



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الشاذلي بن جديد - الطارف

Université Chadli Bendjedid – El Tarf

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie Analytique

Thème

Evaluation du niveau de pollution des éléments métallique des sédiments.

Présenté par :

GASMALLAH Amani

Devant le Jury :

Dr. SELAIMIA Ouassila	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Président
Dr. BEKAKRIA Hamida	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Encadrant
Dr. BELAIDI Ouafa	MCB	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Co- encadrant
Dr. SASSANE Amina	MCA	Univ Chadli Bendjedid El Tarf	Examineur

Année Universitaire 2024-2025

Dédicaces

À mon cher père, pilier de ma vie, dont la sagesse, le courage et les sacrifices silencieux m'ont toujours inspirée. Ta foi en moi, même dans les moments où moi-même j'en doutais, a été une lumière dans mon chemin. Ce travail t'est dédié avec tout mon amour et ma reconnaissance éternelle.

À ma précieuse mère, source infinie de tendresse, de prières et de force. Maman, ton amour inconditionnel, ton soutien inlassable et tes encouragements doux mais puissants ont été pour moi un refuge et une énergie inestimable. Que Dieu te garde pour moi.

À mes sœurs bien-aimées : Nahla , Asma et Bouchra, mes complices de cœur et de vie. Chacune de vous a contribué, à sa manière, à m'apporter joie, motivation et réconfort. Votre présence à mes côtés a rendu ce parcours plus doux, plus lumineux et surtout, moins solitaire. Merci d'être là, simplement.

À mes amies fidèles, celles qui ont su me comprendre, me soutenir, me faire rire même dans les moments les plus stressants. Votre bienveillance, votre patience et vos mots réconfortants ont été des cadeaux précieux sur ce chemin parfois difficile. Ce travail est aussi le vôtre.

À vous tous, ma force, ma fierté, mes racines et mes ailes.

Je vous dédie ce travail du fond du cœur, avec tout l'amour et l'émotion que les mots peuvent porter.

Remerciements

Avant toute chose, je rends grâce à Allah, Le Clément, Le Miséricordieux, pour Ses innombrables bienfaits visibles et invisibles, pour la force qu'Il m'a accordée dans les moments de doute, pour la patience dans les épreuves, et pour m'avoir permis d'atteindre cette étape importante de mon parcours académique. Sans Sa volonté, rien de tout cela n'aurait été possible.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Mme Bekakria Hamida, mon encadrante, pour sa précieuse orientation, sa disponibilité, ses conseils avisés et son encadrement tout au long de ce travail.

Je remercie également Mme Belaidi Ouafa, ma co-encadrante, pour son accompagnement, ses encouragements et ses conseils scientifiques, qui ont grandement contribué à la réussite de ce mémoire.

Ma gratitude va également à Mme le Dr Selaimia Ouassila, présidente du jury, ainsi qu'au Dr Sassane Amina pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement le laboratoire Horizon Analyse des Sols et des Eaux pour m'avoir permis de réaliser les analyses de dosage des métaux nécessaires à ce travail dans d'excellentes conditions.

Je remercie mes parents pour leur aide, leur compréhension, leur soutien et leurs prières tout au long de mon parcours scolaire et universitaire, ainsi que pour leurs encouragements constants.

Enfin, j'adresse un merci particulier à toute ma promotion de chimie analytique, avec qui j'ai partagé tant de moments mémorables.

Encore une fois, merci.

ملخص:

تمت دراسة تلوث رواسب وادي سيبوس وروافده، واد مبوحة، بالمعادن مثل: الحديد، الكوبالت، الزنك، الرصاص، الكاديوم والنحاس، باستخدام تقنية التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية/المرئية (UV-Visible). كما تم إجراء تحاليل إضافية لتحديد درجة الحموضة (PH) والتوصيلية الكهربائية، ونسبة الرطوبة، ومحتوى المادة العضوية في الرواسب. تم قياس تركيزات المعادن في عينات مأخوذة من ثلاثة مواقع تقع في مجرى الوادي بعد تصريف النفايات السائلة الصناعية في منطقة عنابة. وقد تم تنفيذ عملية تمعدن الرواسب بشكل أساسي باستخدام مزيج من الحمض الهيدروكلوريك (HCl) والحمض النتريك (HNO₃)، والتي تُعد الطريقة الأنسب، بالإضافة إلى استخدام الحمض الهيدروكلوريك بمفرده. أظهرت النتائج أن الكسور الدقيقة من الرواسب (>63 ميكرومتر) تحتوي على أعلى تركيزات من الحديد والكوبالت والزنك والرصاص والكاديوم، وغالبًا ما تتجاوز الحدود المسموح بها، مما يعكس تأثيرًا واضحًا للتلوث الصناعي. أما تركيزات النحاس فكانت منخفضة نسبيًا، وقد يُعزى ذلك إلى حركته الكبيرة في البيئة..

الكلمات الدالة: الرواسب. حجم الحبيبات. التمعدن. المعادن. التلوث.

Résumé :

La contamination des sédiments de l'oued Seybouse et de son affluent, la Meboudja, par les métaux Fe, Co, Zn, Pb, Cd et Cu a été étudiée en utilisant la spectrophotométrie UV/Visible. Parallèlement, des analyses ont été effectuées afin de mesurer le pH, la conductivité, le taux d'humidité ainsi que la teneur en matière organique des sédiments. Les concentrations métalliques ont été déterminées sur des échantillons prélevés en trois sites situés en aval des déversements industriels liquides dans la région d'Annaba. La minéralisation des sédiments a été principalement réalisée à l'aide d'un mélange d'acides, composé d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide nitrique (HNO₃), méthode jugée la plus adaptée, ainsi qu'avec l'utilisation exclusive d'acide chlorhydrique. Les résultats montrent que les particules fines (<63 µm) contiennent les niveaux les plus élevés de Fe, Co, Zn, Pb et Cd, souvent au-delà des limites acceptables, ce qui souligne un impact significatif de la pollution industrielle. En revanche, les concentrations en cuivre sont relativement faibles, ce qui pourrait s'expliquer par sa mobilité dans l'environnement.

Mots-clés : Sédiments, granulométrie, minéralisation, métaux lourds, pollution.

Abstract:

The contamination of sediments from the Seybouse River and its tributary, the Meboudja, by metals such as Fe, Co, Zn, Pb, Cd, and Cu was investigated using UV/Visible spectrophotometry. In parallel, analyses were conducted to determine the pH, conductivity, moisture content, and organic matter content of the sediments. Metal concentrations were measured from samples collected at three locations downstream of industrial liquid discharges in the Annaba region. Sediment mineralization was primarily carried out using a mixture of acids—namely hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO₃)—considered the most suitable method, as well as using hydrochloric acid alone. The results indicate that fine particles (<63 μm) contain the highest levels of Fe, Co, Zn, Pb, and Cd, often exceeding permissible thresholds, highlighting the significant impact of industrial pollution. Conversely, copper concentrations were relatively low, which may be attributed to its mobility in the environment.

Keywords: Sediments, granulometry, mineralization, heavy metals, pollution.

Liste de symboles et abréviations

cuprizone	bis (cyclohexylidènehydrazide
ETM	Elément trace Métallique
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
MO	Matière organique
PCB	Polychlorobiphényles
pH	Potentiel dihydrogène
UV /VIS	Ultraviolet/visible
5-Cl-PADAB	4-(5-chloropyridyl-(2))-azol-m- phénylènediamine

Liste des figures

N° de figure	Titre	Page
Figure I. 01	Le cycle sédimentaire	08
Figure II. 01	Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé	21
Figure II. 02	Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau	22
Figure III. 01	Carte d'implantation de la zone	25
Figure III. 02	Variation du taux d'humidité en fonction des points de prélèvements	33
Figure III. 03	Variation du taux des matières organiques en fonction des points de prélèvements	34
Figure III. 04	Variation du pH en fonction des points de prélèvements	34
Figure III. 05	Variation de la conductivité en fonction des points de prélèvements	35
Figure III. 06	Concentration du fer en fonction de la taille des grains	36
Figure III. 07	Concentration du cobalt en fonction de la taille des grains	37
Figure III. 08	Concentration du zinc en fonction de la taille des grains	38
Figure III. 09	Concentration du plomb en fonction de la taille des grains	39
Figure III. 10	Concentration du cadmium en fonction de la taille des grains	40
Figure III. 11	Concentration du cuivre en fonction de la taille des grains	41
Figure III. 12	Résultats de dosage de fer en fonction des points de prélèvements	42
Figure III. 13	Résultats de dosage de cobalt en fonction des points de prélèvements	42
Figure III. 14	Résultats de dosage de zinc en fonction des points de prélèvements	43
Figure III. 15	Résultats de dosage de plomb en fonction des points de prélèvements	44
Figure III. 16	Résultats de dosage de cadmium en fonction des points de prélèvements	44

Figure III. 17	Résultats de dosage de cuivre en fonction des points de prélèvements	45
Figure III. 18	Résultats de dosage de fer par les deux protocoles de minéralisations	46
Figure III. 19	Résultats de dosage de cobalt par les deux protocoles de minéralisations	47
Figure III. 20	Résultats de dosage de zinc par les deux protocoles de minéralisations	47
Figure III. 21	Résultats de dosage de plomb par les deux protocoles de minéralisations	48
Figure III. 22	Résultats de dosage de Cadmium par les deux protocoles de minéralisations	49
Figure III. 23	Résultats de dosage de Cuivre par les deux protocoles de minéralisations	50

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
Tableau I .01	Classes granulométriques d'un matériau	05
Tableau I .02	Métaux lourds présents dans les sédiments fluviaux	07
Tableau II .01	Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds	10
Tableau II .02	Principaux effets des métaux lourds	15
Tableau III.01	Normes admissibles aux éléments traces en mg/kg de sédiment	51
Tableau III.02	Récapitulatif des données chimiques des trois sédiments	52

Sommaire

Dédicace

Remerciements

المخلص

Résumé

Abstract

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

	Page
Introduction générale	01

Partie théorique :

Chapitre I : Généraliste sur les sédiments

I-1-Generalites	03
I-1-1-Définition	03
I-1-2-Origine	04
I-1-3-Constitution	04
I-1-4-Granulometrie	04
I-2-Analyse granulométrique	05
I-3-La pollution des cours d'eau	05
I-3-1-Origine et comportement	06
I-1-2-Nature des polluants	06
I-4-Interaction entre les contaminants el les sédiments	07
I-5-Cycle des sédiments	08
I-6-conclusion	08

Chapitre II : Les métaux dans l'environnement

II-1-Généralités	09
II-1-1-Métaux	09
II-1-2-Métaux lourds	09

II-1-3-Toxicité des métaux	10
II-2-Sources des métaux lourds dans l'environnement	10
II-2-1-Les sources naturelles	10
II-2-2-Les sources anthropiques	11
II-3-Adsorption des métaux sur les sédiments	11
II-4-Pollution par les métaux lourds	13
II-4-1-Contamination des sols	13
II-4-2-Contamination de l'air	13
II-4-3-Contamination de l'eau	13
II-5-Les effets des métaux	14
II-5-1-Les effets sur l'environnement	14
II-5-2-Les effets sur la santé	14
II-6-Facteurs modifiant la mobilité des éléments métalliques	15
II-6-1-Le pH	16
II-6-2-Le potentiel redox	16
II-6-3-La capacité d'échange cationique	16
II-6-4-La température	16
II-7-Représentation des principaux métaux étudiés	17
II-7-1-Fer	17
II-7-2- Cobalt	17
II-7-3-Le Zinc	17
II-7-4- Le Cadmium	18
II-7-5- Le Plomb	18
II-7-6- Le Cuivre	18
II-8-méthode d'analyse des métaux	19
II-8-1- Spectrophotométrie d'absorption UV/Visible	19
II-8-1-1- Spectrophotomètre	21
II-9-Normes et réglementation	22
II-10-Conclusion	22

Partie expérimentale :

Chapitre III : Analyse des sédiments

III-1-Description et localisation de la zone d'étude	24
III-1-1-Présentation du site	24
III-1-2-Situation géographique	25
III-2-Echantillonnage	26
III-3-Préparation d'un échantillon de sédiment pour l'analyse	26
III-3-1-Homogénéisation	26
III-3-2-Séchage	27
III-3-3-Broyage	27
III-3-4-Tamisage	27
III-4-Protocole expérimentale	27
III-4-1-Mesure du taux d'humidité	28
III-4-2-Mesure du taux de la matière organique	28
III-4-3-Mesure du pH	28
III-5-Dosage des métaux dans les sédiments	28
III-5-1-Dosage du Fe, Zn, Co, Pb, Cd et Cu par spectrophotométrie UV/VIS	29
III-5-1-1-Minéralisation des sédiments	29
III-5-2-Dosage du Fe	31
III-5-3- Dosage du Co	31
III-5-4-Dosage du Zn	32
III-5-5-Dosage du Pb	32
III-5-6-Dosage du Cd	32
III-5-7-Dosage du Cu	33
III-6-Résultat et discussion	33
III-6-1-Les résultats de la mesure de l'humidité	33
III-6-2-Les résultats de mesure de la matière organique	34
III-6-3-Les résultats de la mesure du pH	34
III-6-4-Les résultats de la mesure du Conductivité	35
III-7-Influence de la granulométrie sur la composition des sédiments en métaux lourds	36
III-8-Résultats du dosage des métaux	41
III-9-Etude comparative des deux voies de minéralisation	46
III-10-Normes admissibles	50

Conclusion générale

53

Références bibliographiques

Introduction

Générale

Introduction générale :

La protection de l'environnement est devenue un enjeu mondial majeur, nécessitant l'implication de chaque citoyen, ainsi que des entreprises, pour assurer la préservation des ressources naturelles actuelles et futures. En effet, les activités anthropiques intensives menées au cours des dernières décennies, notamment dans les secteurs de l'énergie, de l'agriculture et de l'industrie, ont entraîné des perturbations écologiques profondes, mettant en péril les écosystèmes aquatiques, les ressources hydriques et la biodiversité. Parmi les compartiments les plus affectés figurent les sédiments, véritables réservoirs de contaminants, souvent négligés dans les stratégies de surveillance environnementale.

La contamination des sédiments est principalement liée aux rejets issus des activités industrielles et urbaines. Ces apports ont introduit, au fil du temps, une large gamme de polluants inorganiques (métaux lourds) et organiques (hydrocarbures, hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP), polychlorobiphényles (PCB), etc.) dans les milieux aquatiques, altérant gravement les équilibres biologiques. L'accumulation progressive des sédiments dans les cours d'eau conduit à leur envasement, nécessitant des opérations régulières de curage, à la fois pour restaurer la navigabilité et pour préserver la qualité du milieu naturel [1].

Dans les écosystèmes lacustres, les sédiments jouent un rôle clé dans le stockage, la libération et la transformation des polluants. Le changement climatique exacerbe cette problématique en modifiant la spéciation des métaux lourds, favorisant leur solubilité et leur mobilisation dans la colonne d'eau. Les principaux métaux détectés dans les milieux aquatiques incluent l'aluminium (Al), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), l'arsenic (As), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le mercure (Hg). Certains d'entre eux (Cd, Pb, As, Cr) sont extrêmement toxiques même à faibles concentrations, entraînant des effets écotoxiques sévères et des risques sanitaires importants, notamment des pathologies cancérigènes [2]. Ces éléments perturbent également la reproduction des espèces aquatiques, menaçant ainsi leur pérennité et contribuant à l'érosion de la biodiversité.

En Algérie, la contamination des sédiments par les métaux lourds suscite une préoccupation croissante, notamment dans les zones fortement industrialisées telles que la région d'Annaba. L'oued Seybouse, qui traverse cette zone, reçoit quotidiennement des rejets

industriels solides et liquides, souvent non traités, provoquant une accumulation importante de métaux lourds dans ses sédiments [3].

Dans ce contexte, la présente étude vise à évaluer la présence et la biodisponibilité de certains métaux lourds (Fe, Co, Zn, Pb, Cd et Cu) dans les sédiments, à travers des analyses physico-chimiques. L'objectif est de proposer une approche méthodologique permettant de mieux comprendre le comportement de ces contaminants et d'estimer les risques environnementaux associés à leur mobilisation à partir des sédiments.

Notre travail consiste à évaluer le niveau de pollution des sédiments de l'oued Seybouse et son affluent Meboudja par le Fe, Co, Zn, Pb, Cd et Cu.

Dans un premier chapitre de notre mémoire, nous abordons une étude bibliographique sur les sédiments, on y trouve leurs caractéristiques et la présence des métaux dans les milieux récepteurs.

Le deuxième chapitre se focalise sur les métaux lourds, leurs origines naturelles et anthropiques, leur comportement dans l'environnement, et leur adsorption sur les sédiments. Il met en lumière les formes de pollution induites par ces éléments, ainsi que leurs effets toxiques sur les écosystèmes et la santé humaine. Ce chapitre présente également les facteurs influençant leur mobilité (pH, potentiel redox, température) et détaille les techniques analytiques utilisées dans le cadre de cette étude, notamment la spectrophotométrie UV-Visible.

Le dernier chapitre concerne la partie expérimentale, elle englobe le chapitre III qui est réservé à l'analyse des sédiments. Celui-ci renferme l'étude du site de prélèvement, le traitement des échantillons de sédiments, la détermination du taux d'humidité, matière organique, pH et conductivité, ainsi que les protocoles de minéralisation des échantillons.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion.

Partie théorique

*CHAPITRE I : Généralités sur les
sédiments*

I-1-Généralités :**Introduction :**

Les activités urbaines et industrielles contribuent à une contamination importante des milieux aquatiques et notamment du compartiment sédimentaire [4]. Les sédiments sont soit utilisés pour l'épandage agricole, soit déposés dans des sites de stockage. Néanmoins, la proportion des polluants dans les sédiments est de plus en plus élevée, du fait des productions industrielles. Donc, l'immersion et le dépôt risquent de redistribuer des polluants dans le milieu naturel [5]. Dans le cas d'un dépôt situé à proximité d'un cours d'eau ou d'un canal, les transferts de polluants peuvent se faire vers les sols environnants, vers l'eau superficielle, ou encore vers la nappe phréatique [6]. Les organismes vivants, cibles potentielles, sont donc les microorganismes, la faune et la flore terrestres et aquatiques [7]. Donc, le compartiment sédiment qui fait partie intégrante du continuum de l'eau, ne devrait pas être négligé car sa contamination peut engendrer des effets délétères, qui doivent être considérés dans la surveillance des écosystèmes aquatiques [8].

I-1-1-Définition :

Les sédiments représentent des accumulations, d'origine marine ou continentale, formées par des particules provenant soit de l'altération chimique soit de la désagrégation mécanique de roches préexistantes. Ils peuvent également résulter de la précipitation de substances dissoutes ou en suspension dans les milieux aquatiques. Ces particules, dont la taille varie de quelques microns à plusieurs millimètres, sont constituées de matières organiques et inorganiques [9]. Un sédiment peut être caractérisé par la nature minéralogique des éléments qui le composent, la granulométrie des particules, la morphologie de leur surface, ainsi que leur aptitude à former des agrégats. Ces paramètres fournissent des indices essentiels sur les processus de formation du sédiment et sur ses transformations postérieures à la déposition. À l'image d'une archive naturelle, le sédiment conserve des signatures chimiques qui permettent de détecter d'éventuelles contaminations environnementales. De manière générale, les sédiments sont majoritairement constitués de particules fines, dont la taille est comparable à celle des argiles ; cependant, dans certains contextes géographiques, on observe également des dépôts plus grossiers, composés de sables ou même de graviers sableux [10].

I-1-2-Origine :

On distingue 2 origines aux sédiments :

- **Origine endogène:** les particules proviennent de la production autochtone du milieu. Il s'agit de débris de macrophytes comme les plantes aquatiques, les cadavres de microphytes et d'animaux.

- **Origine exogène :** il s'agit des particules qui sont issues du ruissellement des eaux ou bien transportées par les vents. D'origines naturelles ou anthropiques, elles proviennent de l'érosion des sols, de la décomposition de matière végétale, de l'apport de matière en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micropolluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques [11].

I-1-3-Constitution :

Les sédiments se composent de quatre éléments principaux :

- **La matrice minérale**, généralement constituée de minéraux tels que le quartz, les feldspaths ou encore les carbonates.

- **La fraction argileuse**, représentée par des minéraux argileux tels que la kaolinite, l'illite

- **La fraction organique**, comprenant des débris végétaux, des micro-organismes ainsi que des substances organiques complexes comme les acides fulviques et humiques.

- **Une certaine quantité d'eau**, présente dans les sédiments sous différentes formes, notamment l'eau interstitielle, l'eau adsorbée ou encore l'eau liée chimiquement aux particules [12].

I-1-4-Granulométrie :

La distribution granulométrique d'un sédiment, ou de tout autre matériau particulaire, constitue une signature physique fondamentale. Elle décrit la répartition des dimensions des particules solides qui le composent, et permet d'identifier la structure texturale du sédiment. Cette répartition granulométrique influence directement le comportement des sédiments dans les systèmes aquatiques. En milieu fluide, les particules de plus grande taille, en raison de leur masse, se déposent préférentiellement en amont, tandis que les particules plus fines sont transportées sur de plus longues distances et se déposent en aval. Ainsi, la granulométrie

conditionne à la fois le transport, le dépôt et la stabilité des sédiments. Les principales classes granulométriques utilisées dans la caractérisation des sédiments sont synthétisées dans le tableau I.1 : [13].

Tableau I.1 : Classes granulométriques d'un matériau

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

I-2-Analyse granulométrique :

L'analyse granulométrique est définie comme étant la séparation d'un ensemble de particules en fonction de leur grosseur afin d'obtenir des ensembles de particules appelés fractions granulométriques. Ces fractions sont constituées de particules dont la grosseur couvre un intervalle relativement restreint et diminue d'une fraction à l'autre, l'analyse granulométrique appliquée dans un contexte environnemental est indispensable pour localiser les substances qui contaminent les sédiments, elle sert à déterminer si elles sont situées dans les fractions fines, moyennes ou grossières. Il existe plusieurs méthodes d'analyse granulométrique: tamisage, microscopie optique, centrifugation, gravité, microscopie électronique [14].

I-3-La pollution des cours d'eau :

I-3-1-Origine et comportement des polluants :

Le milieu naturel et notamment les cours d'eau et les lacs sont très souvent soumis à des rejets industriels, urbains ou agricoles, entraînant l'apport d'un grand nombre de substances toxiques. Il est admis depuis les années 1970 que les sédiments sont la destination finale des polluants. En conditions normales, ils sont peu solubles dans l'eau. Ils prédominent

dans les matières en suspension et dans les sédiments qui deviennent alors des réserves des composés toxiques potentiellement mobilisables.

Ainsi, il est très difficile de déterminer la dangerosité réelle de ces matériaux. Un sédiment peut présenter des teneurs élevées en polluants qui ne soient pas remobilisables dans les conditions du milieu. Les risques qu'il présente pour l'environnement sont alors limités. Néanmoins, ce même sédiment peut devenir particulièrement toxique lorsque les conditions physico-chimiques sont modifiées comme c'est le cas lorsqu'il est dragué hors de leur milieu naturel [9,15].

I-3-2-Nature des polluants :

On distingue 2 grandes familles des polluants : les composés organiques et les métaux lourds :

- **Les polluants organiques :**

Cette famille regroupe tous les composés à base de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Ce sont pour la plupart des produits fabriqués par l'homme. Il en existe des dizaines de milliers, dont 60 000 sont couramment utilisés. Comme ils ne sont pas présents à l'état naturel, les organismes vivants ne sont pas adaptés pour les éliminer. Aussi leur durée de vie est souvent longue et leur dangerosité élevée.

- **Les métaux lourds :**

Les métaux lourds sont présents à l'état naturel dans les sédiments car ils entrent dans la composition de nombreuses roches. N'étant pas biodégradables, leur durée de vie est infinie. Cependant, depuis le début de l'ère industrielle, des changements importants ont eu lieu dans le bilan global de la répartition des métaux à la surface de la terre. Ainsi, dans les sédiments, les teneurs de certains métaux ont été multipliées d'un facteur allant de 100 à 1000, notamment à cause des rejets générés par certaines activités industrielles. Les principaux secteurs concernés sont la métallurgie, la galvanoplastie, la production de teinture et l'industrie du textile en général.

Dans les sédiments, les métaux lourds peuvent se présenter sous différentes formes : ions, complexes, adsorbés à la surface d'autres particules, etc. Cela conditionne leur disponibilité et donc leur toxicité. Ils sont en général en équilibre avec l'eau interstitielle mais la moindre perturbation des conditions environnementales peut entraîner des mécanismes de

remobilisation des métaux [16]. Les principaux métaux que l'on retrouve dans les sédiments sont présentés dans le tableau I. 2 [17].

Tableau I. 2 : Métaux lourds présents dans les sédiments fluviaux

As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Arsenic	Cadmium	Chrome	Cuivre	Mercure	Nickel	Plomb	Zinc

I-4-Interactions entre les contaminants et les sédiments:

Le sédiment est un milieu complexe qui possède de multiples possibilités d'association avec les contaminants. Pour une bonne compréhension du comportement des sédiments, il est donc important de bien connaître les interactions entre les phases composant le sédiment, et dans le cas d'une zone polluée, le type et le comportement des polluants présents.

Les composés organiques s'associent facilement avec les particules fines des sols et en particulier, les argiles. Cette association va augmenter la capacité de fixation des cations, Ces interactions sont provoquées par le phénomène d'adsorption entre les éléments, et les cations de liaison, tels que l'aluminium et le fer qui ont tendance à se lier étroitement avec les particules de sol et les éléments organiques. La capacité d'absorption se trouvant augmentée. En effet, les métaux lourds apportés dans les rivières s'adsorbent sur les particules, le processus de sédimentation transfère rapidement les métaux lourds de l'eau au sédiment. Selon les mécanismes d'accumulation des métaux lourds dans les sédiments. On peut distinguer cinq fractions aux propriétés: 1) échangeable, 2) lié aux carbonates, 3) lié aux oxyde de fer et de manganèse, 4) lié à la matière organique et aux sulfures, et 5) les métaux résiduels. Ainsi, dans le milieu aquatique, les métaux lourds sont sujets à la précipitation, la complexation, l'adsorption et la solubilisation, et cela dépend des propriétés physiques et chimiques du milieu. Les métaux lourds dans les sédiments ne sont pas fixés d'une manière permanente, le changement de pH et du potentiel redox, la teneur en matière organique la teneur en argiles, la teneur en eau les sulfures modifient leur spéciation et par conséquent, leur mobilité. Les contaminants associés aux particules peuvent donc retourner dans la phase aqueuse sous l'effet de processus physique (diffusion) ou chimique (désorption). Les organismes vivants modifient également les caractéristiques physiques et chimiques du

milieu (biodégradation, bioturbation...), ils accumulent les contaminants à partir des phases aqueuses et particulaires par adsorption [18].

I-5-Cycle des sédiments :

Le cycle sédimentaire se divise en trois étapes majeures : l'érosion, le transport et la sédimentation. Il débute par l'altération des roches sous l'effet de facteurs climatiques, biologiques (notamment la couverture végétale) ou anthropiques. Cette altération, qu'elle soit physique ou chimique, libère des particules minérales et organiques qui sont ensuite mobilisées et transportées par des agents naturels tels que l'eau, le vent ou les glaciers. Lorsque l'énergie du système de transport décroît — par exemple lors d'un changement de pente ou de débit — les particules en suspension perdent leur mobilité et se déposent progressivement, conduisant à l'accumulation des sédiments. Ce processus, généralement lent à l'échelle naturelle, peut être significativement accéléré par les perturbations d'origine humaine, telles que la déforestation, l'urbanisation ou l'exploitation des sols.[19]. Ce cycle, qui sera détaillé dans ce cours, est schématisé dans c'est figure 1[20].

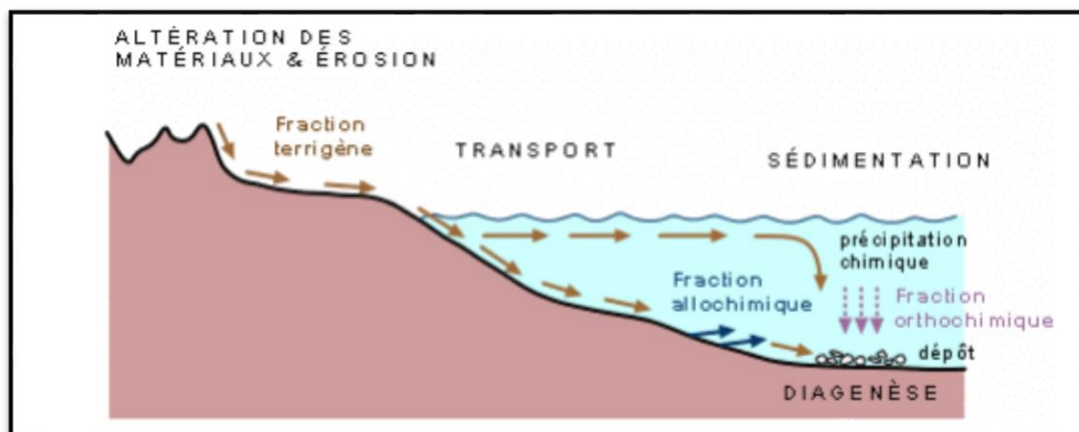


Figure I-1 : cycle sédimentaire.

Conclusion :

En résumé, les sédiments constituent un élément clé des milieux aquatiques. Leur origine, leur composition et leur interaction avec les polluants leur confèrent un rôle important dans la dynamique de la pollution. Bien qu'ils puissent piéger des contaminants, ils peuvent aussi les libérer selon les conditions du milieu, ce qui en fait des indicateurs et des acteurs essentiels dans l'étude de la qualité de l'environnement.

*Chapitre II : Les métaux dans
l'environnement*

Introduction :

Les métaux jouent un rôle essentiel dans les cycles biogéochimiques, se manifestant sous diverses formes chimiques. Dans les milieux aquatiques naturels, ils existent à la fois sous forme dissoute et sous forme particulière. Leur distribution et leur évolution dépendent largement des paramètres physico-chimiques du milieu, tels que le pH, la température et la composition ionique.

La présence des métaux lourds dans l'environnement peut découler de sources naturelles, mais elle est fortement accentuée par les activités anthropiques telles que l'industrialisation, l'agriculture intensive ou la gestion inadéquate des déchets. Contrairement à de nombreux polluants organiques, les métaux lourds ne sont pas biodégradables. Leur toxicité varie d'un élément à un autre, ce qui entraîne des impacts écologiques différenciés selon la nature du métal et la sensibilité des écosystèmes.

II-1-Généralités :**II-1-1-Métaux :**

Structurellement, les métaux se définissent comme des éléments comportant moins de quatre électrons sur la couche électronique de valence, qui sont facilement perdus pour former l'octet stable. Les métaux se caractérisent donc comme des donneurs d'électrons, facilement oxydables. Ils peuvent se combiner aux métalloïdes pour donner des sels, ainsi qu'à l'ion hydroxyde OH⁻ pour donner des bases [21].

II-1-2- Métaux lourds

Terme employé pour l'ensemble des métaux ayant une masse atomique élevée. Ce sont des polluants rémanents qui ne sont généralement pas éliminés de l'écosystème aquatique par les processus naturels, mais qui tendent à s'accumuler dans les sédiments. Certains métaux (Cu et Zn par exemple) sont essentiels en petite quantité à la croissance de tous les organismes ou pour compléter leur cycle de vie, mais deviennent toxiques quand leur absorption devient excessive. A l'inverse, d'autres métaux (Ag, Cd, Cr, Hg, Pb) sont rarement voire jamais essentiels et sont dits toxiques [21].

II-1-3-Toxicité des métaux

La toxicité est un phénomène très complexe, résultant d'interactions multiples entre des substances néfastes et des organismes vivants. On distingue alors 3 formes différentes de toxicité : aiguë provoquant la mort ou de graves troubles physiologiques, subaiguë ou à long terme. De plus, la toxicité d'un métal est déterminée par la nature chimique de l'environnement aqueux et par la spéciation des métaux (forme chimique sous laquelle le métal est considéré) [21].

II-2-Sources des métaux lourds dans l'environnement :

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.

II-2-1-Les sources naturelles :

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [22]. Le tableau 3 montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel [23].

Tableau II-1 : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds.

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Cadmium	1,897
Mercure	27,500
Chrome	1,610
Arsenic	2,786
Plomb	34,583

II-2-2-Les sources anthropiques :

L'utilisation des produits chimiques synthétiques s'étant considérablement accrue après la Seconde Guerre mondiale, leurs effets néfastes possibles sur la santé humaine et

l'environnement ont également augmenté. En conséquence, l'air que nous respirons, l'eau que nous buvons et dans laquelle nous nous baignons, le sol dans lequel nous cultivons et les environnements dans lesquels les populations animales et végétales prospèrent sont souvent contaminés à des degrés divers par une variété de produits chimiques synthétiques, de métaux lourds et/ou de radionucléides. Les principales sources de polluants anthropiques proviennent des activités humaines suivantes :

- Procédés industriels.
- Les pratiques agricoles.
- Activités liées à l'énergie (principalement le transport et la combustion).
- Exploitation des ressources.
- les déchets urbains.

Ces polluants sont généralement les suivants :

- Des substances délibérément ou par inadvertance déversées dans les eaux ou les sols après leur utilisation prévue.
- Les substances générées lors des opérations de traitement de l'eau.
- Les sous-produits des opérations de fabrication qui n'utilisent pas d'installations de traitement des déchets.
- Déchets insuffisamment traités.
- Dérivés de substances synthétiques produites par réaction dans l'environnement.
- Les produits de consommation qui sont jetés comme déchets après utilisation [24].

II-3-Adsorption des métaux sur les sédiments :

L'adsorption est un phénomène d'accumulation de substances à l'interface entre une phase aqueuse et un support solide, sans constitution d'un réseau moléculaire tridimensionnel [25].

L'adsorption des métaux sur les sédiments implique divers processus de surface tels que la précipitation, la coprécipitation, ainsi que l'interaction avec des composés minéraux et organiques. Les espèces métalliques se fixent principalement sur les particules minérales via des interactions ioniques, ou s'associent à la matière organique pour former des complexes

métalliques stables par l'intermédiaire de liaisons covalentes. Par ailleurs, ce processus est fortement influencé par l'origine des substances en présence et les conditions environnementales telles que le pH et le potentiel redox. Ces paramètres jouent un rôle déterminant dans les mécanismes de fixation des cations métalliques sur les sédiments, et influencent également les capacités d'adsorption qui varient selon la nature spécifique de chaque métal [26].

- **Influence du pH :**

En général, l'acidification (pH 4) conduit à la solubilisation de Fe, Mn, et d'autres métaux. Par contre, quelques éléments (Pb) forment des sulfates insolubles à faible pH et faible condition redox, car la solubilité des sulfates est inversement proportionnelle au pH.

De plus, l'augmentation du pH favorise l'adsorption métallique sur la fraction réductible des sédiments (oxydes de fer et de manganèse) et sa diminution augmente la toxicité des métaux [27].

- **Effet de la taille du grain :**

Il existe une certaine hétérogénéité chimique du sédiment. L'interprétation de la qualité de l'eau à travers l'espace et le temps, basée sur l'analyse des métaux dans les sédiments nécessite de prendre en compte l'effet de la taille du grain. C'est un des facteurs les plus importants contrôlant la capacité du sédiment à adsorber les métaux lourds. Quand la taille du grain diminue, les concentrations augmentent. Or, deux techniques sont utilisées pour réduire l'effet de la taille du grain.

La première est une normalisation mathématique basée sur une analyse indépendante de la taille du grain. Mais, la corrélation entre la taille du grain et la variabilité des teneurs en métaux dépend de nombreux facteurs, ce qui exclut l'existence d'un facteur de normalisation universel [28].

La seconde technique est une séparation physique suivie d'une analyse chimique, qui permet d'obtenir des valeurs plus précises, mais nécessite plus de sédiment. Dans le cas du sable, chacune des phases contribue à la surface totale alors que pour les sédiments fins, elles agissent comme inhibiteurs en cimentant les grains fins ensemble pour former des agrégats. Ceci peut expliquer pourquoi les fractions inférieures à 63µm sont les plus importantes pour l'estimation des teneurs en métaux lourds des sédiments, car les particules les plus fines sont

généralement les plus riches en éléments traces. De plus, quand la matière particulaire totale est considérée, la teneur en élément trace est généralement directement proportionnelle à la quantité de fraction la plus fine [27].

- **Effet de la composition chimique du sédiment :**

C'est le second facteur le plus souvent cité. Les plus importants concentrateurs de métaux sont les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse, la matière organique et les minéraux argileux [29].

II-4-Pollution par les métaux lourds:

Les principales formes de pollution, classées par environnement :

II-4-1-Contamination des sols :

Le sol, en tant que support des activités anthropiques, constitue, comparativement à l'air et à l'eau, le récepteur principal des éléments traces. Les conditions physico-chimiques typiques des sols agricoles – notamment un environnement oxydant, un pH élevé et une forte teneur en argile – favorisent la rétention des métaux lourds dans les horizons superficiels, particulièrement au sein de la fraction fine. Cependant, cette accumulation représente un risque de mobilisation des contaminants par ruissellement, notamment lors d'épisodes orageux sur des sols dénudés et en pente [30].

II-4-2-Contamination de l'air :

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc, dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [31].

II-4-3-Contamination de l'eau :

Il demeure particulièrement complexe de prédire le comportement et l'évolution des métaux lourds dans l'environnement, en raison de leur capacité à subir de multiples transformations physico-chimiques telles que l'oxydation, la réduction ou encore la

complexation. Ces processus sont fortement influencés par les caractéristiques du milieu dans lequel ils se trouvent.

La mobilité des métaux lourds vers la nappe phréatique dépend d'un ensemble de facteurs déterminants, parmi lesquels :

- La nature chimique initiale du métal considéré,
- La perméabilité des horizons pédologiques et géologiques sous-jacents,
- La porosité du sol,
- Le pH du milieu,
- L'intensité de l'activité biologique,
- Le potentiel redox du sol,
- Ainsi que la composition minéralogique du substrat [32].

II-5-Les effets des métaux :

II-5-1-Les effets sur l'environnement :

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS [33].

II-5-2-Les effets sur la santé :

Les métaux lourds ont la capacité de s'accumuler dans les tissus biologiques de l'organisme humain, ce qui entraîne des effets toxiques tant à court qu'à long terme. Leur toxicité affecte plusieurs systèmes physiologiques, notamment le système nerveux central ainsi que les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires. L'exposition aux métaux lourds peut provoquer divers symptômes neurologiques, tels que l'irritabilité, l'anxiété, la nervosité,

l'instabilité émotionnelle, la perte de confiance en soi, la timidité particulièrement fréquente chez les adolescents, l'indécision ainsi que des troubles de la mémoire immédiate.

Par ailleurs, certains métaux lourds possèdent des propriétés tératogènes, responsables de malformations fœtales, tandis que d'autres sont impliqués dans des troubles de la fertilité. Leur accumulation progressive compromet l'homéostasie interne de l'organisme, perturbant ainsi les fonctions physiologiques vitales. Il en résulte que la présence persistante des métaux lourds dans l'environnement constitue une menace sérieuse pour la santé humaine, mettant en danger les fonctions fondamentales et vitales de l'être humain [34]. Le tableau 4 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé [35].

Tableau II.2: Principaux effets des métaux lourds

Eléments	Effets
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

II-6-Facteurs modifiant la mobilité des éléments métalliques :

Des paramètres tels que le potentiel d'oxydoréduction Eh et le pH vont modifier la forme sous laquelle les métaux existent en solution et influencer de la même manière leur solubilité [36].

II-6-1-Le pH :

De manière générale, une augmentation du pH va entraîner la précipitation des ETM sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques insolubles. A l'inverse, la diminution du pH va s'accompagner de la dissolution des phases de type oxyhydroxydes et modifier les équilibres d'adsorption. Les variations de pH ont également une influence sur l'interaction entre les ETM et la MO. Les fonctions de type acides carboxyliques des substances humiques sont sensibles aux hausses de pH, dont les bases conjuguées sont autant de sites disponibles pour la fixation des ETM.

Le pH est principalement contrôlé par les activités biologiques, le pouvoir tampon du système, ou les ions échangeables [37].

II-6-2-Le potentiel redox :

Le potentiel redox mesure la capacité d'une solution à oxyder ou réduire, déterminant ainsi la dissolution ou la précipitation des composés minéraux dans les sédiments. La dégradation des matières organiques par les bactéries entraîne une diminution du potentiel redox [37]. Ce potentiel est gouverné par l'ensemble des équilibres redox du milieu et s'exprime par l'Eh, différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode standard. En conditions réductrices. Les métaux adsorbés sur les oxydes de fer et de manganèse peuvent être remis en solution, tandis qu'en conditions oxydantes, les sulfures métalliques sont oxydés. Ces sulfures peuvent également être oxydés en conditions anoxiques, par des accepteurs d'électrons tels que NO_3^- , Fe^{3+} ou MnO_2 .

II-6-3-La capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (CEC) de la fraction solide des sédiments dépend de l'abondance et de la distribution des charges électriques présentes dans leur structure, des cations adsorbés ainsi que de la nature des cations échangeables. La surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre des particules, ce qui signifie que plus les particules sont fines, plus la surface spécifique est élevée. La teneur en argiles et en matière organique confère aux sédiments une capacité d'échange cationique notable [37].

II-6-4-La température :

Entre 10°C et 30°C l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des sédiments n'est pas très significatif, entre 30°C et 40°C la diminution de l'adsorption est plus

importante. Compte tenu du caractère exothermique du phénomène d'adsorption une augmentation de la température entrainera une diminution de l'adsorption des métaux lourds [37].

II-7-Représentation des principaux métaux étudiés

II-7-1-Fer :

L'origine du fer (Fe) est surtout naturelle (4% de la croûte terrestre), et c'est majoritairement l'activité microbienne dans les sols ou les sédiments qui est la cause initiale de la solubilisation de cet élément. Quelques fois, son apparition dans les eaux de distribution est provoquée par des phénomènes de corrosion de conduites ou d'appareil [38].

II-7-2-Cobalt :

Est un élément chimique, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Il est utilisé en métallurgie (33%) pour les superalliages (22%) et les alliages durs (11%). Une part importante (22%) part dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7% pour la fabrication d'aimants). Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non-métallurgiques comme la catalyse (11%), les pigments (9%), les pneus les colles les savons... La production mondiale de cobalt en 2006 a été de 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche [39].

II-7-3- Le Zinc :

Le zinc (symbole Zn, numéro atomique 30) est un métal de transition appartenant au groupe 12 du tableau périodique. Il est relativement abondant dans la croûte terrestre et joue un rôle fondamental dans de nombreux processus biologiques. Élément essentiel pour les organismes vivants, le zinc intervient comme cofacteur dans plus de 300 enzymes, et participe notamment à la synthèse des protéines, à la régulation de l'expression génétique, ainsi qu'à la défense contre le stress oxydatif. Sur le plan industriel, le zinc est principalement utilisé pour la galvanisation de l'acier, la fabrication d'alliages (laiton), de batteries et de pigments. Toutefois, à fortes concentrations, le zinc peut devenir toxique pour les organismes aquatiques et terrestres. Dans l'environnement, il est présent naturellement dans les roches, mais ses concentrations peuvent augmenter de façon significative en raison d'activités anthropiques telles que la métallurgie, l'exploitation minière ou l'application de boues

d'épuration sur les sols agricoles. Bien que moins toxique que d'autres métaux lourds comme le plomb ou le cadmium, le zinc reste un élément trace métallique à surveiller en raison de sa mobilité dans les sols et les eaux et de son impact potentiel sur la biodiversité [40].

II-7-4- Le Cadmium :

Le Cd est principalement utilisé pour la fabrication des batteries, mais son introduction dans le sédiment peut résulter de l'activité minière, des eaux de lavage des routes et des déchets d'hydrocarbures. Ses niveaux de présence dépendent non seulement de la contamination, mais aussi de certains paramètres physico-chimiques influant les équilibres et les distributions. Les ions Cd^{2+} constituent la forme prédominante du cadmium dissous en eau douce. Dans les rivières, 95% du cadmium serait sous forme particulaire ; cette proportion s'inverse lorsque la salinité atteint 17 à 20. Dans les sédiments océaniques, la teneur moyenne est voisine de 0,2 $\mu\text{g/g}$ [39].

II-7-4- Le Plomb :

Le plomb (symbole Pb) est un métal lourd appartenant au groupe 14 de la classification périodique. De numéro atomique 82, il se caractérise par une densité élevée ($11,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), une faible conductivité électrique par rapport à d'autres métaux, ainsi qu'une bonne malléabilité. Le plomb est connu depuis l'Antiquité et a été largement utilisé dans diverses applications industrielles : fabrication de batteries (accumulateurs au plomb), pigments (minium), munitions, canalisations, et autrefois comme additif dans les carburants (plomb tétraéthyle). Cependant, sa toxicité élevée, notamment pour le système nerveux, a conduit à une réduction drastique de son usage depuis les années 1970. Le plomb peut s'accumuler dans les os et les tissus mous, et son exposition chronique est associée à des effets neurologiques, hématologiques et rénaux, particulièrement chez les enfants. Sur le plan environnemental, le plomb est peu biodégradable et peut persister longtemps dans les sols et les sédiments, où il peut être mobilisé selon les conditions physico-chimiques du milieu (pH, matière organique, etc.). Sa surveillance dans les écosystèmes constitue donc un enjeu majeur en toxicologie environnementale [41].

II-7-2-Cuivre:

Le cuivre (Cu) est un métal de transition rouge-brun, bien connu pour sa bonne conductivité électrique et thermique. Il a pour numéro atomique 29 et une masse molaire de 63,55 g/mol. En chimie, le cuivre est souvent rencontré sous forme d'ions Cu^+ et surtout

Cu^{2+} , ce dernier donnant une coloration bleue aux solutions aqueuses. Oligo-élément essentiel à faible dose, le cuivre joue un rôle biologique important, notamment dans certaines enzymes. Toutefois, à forte concentration, il devient toxique pour l'organisme : l'ingestion ou l'exposition excessive peut provoquer des troubles digestifs, hépatiques ou neurologiques. Des précautions de manipulation sont donc nécessaires en laboratoire [41].

II-8-méthode d'analyse des métaux

Parmi les méthodes d'analyses qui permettent le dosage des éléments métalliques dans divers milieux (eaux, sols sédiments, liquides biologiques, etc.), on peut citer les méthodes classiques (volumétrie et gravimétrie) et spectroscopiques (spectrométrie d'absorption et d'émission atomique, spectrophotométrie UV /VIS).

Dans notre travail on a choisi la méthode la spectrophotométrie UV /VIS comme moyen d'analyse pour la détermination des concentrations des métaux lourds existents dans les sédiments.

II-8-1- Spectrophotométrie d'absorption UV/Visible :

La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV- visible est une méthode très commune dans les laboratoires d'analyse, qui est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée et surtout sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200-800 nm.

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'adsorption, qui ressemblent aux courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, sont obtenus par un spectrophotomètre en lumière largement monochromatique, ou le chromophore est l'endroit où la structure de l'élément étudié a la capacité d'absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}) [39].

Cette méthode est employée de plus en plus en analyse quantitative. . . Ce sont les lois de Beer Lambert. L'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution :

$$A = \varepsilon \ell c \quad (\text{II.1})$$

Avec A : c'est l'absorbance, paramètre optique sans dimension, ℓ est l'épaisseur en cm de la solution traversée, c'est la concentration molaire, ε est le coefficient d'absorption molaire en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à la longueur d'onde λ à laquelle on fait la mesure. Ce coefficient

propre au composé analysé, dépend en outre de la température et du solvant. Sa valeur est repérée pour la seule longueur d'onde au maximum d'absorption.

La simple relation linéaire entre l'absorbance et la concentration et la facilité relative de mesure de la lumière UV-visible sont donc les raisons pour lesquelles la spectroscopie UV-visible est à la base d'un grand nombre de méthodes d'analyse quantitative.

Nous trouvons l'hypothèse de Lambert selon laquelle l'intensité I d'une radiation monochromatique a diminué de dI (négatif) après avoir traversé une épaisseur dx d'un matériau dont le coefficient d'absorption est k pour la longueur d'onde choisie soit :

$$-dI / dx = k \cdot I_x \quad (\text{II.2})$$

Nous appelons I_0 l'intensité lumineuse de la radiation incidente en amont du milieu traversé d'épaisseur ℓ , l'expression (II.1) s'écrit sous la forme intégrée donnant l'intensité transmise

$$[\ln I_x]_{I_0}^I = -k [x]_0^\ell \quad (\text{II.3})$$

$$\ln(I/I_0) = -k\ell \quad (\text{II.4})$$

$$I = I_0 e^{-k\ell} \quad (\text{II.5})$$

Beer a généralisé l'expression (II.3) au cas d'une solution faiblement concentrée d'un composé dissous dans un milieu transparent, c'est-à-dire k est proportionnel à la concentration

$$k = k' \cdot c \quad (\text{II.6})$$

Nous remplaçons k par k' dans la formule (II.3) nous obtenons l'expression (II.1) de Beer-Lambert dont laquelle l'absorbance A est représentée par l'une des expressions suivantes :

La loi (II.1) de Beer-Lambert ne concerne que la fraction de la lumière absorbée, est vérifiée dans les conditions suivantes [39] :

- La lumière utilisée doit être monochromatique.
- Les concentrations doivent être faibles.
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène.
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

- Le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant.

Pour les dosages spectroscopiques UV /VIS, il est nécessaire de réaliser préalablement un étalonnage qui consiste à mesurer la densité optique ou absorbance A d'une série de solution de concentrations précises connue et de tracer la droite d'étalonnage qui servira à déterminer les concentrations des solutions inconnues à partir des mesures de l'absorbance, en calculant préalablement la pente de droite d'étalonnage par régression linéaire.



Figure II. 01 : Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé

II-8-1-1- Spectrophotomètre :

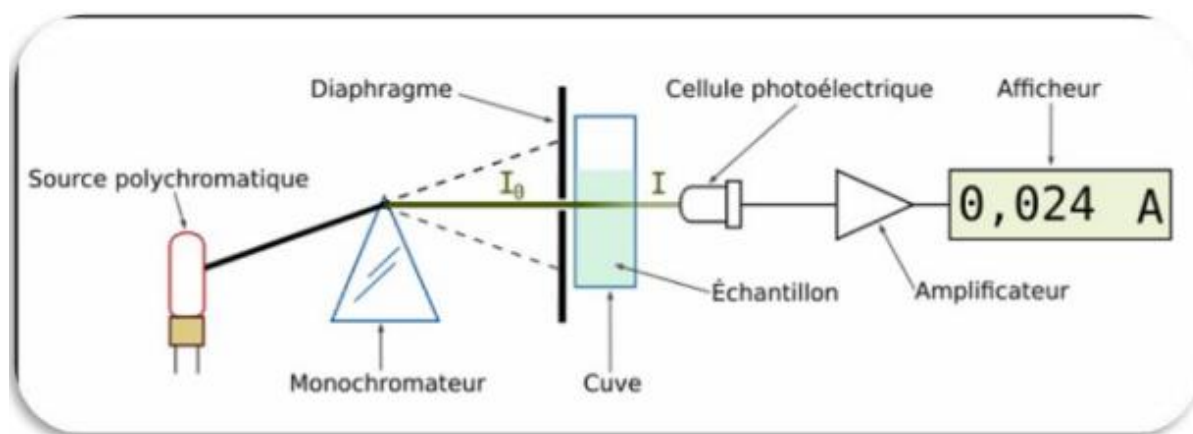


Figure II. 02 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée [42].

II-9-Normes et réglementation :

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier, ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains.

Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes: les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices [33].

II-10-Conclusion :

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

Partie expérimental

Chapitre III :
Analyse des sédiments

Introduction :

La contamination des sédiments par les métaux lourds est devenue une question d'inquiétude croissante de l'environnement. Une telle contamination est souvent causée par les activités humaines.

L'oued Seybouse est devenu un milieu récepteur de différents rejets solides et liquides rejetés quotidiennement sans aucun traitement [43,44].

Notre travail consiste à évaluer le niveau de contamination par le Fe, Co, Zn, Pb, Cd, et Cu dans les sédiments de l'oued Seybouse et son affluent Meboudja. Pour ce faire, nous avons prélevé trois échantillons de sédiments représentés (S1, S2, S3), figure III.1.

Dans une première partie de travail, nous avons procédé à la détermination du taux d'humidité, de la matière organique et du pH.

Dans une deuxième partie, nous avons proposé et réaliser deux protocoles de minéralisation des sédiments prélevés par l'acide Nitrique (HNO_3), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide chlorhydrique (HCl) seule. Les solutions obtenues ont été utilisées pour le dosage des métaux par spectrophotométrie UV/VIS. Une étude comparative des deux voies de minéralisation a été réalisée.

Le choix des sédiments réside dans le fait que ceux-ci peuvent se comporter comme des sources de pollution.

III-1-Description et localisation de la zone d'étude :**III-1-1-Présentation du site :**

L'Algérie, l'un des grands pays en voie de développement, dispose d'importantes richesses naturelles, notamment en ressources en eau. Celles-ci proviennent principalement des oueds, des lacs et des nappes souterraines. Parmi les plus significatives, l'oued Seybouse se distingue en occupant la troisième place à l'échelle nationale en termes de débit. Riche en biodiversité, tant animale que végétale, il constitue une ressource vitale pour la région Nord-Est du pays. Cependant, cette rivière est confrontée à de graves problèmes de pollution, comme l'attestent de nombreuses études et recherches scientifiques. [42].

III-1-2-Situation géographique :

Le fleuve Seybouse est situé dans le Nord-Est de l'Algérie. Il prend sa source au sud, à l'extrémité de l'Atlas saharien, puis s'écoule vers le nord jusqu'à se jeter dans la mer Méditerranée, au niveau du littoral de la wilaya de Annaba. D'une longueur d'environ 240 km, il traverse plusieurs wilayas, notamment Souk-Ahras, Guelma, Annaba et El-Tarf.

L'oued Seybouse traverse la plaine d'Annaba avant de rejoindre l'oued Meboudja, situé dans la zone industrielle, qui sert à évacuer les eaux du lac Fetzara.

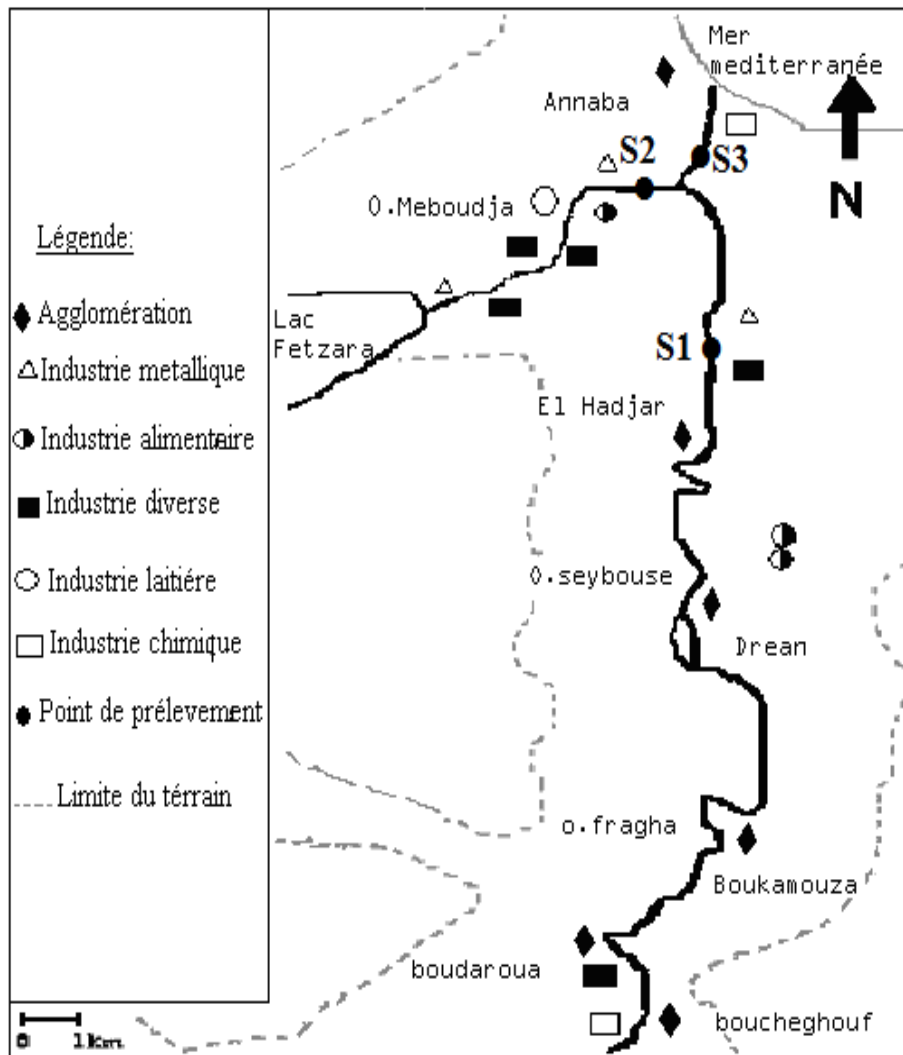


Figure III.1 : Carte d'implantation de la zone.

L'industrie est remarquable dans la région, elle se positionne surtout en bordure de l'oued Meboudja. Trois catégories d'industries sont observées :

- Industries lourdes avec Arcelor-Metal Steel (Société Sidérurgique).
- Industrie chimique avec le complexe des engrais phosphatés et azotés (Fertial).

- Et enfin l'industrie agroalimentaire présentée par de petites et moyennes entreprises.

L'ensemble des rejets urbains et industriels se jette directement dans les oueds, sauf celui de l'usine Fertial qui envoie ces rejets vers le littoral [42].

III-2-Echantillonnage :

Les échantillons de sédiments ont été prélevés à l'aide d'une pelle, dans trois sites prédéfinis pour cette étude (figure III.1) : S1 (zone d'El Hadjar, localisée à environ 1 mètres du point de rejet d'Arcelor-Mittal), S2 (située à environ 2 mètres de l'oued Meboudja) et S3 (positionnée à environ 15 mètres de l'oued Seybouse, en zone industrielle).

Les procédures suivantes ont été rigoureusement appliquées pour garantir la qualité des échantillons :

- Les prélèvements ont été réalisés à une distance de 1 mètre du rivage, sur les couches superficielles du sédiment, jusqu'à une profondeur de 15 cm, afin de cibler la zone la plus active en termes de contamination.
- Les sédiments extraits ont été immédiatement transférés dans des sacs plastiques stériles, préalablement nettoyés, afin d'éviter toute contamination croisée.
- Les échantillons ont été systématiquement protégés de l'exposition lumineuse et conservés à une température contrôlée de 4 °C dans le laboratoire, conformément aux normes pour la préservation des matrices sédimentaires.

III-3-Préparation d'un échantillon de sédiment pour l'analyse :

III-3-1-Homogénéisation:

Les prises d'essai destinées à l'analyse étant souvent faibles (de l'ordre du gramme, voire moins dans le cas des métaux), il est essentiel que les sédiments soumis à analyse soit suffisamment homogène afin d'obtenir un résultat représentatif de l'échantillon prélevé. Au laboratoire, l'étape d'homogénéisation est généralement couplée avec l'étape de tamisage et de broyage de l'échantillon [45].

III-3-2-Séchage :

Les sédiments ont été séchés au laboratoire à l'air libre pour éliminer l'humidité tout en évitant toute détérioration avant la minéralisation. Il est par ailleurs plus facile de broyer en poudre fine un échantillon sec qu'un échantillon humide.

Ce séchage à l'étuve pendant 24 heures jusqu'à 60°C n'est pas sans conséquence sur les propriétés physico-chimiques et biologiques du sédiment [46].

III-3-3-Broyage :

L'homogénéisation, étape indispensable à l'obtention d'un échantillon d'analyse, est réalisée par broyage. La réduction de l'échantillon en poudre fine permet également, par augmentation de la surface spécifique de l'échantillon, de favoriser la mise en solution des métaux lors du contact entre le sédiment et les réactifs. Plusieurs facteurs peuvent entraîner des modifications notables de la composition de l'échantillon au cours du broyage. La chaleur qu'on ne peut éviter de libérer peut entraîner des pertes de constituants volatiles. En outre, le broyage augmente la surface spécifique du solide et accroît donc sa tendance à réagir avec l'atmosphère [47].

III-3-4-Tamissage :

Le tamissage des sédiments a été réalisé à l'aide d'une colonne composée de trois tamis, dans le but d'étudier l'effet de la granulométrie sur la composition en métaux lourds. Les analyses ont d'abord été effectuées sur des échantillons entiers, puis une séparation granulométrique a été réalisée en trois fractions : grossière (200-180 µm), moyenne (160-140 µm) et fine (< 63 µm). [48].

III-4-Protocole expérimentale :

L'étude expérimentale a porté sur trois échantillons de sédiments. La phase initiale a consisté en une caractérisation chimique exhaustive des échantillons afin d'obtenir une compréhension détaillée du milieu étudié. Cette caractérisation comprenait la détermination du taux d'humidité, de la teneur en matière organique, du pH, de la conductivité ainsi que de la concentration en métaux lourds.

III-4-1-Mesure du taux d'humidité :

La teneur en humidité qui a été éliminée obtenu après lors du séchage dans un étuve à $103 \pm 2^\circ\text{C}$ est notée H(%), il est exprimé en pourcentage par la relation suivante [49]:

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{\text{Poids (humide)} - \text{poids (sec)}}{\text{Poids (humide)}} \cdot 100 \quad (9)$$

III-4-2-Mesure du taux de la matière organique :

L'analyse élémentaire permet de quantifier le taux de carbone organique, mais ne fournit pas directement le pourcentage exact de matière organique dans les sédiments. Pour déterminer cette dernière, une méthode couramment utilisée consiste à calciner l'échantillon à 450°C pendant 3 heures. La perte de masse observée lors de cette calcination est attribuée à la combustion de la matière organique, et correspond ainsi au pourcentage massique de matière organique présente dans le sédiment. [49].

III-4-3-Mesure du pH :

Le pH du sédiment constitue une donnée essentielle, car il influence la présence des phases minérales, leur spéciation ainsi que la toxicité des éléments dans le milieu. Il reflète l'acidité ou l'alcalinité chimique de l'environnement.

Pour la mesure, des échantillons de 10 g sont préparés dans un bécher, auxquels on ajoute 25 mL d'eau distillée. La suspension est ensuite agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 60 minutes, à une température ambiante contrôlée de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Cette étape permet la mise en suspension complète du sédiment et l'établissement d'un équilibre entre les phases solide et liquide. Après agitation, la suspension est laissée au repos pendant 2 heures, à l'abri de l'air. Le pH est ensuite mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA, modèle 211 Microprocessor. [49].

III-5-Dosage des métaux dans les sédiments :

Le but de cette analyse est de mesurer la concentration des éléments considérés comme polluants tels que le Fe, Zn, Co, Pb, Cd et Cu dans le sédiment.

Les méthodes qui ont été choisie pour cette étude sont : la spectrophotométrie UV /Visible.

III-5-1-Dosage du Fe, Zn, Co, Pb, Cd et Cu par spectrophotométrie UV/VIS :

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une espèce chimique présente en solution, à une longueur d'onde spécifique ou dans une plage spectrale définie. Conformément à la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration de l'espèce absorbante, à condition que la mesure soit effectuée à une longueur d'onde où cette espèce absorbe efficacement la lumière. [50].

III-5-1-1-Minéralisation des sédiments :

Les métaux contenus dans les échantillons sont généralement analysés en laboratoire par spectrophotométrie UV/VIS. Toutefois, comme les sédiments sont des matrices solides, une étape préalable de minéralisation est nécessaire afin de transférer les métaux dans une solution liquide exploitable pour l'analyse.

Les principales étapes de la minéralisation sont les suivantes :

A-Calcination :

Dans le procédé industriel, il est prévu que cette étape soit réalisée dans un four rotatif. Au laboratoire par contre, la calcination des sédiments est faite dans un four classique type four à moufle.

La calcination permet :

- La dégradation de la matière organique telle que les substances humiques et fulviques ainsi que la pollution organique (HAP, PCB...) sous forme de CO₂, H₂O et SO_x.
- La cristallisation des phases minérales présentes, notamment les phosphates créent lors de l'étape de phosphatation et de maturation. Cela conduit à un renforcement de la stabilité des métaux lourds.
- Une consolidation par frittage des sédiments traités favorisant la mise en solution des éléments traces métalliques.

Dans un creuset en porcelaine, 2 ml de solution de nitrate d'ammonium à 1 % sont ajoutés 1,0g de sédiment et le mélange est séché dans une étuve 110° C. La calcination s'effectue dans un four à moufle en augmentant la température progressivement pour éviter les inflammations brutales de l'échantillon. La température de référence est de 450° C, la montée en température est progressive, et la durée de calcination est de 3 heures [51].

B-Mise en solution :

La norme NF X 31-151 est utilisée pour décrire la minéralisation des sédiments, par attaque acides, la mise en solution totale des métaux nécessite l'utilisation d'acides forts comme : l'acide nitrique (HNO_3), et l'acide chlorhydrique (HCl).

Une des principales propriétés des solutions acides est de pouvoir dissoudre des matériaux. Le pouvoir de dissolution dépend de l'acide, de sa concentration et de la nature chimique du matériau. Selon le type de l'attaque acide, une partie (ou la totalité) des cations métalliques est libérée et se dissout dans la solution d'extraction.

Nous avons utilisé les acides suivants pour minéraliser totalement ou partiellement nos échantillons :

- **La première méthode est une attaque par un seul acide (HCl) :**

Pour la solubilisation des éléments métalliques nous avons procédé comme suit :

4ml de l'acide concentré (HCl) ajouté à la prise d'essai de 1,0 g de sédiment et on procède au chauffage pendant deux heures sur une plaque chauffante à une température de 70°C . Le résidu sec est repris deux fois par de HCl à 1N.

- **La deuxième méthode est une combinaison de deux acides (HNO_3 , HCl) :**

La solubilisation des éléments métalliques a été réalisée en attaquant 1,0 g de sédiment par 6ml de HNO_3 et 6ml de HCl pendant deux heures sur une plaque chauffante à 70°C . Le résidu sec est repris deux fois par de HCl à 1N.

C-Filtration :

Après l'attaque acide, les échantillons sont filtrés à l'aide de papiers filtres afin d'éliminer les particules en suspension. Les solutions filtrées sont ensuite conservées dans des flacons en polyéthylène jusqu'au moment de l'analyse [38].

D-Conditionnement des échantillons :

Pour l'analyse des micropolluants minéraux, il est recommandé d'éviter l'utilisation de flacons en verre, privilégiant plutôt des contenants en plastique afin de minimiser les risques de contamination. En général, les échantillons doivent être conservés à une température inférieure à 4°C , à l'abri de la lumière, jusqu'au moment de l'analyse.

La durée maximale de stockage dépend des paramètres analysés. Concernant les composés minéraux, il est conseillé de limiter cette période afin de prévenir toute perte ou altération des

analytes, avec une limite recommandée ne dépassant pas deux mois pour la majorité des métaux. [38].

III-5-2-Dosage du Fe :**Mode opératoire :**

On commence l'analyse selon la méthode spectrophotométrie, on fait un prélèvement de 15mL de la solution à analyser et le transfère dans un tube, on ajoute 5ml de la solution de thiocyanate de potassium (KCNS).

Le Fe est finalement dosé par spectrophotométrie à 460nm après la formation du complexe rouge thiocyanate de fer(III) FeSCN^{2+} .

III-5-3- Dosage du Co :**Mode opératoire :**

Le dosage du cobalt(II) dans les sédiments a été réalisé en deux étapes principales : extraction du métal des matrices solides, puis dosage colorimétrique par complexation avec le 4-(5-chloropyridyl-(2))-azol-m-phénylènediamine, couramment abrégé 5-Cl-PADAB. Les échantillons de sédiments ont d'abord été séchés à l'air libre, broyés et tamisés à 200 μm . Une masse connue (environ 1 g) a ensuite été traitée selon la méthode d'extraction séquentielle modifiée de Tessier et al. (1979), permettant de séparer les différentes fractions du cobalt (échangeable, liée aux carbonates, aux oxydes, à la matière organique et au résidu). Après centrifugation et filtration, la phase liquide contenant le cobalt extractible a été conservée à 4 °C jusqu'à l'analyse.

Le dosage colorimétrique repose sur la formation d'un complexe rose entre les ions Co^{2+} et le 5-Cl-PADAB en milieu légèrement acide ($\text{pH} > 5$). Pour cela, un volume approprié de l'extrait a été mélangé à une solution tampon acétate ($\text{pH} \approx 5,5$), puis à un excès de réactif 5-Cl-PADAB. Après dilution dans une fiole jaugée et un temps de réaction de 10 minutes à température ambiante, l'absorbance du complexe formé a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible à 520 nm. La concentration en cobalt(II) a été déterminée par interpolation sur une courbe d'étalonnage obtenue à partir de solutions standard de Co^{2+} traitées dans les mêmes conditions. [52].

IV-5-4-Dosage du Zn :**Mode opératoire :**

On commence l'analyse selon la méthode spectrophotométrie, on fait un prélèvement de 5 ml de la solution à analyser et le transfère dans un tube on y ajoute 0,2 ml de l'acide chlorhydrique (HCl), après cela on ajoute 4 ml de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) à 10%, et une goutte de sulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) à 10%, en agitant après chaque addition ; au bout de quelques minutes, ajoute 0,2 ml de ferrocyanure de potassium $\text{K}_3(\text{FeCN})_6$ on laisse au repos à l'obscurité pendant 5 minutes.

Le Zn est dosé par spectrophotométrie à 650 nm après la formation du complexe bleu ferrocyanure de zinc ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$) [53].

III-5-5-Dosage du Pb :

Le dosage du plomb (Pb^{2+}) dans les sédiments a été réalisé par spectrophotométrie UV-Visible via la formation d'un complexe dithizonate en présence d'ions cyanure. Après digestion des sédiments à l'acide nitrique, une aliquote de la solution a été ajustée à un pH compris entre 7 et 9 à l'aide d'un tampon phosphate ou borate. Une solution de cyanure a été ajoutée afin de stabiliser le complexe primaire Pb-dithizonate.

Le complexe formé a ensuite été extrait par un volume équivalent de tétrachlorure de carbone (CCl_4), ce qui a donné une coloration rose-rouge très sensible. L'absorbance de la phase organique a été mesurée à 510 nm, et la concentration en plomb a été déterminée par interpolation sur une courbe d'étalonnage réalisée avec des solutions standards de Pb^{2+} [54].

III-5-6-Dosage du Cd :

Le dosage du cadmium (Cd^{2+}) dans les sédiments a été effectué par spectrophotométrie UV-Visible en formant un complexe dithizonate spécifique. Après digestion des échantillons à l'acide nitrique, la solution obtenue a été ajustée à un pH supérieur à 6 à l'aide d'un tampon approprié. Les ions cadmium ont alors réagi avec la dithizone pour former un dithizonate de cadmium primaire, stable en milieu fortement alcalin. Ce complexe a été extrait par addition d'un volume équivalent de tétrachlorure de carbone (CCl_4), conduisant à une coloration rose-rouge très sensible. L'absorbance de la phase organique a été mesurée à une longueur d'onde spécifique (environ 515 nm), permettant la quantification du cadmium par comparaison avec une courbe d'étalonnage établie à partir de solutions standards [54].

III-5-2-Dosage du Cu :

Le dosage du cuivre (Cu^{2+}) dans les sédiments a été réalisé par spectrophotométrie UV-Visible grâce à la formation d'un complexe bleu spécifique avec la cuprizone (bis

(cyclohexylidènehydrazide) de l'acide oxalique). Après digestion acide des échantillons, la solution obtenue a été ajustée à un pH faiblement alcalin, généralement autour de 8, à l'aide d'un tampon approprié. En présence de cuprizone, les ions cuivre (II) forment un complexe stable bleu, dont l'absorbance a été mesurée à une longueur d'onde spécifique, généralement proche de 580 nm. La concentration en cuivre a été déterminée par comparaison avec une courbe d'étalonnage préparée à partir de solutions standards de Cu^{2+} [54].

III-6-Résultat et discussion :

III-6-1-Les résultats de la mesure de l'humidité :

La figure III.2 montre la teneur en humidité dans les trois points de prélèvement (S1, S2 et S3).

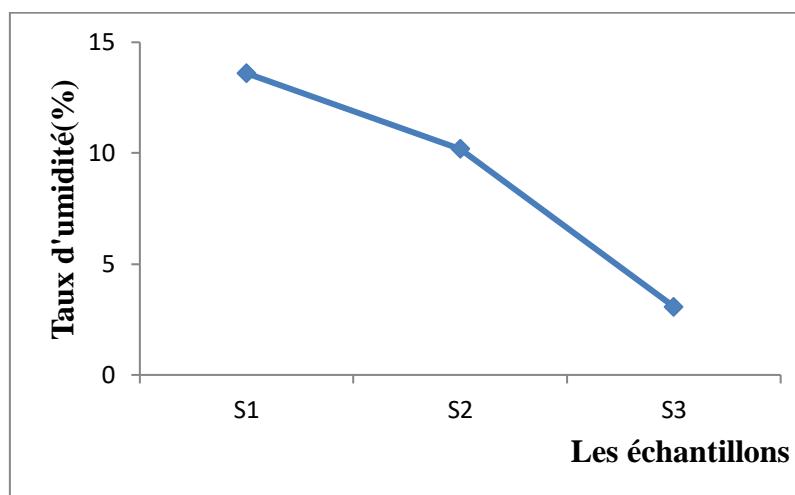


Figure III.2 : Variation du taux d'humidité en fonction des points de prélèvements.

La teneur en humidité dans les deux points de prélèvement S1 et S2 est élevée par rapport au point S3. Car ce prélèvement est très loin du virage d'oued Seybouse (environ 20 m).

III-6-2-Les résultats de mesure de la matière organique :

La figure suivante représente le taux des matières organiques dans chaque échantillon prélevé.

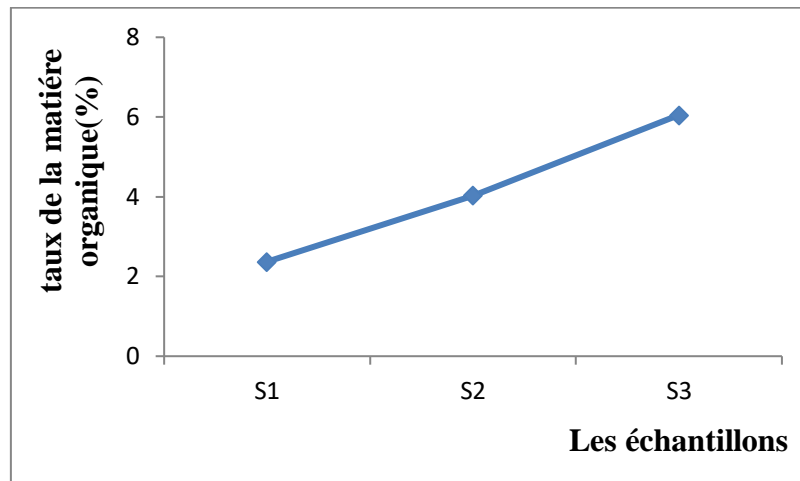


Figure III.3: Variation du taux des matières organiques en fonction des points de prélèvements.

Le taux des matières organiques augmente de S1 à S3. Ceci est dû à la nature des différents rejets industriels et urbains. Ainsi que l'accumulation de la matière organique dans les rejets d'Arcelor –Mittal-Steel (S1) et de l'oued meboudja (S2).

III-6-3-Les résultats de la mesure du pH :

Les mesures du pH des échantillons de sédiments en fonction des trois points de prélèvements (S1, S2 et S3) sont représentées par la figure III.4 :

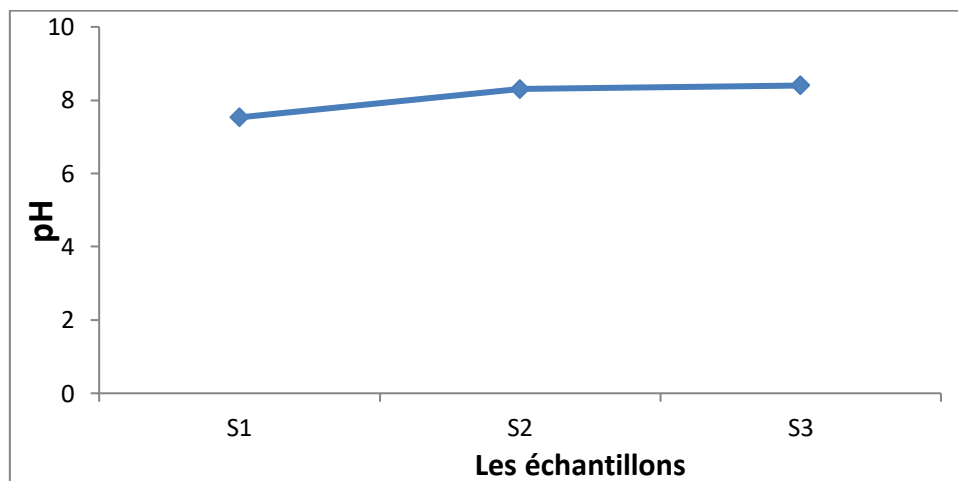


Figure III.4 : Variation du pH en fonction des points de prélèvements.

Les valeurs du pH montrent que le milieu est basique, Ce caractère basique reflète bien la nature sédimentaire, dominée par des terrains calcaires. Ainsi une augmentation du pH permet l'accumulation des métaux dans les sédiments.

III-6-4-Les résultats de la mesure du Conductivité :

Cette méthode consiste à extraire les sels solubles contenus dans un échantillon de sédiment en utilisant de l'eau, selon des conditions strictement définies. L'extraction est réalisée avec un rapport massique de 1/5 entre le sédiment sec et le volume d'eau. Les mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre Mettler-Toledo MPC 227, équipé d'une sonde de température assurant une correction automatique à 25 °C. Les résultats sont affichés directement par l'appareil et exprimés en $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Les mesures de la conductivité des échantillons de sédiments en fonction des trois points de prélèvements (S1, S2 et S3) sont représentées par la figure III.5 :

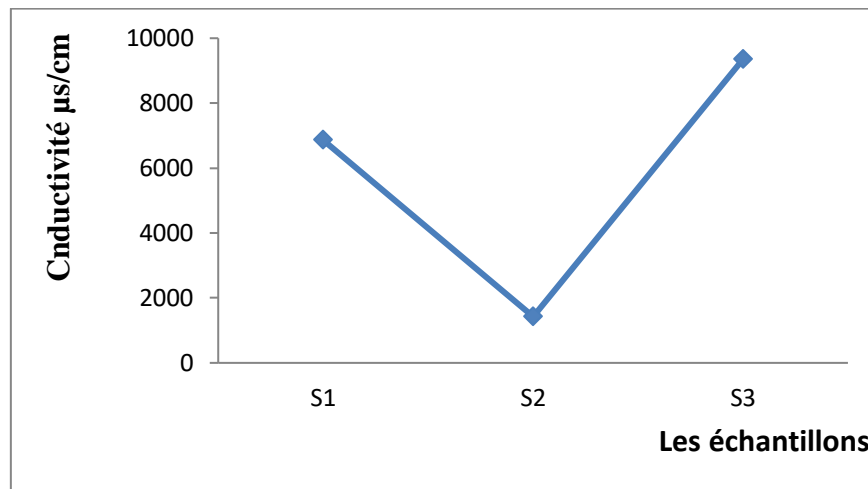


Figure III.5 : Variation de la conductivité en fonction des points de prélèvements.

Les mesures de conductivité effectuées sur les extraits aqueux des sédiments ont révélé une forte variabilité entre les échantillons. Les valeurs obtenues sont de $6870 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour S1, $1245 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour S2 et $9350 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour S3. Ces résultats indiquent une forte minéralisation des sédiments S1 et S3, traduisant une probable influence anthropique ou une pollution saline, tandis que S2 présente une faible conductivité, suggérant un milieu moins impacté. Cette hétérogénéité met en évidence des conditions environnementales contrastées entre les sites d'échantillonnage.

III-7-Influence de la granulométrie sur la composition des sédiments en métaux lourds :

Les résultats trouvés par la spectrophotométrie UV/Visible sont donnés en mg/L, pour convertir ces résultats finaux en mg/kg d'échantillon sec on a utilisé la relation suivante :

$$C = [(A.V)/P].F \quad (11)$$

D'où :

C : concentration du métal dans l'échantillon (mg/kg).

A : concentration du métal dans la solution dosée (mg/L).

V : volume final en ml.

P : prise d'échantillon en g.

F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

Pour étudier l'effet de la granulométrie des sédiments sur leur composition en métaux lourds, on a procédé à l'analyse des échantillons entiers, ensuite à une séparation granulométrique de trois fractions (grossière (200-180 μ m), moyenne (160-140 μ m) et fine (<63 μ m)).

Le graphe suivant représente les concentrations de fer dans les trois sédiments.

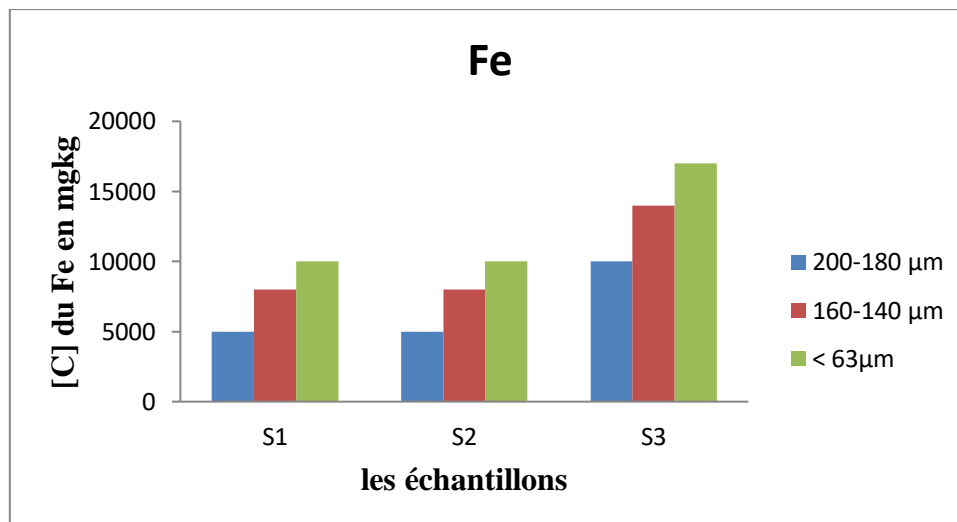


Figure III.6 : Concentration du fer en fonction de la taille des grains.

Dans le cas du fer, on a observé des distributions très semblables entre les fractions granulométriques des sites analysées S1 et S2. D'autre part, la fraction la plus fine des sédiments de S3 présente une concentration de 17000 mg/kg, significativement supérieure à celles déterminées pour les sites S1 et S2.

Les résultats de la figure 6 montrent que la concentration de fer augmente significativement avec la diminution de la taille des grains.

Le graphe suivant représente les concentrations de cobalt dans les trois sédiments.

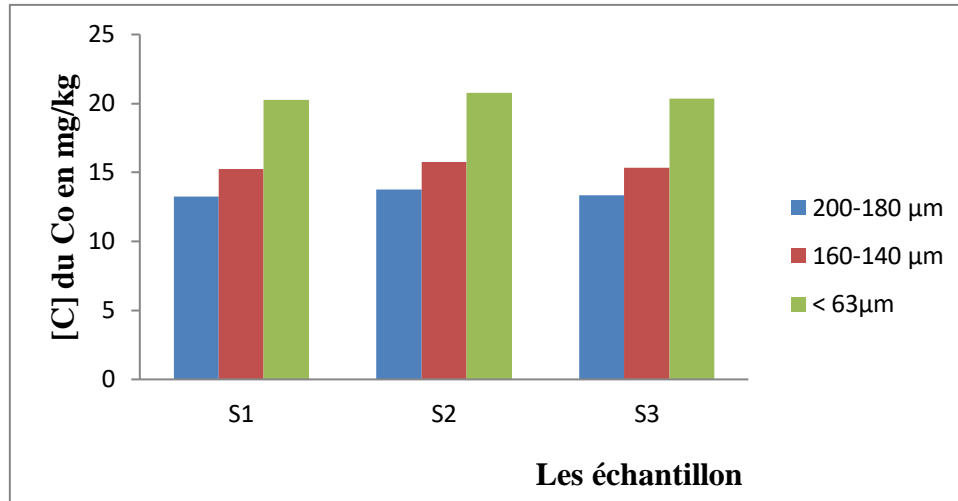


Figure III.7 : Concentration du cobalt en fonction de la taille des grains.

Le cobalt a montré des distributions semblables sur les sites, selon la figure 7 la concentration des métaux étudiés augmente avec la diminution de la granulométrie. D'autre part, la fraction la plus fine des sédiments présente une concentration significativement supérieure à celles déterminées pour les autres fractions.

Le graphe suivant représente les concentrations de zinc dans les trois sédiments.

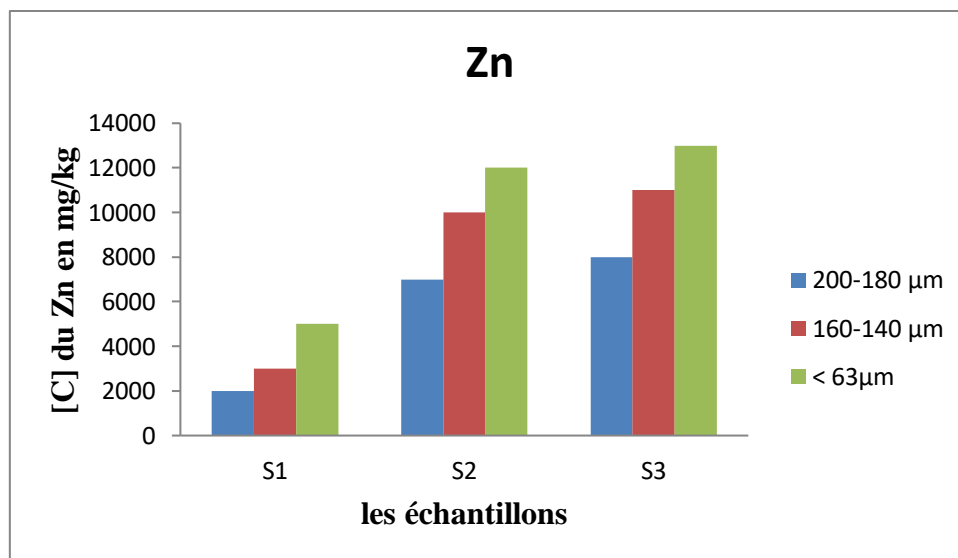


Figure III.8 : Concentration du zinc en fonction de la taille des grains.

L'analyse des fractions granulométriques des sédiments prélevés aux sites S1, S2 et S3 révèle une augmentation marquée de la concentration en zinc à mesure que la taille des particules

diminue. Il apparaît ainsi que les particules les plus fines sont les plus chargées en métaux lourds, ce qui souligne l'influence significative de la granulométrie sur la répartition des éléments métalliques dans les sédiments. Par ailleurs, les fractions fines des sédiments des stations S2 et S3 présentent des caractéristiques similaires, tandis que celle du site S1 affiche une teneur en zinc de 5000 mg/kg, nettement inférieure à celles relevées dans les deux autres sites.

Ces résultats mettent en évidence l'importance de prendre en compte la granulométrie dans l'évaluation de la contamination métallique des sédiments. Les particules de petite taille tendent à accumuler davantage de métaux, raison pour laquelle de nombreux chercheurs recommandent l'analyse de cette fraction fine (<63 μm) pour permettre des comparaisons fiables entre différentes zones [55].

Le graphe suivant représente les concentrations de plomb dans les trois sédiments.

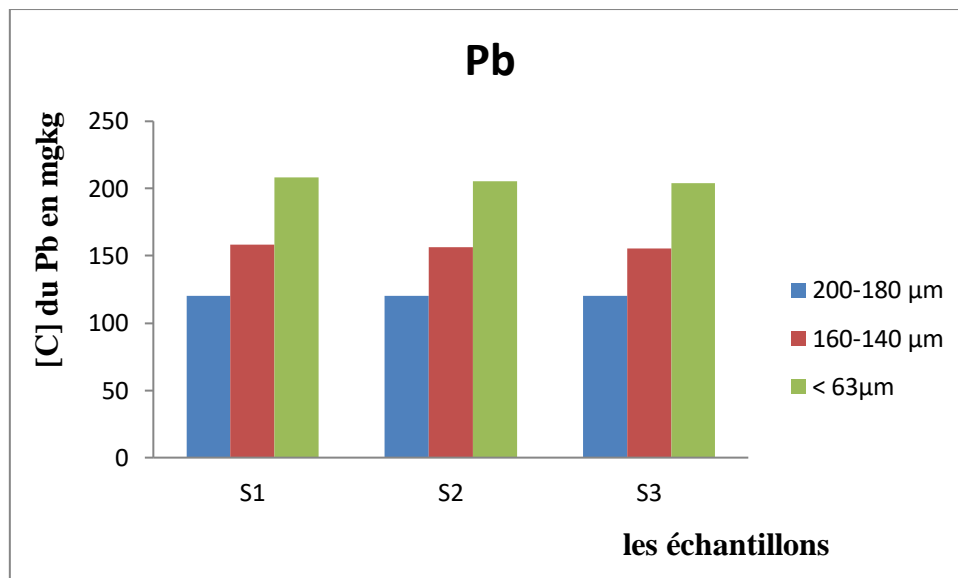


Figure III.9: Concentration du plomb en fonction de la taille des grains.

Les résultats obtenus dans l'analyse des fractions granulométriques des sédiments dans les sites S1, S2 et S3 ont montré que la concentration en plomb (Pb) varie en fonction de la taille des particules. La fraction fine (< 63 μm) présente systématiquement les concentrations les plus élevées, avoisinant 220 mg/kg, tandis que la fraction grossière (200–180 μm) affiche les teneurs les plus faibles, autour de 130 mg/kg. La fraction intermédiaire (160–140 μm) montre des valeurs intermédiaires, comprises entre 150 et 170 mg/kg.

Cette répartition révèle une affinité marquée du plomb pour les particules fines, ce qui est cohérent avec les connaissances établies en géochimie des sédiments. En effet, les particules fines possèdent une surface spécifique élevée, favorisant l'adsorption des métaux lourds. De

plus, elles contiennent souvent davantage de matière organique et d'oxydes métalliques (Fe, Mn), susceptibles de complexer les ions Pb^{2+} .

Le graphe suivant représente les concentrations de cadmium dans les trois sédiments.

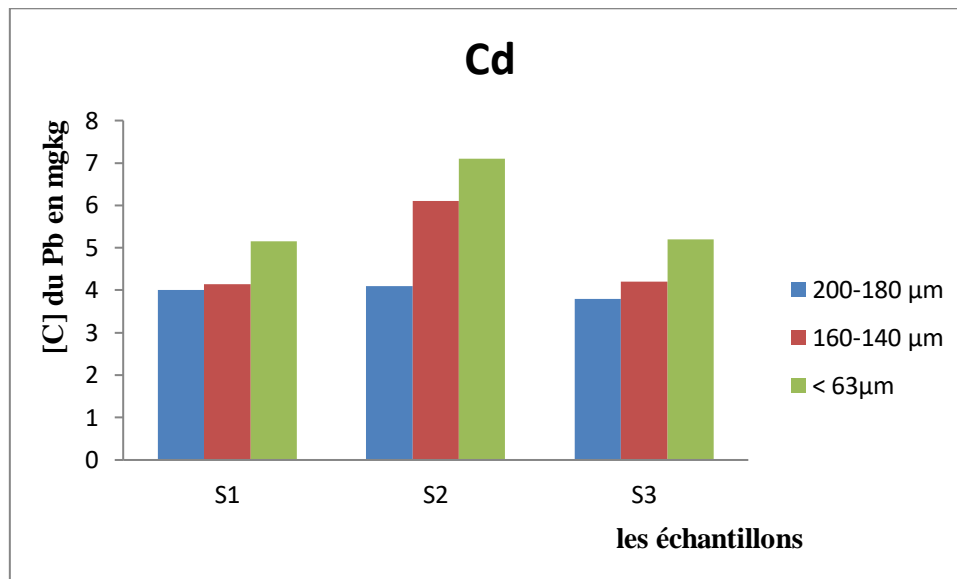


Figure III.10 : Concentration du cadmium en fonction de la taille des grains.

L'analyse des concentrations en cadmium (Cd) dans les différentes fractions granulométriques des sédiments pour les sites S1, S2 et S3 révèle une tendance nette d'enrichissement du Cd dans la fraction fine (< 63 μm).

Dans tous les sites, la fraction < 63 μm présente les concentrations les plus élevées, atteignant jusqu'à 7,5 mg/kg à S2. Les fractions intermédiaires (160–140 μm) montrent des concentrations légèrement inférieures (\approx 6,5 mg/kg à S2). Les fractions grossières (200–180 μm) contiennent les teneurs les plus faibles, avoisinant 4 mg/kg.

Cette distribution confirme que le cadmium, comme d'autres métaux lourds, se fixe préférentiellement sur les particules fines, en raison de leur surface spécifique plus importante et de leur composition riche en matière organique, argiles, et oxydes métalliques.

Sur le plan environnemental, il est à noter que les concentrations mesurées, notamment dans la fraction fine de S2, dépassent largement le seuil (3,53 mg/kg) défini par Mac Donald et al. (2000). Cela indique une probabilité élevée d'effets toxiques sur les organismes benthiques exposés à ces sédiments, notamment dans les zones où la granulométrie fine est dominante. Le graphe suivant représente les concentrations de cuivre dans les trois sédiments.

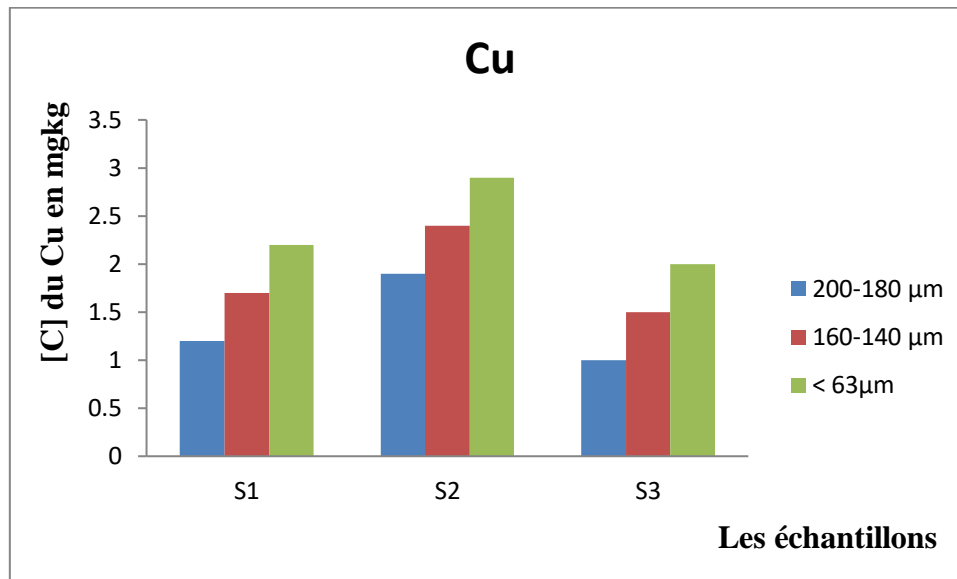


Figure III.11 : Concentration du cuivre en fonction de la taille des grains.

Les sédiments présentent une majorité de particules fines (< 63 μm), surtout dans l'échantillon S2 (2,9 mg/Kg), ce qui peut favoriser la rétention des polluants. S2 est aussi plus riche en fractions grossières, traduisant une granulométrie plus hétérogène. Cela peut refléter une origine mixte des dépôts ou des conditions de dépôt variables entre les sites.

L'étude comparative des teneurs en métaux dans les fractions fines des sites analysés montre des variations notables, notamment pour le fer (Fe), le cobalt (Co), le zinc (Zn), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et le cuivre (Cu). Parmi ces éléments, le zinc se distingue par ses concentrations particulièrement élevées, ce qui suggère qu'il pourrait constituer un bon indicateur des apports d'origine anthropique dans l'environnement local.

III-8-Résultats du dosage des métaux :

L'analyse des trois fractions granulométriques différentes grossière (200-180 μm), moyenne (160-140 μm) et fine (<63 μm) confirme le rôle du matériel fin dans la détermination des concentrations des métaux lourds dans les sédiments.

Les résultats des dosages de fer dans les trois échantillons sont représentés par la figure III.12:

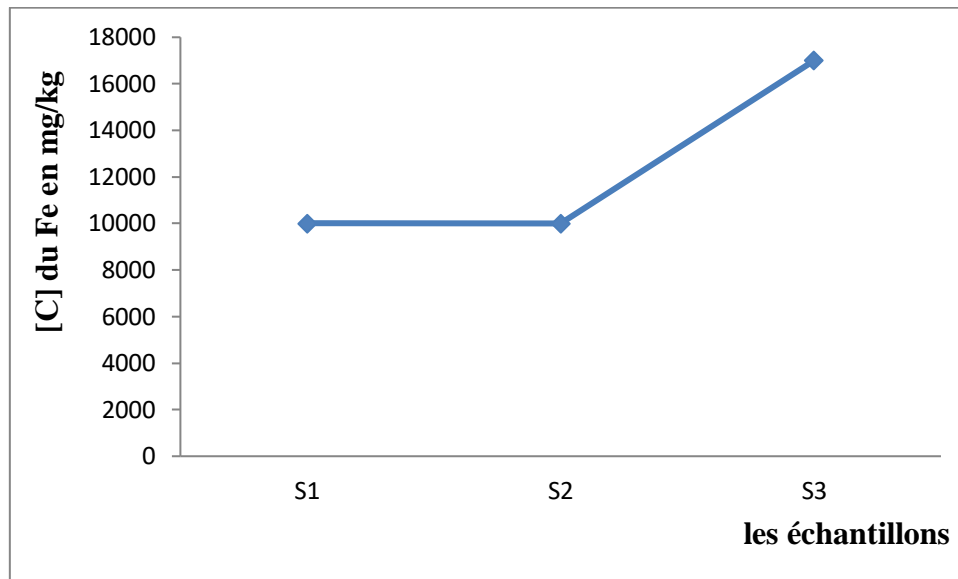


Figure III.12 : Résultats de dosage de fer en fonction des points de prélèvements.

La concentration de Fe augmente légèrement de S1 à S2 puis augmente brusquement au point S3 où la teneur maximale atteint 17000 mg/kg qui est dû à la forte charge des eaux usées, on note que le Fe est abondant dans tous les sites étudiés, puisque ce dernier est probablement lié aux rejets de l'usine Arcelor-Mittal ainsi que la pollution atmosphérique engendrée par cette installation industrielle.

Les concentrations du cobalt dans les trois échantillons sont représentées par la figure III.13:

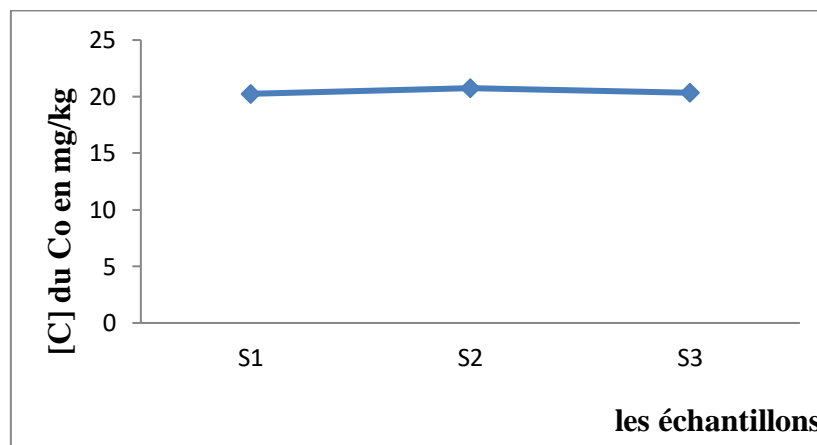


Figure III.13 : Résultats de dosage de cobalt en fonction des points de prélèvements.

Pour cet élément, on note des concentrations particulièrement semblables au niveau des trois sites. Ce résultat peut s'expliquer par le déversement des eaux usées des agglomérations. Donc la source de pollution par cet élément pourrait être anthropique.

La figure III.14 représente les concentrations du zinc dans les trois sédiments.

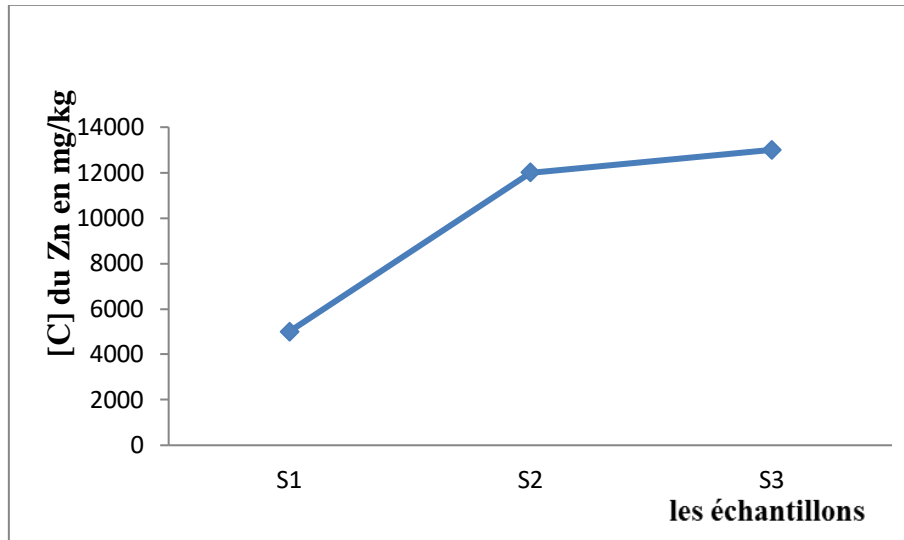


Figure III.14: Résultats de dosage de zinc en fonction des points de prélèvements.

Les résultats de l'analyse du Zn dans les sédiments étudiés montrent que ces sédiments sont chargés en cet élément, les concentrations de zinc dans les sédiments aux points de prélèvement S1 et S2 et S3 très élevées.

Les valeurs dans les sédiments sont très importantes 5000 mg/kg et 12000mg/kg et 13000 mg/kg pour les points S1, S2, S3 respectivement à cause des rejets industriels (les piles d'accumulation 44% à 47% de zinc, 12% à 13% les produits ferreux protégés par le zinc contre la corrosion¹¹ à 13% des caoutchoucs, 8 à 9% des papiers-carton, etc....). Soulignant ainsi une pollution modérée par cet élément.

La figure III.15 représente les concentrations du cadmium dans les trois sédiments.

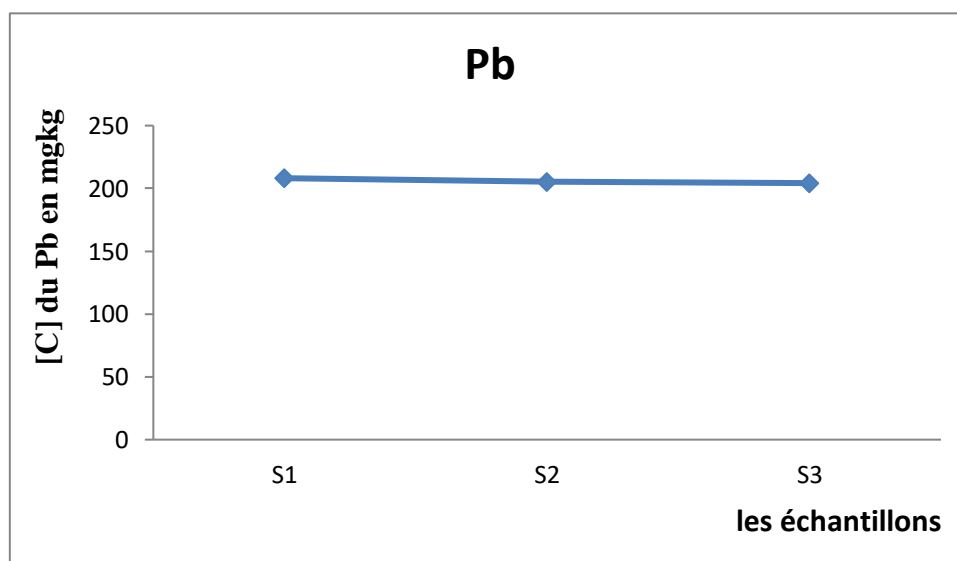
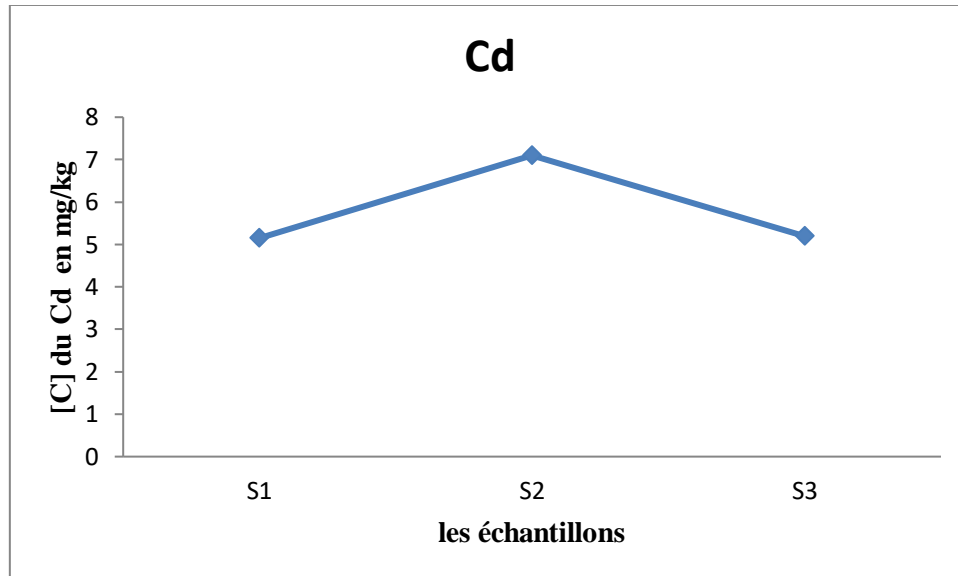


Figure III.15 : Résultats de dosage de plomb en fonction des points de prélèvements.

Les résultats de l'analyse du plomb (Pb) dans les sédiments montrent des concentrations relativement élevées : 208,1 mg/kg pour l'échantillon S1, 205,2 mg/kg pour S2 et 204,2 mg/kg pour S3. Ces valeurs, proches les unes des autres, suggèrent une contamination généralisée de la zone d'étude.

La figure III.16 représente les concentrations du cadmium dans les trois sédiments.

**Figure III.16**: Résultats de dosage de cadmium en fonction des points de prélèvements.

La figure 11 montre les concentrations en cadmium (Cd) dans les trois échantillons de sédiments. On observe que S2 présente la valeur la plus élevée (7,1 mg/kg), suivie de S3 (5,2 mg/kg) et S1 (5,15 mg/kg). Cette distribution suggère une contamination généralisée, avec une accumulation plus marquée dans S2, possiblement liée à sa granulométrie plus fine et à des conditions locales favorisant la rétention du Cd.

La figure III.17 représente les concentrations du cuivre dans les trois sédiments.

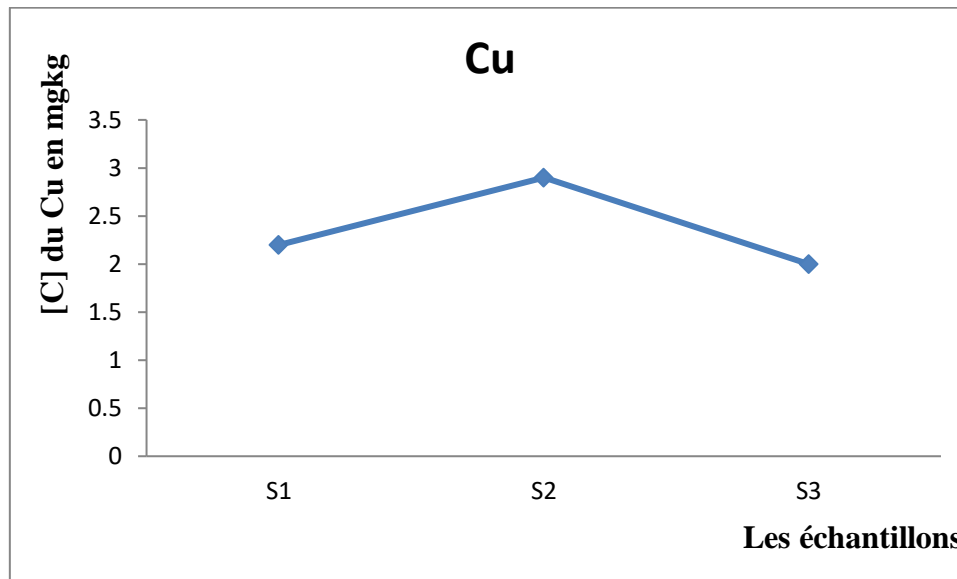


Figure III.17 : Résultats de dosage de cuivre en fonction des points de prélèvements.

La courbe montre la répartition des concentrations en cuivre (Cu) dans les échantillons S1, S2 et S3. On observe une légère variation, avec une teneur maximale dans S2 (2,9 mg/kg), suivie de S1 (2,2 mg/kg) et S3 (2,0 mg/kg). Cette tendance reflète une contamination faible à modérée, possiblement influencée par la granulométrie ou les conditions spécifiques du site.

En général la classification en fonction de la concentration de ces métaux dans chaque site donne globalement : $Zn > Fe > Pb > Co > Cd > Cu$.

Les analyses au niveau de S1 et S2 et S3 montrent que les taux les plus élevés en éléments métalliques sont obtenus dans le cas du Zn. Élément métallique caractéristiques d'une pollution de type urbaine sans toutefois négliger une origine dû au lessivage des terrains géologiques avoisinant.

La faible concentration en cuivre (Cu) observée dans les sédiments pourrait s'expliquer par sa forte mobilité dans l'environnement. En effet, le cuivre peut être plus soluble sous certaines conditions (pH acide, faible teneur en matière organique), ce qui favorise sa migration vers la phase dissoute ou sa désorption des particules fines, réduisant ainsi sa rétention dans la phase solide des sédiments.

III-9-Etude comparative des deux voies de minéralisation :

L'étude comparative a été faite en fonction des concentrations des métaux (Fe, Co, Zn, Pb, Cd, et Cu dans) dans les trois échantillons par les deux méthodes (solubilisation par le mélange $HNO_3 \setminus HCl$ et la solubilisation par l'acide HCl)

Les résultats de dosages de fer dans les échantillons par les deux méthodes sont représentés par la figure III.18 :

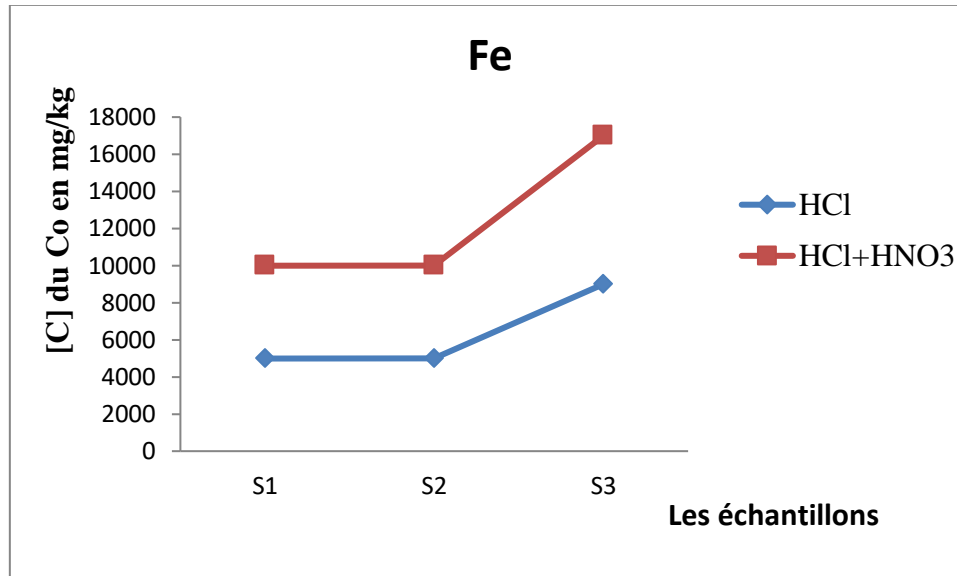


Figure III.18 : Résultats de dosage de fer par les deux protocoles de minéralisations.

D'après la figures III.18, les résultats trouvés en utilisant l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide chlorhydrique (HCl) sont supérieurs à ce trouvés avec de l'acide chlorhydrique (HCl).

les résultats du Fe dans tout les points de prélèvement on utilisant les deux protocoles de digestion confirment que le mélange diiacide est le mieux préconisé.

Les concentrations du cobalt dans les trois points d'échantillonnages en utilisant les deux voies préconisées sont représentées par la figure III.19 :

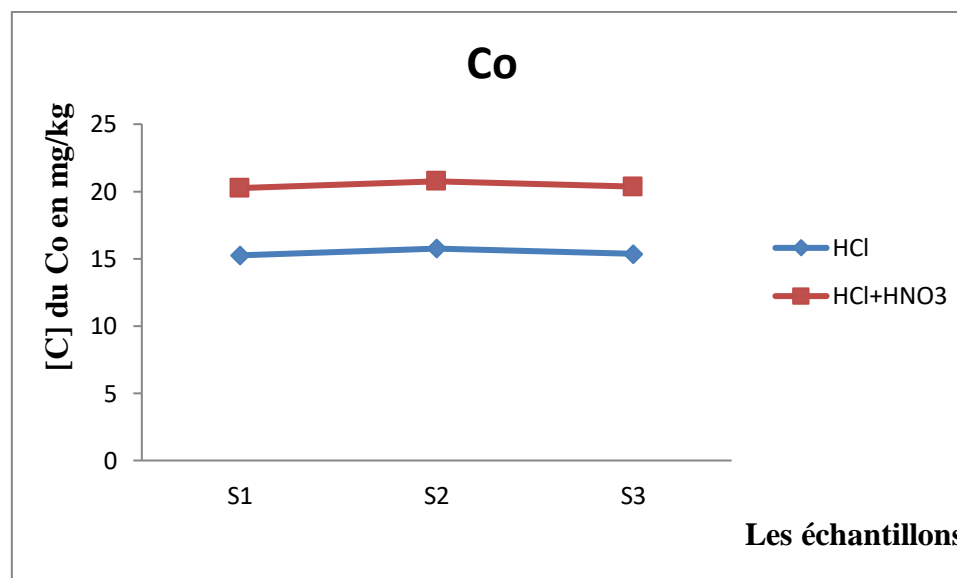


Figure III.19 : Résultats de dosage de cobalt par les deux protocoles de minéralisations.

La solubilisation par les deux modes de solubilisation est efficace, mais à chaque fois le taux de solubilisation par le mélange d'acide l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide chlorhydrique (HCl) est plus fort que l'attaque par l'acide chlorhydrique (HCl) ; le mélange diacide donne des concentrations supérieures dans tous les points de prélèvements.

La figure III.20 représente les différentes concentrations de zinc obtenues par les deux protocoles :

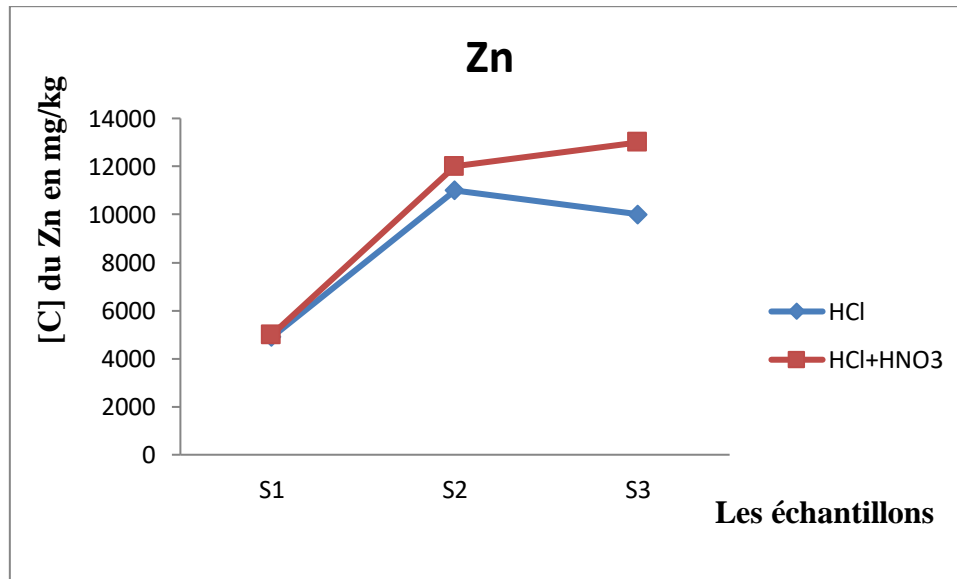


Figure III.20 : Résultats de dosage de zinc par les deux protocoles de minéralisations.

D'après cette étude, on remarque que les teneurs en Zn trouvées lors du dosage par spectrophotométrie UV/Visible en utilisant le mélange d'acide nitrique (HNO_3) et d'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide chlorhydrique (HCl) seule presque semblable dans S1 et S2. Dans S3 les résultats trouvés en utilisant le mélange d'acide nitrique (HNO_3) et d'acide chlorhydrique (HCl) sont supérieurs à ceux trouvés avec l'acide chlorhydrique (HCl). Ce qui prouve que ce mélange diacides est efficace et acceptable.

La figure III.21 représente les différentes concentrations de Pb obtenues par les deux protocoles :

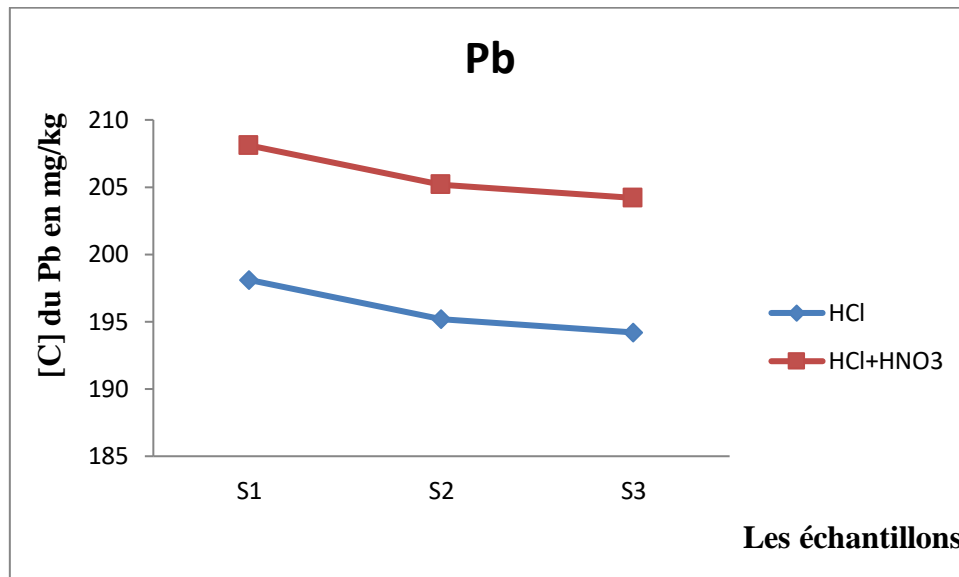


Figure III.21 : Résultats de dosage de plomb par les deux protocoles de minéralisations.

Ce graphique montre l'évolution des concentrations en plomb (Pb) en mg/kg dans trois échantillons de sédiments (S1, S2, S3), en fonction du réactif d'extraction utilisé (HCl seul ou HCl + HNO₃). On constate que le mélange HCl + HNO₃ permet d'extraire davantage de plomb que HCl seul, ce qui reflète une meilleure efficacité liée au pouvoir oxydant de l'acide nitrique. Par ailleurs, une légère diminution des concentrations en Pb est observée du sédiment S1 au sédiment S3, suggérant une variation spatiale de la contamination.

La figure III.22 représente les différentes concentrations de Cadmium obtenues par les deux protocoles :

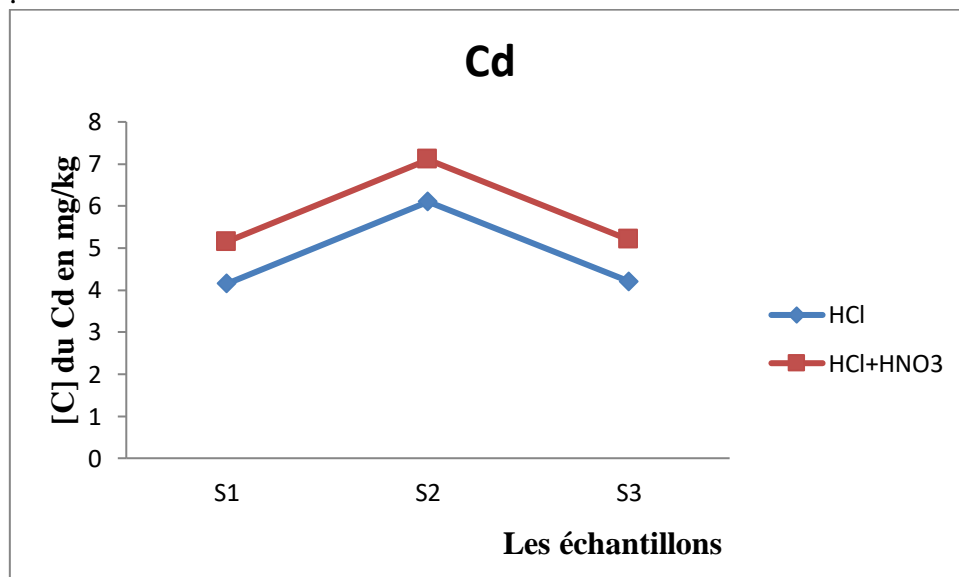


Figure III.22 : Résultats de dosage de Cadmium par les deux protocoles de minéralisations.

Le graphique illustre les teneurs en cadmium (Cd) dans trois échantillons de sédiments (S1 à S3), en fonction du procédé d'extraction utilisé (HCl seul ou mélange HCl + HNO₃). Les résultats montrent que l'extraction avec HCl + HNO₃ libère systématiquement plus de Cd que HCl seul, ce qui peut être attribué à la présence de l'acide nitrique, connu pour son pouvoir oxydant. La concentration maximale est observée dans l'échantillon S2, traduisant une accumulation plus marquée de Cd à ce niveau, tandis que les échantillons S1 et S3 présentent des teneurs plus faibles et similaires, révélant une distribution non uniforme du cadmium dans les sédiments.

La figure III.23 représente les différentes concentrations de Cadmium obtenues par les deux protocoles :

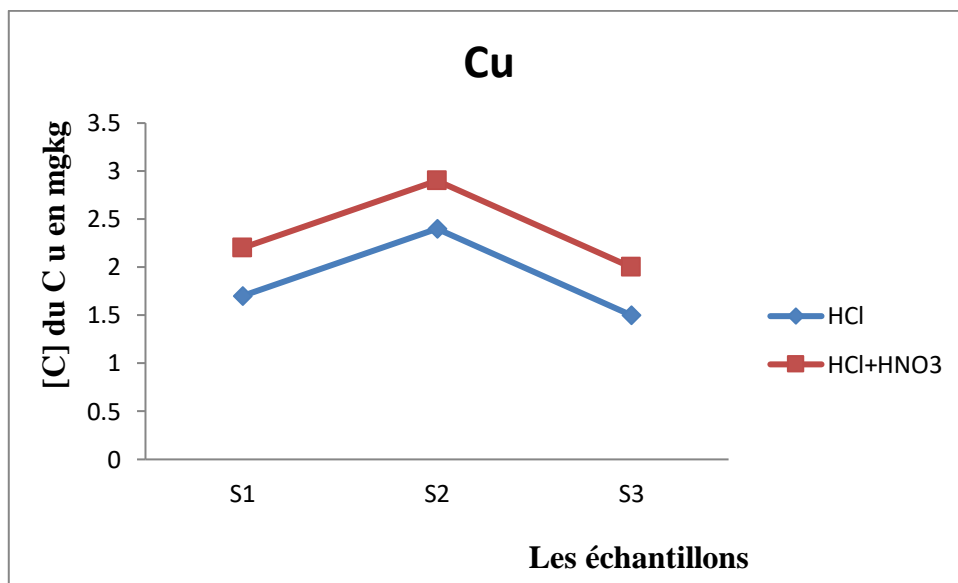


Figure III.23 : Résultats de dosage de Cuivre par les deux protocoles de minéralisations. Ce graphique présente les concentrations en cuivre (Cu) dans trois échantillons de sédiments (S1 à S3), en fonction du réactif d'extraction utilisé (HCl seul ou HCl + HNO₃). Les résultats montrent que l'extraction à l'aide du mélange HCl + HNO₃ donne systématiquement des concentrations plus élevées, en raison de la meilleure solubilisation offerte par l'acide nitrique. Le pic observé dans l'échantillon S2 pourrait refléter une accumulation ponctuelle, possiblement liée à un phénomène de **migration du cuivre au sein des couches sédimentaires**. Malgré cette variation, toutes les concentrations mesurées restent en dessous des valeurs limites admises pour les sédiments, ce qui indique un niveau de contamination faible à modéré, sans impact écologique immédiat.

III-10-Normes admissibles :

La présence de métaux à des teneurs décelables dans l'environnement ne signifie pas nécessairement qu'il y a pollution. Car certains métaux à des teneurs naturelles joue un rôle essentiel dans le processus biochimique ; mais sa présence en forte concentration dépasse les normes, entraine fortement une pollution.

Tableau III-1 : Normes admissibles aux éléments traces en mg/kg de sédiment.

Les éléments traces en mg/kg	Normes admissibles	Auteur
(Fe)	107	Hakanson (1984) [56]
cobalt (Co)	10	Jean-Yves et al (1983) [57]
zinc (Zn)	3730	Jadal et al. (2002) [58]
Plomb (Pb)	91.3	MacDonald et al., 2000 (NOAA/CCME) [59]
Cuivre (Cu)	108	MacDonald et al., 2000[59]
Cadmium (Cd)	3.5	MacDonald et al., 2000[59]

Dans cette étude expérimentale on a constaté que les teneurs en métaux dans les sédiments sont plus élevées et dépassent les normes admissibles.

On a également détecté une pollution des métaux (Fe, Co, Zn, Pb et Cd) dans les sédiments de l'Oued Seybouse et son affluent (Meboudja). Ces pollutions aux métaux lourds sont causées par le déversement de rejet industriel non traités.

Tableau III-2 : Récapitulatif des données chimiques des six sédiments.

Caractéristique	Echantillon S1	Echantillons S2	Echantillons S3
Taux d'humidité	13,60%	10,19%	3,08%
Taux de la matière organique	2,37%	4,03%	6,05%
pH	7,53	8.30	8.40
Conductivité (en $\mu\text{s}/\text{cm}$)	6870	9350	1245
Dosage des éléments (en mg/kg)	Fe : 10000,88 Co : 20,25 Zn : 5000 Pb : 208,1 Cd : 5,15 Cu : 2,2	Fe : 10000,75 Co : 20,75 Zn : 12000 Pb : 205,2 Cd : 7,1 Cu : 2,9	Fe : 17000 Co : 20,35 Zn : 13000 Pb : 204,2 Cd : 5.2 Cu : 2,0

Conclusion :

Les métaux (fer, cobalt, zinc, plomb et cadmium) trouvés dans les sédiments à des concentrations dépassant les normes admissibles dans certains points de prélèvement le long de l'oued Seybouse et son affluent Meboudja dans la zone industrielle d'Annaba sont largement impliqués dans les cycles biogéochimiques sous différentes formes chimiques. Dans les eaux

naturelles, ils sont présents dans la phase dissoute que particulaire et peuvent évoluer en fonction des conditions physico-chimiques du milieu. Cependant, les métaux ont tendance à contaminer progressivement l'environnement sous la pression des activités anthropiques. L'érosion et le lessivage des sols ainsi que les rejets ponctuels et diffus affectent en premier lieu les milieux aquatiques.

Conclusion
Générale

Conclusion générale :

Ce travail a permis d'évaluer l'état de contamination métallique des sédiments de l'oued Seybouse ainsi que de son affluent, l'oued Meboudja. L'analyse des sédiments a mis en évidence l'importance des paramètres physico-chimiques tels que le taux d'humidité, le pH, la conductivité électrique et la teneur en matière organique dans la caractérisation de la pollution.

Les concentrations en fer (Fe), cobalt (Co), zinc (Zn), plomb (Pb), cadmium (Cd), et cuivre (Cu) ont été mesurées par des techniques de spectrophotométrie UV/Vis à partir de plusieurs sites localisés dans la zone industrielle d'Annaba. Deux méthodes de minéralisation des échantillons ont été comparées : l'une utilisant un mélange d'acides chlorhydrique (HCl) et nitrique (HNO₃), et l'autre basée uniquement sur l'HCl. L'approche acido-mixte s'est révélée plus efficace pour la solubilisation des métaux étudiés.

Les niveaux de pollution métallique varient selon les sites de prélèvement, la zone industrielle située au point S3 sur l'oued Seybouse étant la plus contaminée, avec des concentrations atteignant environ 13 000 mg/kg pour le Zn et 17 000 mg/kg pour le Fe.

Par ailleurs, l'impact de la granulométrie des sédiments sur les concentrations en métaux lourds (Fe, Co, Zn, Pb, Cd, Cu) a été examiné. Les résultats montrent que les fractions les plus fines (<63 µm) sont celles qui renferment les teneurs métalliques les plus élevées.

Enfin, les niveaux détectés des métaux, majoritairement issus des rejets industriels, excèdent les limites réglementaires, suggérant un risque potentiel pour l'écosystème à long terme. Seul le cuivre présente une concentration inférieure à la norme, ce qui pourrait s'expliquer par sa migration ou sa dispersion dans l'environnement.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

Chapitre I :

- [1] **Samara, M. (2007).** Valorisation des sédiments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Lille).2p
- [2] **Souareba, T., Doumnang, J. C., Rondouba, P., Tarkodjiel, M., & Mahmoud, Y. (2024).** Evaluation de la contamination par les métaux lourds (Al, Fe, Mn, Ni, Zn, Cr, Cd et Pb) des sédiments du bassin du lac Léré, Mayo-Kebbi Ouest, Tchad. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 18(2), 723-736.
- [3] **Hammadi, A. (2017).** Détermination De Quelques Métaux Lourds Dans Les Sédiments. Impact Sur L'environnement. [Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar - Annaba].
- [4] **Charriau, A., (2009a).** Etat et sources potentielles de la contamination sédimentaire par les hydrocarbures. La 4ème rencontre scientifique de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie.
- [5] **Tran Ngoc, T., Abriak, N. E., Zentar, R., (2008).** Etude pour une utilisation des sédiments comme les matériaux routiers. Ecole des Mines de Douai. Département Civile et Environnementale. Douai.
France. 14p.
- [6] **Bedell J.P., Delolme C., Clément B., Devaux A., Durrieu C., Perrodin Y., Montuelle B., Babut M., Bray M., Garric J., Charrier C. , (2003).** Proposition d'une méthodologie d'évaluation des risques écotoxicologiques liés à la mise en dépôt sur sol ou en gravière de sédiments de dragage.
Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 244-245, 131-142.
- [7] **Capilla, X., (2005).** Dynamique de transfert du cadmium et du zinc au sein des dépôts de sédiments de curage végétalisés. Docteur en Sciences Agronomiques, Institut National Polytechnique de
Lorraine.182 p
- [8] **Ecotox Centre, (2012).** Surveillance de la qualité des sédiments en Suisse : État actuel des méthodes disponibles et mise en place de recommandations. Centre Suisse d'écotoxicologie appliquée, 34 p.

- [9] **Cazalet, M. L. (2012)**. Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques: Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [10] **BOUKEMMOUM Nour El Houda, N. A. (2019)**. Valorisation des sédiments de barrages.
- [11] **S.Bertreau, I.Martin, A.Vassiliadis. (1993)**.Le curage des cours d'eau lorsque les sédiments contiennent des éléments-traces toxiques. Le courrier de l'environnement de l'INRA, vol. 20, pp. 27-35.
- [12] **Agence de l'eau. (2002)**.Méthode de gestion et de réutilisation des sédiments pollués - Inventaire détaillé des techniques de curage, transport, traitement et usage des sédiments. [En ligne], p 126.
- [13] **L. Boucard. (2006)**.Valorisation de sédiments fluviaux stabilisés. Thèse de l'Université de Lille, p 206.
- [14] **B. A. Wills. (1988)**. Mineral Processing Technology. 4ième Edition. Oxford: Pergamon Press; p.855.
- [15] **F. Marot. (1997)**.Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. Thèse de l'Université du Havre, p 330.
- [16] **LE Hechoi. (1998)**.Etat de l'art des tests de traitabilité - Technique d'unepollution", Les cahiers techniques, CNRSSP, ISBN 2-9517290-1-4, p 37.
- [17] **Scordia, P. Y. (2008)**. Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Lille) ,p 13 .
- [18] **M.Mustin. (1987)**. Le compost", Editions François Dubusc, ISBN 2 864 72008 6,P 954
- [19] **Hedhli, M. (2010)**. Phytorestauration des sédiments de la rivière Saint-Charles et du port de Montréal contaminés aux métaux lourds et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- [20] Accesmad. (s.d.).Le cycle sédimentaire. Disponible sur :
http://mediatheque.accesmad.org/educmad/pluginfile.php/47940/mod_resource/content/1/Le%20cycle%20sedimentaire.pdf

Chapitre II :

- [21] **Noppe, K. (1996)**. Contamination métallique des sédiments des cours d'eau du bassin Artois-Picardie et son impact sur la contamination des chairs et des foies de poissons. Mémoire de DEA, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 42p+ annexe, p 03.
- [22] **Darmendrail, D.Baize, D.Barbier, J.Freyssinet, P.Mouvet, C.Salpéteur, I. Wavrer, P. Fonds géochimique naturel. (2000)**.État des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50518-FR, p 93.

- [23] **Miquel, M. (2001)**. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat.
- [24] **GHERIANI, A. (2023)**. Détermination des métaux lourds dans le sol et les polluants organiques dans l'air de la région Touggourt (Doctoral dissertation, Université Kasdi Merbah Ouargla).
- [25] **G.Sposito. (1986)**. The Polymer Model of Thermochemical Clay Mineral Stability. *Clays and Clay Minerals*, pp 34, 198,203.
- [26] **B.Serpaud. (1994)**. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd, Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Rev.Sci.Eau* pp 346-365.
- [27] **D, Chapman. (1992)**. Water quality assessment. Chapman ET Hall London 412.
- [28] **A.J.Horwittz, K.A.Elrick. (1998)**. Interpretation of bed sediment trace metal. American society for testing and material ASTM 976 in Chemical and biological characterization of sludge, sediment, dredge spoils and drilling muds; J.J.Lichtenberg(ed), Philadelphia. p 114-128.
- [29] **A.J.Horwittz, K.A.Elrick. (1987)**. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry* AG 2 pp 437-451.
- [30] **F. Thomas. (1984)**. Propriétés structurales, texturales et superficielles des alumines, Rapport intermédiaire.
- [31] **D.Lemarchand. (1981)**. Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes.
- [32] **J.P. Belle, C. Jersale. (1984)**. Elimination des fluorures par adsorption sur alumina active, *TC. A.S.M*, pp 87-93.
- [33] **Sedira, N. (2013)**. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras).
- [34] **Duverneuil, P., Fenouillet, B., & Chaffot, C. (1997)**. Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents: état de l'art; étude réalisée sous la direction et pour le compte de l'association RE. *CO. RD. Technique & Documentation*.
- [35] **El Hraiki A., Kessabi M., Sabhi Y., Bernard P., Buhler D. R. (1992)**. Contamination par le Cd, Cr, Hg et Pb des produits de la pêche marocaine prélevés en mer Méditerranée. *Rev. Med. Vét*, 143(1), 49-56

- [36] Cappuyns, V., & Swennen, R. (2008). The use of leaching tests to study the potential mobilization of heavy metals from soils and sediments: a comparison. *Water, air, and soil pollution*, 191, 95-111
- [37] A.Mabrouka.(2010).Mémoire de master. Université Badji Mokhtar Annaba
- [38] k.Ibrahim, H.madjid. (2005).Mémoire d'Ingénieur, Université Badji Mokhtar Annaba.
- [39] HAZAIMIA Hind, C. N. (2023). Synthèse et caractérisation des complexes des métaux de transition Ni (II), Cu (II) et Zn (II) avec un ligand hétérocyclique.
- [40] Alloway, B. J. (2013). Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability (3rd ed.). Springer.
- [41] Organisation mondiale de la Santé (OMS). (2004). Copper in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/88.
- [42] F.Rouessac, A.Rouessac, D.Cruche. (2004).Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition, paris
- Chapitre III :**
- [43] A. Louhi, S. Ali-Mokhnache, L. Djabri, A. Gheid et D. Messadi. (1998).Pollution des Oueds Meboudja et Seybouse dans la zone industrielle de Annaba (Nord-Est Algérien).Partie I: Utilisation de la spectroscopie d'absorption atomique avec flamme. J. Soc. Alger. Chim.8 (1), pp45-55.
- [44] L. Djabri, A. Hani, R. Laouar, J. Mania, J. Mudry, A. Louhi. (1998). Potential pollution of groundwater in the valley of Seybouse River, north-eastern Algeria. J. Environmental Geology. Springer-Verlag. Volume 44- N° 6- 2003, pp 738 - 744.
- [45] NF ISO 11464. (2006). Qualité du sol - Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques, p 17.
- [46] Jean Rodier. (2005). L'analyse de l'eau : eau naturelle, eau résiduaire, eau de mer, 8^{ème} édition, paris.
- [47] S. Hamdi. (2006).Mémoire de Magister,Université Badji Mokhtar.
- [48] S.Schiavone, M.Coquery. (2011).Guide d'échantillonnage et de prétraitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE. Cemagref, p 24 .
- [49] S. KRIBI(2005). Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage. Thèse de l'Université de Lyon, p 220.
- [50] AFNOR. (1990). Dosage des orthophosphates, des phosphates et du phosphore total. In: AFNOR, editor. Eaux Méthodes d'essais, Paris, pp 87-97.

- [51] **F.Z. Aafri-Mehannaoui. (2001).** Comparaison de trois techniques techniques d'extractions pour la détermination des ETM dans les sédiments, Université Constantine.
- [52] **Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979).** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.
- [53] **J. Rodier. (1978).** L'analyse de l'eau. Edition dunod paris. P 376-377.
- [54] **Rodier, J., Legube, B., & Merlet, N. (2009).** L'Analyse de l'eau – eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer (9^e éd.). Dunod.
- [55] **E. Rehm, M. Schulz-Baldes, et B. Rehm. (1984).** Geochemical factors controlling the distribution of Fe, Mn, Pb, Cd, Cu and Cr in Wadden areas of Wesser estuary (German Bight). *Veröff. Inst. Meeresforsch. Bremen*, Vol 20, pp 75-102.
- [56] **L. Hakanson.(1984).** Metals in fish and sediment from the river Kolbäcksan water system, Sweden. *Arch. Hydrobiol.*101: p 373–400.
- [57] **Jean-Yves Mondain-Monval Olivier Donard, Pierre-Yves Favarger et Jean-Pierre Vernet. (1983).** Etude de la pollution des sédiments du leman. Institut F-A Forel, Versoix, p 93.
- [58] **M. Jadal, M. El Yachioui , L. Bennasser , M. Fekhaoui , A. Foutlane. (2002).** Qualité des eaux de l'estuaire de l'oued Oum Erbia (Maroc) et influence de la dynamique marégraphique. *L'eau, l'industrie, les nuisances* 256:p 59–66.
- [59] **MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., & Berger, T.A. (2000).** Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(1), 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>.