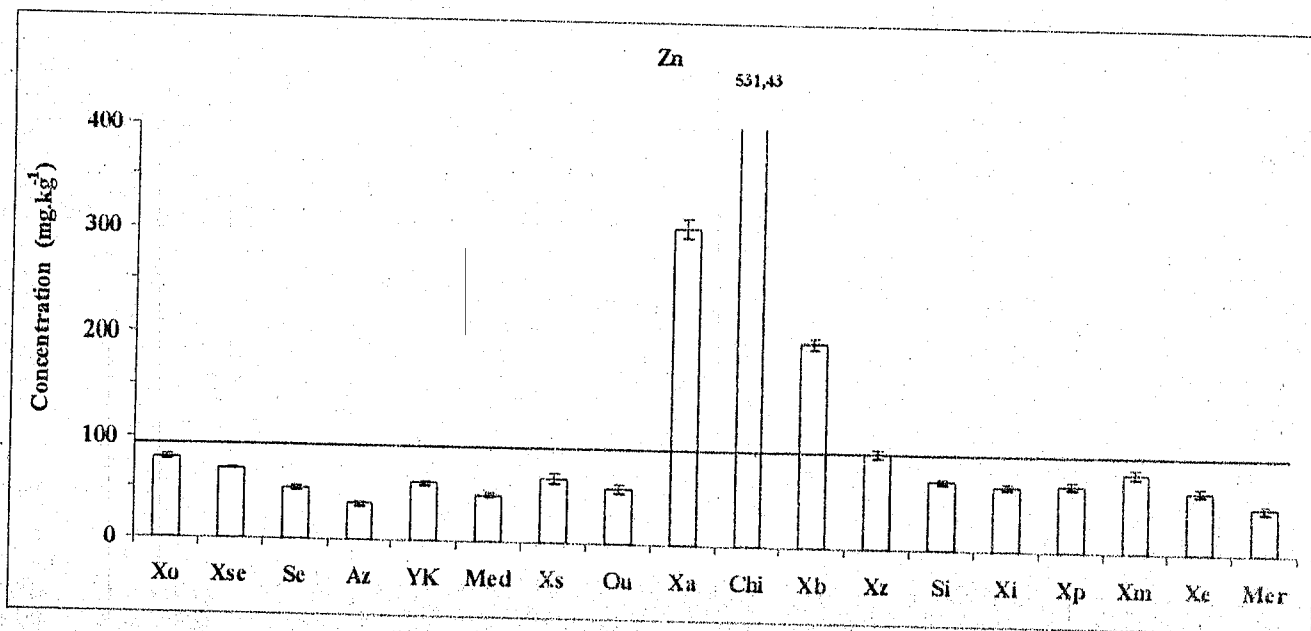


Figure IV-4- h : Teneurs moyennes en Zn en mg.kg⁻¹ dans différents points de prélèvement

Les résultats des attaques totales ont été validés par l'analyse de standards certifiés MESS-1 et BCSS-1 commercialisés par le NRCC (National Research Council of Canada). Ils sont présentés dans le tableau Tableau IV-1.

Elements	MESS-1		BCSS-1	
	Valeurs trouvées	Valeurs certifiées	Valeurs trouvées	Valeurs certifiées
	mg.kg ⁻¹		mg.kg ⁻¹	
Al	54700 ± 2000	58400 ± 2100	59400 ± 1400	62600 ± 2200
Ca	4610 ± 800	4800 ± 460	4950 ± 500	5430 ± 530
Fe	34000 ± 1600	30500 ± 1800	37100 ± 1300	32900 ± 1000
Mg	8400 ± 800	8680 ± 540	11900 ± 1000	14700 ± 1400
Ti	5450 ± 150	5430 ± 170	4500 ± 90	4400 ± 150
Cu	26.2 ± 1.4	25.1 ± 3.8	19.5 ± 0.2	18.5 ± 2.7
Cr	54 ± 10	71 ± 11	87 ± 14	123 ± 14
Mn	485 ± 29	513 ± 25	212 ± 12	229 ± 15
Pb	28 ± 8	34 ± 6	20 ± 5	23 ± 3
Ni	28 ± 4	30 ± 3	56 ± 3	55 ± 4
V	65 ± 2	72 ± 17	81 ± 2	93 ± 5
Zn	181 ± 11	191 ± 17	105 ± 14	119 ± 12

Tableau IV-1: Analyses des standards certifiés (moyenne de 3 attaques par standard)

IV-3-1-3 Indice de Pollution (IP)

Les sédiments présentent des concentrations en métaux «naturelles» appelées concentration de référence. Celles-ci varient d'un cours d'eau à un autre, en fonctions de la nature des sols géologiques traversés. La présence de gisements métalliques est un des facteurs influençant parfois ses concentrations naturelles (Al-Shukry et al., 1992 b). Deux types de références peuvent être utilisés :

- Concentrations de matériel non pollué provenant du même cours d'eau (C_0), (sites localisés dans le secteur amont des rivières),

- concentrations (Cs), établies à partir d'échantillon de sites de référence et pouvant être utilisées de façon générale sur l'ensemble des cours d'eau, (Robbe, 1981; Belamie et al., 1982 ; Brgm, 1982; Meguellatti, 1982).

Différents auteurs (Robbe, 1981 ; Belamine et al., 1982 ; Andre et Lascombe, 1987), définissent l'indice de pollution comme suit :

$$\text{Indice de pollution (IP)} = \text{Concentration observée (C)} / \text{Concentration de référence (Co)}$$

Le calcul du IP par rapport à un site amont reconnu exempt de pollution, permet de reconnaître l'impact en un site de l'ensemble des rejets en amont sur le cours d'eau. Il tient compte de la variation naturelle en fonction du contexte géologique.

Selon Mouvet, (1986) la pollution pourrait être classée de la manière suivante :

IP < 3 situation normale

3 < IP < 9 situation suspecte

IP > 9 pollution certaine

Le seuil 3 est habituellement utilisé dans des études de sédiments mais ce choix reste discutable (André et Lascombe, 1987).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-5 pour les métaux suivant : Fe, Cr, Cu, Mn, Pb et Zn. Le calcul du IP par rapport à la grotte de « Ghar Boumaza » montre une contamination par le zinc et le plomb dans les points Xa et Chi.

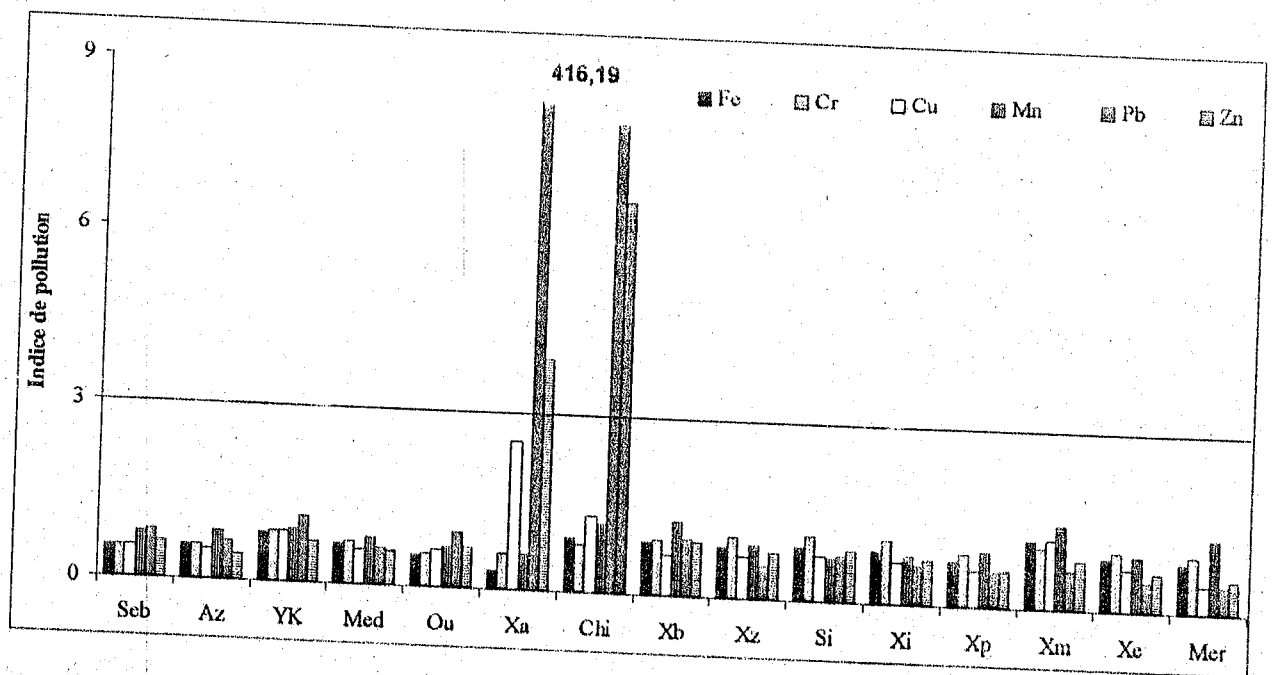


Figure IV-5: Indice de pollution des différents sites étudiés

Cependant, les attaques totales nous donnent des renseignements sur les niveaux de contamination des sédiments, mais ne nous informent pas sur leur toxicité. C'est dans ce but que nous avons affiné notre étude en réalisant des attaques séquentielles sur quelques points de prélèvement.

IV-3-2 Attaque séquentielle

Nous avons utilisé dans cette étude la méthode définie par le bureau européen des références (BCR) qui propose à partir d'un sédiment de référence (le CRM 601) trois extractions successives des métaux présents à l'état de traces : Cd, Cr, Ni, Pb et Zn (Coetzee et al., 1995; Quevauvillier et al., 1997; Rauret et al., 1999 ; Sahuquillo et al., 1999 ; Gümğüm et al., 2001 et Morillo et al., 2002).

Une quatrième extraction, fraction résiduelle, a été ajoutée. Les métaux qui correspondent à cette fraction sont associés aux minéraux, en formant une partie du réseau cristallin.

Le sédiment de référence (CRM-601) a été utilisé pour vérifier la validité de la méthode de l'extraction séquentielle dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus et présentés dans le tableau IV-2, montrent une bonne corrélation avec les valeurs certifiées par la méthode du BCR. De plus, la somme des concentrations des quatre fractions, déterminée d'une façon séquentielle est très proche des résultats de l'attaque totale du sédiment de référence CRM 601.

Pour déterminer la précision des processus analytiques, les échantillons analysés ont été répétés. Les valeurs moyennes des coefficients de variation obtenues sont inférieurs à 10 % et peuvent être considérées satisfaisantes pour l'analyse de l'environnement.

CRM 601	Concentration (mg.kg ⁻¹)	Valeurs certifiées	Valeurs obtenues
Fraction 1	Cd	4,14 ± 0,23	4,08 ± 0,03
	Cr	0,36 ± 0,04	0,23 ± 0,07
	Cu	8,32 ± 0,46	8,04 ± 0,48
	Ni	8,01 ± 0,73	9,10 ± 0,20
	Pb	2,86 ± 0,35	2,85 ± 1,65
	Zn	264 ± 5	260 ± 15
Fraction 2	Cd	3,08 ± 0,17	3,76 ± 0,02
	Cr	1,43 ± 1,01	2,78 ± 0,14
	Cu	5,69 ± 3,19	10,2 ± 1,7
	Ni	6,05 ± 1,09	5,80 ± 0,15
	Pb	33,1 ± 10,0	33,9 ± 0,1
	Zn	182 ± 11	181 ± 10
Fraction 3	Cd	1,83 ± 0,20	1,5 ± 0,1
	Cr	18,3 ± 4,5	22,1 ± 7,9
	Cu	116 ± 26	116 ± 19
	Ni	8,55 ± 1,04	9,9 ± 0,1
	Pb	109 ± 13	114 ± 2
	Zn	137 ± 30	139 ± 25
Fraction 4 Résiduelle	Cd	-	2,06 ± 0,01
	Cr	-	81,9 ± 11,7
	Cu	-	82,5 ± 20,1
	Ni	-	48,8 ± 6,3
	Pb	-	111 ± 18
	Zn	-	210 ± 30
Somme des quatre fractions	Cd	-	11,4 ± 0,1
	Cr	-	107 ± 10
	Cu	-	217 ± 19
	Ni	-	73,6 ± 6,1
	Pb	-	262 ± 7
	Zn	-	791 ± 40
détermination des métaux totaux	Cd	-	12,5 ± 0,2
	Cr	-	138 ± 10
	Cu	-	251 ± 25
	Ni	-	78,1 ± 14,7
	Pb	-	262 ± 11
	Zn	-	811 ± 22

Tableau IV-2: Résultats des analyses sur quelques métaux mineurs contenus dans les sédiments de référence CMR 601

IV-3-2-1 Les éléments majeurs

Les résultats des extractions séquentielles obtenus pour les éléments majeurs sont donnés sur la figure IV-6. Ils sont exprimés en %, par rapport à la concentration totale.

Le calcium et le magnésium, éléments alcalino-terreux, constituent la matrice carbonate sédimentaire détruite dès la première extraction. Le calcium se trouve dans tous les sites, à plus de 80 % dans la fraction carbonatée (extrait par l'acide acétique à pH ~ 5). Le pourcentage du magnésium dans cette fraction reste également constant entre 18 et 20%.

Le fer est un métal de constitution, c'est pourquoi il est largement présent dans la phase résiduelle (84-92%). Il est caractérisé par une basse mobilité, il a été trouvé dans les oxydes cristallins et les silicates (Ma et al., 1995).

L'aluminium et le titane sont des métaux majeurs réfractaires de constitution (ces deux éléments entrent dans la composition des argiles et forment également des oxydes stables comme Al_2O_3 et TiO_2). Ils se trouvent respectivement à plus de 98 et 100% dans la fraction résiduelle. Ils sont peu réactifs vis-à-vis des propriétés physico-chimiques (séchage et l'oxygène, (Billon et al., 2001). Aucune variation importante de leurs teneurs dans les quatre phases n'a été observée dans les différents sites.

IV-3-2-2 Les éléments mineurs

Les figures IV-7-a et IV-7-b montrent la répartition des éléments mineurs dans chaque échantillon des sédiments Xb, Xz, Xi, Xp, Xm, Xe et Mer, respectivement Cr, Cu, Mn et Sr sur la figure IV-7-a, et Pb, Ni, V, Zn et la figure IV-7-b. La majorité de ces éléments ont dans chacune des quatre phases sédimentaires des distributions très similaires quel que soit le site.

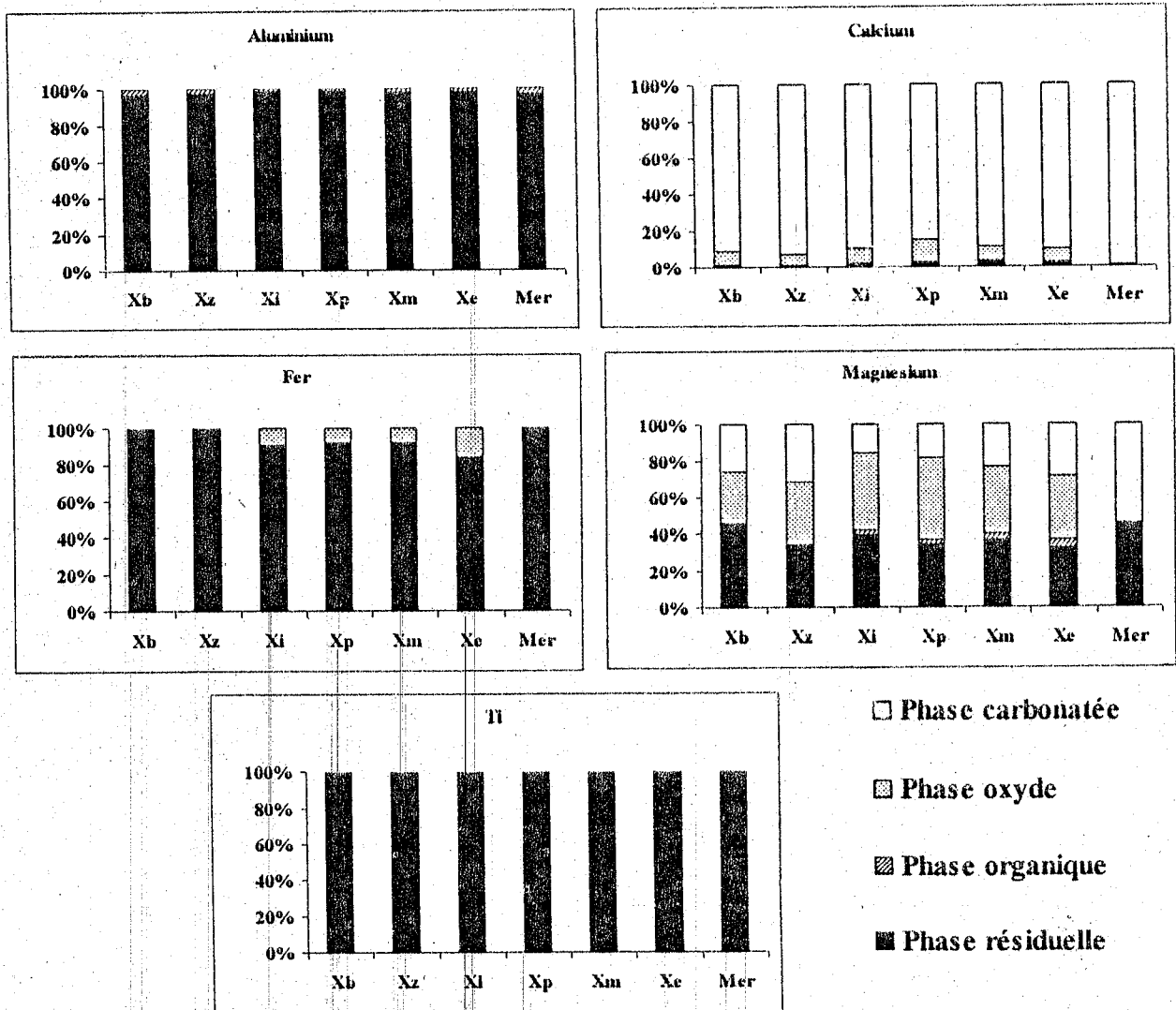


Figure IV-6: Répartition de Al, Ca, Fe, Mn et Ti dans les quatre fractions sédimentaires : carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle

Il apparaît également que le Cr et le Cu sont répartis dans les quatre phases et sont majoritairement présent dans les phases résiduelles (80 %). L'augmentation des teneurs en Cu et en Cr dans la phase organique du sédiment de l'estuaire (10 %) peut être expliquée par les rejets domestiques dans cet endroit ce qui favorise la formation de complexes organiques (Baruah et al., 1996 ; Gardolinski Paulo et al., 2002 ; Lu et al., 2003).

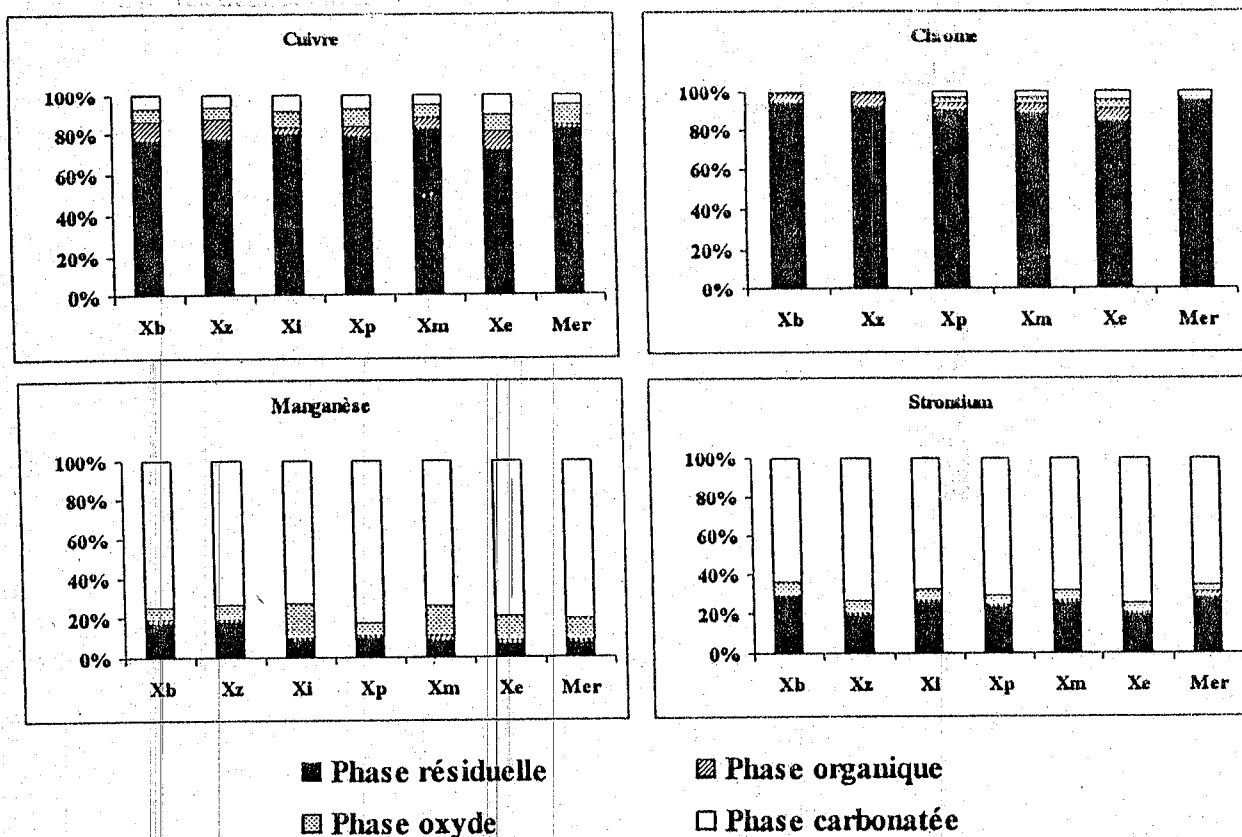


Figure IV-7-a : Répartition de Cu, Cr, Mn et Sr dans les quatre fractions sédimentaires : carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle

Le cuivre et le chrome ont la même mobilité dans tous les sites et les contributions anthropogéniques ne sont pas importantes. Contrairement aux sédiments pollués, certains auteurs (Burgos et al., 2001) ont rapporté que la mobilité de ces métaux est importante dans les phases organiques et facilite leur accumulation par les invertébrés benthiques qui vivent dans les sédiments.

Dans le cas de la pollution agricole (Ma et Rao, 1997), industrielle (Elejalde et al, 1992), la fraction oxydable est majoritaire, la pollution des sédiments entourant le site est essentiellement réparti dans la fraction résiduelle (45-60%) et organique. Par contre, le cuivre contenu dans les déchets miniers à faible teneurs en matière organique est majoritairement liés à la fraction acido-soluble (50%) (Waller et al., 1994).

Le manganèse et le strontium sont plus disponibles dans nos sédiments, dans tous les sites étudiés à plus de 80% et se trouvent dans la phase carbonatée. Ces résultats sont en accords avec la littérature (Leleyter et al., 1999 ; Ouddane et al., 1999).

La concentration moyenne du manganèse est relativement élevée (319 mg. kg^{-1}). Plus de 80% a été trouvé dans la fraction carbonatée. Cette observation a été confirmée respectivement par les résultats de RPE (Figures IV-8a-c) et de diffraction aux rayons X (Figure IV-9) du sédiment échantillonné dans le site Xp de la Rivière Tafna (Dali-youcef et al., 2004). Cette technique peut fournir des renseignements sur l'état d'oxydation de Mn, son insertion dans le réseau des carbonates (calcite, magnésite ou dolomite) et sa structure (Boughriet et al., 1992).

Les Figures IV-8a-c montrent les spectres EPR obtenus respectivement pour le sédiment brut (figure IV-8-a), après extraction de la phase carbonate (figure IV-8-b) et après extraction de la phase oxyde (figure IV-8-c).

Pour le sédiment brut, le spectre est constitué d'une enveloppe large de 350 gauss, à laquelle se superposent 6 raies équivalentes résultant d'un couplage électron-noyau, qu'on peut attribuer au manganèse (II) inséré dans un réseau bien défini (Mc Bride, 1979 ; Pingitore et al., 1988). En effet chaque électron célibataire du manganèse interagit avec le moment nucléaire ($I=5/2$) pour former $(5/2).2+1$ raies. Ces transitions énergétiques permises résultent des conditions de transitions suivantes : $\Delta S = \pm 1$ et $\Delta I = 0$.

Notons qu'entre six raies intenses existent aussi dix autres raies très fines d'intensités beaucoup plus faibles. Ces dernières résultent des transitions hyperfines interdites ($\Delta I = \pm 1$). Elles correspondent à l'interaction quadrupolaire entre le noyau (qui n'est plus considéré comme une charge ponctuelle mais un quadripôle) et l'électron célibataire.

La valeur de A, facteur de structure hyperfine qui rend compte de la nature du réseau dans lequel est inséré le manganèse, a été calculée : A = 89 gauss. Cette valeur s'accorde bien avec celle trouvée dans la littérature pour la calcite (Hund et al., 1954 ; Wildeman, 1970).

On définit le facteur de structure fine (noté D), caractéristique de la nature cristallographique de la matrice contenant les atomes de manganèse. Nous avons évalué les valeurs de D à partir de la relation proposée par Bleaney et Rubins (1961) :

$$D = \sqrt{1 + \frac{0.5 * H_i * \Delta H}{H_i * (9 * H_i - 64 * A * M_i)}} \cdot \frac{16 * (H_i - 8 * A * M_i)^2}{H_i * (9 * H_i - 64 * A * M_i)}$$

Avec :

H_i : Champ appliqué

M_i : nombre quantique magnétique électronique d'une transition hyperfine.

A : facteur de structure hyperfine

ΔH : largeur moyenne des raies correspondantes aux transitions permises.

Nous trouvons : $D = 80 \pm 1.5$ Gauss. Cette valeur est comparable à celle reportées dans la littérature, lors d'études antérieures (Hund et al., 1954, Schindler et Ghose, 1969 ; Wildeman, 1970 ; Wartel et al., 1990 ; Boughriet et al., 1992 ; Nassrallaah Aboukais et al., 1996 ; Ouddane et al., 1997 ; Billon et al., 2003).

Nous pensons que le manganèse présent dans la phase carbonate est majoritairement inséré dans le réseau de la calcite. La valeur de (A) ne présente pas de différence pour les carbonates de calcium ou de magnésium, contrairement aux valeurs de (D).

Selon la littérature les valeurs de D pour les structures cristallines suivantes sont:

Dolomite	Aragonite	Magnésite	Calcite
160 gauss	250 gauss	20 gauss	80 gauss

Tableau IV-3 : Valeurs de structure fine (D) (Ouddane, 1990)

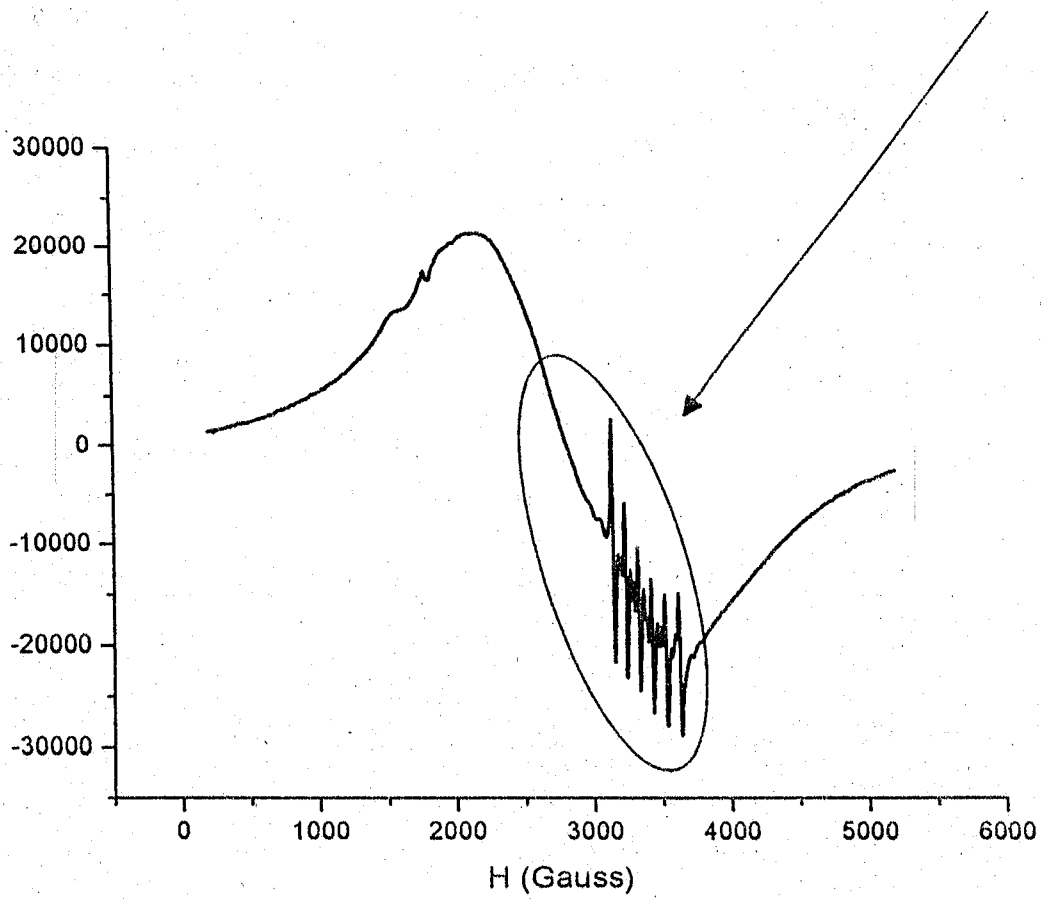
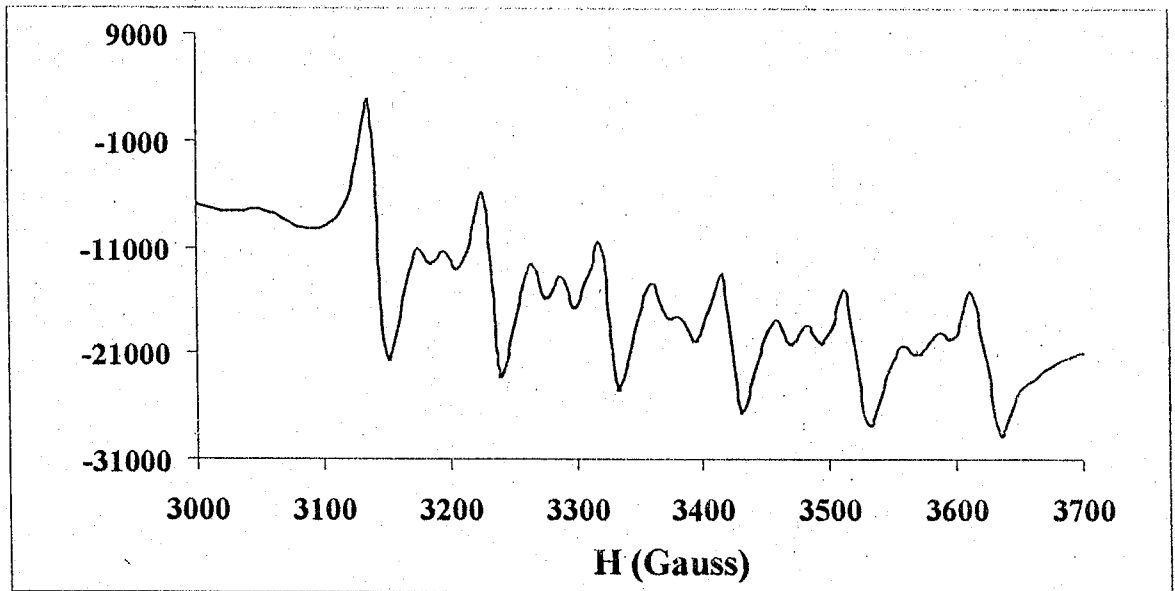


Figure IV-8-a Spectre RPE de l'échantillon Xp sans aucun traitement

Après traitement à pH 5, les six raies caractéristiques du manganèse inséré dans le réseau de la calcite, qui ont été décrits ci-dessus, disparaissent progressivement pour laisser place à une nouvelle bande (Figure IV-8-b). Ceci confirme l'efficacité du traitement à pH acide.

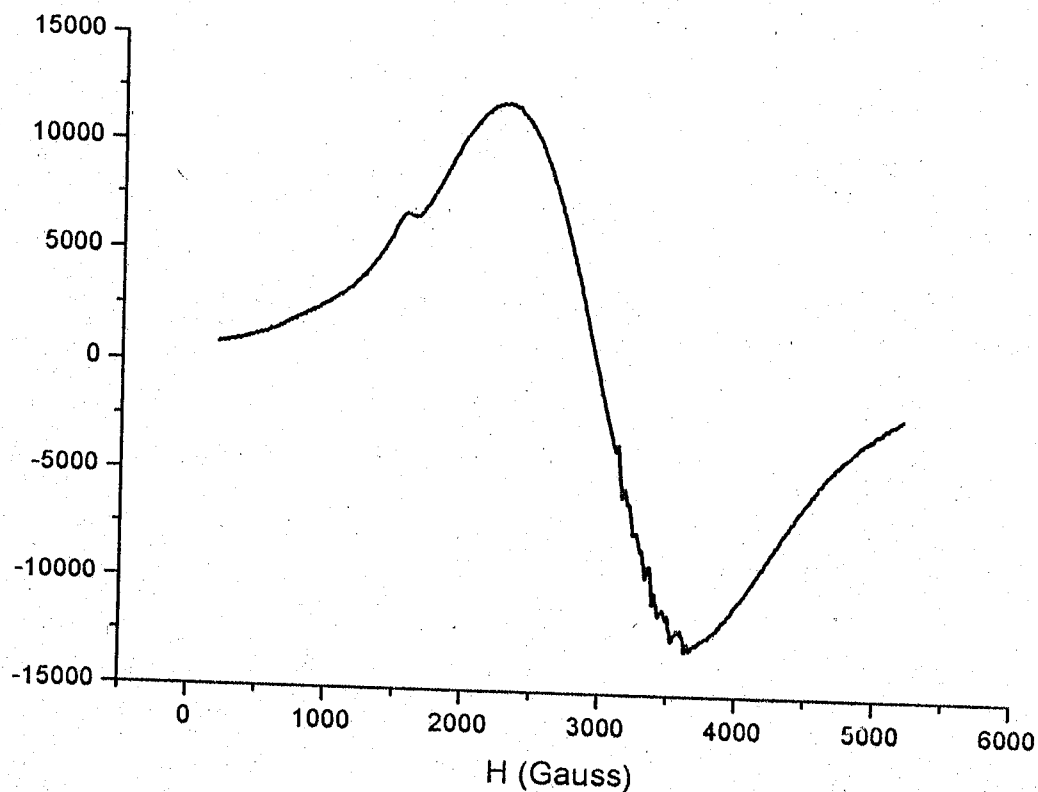


Figure IV-8-b : Spectre RPE de l'échantillon Xp après extraction de la phase carbonatée

Après extraction de la phase oxyde, nous constatons une légère diminution par rapport à l'extraction précédente, ce qui confirme les résultats précédents. (Figure IV-8-c).

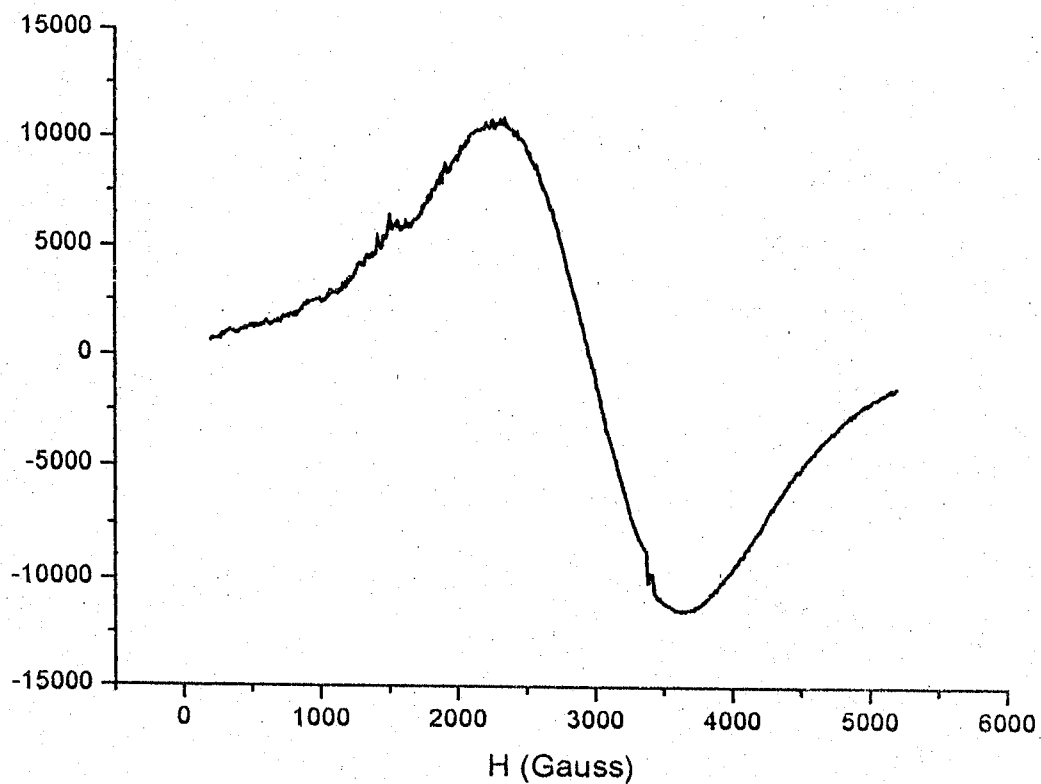


Figure IV-8-c : Spectre RPE de l'échantillon Xp après extraction de la phase des oxydes

Nous avons représenté sur la figure IV-9 les spectres DRX de l'échantillon Xp, sans aucun traitement, après extraction de la phase carbonatée et après extraction de la phase des oxydes. Notons qu'avant toute extraction le spectre observé correspond bien à échantillon riche en quartz, calcite et dolomite. Les raies DRX attribuées à la calcite et la dolomite disparaissent après le lavage, ceci confirme encore une fois l'efficacité du traitement à pH acide.

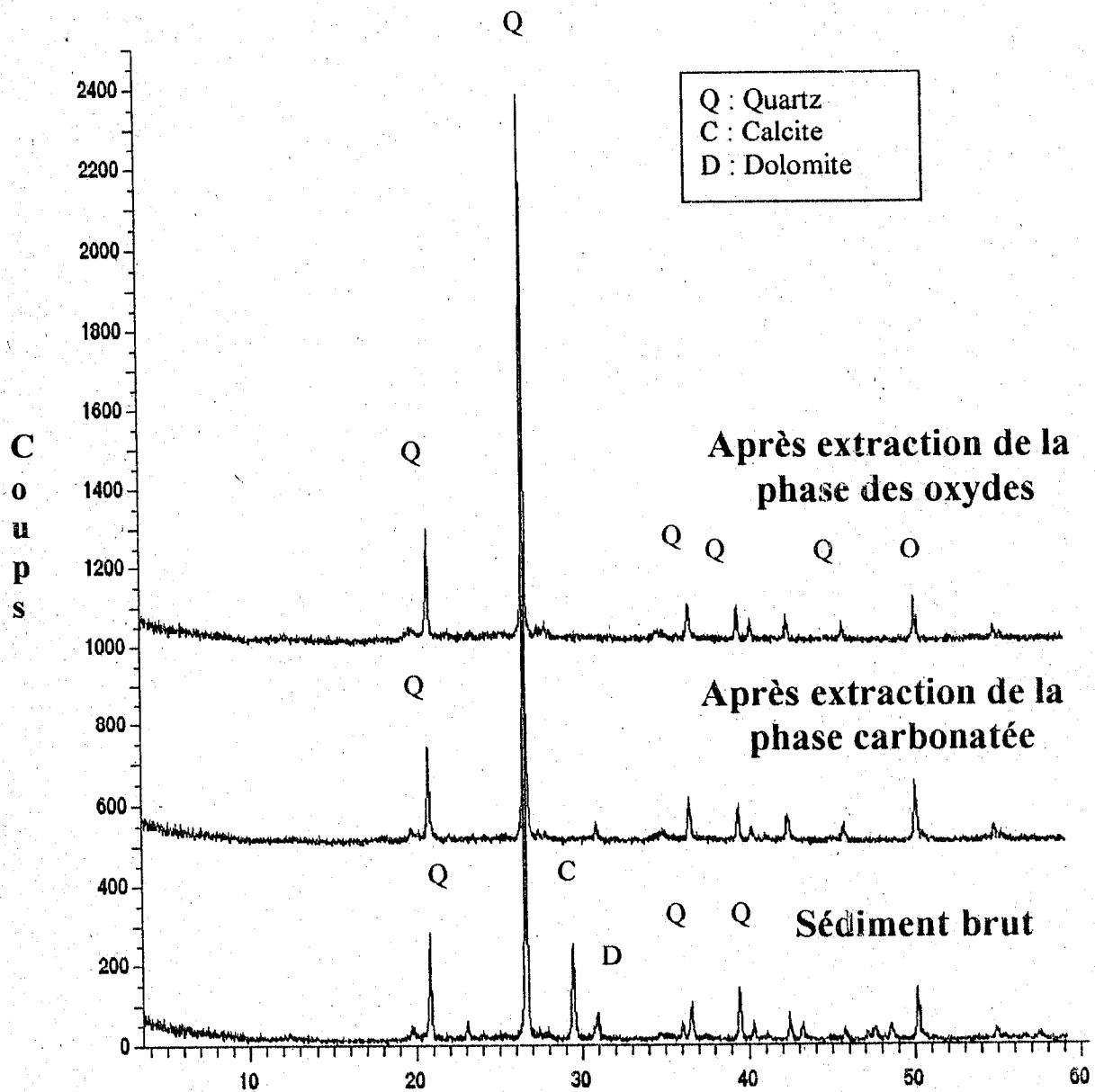


Figure IV-9 : Spectre D.R.X du sédiment Xp

La répartition du Plomb dans les sédiments est principalement influencée par les facteurs anthropiques et pédologiques (Ma et Rao, 1997).

Le plomb d'origine naturelle est essentiellement concentré dans les fractions oxydes et résiduelles (Chlopecka et al., 1996, Barona et Romero, 1996 a ; Sheppard et Thibault, 1992). Dans notre cas le métal est lié respectivement à la fraction résiduelle ($\approx 40\%$), à la fraction des oxydes ($\approx 25\%$) et à la fraction carbonatée ($\approx 20\%$). La fraction organique est très faible. Le taux de plomb extrait dans les différentes fractions suit l'ordre suivant : fraction résiduelle > fraction des oxydes > fraction carbonate > fraction organique. Ces résultats sont en accord avec la littérature (Gardolinski Paulo et al., 2002 ; Lu et al., 2003).

En présence d'un fort taux de matière organique, le plomb se répartit différemment et est plutôt lié à la matière organique.

Le plomb d'origine anthropique possède une répartition différente suivant l'origine de la pollution et de la quantité ajoutée. Sa répartition d'origine minière dépend de sa forme initiale et des minerais environnants.

Le nickel est présent à 60% dans la fraction résiduelle, le reste est réparti entre les autres fractions. La mobilité de cet élément augmente dans l'estuaire (Su et al., 2003).

Le vanadium est un élément commun pour les alcalins et les argiles, dans cette étude il se trouve majoritairement dans la phase résiduelle et ne pose aucun problème environnemental (Poledniok et Buhl, 2003).

Le zinc est un élément considéré comme facilement soluble et très mobile dans certains types de sédiments (Baize, 1997). Dans les sédiments non contaminés, le zinc est majoritairement associé à la fraction résiduelle (60%) puis se répartit à travers les différents compartiments (Barona et Romero, 1996 b). C'est aussi le cas de nos sédiments ou plus de

60% se trouvent dans la phase résiduelle. Nos résultats sont en accord avec ceux de Ma et Uren (1995).

Sur des sédiments pollués par des activités industrielles, le zinc peut être associé aux oxydes, puis à la fraction acido-soluble (Barona et Romero, 1996 b ; Chlopecka et al, 1996). Quant à la répartition de la pollution minière, elle dépend comme pour les autres métaux de la nature du minerai et de son environnement.

Dans cette étude les résultats des pourcentages des treize métaux dans la fraction résiduelle suivent l'ordre suivant : $Ti \approx Al > Fe > Cr > Cu > V > Ni \approx Zn > Pb > Mg > Sr > Mn > Ca$

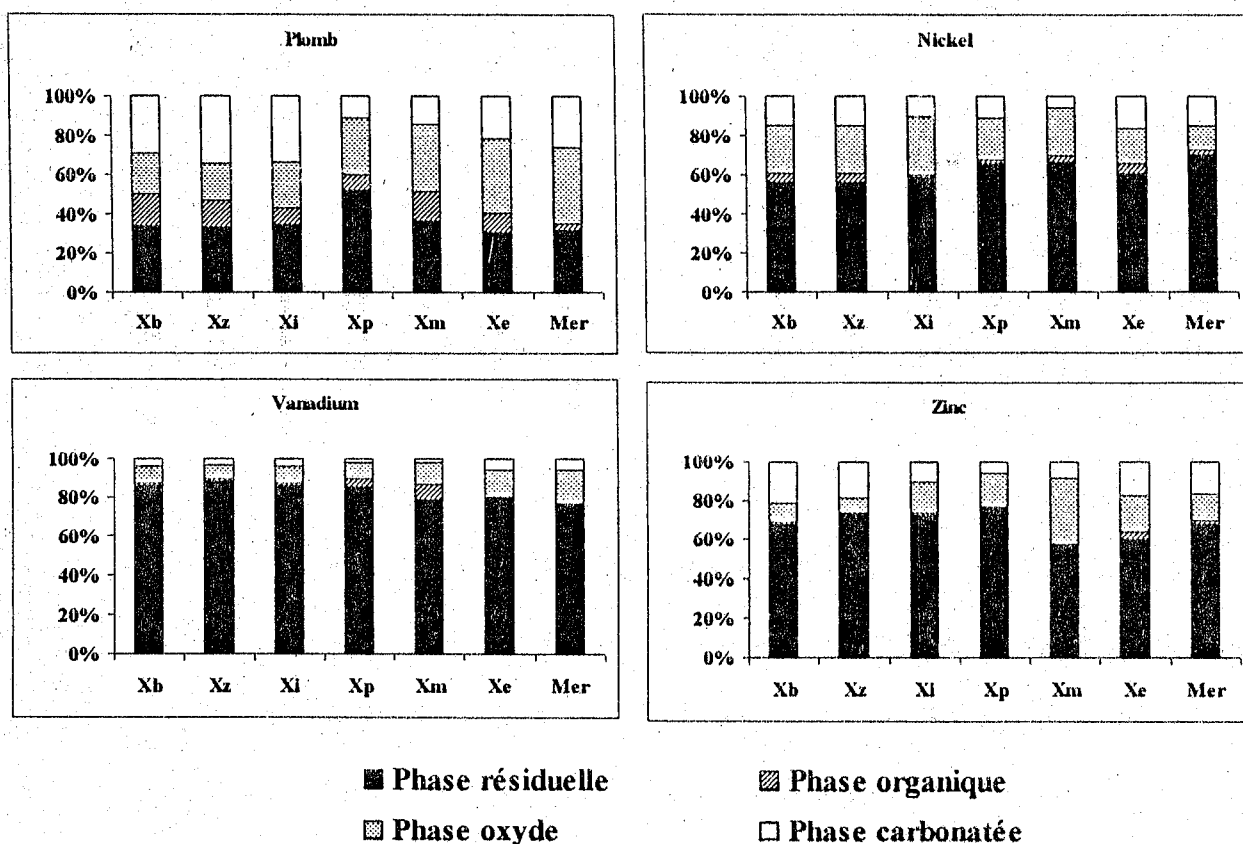


Figure IV-7-b: Répartition de Pb, Ni, V et Zn dans les quatre fractions sédimentaires : carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle

IV-3-3 Comparaison de divers schémas d'extractions séquentielles

Deux schémas d'extraction ont été comparés, parmi ceux de la littérature. Il s'agit de celui de Tessier et al., (1979), qui est le plus couramment rencontré, et celui du B.C.R. (Voir CHAP III).

Le schéma de Tessier a souvent été pris comme modèle, malgré des critiques de la littérature (Jouanneau et al., 1983, Martin et Nirel, 1987) et il est utilisé dans de très nombreux travaux, parfois avec quelques modifications (Jordao et Nickless, 1989 ; Xiao-Quan et Bin, 1993 ; Van Benschoten et al., 1994).

Nous avons choisi de suivre les sédiments du site Xp. Les résultats des attaques séquentielles selon le protocole de Tessier et celui de BCR sont respectivement représentés sur les figures. IV-10-a et IV-10-b.

La majorité des éléments (Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Cr, Cu, Ni, Mn, Sr, V et Zn) ont dans chacune des quatre phases sédimentaires des distributions plus ou moins similaires quel que soit le protocole.

Dans la méthode BCR, Arunachalam et al., (1996) utilisent de l'acide acétique à 0.1 mol.l⁻¹ pour étudier la fraction carbonatée. Parfois cette concentration n'est pas suffisante pour effectuer l'échange cationique et/ou la dissolution des carbonates avec la même efficacité d'échange, de dissolution ou de complexation que celle observée dans le schéma de Tessier. En effet, Han et Banin (1995) ont montré que le taux de dissolution de la calcite diminue avec la concentration de l'acide acétique.

L'étape 2 du BCR, réalisée en milieu réducteur différent de celui de Tessier par sa température (température ambiante) ainsi que par le temps d'extraction.

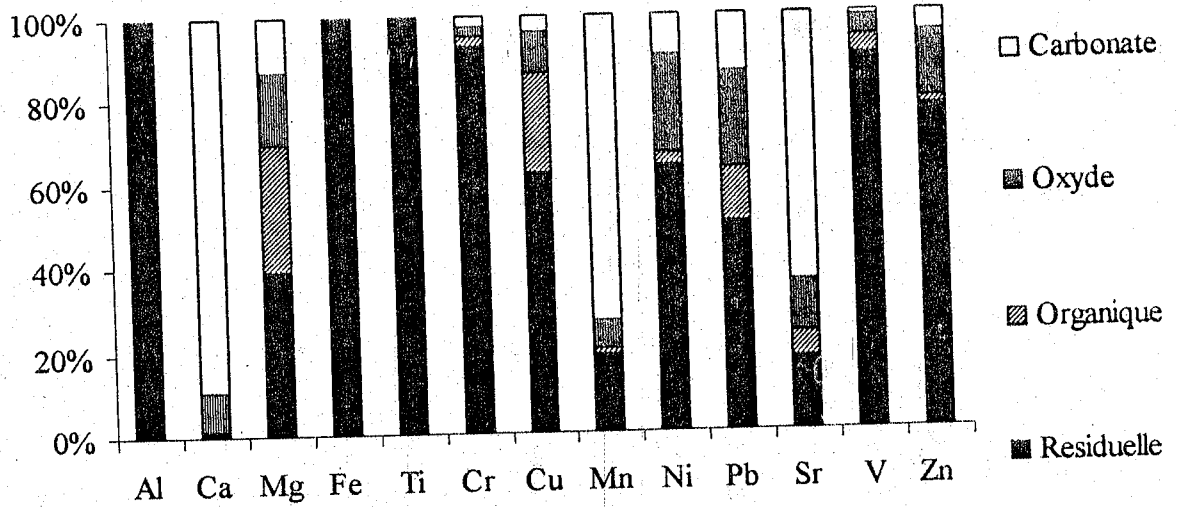


Figure IV-10-a: Répartitions moyennes de Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V et Zn dans les quatre fractions sédimentaires du site Xp amont de l'estuaire: carbonate, oxyde, organique et résiduelle, selon le protocole de Tessier

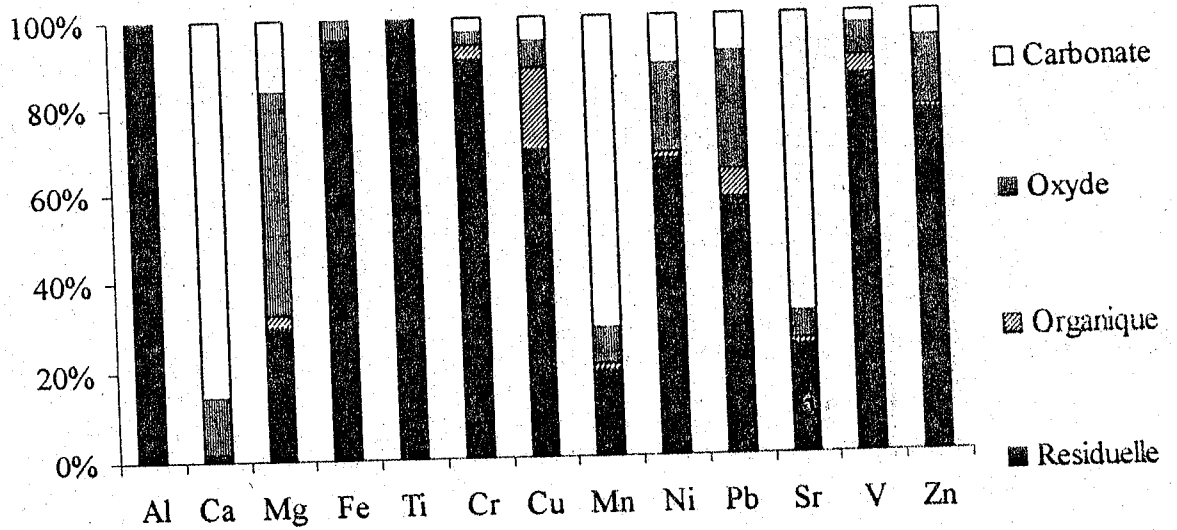


Figure IV-10-b: Répartitions moyennes de Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V et Zn dans les quatre fractions sédimentaires du site Xp amont de l'estuaire : carbonate, oxyde, organique et résiduelle, selon le protocole du BCR

Arunachalam et al., (1996) ont utilisé le protocole du BCR et ont observé que la quantité de fer mis en solution était négligeable. De plus, les travaux que nous avons réalisés sur la dissolution des oxydes de Fe et de Mn montrent qu'à température ambiante, seuls les oxydes de manganèse et une partie des oxydes amorphes de fer étaient mis en solution (<10%) dans le cas de la méthode de BCR et qu'elle était quasiment nulle dans le cas de celle de Tessier.

L'analyse des résultats de l'étape 3 montre une légère hétérogénéité. En comparant des travaux menés sur les schémas de Tessier et du BCR, on constate que des différences apparaissent souvent et de façon non répétitive pour cette fraction. Les résultats peuvent être pour un même élément, égaux, sur-estimés ou sous-estimés (López-Sánchez et al., 1993) ; Arunachalam et al., 1996 ; Perez-Cid et al., 1996). Il semble en plus qu'ils varient suivant la teneur totale de l'élément et la nature de l'échantillon (López-Sánchez et al., 1993).

Lorsque nous comparons les résultats que nous avons obtenus, on constate pour le cuivre, qui est l'élément le plus représentatif de la fraction oxydable, les taux d'extraction les plus importants sont obtenus avec le schéma de Tessier. Pour d'autres métaux lourds le phénomène inverse est observé. Ceci peut être expliqué par une durée d'extraction plus longue (16 h contre ½ h pour Tessier) et par le fait que dans l'étape 2, l'hydroxylamine est utilisée sans acide acétique (qui permet de complexer les métaux libérés en solution).

IV-4 Titration acide

Les titrations acides ont été réalisées sur un sédiment de la Tafna (Xp) en amonts de l'estuaire. Les teneurs totales des sédiments en éléments majeurs et en métaux traces sont déterminés préalablement lors des analyses des produits de la digestion totale sur l'ensemble des sédiments.

Les résultats des titrations acides sont exprimés en mg.l^{-1} pour les éléments majeurs et en $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour les métaux traces. Ces résultats sont convertis ensuite en pourcentage de l'élément extrait, par rapport à sa concentration totale dans la phase solide et seront présentés, pour le site Xp, en fonction du pH. Les profils du même point de prélèvement dans l'eau tamponnée à pH 7 et dans l'eau de la rivière sont présentés en annexe 3.

Les résultats des titrations acides des éléments majeurs et mineurs seront présentés successivement suivant un ordre décroissant de pH de mobilisation qui est le pH du début de relargage de l'élément par l'acide.

IV-4-1 Eléments majeurs

Les résultats des extractions des éléments majeurs sont présentés sur la figure V-11-a. Le calcium et le magnésium se mobilisent à $\text{pH} \approx 8$, avec une rapide extraction du calcium qui dépasse 60 % à pH 5. A la fin de la fixation, le calcium est totalement extrait, alors que l'extraction du Mg ne dépasse guère 70%.

Le silicium et le fer commencent à se relarguer dans un domaine de pH compris entre 2 et 3. leur extraction ne dépassent pas 4 %, environ, de la concentration totale du métal dans le sédiment.

Par ailleurs, l'aluminium commence à se mobiliser à pH 7 et son extraction maximale ne dépasse pas 5 % par rapport à sa concentration totale dans le sédiment.

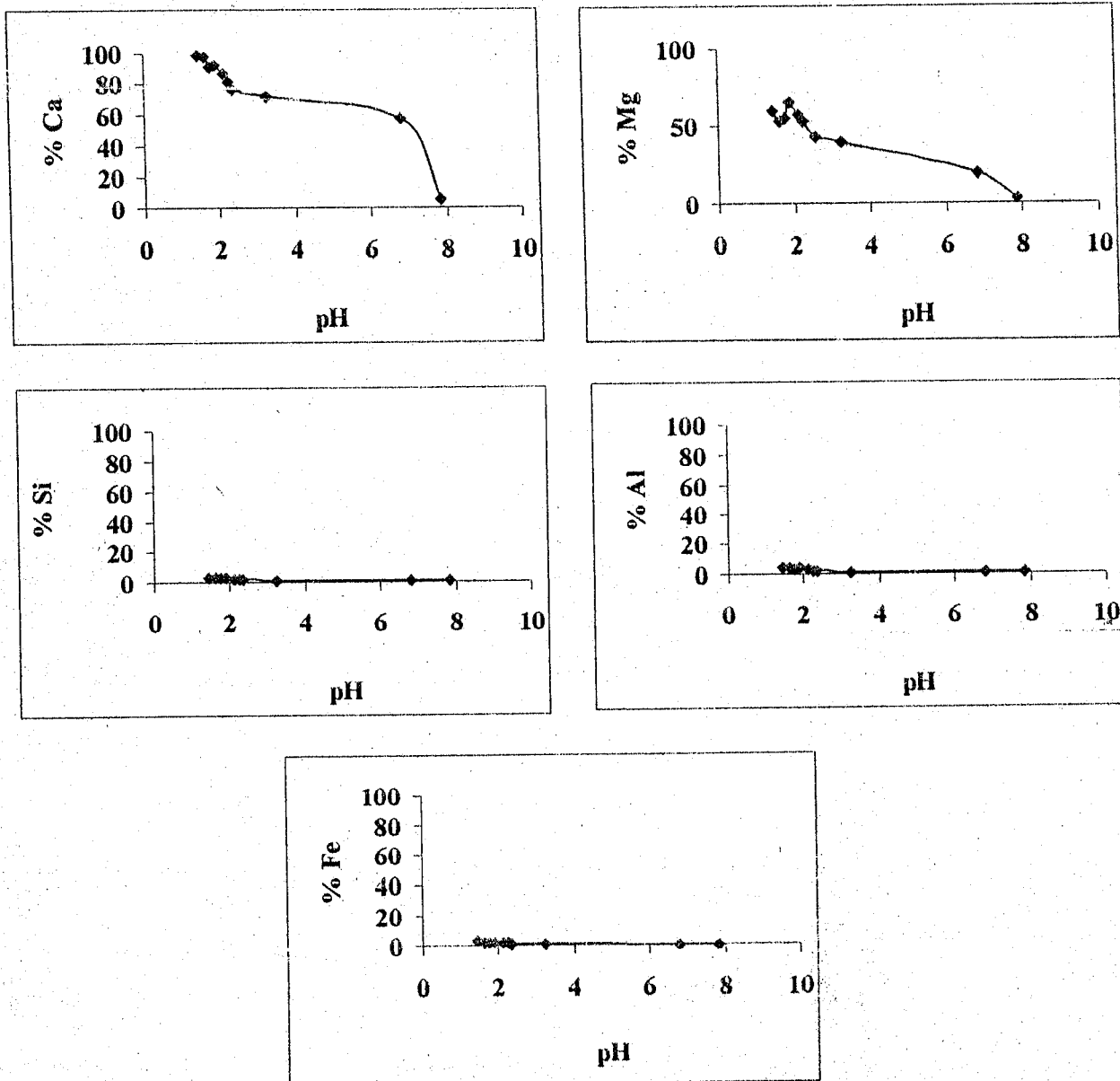


Figure IV-11-a: Les fractions mobilisées dans l'eau *Milli-Q Plus* des éléments majeurs par titrations acides du sédiment en fonction du pH.

IV-4-2 Eléments mineurs

Les profils des concentrations des métaux traces mobilisés par titrations acides du sédiment Xp sont présentés en fonction du pH sur la figure IV-11-b.

Le manganèse se mobilise à partir d'un pH ~ 8 , avec une rapide fixation à 50 % à pH 5 et 70 % du Mn total est extrait à la fin de la titration. De même pour le Cu et Sr avec une extraction maximale respectivement de 100 % de Cu et 80 % de Sr à la fin de la titration. Par contre le chrome est très difficilement mobilisable, il commence à se libérer à pH < 2 et seulement 5 % du Cr est extrait. Pour le V et le Z environ 30 % sont libérés à la fin de la titration vers un pH ~ 7 et (Figure IV-11-b).

Si nous examinons l'ensemble des résultats, nous pouvons classer ces métaux en trois groupes, suivant leurs pH de mobilisation. Le premier comporte les éléments facilement mobilisables dont le pH de mobilisation est égal à 8 (Ca, Mg, Mn, Cu, Sr et V). Le deuxième groupe est représenté par le Zn dont le pH de mobilisation est de 7. le troisième groupe est constitué par le Cr, Si, Al et le Fe, et commencent à se relarguer qu'à partir des pH inférieurs à 3.

Le pourcentage de la fraction réactive obtenue en examinant la quantité dissoute en fin de titration permet de classer les éléments majeurs et mineurs selon un ordre de réactivité décroissante suivant : $Ca \approx Cu > Sr > Mn > Mg > Zn > V > Cr \geq Al > Si \geq Fe$. Cet ordre montre que le Cu, Sr et le Mn sont réactifs.

VI-4-3 Détermination et comportement des phases minéralogiques

L'analyse des résultats de pH des solutions des titrations est importante, puisque le pH mesuré est le résultat des interactions entre l'acide chlorhydrique et certaines phases qui composent le sédiment. Le pH mesuré reflète la consommation ou non des protons ajoutés.

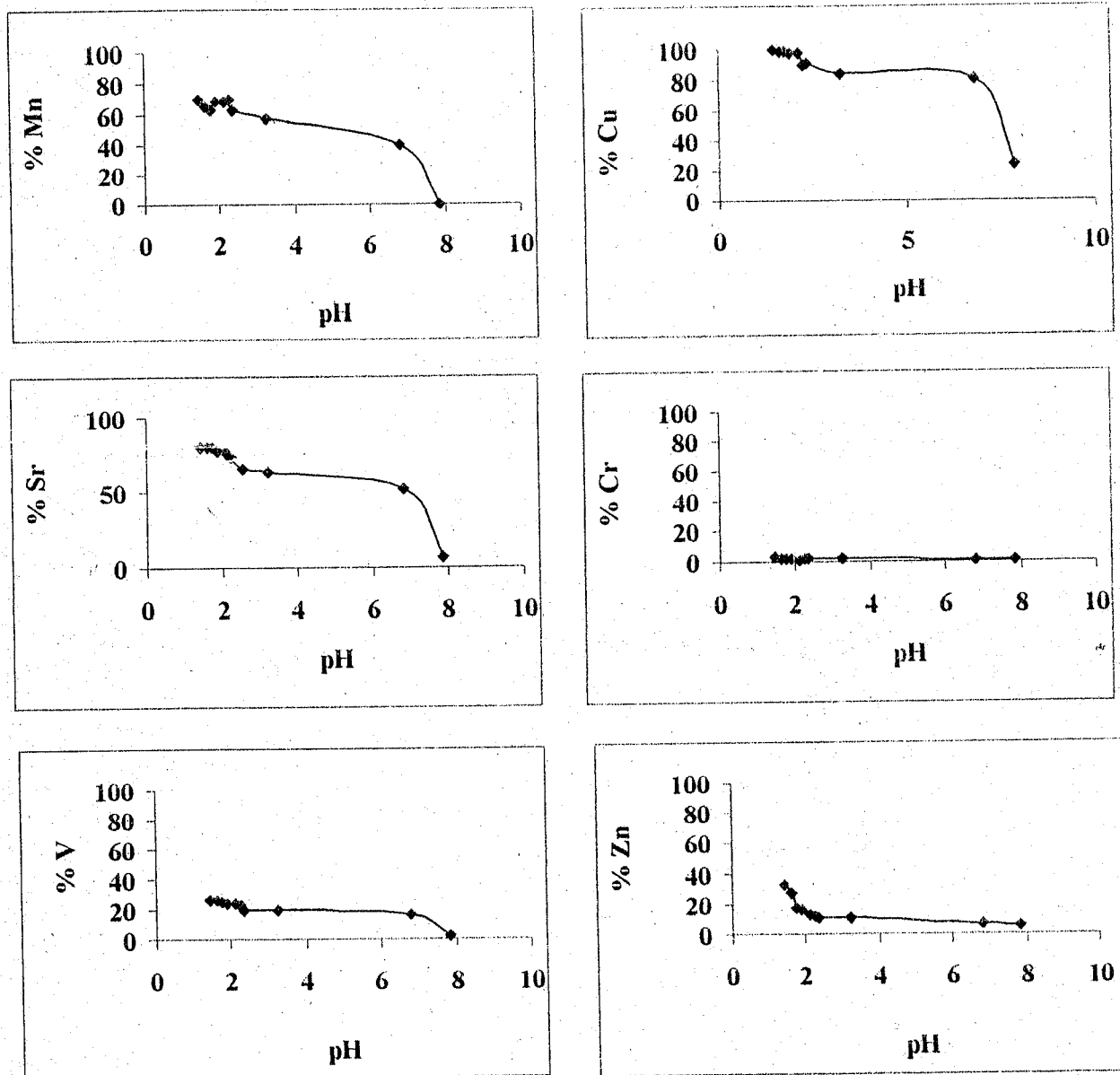


Figure IV-11-b: Les fractions mobilisées dans l'eau *Milli-Q Plus* des éléments mineurs par titrations acides du sédiment en fonction du pH

Quand une phase est attaquée, le pH réel est relativement tamponné à cause de la consommation des protons ajoutés. Ainsi nous constatons sur la figure IV-12 deux étapes importantes de consommation des protons ajoutés avec une chute brusque du pH de 7 à 3 montrant une consommation importante en proton. A partir de pH 3, nous observons une très légère diminution.

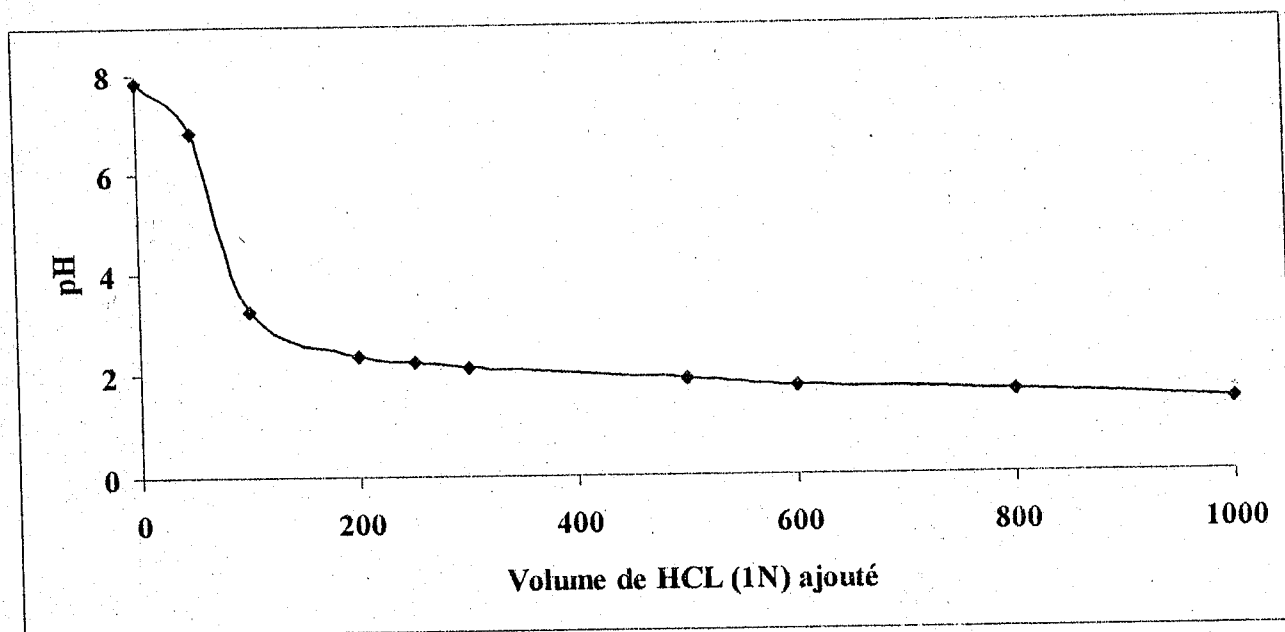


Figure IV-12 : Evolution des pH mesurés en fonction des volumes d'acide chlorhydrique ajoutés aux sédiments (Xp) mis en suspension dans l'eau *Milli-Q Plus* (1 g/l)

Ces étapes marquent des phases chimiques, de solubilité différente, composant des sédiments et qui peuvent nous renseigner sur la spéciation des métaux traces étudiés.

Parmi les éléments majeurs considérés, seuls le Ca, et le Mg sont mobilisés de manière significative avec des proportions moyennes respectives de 100 %, et 60 %, contrairement au Si, Al et Fe.

CHAPITRE V

PHENOMENES AUX INTERFACES

DANS LES SEDIMENTS

V-1 Comportement des métaux dans les sédiments et mécanismes de fixation

Dans les sédiments, les métaux se répartissent entre l'eau interstitielle (phase liquide) et les différents constituants du solide sur lesquels il y a des réactions d'échange ou de fixation. Cependant, lorsque les conditions physico-chimiques du sédiment varient, ces métaux peuvent être libérés en solution. Ils deviennent alors biodisponibles pour le milieu aquatique, mais ils sont susceptibles de migrer en profondeur.

Différents mécanismes peuvent être impliqués dans la fixation des ions métalliques (Alloway, 1990), comme l'échange des cations, l'adsorption, la complexation organique, la précipitation, et la co-précipitation (Figure V-1).

V-1-1 Type d'interaction métal sédiment

V-1-1-1 Echange cationique

La plupart des métaux existent sous forme de cations dans la solution du sédiment et leur adsorption dépend en particulier des charges négatives présentes à la surface des constituants du sédiment. Afin de maintenir l'électroneutralité, ces charges négatives sont neutralisées par des contre-ions positifs, tels que les cations métalliques en solution.

Le métal hydraté est lié à la surface négative par des forces électrostatiques, faibles et non spécifiques, ce qui le rend échangeable. Ce type de liaison permet de définir les complexes de sphère externe, qui présente au moins une molécule de solvant interposée entre le groupe fonctionnel et l'espèce adsorbée (Sposito, 1989; Sigg, et al., 1994 ; Figure V-2).

La fixation des cations sur ces surfaces négatives est réversible (Leeper, 1978) et différents facteurs peuvent influencer la désorption : type et quantité de colloïdes ainsi que des

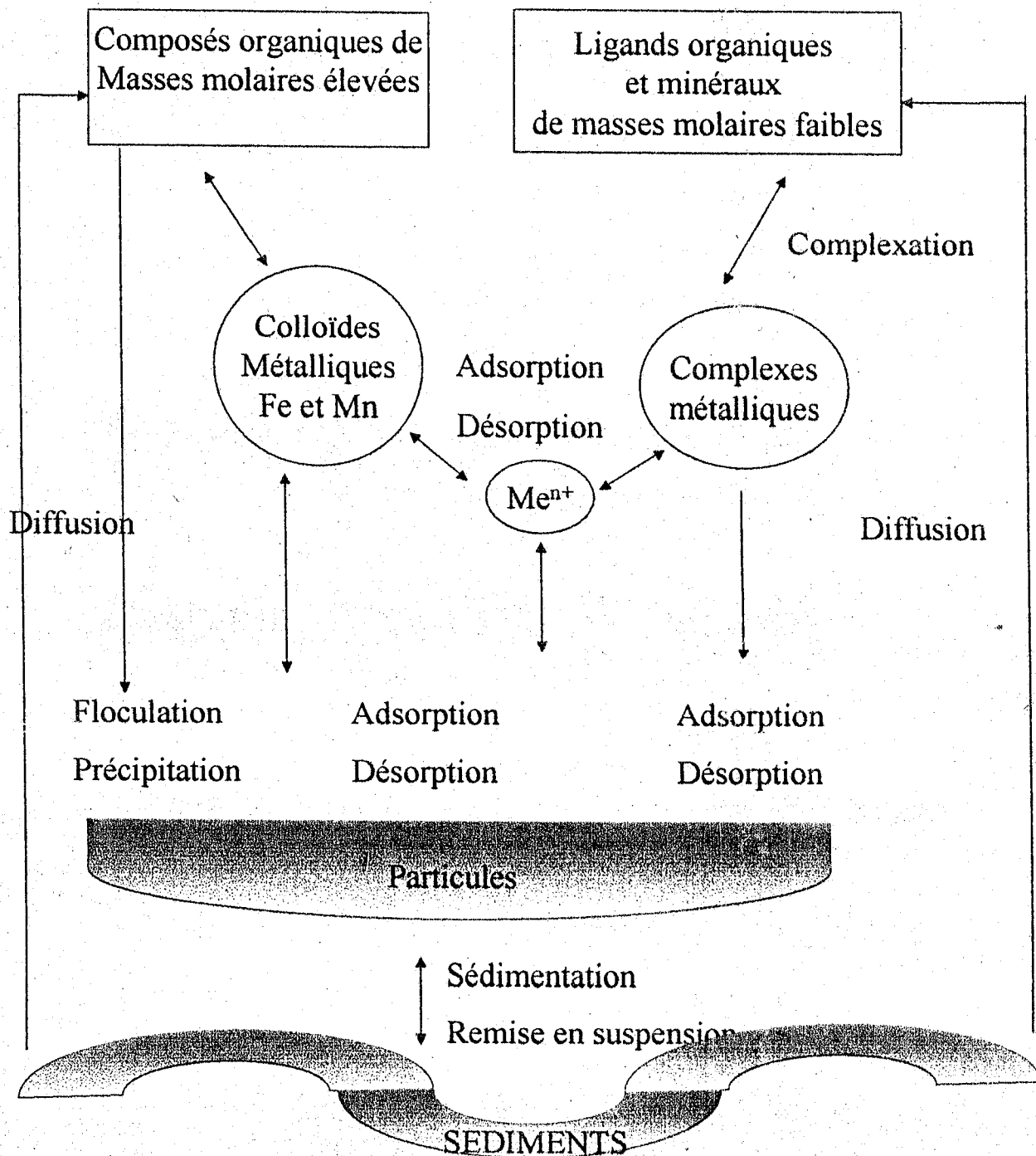


Figure V-1: Représentation schématique d'un système d'échange eau-sédiment (Serpaud et al., 1994)

paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique de la solution du sédiment, la concentration des cations métalliques ou la présence de ligands (Garcia-Miragaya et Page, 1976 ; Leeper, 1978 ; Msaky, 1987 ; Calvet et Msaky, 1990 ; Ross, 1994).

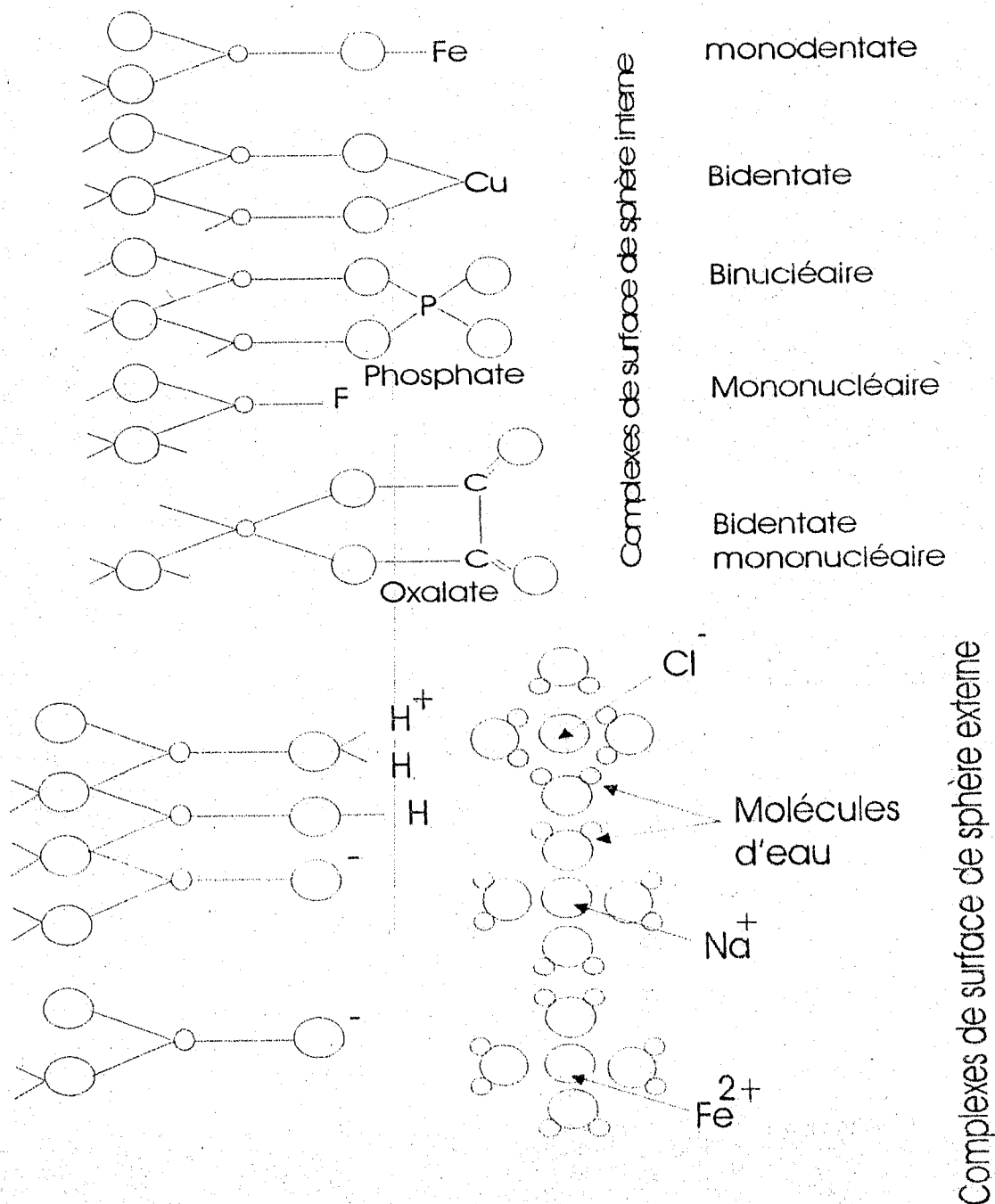
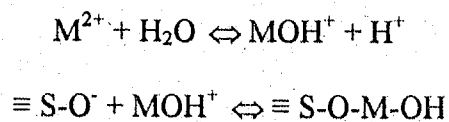


Figure V-2: Représentation schématique de la nature des liaisons des cations et des anions sur une surface d'oxydes ou d'alumino-silicates en solution (Sigg et al., 1994)

V-1-1-2 Adsorption spécifique

L'échange de cations métalliques et d'anions avec des ligands de surface pour former des liaisons partiellement covalentes, sans molécule d'eau interposée entre le groupe fonctionnel de surface et l'ion, aboutit à la formation de complexes de sphère interne (Figure V-2). Le complexe de sphère interne fait intervenir des liaisons ioniques, covalentes ou une combinaison des deux, plus stables que la liaison électrostatique de sphère externe. Comme les liaisons covalentes dépendent de la configuration des électrons, des groupes de surface et de l'ion complexé, il est approprié de considérer la complexation de sphère interne comme une adsorption spécifique (Sposito, 1989). Les ions mis en jeu sont généralement considérés comme des ions spécifiques.

L'adsorption spécifique ou la chimiosorption (Yong et al., 1992) est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydroxyde des ions métalliques. Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur des surfaces déprotonées chargée négativement d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse (Alloway, 1995). La réaction d'adsorption, engendrant la formation de complexes de sphère interne peut être décrit selon le processus suivant (Evans, 1989) :



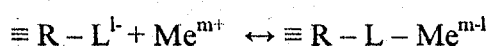
L'adsorption spécifique par complexation de sphère interne fixe plus fortement les éléments traces métalliques sur les surfaces solides que la complexation de sphère externe. Le pH est le principal paramètre pouvant influencer la stabilité de ces liaisons et par la suite favoriser ou nuire à ce mécanisme de fixation.

V-1-1-3 Complexation avec la matière organique

Les complexes sédiments-métaux que l'on rencontre sont pour la plupart dus à la matière organique et leurs liaisons peuvent être de deux types : l'ion métallique peut être lié à un groupement fonctionnel oxygéné (carboxyle, alcool, phénol) uniquement par des forces de valence et par des forces plus faibles dues à des radicaux ou groupements fonctionnels non oxygénés ayant un excédent de charges négatives (Meguellati, 1982).

Une réaction de complexation se produit quand un cation métallique réagit avec un anion ayant une fonction de ligand. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électron libre. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électron comme O, N et S.

D'après Alloway, (1995), les groupements carboxyles jouent un rôle prédominant dans les liaisons métal-acide humique ou fulvique. On peut représenter la complexation métallique Me^{m+} en solution avec un ligand anionique $\equiv R-L^l$ de la façon suivante

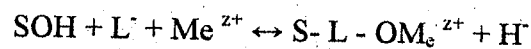
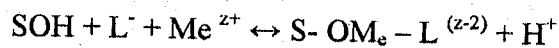


La liaison est appelée covalente coordinante car seuls les ligands fournissent les électrons de liaison et le composé est désigné sous le terme de composé coordinant. Si un ligand contient plusieurs paires d'électron libres, alors il est multidentale. La complexation par des ligands multidentales est appelée chélation. Elle permet de former des complexes plus stables que les monodentales (Yong et al., 1992). Comme la plupart des ligands organiques contiennent plus d'un donneur d'électrons, des complexes chélatés sont formés avec les ions métalliques (Evans, 1989).

Bien que la liaison du métal sur la matière organique puisse être vue comme un échange d'ions entre un proton (H^+) et un ion métallique sur un groupe fonctionnel acide, le fort degré de sélectivité de la matière organique pour certains métaux, suggère fortement que le métal soit coordonné directement (complexe de sphère interne) avec le groupe fonctionnel (Mc Bride,

1989). La complexation de sphère interne peut conduire à la complexation de sphère externe à un fort niveau de sorption.

Bourg (1988), distingue la complexation « en solution » de la complexation de « surface », qui a pour conséquence la rétention, par adsorption, du métal sur la matrice solide. Les complexes métalliques sont susceptibles de s'adsorber, quelque fois encore plus fortement que le métal libre. Ce phénomène s'explique par la formation de complexes ternaires de surface de deux types, selon que le complexe s'adsorbe comme un anion ou comme un cation.



La complexation entre un métal et un ligand est régie par l'affinité du métal pour le ligand. Ce principe est la base de l'extraction des éléments traces métalliques par un agent complexant. Si cet agent présente des ligands ayant une plus forte affinité pour les éléments traces métalliques que pour de la matrice solide et s'il forme des complexes plus stables que ceux présents dans le sédiment, alors les complexes associés à la phase solide du sédiment seront extrait et transférés en phase liquide.

V-1-1-4 Précipitation, co-précipitation

La précipitation de surface peut aussi être un mécanisme de rétention d'un micropolluant métallique. Une quantité importante de métal semble fixée à la surface sans que les sites d'adsorption soient saturés. Des analyses spécifiques de la surface montrent également la formation d'un précipité sur la surface solide, alors que les conditions de précipitation en solution ne sont pas satisfaites (Sigg et al., 1992).

D'après Sposito, (1989), la précipitation et la co-précipitation font partie des principaux mécanismes de rétention des éléments traces métalliques dans les sédiments. Elles correspondent au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les phénomènes de

précipitation peuvent avoir lieu sur la surface des phases solides ou dans la phase aqueuse interstitielle du milieu. Sur les phases solides, elles se traduisent soit par un accroissement de la surface du solide, soit par la formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel. La précipitation a lieu quand le produit de solubilité est dépassé (McBride, 1989). La teneur en métal soluble dans la solution est suffisamment élevée pour qu'une nouvelle phase solide apparaisse. A la surface des particules, des réactions de précipitation ont lieu quand le transfert de soluté de la phase aqueuse vers l'interface se traduit par l'accumulation d'une nouvelle substance sous forme d'une nouvelle phase soluble (Yong et al., 1992). Dans le cas des carbonates, les produits de solubilité permettent d'établir l'ordre de précipitation des métaux toxiques suivant:



La précipitation est contrôlée à la fois par le pH du sédiment, de la solution et par la concentration de l'élément en solution.

La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée d'un agent chimique conjointement avec d'autres éléments (Alloway, 1995). Cela se produit quand par exemple les alumino-silicates qui précipitent et incorporent du zinc dans leurs structures pour remplacer l'aluminium. Le zinc co-précipite avec les oxydes de fer, d'aluminium, et de manganèse, ainsi qu'avec les illites, les smectites et la matière organique. Le plomb peut précipiter dans les feldspaths (en se substituant au potassium), les micas, les oxydes de manganèse, les illites, les smectites et la matière organique (Sposito, 1989).

Cette précipitation est favorisée si la taille et la valence de l'élément substituant sont comparables à ceux de l'élément remplacé.

La précipitation et la co-précipitation sont des phénomènes réversibles, pouvant intervenir à la fois dans les procédés de rétention ou de désorption des éléments métalliques traces, car ils

dépendent de paramètres pouvant être modifiés lors de changements des conditions physico-chimiques du milieu comme le pH et la concentration d'élément en solution.

V-1-2 Conditions d'adsorption des métaux lourds par les sédiments

V-1-2-1 Effet du temps de contact

Les temps de réaction entre l'espèce chimique considérée et le substrat doivent être suffisamment longs pour atteindre l'équilibre et suffisamment rapides pour éviter tout risque de réactions parallèles (oxydoréduction, précipitation, dissolution). Les phénomènes d'adsorption peuvent avoir des cinétiques rapides ou lentes. Les données relatives au temps de contact restent donc diverses selon la nature du sédiment et la forme du métal étudiée.

V-1-2-2 Effet du pH

Le pH est le principal paramètre pouvant influencer la stabilité des liaisons et par la suite favoriser ou nuire au mécanisme de fixation.

L'effet du pH sur l'adsorption des métaux a été particulièrement étudié (Tada et Suzuki, 1982 ; Christensen, 1984 ; Balistreri et Murray, 1984 ; Dhillon et al., 1985 ; Serpaud et al., 1994 ; Abollino et al., 2002 a ; Gupta et al., 2002 ; Hatje et al., 2003 ; Gao et al., 2003). Ainsi une augmentation du pH favorise l'adsorption métallique après échange des cations métalliques avec les ions H^+ sur certains sites de surface. L'existence d'ions en solution de nature minérale (anions de l'électrolyte de fond : $CH_3CO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}) ou organique (substances humiques) influence les phénomènes d'adsorption et de désorption des métaux lourds sur les sédiments (Bermond et Malenfant, 1990 ; Calvet et Msaky, 1990).

Ces équilibres dépendent non seulement du milieu aqueux où les éléments métalliques peuvent se présenter sous plusieurs formes (libres, complexées et précipitées) mais aussi du milieu sédimentaire dont la constitution (oxydes de fer et de manganèse, matière organique,

fractions carbonatée et échangeable, fraction argilo-silicatée) est un élément important d'évaluation de la rétention des métaux lourds.

L'élévation du pH favorise la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates et par conséquent l'adsorption sur ces phases en suspension (Elliott et Huang, 1981 ; Balistreri et Murray, 1984 ; Tessier et al., 1990).

V-1-2-3 Ordre de la réaction

La cinétique simple qui décrit le processus du premier ordre est citée par Ho et McKay (1999). Elle a été proposée par Lagergren (1898) pour l'adsorption d'un système solide/liquide et a été utilisée par de nombreux auteurs

$$dQ_t / dt = k(Q_e - Q_t)$$

- avec k : constante de vitesse (min^{-1})
- Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre

Après intégration dans les conditions initiales $Q_t = 0$ at $t = 0$, nous obtenons

$$\text{Ln} [(Q_e - Q_t) / Q_t] = - k.t$$

La loi de variation de la concentration est donc, fonction du temps :

Lorsque la représentation graphique du logarithme de la concentration en fonction du temps est une droite, alors elle confirme l'ordre 1 de la réaction.

V-1-3 Etude et modélisation de la sorption des métaux

Les sédiments contiennent de nombreuses particules capables de sorber des éléments chimiques dissous, présent dans la phase aqueuse. Le terme « adsorption » est communément employée pour tous les processus de sorption.

Dans la majorité des recherches concernant l'adsorption sur des solides naturels s'effectue à partir de la réalisation d'isotherme d'adsorption. Le processus d'adsorption est

alors représenté par un modèle empirique à plusieurs variables. Plusieurs modèles développés initialement pour l'adsorption à l'interface gaz-solide, peuvent être étendus à des échanges liquide-solide. Il s'agit d'expressions mathématiques qui relient la quantité de métal adsorbée par masse de sédiment (q_e en mg.kg^{-1}) à la concentration du cation en solution à l'équilibre (C_e en mg.l^{-1}) pour un système donné à une température fixée. Les isothermes sont très dépendante du pH (Bourg, 1993).

V-1-3-1 Types d'isothermes

Les isothermes d'adsorption correspondent à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase gazeuse et l'adsorbât fixé sur le solide, sont représentées dans un diagramme en ordonnées la quantité adsorbée (exprimée en masse ou en volume dans les conditions TPN) et en abscisse la pression relative, c'est à dire le rapport P/P_0 de la pression effective à la pression saturante P_0 de l'adsorbât à la température d'expérience.

Les isothermes d'adsorption sont regroupées pour la plus part en cinq catégories qui sont définies par Brunauer et al., (1938) et connues sous l'appellation d'isothermes de type BDDT (initiales de Brunauer, S. Deming, W.E. Deming, Teller) leur forme est représentée sur la figure V-4.

V-1-3-1-1 Isotherme de type I

Cette isotherme représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou microporeux possédant de très petites aires de surface. Elle est caractérisée par l'apparition d'un plateau d'adsorption relatif à la saturation de la surface du solide.

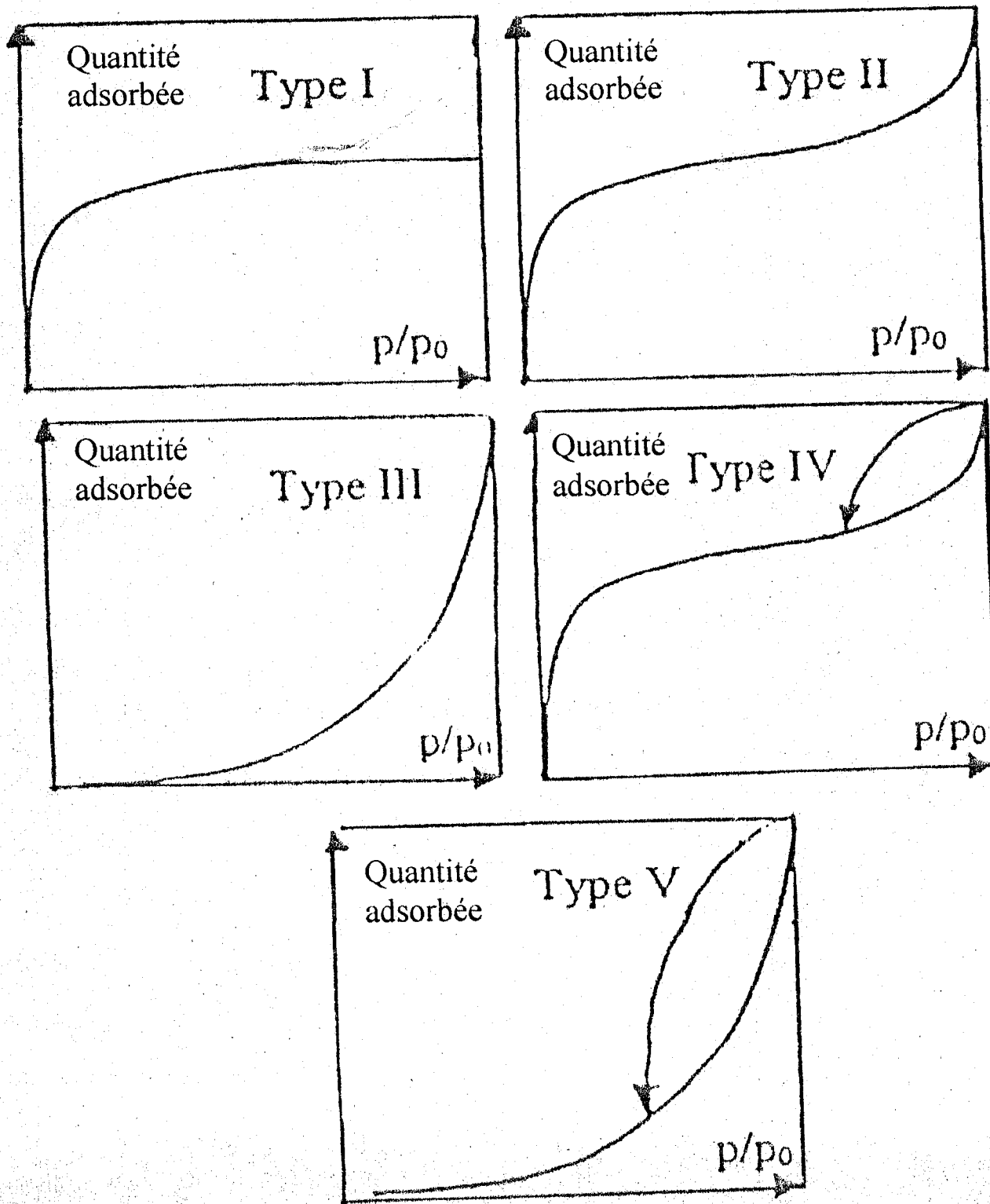


Figure V-3 : Principaux types d'isothermes d'adsorption (Brunauer et al., 1938)

$$Q_e = K \cdot C_e^n$$

Des équations prenant en compte des paramètres analytiques difficilement quantifiables expérimentalement (solubilité, polarité, indice de réfraction, encombrement stérique, énergie d'adsorption,...) ont été développées pour décrire les relations d'équilibre d'adsorption et en particulier les interactions solvant-soluté ou solvant-soluté-adsorbant. Parmi les différentes relations susceptibles de décrire l'isotherme d'adsorption, les équations de Langmuir et de Freundlich initialement utilisées pour l'adsorption de gaz à la surface des solides sont les plus fréquemment employées (Langmuir, 1918 ; Freundlich, 1926).

V-1-3-2-1 Modèle de Langmuir

$$1/Q_e = 1/Q_0 + 1/(bQ_0) C_e$$

Q_0 : capacité d'adsorption

b : coefficient d'adsorption est constante liée à l'énergie d'adsorption par la relation : $b = b_0 \exp(-\Delta H/RT)$

D'après (Weber et al., 1991) ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- les molécules adsorbées s'organisent en monocouches,
- tous les sites de surface ont la même réactivité et sont identiques,
- il n'y a pas d'interaction entre les composants adsorbés,
- la réaction est instantanée et réversible.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels ou l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontré.

D'autres modèles comme celui de Freundlich, de Bohrn-Teller, ont été développés pour quantifier l'adsorption des métaux lourds. Toutefois, cette étude se limitera à l'utilisation du modèle de Langmuir et Freundlich car ils permettent une description convenable de la sorption de métaux lourds présents en faibles concentrations (Harrison, 1985).

V-1-3-2-2 Modèle de Freundlich

$$\text{Log}Q_e = 1/n \text{Log}C_e + \text{Log} K$$

Cette équation empirique à deux paramètres K et 1/n (coefficients de Freundlich), tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés.

Les données bibliographiques montrent que les deux équations décrivent convenablement les isothermes d'adsorption d'une grande diversité de composés organiques simples et dans des gammes de concentrations d'équilibre en soluté dans la phase liquide (C_e) s'étendant sur 2 à 3 unités en échelle logarithmique (Duddridge et Wainwright, 1981).

V-2 Phénomènes d'adsorption des métaux sur les sédiments

V-2-1 Introduction

Lors de la pollution des sédiments par les métaux, les interactions métalliques sédiments-cations jouent un rôle clé qui règle le comportement de ces métaux, leur distribution dans la phase solide et leur transfert dans l'eau. Les processus de migration des métaux lourds à l'interface eau-sédiments, sont fonction d'un certain nombre de paramètres (température, pH, force ionique) et des conditions expérimentales qui rendent difficile la comparaison des résultats publiés et leurs interprétations.

V-2-2 Protocoles expérimentaux

Un échantillon de sédiment de surface (5 cm) utilisé pour cette étude, a été prélevé à la station hydrométriques de pierre du chat (Xp), stocké dans des sachets de plastiques et séché sous une hotte à flux laminaire. La fraction fine a été retenue pour l'étude cinétique.

Les caractéristiques de cette station sont comme suit :

Latitude : 35°12'03'', longitudes : 1° 28' 29'', altitudes : 45 mm, substrat : argiles, limons et présences de blocs.

Un lit large (10 m) et une végétation riveraine très réduite caractérisent ce site de prélèvement. En amont, se jette tous les affluents de la Tafna.

D'autres échantillons des différents points de prélèvement ont été également utilisés pour l'étude cinétique. Les résultats sont donnés en annexe 6.

V-2-3 Cinétiques d'adsorption à pH libre

Pour déterminer les cinétiques d'adsorption des métaux (Cr, Cu, Mn, Ni, V et Zn) à 20°C, un volume de 1 l d'eau *Milli-Q Plus* contenant les ions métalliques sont mis en contact,

au temps $t = 0$, avec un gramme de sédiment avant et après extraction de la phase carbonatée. Les expériences ont été réalisées, dans des bouteilles en plastique maintenues sous agitation. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact et une grande homogénéisation des solutions, la vitesse d'agitation est fixée au maximum (500 tr/min). Le pH de la solution a été suivie en continue à l'aide d'un pH-mètre type WTW multiline P 3. Environ 10 ml de solution de surnageant, ont été prélevés en discontinue a intervalles de temps réguliers à l'aide de seringue. Les échantillons sont ensuite filtrés en utilisant des swinex sur filtres de porosité $0.45 \mu\text{m}$ (membrane de type Gelman) puis acidifiée avant le dosage spectroscopique. Un spectromètre d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES) de type Varian Liberty Série (II) a été utilisé pour l'analyse des métaux.

La quantité de métal adsorbé par le sédiment est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et instantanée de la solution.

$$Q_t (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}) = [C_o (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}) - C_e (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})] \times V (\text{L}) / M (\text{g})$$

Où C_o et C_t sont respectivement les concentrations initiale et instantanée en ions métalliques ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V est le volume de la solution (mL) et M est la masse du sédiment utilisée

V-2-3-1 Effet du temps de contact

Dans la nature, les métaux lourds ne sont jamais en solution pure. Il existe un grand nombre de composants, solubles, ioniques ou neutres, qui peuvent interagir avec ces éléments à épurer et modifier leur affinité vis à vis des adsorbants (Fourest, 1993 ; Hatje V., 2003 ; Veeresh et al., 2003). Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à étudier l'adsorption d'un ensemble de métaux rencontrés fréquemment dans les effluents comme le chrome, le

cuivre, le vanadium, le zinc, le nickel et le manganèse, par un sédiment naturel du point de vue cinétique et équilibre (Yabe et Oliveira 2003).

Les figures V-4-a et V-4-b montrent respectivement les cinétiques d'adsorption Cr, Cu, Mn, Ni, V et Zn par le sédiment brut et le sédiment décarbonaté après traitement acide à pH 5.

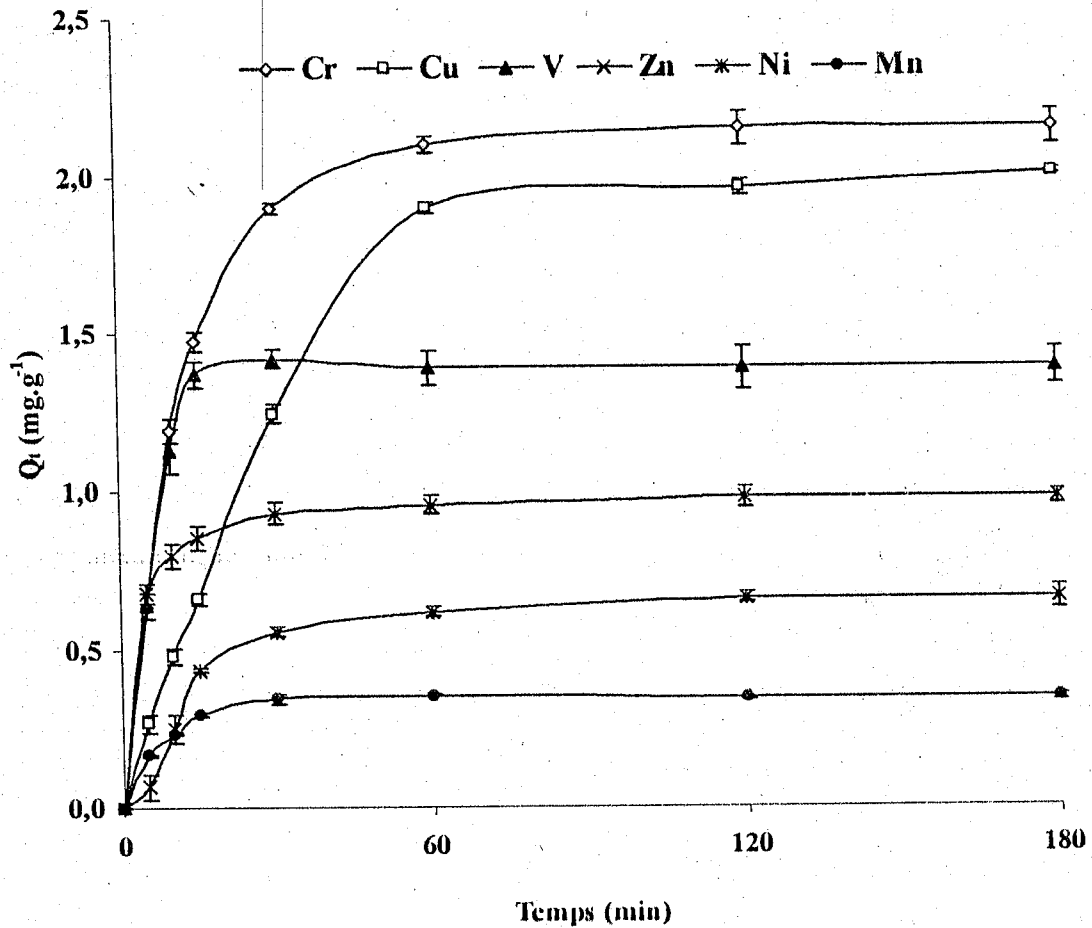


Figure V-4-a : Cinétique d'adsorption du Cr, Cu, Mn, Ni, V et Zn par le sédiment brut à pH libre, $m = 1 \text{ g/l}$, $C_0 = 2,2 \text{ mg.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

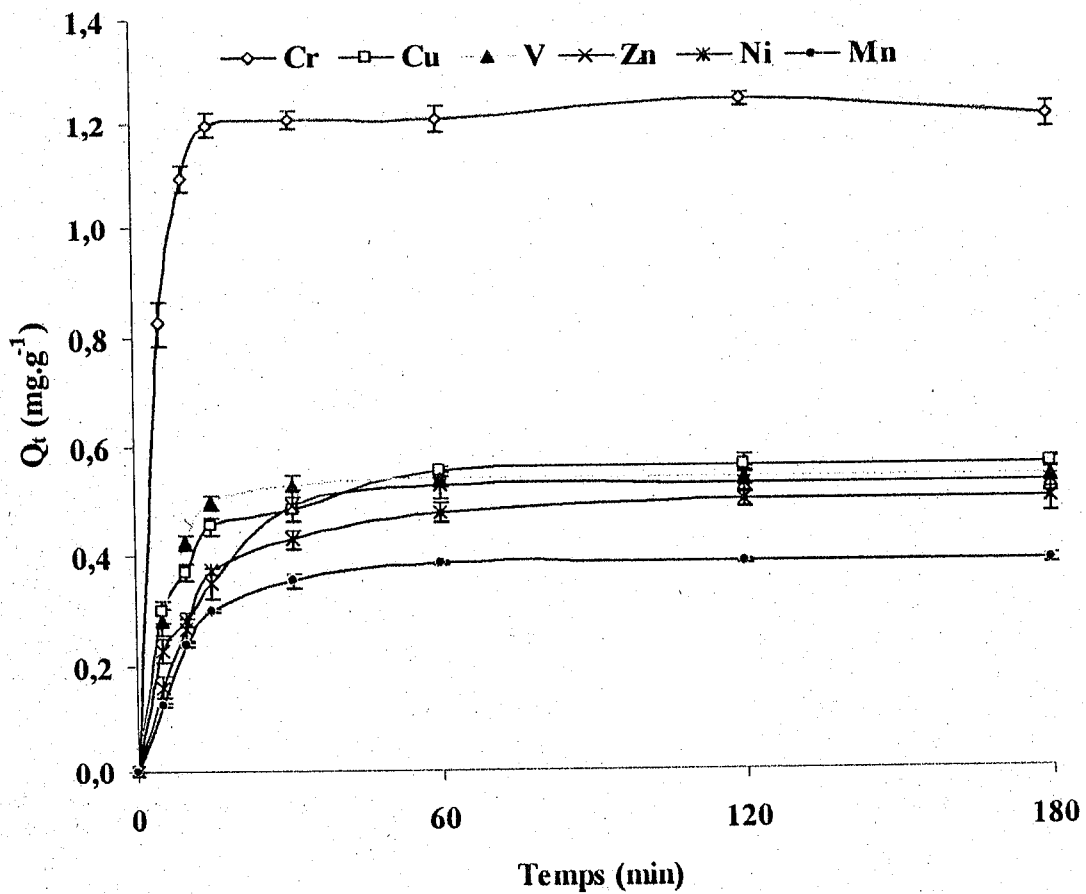


Figure V-4-b: Cinétique d'adsorption du Cr, Cu, Mn, Ni, V et Zn par le sédiment décarbonaté après traitement à pH ~ 5, m = 1 g/l, C₀ = 2,2 mg.l⁻¹, T = 20°C

D'après les figures V-4-a et V-4-b, les cinétiques d'adsorption du Cr, Cu, Mn, Ni, V et Zn respectivement par le sédiment brut et après traitement à pH ~ 5 présentent des allures caractérisées par une forte augmentation de la capacité d'adsorption dès les premières minutes de contact solution-sédiment, suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre: c'est un processus biphasique. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 1 heure. Ces observations sont en accords avec les travaux de Chao, (1972) et Hatje

et al., (2003). L'adsorption des métaux étudiés par les deux types de sédiments a lieu avec l'ordre d'affinité suivant: Cr (III) > Cu (II) > V (I) > Zn (II) > Ni (II) > Mn (II)

Afin d'expliquer cet ordre d'affinité, nous avons essayé d'avoir des paramètres propres aux métaux qui interviennent dans leurs aptitudes à s'adsorber sur le sédiment et qui sont présentés sur le tableau suivant :

Métal	Cr	Cu	Mn	Ni	V	Zn
Masse Atomique (g)	52,00	63,55	54,94	58,71	50,94	65,37
Rayon ionique (nm)	0,06	0,07	0,08	0,06	0,07	0,07
Charge	3	2	2	3	1	2
Densité de charge (/nm)	49,18	27,78	25,00	50,00	13,51	27,03

Tableau V-1 : Paramètres physico – chimiques des six métaux étudiés

La densité de charge, qui est égale au rapport (charge du cation) / (rayon ionique), est un paramètre important pour comparer les possibilités que possèdent des ions métalliques à s'adsorber sur des sédiments. En effet, ce paramètre représente la force d'attraction des molécules d'eau pour le cation : un rapport élevé, reflète d'une force d'attraction importante, indique que le métal impliqué reste sous forme solvatée. Dans ce cas, les possibilités d'adsorption sont plus faibles par rapport à un métal dont le rapport serait faible (Bibliane, 1990).

En comparant les valeurs de la densité de charge des six métaux, le vanadium serait plus sélectif que manganèse que le zinc que le cuivre que le chrome et le nickel vis à vis des deux types de sédiment. Mais ce classement est différent de celui obtenu expérimentalement, de même cette affinité n'est pas en relation avec les masses atomiques des métaux. Puisque nous n'avons pas trouvé une relation entre les paramètres liés aux métaux et le classement obtenu d'affinité des métaux, nous nous sommes intéressés à l'évolution du pH de la solution au cours des cinétiques (Benguella, 1999).

V-2-3-2 Effet du pH

Sur la figure V-5 nous représentons l'évolution du pH au cours du temps dans la solution métallique (eau *Milli-Q Plus* et métaux) du sédiment brut et décarbonaté.

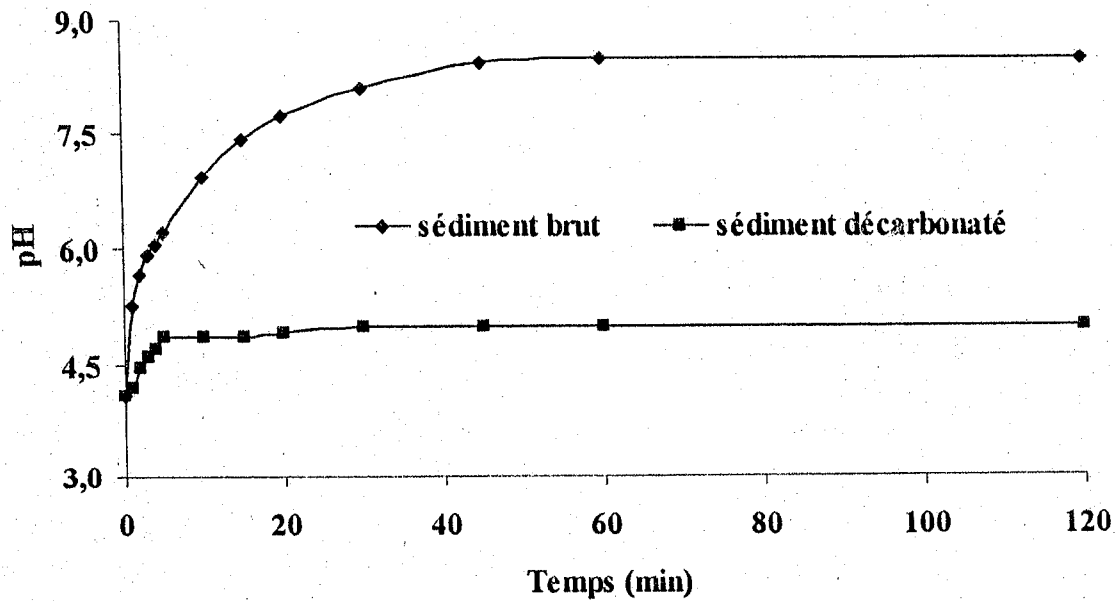


Figure V-5: Evolution du pH au cours du temps dans la solution métallique en contact avec le sédiment brut et le sédiment décarbonaté :

$$m=1\text{g/l}, T = 20^{\circ}\text{C}$$

Au cours du phénomène d'adsorption de ces métaux, nous avons remarqué une évolution dans la valeur du pH initial de la solution en suspension avec le sédiment brut et le sédiment décarbonaté après traitement acide. Ainsi le pH initial passe de 4.11 à 8.85 pour le sédiment brut et il varie légèrement entre 4.11 et 5 après extraction des carbonates.

Pour mieux comprendre ce phénomène observé, nous avons étudié l'évolution du pH de l'eau *Milli-Q Plus* exempté d'ions métalliques en contact avec ces deux types de sédiment,

dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. D'ailleurs cette approche dans l'interprétation du pH des solutions au cours du phénomène d'adsorption a été utilisée par différents auteurs (Katsumata et al., 2003; Wang et al., 2003) pour différents matériaux.

Sur la figure V-6 nous représentons l'évolution du pH au cours du temps dans la l'eau *Milli-Q Plus* exempté d'ions métalliques en contact avec le sédiment brut et le sédiment décarbonaté.

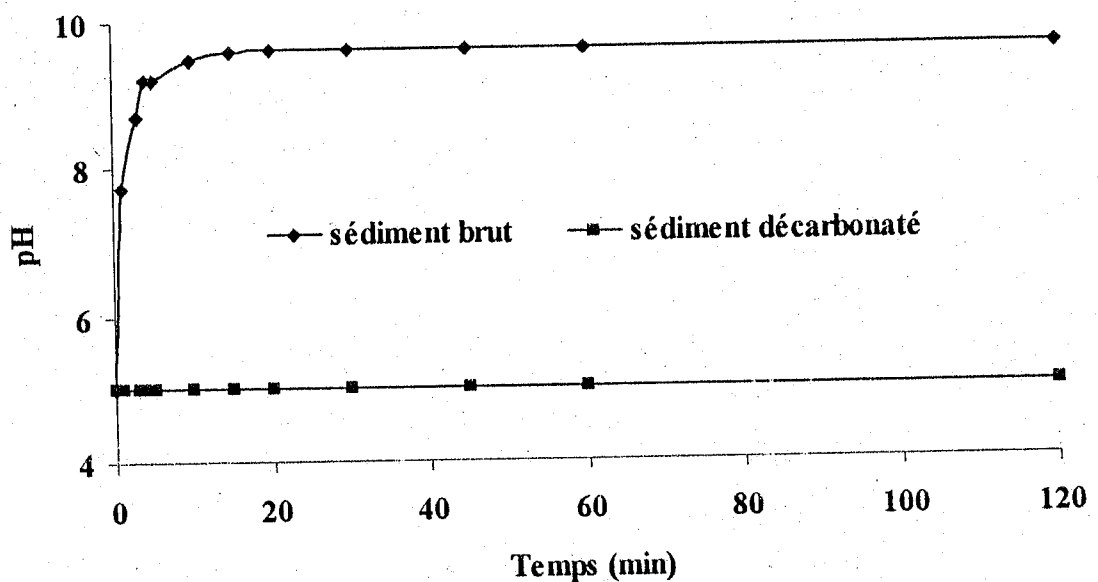


Figure V-6: Evolution du pH d'une eau *Milli-Q Plus* exempte d'ions métalliques en présence du sédiment brut et le sédiment décarbonaté :

$$m=1\text{g/l}, T = 20^{\circ}\text{C}$$

La figure V-6, montre une augmentation rapide de la valeur du pH initial de l'eau *Milli-Q Plus* dès les premières minutes de contact sédiment brut-eau *Milli-Q Plus*. Le pH atteint 9.63. Il indique une libération des ions carbonates par le sédiment. Contrairement au sédiment décarbonaté, le pH de la solution (eau *Milli-Q Plus* et sédiment) est constant, pH ~ 5. Ceci confirme la dissolution des carbonates en solution responsables de l'augmentation du pH (Nakayama, 1968 ; Jensen et al., 2002).

Ces figures montrent que la fixation des métaux par le sédiment brut est fortement affectée par le pH. Pour tous les métaux, la capacité de fixation augmente avec l'augmentation de pH. La présence des carbonates dans le mélange augmente le pH ce qui provoque la précipitation de certains métaux.

Une étude similaire a été réalisée avec les métaux suivants :Cr(III), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), et Co(II) en présence de matière organique (Wang et al., 2003), (Pb, Cu, Zn, Ni) pour « Snake River », Colorado (Munk et al., 2002).

V-2-3-3 Ordre des réactions

En appliquant l'équation de Lagergren (1989) pour une réaction d'ordre 1, nous avons tracé la variation de $\ln C_i/(C_i-C_e)$ en fonction du temps.

C_i est la concentration initiale de chaque métal

C_e est la concentration d'équilibre de chaque métal

Les droites obtenues sont représentées sur les figures V-8-a et V-8-b respectivement pour le sédiment brut et le sédiment décarbonaté.

Les pentes des droites représentant les interactions des métaux avec les sédiments, sont négatifs, ce qui indiquent que les réactions sont d'ordre 1. Les tableaux (V-1) et (V-2) rassemblent les équations relatives aux interactions ainsi que les constantes de vitesses K.

Métaux	Equations	R ²	K
Cr	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,0403 t + 1,2628$	0,9128	0,0403
Cu	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,0923 t + 3,2421$	0,9004	0,0923
Mn	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,025 t + 4,5261$	0,9281	0,025
Ni	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,0485 t + 4,1278$	0,9778	0,0485
V	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,065 t + 1,884$	0,9168	0,065
Zn	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,046 t + 3,3197$	0,9214	0,046

Tableau V-2 : Equations relatives aux interactions métaux-sédiment brut

Métaux	Equations	R ²	K
Cr	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,0125 t + 0,944$	0,9281	0,0125
Cu	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,0153 t + 2,1163$	0,9551	0,0153
Mn	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,0143 t + 4,9688$	0,919	0,0143
Ni	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,0242 t + 4,0725$	0,9745	0,0242
V	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,0125t + 2,1361$	0,9306	0,0125
Zn	$\text{LnCi}/(\text{Ci}-\text{Ce}) = -0,0545 t + 3,833$	0,9399	0,0545

Tableau V-3 : Equations relatives aux interactions métaux-sédiment décarbonaté

Les constantes de vitesses relatives aux réactions des six métaux avec les sédiments brut et décarbonaté présentent quelques variations ce qui nous permet de supposer que les cinétiques d'adsorption sont dépendantes des cations compensateurs.

V-2-4 Modélisation des réactions d'adsorption

Pour étudier les équilibres d'adsorption des métaux sur les deux types de sédiment, l'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption. Elles représentent les quantités des métaux adsorbés (q_e) en fonction des concentrations en métaux à l'équilibre (C_e) et correspondent aux partages des ions métalliques à l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide.

Pour mesurer les isothermes d'adsorption la durée de mise en contact solution-sédiment a été fixée à 1 heure, temps au-delà duquel on est assuré qu'il n'y a aucune variation significative de la concentration en métal à l'équilibre. Ce temps d'équilibre a été choisi sur la base des résultats des cinétiques d'adsorption des métaux par les deux types de sédiments obtenus précédemment.

L'utilisation des modèles repose uniquement sur l'adéquation entre les tendances observées expérimentalement et la forme des lois mathématiques associées à ces modèles. Parmi ces derniers, nous avons choisi ceux de Freundlich et Langmuir, caractérisant la formation de monocouche, pour modéliser les isothermes obtenues dans ce travail. Cette modélisation nous permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption.

Les modèles de Freundlich et Langmuir sont testés pour consolider l'explication du phénomène d'adsorption des métaux sur des sédiments.

Les courbes des isothermes et de modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption par le sédiment brut sont représentées sur les figures V-11-a, V-12-a, V-13-a, V-14-a respectivement pour les métaux V, Zn, Ni et Mn.

Les mêmes courbes pour le sédiment décarbonaté sont représentées sur les figures V-11-b, V-12-b, V-13-b, V-14-b respectivement pour les métaux V, Zn, Ni et Mn.

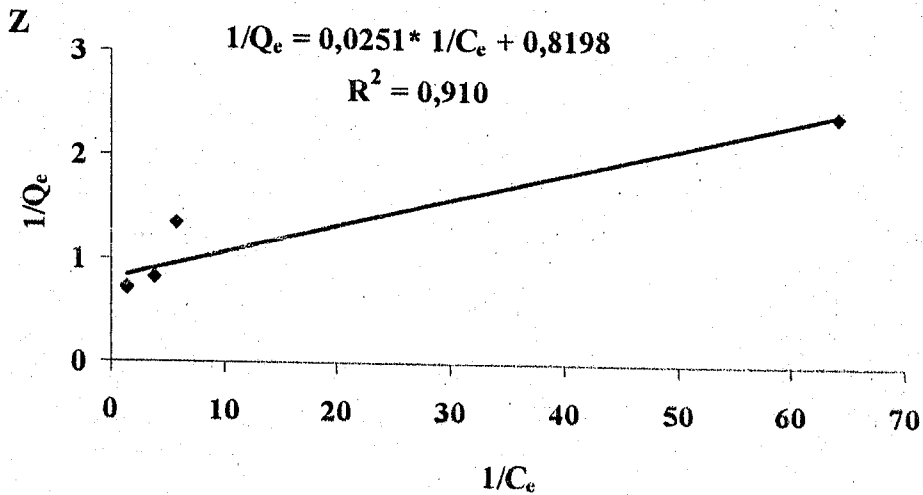
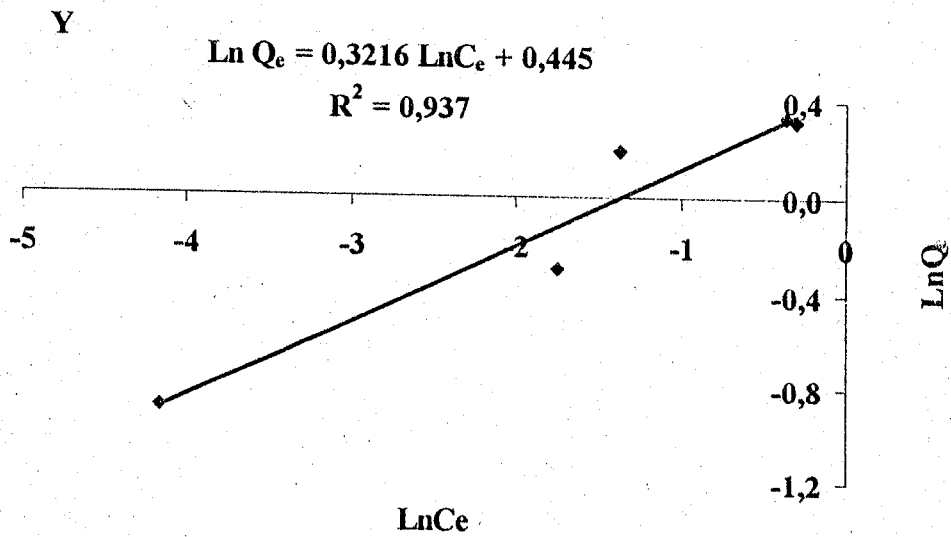
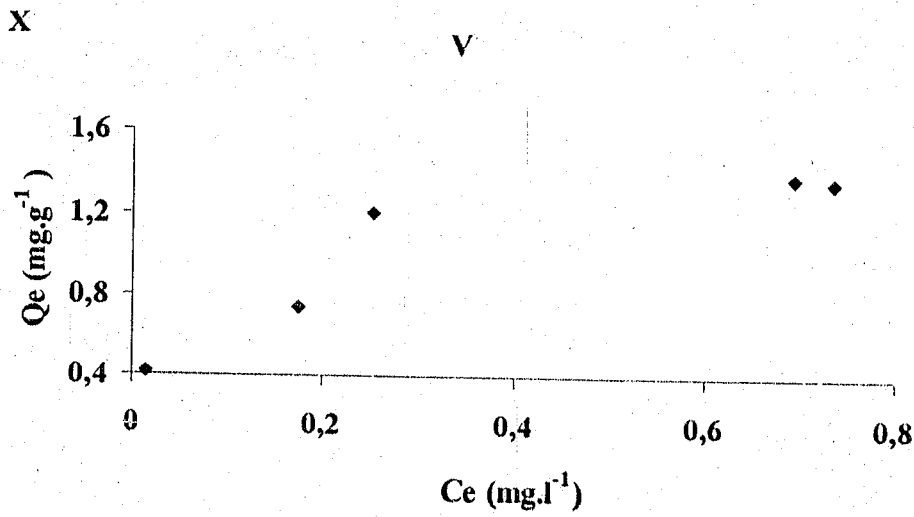


Figure V-9-a : X - Isotherme d'adsorption du vanadium par le sédiment brut. Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé

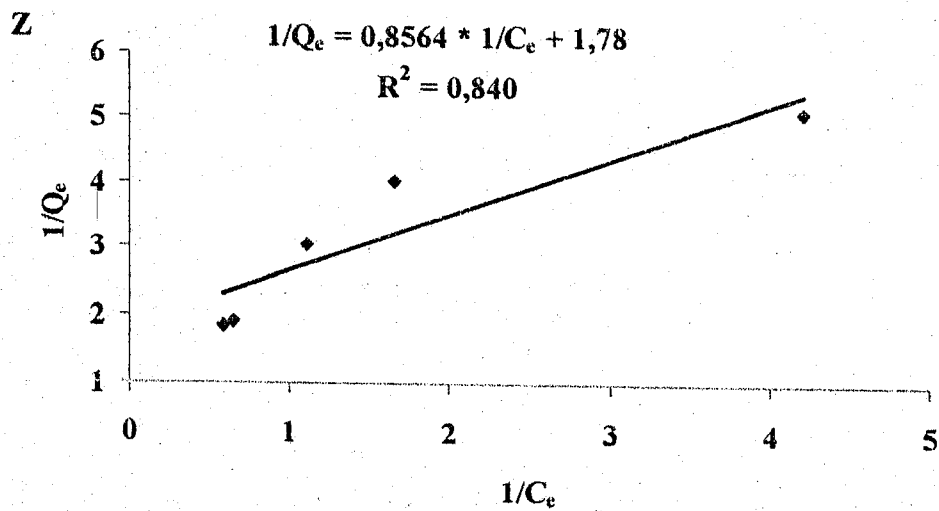
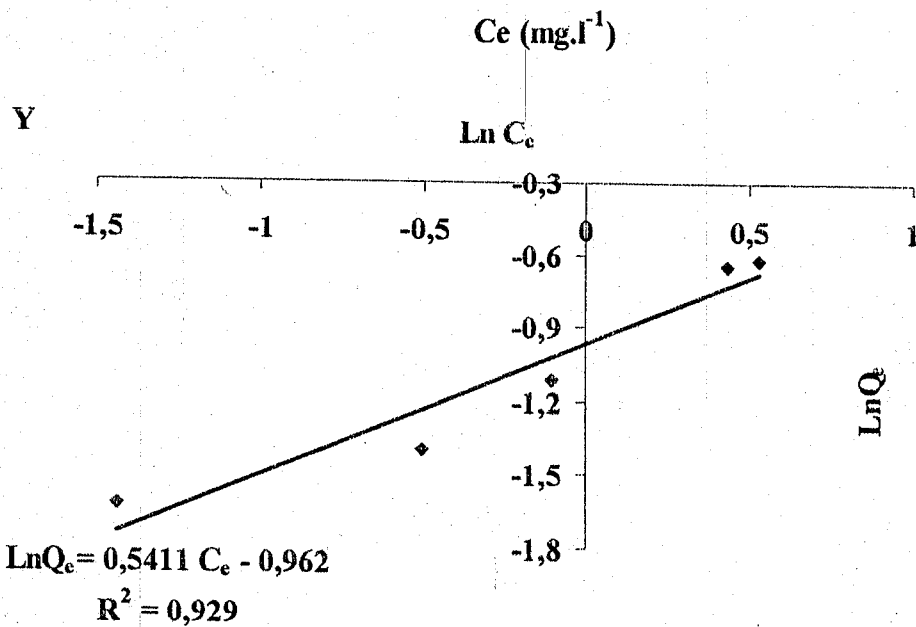
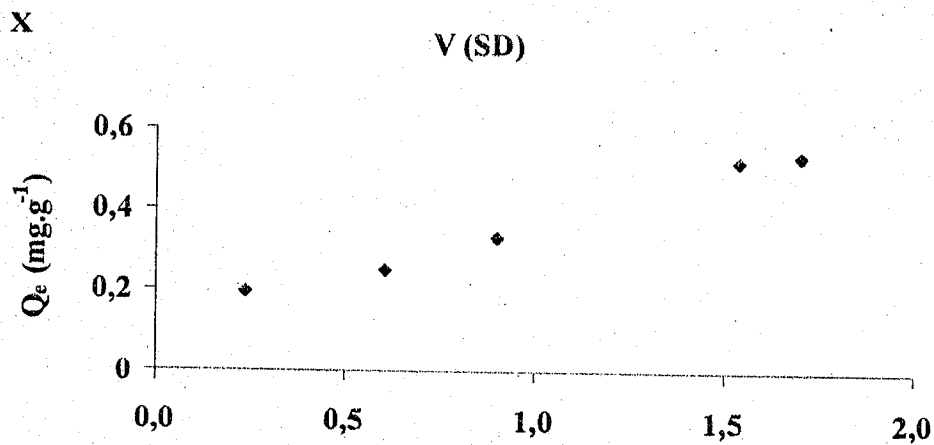


Figure V-9-b : X - Isotherme d'adsorption de vanadium par le sédiment décarbonaté (SD). Y -

Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé

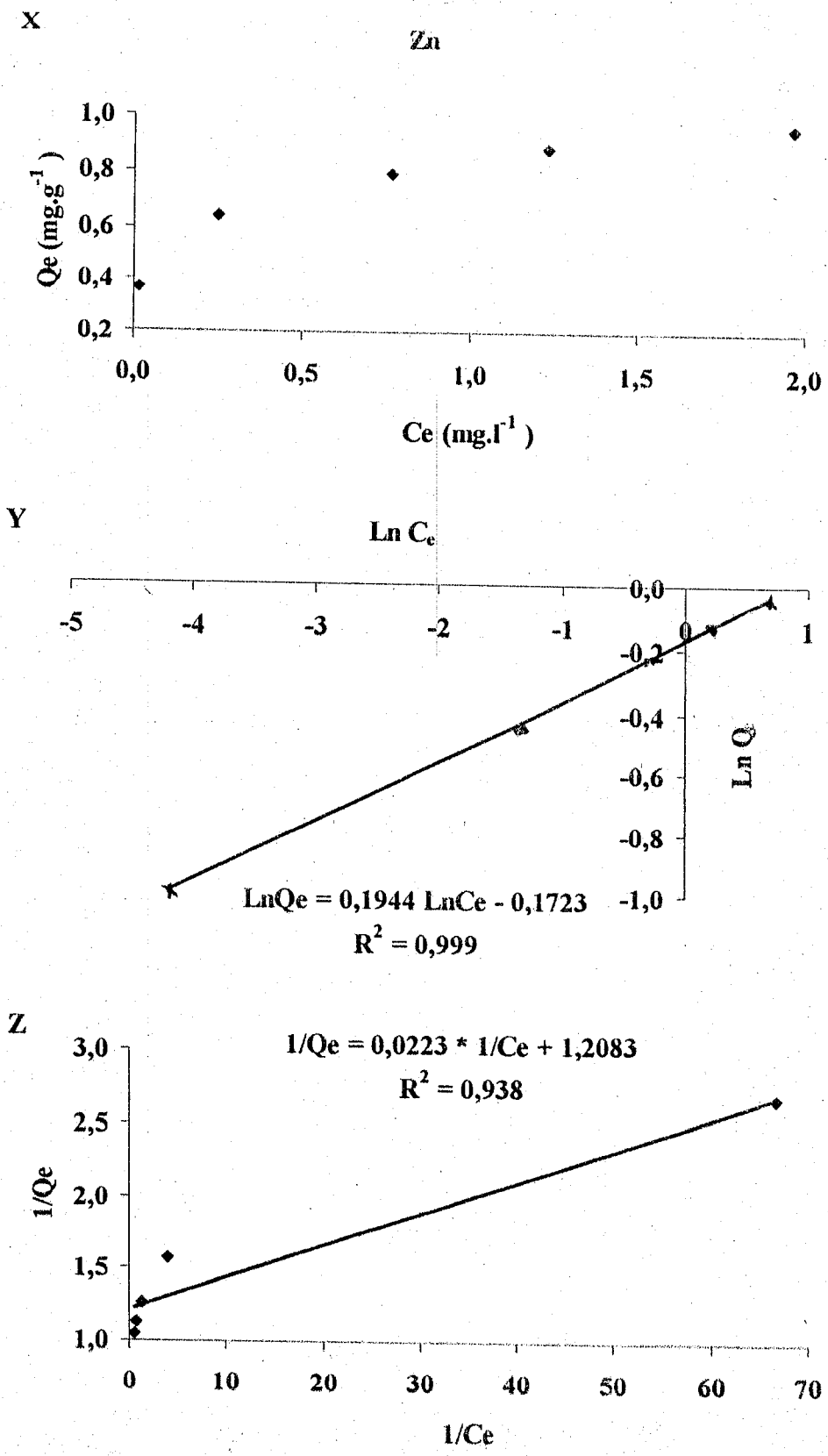
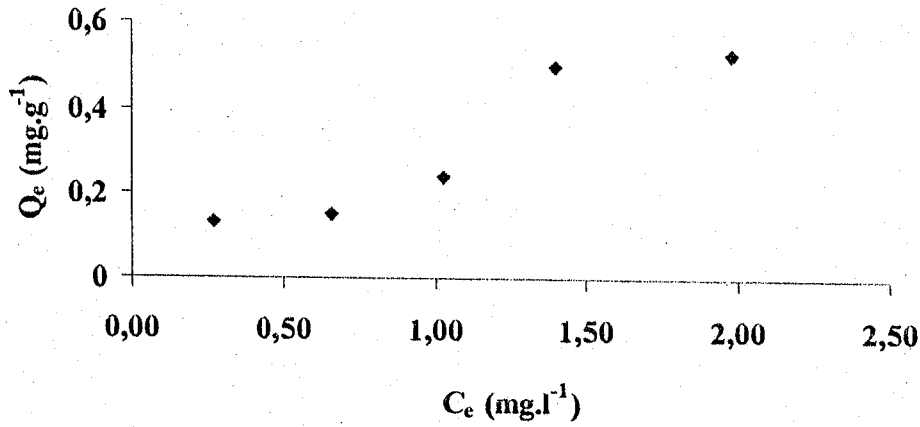


Figure V-10-a : X - Isotherme d'adsorption de zinc par le sédiment brut. Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé

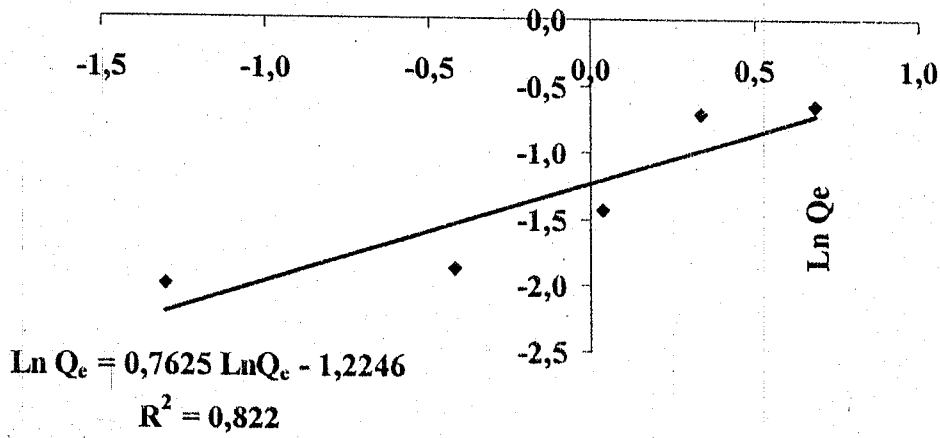
X

Zn (SD)



Y

Ln Ce



Z

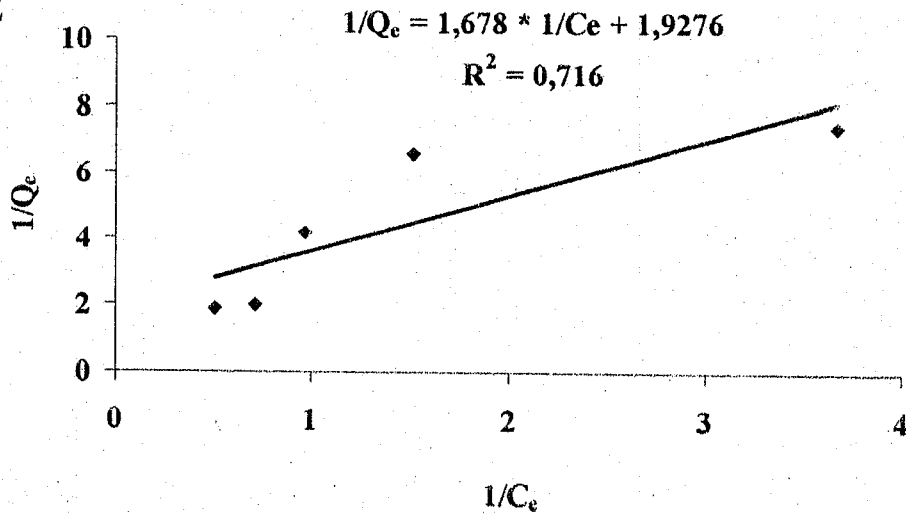


Figure V-10-b : X - Isotherme d'adsorption du zinc par le sédiment décarbonaté (SD). Y -

Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé

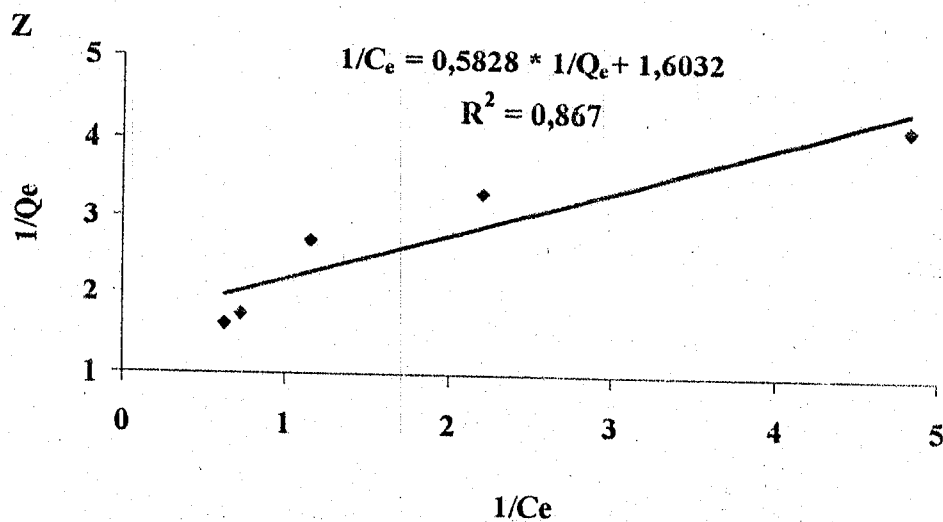
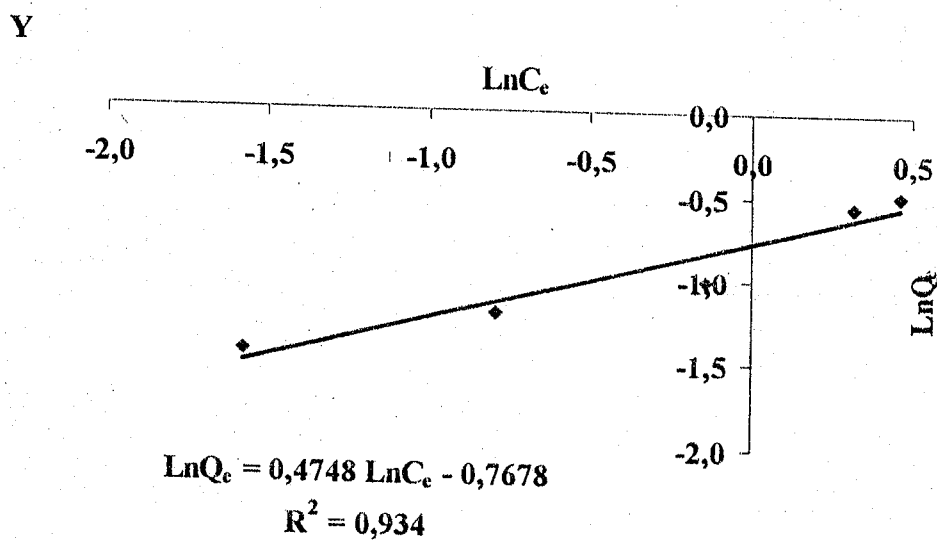
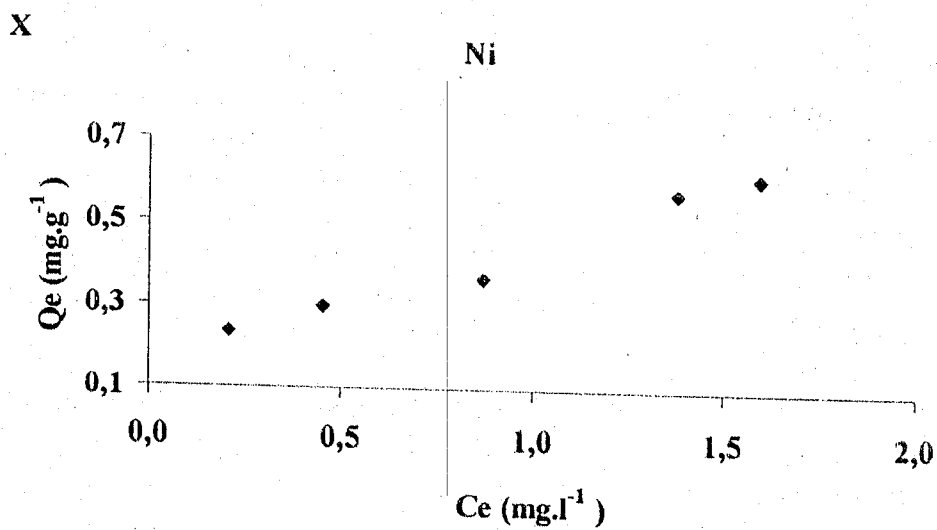


Figure V-11-a : X - Isotherme d'adsorption de nickel par le sédiment brut. Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle Langmuir linéarisé

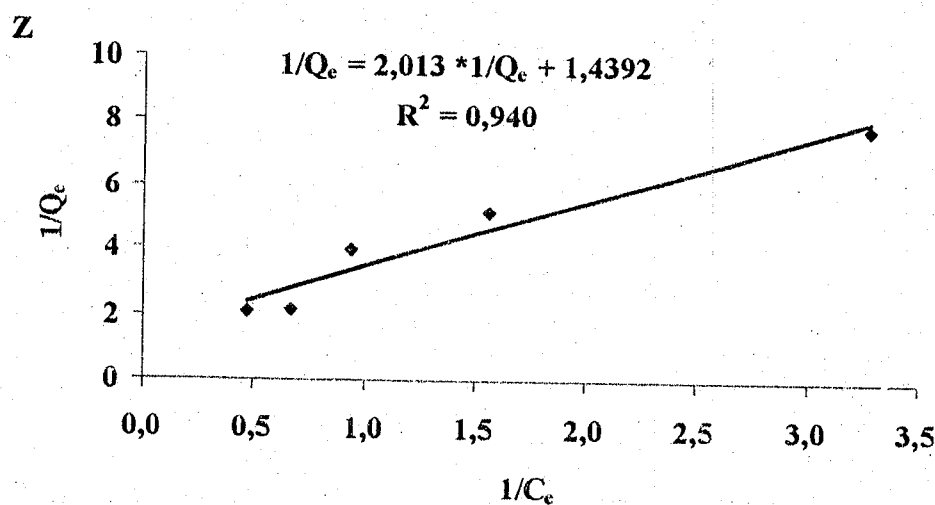
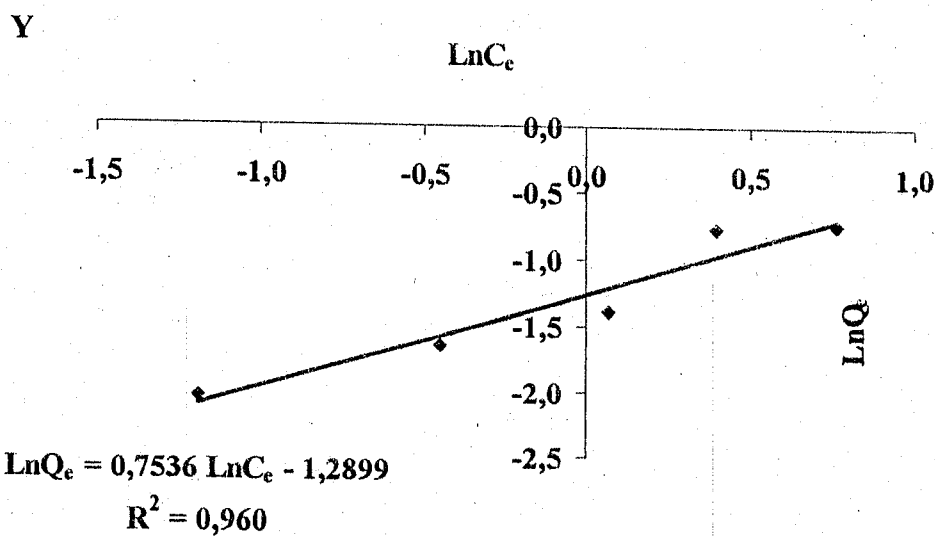
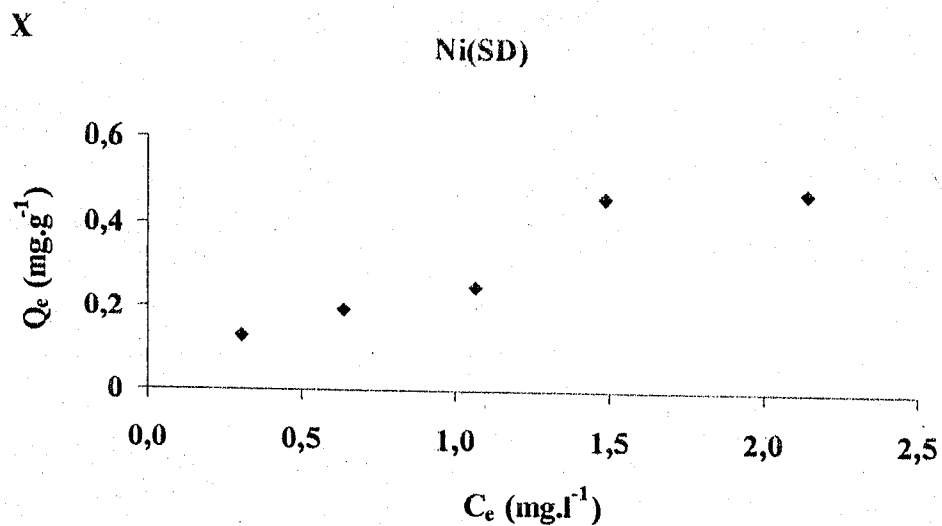


Figure V-11-b : X - Isotherme d'adsorption de nickel par le sédiment décarbonaté (SD). Y -
Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé

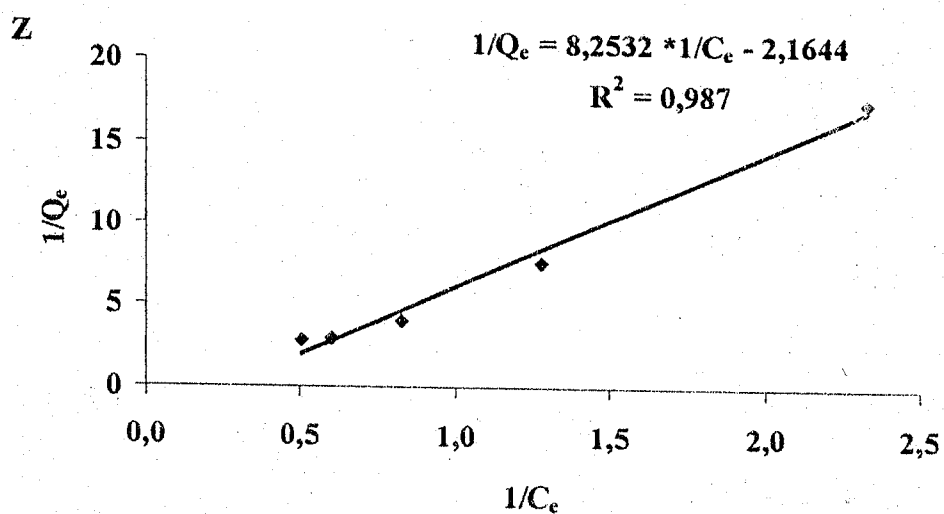
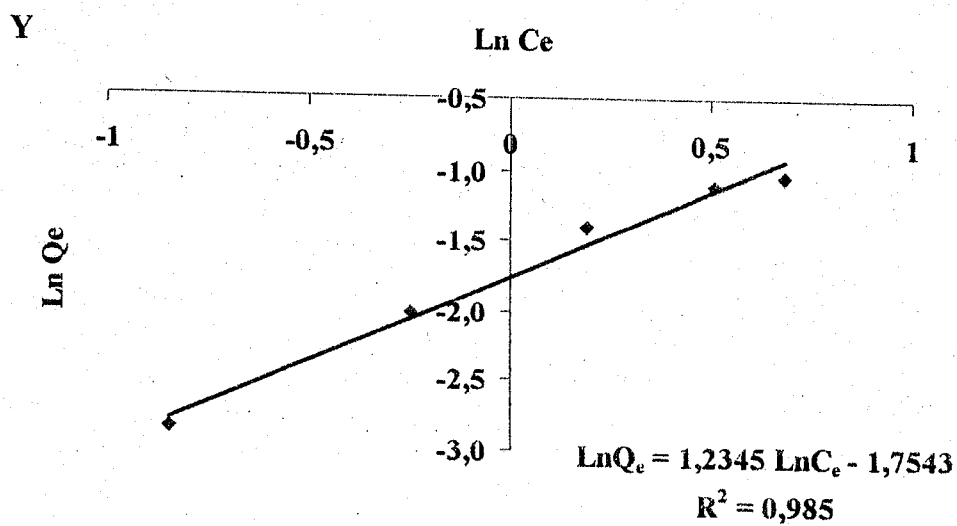
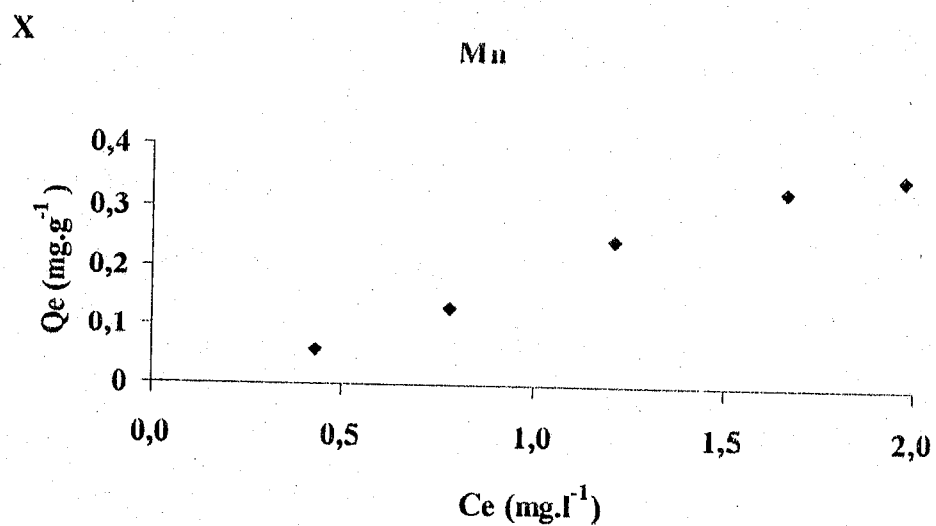


Figure V-12-a : X - Isotherme d'adsorption du manganèse par le sédiment brut. Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle Langmuir linéarisé

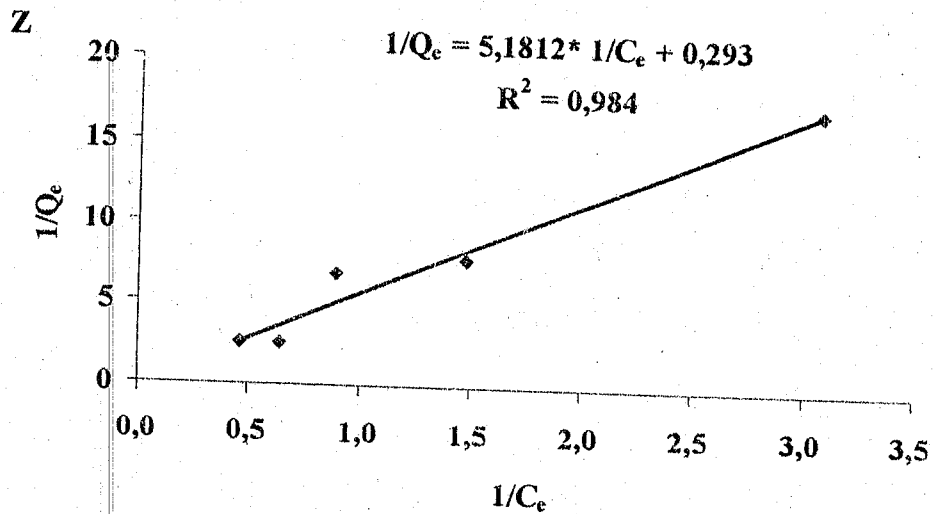
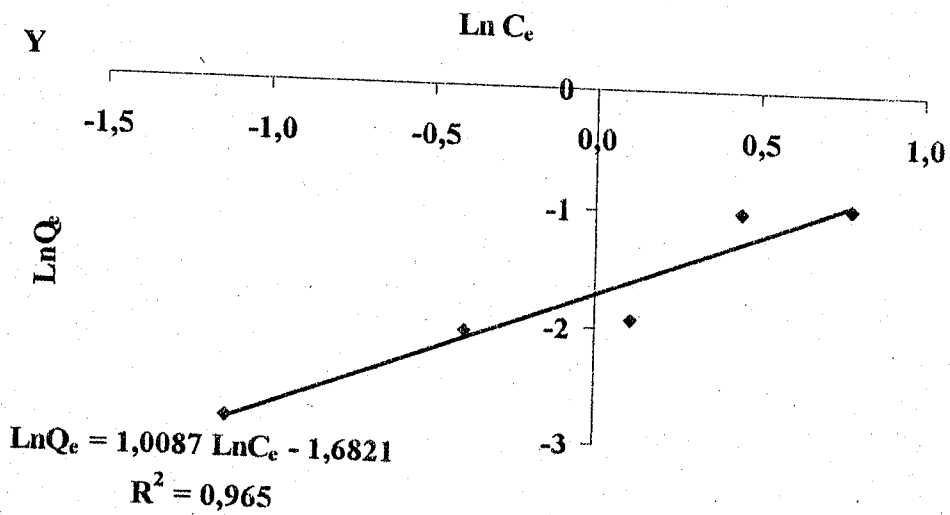
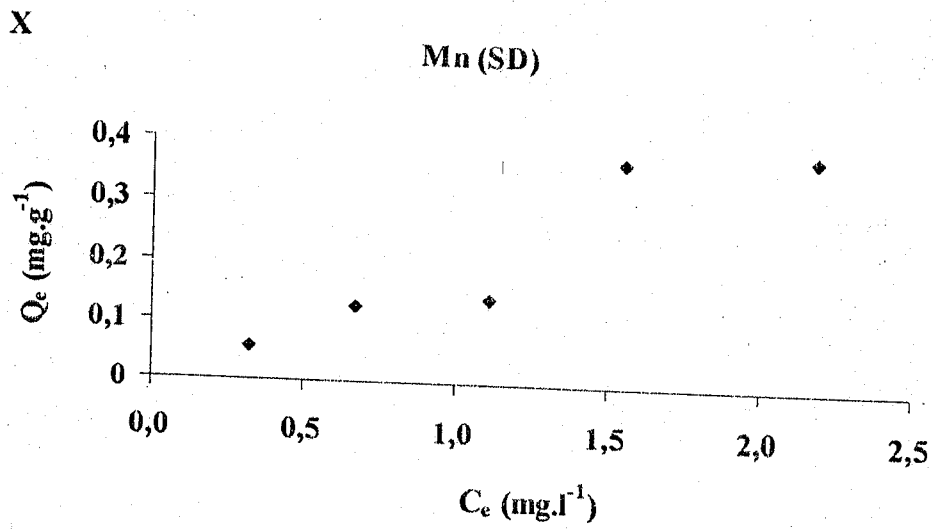


Figure V-12-b : X - Isotherme d'adsorption du manganèse par le sédiment décarbonaté (SD).

Y - Modèle de Freundlich linéarisé. Z - Modèle de Langmuir linéarisé

Nous avons observé une chute rapide de la concentration du cuivre et du chrome. Ces résultats ne nous ont pas permis de tracer les isothermes.

D'après les figures obtenues, nous constatons que la quantité du métal augmente plus ou moins rapidement, puis s'atténue pour atteindre un plateau légèrement formé correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en monocouche. Les isothermes obtenues sont de type I d'après la classification de BET (Brunauer et al., 1938).

D'après les coefficients de corrélation obtenus, nous pouvons déduire que la linéarisation de l'équation de Freundlich est possible pour la majorité des métaux étudiés. Ce modèle correspond à une adsorption en monocouche à la surface du solide. Cependant il n'est pas adéquat pour modéliser l'isotherme du manganèse par le sédiment brut ($1/n = 1.23$), et par le sédiment décarbonaté ($1/n = 1.01$). Nous rappelons que $1/n$, paramètre de Freundlich, est une constante positive inférieure à 1.

Nous remarquons que la linéarisation de l'isotherme de Langmuir est satisfaisante avec un bon coefficient de corrélation, V ($R^2 = 0.910$), Zn ($R^2 = 0.938$) pour le sédiment brut, et s'affaiblit pour le même sédiment après l'extraction des carbonates, V ($R^2 = 0.840$), Zn ($R^2 = 0.716$).

L'inverse se présente pour le nickel, ($R^2 = 0.867$) pour le sédiment décarbonaté et ($R^2 = 0.940$) pour le sédiment brut.

V-3 Cinétique d'adsorption dans l'eau *Milli-Q Plus* tamponnée à pH ~ 7

V-3-1 Introduction

Etant donné que toutes les expériences ont été réalisées en France et n'ayant pas de possibilité de disposer de l'eau de rivière de la Tafna régulièrement pendant la durée de ces expériences, nous avons décidé de travailler la plupart du temps dans l'eau *milli-Q Plus* tamponnée à pH ~ 7. Ceci nous permet de s'affranchir des variations de pH et de se rapprocher de l'eau de la rivière qui est tamponnée naturellement à pH ~ 8.

Choisir la solution tampon n'est pas sans risque compte tenu des propriétés complexantes plus ou moins importantes selon la nature et la concentration des métaux traces, des anions et la valeur du pH. De nombreux réactifs ont été utilisés pour la préparation de cette solution tampon, acides acétique (99.8 %, d = 1.7), orthophosphorique (85 %, d = 1.71) et orthoborique cristallisé (99.5 %) 0.1 M et ajustées par la soude (NaOH, 0.2 M) au pH ~ 7. Dans ce domaine de concentration de tampon, le risque de précipitation n'est pas exclu compte tenu du produit de solubilité de certains sels métalliques (Serpaud et al., 1994).

Nous avons choisi d'omettre, le chrome, le cuivre et le vanadium, les métaux qui précipitent et coprécipitent rapidement. A une concentration choisie de 2.5 ppm, nous retrouvons Cr (0.08 ppm), Cu (0.28 ppm), V (0.34 ppm).

V-3-2 Effet du temps de contact

Les expériences ont été réalisées, à température ambiante, dans des bouteilles en polyéthylène maintenues sous agitation pour une masse fixée de sédiment (1 g/l) dans l'eau *milli-Q Plus* tamponnée à pH ~ 7

A intervalles de temps réguliers des échantillons sont prélevés et filtrés sur filtre de porosité 0.45 µm avant le dosage spectroscopique. Les courbes cinétiques des métaux suivant le Zn, Ni et Mn sont représentées sur la figure V-13

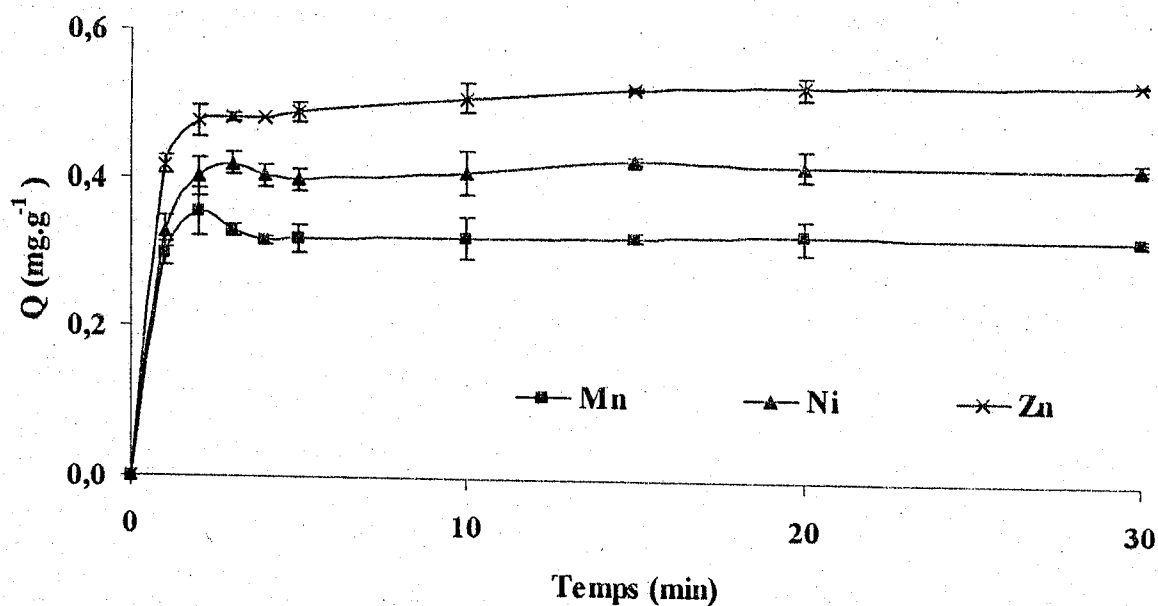


Figure V-13 : Cinétique d'adsorption du Zn, Ni et Mn par le sédiment, pH ~ 7, Ci = 0.8 ppm, m = 1g/l, T = 20°C

D'après les résultats obtenus (figure V-13) nous remarquons une chute brusque de la concentration initiale en métaux dès les 30 premières minutes de contact solution/sédiment, ce qui signifie l'existence de sites libres de fixation sur la surface du solide. Par contre au delà de ce temps de contact, la quantité de métal fixée par le sédiment n'évolue pratiquement pas. C'est la phase de saturation atteinte au bout d'un temps considéré comme étant le temps optimum pour le reste de cette étude et la vitesse est nulle. Concernant l'influence de la concentration initiale en métal sur la cinétique d'adsorption, les courbes de cinétiques obtenues ont la même allure et indiquent que plus la concentration initiale est grande plus la quantité du métal fixée par le sédiment à l'équilibre est grande. La concentration initiale du métal n'a aucune influence sur le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. L'adsorption des métaux étudiés a lieu avec l'ordre d'affinité suivant : Zn > Ni > Mn.

V-3-3 Ordre des réactions

En appliquant l'équation de Lagergren (1989) pour une réaction d'ordre 1, nous avons tracé la variation de $\ln C_i / (C_i - C_e)$ en fonction du temps.

C_i est la concentration initiale de chaque métal

C_e est la concentration d'équilibre de chaque métal

Les droites obtenues sont représentées sur la figure V-14

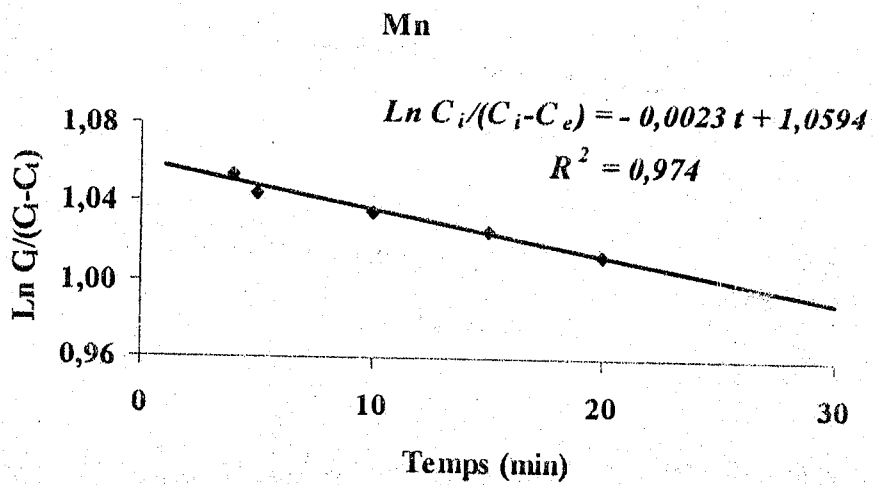
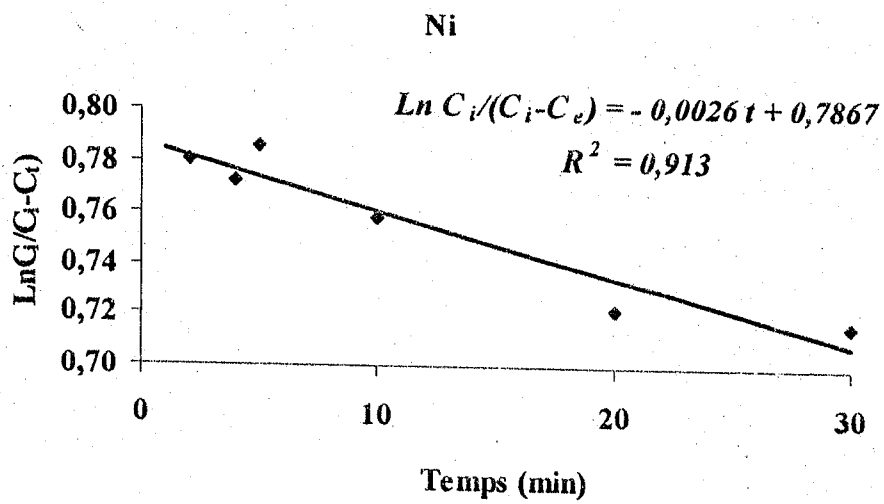
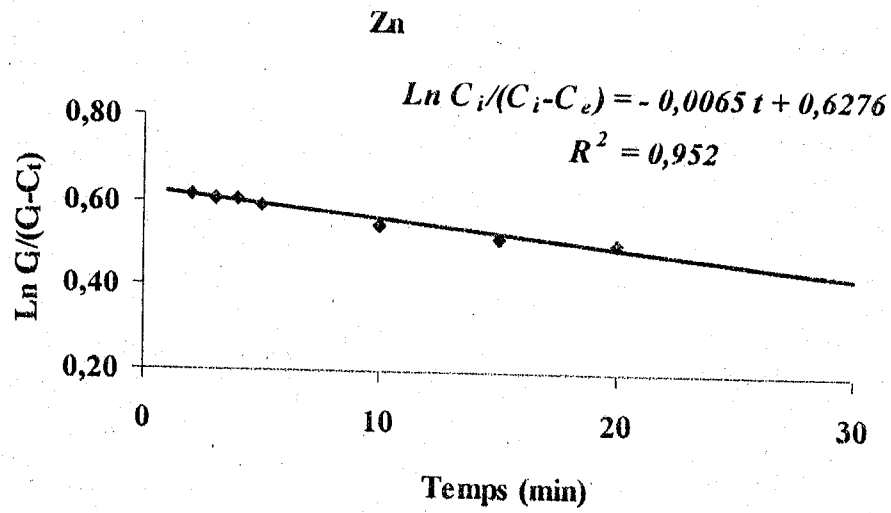


Figure V-14 : Ordre des cinétiques d'adsorption du Zn, Cd, Ni et Mn par le sédiment, pH ~ 7,

$C_i = 0.8$ ppm, $m = 1$ g/l, $T = 20^\circ\text{C}$

La représentation graphique des logarithmes des rapports des concentrations en fonction du temps (Figure V-14) donne des droites pour le zinc, le nickel et le manganèse. Ce qui confirme que les cinétiques sont d'ordre 1.

V-3-4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes du zinc, du nickel et du manganèse sont rassemblées sur la figure V-15

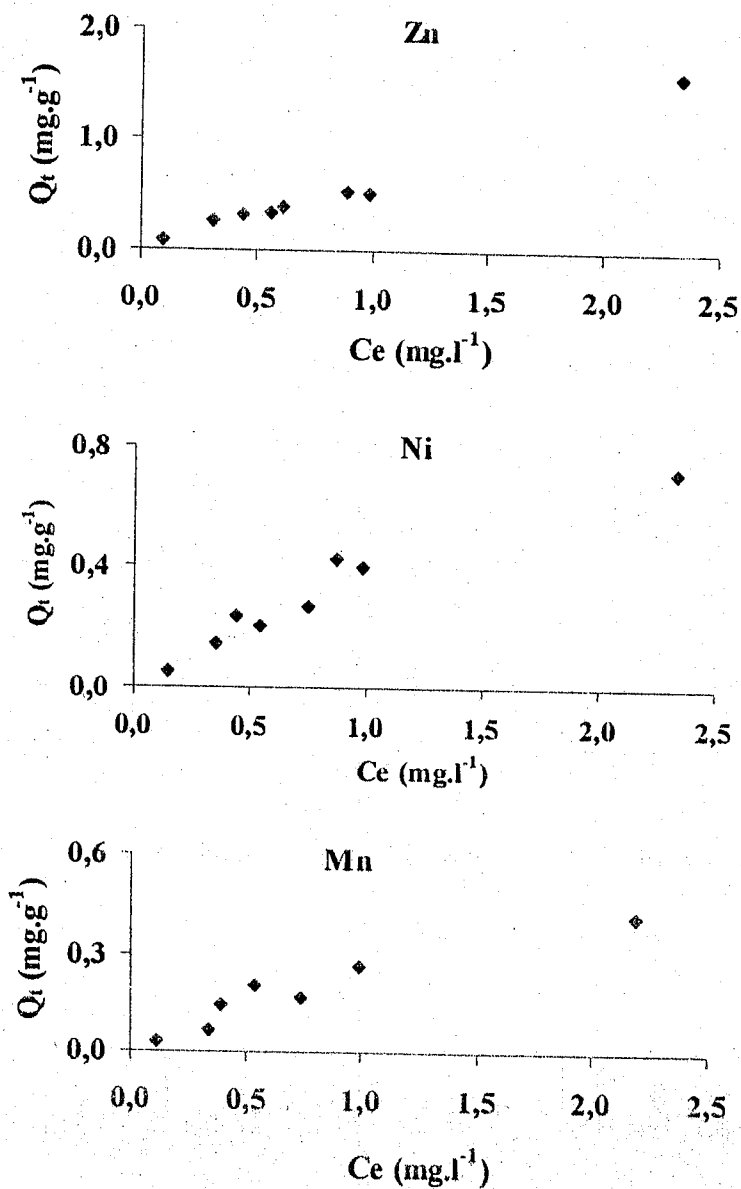


Figure V-15 : Isotherme d'adsorption du Zn, Ni et Mn par le sédiment

D'après les figures obtenues, nous constatons que les isothermes d'adsorption sont de type I d'après la classification de BET (Brunauer et al., 1938) et traduisent l'adsorption d'une « couche monomoléculaire » sur les solides et caractérisant l'apparition d'un plateau d'adsorption relatif à la saturation de la surface du solide.

V-3-5-Modèles des Isothermes

Les modèles de Freundlich et Langmuir sont testés pour consolider l'explication du phénomène d'adsorption des métaux sur des sédiments.

Les courbes des modèles de Freundlich et de Langmuir sont représentées respectivement sur les figures V-16 et V-17 pour métaux Zn, Ni et Mn.

V-3-5-1 Modèle de Freundlich

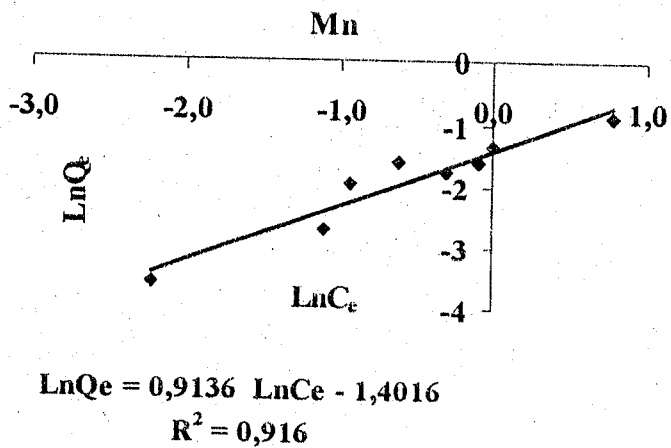
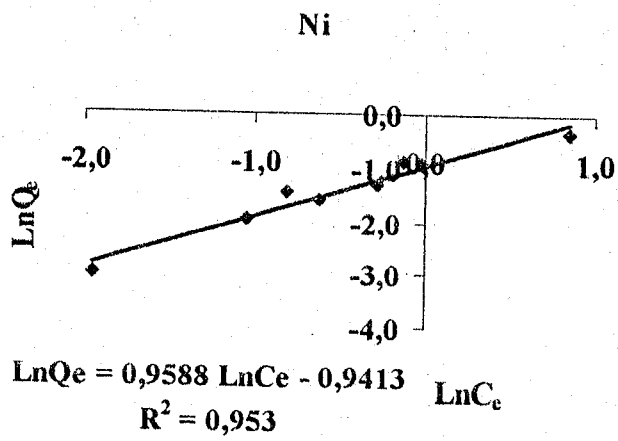
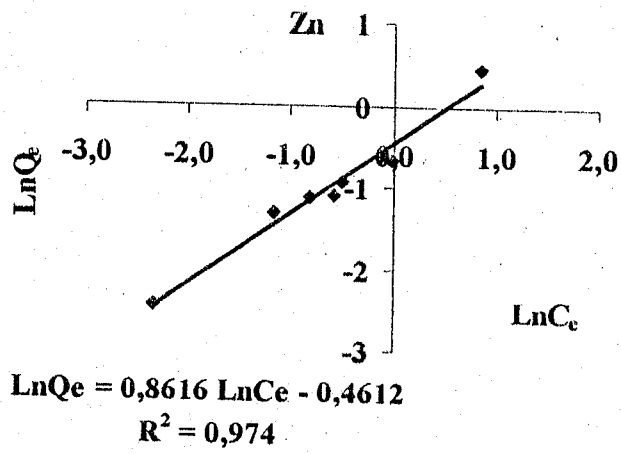


Figure V-16 : Isotherme de Freundlich du Zn, Ni et Mn

V-3-5-2 Modèle de Langmuir

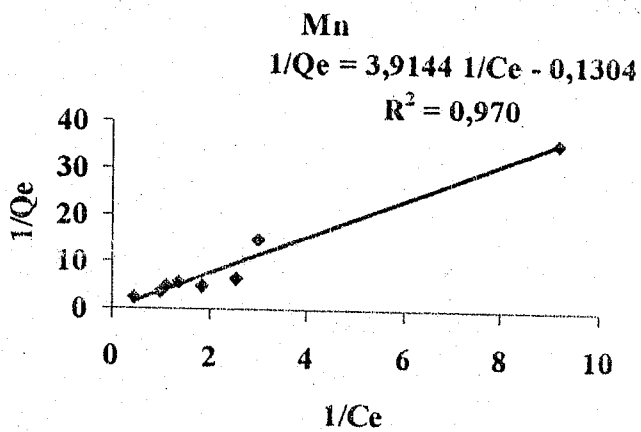
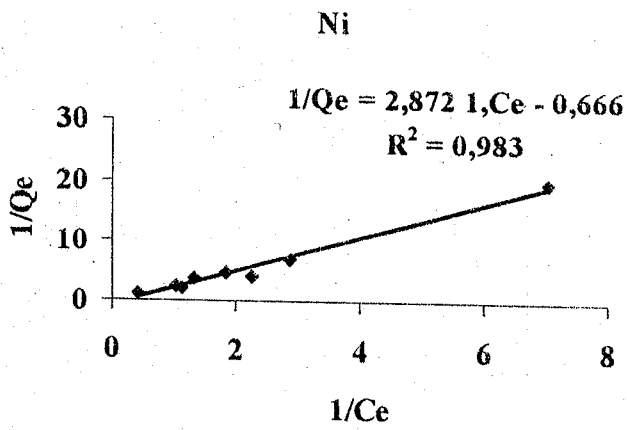
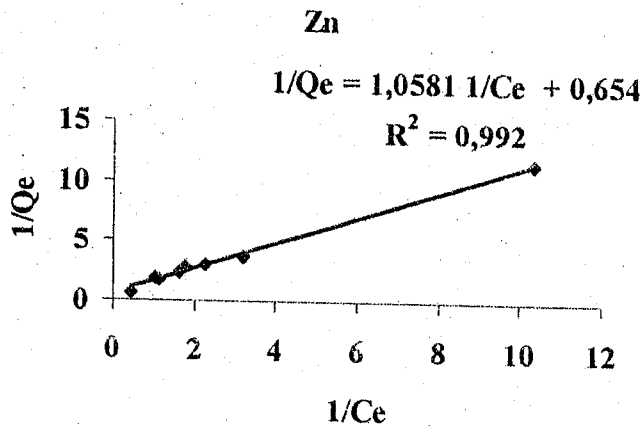


Figure V-17 : Isotherme de Langmuir du Zn, Ni et Mn

D'après les paramètres et les coefficients de corrélation obtenus, nous pouvons déduire que les modèles de Freundlich sont bien adaptés. Ils sont respectivement :

Zn (0,974), Ni (0.953), Mn (0.916).

V-3-6 Conclusion

Les cinétiques d'adsorption du zinc, du nickel et du manganèse dans l'eau *milli-Q Plus* tamponnée à pH ~ 7 suivent une réaction d'ordre 1. Les isothermes correspondant sont de type I et sont décrit par les modèles de Freundlich.

V-4 Cinétique de Manganèse

V-4-1 Introduction

Le manganèse présente des propriétés paramagnétiques intéressantes (Chap IV). Il se trouve en solution avec un seul degré d'oxydation, il se dose bien sans interférence notable avec d'autres éléments et sa détection limite est faible. Et en raison du rôle des carbonates sur la stabilité du manganèse (Skiker, 1989 ; Ouddane, 1990 ; Boughriet et al., 1992, 1994 ; Courcot-Deram, 1995 ; Nassrallah-Aboukais et al., 1996), nous avons voulu compléter nos connaissances chimiques sur ce sujet en étudiant la cinétique de cet ion métallique seul.

V-4-2 Effet du temps de contact

Nous représentons sur la figure V-18, la cinétique d'adsorption du manganèse par le même sédiment brut dans l'eau tamponnée à pH ~ 7.

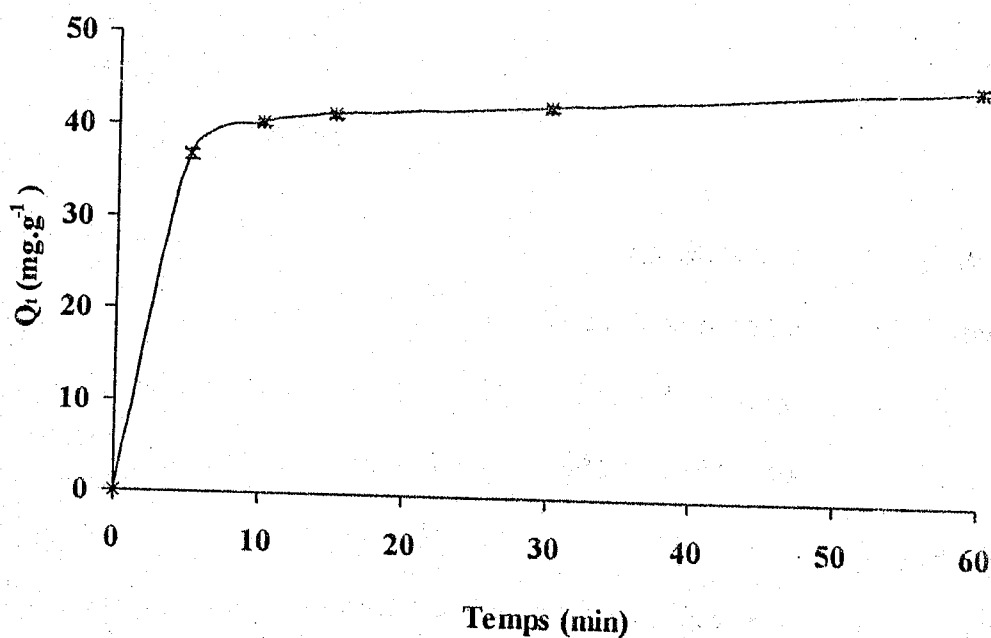


Figure V-18: Cinétique d'adsorption du manganèse par le sédiment

$T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 7$, $m = 1\text{g/l}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 88 \text{ mg.l}^{-1}$

Cette figure montre d'abord une évolution rapide suivie d'un maximum atteint au bout de dix minutes de contact solution/sédiment, puis l'adsorption devient lente pour se stabiliser au bout d'une heure. Nous avons choisi ce temps comme étant le temps de contact pour atteindre cet équilibre.

V-4-3 Ordre de la réaction

Nous avons tracé la variation de $\ln C_i / (C_i - C_e)$ en fonction du temps. Elle est représentée sur la figure V-19

C_i est la concentration initiale de chaque métal (mg.l^{-1})

C_e est la concentration d'équilibre de chaque métal (mg.l^{-1})

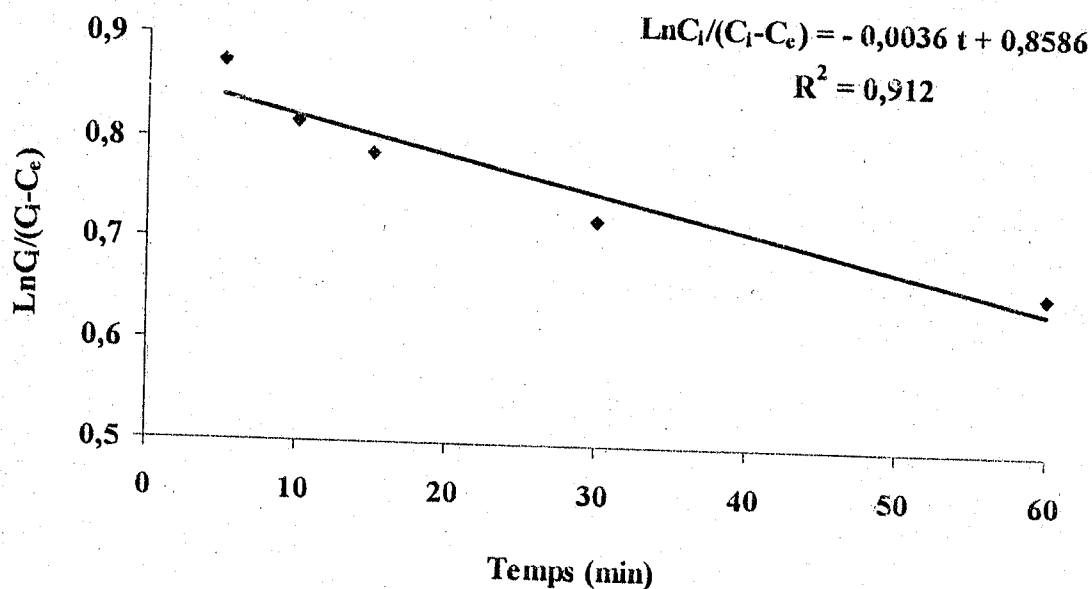


Figure V-19: Ordre de la cinétique d'adsorption du manganèse, $C_i = 88 \text{ mg.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

La représentation logarithmique du rapport des concentrations en fonction du temps (Figure V-19) donne une droite linéaire. Ce résultat confirme l'ordre 1 de la réaction.

V-4-4 Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en manganèse sur la cinétique d'adsorption, nous avons choisi les concentrations initiales suivantes : 4, 10, 48, 75, 88 et 130 mg.l^{-1} .

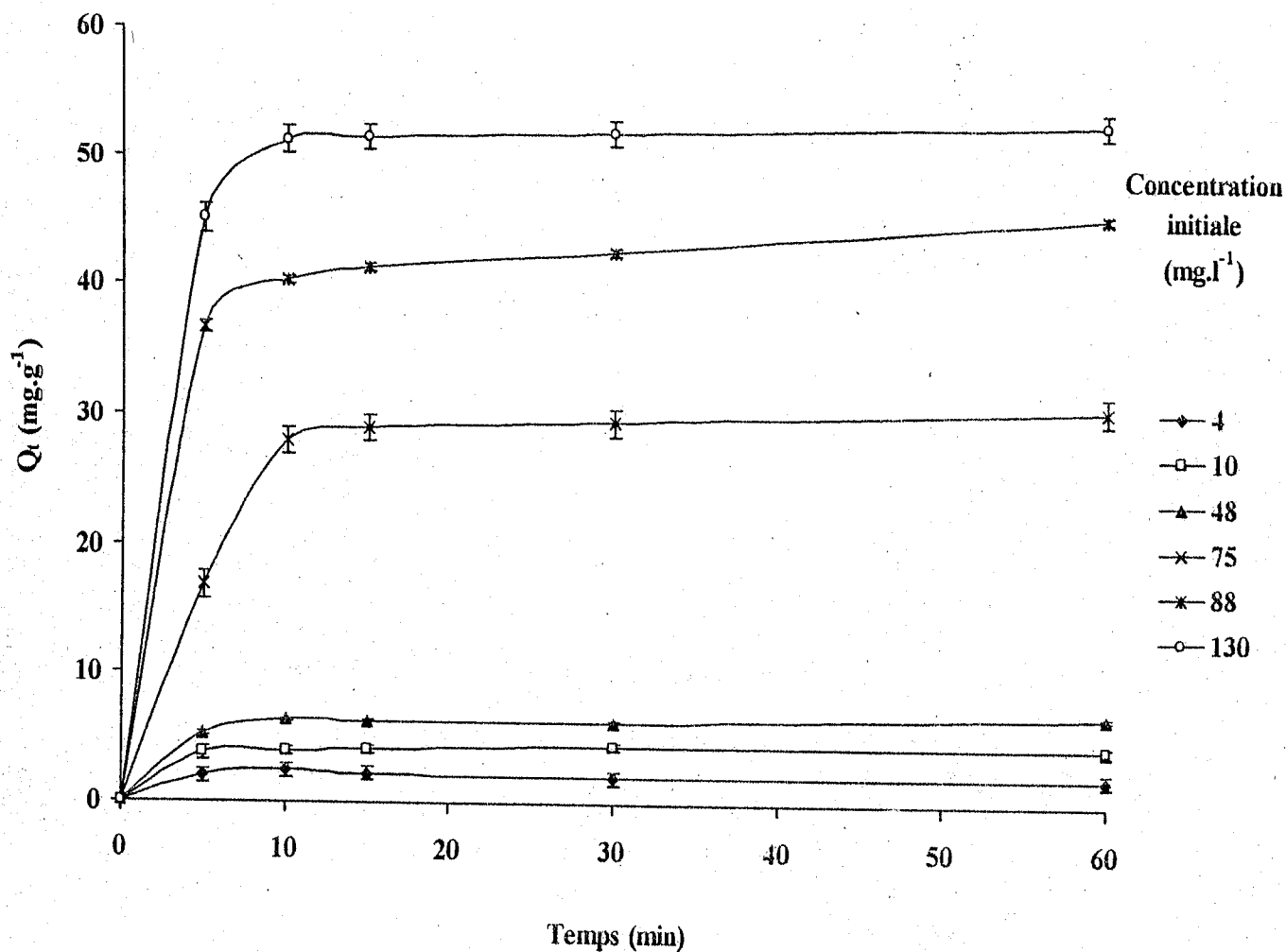


Figure V-20 : Effet de la concentration initiale en manganèse sur l'adsorption par le sédiment

$$m = 1 \text{ g/l}, T = 20^\circ\text{C}, \text{pH} \sim 7$$

Les résultats présentés sur la figure V-20, indiquent que les courbes obtenues ont la même allure, caractérisée par une phase d'adsorption très rapide dès les premières minutes de

contact sédiment-solution, suivie d'une phase lente pour atteindre l'équilibre. Le temps nécessaire pour l'atteindre est d'une heure. Nous remarquons que la capacité d'adsorption du manganèse à l'équilibre par le sédiment augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du manganèse. Ceci peut être interprété par l'augmentation dans la force motrice, forçant le déplacement de l'ion métallique de la solution vers les particules sorbantes.

V-4-5 Rôle de la phase carbonatée

V-4-5.1 Cinétiques d'adsorption

Sur la figure V-21, nous représentons les cinétiques d'adsorption dans l'eau de la Tafna à Pierre du chat, du sédiment brut et du sédiment décarbonaté (pH = 5).

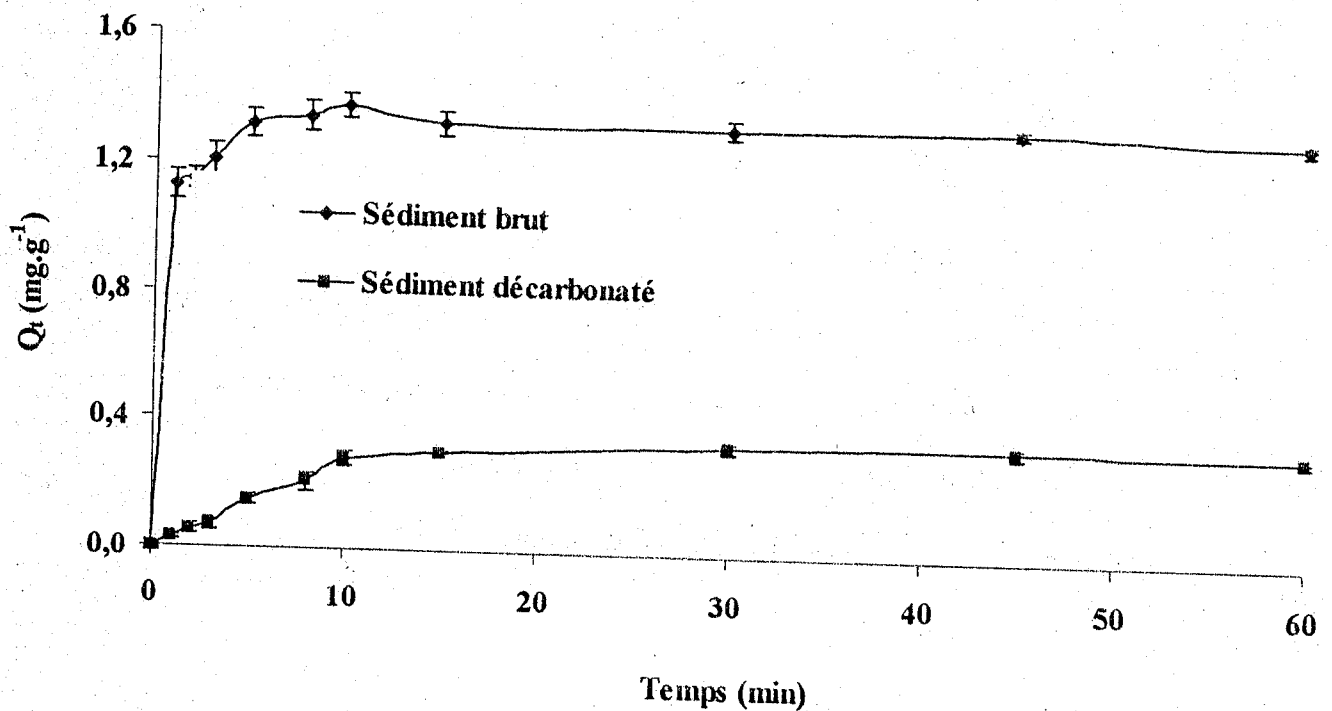


Figure V-21 : Cinétique d'adsorption du manganèse par le sédiment brut et du sédiment décarbonaté (pH = 5) dans l'eau naturelle de la Tafna, $C_i = 3$ ppm, $m = 1$ g/l, $T = 20^\circ\text{C}$

Avec le sédiment décarbonaté (pH 5) la matrice immobilise une quantité de 0,3 mg de manganèse par gramme de sédiment alors qu'elle peut en retenir jusqu'à 1,3 mg.g⁻¹ pour le sédiment brut. Le suivi de l'adsorption du manganèse par le sédiment brut et décarbonaté à pH 5, met en évidence l'importance que constitue la phase carbonatée dans l'adsorption du manganèse. Le sédiment atteint des maximums d'adsorption différents en fonction des conditions imposées. La capacité d'adsorption du manganèse par le sédiment est plus importante en présence de la phase carbonatée. Avec une concentration initiale de 3 mg.l⁻¹ de manganèse.

V-4-5-2 Ordre des cinétiques

Nous représentons sur la figure V-22, l'ordre des cinétiques d'adsorption du manganèse par le sédiment brut et le sédiment décarbonaté à pH 5 dans l'eau de la Tafna.

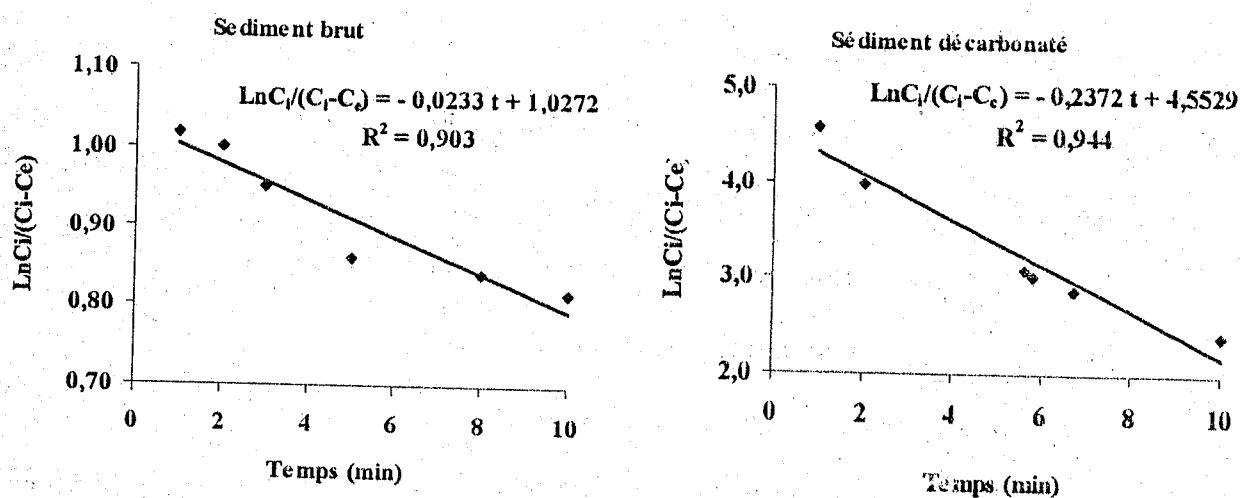


Figure V-22 : Ordre des cinétiques d'adsorption du manganèse par le sédiment brut et le sédiment décarbonaté à pH 5 dans l'eau de la Tafna, $C_i = 3$ ppm, $m = 1$ g/l, $T = 20^\circ\text{C}$

Nous obtenons des droites, ceci confirme encore l'ordre 1 des cinétiques

V-4-6 Effet de variation de masse

Dans le but de déterminer la quantité de sédiment requise pour une adsorption maximale du manganèse, nous avons choisi les masses suivantes : 0.1 g, 0.5 g, 1 g, 10 g, 15 g, 20 g et 50 g pour étudier l'effet de la masse du sédiment sur la cinétique d'adsorption du manganèse.

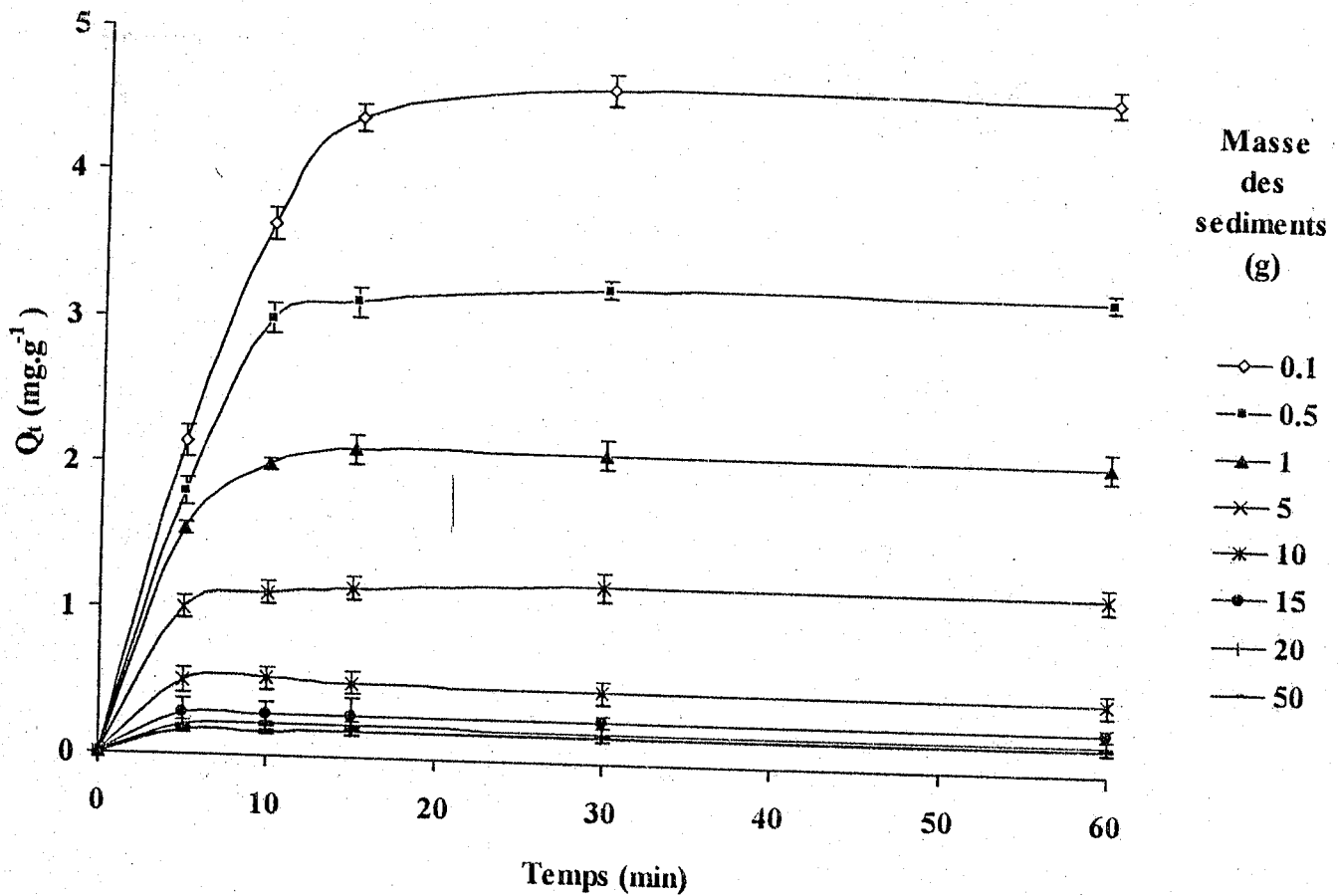


Figure V-23: Effet de la masse du sédiment utilisée sur la cinétique d'adsorption du manganèse, $C_0 = 4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

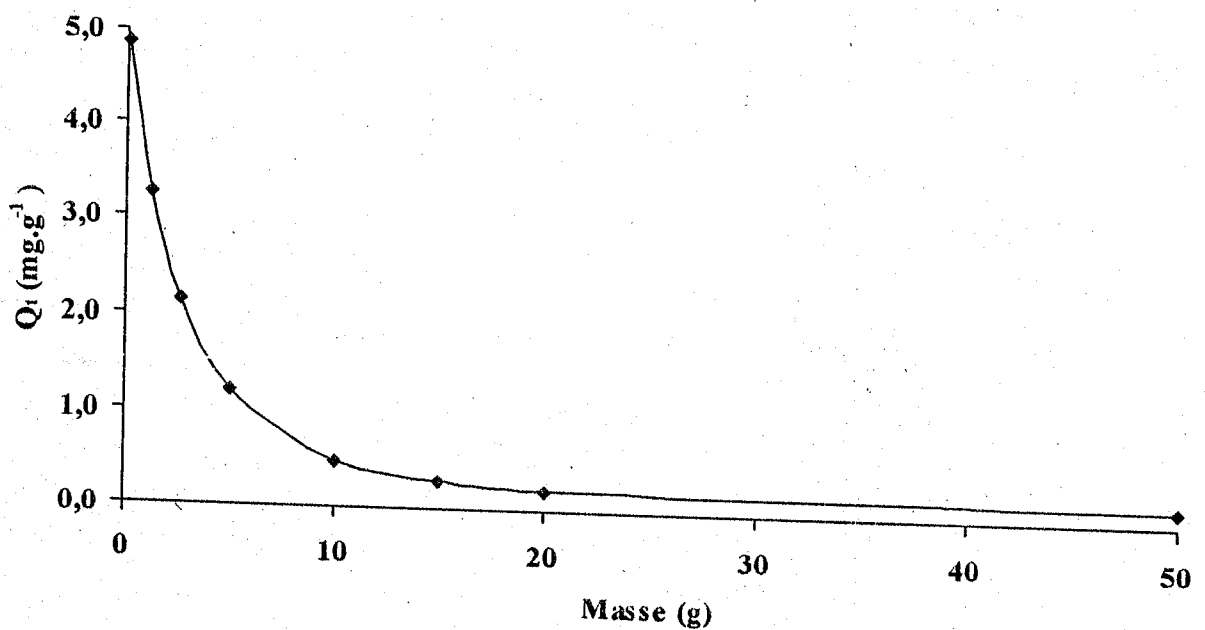


Figure V-24: Détermination de la masse optimale du sédiment

Nous constatons sur la figure V-24 que la capacité d'adsorption du manganèse à l'équilibre par le sédiment décroît avec la quantité du sédiment introduite (0.1 - 50 g). Au-delà de 50 g de sédiment le taux d'adsorption du manganèse n'évolue presque pas et la quantité maximale à l'équilibre d'adsorption est d'environ 5 mg.g⁻¹. Ces résultats sont en accords avec les résultats de Venkataraman et al., (1988) et Sampedro et al., (1995). Ces auteurs ont expliqué cette diminution par la formation d'agrégats à une masse élevée qui diminue la surface d'adsorption effective ou diminue la concentration métallique en solution.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est le même (1 heure) : ceci indique que la masse du sédiment n'influe pas sur l'équilibre d'adsorption.

V-4-7 Isotherme d'adsorption du manganèse

La détermination des isothermes repose sur la mesure à l'équilibre de la concentration de l'espèce adsorbée (Q_e) en fonction de la concentration en solution (C_e) à température constante et au temps d'équilibre choisi sur la base des résultats de cinétiques d'adsorption du manganèse sur le sédiment obtenus précédemment

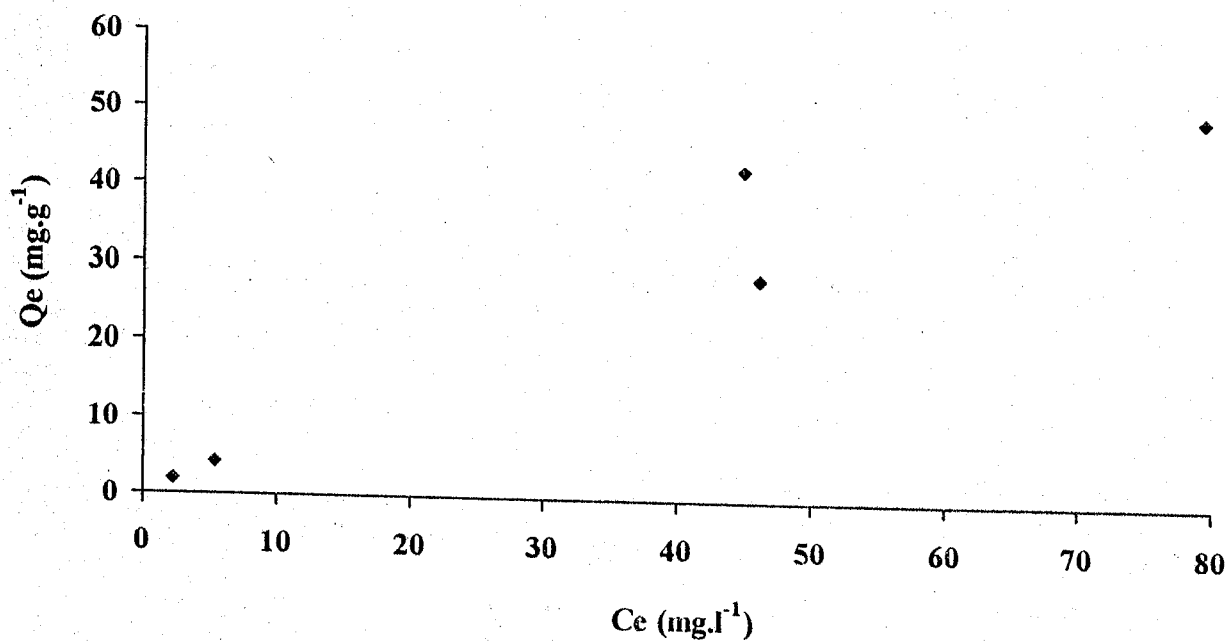


Figure V-25 : Isotherme d'adsorption du Manganèse par le sédiment $m_s = 1 \text{ g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

D'après la figure V-25, nous observons que la quantité de manganèse augmente lentement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en mono-couche. L'isotherme obtenue est du type I d'après la classification de BET (1938).

Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont testés pour confirmer les résultats obtenus précédemment sur les phénomènes d'adsorption des métaux sur les matériaux sédimentaires.

V-4-8 Modèles d'adsorption

V-4-8-1 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich pour l'adsorption du manganèse par le sédiment de la Tafna est représenté sur la figure V-26.

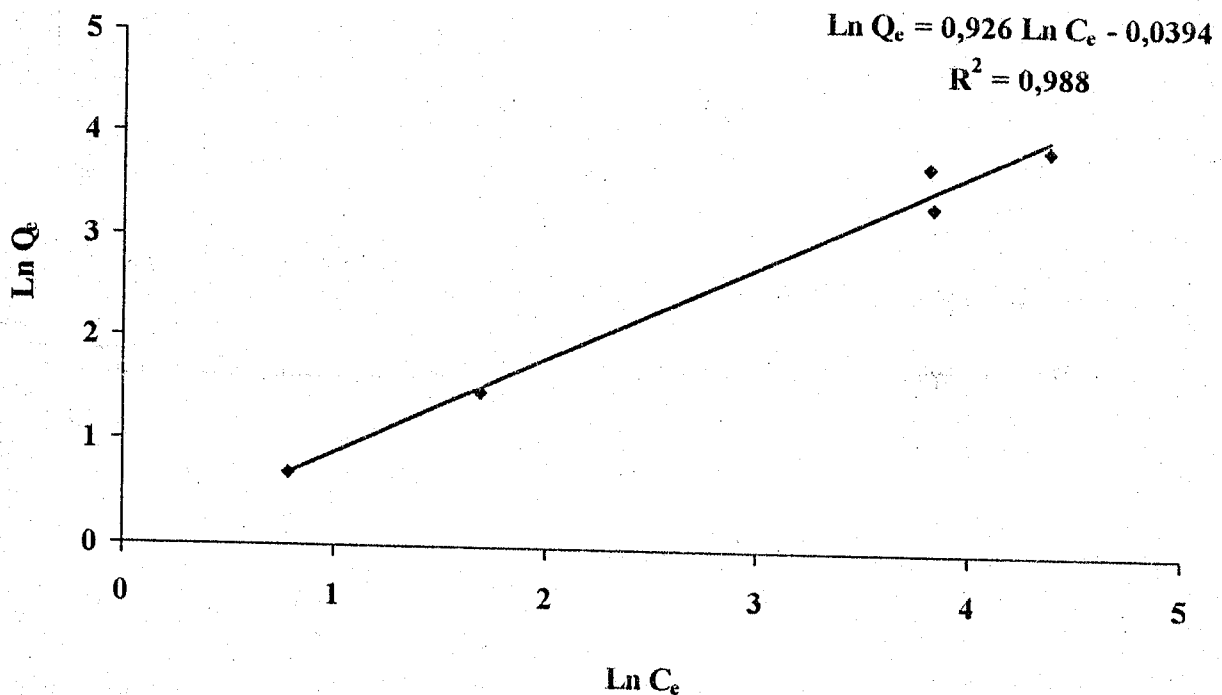


Figure V-26 : Isotherme d'adsorption de Freundlich par le sédiment $m = 1\text{g/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Le coefficient de corrélation obtenu ($R^2 = 0.988$), permet de confirmer que l'isotherme d'adsorption du manganèse par le sédiment est décrite par le modèle de Freundlich.

V-4-8-2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir pour l'adsorption du manganèse par le sédiment de la Tafna est représenté sur la figure V-27.

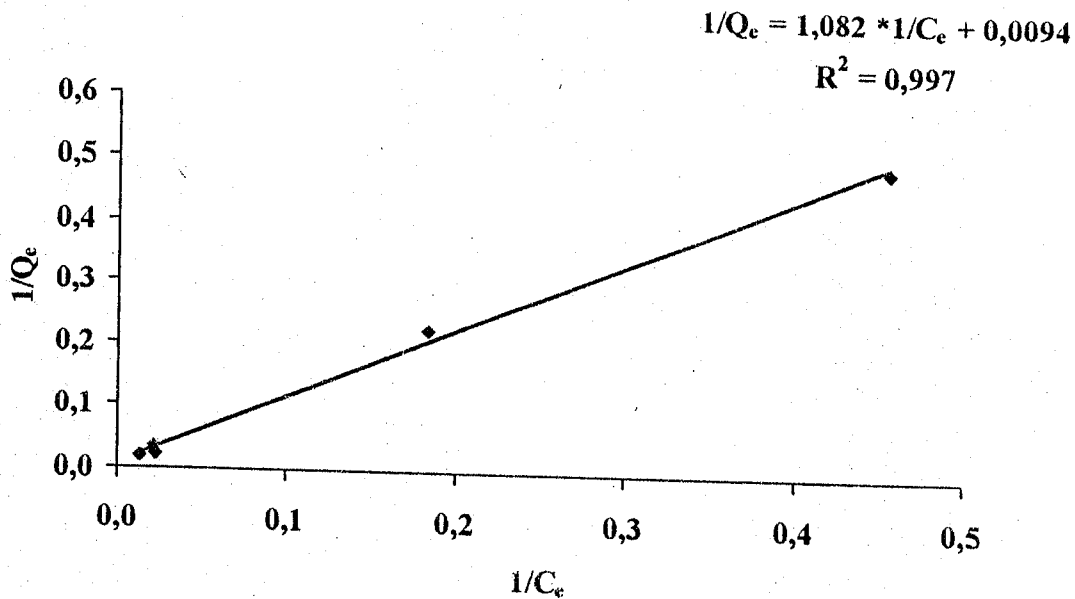


Figure V-27 Isotherme d'adsorption de Langmuir, $m = 1g/l$, $T = 20^{\circ}C$

Nous obtenons une linéarisation d'adsorption du manganèse avec un bon coefficient de corrélations ($R^2 = 0,997$).

V-4-8 Conclusion

D'après les figures obtenues, nous constatons que l'adsorption du manganèse par le sédiment suit une cinétique d'ordre 1. L'isotherme est de type I, et obéit aux modèles de Freundlich et Langmuir avec des coefficients de régressions respectivement de $R^2 = 0,988$ pour le modèle de Freundlich (Figure V-26) et $R^2 = 0,997$ pour le modèle de Langmuir (Figure V-27).

V-5 Cinétique du Zinc

V-5-1 Introduction

Pour compléter cette étude, il est intéressant de l'étendre à d'autres métaux plus toxiques, pour évaluer le rôle joué par les sédiments en tant que piège de métaux pour le milieu aquatique. A cet effet, nous avons choisi le zinc. Cet élément se dose très bien par ICP-AES et sa détection limite est très faible.

V-5-2 Effet du temps de contact

La cinétique d'adsorption de zinc par le même sédiment brut dans l'eau tamponnée est représentée sur la figure 28.

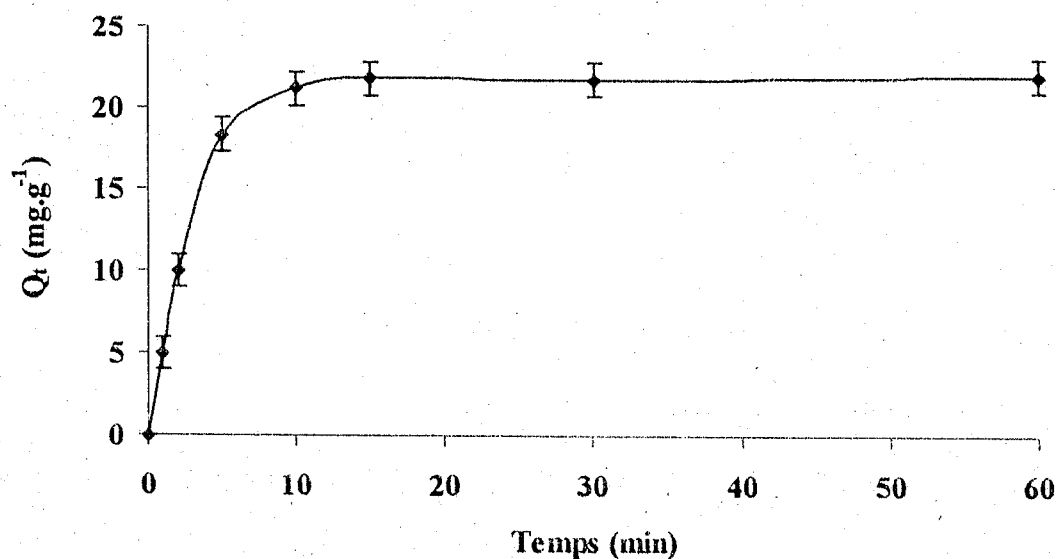


Figure V-28 : Cinétique d'adsorption du zinc par le sédiment

$$T = 20^\circ\text{C}, \text{pH} \sim 7, m = 1 \text{ g/l}, [\text{Zn}] = 22 \text{ mg.l}^{-1}$$

La cinétique d'adsorption du zinc par le sédiment présente une allure caractérisée par

une forte augmentation de la capacité d'adsorption du zinc par le sédiment de la Tafna dès les premières minutes de contact solution/sédiment, suivie d'une augmentation rapide jusqu'à atteindre un état d'équilibre : c'est un processus biphasique. Le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre est d'une heure (Figure V-28).

Ces observations sont en accord avec les travaux de Lopez-Delgado et al., (1998).

V-5-3 ordre de la réaction

Sur la figure 29 nous représentons la variation du $\ln C_i / C_i - C_e$ en fonction du temps.

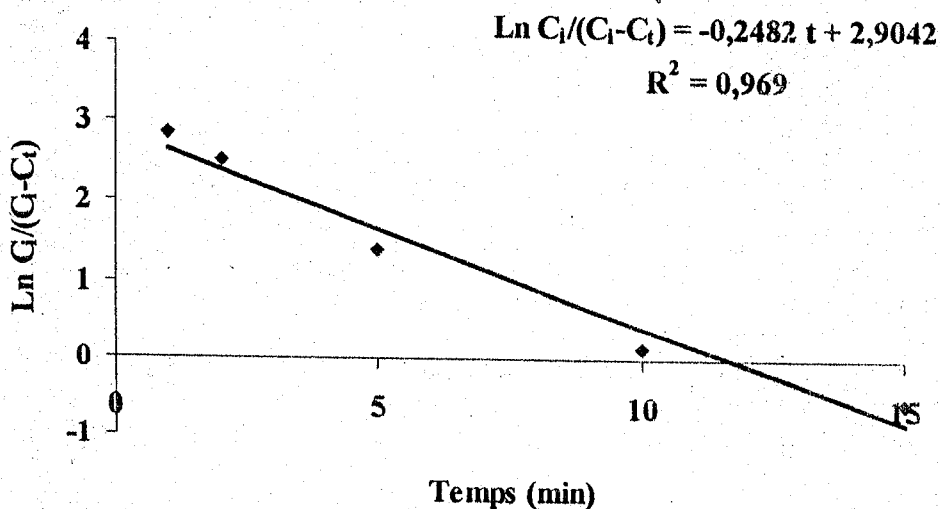


Figure V-29 : Ordre de la cinétique d'adsorption du zinc: $m = 1$ g/l, $C_i = 22$ mg.l⁻¹,

$T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 7$

La représentation logarithmique en fonction du temps (Figure V-29) donne une droite linéaire avec un coefficient de régression $R^2 = 0,969$. Ce résultat confirme que la réaction est d'ordre 1.

V-5-4 Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en ion Zn (II) sur la cinétique d'adsorption du Zn (II), nous avons choisi les concentrations initiales suivantes : 0,17, 0,54, 0,90, 1,20, 1,95, 2,36, 3,33, 12,02, 15,40, 22,34 et 26,10 mg.l⁻¹.

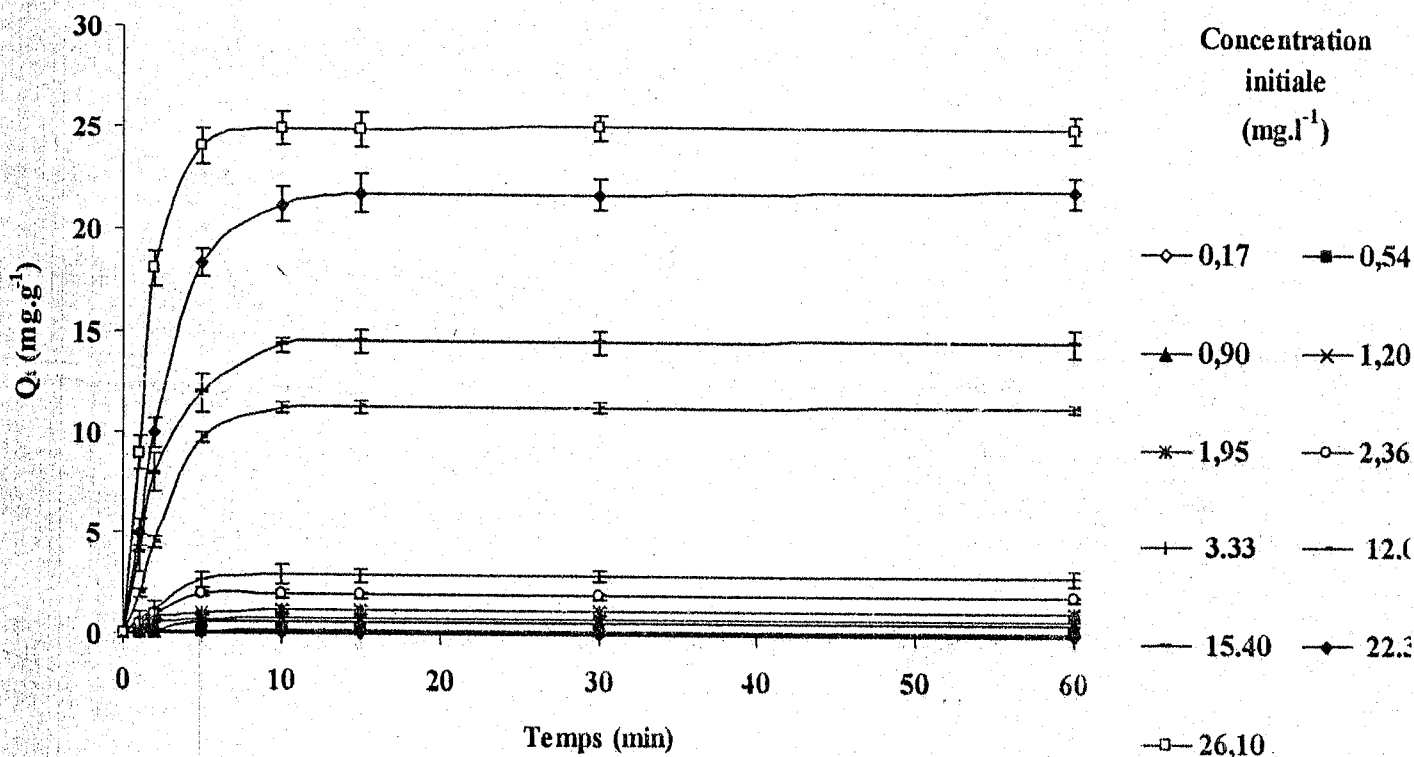


Figure V-30 : Effet de la concentration initiale en zinc sur l'adsorption par le sédiment

$$m = 1 \text{ g/l}, T = 20^\circ\text{C}, \text{pH} = 7$$

Les résultats présentés sur la figure V-30, indiquent que les courbes obtenues ont la même allure, caractérisée par une phase d'adsorption très rapide dès les premières minutes de contact sédiment-solution, suivie d'une phase lente pour atteindre finalement un état d'équilibre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'une heure. Nous remarquons que la capacité d'adsorption du zinc à l'équilibre par le sédiment augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du zinc. Ceci peut être interprété comme

précédemment dans le cas du manganèse.

V-5-5 Rôle de la phase carbonatée

V-5-5-1 Cinétiques d'adsorption

Sur la figure V-31, nous représentons les cinétiques d'adsorption dans l'eau *Milli-Q*

Plus tamponnée par sédiment brut et du sédiment décarbonaté à pH = 5.

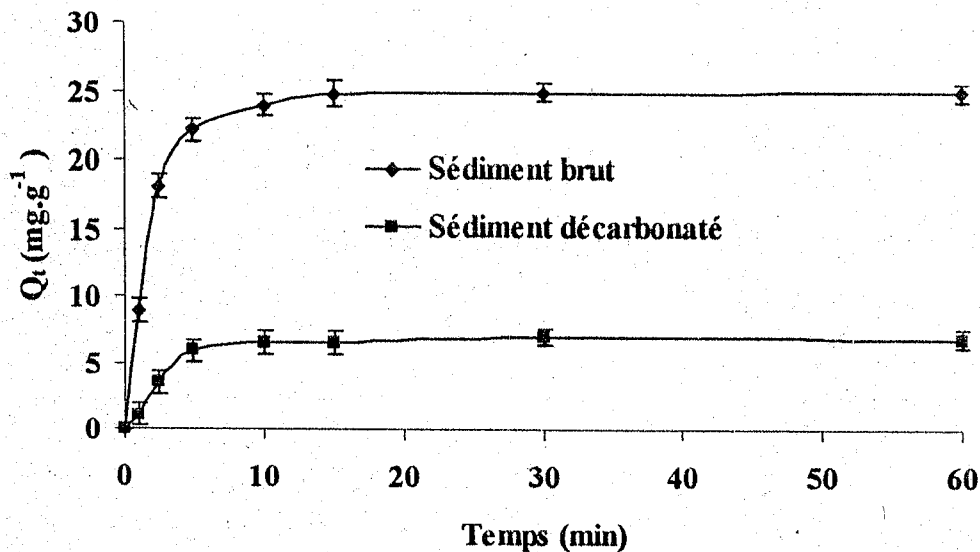
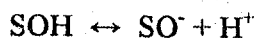
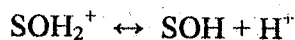


Figure V-31 : Cinétiques d'adsorption du zinc par sédiment brut et le sédiment décarbonaté à pH = 5, $C_i = 26.10 \text{ mg.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Avec le sédiment décarbonaté (pH 5) la matrice immobilise une quantité de 6.54 mg de zinc par gramme de sédiment alors qu'elle peut en retenir jusqu'à 25.28 mg.g^{-1} avec le sédiment brut. Le suivi de l'adsorption du zinc sur le sédiment brut et le sédiment décarbonaté à pH 5, met en évidence la concentration en zinc dans la phase solide qui augmente plus rapidement à pH neutre qu'à pH légèrement acide ou elle tend vers un palier. L'adsorption du zinc par une matrice est d'autant plus forte que le pH est élevé. Le sédiment atteint des

maximums d'adsorption différents en fonction des conditions imposées. Cela peut s'expliquer par la forme des sites de surface qui dépendent du pH, selon les équilibres suivants :



avec SOH : groupement de surface

A pH neutre, les sites déprotonnés susceptibles de fixer du zinc sont plus nombreux, donc la capacité d'adsorption est plus importante.

V-5-5-2 Ordre des cinétiques

Nous représentons sur la figure V-32, l'ordre des cinétiques d'adsorption du zinc par le sédiment brut et le sédiment décarbonaté à pH 5 dans l'eau *Milli-Q Plus* tamponnée.

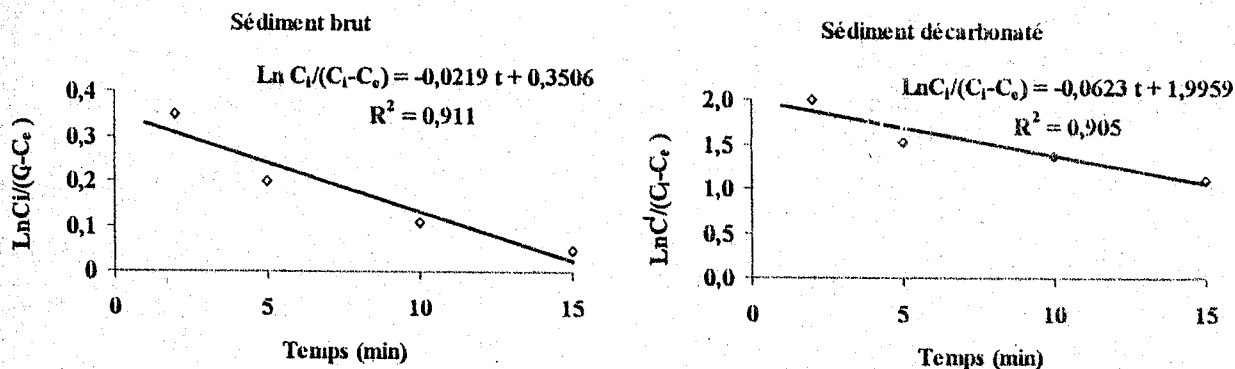


Figure V-32 : Ordre des cinétiques d'adsorption du zinc par le sédiment brut et le sédiment décarbonaté à pH = 5, dans l'eau tamponnée à pH ~ 7, $C_i = 26.10 \text{ mg.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Nous obtenons des droites, ceci confirme l'ordre 1 des cinétiques

V-5-6 Effet de Variation de masse

Dans le but de déterminer la quantité de sédiment requise pour une adsorption maximale du zinc, nous avons choisi les masses suivantes : 0.5 g, 0.8 g, 1 g, 2 g, 4g, 6 g et 8g pour étudier l'effet de la masse du sédiment sur la cinétique d'adsorption du zinc.

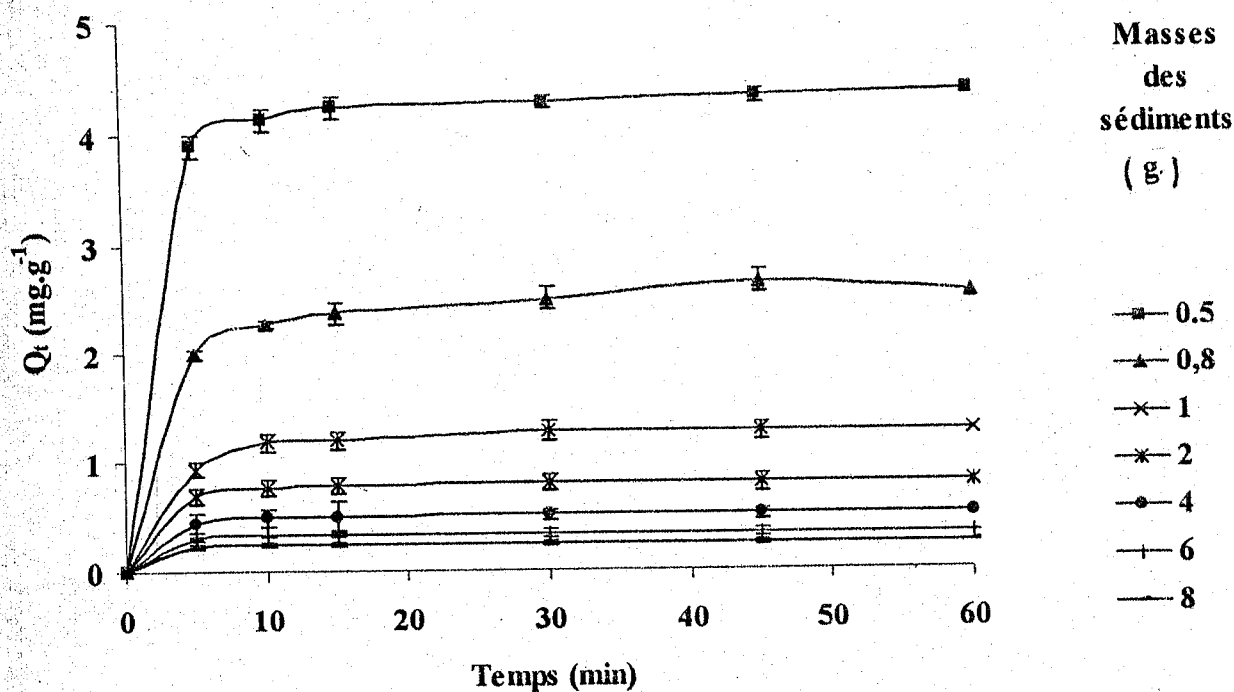


Figure V-33: Effet de la masse du sédiment utilisée sur la cinétique d'adsorption du zinc,

$$C_0 = 2.5 \text{ mg.l}^{-1}, T = 20^\circ\text{C}$$

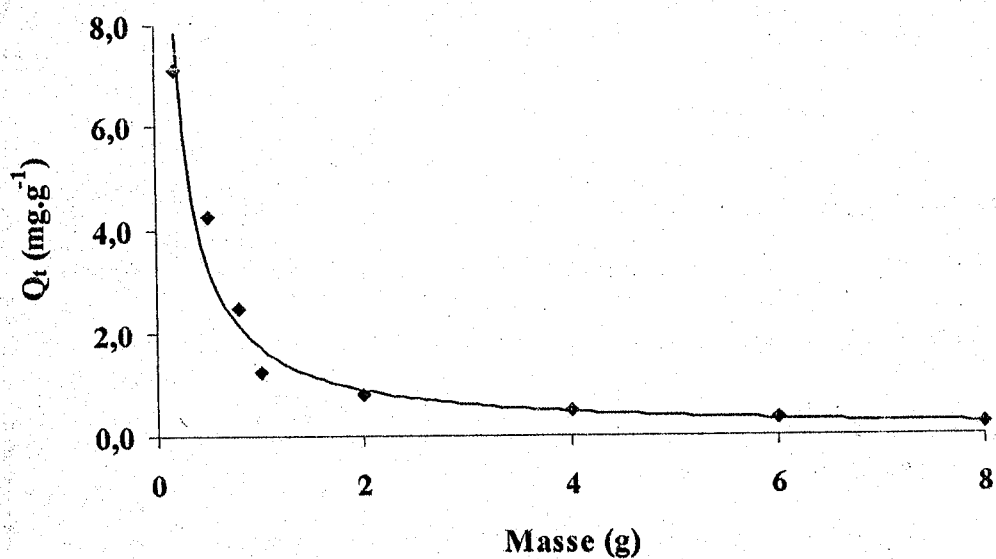


Figure V-34 : Détermination de la masse optimale de l'adsorption du zinc par le sédiment

Nous constatons sur la figure V-34 que la capacité d'adsorption du zinc à l'équilibre par le sédiment décroît avec la quantité du sédiment introduite (0,5 – 8 g). Au-delà de 8 g de sédiment le taux d'adsorption du zinc n'évolue presque pas et la quantité maximale à l'équilibre d'adsorption est d'environ 7 mg.g⁻¹.

V-5-7 Isotherme d'adsorption du zinc

Sur la figure V-35 nous représentons l'isotherme d'adsorption du zinc par le sédiment

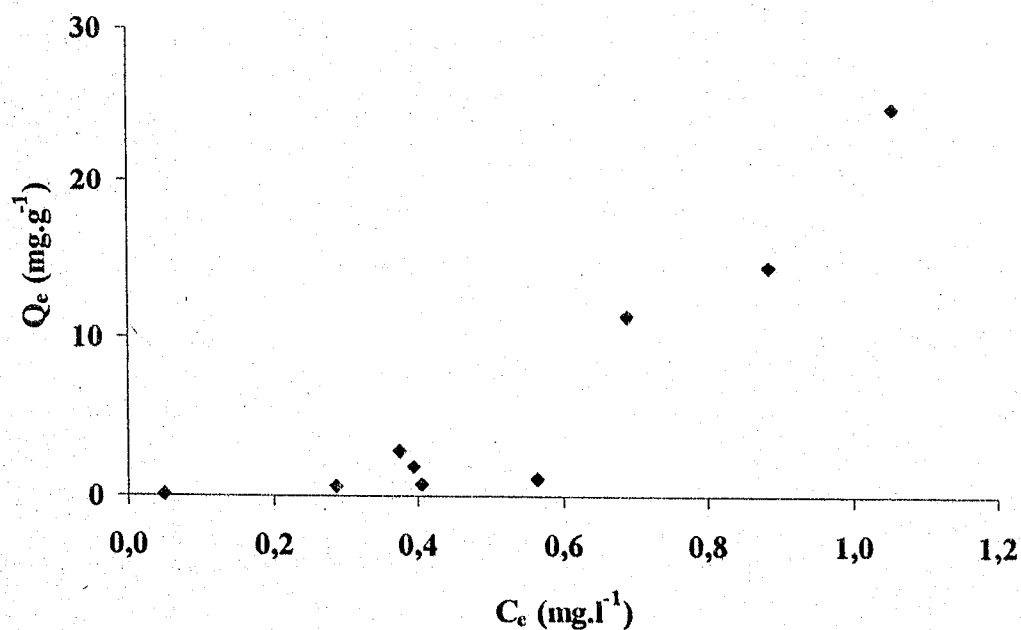


Figure V-35 : Isotherme d'adsorption du zinc par le sédiment, $m = 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Selon la figure V-35, nous obtenons une isotherme de type III. Une telle observation suggère que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels ou les forces d'attraction sont les plus intenses.

V-5-8 Modèles d'adsorption

V-5-8-1 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich pour l'adsorption du zinc par le sédiment de la Tafna est représenté sur la figure V-36.

$$\ln Q_e = 1,7795 \ln C_e + 2,7408$$

$$R^2 = 0,920$$

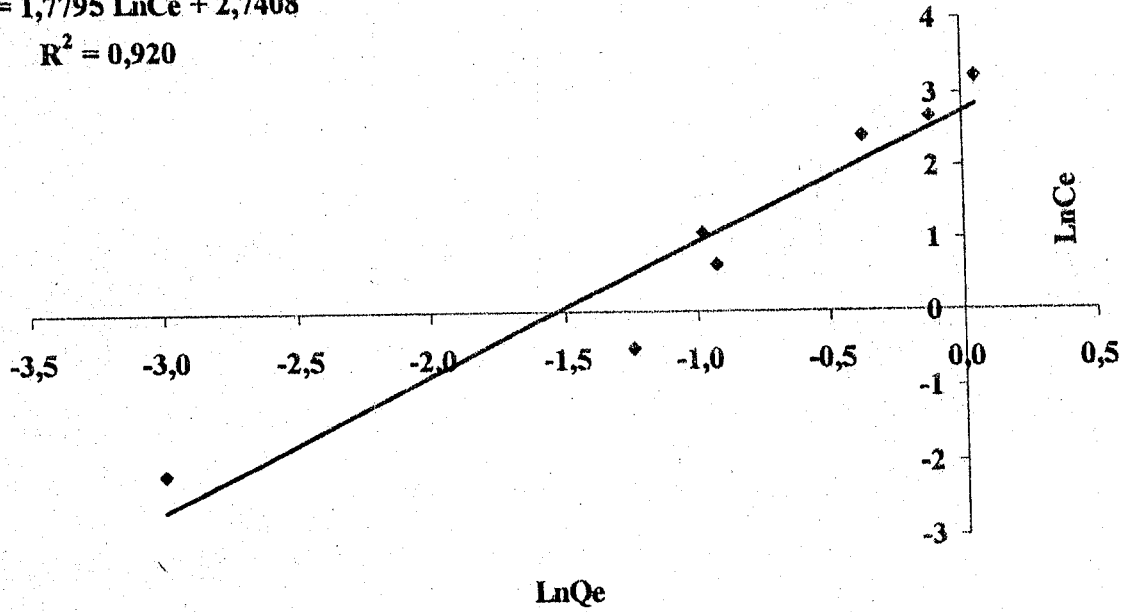


Figure V-36: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du zinc (1 g.l^{-1})

D'après les paramètres de Freundlich ($1/n = 1,7795$), le modèle n'est pas adéquat pour décrire cette isotherme.

IV-5-8-2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir pour l'adsorption du zinc par le sédiment de la Tafna est représenté sur la figure V-37.

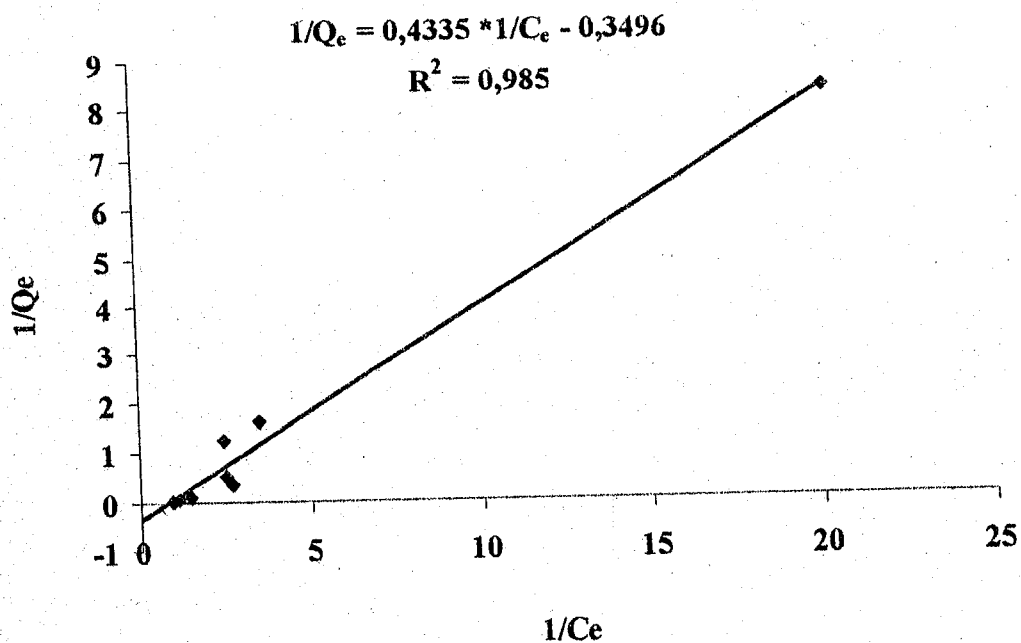


Figure V-37 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du zinc (1 g.l⁻¹)

Nous avons obtenu « Q_m » capacité maximale d'adsorption, négative. Ceci confirme encore une fois que le modèle n'est pas du tout adéquat pour les isothermes de type III (parmi les hypothèses de Langmuir, sites thermodynamiquement équivalents, ce qui n'est pas le cas pour les isothermes de types III).

V-5-9 Conclusion

D'après les figures, nous constatons que l'adsorption du zinc par le sédiment suit une cinétique d'ordre 1. L'isotherme est de type III.

CONCLUSION GENERALE

La plupart des rejets industriels sont à l'origine de la pollution par les métaux lourds de l'environnement, en particulier de l'eau, des sols et des sédiments.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une meilleure compréhension des mécanismes géochimiques qui ont lieu au sein du matériel sédimentaire. Plus particulièrement, la chimie des métaux majeurs et mineurs ainsi que les interactions avec les sédiments ont été abordées et devraient contribuer à l'élaboration d'un modèle prédictif pouvant servir d'aide à la gestion de l'environnement en milieu contaminé.

En se basant sur l'analyse des attaques totales des sédiments de plusieurs campagnes d'échantillonnage, nous avons réussi à rassembler un nombre important de résultats d'analyse de métaux totaux. Ces analyses sont indispensables mais insuffisantes lors d'une étude générale du comportement des métaux dans l'environnement.

Les techniques d'analyses utilisées sont la spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES), la diffraction des rayons X (DRX) et la résonance paramagnétique électronique (RPE).

Les problèmes de l'environnement qui sont associés à la contamination métallique des sédiments, sont essentiellement liés à la mobilité et à la réactivité des métaux traces, plutôt qu'à leurs taux d'accumulation (Campbell et al, 1988 ; Tessier et Campbell et al, 1990).

Différentes phases, d'origine et de réactivité différente, se distinguent au sein des sédiments : les carbonates, les oxydes, la matière organique, les sulfures et les minéraux réfractaires (Tessier et al, 1979). Ces phases, qui servent de supports pour les contaminants métalliques, ont été extraites séquentiellement par des traitements successifs.

La répartition de chaque métal a été réalisée sur quelques sites de la partie aval de la

rivière. Nous avons utilisé la méthode BCR proposé par le Bureau Communautaire de Référence de la CEE.

Les carbonates (essentiellement de calcium) au sein desquelles s'insèrent un certain nombre de métaux comme le strontium et le manganèse, la fixation du Mn a été mise en évidence dans la calcite par résonance paramagnétique électronique (RPE).

La phase oxyde regroupe les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse.

Les métaux liés à la matière organique sont extraits avec du peroxyde d'hydrogène puis de l'acétate d'ammonium. Les composés réfractaires, essentiellement des aluminosilicates sont détruits par un mélange d'acides concentrés (HF, HCl et HNO₃). On y retrouve à plus de 90% dans cette phase les éléments suivants :

l'aluminium, le fer et le titane. Les éléments liés à la fraction résiduelle sont peu réactifs (c'est notamment le cas d'une partie importante des autres métaux)

Les résultats des attaques séquentielles par la méthode du BCR ont été comparés aux résultats de la méthode de Tessier (méthode plus ancienne et la plus utilisée malgré les critiques apportées dans la littérature). La majorité des éléments (Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Cr, Cu, Ni, Mn, Sr, V et Zn) ont, dans chacune des quatre phases sédimentaires, des distributions plus ou moins similaires quel que soit le protocole.

La méthode des titrations acides a été également étudiée. Pour les métaux majeurs, elle permet de déterminer les phases minéralogiques qui sont attaquées par l'acide, tandis que l'analyse des éléments mineurs a pour objectif d'étudier la mobilité et la spéciation des métaux traces dans les sédiments. C'est une technique simple et originale qui n'utilise qu'un seul réactif (HCl), contrairement à la méthode des digestions sélectives dont la spécificité est difficile à vérifier. Cette technique de titration permet de dégager de nombreuses informations concernant la mobilité, la réactivité et la spéciation des métaux traces dans les sédiments.

Ainsi, nous avons pu préciser le pH correspondant au début de mobilisation de chacun

des métaux traces étudiés, alors que la méthode classique de spéciation ne le permet pas. Ce pH représente une estimation du degré de risque de mobilisation des métaux traces vers le sédiment, d'où son impact de point de vue écologique. Sur la base de ce pH, les métaux traces ont été classés en trois groupes différents selon leur facilité ou leur difficulté de mobilisation.

La dernière partie fait le point sur les phénomènes d'interface des éléments traces métalliques dans les sédiments pour estimer le potentiel de piégeage.

A cet effet nous avons suivi des réactions d'adsorption des métaux lourds : chrome, cuivre, vanadium, manganèse, nickel et le zinc par les sédiments superficiels de la rivière. Des cinétiques ont été suivies par l'analyse des métaux non adsorbés sur les sédiments par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES).

La cinétique d'adsorption montre que le palier de saturation est atteint au bout de quelques minutes de contact (à température ambiante) avec un processus de réaction correspondant à une loi cinétique du premier ordre. Les isothermes sont du type I traduisant l'adsorption d'une couche moléculaire complète sur des solides et caractérisé par l'apparition d'un plateau d'adsorption relatif à la saturation de la surface du solide.

Nos résultats expérimentaux obéissent aux modèles linéarisés de Langmuir et Freundlich.

Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Mentasti E., Sarzanini C., Barberis R. (2002 a) Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution* **119**, 177-193.

Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E. (2002 b) Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances.

Agency U. E. P. (1991) Remediation of Contaminated Sediments, EPA/625/6-91/028:1-44. Cincinnati. *Office of Research and Development. Washington DC 20460.*

Alloway B. J. (1990) Soil processes and behaviour of metals, in Heavy metals in Soil. *Alloway B.J., New York Halsted Press John Wiley and Sons, 7-28.*

Alloway B. J. (1995) Heavy metals in soils. *Edition Blackie academic and professional, Wiley. Glasgow, 368.*

X Al-Shukry R., Serpaud B., Matejka G., Caullet C. (1992 a) Spéciation des métaux lourds d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel. *Environmental Technology* **13**, 129-140.

Al-Shukry R., Serpaud B., Matejka G., Caullet C. (1992 b) Pollution métallique des sédiments d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel. *Environmental Technology* **13**, 141-150.

André B., Lascombe C. (1987) Comparaison de deux traceurs de la pollution métallique des cours d'eau: Les sédiments et les bryophytes. *Science de l'eau* **6**, 225-247.

Arunachalam J., Emons H., Krasnodebska B., Mohl C. (1996) Sequential extraction studies on homogenized forest soil samples. *The Science of the Total Environment* **181**, 147-159.

Asikainen J. M., Nikolaidis N.P. (1994) Sequential extraction of chromium from contaminated aquifer sediments. *Ground water monitoring and remediation* **14**, 185-191.

Avoine J., Dubrulle L., Larsonneur G. (1986 a) La dynamique des sédiments dans les estuaires de la baie de seine conséquences sur l'environnement. In: La baie de Seine, Colloque national du C.N.R.S. Caen 1985. *IFREMER ed., Actes de colloques 4*, 185-192.

Avoine J., Dubrulle L., Larsonneur G. (1986 b) La dynamique des sédiments dans les estuaires de la baie de seine conséquences sur l'environnement. In *La baie de Seine, Colloque du C.N.R.S. Caen 1985*, 185-192.

Ayscough P. B. (1967) *Electron Spin Resonance in Chemistry. Methuen and CO LTD.*

Babinot M. (1982) Promotoire orientale du grand Rhône (embouchure). Etude de la végétation et cartographie écologique des aires culicidogènes à *Aedes (O) caspius* en milieu instable. Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille III (France).

Badri A. (1998) Contribution a l'établissement et à l'analyse des résultats de la carte de pollution de la région de Tlemcen. Thèse de Magister, Université de Mostaganem (Algérie).

Baize D. (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). *Edition INRA*, 408.

Balistreri L. S., Murray J.W. (1984) Marine scavenging: Trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site H. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 921-929.

Banat K. M., Howari F.M. (2003) Pollution load of Pb, Zn, and Cd and mineralogy of recent sediments of Jordan River/Jordan. *Environmental International* **28**, 581-586.

Barona A., Romero F., Elejalde C. (1995) Soil-metal interactions: Associations of macroconstituent fractions in selected soils. *Journal of hazardous materials* **42**, 289-301.

- Barona A., Romero F. (1996 a) Fractionation of lead in soils and its influence on the extractive cleaning with EDTA. *Environmental Technology* **17**, 63-70.
- Barona A., Romero F. (1996 b) Distribution of metals in soils and relationships among fraction by principal component analysis. *Soil Technology* **8**, 303-319.
- Baruah N. K., Kotoky P., Bhattacharyya K.G., Borah G.C. (1996) Metal speciation in Jhanji River sediments. *Science Total Environmental* **193**, 1-12.
- Huge*
Belamie R., Phelippot S., Lintignat D. (1982) Etude du niveau de contamination des sédiments de plusieurs cours d'eau du bassin Parisien (France) par les métaux et les composés organochlorés. *XVIIIème journée de l'hydraulique, Nantes, 14-16 sept.* Rapport n° 16.
- Bendiouis C. (1991) Contribution à l'étude de la faune hypogée d'Afrique du Nord (Milieux hyporhéique et phréatique). Thèse de Magister, Université de Tlemcen.
- Benest M., Elmi S. (1978) Précisions stratigraphiques sur le jurassique inférieur et moyen de la partie méridionale des monts de Tlemcen (Algérie). *Compte Rendu de la Société Géologie France* **8**, 295-296.
- Benguella B. (1999) Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant: la chitine. Thèse de Magister, Université de Tlemcen.
- Bermond A., Malenfant C. (1990) Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques: approche cinétique. *Science du sol* **28**, 43-51.
- Bertrand P. (1980) Etude expérimentale par fractionnement de la répartition géochimique de quelques métaux (Zn, Cu, Pb, Ni) dans les matières en suspension de l'estuaire de la Gironde. Thèse 3eme cycle, Université de Bordeaux I (France).

- Billane L. (1990) Production en masse du champignon filamentaux rhizopus arrrhizus et Etude des capacités de Biosorption du Mycelium à l'Egard du Cadmium. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (France).
- Billon G. (2001) Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie. Thèse de doctorat (USTLille).
- Billon G., Ouddane B., and Boughriet A. (2001) Artefacts in the speciation of sulfides in anoxic sediments. *Analyst* **126**, 1805-1809.
- Billon G., Ouddane B., Laureyns J., and Boughriet A. (2003) Analytical and thermodynamic approaches to the mineralogical and compositional studies on anoxic sediments. *Journal of Soils & Sediments* **3**(3), 180-187.
- Bleaney B., Rubins R. S. (1961) Explanation of some forbidden transition in Paramagnetic Resonance. *Proc. Phys. Soc.*
- Bombach G., Pierra A., Klemm W. (1994) Arsenic in contaminated soil and river sediment. *Fresenius Journal Analytical Chemistry* **350**, 49-53.
- Bouezmarni M. (2002) Distribution et comportement biogéochimique des métaux en trace dans les sédiments estuariens de l'escaut. Thèse de Doctorat, Université libre de Bruxelles.
- Boughriet A., Ouddane B., Wartel M. (1992) Electron spin resonance investigations of Mn compounds and radicals in particles from the seine river and its estuary. *Marine Chemistry* **37**, 149-169.
- Boughriet A., Wartel M., Cordier C., Douez C., Deram L., Martin E., Ouddane B., Chamley H., and Recourt P. (1994) Chemical speciation of some particulate elements in the English Channel, and impact of human activities on the magnetic behaviour of suspended matter. *Mar. Poll. Bul.* **28**, 541-556.

- Bourg A. C. J. (1988) Metals in Aquatic and Terrestrial Systems: Sorption, Speciation and Mobilisation. In: Chemistry and Biology of Solid waste: Dredged material and Mine Tailings. (eds. Salomons W. and Föstner U.). *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York*.
- Bourg A. C. M. (1993) The influence of soil and aquifer characteristics on the attenuation in subsurface water of trace metal and halogenated organic pollutants: relevance of local properties. In integrated soil and sediment research: A basis for proper protection. *Edition Khwer Academic*.
- Boust D., Jouanneau J.M., Latouche C. (1981 a) Méthodologies d'interprétation des teneurs totales en métaux traces contenues dans les sédiments estuariens et littoraux. *Bulletin de l'Institut de géologie du Bassin d'Aquitaine, Bordeaux* **30**, 71-86.
- Boust D. (1981 b) Métaux traces dans l'estuaire de la seine et ses abords. Thèse 3eme cycle, Université de Caen (France).
- Brgm. (1982) Inventaire du degré de pollution des sédiments des cours d'eau. *Rapport à l'Agence de Bassin Rhin-Meuse, Bur. Rech. Géol. Min., Orléans* **128**.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* **60**, 309-319.
- Burgos G. M., Rainbow P.S. (2001) Availability of cadmium and zinc from sewage sludge to the flounder, *Platichthys flesus*, via a marine food chain. *Marine Environment Research* **51**, 417-439.
- Byrne R. H., Van Der Weijden C.H., Kester D.R., Zuehlke R.W. (1983) Evaluation of the CuCl^+ stability constant and molar absorptivity in aqueous media. *Journal Sol. Chem* **12**, 581-595.
- Cabaniss S. E., Shuman M.S. (1988 a) Copper binding by dissolved organic matter. I. Suwanee river fluvic acid equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 185-193.

- Cabaniss S. E., Shuman M.S. (1988b) Copper binding by dissolved organic matter. II. Variation in type and source of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**(195-200).
- Calvet R., Msaky J.J. (1990) Facteurs influençant la détermination expérimentale des quantités de cations métalliques traces adsorbées par un matériau terreux. *Science du sol* **28**, 1-14.
- Calvet S., Mukherjee S., Morris R.J. (1983) Trace metals in fulvic and humic acids from Modern Organic-rich sediments Oceanol. *Océano. Acta* **8**, 167-173.
- Campbell P. G. C., and Tessier A. (1987) *Current status of metal speciation studies*. Lewis Publishers.
- Canli M., Atli G. (2003) The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six mediterranean fish species. *Environmental Pollution* **121**, 129-136.
- Chao T. T. (1972) Selective Dissolution of Manganese Oxides from Soils and Sediments with Acidified Hydroxylamine Hydrochloride. *Soil Science Society* **36**, 764-768.
- Cheggour M., Chafik A., Langston W.J., Burt G. R., Benbrahim S., and Texier, H. (2001) Metals in sediments and the edible cockle *Cerastoderma edule* from two Moroccan Atlantic lagoons: Moulay Bou Selham and Sidi Moussa. *Environmental Pollution* **115**, 149-160.
- Chlopecka A., Bacon J.R., Wilson M., J. Kay J. (1996) Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from Southwest Poland. *J. Environ. Qual.* **25**, 69-79.
- Christensen T. H. (1984) Cadmium soil sorption at low concentrations: I. Effect of time, Cadmium load, pH and calcium. *Water Air Soil Pollution* **21**, 105-114.

- Ciffroy P., Garnier J.M., Pham M.K. (2001) Kinetics of the adsorption and desorption of radionuclides of Co, Mn, Cs, Fe, Ag and Cd in freshwater systems: experimental and modelling approaches. *Journal environm. Radiact* 55, 71-91.
- Coetzee P. P. (1993) Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Hartbeespoort Dam by sequential chemical extraction. *Water SA* 19, 291-300.
- Coetzee P. P., Gouws K., Pluddemann S., S., Yacoby M., Howell S., Den Drijver L. (1995) Evaluation of sequential extraction procedures for metal speciation in model sediments. *Water SA* 21, 51-60.
- X Collignon B. (1986) Hydrogéologie appliquée à des aquifères karstiques des monts de Tlemcen (Algérie). Thèse 3ème cycle, Université d'Avignon (France).
- Comber S. D. W., Gardner M.J., Gunn A.M., Whalley C. (1996) Kinetics of trace metal sorption to estuarine suspended particle matter. *Chemosphere* 33, 1027-1040.
- Courcot-Deram L. (1995) Impact d'un rejet anthropique dans la zone méridionale de la mer du nord. Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (France).
- Dali-youcef N., Ouddane B., Derriche Z. (2004) Metal partitioning in calcareous sediment of the Tafna river and its estuary (Algeria). *Fresenius Environmental Bulletin* 13, 1500-1508.
- X Datta D. K., Subramanian V. (1998) Distribution and fractionation of heavy metals in the surface sediments of the Ganges-Brahmaputra-Meghna river system in Bengal Basin. *Environmental Geology* 36, 93-101.
- Davidson C. M., Duncan A.L., Littlejohn D., Ure, A.M. Garden L. (1998) A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta* 363, 45-55.

- Davidson C. M., Ferreira P.C.S. and Ure A.M. (1999) Some sources of variability in application of three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius Journal Analytical Chemistry* **363**, 446-451.
- Dean J. C., Bosqui F.L., Lanouette V.H. (1972) Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science and Technology* **6**, 518-522.
- Dhillon K. S., Sinha M. K. (1985) Copper adsorption characteristics of selected alkaline soils. *International Journal Trop. Agri.* **111**, 28-34.
- Duddridge J. E. W. M. (1981) Heavy metals in river sediments-calculation of metal adsorption maxima using LANGMUIR and FREUNDLICH isotherms. *Environmental Pollution* **2**, 387-397.
- Duinker J. C., Hillebrand M.T.J., Nolting R.F., Wellershaus S., Kingo Jacobsen N. (1980) The river vardea: processes affecting the behaviour of metals and organochlorines during estuarine mixing. *Neth. J. Ses. Res.* **14**, 237-267.
- Elejalde C., Romero F., Ruiz E., Gomez G. (1992) Influence of soil treatments on physical properties, metal speciation and plant cultures. *Toxicological and Environmental Chemistry* **36**, 39-46.
- Elliott H. A., Huang C.P. (1981) Adsorption characteristics of some Cu(II) complex on aluminosilicates. *Water Research* **15**, 849-855.
- Engler R. M., Brannon J.M., Rose J., Bigham G. (1977) *A Practical Selective Extraction Procedure for Sediment Characterization*, "in *Chemistry of Marine Sediments*, Ann Arbor: Ann, Arbor Science Publisher Inc.,
- Evans L. J. (1989) Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and Technology* **23**, 1046-1056.

- Fairbridge R. W. (1980) The estuary: its definition and geodynamic cycle. *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. Eds. Olausson. Eds. Olausson E and Cato I.; John Wiley and Sons, 1-36.
- Farrah H., Pickering W.F. (1993) Factors influencing the potential mobility and bioavailability of metals in dried lake sediments. *Chemical Speciation and Bioavailability* 5, 81-96.
- Fasel V. S. (1978) Science. *American Association for the Advancement of Science* 202, 185.
- Förstner U. (1977) Metal concentrations in recent lacustrine sediments. *Arch Hydrobiol* 80, 172-191.
- Förstner U., Wittmann G. (1979) Metal pollution in the Aquatic Environment. *Springer-Verlag, Berlin*.
- Förstner U., Wittmann G. (1981) Metal pollution in the aquatic environment. Second revised edition. *Springer-Verlag, New York, NY*.
- Förstner U. (1989) Contaminated sediments. In: Bhattacharji S, Friedman, G.M., Neugebauer H.J., Seilacher A, editors. *Lecture notes in earth sciences, Berlin Springer-Verlag, Berlin, Germany*. 21, 175.
- Fourest E. (1993) Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble. (France).
- Freundlich H. (1926) Colloid and capillary chemistry. *Methuen, London*.
- Fuller C. W., Hutton R. C., Preston B. (1981) *Analyst* 106, 913-919.
- Fytioanos K., Lourantou A. (2004) Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Environmental International* 30, 11-17.

Gao Y., Kan A.T., Thomson M.B. (2003) Critical Evaluation of Desorption Phenomena of Heavy Metals from Sediments. *Environmental Science and Technology* **37**, 5566-5573.

Garcia-Miragaya J., Page A.L. (1976) Influence of ionic strength and inorganic complex formation on the sorption of trace amounts of Cd by montmorillonite. *Soil Science Society of American Journal* **40**, 658-663.

Gardolinski Paulo C. F. C., Packer A.P., Almeida Celso R., Giné F. (2002) Determination of Cd, Pb, Zn, and Cu in Sediment Compartements by sequential Extraction and isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICP-MS). *Journal Braz. Chem. Soc* **13**, 375-381.

Garnier J. M., Pham M.K., Ciffroy P., Martin J.M. (1997) Kinetics of trace element complexation with suspender matter and with filterable ligands in fresh-water. *Environmental Science and Technology* **31**, 1597-1606.

X Gentil L. (1903) Etude géologique du bassin de la Tafna. *Bulletin de la Société Histoire Naturelle de Toulouse* **124**, 213-223.

Güngüm B., Ozturk G. (2001) Chemical speciation of heavy metals in Tigris River sediment. *Chemical Speciation and Bioavailability* **13**, 25-29.

Gupta S., Mehrotra I. Vir Singh O. (1990) Simultaneous extraction scheme: a method to characterise metal forms in sewage sludge. *Environmental Technology* **11**, 229-238.

Gupta S. K., Chen K. Y. (1975) Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental letters* **10**, 129-158.

Gupta V. K., Sharma S. (2002) Removal of Cadmium and Zinc from Aqueous Solutions Using Red Mud. *Environmental Science and Technology* **36**, 3612-3617.

- Han F. X., Banin A. (1995) Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: the carbonate dissolution step. *Communication in Soil Science and Plant Analysis* **26**, 553-576.
- Harrison R. M., Wilson S.J. (1985) The chemical composition of highway drainage waters- Majors ions and selected trace metals. *The Science of the Total Environment* **43**, 63-77.
- Hatje V., Payne T.E., Hill D.M., McOrist G., Birch G.F., Szymezak R. (2003) Kinetics of trace metal uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle Loading. *Environmental International* **29**, 619-629.
- Ho Y. S., McKay G. (1999) The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Research* **33**, 578-584.
- Hoenig M., Regnier P., Wollast R.J. (1989) *Journal Anal. At Spectrom* **4**, 631-634.
- Hudson-Edwards K., Macklin M., Curtis C., Vaughan D. (1995) Characterisation of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-bearing phases in river sediments by combined geochemical and mineralogical techniques. *In proceedings of the 3rd International Conference on the Biogeochemistry of trace Elements, Paris, May 15-19, France.*
- Hund F. K., Sachs M., Herhberger W.D. (1954) Paramagnetic Resonance adsorption of Mn^{2+} in single coystals of $CaCO_3$. *Physical Research* **93**, 373-380.
- Imperato M., Adamo P., Naimo D., Arienzo M., Stanzione D., Violante P. (2003) Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution* **124**, 247-256.
- Izquierdo C., Usero J., Gracia I. (1997) Speciation of heavy metals in sediments from salts marshes on the southern atlantic coast of Spain. *Marine Pollution Bulletin* **34**, 123-128.

- Legret M., Pagotto C. (1999) Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *The Science of the Total Environment* **235**, 143-150.
- Leleyter L., Probst J.L. (1999) A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal Environmental Analytical Chemistry* **73**, 109-128.
- Lick W. (1982) The entrainment, deposition and transport of fine-grained sediments in lakes: Interactions between sediments and freshwater. *Hydrobiologia* **91**, 31-40.
- Lopez-Delgado A. P. C., Lopez F.A. (1998) Sorption of heavy metals on Blast Furnace Sludge. *Water Research* **32**, 989-996.
- X Lopez-Sanchez J.F R. R., Rauret G. (1993) Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**, 113-121.
- Lopez-Sanchez J. F., Rubio, R., Samitier, C., Rauret, G. (1996) Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Water Research* **30**, 153-159.
- Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo, A., Fiedler, H.D., Rubio, R., Rauret G., Muntau H., Quevauvillier, P. (1998) CRM 601 a stable material for its extractable content of heavy metals. *Analyst* **123**, 1675-1677.
- Loring D. H., Rantala R.T.T. (1992) Manuel of the geochemical analysis of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews* **32**, 235-283.
- Lu Y., Gong Z., Zhanf G., Burghardt W. (2003) Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr, of urban soils in Nanjing, China. *Geoderma* **115**, 101-111.
- Ma L. Q., Rao G.N. (1997) Effets of phosphate rock on sequential chemical extraction of lead in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality* **26**, 788-794.

Mossop K. F., Davidson C.M. (2003) Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta* **478**, 111-118.

Mouvet C. (1986) Métaux lourds et mousses aquatiques, synthèse méthodologique. Rapport du Laboratoire d'Ecologie. Agences de l'eau Rhin-Meuse et Rhone-Méditerranée-Corse., Université de Metz (France).

Msaky J. J. (1987) Adsorption et désorption du cuivre et du zinc dans les sols. Thèse de doctorat, Université de Paris VI (France).

Munk L., Faure G., Pride D.E. Bigham J.M. (2002) Sorption of trace metals to an aluminum precipitate in a stream receiving acid rock-drainage; Snake River, Summit County, Colorado. *Applied Geochemistry* **17**, 421-430.

Murray K. S., Cauvet D., Lybeer M., Thomas J.C. (1999) Particle size chemical control of heavy metals in bed sediment from the rouge river, southeast Michigan. *Environmental Science and Technology* **33**, 987-992.

Nakayama F. S. (1968) Calcium activity, complex and ion-pair in saturated CaCO₃ solutions. *Soil Science* **106**, 429-434.

Nassrallah Aboukais N., Boughriet A., Fischer J.C., Wartel M., Langelin H.R., and Aboukais A. (1996) Electron paramagnetic resonance (EPR) study of Cu²⁺ and Mn²⁺ ions interacting as probes with calcium carbonate during the transformation of vaterite into cubic calcite. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.* **92**, 3211-3216.

Nissebaum A. (1972) Distribution of several metals in chemical fractions of sediment core from the sea of Okhotsk. *Israel Journal of Earth-Sciences* **21**, 143-154.

Ongley E. D., Bynoe M.C., Percival J.B. (1982) Physical and geochemical characteristics of suspended solids, Wilton Creek, Ontario. *Canadian Journal of Earth Science* **18**, 1365-1379.

- Orsini L., Bermond A.P. (1994) Prévision de la biodisponibilité du cuivre en sols de craie. Partie I: fractionnement chimique du cuivre. *Environmental Technology* **15**, 695-700.
- Ouddane B. (1990) Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat, Université de Lille I (France).
- Ouddane B., Martin E., Boughriet A., Fischer J.C., Wartel M. (1997) Speciation of dissolved and particulate manganese in the seine river estuary. *Marine Chemistry* **58**, 189-201.
- Ouddane B., Skiker M., Fischer J.C., Wartel M. (1999) Distribution of Iron and Manganese in seine river estuary: approach with experimental laboratory mixing. *Journal of Environmental Monitoring* **1**, 489-496.
- Perez-Cid B., Lavilla I., Bendicho C. (1996) Analytical assessment of two sequential extraction schemes for metal partitioning in sewage sludges. *Analyst* **121**, 1479-1484.
- Pickering W. F. (1986) Metal ion speciation-Soils and sediments. *Ore Geology Reviews* **1**, 83-146.
- Pingitore J. N. E., Eastman M.P., Sandidge M., Oden K. Freiha B. (1988) The coprecipitation of manganese (II) with calcite: an experimental study. *Marine chemistry* **20**, 91-112.
- Poledniok J., Buhl F. (2003) Speciation of Vanadium in soil. *Talanta* **59**, 1-8.
- Posselt H. S., Anderson F.J., Weber W.J. (1968) Cation sorption on colloidal hydrous manganese dioxide. *Science Technology* **2**, 1087-1093.
- Quevauvillier P., Rauret G., Muntau H., Ure A., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F., Fiedler H.D. Griepink B. (1994) Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal Analytical Chemistry* **349**, 808-814.

- Quevauvillier P., Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Ure A., Muntau H. (1997) Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science Total environmental* **205**, 223-234.
- Ramessur R., T., Ramjeawon T. (2002) Determination of lead, chromium and zinc in sediments from an urbanized river in Mauritius. *Environmental International* **28**, 315-324.
- Rauret G., Rubio R., Lopez Sanchez J., Casassas E. (1988) Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean river (rivers Tenes, catalonia, Spain). *Water Research* **22**, 449-455.
- Rauret G., Rubio, R., Lopez-Sanchez J. (1989) Optimisation of Tessier Procedure for metal solid speciation in river sediment. *International Journal Environmental Analytical Chemistry* **36**, 69-83.
- Rauret G. (1998) Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* **46**, 449-455.
- Rauret G., Lopez Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauvillier P. (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal Environmental Monitoring* **1**, 57-61.
- ~~Robbe D.~~ (1981) Pollution métallique du milieu naturel. Guide méthodologique de leur étude à partir des sédiments. *Rapport bibliographique. Rapp.Rech Min. Urbanisme, logement, transport. Paris (France)*. **104**, 83-88.
- Ross S. M. (1994) Toxic metals in Soil-plant systems. *Ross R.M. John Wiley et Son LTD, Chichester*.
- Sabra N. Y. (1998) Biosolubilisation de métaux lourds à partir de sédiments pollués. These de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne.

- Termier H., et Termier G. (1960) Erosion et sédimentation. Introduction à la géologie générale et à la paléogéographie. *Masson et Cie éditeurs*.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* **51**, 844-851.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Carignan R. (1990) Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. *T.S.M. l'eau* **2**, 69-73.
- Thomas R. P., Ure A.M., Davidson C.M., Littlejohn D., Rauret G., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F. (1994) Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytica Chimica Acta* **286**, 423-429.
- Tinthoin R. (1948) Les aspects physiques du tell oranais. Essai de morphologie du pays semi-aride. *Edition Fouque. Oran, Algérie*, 638.
- X Turekian K. K., Wedepohl K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of earth's crust. *Bulletin Geol. Soc. AM.*, **72**, 175-192.
- Ure A. M. (1994) The effects of drying on element concentrations and speciation in soils and sediments. *Quimica Analitica* **13**, 64-69.
- Ure A. M. (1996) Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment* **178**, 3-10.
- Van Benschoten J. E., Matsumoto M.R., Young W.H. (1997) Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *Journal of Environmental Engineering* **123**, 217-224.
- Van Der Merwe L., Kempster P.L., Van Vliet H.R., Van Staden J.F. (1994) A pH-dependent sequential extraction procedure to determine mobilisation and transport of metals in sediments. *Water SA* **20**, 27-34.

- Veeresh H., Tripathy S., Chaudhuri D., Hart B.R., Powell M.A. (2003) Sorption and distribution of adsorbed metals in three soils of India. *Applied Geochemistry* **18**, 1723-1731.
- Venkataraman C., Mohan V., Krishnan M.R.V., Jayaraman K., Jagannadhaswamy B. (1988) Removal of mercury and uranium from effluent streams using microbial cells. In: Yulian, Z, Jiazhong, X, editors. *Proceedings of the First International conference on Hydrometallurgy (ICHM'88)*. Beijing: Int. Acad. Pub, 648-651.
- Waller C. P., Edwards R.P. Wilkins C. (1994) Aerial and aqueous dispersion of inorganic contaminants. Significance for the cornish farming industry. In *Proceedings of the International Land Reclamation and Mine drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic drainage, Pittsburgh, April 24-29*, 244-253.
- Wang J., Huang C.P., Allen H.E. (2003) Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter. *Water Research* **37**, 4835-4842.
- Warren L. J. (1981) Contamination of sediments by lead, zinc and cadmium: a review. *Environmental Pollution*.
- Wartel M., Skiker M., Auger Y., Boughriet A. (1990) Interaction of manganese (II) with carbonates in seawater: Assessment of the solubility product of $MnCO_3$ and Mn and distribution coefficient between the liquid phase and $CaCO_3$ and distribution. *Marine Chemistry* **29**, 99-117.
- Weber W. J., McGinley P.M., Katz L.E. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts Models and effects on contamination fate and transport. *Water research* **25**, 499-528.
- Wendt R. H., Fassel V.A. (1964) Introduction coupled plasma spectrometric excitation source. *Analytical Chemistry* **37**, 920.

- Wildman T. R. (1970) The distribution of Mn^{2+} in some carbonates by Electron Paramagnetic Resonance. *Chemical geology* 5, 67-177.
- Xiao-Quan S., Bin C. (1993) Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Analytical Chemistry* 65, 802-807.
- Xintaras C. (1992) Impact of Lead-Contaminated Soil on Public Health. US Department of Health and Human Services, Agency for Toxic substances and Disease Registry, Atlanta, Georgia, USA. In *Analysis Paper*.
- Yabe M. J. S., Oliveira E. (2003) Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. *Advances in Environmental Research* 7, 263-272.
- Yadi B. (1991) Nature et évolution de la matière minérale et organique dans le bassin de la Tafna. Thèse de Magister, Université de Tlemcen (Algérie).
- Yong R. N., Mohamed A.M.O., Warkentin B.J. (1992) Principles of contaminant transport in soils. *Edition Elsevier*, 327.
- Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., Calmano W. (2001) Contaminants in sediments: remobilisation and demobilization. *Science Total Environmental* 266, 195-202.

LEXIQUE

LEXIQUE

Anthropique : Relatif à l'homme, causé par l'homme.

BCSS-1 : Sédiment standard estuarien prélevé dans le golf du Saint Laurent et commercialisé par le CNRC.

BCR : Community Bureau of Reference (bureau européen des références).

Benthique : Qualifie tous les organismes et les processus ayant un lien étroit avec le fond.

Biodisponibilité : capacité à être intégrée dans la chaîne trophique.

Calcite : Carbonate de calcium CaCO_3 .

CNRC : Conseil National de Recherches du Canada (en anglais : **NRCC**).

CRM 601 : Sédiment certifié utilisé dans le protocole du **BCR**.

Dolomite : Carbonate de calcium et de magnésium $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$.

DRX : Diffraction des rayons X.

Eau Milli Q : Eau purifiée par le système *Milli-Q* Gradient de Millipore. Sa pureté est notamment caractérisée par sa résistivité importante ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

Eau interstitielle : eau qui se trouve dans les interstices des sédiments.

Ecosystème : Unité d'organisation biologique composée de tous les organismes présents dans une aire donnée et présentant des interactions entre eux et avec le milieu physique. Pour résultat, elle conduit à l'existence d'un flux d'énergie conduisant à une structure trophique caractéristique et à des cycles de matière.

Eolien : Dû au vent.

Erosion : Action exercée par les agents climatiques ou naturels (vents, pluie, rivières, glaciers), souvent amplifiée par l'action de l'homme.

EPR : Electron Paramagnetic Resonance (en français **RPE**).

Estuaire : Embouchure d'un fleuve ou rivière sur une mer ouverte, ou se font sentir les effets des marées.

Feldspath : Composés formés de tétraèdres de SiO_4 tous liés par leurs sommets. L'aluminium remplace souvent le silicium (jusqu'à 50 %) et divers cations (Ca, K, Na) s'incorporent alors pour compenser le déficit de charge.

Glaciaire : Erosion provoquée par la glace en mouvement qui s'écoule de l'amont vers l'aval et qui creuse profondément le relief préglaciaire sur lequel elle se déplace.

Karstique : Relief particulier observé en région calcaire où l'eau de surface (rivières, précipitations) a élargi et enlevé par érosion les joints de stratification, créant ainsi des conduits souterrains asséchant le paysage en surface.

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma, Atomic Emission Spectroscopy.

Macrotidal : à fort coefficient de marée.

Marne : Roche sédimentaire composite argileux-carbonatée.

MESS-1 : Sédiment standard estuarien prélevé dans le golf du Saint Laurent et commercialisé par le CNRC.

Moraines : Amas rocheux mélangés à de la terre, accumulés et déplacés par des glaciers. La moraine est latérale si elle est déposée sur les rives des glaciers, médiane si elle se trouve au confluent de deux glaciers, frontale si elle est poussée en avant par les glaciers et de fond si elle est déposée dans le lit des glaciers (aussi tillite).

NRCC : National Research Council of Canada (en français : CNRC).

Quartz : Silicate (SiO_2).

Spéciation : étude de la répartition des différentes formes d'un métal dans les phases particulières ou dissoutes.

ANNEXES

TABLES DES ANNEXES

Annexe 1

Abréviation des points de prélèvement

Annexe 2

Présentation des résultats (en pourcentage) de l'analyse concernant le dosage du carbone organique. C'est une moyenne pendant toute la période d'échantillonnage.

Annexe 3

Distribution granulométrique des particules des différents points de prélèvement

Annexe 4

Spectres DRX des différents points de prélèvement

Annexe 5

Titration

Titration dans l'eau Tamponnée à pH 7

Les fractions mobilisées dans l'eau tamponnée des éléments majeurs par titrations acides du sédiment en fonction du pH

Les fractions mobilisées dans l'eau tamponnée des éléments mineurs par titrations acides du sédiment en fonction du pH

Titration dans l'eau naturelle de la Tafna

Les fractions mobilisées des éléments majeurs dans l'eau naturelle de la Tafna, par titrations acides du sédiment en fonction du pH

Les fractions mobilisées des éléments mineurs dans l'eau naturelle de la Tafna par titrations acides du sédiment en fonction du pH

Annexe 6

Etude cinétique

Tableaux des résultats des cinétiques des points de prélèvement Xe, Xz, Xb et Xs

Annexe 7

Listes des communications

- 1- XXVII^{ème} Colloque de l'Union des océanographes de France (UOF). Villeneuve d'Ascq, les 5, 6, et 7 Septembre 2001. « **Comportements des éléments majeurs et mineurs dans les sédiments de la Tafna** ».
- 2- 8th FECS Conference « Chemistry for a Sustaining World ». 31th August to 4th September 2002 in Athens, Greece. « **Major and minor metals in the estuarine sediments of Tafna (Algeria)** ».
- 3- Training Course of the 8th FECS Conference « **People in the Environment : Human Exposure and Susceptibility** ». 1st September 2002 in Athens, Greece.
- 4- 7^{ème} Journée Jeunes Chercheurs. Société Française de Chimie. Section Nord – Pas de Calais – Picardie. Villeneuve d'Ascq, Lille 1, le 06 Février 2003. « **Adsorption des**

métaux lourds : Cd, Ni, Mn et Zn par les sédiments superficiels de la Tafna (Algérie) ».

- 5- XXX^{ème} Colloque de l'Union des océanographes de France (UOF). Marseille, les 8, 9, et 10 Septembre 2003. «Etude spectroscopique du manganèse sur les sédiments superficiels de la Tafna (ALGERIE)».
- 6- 5th International Symposium on Speciation of Elements in Biological, Environmental and Toxicological Sciences, September 13-16, 2003 « Speciation of manganese in superficial sediments of Tafna River (Algeria)- A Spectroscopic study ».
- 7- 8^{èmes} Journées Jeunes Chercheurs. Société Française de Chimie. Section Nord – Pas de Calais – Picardie. Villeneuve d'Ascq, Lille 1, le 16 et 17 Mars 2004. « Etude des cinétiques d'adsorption des métaux lourds par les sédiments de l'estuaire de la Tafna (Algérie)».
- 8- 7^{èmes} Journée Francophones des Jeunes Physico-Chimistes (7^{èmes} JFJPC). 19-21 Mars 2004, Monastir, Tunis. « Etude de la remobilisation des métaux lourds des sédiments superficiels de L'estuaire de la Tafna (Algérie)».

Listes des publications

- 1 - N. DALI-YOUCHEF, B. OUDDANE AND Z. DERRICHE (2001). «Comportement des éléments majeurs et mineurs dans les sédiments de la Tafna » *Journal de Recherches Océanographiques*. Sous presse
- 2 - N. DALI-YOUCHEF, B. OUDDANE AND Z. DERRICHE (2004). «Metal Partitioning in Calcareous sediment of the Tafna River And its Estuary (ALGERIA)». *Fresenius Environmental Bulletin* 13 N° 7

3 - N. DALI-YOUCHEF, B. OUDDANE AND Z. DERRICHE (2004). «Spectroscopic Study Approach of Manganese Partitioning in the Tafna River-Estuary Sediment (Algeria)». *Chemosphere*. Publication en cours.

4 - N. DALI-YOUCHEF, B. OUDDANE AND Z. DERRICHE (2004). «Manganese Adsorption by natural Sediment From Tafna River (Algeria)». *Applied Geochemistry*. Publication en cours

Annexe 1

Abréviations des points de prélèvement

Points de prélèvement	Nomination des points de prélèvement
Xo	Source à la grotte de Boumaaza
Xse	Sous écoulement à l'extérieur de la Grotte de Boumaaza
Se	Oued au niveau du village de Sebdou
Az	Oued Tafna en Amont de barrage de Beni-Bahdel
Yk	Oued Khemis (rive gauche)
Med	Oued Tafna en Aval de barrage de Beni-Bahdel
Xs	Oued Tafna en Amont de barrage de Hammam Boughrara
Ou	Oued Ourdeffou (Sous affluent de Mouilah)
Xa	Oued El Abbas
Chi	Oued Mouillah au niveau de la station thermal de Chiggar
Xb	Oued Tafna en Aval du barrage de Hammam Boughrara
Xz	Oued Tafna au niveau de Zenata
Si	Oued Sikkak (sous affluent de la rive droite)
Xi	Isser river (Confluence avec la rive droite de la Tafna)
Xp	Tafna river à Pierre du Chat
Xm	Marais
Xe	Estuaire
Mer	Mer

Annexe 2

Présentation des résultats (en pourcentage) de l'analyse concernant le dosage du carbone organique. C'est une moyenne pendant toute la période d'échantillonnage.

Echantillons	% C O
Xo	2,94
Xse	1,37
Se	1,35
Az	0,62
Yk	1,38
Med	1,41
Xs	0,96
Ou	3,12
Xa	6,54
Chi	0,54
Xb	0,92
Xz	0,43
Si	1,09
Xi	0,72
Xp	1,11
Xm	1,59
Xe	1,30
Mer	0,43

Annexe 3

Distribution granulométrique

Tableau des résultats de distribution granulométrique du point de prélèvement Xe

X	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00
Q ₃	0,40	1,08	2,10	3,20	4,39	5,99	8,10	10,48	13,10	15,70
q ₃	0,06	0,11	0,28	0,43	0,59	0,98	1,52	1,98	2,47	2,74
X	1,10	1,20	1,30	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,50	2,80
Q ₃	18,39	20,99	23,58	26,10	30,79	35,18	39,00	43,39	48,99	54,20
q ₃	3,14	3,32	3,60	3,78	3,91	4,14	4,45	4,66	4,87	5,11
X	3,10	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	8,00
Q ₃	58,88	64,30	69,48	73,48	76,50	78,90	81,00	82,98	84,68	87,90
q ₃	5,11	4,97	4,40	3,68	3,19	2,80	2,68	2,75	2,55	2,68
X	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	16,00	18,00	20,00	22,00
Q ₃	90,40	92,20	93,40	94,08	94,48	94,88	95,68	96,98	98,38	99,39
q ₃	2,36	1,90	1,40	0,87	0,56	0,60	0,67	1,23	1,48	1,18
X	24,00	26,00	28,00	32,00	36,00	40,00	45,00	50,00	56,00	60,00
Q ₃	99,89	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	0,64	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau des résultats de distribution granulométrique du point de prélèvement Xp

X	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,60	3,00	3,50
Q ₃	8,59	14,18	19,70	25,00	29,98	34,68	39,10	46,88	53,50	60,08
q ₃	10,38	3,90	4,56	5,05	5,38	5,68	5,90	5,93	5,89	5,43
X	4,00	4,50	5,00	5,50	6,30	7,00	8,00	9,00	10,00	12,00
Q ₃	65,30	69,38	72,58	75,30	78,60	80,80	82,98	84,58	85,68	86,99
q ₃	4,98	4,41	3,87	3,63	3,09	2,66	2,08	1,73	1,33	0,91
X	15,00	18,00	20,00	22,00	25,00	28,00	32,00	36,00	40,00	45,00
Q ₃	88,40	90,00	91,00	91,80	92,90	93,70	94,48	95,28	96,28	97,38
q ₃	0,80	1,12	1,21	1,07	1,10	0,90	0,74	0,86	1,21	1,19
X	50,00	56,00	63,00	75,00	90,00	106,00	125,00	150,00	175,00	200,00
Q ₃	98,48	99,39	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	1,33	1,02	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X	225,00	250,00	280,00	315,00	355,00	400,00	450,00	500,00	560,00	600,00
Q ₃	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau des résultats de distribution granulométrique du point de prélèvement Xi

X	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,60	3,00	3,50
Q ₃	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,88	1,00	1,08	1,29
q ₃	1,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,10	0,08	0,19
X	4,00	4,50	5,00	5,50	6,30	7,00	8,00	9,00	10,00	12,00
Q ₃	1,40	1,49	1,60	1,70	1,78	1,89	2,00	2,10	2,10	2,18
q ₃	0,11	0,11	0,15	0,15	0,08	0,15	0,11	0,12	0,00	0,06
X	15,00	18,00	20,00	22,00	25,00	28,00	32,00	36,00	40,00	45,00
Q ₃	2,29	2,50	2,58	2,69	2,80	2,90	3,09	3,40	3,69	4,10
q ₃	0,07	0,16	0,11	0,16	0,12	0,12	0,20	0,37	0,38	0,48
X	50,00	56,00	63,00	75,00	90,00	106,00	125,00	150,00	175,00	200,00
Q ₃	4,49	4,80	4,90	4,90	5,19	8,50	17,48	35,28	54,50	70,68
q ₃	0,51	0,38	0,12	0,00	0,22	2,81	7,56	13,56	17,32	16,83
X	225,00	250,00	280,00	315,00	355,00	400,00	450,00	500,00	560,00	600,00
Q ₃	82,78	90,90	96,48	99,29	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	14,27	10,70	6,84	3,31	0,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau des résultats de distribution granulométrique du point de prélèvement Xz

X	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,60	3,00	3,50
Q ₃	2,69	5,29	7,78	10,10	12,28	14,18	16,00	19,20	22,00	25,10
q ₃	3,27	1,83	2,07	2,23	2,37	2,31	2,45	2,46	2,51	2,58
X	4,00	4,50	5,00	5,50	6,30	7,00	8,00	9,00	10,00	12,00
Q ₃	27,90	30,49	32,80	34,78	37,70	39,80	42,48	44,80	46,80	50,30
q ₃	2,69	2,82	2,81	2,66	2,76	2,55	2,57	2,52	2,43	2,46
X	15,00	18,00	20,00	22,00	25,00	28,00	32,00	36,00	40,00	45,00
Q ₃	54,90	59,58	62,80	65,80	69,98	73,68	78,00	81,48	84,58	87,80
q ₃	2,64	3,29	3,92	4,03	4,19	4,19	4,15	3,79	3,77	3,50
X	50,00	56,00	63,00	75,00	90,00	106,00	125,00	150,00	175,00	200,00
Q ₃	90,50	93,20	95,68	98,48	99,89	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	3,28	3,05	2,70	2,06	0,99	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
X	225,00	250,00	280,00	315,00	355,00	400,00	450,00	500,00	560,00	600,00
Q ₃	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau des résultats de distribution granulométrique du point de prélèvement Xb

X	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,60	3,00	3,50
Q ₃	4,49	6,50	8,50	10,39	12,18	13,90	15,49	18,49	20,99	23,79
q ₃	5,52	1,43	1,68	1,83	1,97	2,12	2,16	2,33	2,26	2,35
X	4,00	4,50	5,00	5,50	6,30	7,00	8,00	9,00	10,00	12,00
Q ₃	26,10	28,18	30,09	31,90	34,58	36,99	40,30	43,49	46,50	51,80
q ₃	2,24	2,29	2,35	2,46	2,56	2,96	3,21	3,51	3,70	3,77
X	15,00	18,00	20,00	22,00	25,00	28,00	32,00	36,00	40,00	45,00
Q ₃	58,68	65,00	68,78	72,38	77,10	81,00	85,28	88,60	91,20	93,60
q ₃	4,00	4,49	4,65	4,89	4,78	4,46	4,15	3,65	3,20	2,64
X	50,00	56,00	63,00	75,00	90,00	106,00	125,00	150,00	175,00	200,00
Q ₃	95,18	96,48	97,38	98,28	99,19	99,79	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	1,94	1,49	0,99	0,67	0,65	0,48	0,17	0,00	0,00	0,00
X	225,00	250,00	280,00	315,00	355,00	400,00	450,00	500,00	560,00	600,00
Q ₃	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau des résultats de distribution granulométrique du point de prélèvement Xa

X	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,60	3,00	3,50
Q ₃	3,09	4,20	5,39	6,70	8,00	9,28	10,68	13,20	15,59	18,29
q ₃	3,77	0,78	0,99	1,26	1,42	1,56	1,89	1,94	2,15	2,25
X	4,00	4,50	5,00	5,50	6,30	7,00	8,00	9,00	10,00	12,00
Q ₃	20,58	22,60	24,49	26,30	28,98	31,19	34,20	36,89	39,30	43,49
q ₃	2,20	2,20	2,31	2,44	2,54	2,70	2,90	2,94	2,94	2,95
X	15,00	18,00	20,00	22,00	25,00	28,00	32,00	36,00	40,00	45,00
Q ₃	48,79	53,80	57,08	60,38	65,00	69,18	73,99	78,10	81,48	84,98
q ₃	3,05	3,53	4,00	4,45	4,65	4,74	4,63	4,49	4,12	3,82
X	50,00	56,00	63,00	75,00	90,00	106,00	125,00	150,00	175,00	200,00
Q ₃	87,80	90,50	93,00	95,98	98,38	99,59	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	3,44	3,06	2,73	2,20	1,69	0,95	0,32	0,00	0,00	0,00
X	225,00	250,00	280,00	315,00	355,00	400,00	450,00	500,00	560,00	600,00
Q ₃	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tableau des résultats de distribution granulométrique du point de prélèvement Chi

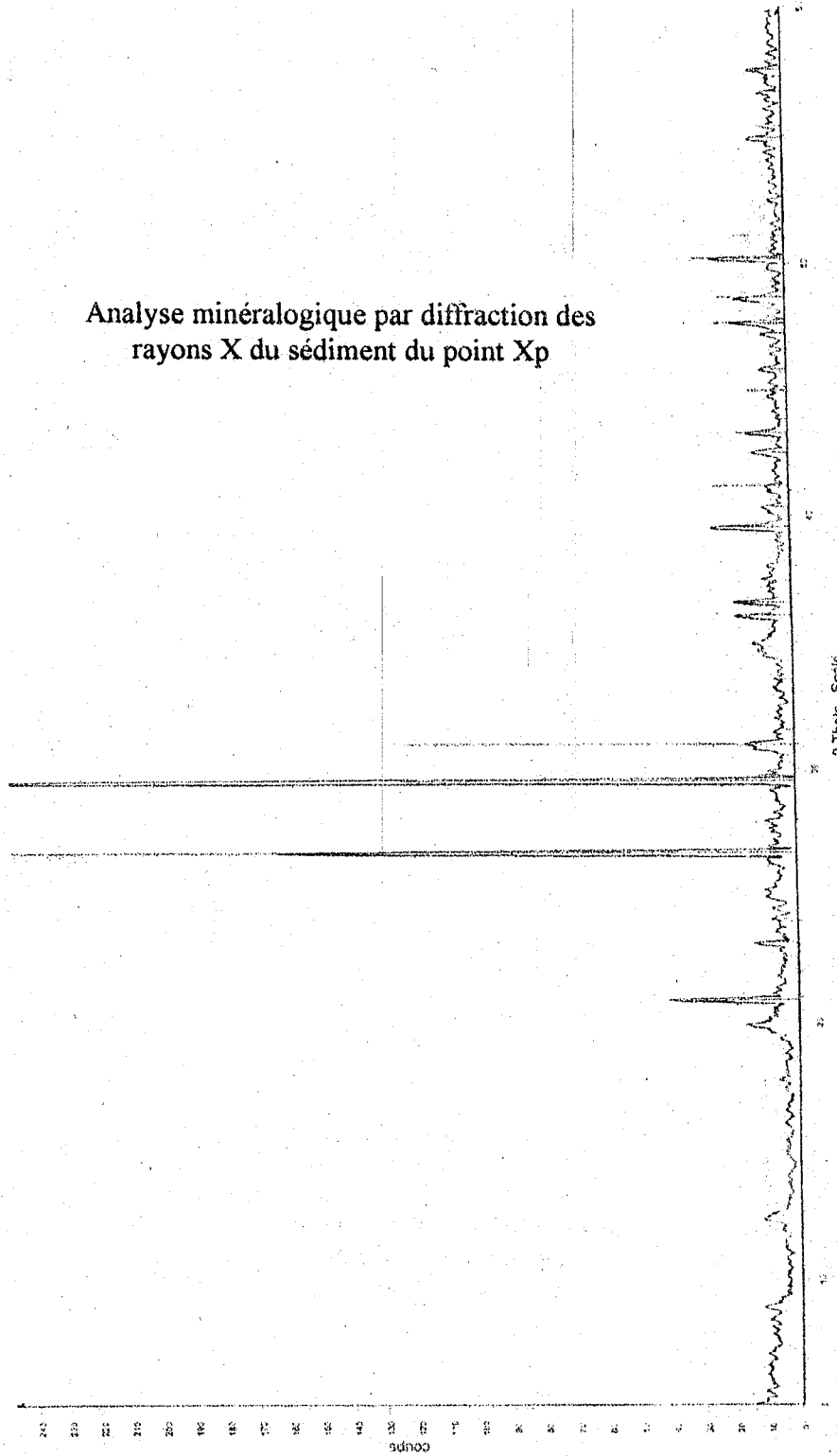
X	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20	2,60	3,00	3,50
Q ₃	4,20	5,70	7,19	8,69	10,19	11,70	13,20	16,00	18,49	21,29
q ₃	5,05	1,04	1,22	1,42	1,61	1,81	1,99	2,12	2,20	2,30
X	4,00	4,50	5,00	5,50	6,30	7,00	8,00	9,00	10,00	12,00
Q ₃	23,68	25,80	27,60	29,18	31,60	33,40	35,88	38,10	40,30	44,20
q ₃	2,27	2,28	2,16	2,10	2,26	2,16	2,35	2,39	2,64	2,71
X	15,00	18,00	20,00	22,00	25,00	28,00	32,00	36,00	40,00	45,00
Q ₃	48,89	53,40	56,48	59,48	63,80	67,90	72,88	77,40	81,38	85,68
q ₃	2,66	3,13	3,70	3,98	4,28	4,58	4,72	4,86	4,78	4,62
X	50,00	56,00	63,00	75,00	90,00	106,00	125,00	150,00	175,00	200,00
Q ₃	89,40	93,00	96,08	99,09	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	4,47	4,02	3,31	2,18	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X	225,00	250,00	280,00	315,00	355,00	400,00	450,00	500,00	560,00	600,00
Q ₃	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

X : diamètres (µm)

Q₃ : % cumulé

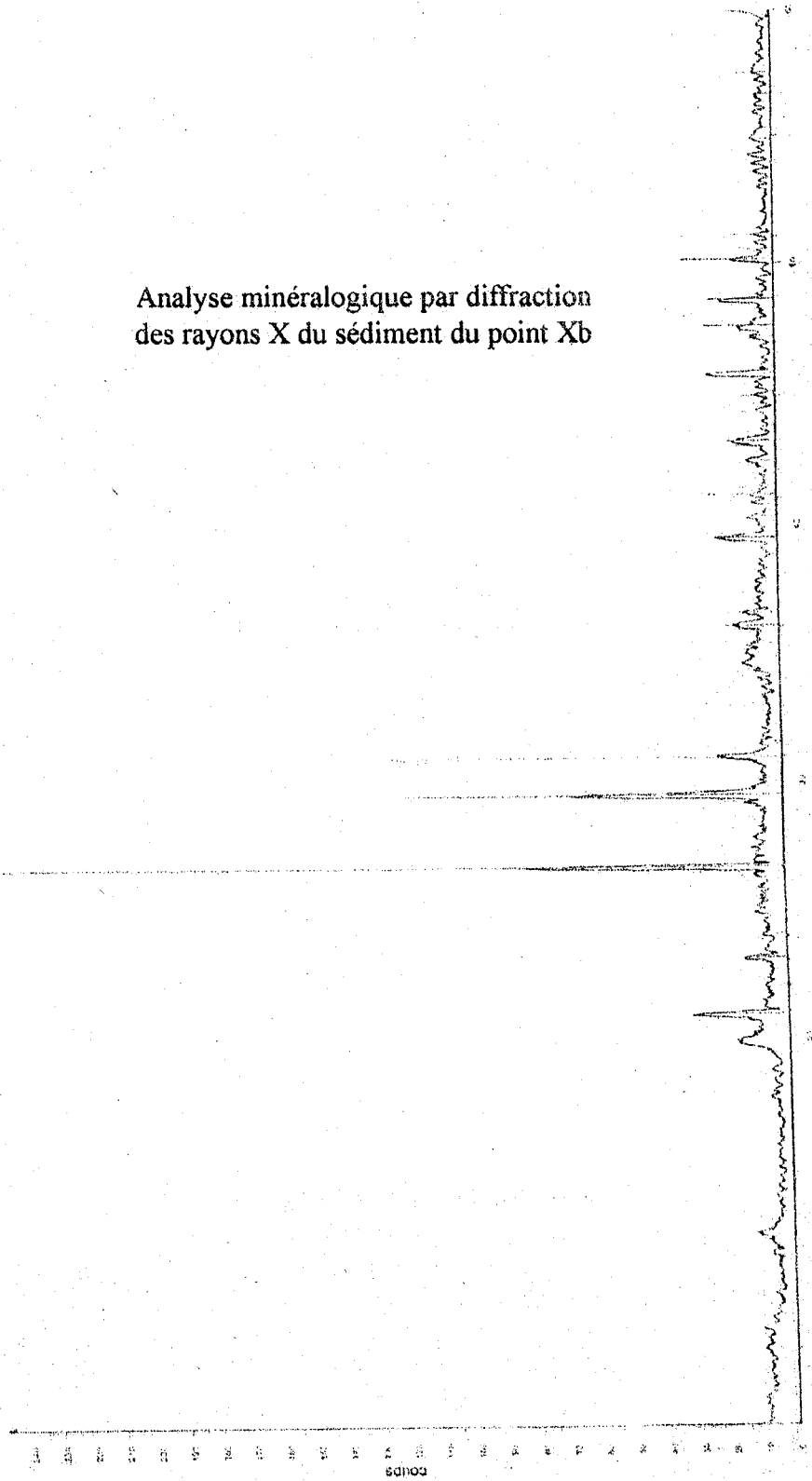
q₃ : % histogramme

Analyse minéralogique par diffraction des rayons X du sédiment du point Xp



2-Theta - Scale
 File: Data\Xp-RAW - File Xp-raw - Type: 2TH (Th locked) - Start: 5.000° - End: 59.990° - Step: 0.030° - Step time: 1.5 s - Temp: 25°C (Room) - Time Started: 2 s - 2-Theta: 5.000° - Theta: 2.500° - Phi: 0.00° - Axis: Auto
 Operations: Smoosh: 0.5013; Sup: WATD32; C: E14; Import
 [0] 04-0785 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 04.87% - d x by 1 - WL: 1.54056 - 0 - Wt: PDF 3.4
 [1] 085-1105 (C) - Calcium Carbonate - CaCO3 - Y: 48.03% - d x by 1 - WL: 1.54056 - 0 - Wt: PDF 3.4
 [2] 36-0426 (C) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 47.20% - d x by 1 - WL: 1.54056 - 0

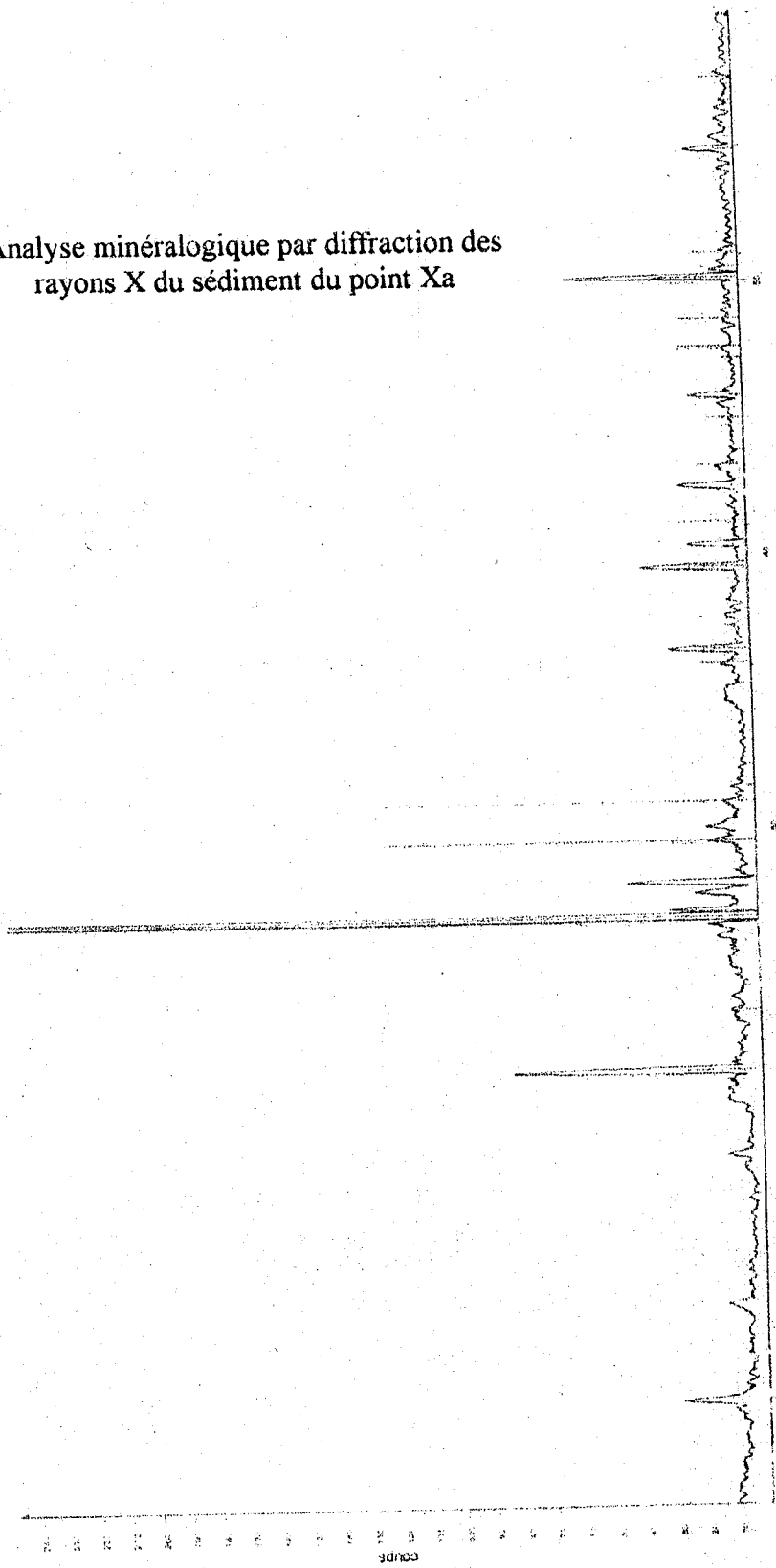
Analyse minéralogique par diffraction
des rayons X du sédiment du point Xb



2-Theta - Scale

EPC-Data X1 RAA - For X1 RAA - Type ZTTH locked - Start 5.000 - End 50.000 - Step 0.031 - Slit 0.150 - Temp 25.0 - Time 3000 - Phi 0.00 - AuT 0
 Descriptive Sample: 01561 Site: ALPAC 0314 Import
 0156-0788 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 100.00% - d by: 1 - WL: 1.54056 - O: UC PCF 03
 0156-1108 (C) - Calcium Carbonate - CaCO3 - Y: 50.00% - d by: 1 - WL: 1.54056 - O: UC PCF 03
 0156-0426 (F) - Oxonite - CaMg(CO3)2 - Y: 50.00% - d by: 1 - WL: 1.54056 - O:

Analyse minéralogique par diffraction des rayons X du sédiment du point Xa



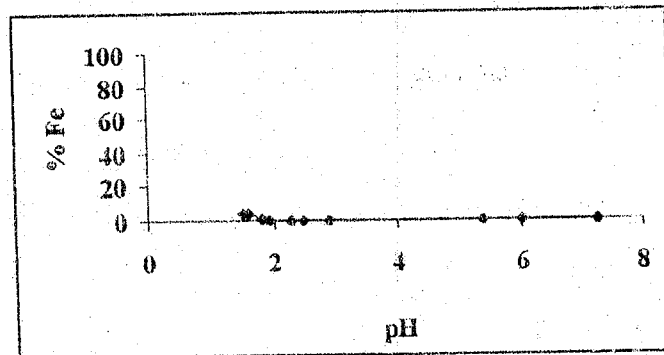
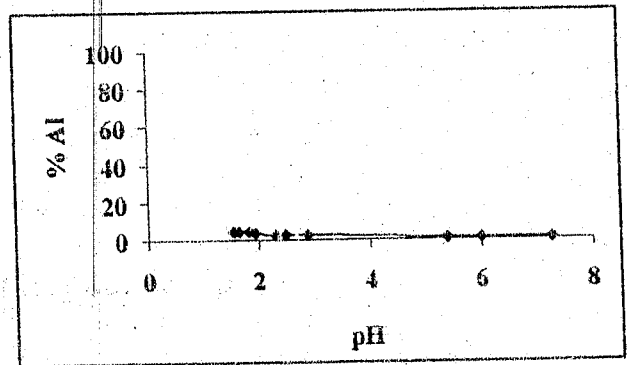
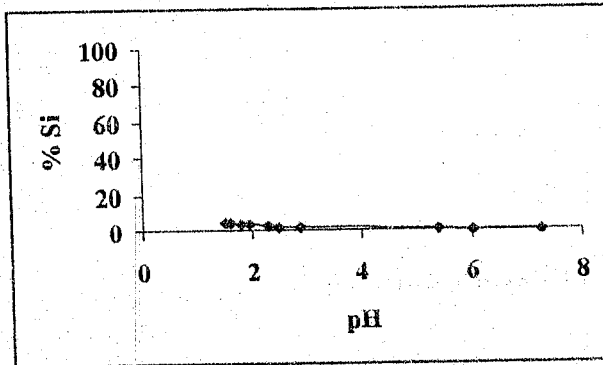
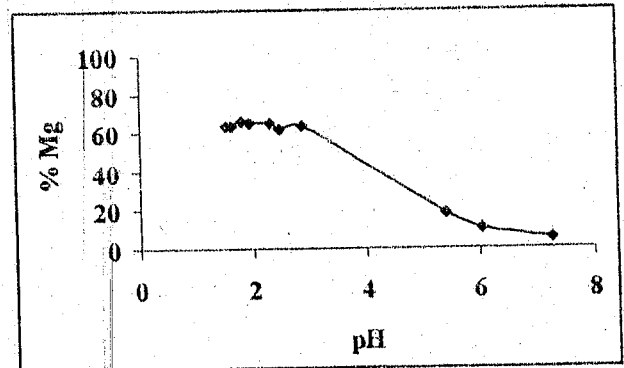
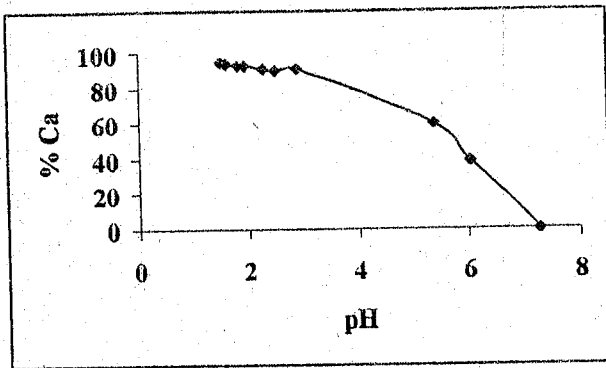
2-Theta - Scale

JC Xa Xa RAW File Xa RAW Type 2ThFit locked - Start 5.000 - End 49.980 - Step 0.030 - Scan time 1.5 s - Temp 25 C (Room) Time Started 2 s - 2-Theta 600 - Theta 2500 - Phi 0.00 - Aux1 0
 Operations: Smooth 0.150 | Save Alpha2 0.514 | Impor
 195 0788 (C) - Quartz - SiO2 - Y: 50.95 % - d x by 1 - WL: 1.54056 - D - ITC PDF 3 0
 185 1168 (C) - Calcium Carbonate - CaCO3 - Y: 25.00 % - d x by 1 - WL: 1.54056 - C - ITC PDF 3 4
 136 0426 (C) - Dolomite - CaMg(CO3)2 - Y: 25.00 % - d x by 1 - WL: 1.54056 - Q

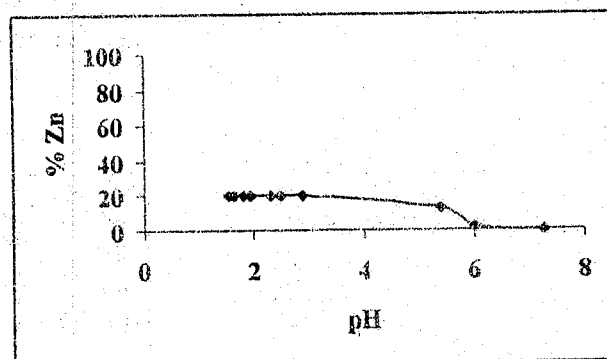
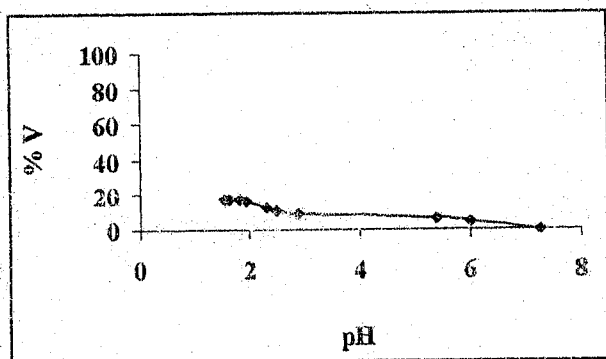
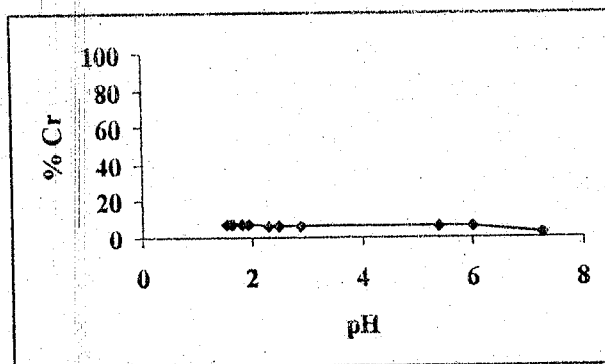
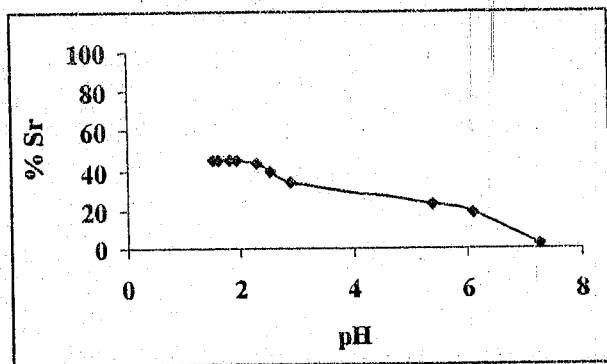
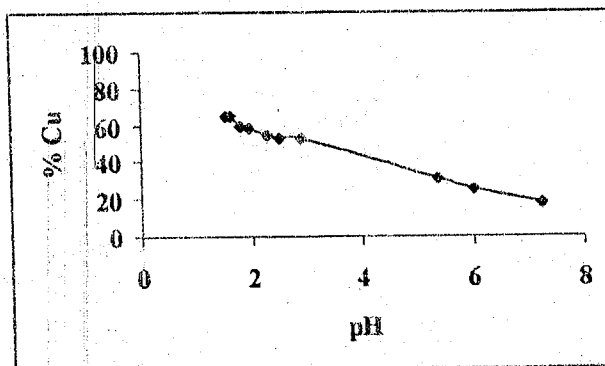
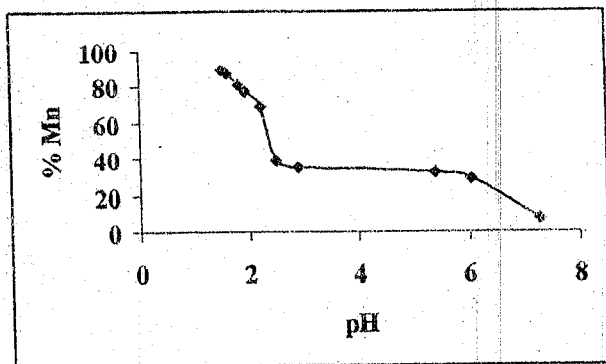
Annexe 5

Titration dans l'eau tamponnée à pH 7

Les fractions mobilisées dans l'eau tamponnée des éléments majeurs par titrations acides du sédiment en fonction du pH

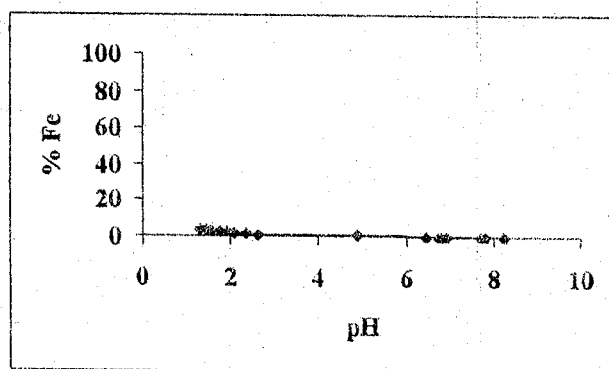
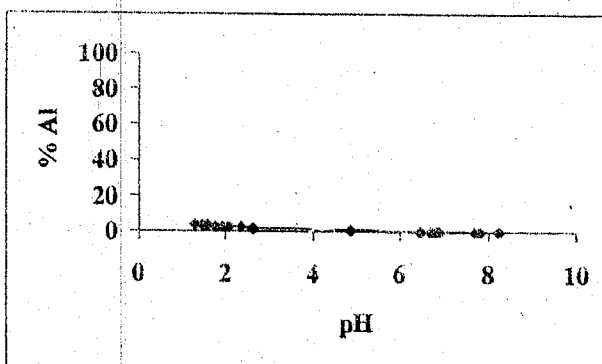
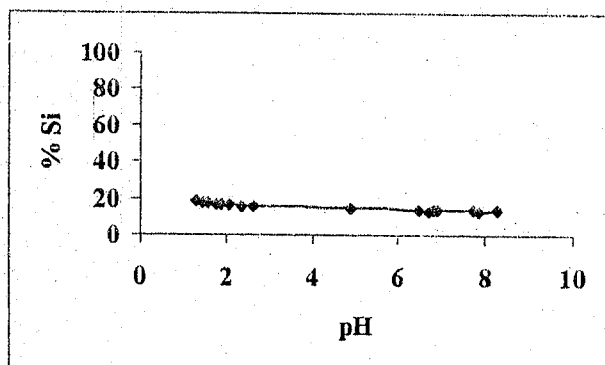
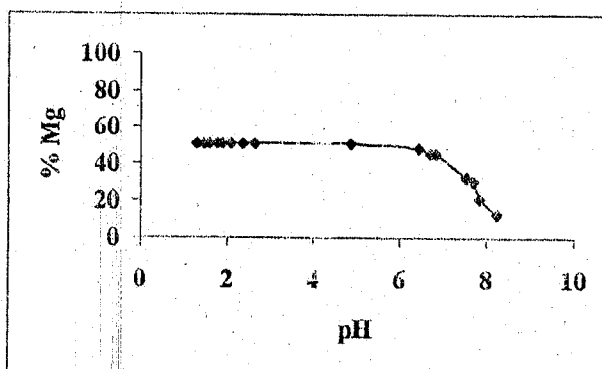
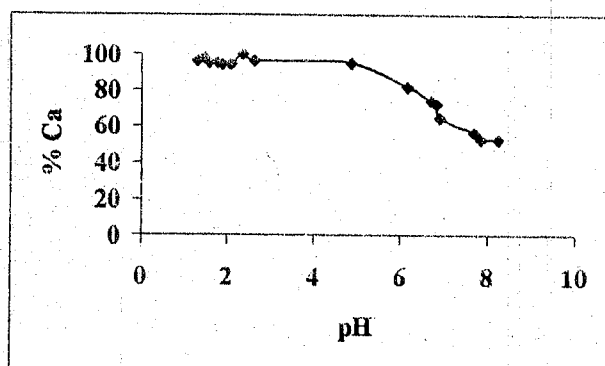


Les fractions mobilisées dans l'eau tamponnée des éléments mineurs par titrations acides du sédiment en fonction du pH

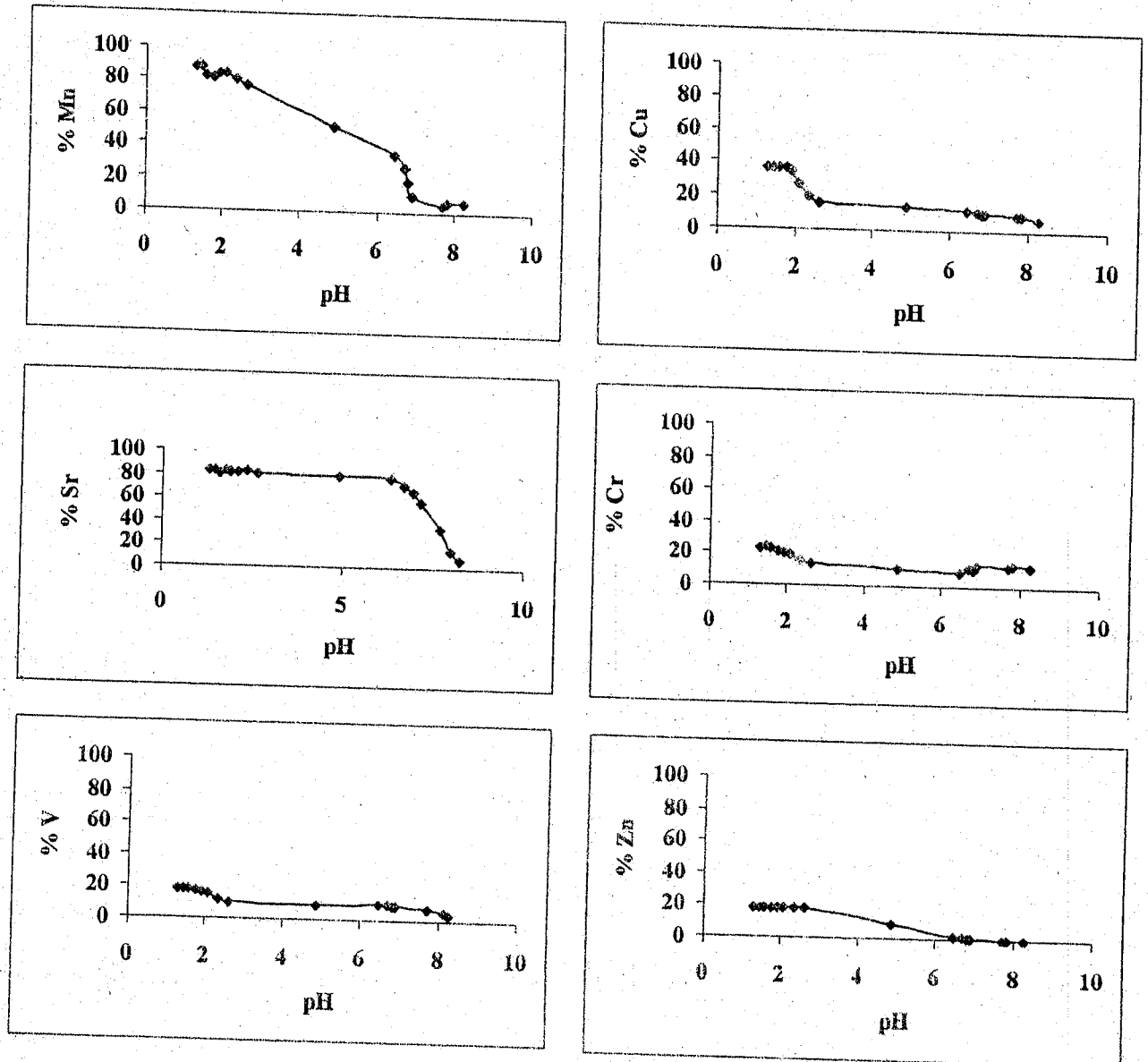


Titration dans l'eau naturelle de la Tafna

Les fractions mobilisées des éléments majeurs dans l'eau naturelle de la Tafna, par titrations acides du sédiment en fonction du pH



Les fractions mobilisées des éléments mineurs dans l'eau naturelle de la Tafna par titrations
acides du sédiment en fonction du pH



Annexe 6

Etude cinétique

Tableau des résultats de l'étude cinétique du point de prélèvement Xe

Temps (min)	Cr	Cu	Mn	Ni	V	Zn
0	2,43	2,35	2,22	2,30	2,44	2,37
1	0,00	0,03	1,50	1,26	0,33	0,90
2	0,00	0,00	1,37	1,08	0,30	0,71
3	0,00	0,00	1,43	1,04	0,30	0,84
4	0,00	0,00	1,40	1,13	0,29	0,68
5	0,00	0,01	1,43	1,14	0,31	0,68
10	0,00	0,04	1,38	1,09	0,34	0,64
15	0,00	0,00	1,29	1,03	0,27	0,52
20	0,00	0,00	1,36	1,07	0,26	0,53
30	0,00	0,00	1,37	0,97	0,27	0,44
45	0,00	0,00	1,39	0,95	0,29	0,40
60	0,00	0,00	1,34	0,90	0,27	0,37
90	0,00	0,03	1,48	1,02	0,30	0,39
120	0,00	0,00	1,37	0,91	0,29	0,25
180	0,00	0,00	1,37	0,85	0,27	0,22

Tableau des résultats de l'étude cinétique du point de prélèvement Xz

Temps (min)	Cr	Cu	Mn	Ni	V	Zn
0	2,49	2,50	2,45	2,50	2,50	2,38
1	1,41	2,07	2,28	2,37	1,84	2,11
3	0,73	1,93	2,29	2,31	1,30	2,09
3	0,57	1,74	2,21	2,30	0,95	2,05
4	0,30	1,47	2,15	2,15	0,59	1,90
5	0,14	1,31	1,99	2,12	0,49	1,75
10	0,00	0,48	1,49	1,75	0,39	1,30
15	0,00	0,01	1,39	1,45	0,38	0,88
20	0,00	0,00	1,39	1,37	0,35	0,53
30	0,00	0,00	1,39	1,13	0,30	0,44
45	0,00	0,00	1,38	0,97	0,30	0,40
60	0,00	0,00	1,38	0,97	0,29	0,37
90	0,00	0,00	1,37	0,96	0,29	0,39
120	0,00	0,00	1,37	0,96	0,29	0,38
180	0,00	0,00	1,37	0,96	0,29	0,38

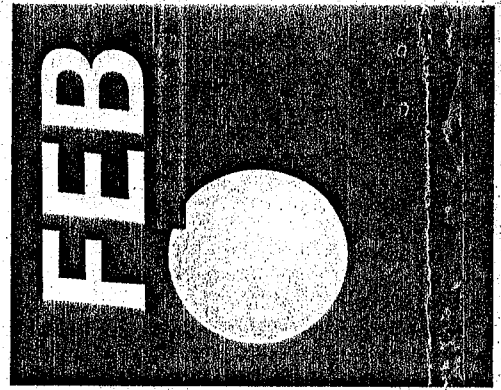
Tableau des résultats de l'étude cinétique du point de prélèvement Xb

Temps (min)	Cr	Cu	Mn	Ni	V	Zn
0	2,48	2,50	2,50	2,50	2,50	2,45
1	1,22	1,85	2,49	2,17	1,17	2,17
2	0,85	1,68	2,45	2,11	0,68	2,17
3	0,39	1,23	2,42	2,08	0,39	2,01
4	0,11	0,83	2,28	2,08	0,39	2,02
5	0,00	0,65	2,25	2,04	0,43	1,95
10	0,04	0,33	1,87	1,60	0,37	1,60
15	0,00	0,05	1,52	1,37	0,34	1,22
30	0,00	0,00	1,40	1,13	0,26	0,53
45	0,00	0,00	1,37	0,99	0,27	0,44
60	0,00	0,00	1,36	0,98	0,29	0,40
90	0,00	0,00	1,36	0,97	0,29	0,37
120	0,00	0,00	1,36	0,97	0,30	0,39
180	0,00	0,00	1,36	0,97	0,29	0,38

Tableau des résultats de l'étude cinétique du point de prélèvement Xs

Temps (min)	Cr	Cu	Mn	Ni	V	Zn
0	2,42	2,40	2,50	2,45	2,38	2,46
1	0,18	0,66	2,12	1,94	0,37	1,58
2	0,00	0,00	1,90	1,67	0,35	1,00
3	0,00	0,00	1,82	1,56	0,37	0,82
4	0,00	0,01	1,75	1,49	0,37	0,66
5	0,00	0,00	1,76	1,49	0,37	0,59
10	0,00	0,00	1,66	1,35	0,36	0,49
15	0,00	0,00	1,73	1,35	0,39	0,45
20	0,00	0,00	1,68	1,33	0,38	0,44
30	0,00	0,00	1,66	1,26	0,37	0,43
45	0,00	0,00	1,66	1,25	0,38	0,43
60	0,00	0,00	1,65	1,22	0,36	0,42
120	0,00	0,00	1,59	1,12	0,36	0,42
180	0,00	0,00	1,56	1,09	0,35	0,42

Volume 13 – No.12b – 2004
REPRINT pp. 1500 - 1508



Fresenius Environmental Bulletin

METAL PARTITIONING IN CALCAREOUS SEDIMENT OF THE TAFNA RIVER AND ITS ESTUARY (ALGERIA)

Nacéra Dali-Youcef - Baghdad Ouddane - Zoubir Derriche



Angerstr. 12
85354 Freising - Germany
Phone: ++49 - (0) 8161-48420
Fax: ++49 - (0) 8161-484248
Email: parlar@psp-parlar.de
www.psp-parlar.de

ISSN 1018-4619

METAL PARTITIONING IN CALCAREOUS SEDIMENT OF THE TAFNA RIVER AND ITS ESTUARY (ALGERIA)

Nacéra Dali-Youcef^{1,2}, Baghdad Ouddane¹ and Zoubir Derriche³

¹ Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Chimie Analytique et Marine (ELICO), UMR CNRS 8013 and FR 1818, Bat. C8 2ème étage, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex -France

² Actual address : Université de Tlemcen, Faculté des Sciences, Laboratoire de Valorisation des Actions de l'homme pour la protection de l'environnement et application en santé publique, DFZMS, Département de Biologie BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria

³ Université des Sciences et Technologies de d'Oran, Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux, El M'Naouar, BP 1505, 31000 Oran, Algeria

SUMMARY

The concentrations and chemical distribution of major (Al, Ca, Fe, Mg, Ti) and minor (Cu, Cr, Mn, Sr, Pb, Ni, V, Zn) elements in the sediments of the Tafna river and its estuary (north-west of Algeria) were determined using a BCR sequential extraction procedure and ICP-AES analysis.

The observations indicate that the major proportion of most of the metals seems to be associated with the residual fraction. This implies that they are strongly linked to the sediments and should, therefore, be classified to be of geological origin. Based on the comparison with some polluted estuaries, it appears that the Tafna river sediments are not highly contaminated. Calcium, manganese and strontium are the most easily extractable elements showing the highest percentage in the carbonate fraction (i.e., metals that can pass easily into the water under changing environmental conditions). To overcome interference and matrix effects in ICP-AES detection and to improve the detection limits, extractants suitable to separate the sample matrix from the elements in each experiment were employed. The accuracy was evaluated by comparing the total concentrations with the sum of the four individual fractions, and proved to be satisfactory.

This method is expected to be useful in offering more accurate information about major and minor elements in the calcareous sediment of the arid area of North Africa.

KEYWORDS:

metal partitioning, sediment, ICP-AES, Tafna River, Algeria

INTRODUCTION

The behavior of metals in sediments cannot be reliably predicted on the basis of their total concentrations, since their availability depends on the chemical form in which the metals are present in the sediment.

Major elements in fluvial sediments are very important in view of their assimilation by aquatic organisms. Aquatic microorganisms form an outer shell of calcium carbonate, which then accumulates over geological time in the aquatic sediment by forming limestone deposits, using the calcium ion. Some of the minor elements cause serious problems due to their toxicity and ability to be accumulated in the biota. Due to human activities during the last few decades, the levels of these elements in the environment have been seriously increased, particularly in sediments, which conserve important environmental information [1]. In these ecosystems, sediments are the main sinks for these elements, but when environmental conditions change (pH, sediment redox potential, etc.), sediments can also act as a source of metals [2-4]. However, the determination of specific chemical species is difficult. In sediments, metals can be present in various chemical forms, and generally exhibit different physical and chemical behaviour in terms of chemical interactions, mobility, biological availability and potential toxicity. It is necessary to identify and quantify the metal forms to gain a more precise understanding of the potential and actual impacts of elevated metal levels in the sediment.

For this purpose, we have selected the sequential extraction procedure proposed by the European Union's Standard Measurement and Testing Program [5-10], and applied it to some sediment samples of the Tafna River and its estuary.

The scheme is basically a simplified Tessier procedure [11] and consists of three successive extraction steps that allow us to associate the metals in a first phase to carbon-

ate. This fraction is the most labile and, therefore, the most dangerous for the environment. In the second phase, the metals are bonded or coated to the surface of iron and manganese oxides, and the third phase shows the amount bondable to organic matter and sulphides, which can be released under oxidative conditions.

A fourth phase, the "residual or inert fraction", was added for determination. The metals that correspond primarily to this fraction are those associated with minerals, forming a part of their structure.

The application of sequential extraction procedures is still subjected to discussion. One of the problems is the limited selectivity of the extractants, and the other aspect is trace element redistribution among the phases during the extraction procedure, which can lead to some anomalies in the final results [12-15].

The purpose of this work was to get some indications of metal distributions in calcareous sediments samples collected from the Tafna River and its estuary in order to predict possible environmental risks associated with these metals.

Metal partitioning studies have been published for a lot of major natural sediment in Europe [10, 16-17], North America [18], and South Africa [6]. But metal partitioning in sediments of North Africa is less developed [19], particularly in Algeria. Therefore, this work is also an attempt to contribute in this regard. Spectroscopic techniques, such as electron paramagnetic resonance (EPR) in the case of manganese extraction, were used to validate the BCR protocol with well-defined samples.

MATERIALS AND METHODS

1. Study area and sediment sampling

The Tafna River is 170 km long and located in the north-western region of Algeria (Fig. 1), draining a basin of 7245 km² and reaching from the Algerian/Moroccan border in the west to roughly 30 km east of Tlemcen city.

This region of Mediterranean climate is characterized by a semi-arid regime of rainfall and temperatures along the axis of the Tafna River.

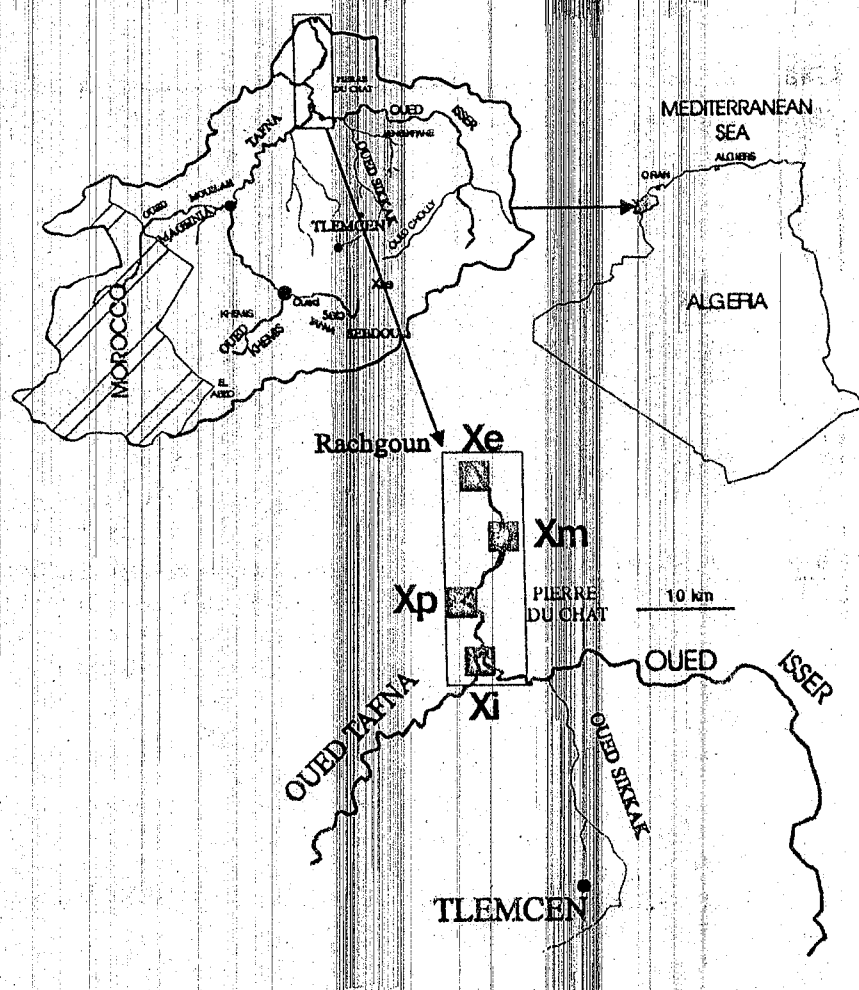


FIGURE 1 - Sampling locations at the Tafna river.

Sediment samples were taken up on 16th January 2002, at a depth of 5 cm at 4 locations along the lower Tafna river (Isser River Xi, Tafna river (Pierre du Chat) Xp, swamp (Rachgoun) Xm, and at the estuary Xe), as indicated in Fig. 1.

The collected samples were stored in hermetically sealed plastic bags until treatment in the laboratory. There, the samples were dried overnight at room temperature in a horizontal laminar-flow hood (class 100 clean air) and crushed using an agate mortar to obtain a fine powder, followed by separation through a sieve to obtain the lower fraction (< 63 μm). This fraction represents more than 95 % of the sediments (granulometric analyses by CILAS 850 granulometer). For total metal determination, the sediment was mineralized with an acid mixture of HF + HCl + HNO₃ (volume ratio of 2:12:6) in Teflon flasks at 120 °C. But the partitioning into the different fractions by the BCR sequential extraction procedure was also applied to the fine fraction (< 63 μm), as suggested by many authors [20-22].

The BCR extraction procedure was realized in four sediment samples (1 g) in polypropylene centrifuge tubes with suitable amounts of the extract solution as shown in Fig. 2. A fourth step was added to the BCR procedure to obtain the residual or inert fraction (Fraction 4). The residue of Fraction 3 was totally mineralized with an acid mixture (HF + HCl + HNO₃ = 2:6:2) in Teflon flasks at 120 °C, as described above.

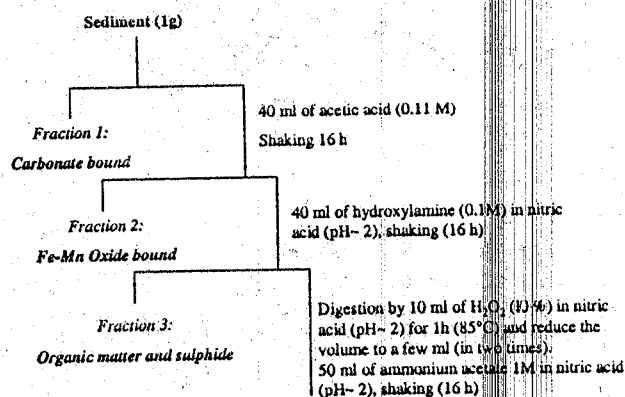


FIGURE 2 - BCR sequential extraction method scheme (Quevauvillier et al. [29]).

A mechanic shaker (IKA) was used for all extraction experiments and the extracts were separated by centrifugation at 3,000 g using an X340 Prolabo centrifuge. Extracts were then filtered through 0.45 μm Millipore membrane filters and acidified with HNO₃. The resulting solutions were stored at 4 °C until ICP-AES analysis.

Each fraction was individually analyzed by ICP-AES and standard solutions were prepared in their specific and different batch extract solutions to avoid any analytical deviation.

2. Analytical methods

All reagent used in this study were of analytical grade (Merck, Germany) and Milli-Q deionized water (Millipore system) was used for all dilutions. Metal (Al, Ca, Fe, Mg, Ti, Cr, Cu, Mn, Sr, V, Pb, and Zn) determination in the fractioned aliquots and mineralized sediments was carried out with a Varian (*Liberty II axial view*) Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES). The calibration of ICP-AES was performed using standard solutions (1000 mg L⁻¹, from Merck) prepared by dilution in the same matrix of the fractionation aliquots. The ICP-AES was equipped with a pneumatic V-Groove-Nebulizer and an inert PTFE spray chamber Sturmun-Master. The optimal instrumental conditions for the matrix used were plasma power 1.0 kW, photomultiplier tension 650 V, integration time 2 s, background correction in dynamic mode, nebulizer pressure 300 kPa, argon auxiliary flow 1.5 L min⁻¹, argon plasma flow 15 L min⁻¹, and pump peristaltic rate of 1 ml min⁻¹. The wavelengths chosen for ICP-AES analysis and the average detection limits in the same matrix of the different extraction steps are reported in Table 1. The analytical procedure for the determination of total concentrations was checked by means of the analysis of reference sediment materials (MESS-1 and BCSS-1, from NRCC) and the results are also summarized in Table 1.

The pH values were measured with a WTW P3-pH meter. Sediments and solid residues of extraction were EPR-analyzed. The spectra of the crude sediments and the residues of extraction were recorded at 77 K on a Varian E-109 spectrometer operating at a microwave frequency of 9.3 GHz (X band) in the 1,000-4,000 G field range centred at 3200 G, a scan time of 4-8 min, and 100 kHz field modulation amplitude of 6.3-8.0, depending on the spectral line-width. The magnetic field of the sample was calculated with a "strong pitch" as reference ($g = 2.0028$). Crude sediments were introduced under nitrogen atmosphere into the quartz tubes. An EPR quartz Dewar purchased from Spectrometric Spin Techniques was used to record the EPR spectra at liquid nitrogen temperature.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Total metal content

The averaged total metal amounts found in Tafna River sediments at the different sampling points by conventional digestion technique and the average-shale values [23], commonly used as background values in sediment studies [24-28], are presented in Table 2.

We distinguish between two types of elements. The major ones, such as aluminum, calcium, iron, magnesium, and titanium, expressed in mg g⁻¹. They are the basis of the sediment composition and their contents generally vary according to the origin and the nature of the soil basin. Some of the minor ones, such as chromium, copper, manganese, strontium, lead, nickel, vanadium and zinc (expressed

TABLE 1 - Wavelengths, detection limits and concentrations comparison of certified sediment material for the metals analyzed.

Elements	Wavelengths nm	Detection limits $\mu\text{g.l}^{-1}$	MESS-1		BCSS-1	
			obtained	certified	obtained	certified
			mg.kg^{-1}			
Al	394,401	1,50	54700 ± 2000	58400 ± 2100	59400 ± 1400	62600 ± 2200
Ca	315,877	0,03	4610 ± 800	4800 ± 460	4950 ± 500	5430 ± 530
Fe	239,562	1,50	34000 ± 1600	30500 ± 1800	37100 ± 1300	32900 ± 1000
Mg	383,826	0,10	8400 ± 800	8680 ± 540	11900 ± 1000	14700 ± 1400
Ti	323,452	0,06	5450 ± 150	5430 ± 170	4500 ± 90	4400 ± 150
Cu	324,754	2,00	26,2 ± 1,4	25,1 ± 3,8	19,5 ± 0,2	18,5 ± 2,7
Cr	267,716	4,00	54 ± 10	71 ± 11	87 ± 14	123 ± 14
Mn	257,610	0,30	485 ± 29	513 ± 25	212 ± 12	229 ± 15
Pb	220,353	14	28 ± 8	34 ± 6	20 ± 5	23 ± 3
Ni	231,604	5,50	28 ± 4	30 ± 3	56 ± 3	55 ± 4
V	292,402	2,00	65 ± 2	72 ± 17	81 ± 2	93 ± 5
Zn	213,856	0,90	181 ± 11	191 ± 17	105 ± 14	119 ± 12

TABLE 2 - Averaged total metal contents in Tafna river sediments and the shale values [23].

Sample	Al	Ca	Fe	Mg	Ti	Cr	Cu	Mn	Ni	Sr	Pb	V	Zn
	mg.g^{-1}						mg.kg^{-1}						
Xi	37,8±0,9	129±1	24,5±0,4	14,8±0,1	3,30±0,23	49,8±1,4	18,2±0,1	301±8	18,6±0,7	185±7	13,7±0,2	60,8±1,6	59,8±3,0
Xp	38,6±0,6	130±1	27,2±1,8	18,8±0,8	3,36±0,35	56,2±4,2	22,0±1,6	300±11	19,5±0,4	192±4	16,1±0,7	70,4±4,3	63,3±4,3
Xm	35,9±0,6	146±8	24,6±0,7	15,4±0,4	3,87±0,46	54,7±6,5	29,3±3,7	350±11	30,4±3,2	267±6	27,1±0,5	110±7	105±4
Xe	34,6±1,6	137±5	29,7±1,1	16,4±0,7	3,54±0,01	52,7±6,9	23,8±0,6	323±7	26,3±2,0	229±5	20,4±0,6	65,6±3,2	60,2±4,1
Shale value [23]	80	22,1	47,2	15	4,6	90	45	850	68	300	20	130	95

in mg.kg^{-1}), are naturally present in weak quantities in sediments, but can be significantly increased by pollution input, which can be transported to the surface of the sedimentary column via the atmosphere or streaming waters of the river [9].

A comparison of the metal concentrations with the average shale values (Table 2) reveals that the Ca levels are considerably higher, exceeding the shale values. The reason for these findings is the geochemically calcareous nature of the soil of the Tafna River.

In the present study Al, Fe, and Mg were found in important quantities, but not exceeding the averaged shale values. Thus, we can clearly exclude the possibility of anthropogenic contributions while comparing the concentrations of these major elements, even though sometimes some discrepancies appear related to the nature of the samples. Al and Fe are often used as international standards for minor elements, because they are practically insensitive to physico-chemical variations. Ti is included in the aluminosilicates, and also considered as element of constitution.

For Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, and V, the values in the studied samples are smaller compared to those for average shale. Pb and Zn concentrations are quite similar, which confirms that there is no contamination for these elements in the Tafna river area.

2. Chemical Partitioning

The sequential extraction procedure used was based on the Community Bureau of Reference (BCR) method [5-10]. This procedure for the standards of the European Commission (see Fig. 2) proposed a three-step sequential extraction method for sediment reference material (CRM 601) contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn [29, 30]. A fourth step, the residual fraction, was added. The metals that correspond to this fraction are those associated with minerals, forming a part of their crystalline structure.

The reference material (CRM-601) was used to verify the accuracy of the sequential extraction method under identical experimental conditions. The results presented in Table 3 are in good agreement with those certified by the BCR procedure.

In order to determine the precision of the analytical processes, the samples were analyzed in duplicate. The average values of the variation coefficients obtained are less than 10 % and can be considered satisfactory for environmental analysis.

The recovery rates of all metals found during the sequential extraction procedure can be judged by comparing the sum of each fraction with the total metal concentrations. Recovery values could be regarded to be quantitative within the precision of the method. In the majority of the cases, the

TABLE 3 - Comparison of the results obtained for extractable metals (mg.kg^{-1}) with those in certified material (CMR 601).

CRM 601	Concentration (mg.kg^{-1})	Certified values	Obtained values
Fraction 1 (Carbonate bound)	Cd	$4,14 \pm 0,23$	$4,08 \pm 0,03$
	Cr	$0,36 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,07$
	Cu	$8,32 \pm 0,46$	$8,04 \pm 0,48$
	Ni	$8,01 \pm 0,73$	$9,10 \pm 0,20$
	Pb	$2,86 \pm 0,35$	$2,85 \pm 1,65$
	Zn	264 ± 5	260 ± 15
Fraction 2 (Fe-Mn Oxide bound)	Cd	$3,08 \pm 0,17$	$3,76 \pm 0,02$
	Cr	$1,43 \pm 1,01$	$2,78 \pm 0,14$
	Cu	$5,69 \pm 3,19$	$10,2 \pm 1,7$
	Ni	$6,05 \pm 1,09$	$5,80 \pm 0,15$
	Pb	$33,1 \pm 10,0$	$33,9 \pm 0,1$
	Zn	182 ± 11	181 ± 10
Fraction 3 (Organic matter and sulphide)	Cd	$1,83 \pm 0,20$	$1,5 \pm 0,1$
	Cr	$18,3 \pm 4,5$	$22,1 \pm 7,9$
	Cu	116 ± 26	116 ± 19
	Ni	$8,55 \pm 1,04$	$9,9 \pm 0,1$
	Pb	109 ± 13	114 ± 2
	Zn	137 ± 30	139 ± 25
Fraction 4 (residual)	Cd		$2,06 \pm 0,01$
	Cr		$81,9 \pm 11,7$
	Cu		$82,5 \pm 20,1$
	Ni		$48,8 \pm 6,3$
	Pb		111 ± 18
	Zn		210 ± 30
Sum of the four fractions	Cd		$11,4 \pm 0,1$
	Cr		107 ± 10
	Cu		217 ± 19
	Ni		$73,6 \pm 6,1$
	Pb		262 ± 7
	Zn		791 ± 40
Total metal determination	Cd		$12,5 \pm 0,2$
	Cr		138 ± 10
	Cu		251 ± 25
	Ni		$78,1 \pm 14,7$
	Pb		262 ± 11
	Zn		811 ± 22

sums of the extracted fractions agree with the independently determined total metal concentrations within a 10% range, supporting the overall accuracy of the extraction procedure.

The results, mean percentage values of two replicates, obtained for all the metals are given in Fig. 3. We observed that approximately 90 % of Ca was extracted with acetic acid (pH ~ 5) in the carbonate fraction and the percentages of magnesium remain constantly between 18-20 % in the different sites. Iron is a metal of constitution, and that is why it is found widely in the residual phase (84-92 %), characterized by low mobility. It was found in high quantity in crystalline oxides and layer silicates [31]. Aluminum and titanium are the major refractory elements and enter the composition in clays forming stable oxides, such as TiO_2 and Al_2O_3 . They represent 98 and 100 % in the residual fraction and have low reactivity to variations of physico-chemical parameters.

Cu and Cr showed slightly different phase distribution among the river samples. Both metals mainly accumulated

in the residual fraction with percentages about 80 %, but they were also present in carbonate and oxidizable phases. The increasing percentage (10 %) of Cu and Cr in the oxidizable fraction of the estuary sediments can be explained by the sewage input from Tafna city, which carries a large burden of organic matter that favors the entry of Cu and Cr in the form of organic complexes [32-34]. Cu and Cr evidenced the same mobility at all sites, and anthropogenic contributions were less important. Contrary to this, Burgos and Rainbow [35] have reported that these metals have a high mobility, which facilitates their accumulation by benthic invertebrates living in sediments.

As expected, the Mn and Sr contents were high in all samples, when taking the rock type in the Tafna basin into consideration. It is interesting to note that manganese and strontium were mainly released from the carbonate fraction [19]. The average manganese concentration was relatively high (319 mg.kg^{-1}), and more than 80 % were found in the carbonate fraction. This observation was confirmed by the EPR spectra of the sediment collected from site Xp of the

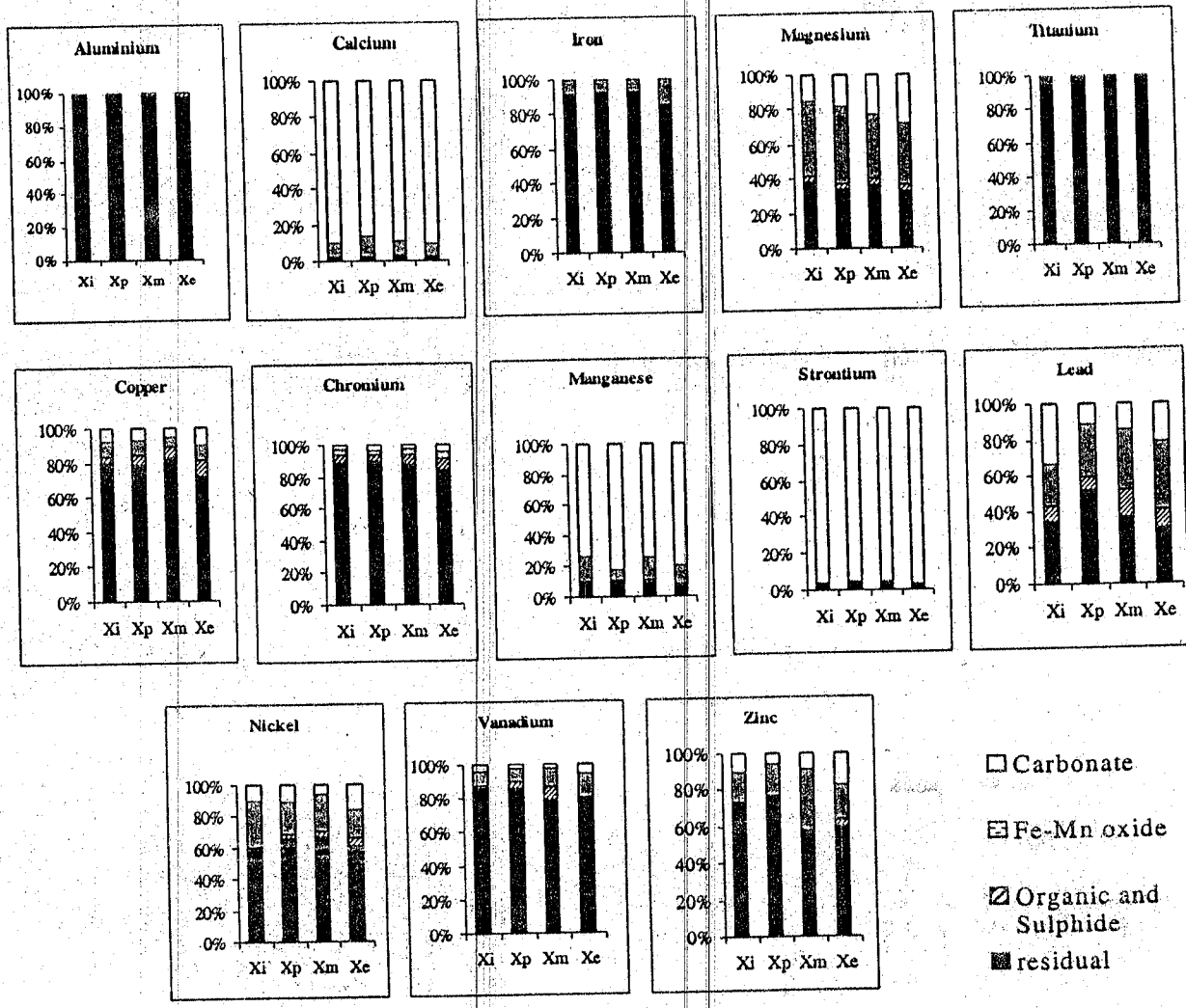


FIGURE 3 - Partitioning of metals in several phases of sediments according to SM & T sequential extraction scheme.

Tafna River (Fig. 4). This technique can provide information on the Mn oxidation state, its combinations with carbonates (calcite, magnesite or dolomite) and their structural environments [36]. Fig. 4 shows the EPR spectra obtained from crude sediment and after carbonate phase extraction. The spectra consist of a well-resolved signal with a hyperfine structure of six principal lines ($A = 89$ Gauss) and transition centred at $g = 2$. Between these six lines, also ten narrow lines were observed, which resulted from a forbidden transition rather than from the fine structure. Indeed, the Mn^{2+} ion, characterized by a high spin level (having fine unpaired electrons), possesses a sextet state, generally identified by its fine structure (parameter D evaluated at 80 Gauss. This value agrees well with that found for Mn^{2+} incorporated into calcite crystals [36].

This result was recognized by the acid treatment at pH-5. After this treatment, the six intense lines of the EPR spectrum disappeared, signifying that the resonance of Mn(II) ions associated with $CaCO_3$ (calcite) also dis-

appeared, which confirms the efficiency of the acid treatment at pH-5 in the fractionation of manganese to eliminate carbonate (BCR scheme) from sediments. The presence of a large signal centered at $g \sim 2$ refers to Mn being at oxidation state III. This signal is comparable to a study reported for suspended particulate matter of the Seine river estuary [36-38].

Manganese and strontium are very biodisponible in the Tafna samples (around 80 % in the first fraction). This biodisponibility is owed to the carbonate fraction and its content in the samples (rich in carbonates).

The Pb level in Tafna river is associated to residual, Fe-Mn oxide, and carbonate fractions, making up above 40 %, 25 %, and 20 %, respectively. The organic fraction showed the lowest value, accounting only ~ 10 %. The proportion of Pb fractions followed the order residual > Fe-Mn oxide > carbonate > organic. This agreed with the studies of sediments from other rivers [33, 34]. Metals

bound to these different phases will behave differently in the sedimentary and diagenetic environment.

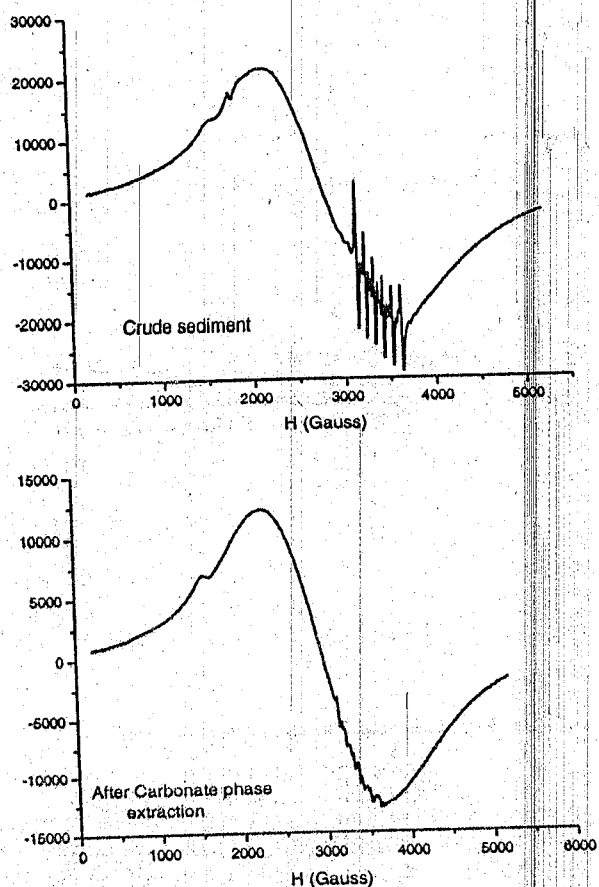


FIGURE 4 - EPR spectra of sediments at Tafna (Xp) sampling point without and after acid treatment (pH=5).

The chemical partitioning of Ni varied throughout the downstream river. Approximately 60 % was found in the residual fraction and the rest distributed mainly between the other fractions. The mobility of this element increased in the estuary sample, because of the increase of both carbonate and oxidizable fractions [39].

Vanadium is a common element in alkaline and argillaceous rocks and in sediments it accompanies iron oxides, argillaceous minerals and the organic fraction [40]. In our study, V was mainly associated with the inert phase and cannot cause an environmental problem [41].

Zn was distributed through all fractions and highest in the residual fraction (more than 60%). This is in accordance with an earlier study of Ma and Ure [32] in Chinese river sediments. Contrary to this, Gardolinski et al. [33] and Lu et al. [34] have reported that Zn is to be found in the more reactive fractions of polluted sediments. The results obtained in this study show that the order of the proportions for the thirteen elements in the residual fraction was $Ti = Al > Fe > Cr > Cu > V > Ni \approx Zn > Pb > Mg > Sr > Mn > Ca$.

CONCLUSION

This study served to evaluate the distribution of thirteen elements in selected semi-arid sediments of the downstream part of Tafna river and its estuary. The results obtained are a first approach to assess the environmental levels of these metals in function of their availability in the ecosystems.

Concerning the total concentrations in sediments, the results confirm that there is no considerable pollution in Tafna river with regard to these elements. The results also show satisfactory agreement between the total concentrations of metals and the sum of the individual fractions.

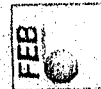
Calcium, manganese and strontium were found mainly in the carbonate fraction. The analysis of aluminium, titanium and iron distribution evidenced to be highly associated with the residual phase. They are the most abundant metals in all sediment samples, because they are the most common elements in the earth's crust. We can conclude from the chemical partitioning data that there are significant differences in the distribution of the metals studied. Ca, Mn and Sr are the most mobile metals, since they present the highest percentages in the acid-soluble fraction, but the lowest in the residual fraction. We can, therefore, expect that the exchange of these elements between the sediments and the water column will take place easily. Electron spin resonance spectroscopy (EPR) has been applied and EPR spectra prove the presence of Mn(II) embedded in calcite lattices in the form of solid solution of Mn²⁺. This manganese associated with calcite disappears after acid treatment at pH=5, which again confirms the efficiency of fractionated particulate manganese to eliminate carbonate (BCR' scheme) from sediment. The low concentrations of Cu, Cr, Pb, Ni, V, and Zn in the sediments are found mainly in the residual fraction, underlining that they are less available and less dangerous.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank Mr H. Vezin for recording the EPR spectra. This work was supported by the CMEP French-Algerian program.

REFERENCES

- [1] H.R. VonGunten, M. Sturm and R.N. Moser (1997) 200-year record of metals in lake sediments and natural background concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2193-2167.
- [2] U. Förstner. (1989) Contaminated sediments. In: *Lecture note in earth sciences*. 21 (S. Bhattacharji, G.M. Friedman, H.J. Neugebauer and A. Seilacher, editors). Springer-Verlag, Berlin, 175
- [3] C. Izquierdo, J. Usero and I. Gracia (1997) Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern atlantic coast of Spain. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 123-128.



- [4] T. Zoumis, A. Schmidt, L. Grigorova and W. Calmano (2001) Contaminants in sediment: remobilization and demobilization. *Sci. Total. Environ.* 266, 195-202.
- [5] A.M. Ure, P. Quevauvillier, H. Muntau and B. Griepink (1994) Speciation of heavy metals in soils and sediments: An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken the auspices of the BCR of the CEC. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135-151.
- [6] P.P. Coetzee, K. Gouws, S. Pluddemann, M. Yacoby, S. Howell and L. Den Drijver (1995) Evaluation of sequential extraction procedures for metal speciation in model sediments. *Water SA.* 21, 51-60.
- [7] G. Rauret, J.F. López-Sánchez, A. Sauquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, and Ph. Quevauvillier (1999) Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57-61.
- [8] A. Sahuquillo, J.F. Lopez-Sanchez, R. Rubio, G. Rauret, R.P. Tomas, C.M. Davidson and A.M. Ure (1999) Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta.* 382, 317-327.
- [9] B. Gümgüm and G. Öztürk (2001) Chemical speciation of heavy metals in the Tigris River sediment. *Chemical Speciation and Bioavailability.* 13, 25-29.
- [10] J. Morillo, J. Usero, and I. Gracia (2002) Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). *Environ. Int.* 28, 263-271.
- [11] A. Tessier, P.G.C. Campbell and M. Bisson (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- [12] J.M. Jouanneau, C. Latouch and F. Pautrizel (1983) Analyse critique des extractions séquentielles à travers l'étude de quelques constituants des résidus d'attaque. *Environ. Technol. Letts.* 4, 509-514.
- [13] J.M. Martin, P.M.V. Nirel and A.J. Thomas (1987) Sequential extraction techniques: promises and problems. *Mar. Chem.* 22, 313-341.
- [14] P.M.V. Nirel and F.M.M. Morel (1990) Pitfalls of sequential extractions. *Water Res.* 24, 1055-1056.
- [15] K. Fytianos and A. Lourantou (2004) Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Environ. Int.* 30, 11-17.
- [16] R. Pardo, E. Barrado, L. Perez and M. Vega (1990) Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga River. *Water Res.* 24, 373-379.
- [17] G. Rauret, R. Rubio and J. López-Sánchez (1989) Optimisation of Tessier Procedure for metal solid speciation in river sediment. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 36, 69-83.
- [18] P.G.C. Campbell and A. Tessier (1987) Current status of metal speciation studies. In: J.W. Patterson and R. Passino (eds.) *Metals Speciation Separation and Recovery*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA. 201-241.
- [19] L. Leleyter and J.L. Probst (1999) A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Intern J. Environ. Anal. Chem.* 73, 109-128.
- [20] W. Salomons and U. Förstner (1984) Metals in the hydrocycle. *Spring-Verlag*, Berlin. 149.
- [21] G. Rauret, R. Rubio, J. López-Sánchez and E. Casassas (1988) Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean river (river Tenes Catalonia, Spain). *Water Res.* 22, 449-455.
- [22] R.P. Thomas, A.M. Ure, C.M. Davidson, D. Littlejohn, G. Rauret, R. Rubio and J.F. López-Sánchez (1994) Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Anal. Chim. Acta* 286, 423-429.
- [23] K.K. Turekian and K.H. Wedepohl (1961) Distribution of the elements in some major units of Earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* 72, 175-192.
- [24] K.C. Sahu and U. Bhosale (1991) Heavy metal pollution around the island city of Bombay, India: Part I. Quantification of heavy metal pollution of aquatic sediments and recognition of environmental discriminants. *Chem. Geol.* 91, 263-283.
- [25] J.F. López-Sánchez, R. Rubio, C. Samitier and G. Rauret (1996) Trace metal partitioning in marine sediments and sludges deposited off the coast of Barcelona (Spain). *Water Res.* 30, 153-159.
- [26] B. Jones and A. Turki (1997) Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees estuary, north-east England. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 768-779.
- [27] J. Sanchez, N. Marino, M.C. Vaquero, J. Ansorena and I. Legórburo (1998) Metal pollution by old lead-zinc mines in Urumea river valley (Basque country, Spain). Soil, biota and sediment. *Water Air Soil Pollut.* 107, 303-319.
- [28] D.K. Datta and V. Subramanian (1998) Distribution and fractionation of heavy metals in the surface sediments of the Ganges-Brahmaputra Meghna river system in the Bengal basin. *Environ. Geol.* 36, 93-101.
- [29] P. Quevauvillier, G. Rauret, J.F. López-Sánchez R. Rubio, Ure A. and H. Muntau (1997) Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Sci. Total. Environ.* 205, 223-234.
- [30] J.F. López-Sánchez, A. Sahuquillo, H.D. Fiedler, R. Rubio, G. Rauret, H. Muntau and P. Quevauvillier (1998) CRM 601 A stable material for its extractable content of heavy metals. *Analyte* 123, 1675-1677.
- [31] Y.B. Ma and N.C. Uren (1995) Application of a new Fractionation scheme for heavy metals in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26, 3291-3303.
- [32] N.K. Baruah, P. Kotoky, K.G. Bhattachryya and G.C. Borah (1996) Metal speciation in Jhanji river sediments. *Sci. Total Environ.* 193, 1-12.
- [33] C.F.C. Gardolinski Paulo, A.P. Packer, R. Almeida Celso and F. Giné (2002) Determination of Cd, Pb, Zn, and Cu in Sediment Compartments by sequential Extraction and Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICP-MS). *J. Braz Chem. Soc.* 13, 375-381.
- [34] Y. Lu, Z. Gong, G. Zhanf and W. Burghardt (2003) Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr, of urban soils in Nanjing, China. 115, 101-111.

- [35] G.M. Burgos and P.S. Rainbow (2001) Availability of cadmium and zinc from sewage sludge to the flounder, *Platichthys flesus*, via a marine food chain. *Mar Environ Res.* 51, 417-439.
- [36] A. Boughriet B. Ouddane and M. Wartel (1992) Electron spin resonance investigations of Mn compounds and radicals in particles from the Seine river and its estuary. *Mar. Chem.* 37, 149-169.
- [37] B. Ouddane, E. Martin, A. Boughriet, J.C. Fischer, and M. Wartel (1997) Speciation of dissolved and particulate manganese in the Seine river estuary. *Mar. Chem.* 58, 189-201.
- [38] B. Billon, B. Ouddane, J. Laureyns and A. Boughriet (2003) Analytical and Thermodynamic Approaches to the Mineralogical and Compositional Studies on Anoxic Sediments. *J Soil and Sediments* 3, 180-187.
- [39] D.C. Su and J.W.C. Wong (2003) Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. *Environ. Int.* 1060, 1-6.
- [40] A. Kabata-Pendias and H. Pendias (1979) Rare Elements in Biological Environment. *Geo. Publishers*, Warsaw, Poland.
- [41] J. Poledniok and F. Buhl (2003) Speciation of Vanadium in soil. *Talanta* 59, 1-8.

Received: January 12, 2004

Accepted: February 18, 2004

CORRESPONDING AUTHOR

Baghdad Ouddane
Université des Sciences et Technologies de Lille
Laboratoire de Chimie Analytique et Marine
UMR CNRS 8013 and FR 1818
Bât. C8 2ème étage
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex - FRANCE

e-mail: ouddane@univ-lille1.fr