

وزارة التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

26x

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

Etudes des interférences des éléments  
majeurs sur les métaux lourds

proposé et dirigé par :

R. BELABBES

J. ARRAR

Etudié par :

N. BELHOUARI

H. BELAUCHE

PROMOTION JUIN 1989

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

## PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

Études des interférences des éléments  
majeurs sur les métaux lourds

proposé et dirigé par :

R. BELABBES

J. ARRAR

Étudié par :

N. BELHOUARI

H. BELAOUCHE

PROMOTION JUIN 1989

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

دائرة الهندسة اللوجية

PROMOTEURS : Mr BELLABES  
Melle J. ARRAR

المؤجه :

ELEVES INGENIEURS : Melle N. BELHOUARI  
Melle H. BELAUCHE

تلاميذة هندسة

الموضوع :  
اننا دعشنا هذا بحثنا في إطار العملية لهذا التلوث التي  
يُخبرنا واد غالبة. هدفنا عملنا اولاً وجود الكميات المودتنية  
التي تطلقها يومياتنا وذلك عبر دراسة التفاعلات الكيميائية التي  
تحدث بين سوار المودتنية خلال الدجارب.

SUJET :

Notre travail s'inscrit dans le cadre de lutte contre la pollution. Il consiste dans une première étape, à une étude qualitative et quantitative des métaux lourds dans l'eau et les sédiments.

La deuxième étape traitera du problème d'interférence d'éléments majeurs observés lors du dosage de ces métaux lourds et ceci, dans le but d'avoir une meilleure précision de leur concentration au moment du rejet.

SUBJECT :

This project is of a national interest in the fight against pollution, the first part of this work deals with the study, quantitative and qualitative of heavy metal in water and sediment.

The second part deals with the observed major element interferences during the mixing of these heavy metal. These two parts have been examined in order to obtain a better accuracy of heavy metals concentration when rejected.

D E D I C A C E S

A tous ceux qui nous ont encouragé, aidé et surtout apporté  
affection, tendresse et conseils durant toute notre formation

A nos chers parents,

NAIMA et HOURIA

## R E M E R C I E M E N T S

Nos sincères remerciements à :

- **Monsieur R. BELLABES** : Professeur à l'école nationale polytechnique d'ALGER pour avoir éclairer notre savoir par ses critiques, ses conseils et ses encouragements.
  - **Mademoiselle J. ARRAR** pour le dévouement dont elle a fait preuve dans l'élaboration de ce travail.
  - **Monsieur R. KERBACHI** : Chef de département du génie environnement.
  - **Mademoiselle MITOUCHI** : Chef de département du laboratoire de NAFTAL pour nous avoir permis de travailler et d'utiliser le laboratoire.
  - **Monsieur DAOUD** : Chef de département de pédologie à l'INA.
  - **Monsieur BOUTEMEUR** : Chef de département du département du génie civil pour nous avoir autorisé à utiliser le matériel du laboratoire de mécanique des sols.
  - **Monsieur CHERFA Malek.**
  - **Monsieur REDOUANE.**
  - **Monsieur MEHIAOUI Abdelkrim.**
  - **Madame BELHOUARI Farida.**
  - Le personnel du département du génie de l'environnement : **LEILA, NOUAR et MAHFOUD.**
  - Tous les enseignants du département du génie de l'environnement et particulièrement : **Monsieur A. NAAMEN et Mademoiselle M. BELKACEMI** pour leurs conseils.
- Et enfin, toute notre gratitude à nos amis, collègues pour leur service et leur loyauté.

# S O M M A I R E

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

PAGE  
1

BUT DE L'ETUDE

3

## PARTIE THEORIQUE

I - OUED DE REGHAIA

4

I - 1 Caractéristique géographique du oued de REGHAIA.

I - 1 - 1 Présentation de la ville de REGHAIA.

I - 1 - 2 Situation de l'oued de REGHAIA.

I - 2 Problématique de la pollution dans la région de ROUIBA - REGHAIA.

6

I - 2 - 1 Zone industrielle.

I - 2 - 2 Zone urbaine.

7

II - EVALUATION DE LA POLLUTION.

10

II - 1 Indicateur de pollution.

12

II - 1 - 1 Odeur et aspect.

II - 1 - 2 Température de l'eau.

II - 1 - 3 Oxygène dissous.

II - 1 - 4 Potentiel d'hydrogène.

13

II - 1 - 5 Substances bioresistantes toxiques.

14

II - 1 - 5 - 1 Matière organique toxique.

15

II - 1 - 5 - 2 Substances minérales toxiques.

III - LES METAUX.

17

III - 1 Toxicité des métaux.

18

III - 1 - 1 Les micro polluants métalliques.

III - 2 Etudes des métaux dans les sédiments.

III - 2 - 1 Les métaux lourds dans les sédiments et eau.

30

III - 2 - 1 Sédimentation.

III - 2 - 2	Phénomène de relargage.	34
III - 2 - 3	Effet de processus biologique.	
III - 3	Dosage des métaux.	37
III - 3 - 1	Prélèvement d'eau et sédiments.	38
III - 3 - 2	Préparation des échantillons.	39
III - 3 - 2 - 1	Déshydratation.	
III - 3 - 2 - 2	Tamissage.	40
III - 3 - 2 - 3	Minéralisation.	41
III - 4	Méthode d'analyse des métaux.	47
III - 4 - 1	Introduction.	
III - 4 - 2	Spectrométrie d'absorption atomique (SAA).	
IV -	<b>LES INTERACTIONS.</b>	51
IV - 1	Les interactions facteurs limitant.	
IV - 2	Classification générale des perturbations.	53
IV - 2 - 1	Interactions chimiques.	55
IV - 2 - 1 - 1	Interactions moléculaires.	56
IV - 2 - 1 - 2	Effet des anions et cations sur le dosage des métaux.	59
IV - 2 - 1 - 2 - 1	Effet des anions.	
IV - 2 - 1 - 2 - 1 - 1	Interaction chimique en phase condensée.	
IV - 2 - 1 - 2 - 1 - 2	Interaction chimique en phase vapeur.	
IV - 2 - 1 - 3 - 2	Effet des cations.	
IV - 2 - 1 - 3 - 2 - 1	Interaction d'ionisation (électronique).	

**PARTIE EXPERIMENTALE**

V -	<b>Généralité</b>	41
V - 1	Point de prélèvement.	
VI -	<b>ETUDE QUANTITATIVE.</b>	//
VI - 1	Analyse de l'eau.	
VI - 1 - 1	Analyse physico-chimique.	//
VI - 1 - 2	Evaluation de la charge métallique.	43
VI - 2	Analyse des sédiments.	46
VI - 2 - 1	Evaluation de la charge métallique sur un profil vertical.	//
VI - 3	Etudes des interférences des éléments majeurs sur les métaux lourds.	54
VI - 3 - 1	Dosage des métaux lourds dans une solution synthétique.	//
VI - 3 - 1 - 1	Préparation des solutions synthétiques.	
VI - 3 - 1 - 2	Etudes des phénomènes d'interférence après ajout d'éléments majeurs sur l'échantillon synthétique 3.	57+
VI - 3 - 2	Influence d'éléments majeurs sur le dosage des métaux lourds présents dans les sédiments.	70
VI - 3 - 3	Observation du phénomène d'interférence à partir d'une permutation circulaire d'addition d'élément majeur.	86
	- Conclusion.	91
	- Annexe.	93
	- Partie bibliographique.	

=====

## INTRODUCTION

=====

Depuis, l'émergence de la civilisation technologique moderne et plus particulièrement depuis la fin de la seconde guerre mondiale, l'accélération du progrès scientifique, la croissance incessante de la consommation d'énergie et des matières premières minérales, la fabrication en tonnage sans cesse accrue de composés organiques de synthèse, ont conféré au problème de pollutions une dimension planétaire. L'ALGERIE n'en y échappant pas.

Aussi, la localisation préférentielle de complexes industriels des activités grandissantes tant urbaine et industrielle qu'agro-industrielle, à proximité immédiate des lacs et rivières, aggrave de plus en plus cette situation. Un exemple concret est celui de la pollution de l'Oued de Réghaia. Il constitue le réceptacle de tous les résidus issus des activités urbaines et industrielles de la région. En effet, il reçoit quotidiennement environ 20.000 M3 d'effluents liquides industriels chargés chimiquement, et 7.000 M3 d'eaux usées urbaines issues principalement des agglomérations de Rouiba et de Réghaia. En outre, il reçoit tous les produits de lessivage du sol lors de chutes de pluies et principalement les déchets déversés sauvagement sur son bassin versant et divers produits chimiques utilisés dans l'agriculture.

Le volume de la charge polluante qu'il reçoit dépasse sa capacité d'auto-épuration naturelle. en effet, nous remarquons à travers les dépérissements constatable d'un bois d'eucalyptus et la mortalité de poissons enregistrée périodiquement qu'il tend aussi à perdre sa vocation et ses différents utilisations.

### BUT DE L'ETUDE :

Bien que des études ont été élaborées sur la pollution de l'Oued de Réghaia, il reste cependant de nombreux points à étudier et cela dans le cadre de l'évaluation globale de la pollution de l'Oued de Réghaia. Notre travail s'inscrit donc dans le cadre national de lutte contre la pollution. Il consiste dans une première étape à une étude qualitative et quantitative des métaux lourds dans l'eau et les sédiments et une deuxième partie traitera du problème d'interférences d'éléments majeurs observés lors du dosage de ces métaux lourds et ceci dans le but d'avoir une meilleure précision de leur concentration au moment du rejet.

=====



// )                      //  
//                      //  
//     ARTIE    =    //     HEORIQUE



## I -/ OUED DE REGHAIA

### I - 1 Caractéristique géographique du Oued de Reghaia.

#### I - 1 - 1 Présentation de la ville de Reghaia.

La ville de Reghaia fait partie de la wilaya de Boumerdes et se trouve à environ 25 Km à l'EST de la ville d'Alger, sur le littoral méditerranéen.

Elle est située entre 3°10 et 3°16 de longitude EST du méridien de GREENWICH et entre 36°25 et 38°00 de latitude NORD. Elle est limitée à l'OUEST par la ville de Bordj El Bahri, à l'EST par la ville de Boudouaou, au SUD par la route nationale N°5 reliant ALGER à CONSTANTINE, au NORD par la mer méditerranée. (1)

#### I - 1 - 2 Situation de l'Oued Reghaia.

L'Oued Reghaia prend sa source de la nappe phréatique de la plaine de la mitidja et est alimenté par 05 oueds : Oued Biar, Oued Aïme, Oued Moussa, Oued Bouraba, Oued Sapinière. Il traverse une vallée assez encaissée, les collines sahéliennes de Reghaia pour aller se jeter dans le lac de Reghaia à 6400 m plus loin. (se confère à la figure N°1)

L'Oued se déploie sur une longueur de 0,4 à 2,5 m et sa profondeur varie de 0,4 à 3 m.

Le cours inférieur de l'oued se caractérise par des zones marécageuses (pont RN, n°5) s'étendant de part et d'autre à l'estuaire de l'oued.

Le régime de l'oued Reghaia est caractérisé par des crues moyennes en hiver provoquées par les chutes de pluies.

En été, l'oued est alimenté par les eaux souterraines.

### I - 2 Problématique de la pollution dans la région de Rouiba - Reghaia

A l'instar des autres régions du pays, la région de Rouiba - Reghaia connaît des agressions de pollutions d'origine industrielle, urbaine et agricole.

#### I - 2 - 1 Zone industrielle

La zone industrielle de Rouiba-Reghaia, créée en 1960, englobe une superficie totale de 855 ha, occupée par 58 établissements industriels et de service.

Parmi ces établissements, une vingtaine d'activités potentiellement polluantes ont été identifiées.

Les unités implantées dans la partie NORD de la zone industrielle sont alimentées par les réseaux urbains d'AEP (voir annexe) de Rouiba et de Reghaia.

SITUATION DU BASSIN-VERSANT DE L'OUED REGHAIA

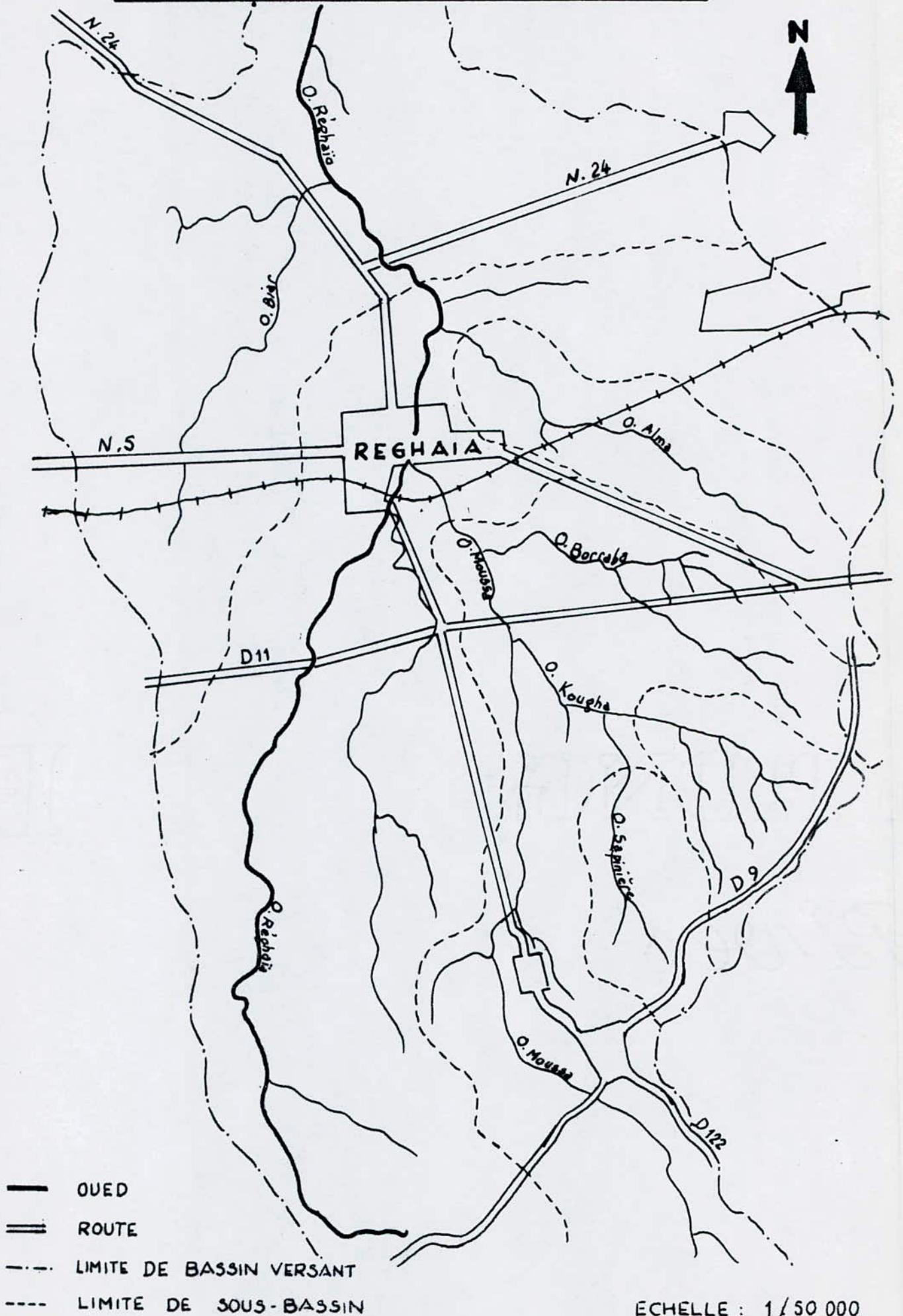


Fig. 1

Les gros consommateurs disposent en outre de forages propres gérés selon les préoccupations internes.

Les unités implantées dans la partie SUD de la zone industrielle sont desservies par le réseau CNERU (voir annexe) qui dispose de plusieurs forages.

Le réseau d'assainissement de la partie NORD de la zone industrielle est du type unitaire, collecté par un ovoïde principal longeant la RN n°5 et ayant pour dimension 1800-1200 m.

Pour la zone SUD, le réseau est séparatif comprenant un canal à ciel ouvert et des buses d'eaux usées.

Le volume d'eau résiduaire de l'ensemble de la zone industrielle est estimé à 20.000 m<sup>3</sup> par jour, véhiculant une charge de pollution évaluée à 10.000 Kg de D.B.O, et différentes substances chimiques de toxicité variable (cyanure, chrome, détergent...).

### I - 2 - 2 Zone urbaine

La population des agglomérations de Rouiba-Reghaia raccordée au réseau d'assainissement de type unitaire est estimée actuellement à 60.000 habitants correspondant à un débit moyen de 7.000 m<sup>3</sup>/j d'eau usée urbaine se traduisant par une charge polluante estimée à 3.200 Kg de D.B.O

Il est à noter en outre, l'existence dans le tissu urbain, de nombreuses activités artisanales et commerciales dont le volume et la nature de la charge polluante ne sont pas encore identifiées.

On signalera également l'existence de nombreuses décharges sauvages par les déchets solides issus des activités urbaines et industrielles qui contribuent d'une manière substantielle à l'augmentation de la charge polluante véhiculée par les eaux pluviales.

Les activités agricoles constituent également une source de pollution non négligeable de par l'utilisation irrationnelle des pesticides, engrais artificiels, produits chimiques périmés (2) et autres déchets solides d'emballage.

Les milieux récepteurs de toutes ces charges polluantes sont constitués par le marais et l'oued de Reghaia.

En effet, l'oued Reghaia fonctionne à partir du pont de la RN n°5 comme un égout à ciel ouvert.

Des débris de toutes sortes (carcasses de véhicule, pneumatiques, bidons métalliques ...) encombrant les berges et le lit de l'oued créant ainsi des barrages où sédimentent les matières solides entraînant leur putréfaction avec dégagement d'odeurs nauséabondes qui constituent une nuisance pour les riverains. Ce milieu favorise aussi la prolifération des moustiques et des mouches, vecteurs de maladies.

Quant au marais, on peut constater que son état de pollution a dépassé le seuil admissible particulièrement, au niveau de sa partie amont. On note toutefois que celui-ci continue à vivre d'un point de vue piscicole, en dépit de la charge polluante qu'il reçoit.

Dépendant, des mortalités accidentelles de poissons sont enregistrées périodiquement (2).

## II - 1 EVALUATION DE LA POLLUTION

Les agglomérations urbaines, les unités industrielles et l'agriculture, constituent donc les trois principales sources de pollution des eaux de surface (oued, lac).

Pour les agglomérations urbaines, l'évaluation du flux de pollution est relativement aisée, bien que dans certains cas il y ait des variations notables.

Par contre pour les industries, l'évaluation est plus délicate, deux approches existent :

### 1<sup>er</sup> approche:

Elle consiste à utiliser les moyennes calculées au niveau de certains pays et fournies par la bibliographie technique (plan anti-pollution 1985). Il s'agit de taux de pollution par type d'industrie pour les paramètres de pollution les plus importantes, cette méthode est surtout utile pour les établissements industriels qui ne sont pas en production.

### 2<sup>ème</sup> approche:

La seconde approche consiste en des mesures directes par prélèvement et analyses sur le rejet même.

Pour l'agriculture, l'évolution est encore plus ardue. Elle ne peut être appréciée que par les inventaires de qualité en des points précis. Et la fluctuation de qualité des cours d'eau en ses différents paramètres indicateurs de pollution est engendrée par la sur utilisation de pesticides et de produits d'assolement.

## II - 2 INDICATEUR DE POLLUTION

Les critères suivants sont les plus significatifs :

### II - 1 - 1 Odeur et aspect :

Il permettent de montrer l'existence de fermentation ou d'une matière spécifique.

### II - 1 - 2 Température de l'eau :

C'est un facteur favorisant la fermentation et agit comme une pollution additionnelle, sans oublier la diminution de la teneur en oxygène dissous dans l'eau. Il faut que les eaux usées restent à un état de "fraîcheur" pour que leurs éléments constitutifs restent peu décomposés.

### II - 1 - 3 Oxygène dissous :

Nécessaire à la vie du milieu récepteur, son absence dans les eaux usées entraîne des décompositions avec dégagement d'odeurs nauséabondes.

**a - D.B.O : Demande biochimique en oxygène :**

Définie comme la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes vivants, consommée par utilisation et stabilisation des matières organiques présentes dans l'eau usée. Elle fournit la mesure des teneurs en matières organiques biodégradables.

Plus la teneur d'une D.B.O est élevée, plus la quantité à dégrader est élevée et plus l'eau est polluée.

**b - D.C.O : Demande chimique en oxygène :**

Qui mesure la totalité des matières oxydables carbonées ainsi que d'autres substances réductrices.

**c - Les phosphates, les nitrates et les engrais agricoles :**

Favorisent la prolifération excessive des plantes aquatiques. cette croissance consomme une grande quantité d'oxygène dissous.

**d - les sulfates :  $\frac{SO_4}{4}$**

Plus la concentration en sulfate augmente, moins il y a d'oxygène et plus il y a production d'hydrogène sulfurique. La présence du soufre dans un cours d'eau est due aux industries de l'acide sulfurique, tanneries, détergents, etc...

**d - Les huiles, produits pétroliers, détergents (anioniques) :**

Leurs rejets ont souvent pour effet de former une mince couche à la surface de l'eau, cette pellicule réduit le contact entre l'air et l'eau freinant ainsi la réoxygénation des eaux.

**II - 1 - 4 Le pH : Potentiel d'hydrogène**

Le pH mesure l'activité des ions  $H^+$ ; il nous renseigne sur l'acidité ou l'alcalinité des eaux de rejet. Les limites de pH sont assez strictes. Au dessous du pH6 et au delà de pH8 la fermentation est freinée. (3)

**II - 1 - 5 Substances bioresistantes toxiques :**

Il s'agit essentiellement des métaux lourds et des hydrocarbures, polycycliques, aromatiques qui peuvent avoir des effets nocifs sur l'homme et l'écosystème.

**II - 1 - 5 - 1 Matières organiques toxiques**

**a - Les phénols :**

Ce sont des composés solubles. Leur biodégradabilité est variable et dépend de la complexité de leur molécule. En présence d'autres corps, ils peuvent réagir et fournir des mousses et des colorants. (3)

**b - Les pesticides :**

Ce sont des substances utilisées pour détruire des espèces végétales ou animales nuisibles. leur utilisation abusive peut conduire à une rupture de l'équilibre écologique et engendrer des produits secondaires plus toxiques aussi bien pour l'homme que pour la flore et la faune aquatique.

Trois grandes catégories de pesticides rassemblent les divers produits en usage : Les organo-phosphorés, les organes chlorés et les désherbants.

## II - 1 - 5 - 2 Substances minérales toxiques :

Il s'agit de la pollution métallique industrielle. Les industries responsables en grande partie sont les ateliers de petites mécaniques (anti corrosifs, anti oxydants, sels métalliques), les industries de traitement de surface (cyanures, chromate) et également les tanneries. Les principaux ions métalliques présents dans les effluents sont : Cu, Pb, Zn, Al, Cd, Cr, Ni, Hg, Fe. (4)

### L'eutrophisation :

Le processus d'eutrophisation résulte de l'hyperfertilisation des eaux par un apport abondant d'éléments nutritifs (azote, phosphate) qui favorisent la prolifération du phytoplancton et des plantes aquatiques augmentant ainsi la turbidité des eaux et diminuent le taux d'oxygène dissous.

## III -/ LES METAUX

### Généralités :

Le milieu minéral constitue pour les être vivants et les plantes, une réserve en matériaux nécessaire à l'édification de leurs propre substance.

Pour les végétaux, on peut regrouper les éléments constitutifs en deux classes principales : les macro-éléments et les oligo-éléments qui figurent à des doses de quelques milligrammes et quelques décigrammes par grammes de matière sèche.

Trois éléments K, Mg, Ca, figurent constamment dans les tables de compositions élémentaires des végétaux à des doses encore importantes  $10^{-2}$  à  $10^{-3}$  g par gramme de matière sèche (5). Ces éléments, notamment Ca, entrent souvent dans la composition même des macro-molécules constitutives de la matière vivante. K, Ca, Mg sont souvent liés, sous forme ionique, aux édifices macro-moléculaires pour stabiliser les structures (5).

A côté des macro-éléments précédemment cités, figurent toujours, une vingtaine d'éléments, à doses beaucoup plus faibles.  $10^{-3}$  à  $10^{-9}$  g par gramme de matière sèche, ce sont les oligo-éléments tels que Fe, Mn, Zn, B, Li, Rb, Cd, Cu, Al, Si, Pb, Ti, V, As, Cr, Mo, F, Br, I, Co, Ni ... Bien que souvent présents en quantité infinitésimales, variables d'une espèce à l'autre, ces éléments puisés par les plantes dans les sels des roches ont un grand rôle physiologique: ce sont des auxiliaires indispensables à l'activité de certaines enzymes soit qu'ils fassent partie de groupements prosthétiques, soit qu'ils servent directement de cofacteurs de catalyse. La déficience de la plante en l'un quelconque des oligo-éléments indispensables, entraîne des maladies par carence, souvent très graves (5) ( Cf page 09 tableau 1 et 2 )

### III - 1 TOXICITE DES METAUX

#### III - 1 - 1 Les micro-polluants métalliques

Plusieurs substances, éléments ou composés, considérés comme toxiques, peuvent se trouver dans les eaux polluées à la suite de déversement d'eaux résiduelles, le plus souvent d'origine industrielle. Parmi ces éléments nous citerons :

##### Le fer ( Fe )

Il existe dans l'organisme des êtres vivants par l'intermédiaire des aliments à des quantités de l'ordre de 2 à 3 mg par 24 heures. Chez l'homme dans ce cas là, il n'est pas toxique, pour les autres êtres vivants comme les poissons, la toxicité du fer dépend du pH, elle est liée à un dépôt d'hydroxyde sur le mucus alcolin des branchies des poissons et les détériore par érosion et peut avoir un effet mortel à une quantité de 0,9 mg/l à pH = 6,5 - 7,5 (8).

Le sulfate de fer subit dans l'eau et le sol, une décomposition par hydrolyse et une oxydation.

Il se forme par conséquent un dépôt d'hydroxyde ferrique. Les trèfles et les herbes douces qui sont remplacés par des prêles, des herbes arides et des mousses.

##### Le Cadmium ( Cd )

Il possède d'importantes potentialités carcinogènes. De nombreuses causes de contamination de la biosphère par celui-ci se rencontrent donc aussi bien en amont au niveau de sa métallurgie, qu'en aval, à celui de ses utilisations industrielles. La galvanoplastie représente une cause majeure de contamination des eaux, continentales lorsqu'il y a rejet des effluents contaminés dans le réseau hydrologique local.

En règle générale, les teneurs consommées par l'homme ne sont pas préoccupantes à l'heure actuelle. Il est surtout menacé par la contamination des eaux potables.

Le cadmium se rencontre à de plus fortes concentrations dans les réseaux trophiques aquatiques (9), même dans des zones exemptés de toute pollution industrielle.

##### Le Zinc ( Zn )

Le zinc est un élément nécessaire au métabolisme humain, il entre en effet dans la composition de nombreuses enzymes et dans l'insuline. Il présente un effet gênant en ce sens qu'il confère à l'eau un goût désagréable. Pour la plupart des poissons, la concentration létale se situe entre 0,001 PPM et 10 PPM.(9)

A la suite d'une étude, J.M. HULLER et A. RERIMUTTER ont montré que le zinc peut augmenter le pouvoir infectieux du virus vis à vis des poissons.

Il se produit un ralentissement des processus biologiques dans l'eau se traduisant par une diminution de la respiration aérobie et une forte perturbation de l'assimilation de l'azote. L'appareil chlorophyllien des végétaux est détérioré par les sels de zinc.

### Le Chrome ( Cr )

Il a une teneur dans l'écorce terrestre égale à  $2 \cdot 10^{-2} \%$  (massique)  
Une intoxication aiguë par le chrome entraîne une tubulonéphrite aggravée par une hépatite toxique avec ictère.  
Les chromates sont toxiques à une dose supérieure à 50 mg/l (10).  
Une application de 10 mg/l de chlorure chromique a pour conséquence un ralentissement de l'activité de fermentation.  
L'action toxique des sels chromiques sur les végétaux se manifeste par un dépérissement général de toutes les parties végétales, et par une destruction graduelle de l'appareil chlorophyllien.

### Le cuivre ( Cu )

Le cuivre existe dans la nature à l'état natif ou combiné à différents corps, notamment au soufre. Sa teneur dans l'écorce terrestre est de  $5,5 \cdot 10^{-3} \%$  (masse).

L'accumulation du cuivre dans l'organisme entraîne des troubles au niveau du foie, du système nerveux central, des reins, des yeux.

A des concentration de 0,01 à 0,02 mg/l (Cu), en présence de zinc la toxicité du cuivre augmente (10).

A des concentration supérieures à 1 g/l, il apparaît des phénomènes de paralysie chez les truites arc en ciel. Pour 0,1 à 0,5 mg/l de sulfate de cuivre, on a un effet toxique sur les algues.

Le seuil de toxicité pour les bactéries du genre E coli (annexe) est de 0,08 mg/l de Cu (10).

### Le plomb ( Pb )

On le retrouve dans la nature surtout à l'état de sulfure (galène pbs Il se présente souvent allié à l'argent (plomb argentifère).

L'ingestion ou l'emploi des sels de plomb (blanc de céruse minimum, .... etc) exposé à des accidents graves, connus sous le nom de saturnisme. Il est absorbé par voie cutanée, digestive et respiratoire, présente aussi une très grande affinité pour les tissus osseux, il s'accumule à une proportion de 90 % provoquant des travées osseuses opaques. La concentration maximale admissible dans l'eau d'alimentation est inférieure à  $5 \cdot 10^{-2}$  mg/l. L'organisme est capable d'éliminer jusqu'à 400 mg de plomb par jour. Dans les eaux douces, les composés de plomb exercent vis à vis des poissons une action toxique très puissante (11).

Pour une concentration dépassant 50 mg/l, les plantes (pommes de terre, avoine) périssent en l'espace de 8 jours (12).

## L'Argent ( Ag )

Chez les poissons : Dans les eaux très douces , la limite de mortalité d'une semaine, est de 0,004 mg/l Ag et, pour une durée de contact d'un jour, de 0,1 mg/l Ag. (13)

Chez les organismes inférieurs : Le seuil de toxicité pour les bactéries (*Escherichia Coli*) est de 0,04 mg/l; pour les algues (*Scenedesmus*), de 0,05 mg/l, et pour les petits crustacés (*Daphnia*), de 0,03 mg/l Ag.

## Le Manganèse (Mn) et ses composés :

Chez les poissons: Chez les poissons, les sels de manganèses agissent probablement comme toxiques des nerfs. Les premières manifestations ont été observées avec des solutions expérimentales de sulfate manganéux à la concentration deux fois plus élevée. Les poissons meurent lorsque la concentration de chlorure manganéux est de 0,8 g/l (13). L'écrevisse (*Cambarus affinosay*) tolère, sans aucun préjudice, des concentrations de 1 g/l Mn (13) dans des eaux très douces, et pour une période de contact d'une semaine, la limite de mortalité du nitrate de manganèse, pour l'épinoche, a été de 50 mg/l. (13)

Chez les organismes inférieurs : Le sulfate de manganèse est peu toxique pour les micro-organismes. Même en solution à 0,1 %, des infusoires ne paraissent avoir subi aucune détérioration au bout de 24 heures.

En solution à 1 %, la plupart des animalcules périssaient dans le même temps. Les levures ne sont pas tuées par le sulfate de manganèse en solution à 1 %, au cours d'une période de 3 jours.

Le mollusque *sphaerium*, ainsi que les larves de libellules du genre *Aeschna*, supportent également, sans aucun dommage, des concentrations de 1 g/l Mn.(13)

## Le nickel (Ni) et ses sels :

Chez les poissons: Dans des eaux très douces, la limite mortelle pour le nitrate de Nickel, vis à vis de l'Epinoche, pour un temps de contact d'une semaine, est de 1 mg/l Ni. En présence de sels de cobalt, il se produit normalement une addition des effets toxiques des deux métaux.(13) S'il y a présence de sels de zinc en même temps, on constate que l'action toxique des deux métaux est multipliée plusieurs fois.

Chez les végétaux: Dans des expériences de culture en eau, une dose de 2,5 mg/l de Ni O (13) sous forme de sulfate de Nickel, empêche le développement des végétaux, ou même provoque la mort des plantes.

**TABLEAU I**

**UTILITE DES METAUX**

METAL	CONCENTRATION MAXIMALE ADMISSIBLE	UTILITE
Cuivre (Cu)	2 mg/j enfant 3 mg/j adulte 0,05 mg/l dans les eaux de boissons	C'est un élément essentiel à l'homme. La principale source d'apport de Cu à l'organisme est fournie par l'alimentation.
Fer (Fe)	Poissons : 0,9 mg/l Végétaux : 0,1 % Homme : 3 mg/heure	Le fer est essentiel au métabolisme humain particulièrement pour la synthèse de l'hémoglobine
Magnésium (Mg)	Poissons : 100 mg/l Végétaux : 2 %	Indispensable aux plantes et donc au déroulement de la photosynthèse.
Manganèse (Mn)	Poissons : 1 g/l Organisme < : 0,1 %	Les ions Mn sont activateurs de nombreuses oxydo-réduction catalysées par les enzymes.
Cadmium (Cd)	0,5 ppb	Aucun
Plomb (Pb)	$< 5 \cdot 10^{-2}$ mg/l	de légère addition de plomb dans le sol favorise le processus de nitrification.
Zinc (Zn)	0,01 ppm	Le zinc entre dans la composition de nombreuses enzymes et dans l'insuline.
Cobalt (Co)	Végétaux : 2 mg/l Poissons : 15 mg/l Animaux : 900 mg/l	C'est un constituant de la vitamine B 12. Il entre dans la composition du sol.

Le tableau II suivant présente les normes canadiennes portant sur les substances toxiques, à l'exception des pesticides.

TABLEAU II

NORMES POUR LES CONTAMINANT TOXIQUES

Eléments ou composés	Objectif visé mg/l	Maximum admissible mg/l
Anti moine (Sb)	< 0,0002	/
Argent (Ag)	< 0,005	0,05
Arsenic (As)	< 0,005	0,05
Baryum (Ba)	< 0,1	1,0
Bore (B)	< 0,01	5,0
Cadmium (Cd)	< 0,001	0,005
Chrome total (Cr)	< 0,0002	0,05
Cyanure (CN <sup>-</sup> )	< 0,002	0,2
Mercure (Hg)	< 0,0002	0,001
Plomb (Pb)	< 0,001	0,05
Selenium (Se)	< 0,002	0,01
Uranium (U)	< 0,001	0,02

## III - 2 ETUDE DES METAUX DANS LES SEDIMENTS

### III - 2 - 1 - La sédimentation

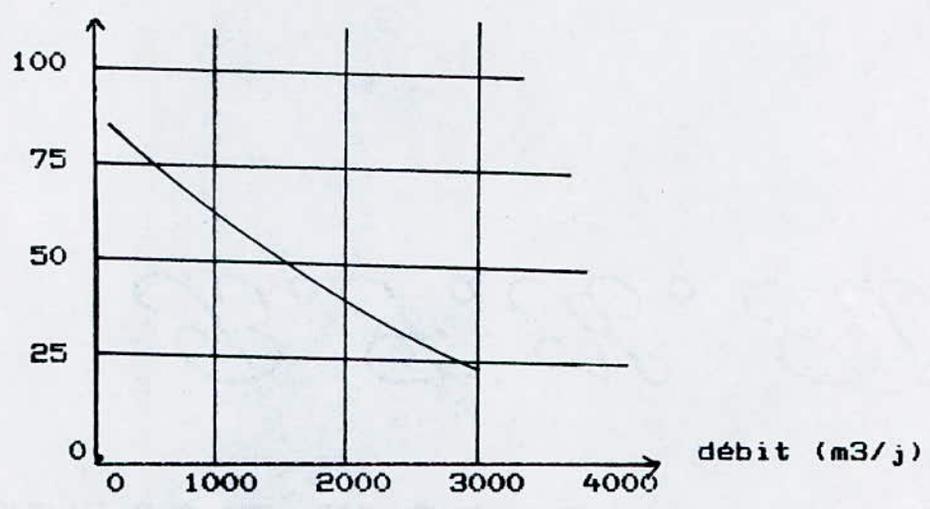
On définit la sédimentation comme étant l'élimination des matières en suspension de densité supérieure à celle de l'eau. On peut diviser la sédimentation en trois classes principales selon la nature de la suspension : La sédimentation discontinue, la sédimentation floculante et la sédimentation en zone.

Dans le premier cas, la particule conserve son individualité pendant toute la sédimentation et ne varie ni en dimension, ni en forme, ni en densité. C'est le cas du sable et des particules de charbon. Dans le second cas, les particules s'agglutinent au cours de la sédimentation, ce qui entraîne une variation dans la vitesse de sédimentation. Dans le troisième cas, les particules sédimentent en masse; cette masse présente une interface nette avec le liquide surnageant. (20)

La sédimentation des métaux lourds dépendra essentiellement des formes sous lesquelles ils sont présents dans les eaux et de la vitesse d'écoulement du cours d'eau.

En effet, un courant suffisamment fort, empêche pratiquement tout dépôt et diminue le taux d'adsorption des métaux lourds sur les matières en suspension comme le montre la figure 3.

c  
o  
n  
c  
e  
n  
t  
r  
a  
t  
i  
o  
n  
  
Cd  
mg/j



c  
o  
n  
c  
e  
n  
t  
r  
a  
t  
i  
o  
n  
  
Cr  
mg/j

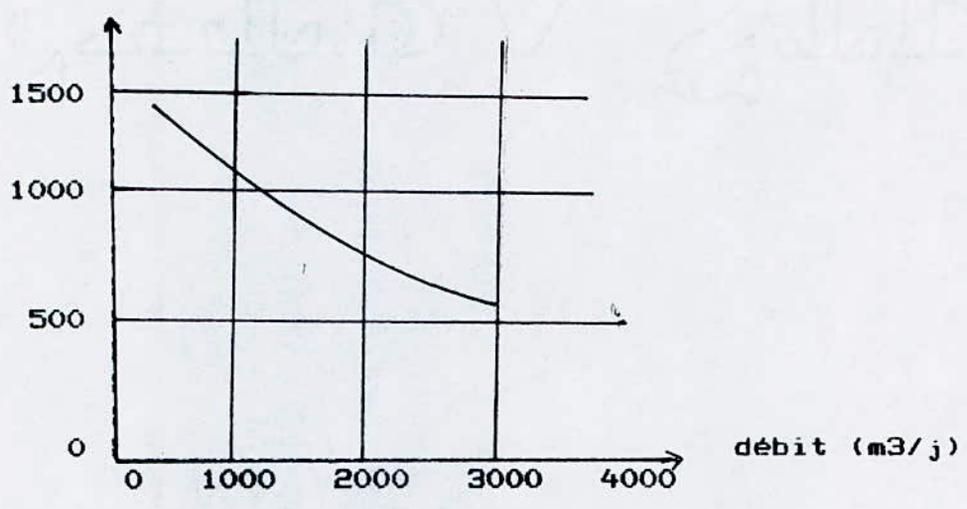


Figure 3 Rapport entre le débit de l'eau et les teneurs de cadmium et de chrome des matière en suspension dans la partie neerlandaise du Rhin.

Formes sous lesquelles les métaux sont présents dans les eaux naturelles.

IONS METALLIQUES LIBRES	PAIRES D'IONS MINERAUX COMPLEXES MINERAUX	COMPLEXES ORGANIQUES MOLECULES CHELATEES	COMPLEXES METALLIQUES LIEES A DES MATIERES ORGANIQUES A FORTE MOLECULARITE	METAUX A FORTE DISPERSION COLLOIDALE	ESPECES METALLIQUES ABSORBEES SUR COLLOIDE	PRECIPITATIONS PARTICULES ORGANIQUES DEBRIS D'ORGANISMES VIVANTS
-------------------------	---	--	--	--------------------------------------	--	--

DIAMETRE : -----1 nm -----10nm -----100 nm

Exemples					
Cu $ag^{2+}$	Cu (oh) <sup>2+</sup> 2	METAL - SR	Métallo-Lipides	Fe ooH	Métal (OH) x y
Fe $ag^{3+}$	Pb (Co <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> 2	METAL - DOOR	Métallo-polymères de l'acide humique	Fe (oh) 3	Métal Co 3
Pb $ag^{3+}$	Cu Co <sub>3</sub>				
	Ag Sh				
	Cd cl <sup>+</sup>		Métallo-poly saccharide	Oxydes de Mn(IV) Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O	Métal S sur les argiles ou sur FE ooH
	Zn (Oh) <sup>-</sup> 3			Hg S 2	

La présence de métaux dans les sédiments de cours d'eau est liée d'une part à la sédimentation des produits que charrient les rejets d'activités humaines et naturelles d'autre part aux caractéristiques du cours d'eau et du sédiment.

Quelque soit son origine, la charge métallique au delà d'un seuil de concentration constitue un problème crucial de part ses effets sur la santé humaine et l'écosystème.

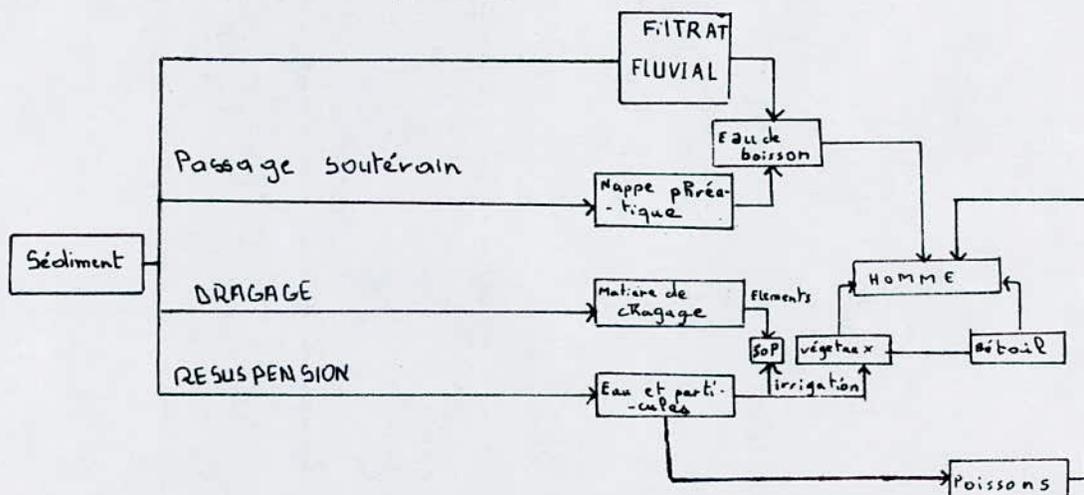


Figure 5 - Cheminement des polluants des sédiments.

### III - 2 - 2 Phénomène de relargage

La charge métallique associée au sédiment se répartit entre les éléments métalliques fixés d'une manière irréversible et les éléments susceptibles de repasser en solution en fonction des variations des conditions physico-chimiques se produisant dans le milieu. Ces métaux non liés à la structure du sédiment sont soit adsorbés, soit précipités comme le montre la figure suivante :

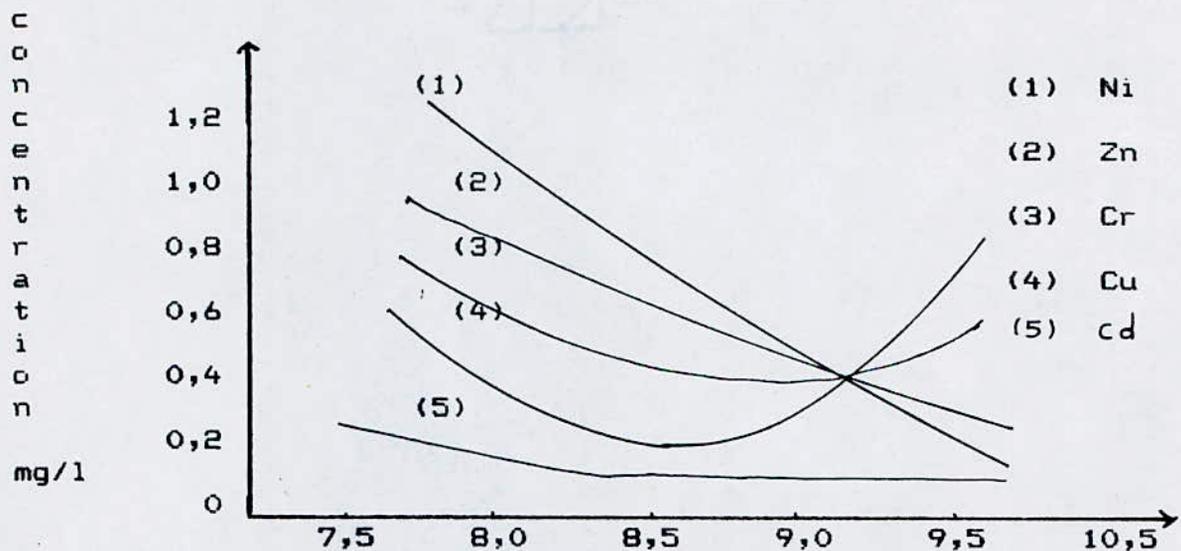


Figure 4 - pH optimum de précipitation de quelques métaux

Aussi la distribution des métaux entre sédiments et eau est régie par les conditions physico-chimiques (ex:pH) et la composition granulométrique du sédiment. Une baisse de pH provoque une solubilisation plus poussée et une libération des métaux des sédiments par des processus d'échange d'ions. (21) Comme le montre le tableau III.

### III - 2 - 3 - Effet des processus biologiques :

Selon la théorie acides-bases, les métaux acides forts vont se coordonner facilement avec les bases fortes, tandis que les métaux acides faibles s'associeront de préférence avec des bases faibles. Nous avons classé ci dessous certains métaux selon leur degré d'acidité. ( Adapté de PEARSON)

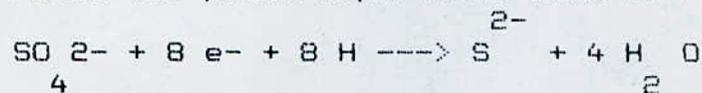
a) **Acides forts** : Mn<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>

b) **Acides faibles** : Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Ti<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Ti<sup>3+</sup>

**Cas limités** : Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>

- a) Compléxation prédominante avec : les oxydes et l'azote.  
 b) " " " : les sulfures adapté de Pearson.

On voit que pour les métaux présentant un intérêt environnemental, une préférence pour la combinaison avec des bases faibles (exemples sulfures). Partant de là, il devient évident que la formation micro-biologique de sulfures par les bactéries anaérobies des sédiments des fleuves et des cours d'eau est extrêmement importante en fin de la précipitation de ces métaux. A cet égard, le genre désulfovibrio revêt une place importante dans la réduction des sulfates en sulfures



### TABLEAU III

Conditions de relargage des éléments associés aux différentes phases détruites lors de l'application du schéma de minéralisation sélective. (22)

<b>Phases chimiques atteintes</b>	<b>Conditions de relargage</b>
Éléments adsorbés échangeables	Augmentation de la force ionique
Phases oxydables (matières organiques, sulfures)	Augmentation de pH et dégradation des matières organiques par voie bactérienne
Lessivage acide ( carbonates )	Baisse du pH
Phases réductibles (hydroxydes et oxyde de fer et de manganèse)	Baisse du pH
Minéraux silicatés	Relargage à peu près impossible à l'échelle humaine

## II - 3 DOSAGE DES METAUX

### INTRODUCTION

A priori, le dosage des métaux lourds dans un sédiment, devrait présenter un caractère global et être réalisé par les méthodes classiques d'attaque utilisées pour l'analyse des roches et sédiments. Mais cette détermination n'est pas nécessairement représentative du degré de pollution des dépôts dont la formation est liée à la sédimentation de produits naturels et d'autres artificiellement apportés dans le milieu.

Par ailleurs, la charge métallique d'un sédiment peut avoir, quelque soit son origine une possibilité de mobilisation en relation avec d'éventuelles modifications mécaniques, physiques, chimiques ou biochimiques du milieu.

Ce double problème de l'origine et de la disponibilité des métaux ne pouvant trouver de réponse dans une simple détermination globale, il semble préférable d'utiliser des réactifs et des conditions opératoires permettant, grâce à des attaques plus sélectives d'ajouter au caractère quantitatif du dosage, un aspect qualitatif intéressant du point de vue molysmologique. (23)

### III - 3 - 1 Prélèvement d'eau et de sédiments

#### a) Prélèvement d'eau :

On prélève à mi-profondeur et en plein courant.

Les bouteilles d'échantillonnage doivent être rincées plusieurs fois avec l'eau à prélever, on laisse déborder largement, puis on bouche le contenant plein à ras bord.

Il faut éviter de prélever l'eau des rives, du fond et l'eau de surface, du fait des poussières, du pollen, des huiles ou des insectes qui peuvent s'y trouver.

#### b) Prélèvement de sédiments :

Le prélèvement se fait par différentes manières :

##### **- Prélèvement à la benne (23)**

La benne utilisée est du type "VANVEEN". L'appareil est conçu de telle manière que sa fermeture soit automatique lorsqu'il est en contact avec le fond. Ce type d'appareil permet de capturer 5 Kg de sédiments.

##### **- Prélèvement par carottage :**

Le matériau utilisé est un tube en pvc d'un mètre de hauteur, et de diamètre égal à 67 mm, que l'on plante dans le sol par battage à l'aide d'un marteau et d'une plaque en fer qu'on place en haut du tube. Cette méthode présente un avantage car elle permet à l'auteur de suivre un profil vertical, l'évolution des micropolluants dans le temps et l'épaisseur moyenne de dépôt.

### III - 3 - 2 Préparation des échantillons :

#### III - 3 - 2 - 1 a) Déshydratation :

Dès leur arrivée au laboratoire, les échantillons doivent être séparés en plusieurs fractions.

En effet, certaines analyses (teneur en eau, granulométrie,...) doivent être réalisées sur le sédiment frais alors que d'autres peuvent l'être sur sédiment séché.

Le séchage de l'échantillon (tout au moins pour la fraction qui peut l'être) a deux objectifs: d'une part bloquer toute évolution au sein du matériau et d'autre part, pouvoir supprimer les résultats des diverses analyses par rapport au poids sec, la teneur en eau est très variable.

Les conditions de séchage utilisées sont très variables.

Toutefois, un séchage à 150°C jusqu'à poids constant paraît tout à fait satisfaisant, bien que la lyophilisation paraisse être la meilleure méthode (tableau IV). (23)

**TABLEAU IV**

Influence du mode de séchage sur la teneur en métaux lourds des boues. Les résultats sont indiqués en pourcentage par rapport à la méthode ayant donné les fortes teneurs. (Sire, 1979).

Métaux Séchage	Cu	Cr	Ni	Cd	Pb	Zn	Mn	Hg
	Lyophilisation	96,3	91,3	95,5	100	100	100	100
20° C	93	92,2	97,7	91,5	97,3	89,2	90,4	74,7
50° C	92,5	91,2	100	88,7	95,9	88	89,3	
105° C	100	100	98,5	92,2	99,6	92,4	99,8	90,1

### III - 2 - 2 b) Le tamisage : (1)

Il existe une polémique importante au sujet de la fraction à analyser.

En effet, certains auteurs effectuent les dosages sur la totalité de l'échantillon alors que d'autres réalisent ces dosages sur une fraction granulométrique du prélèvement.

Le problème de l'intérêt des coupures granulométriques étant largement développé. Ultérieurement, nous n'évoquerons ici que la méthodologie du tamisage.

Toutefois, il paraît utile de préciser que de nombreux auteurs qui effectuent leur dosage sur le total tamisent leurs échantillons, en général, entre 0,85 mm et 2 mm, ceci afin d'éliminer les cailloux et gros débris n'ayant absolument aucun pouvoir de détérioration des métaux, et créant de grosses hétérogénéités. Ce dégrossissage nous paraît absolument indispensable.

Le tamisage doit être réalisé en phase humide, de préférence sur le nylon. En effet, il a été montré récemment (ROBBE et al, 1983) que le tamisage sur tamis inox provoquait des contaminations importantes, contaminations provenant essentiellement de constituants des soudures. (23)

### III - 3 - 2 - 3 c) Minéralisation :

D'une façon générale, les produits contenant des substances organiques (produits biologiques) doivent être minéralisés, soit par calcination, soit par attaque acide.

La minéralisation suivie de la solubilisation de l'échantillon, est nécessaire d'une part lorsque l'analyse exige une séparation chimique d'autre part, dans le cas d'absorption atomique, d'analyses polarographiques et par certaines techniques spectrographiques d'émission : flamme, étincelle ... (24).

Les différents types de minéralisation connus sont cités comme suit:

#### - Minéralisation totale :

Les minéralisations dites totales permettent de connaître la quantité globale d'éléments métalliques liée au sédiment.

Ce type de dosage permet donc de connaître les quantités déposées en un lieu donné mais ne peuvent en aucun cas donner des indications quant à la provenance de ces métaux. Sont ils d'origine naturelle (érosion, lessivage du bassin versant) ou, au contraire, sont ils anthropogènes (rejet divers)?

Un problème se pose avec les minéralisations totales. Il s'agit du devenir des éléments métalliques associés aux sédiments: peuvent ils ou non repasser en solution?

Il est bien évident qu'un dosage des métaux effectués après une minéralisation dite totale, ne permette absolument pas de connaître, et donc de prévoir ces possibilités de remobilisation des métaux associés aux sédiments.

### - Minéralisation partielle :

Ce procédé consiste en une attaque de la partie des métaux qui pourra éventuellement repasser dans le milieu aquatique (fraction mobilisable). Ces métaux non liés à la structure du sédiment sont soit adsorbés, soit précipités, soit présents sous forme de complexes organique et inorganique. Ils pourront donc être libérés par échange d'ions (adsorbés), solubilisation (précipité avec oxydes, hydroxydes, carbonates, sulfures) ou destruction des complexes.

Pour cela, certains auteurs préconisent une attaque  $\text{HNO}_3$ , d'autres une attaque  $\text{HCl}$  ou acétique.

Les méthodes libèrent la fraction des métaux potentiellement toxiques; mais ces attaques acides, acides ménagères attaqueront partiellement chaque phase y compris la phase silicatée.

On voit donc qu'il sera éventuellement possible avec de telles méthodes de connaître le risque de pollution potentielle créé par le stock métallique associé au sédiment.

Par contre, il ne sera possible de savoir quelle part de la fraction ainsi déterminée pourra repasser en solution en fonction du type de modification intervenu dans les conditions physico-chimiques du milieu.

Il s'agit en somme d'une estimation maximaliste du risque. (22)

Pour procéder à la minéralisation partielle, il y a lieu d'attaquer l'échantillon par un acide déterminé.

Le principe des méthodes d'attaque utilisées, consiste à prendre 1 g de sédiment lyophilisé ou calciné et porter le volume final à 50 ml.

Il existe différents types d'attaques : (23)

#### - Attaque par l'acide fluorhydrique HF :

Le sédiment est mis en contact dans un bécher en téflon muni d'un couvercle, avec 15 ml d'HF (40 %) et 10 ml d'acide nitrique ( $d=1,40$ ). Après 2 heures et addition de 2 ml d'acide perchlorique ( $d=1,67$ ), le contenu du bécher est évaporé à sec. Après refroidissement, le résidu par q.s d'HCl N.

#### - Attaque par l'eau régale : (à chaud ou à froid)

Eau régale (10 ml) à froid : (ER 10 F): la prise d'essai est agitée pendant 6 heures avec 10 ml d'eau régale, le volume finale est porté à 50 ml avec l'eau désionisée.

#### - Attaque par l'acide nitrique en bombe téflon ( $\text{HNO}_3$ ):

La prise d'essai est attaquée par 10 ml d' $\text{HNO}_3$  concentré dans une bombe à minéralisation en téflon de 100 ml à  $150^\circ \text{C}$  pendant 2 heures. Après refroidissement, le contenu de la cellule est entraîné et porté à 50 ml avec de l'eau désionisé.

### - Attaque par l'acide chlorhydrique

Il y a plusieurs variantes: acide chlorhydrique concentré (d=1,19) en bombes téflon.

Le mode opératoire est calqué sur celui décrit ci dessus pour l'acide nitrique.

En général, l'attaque des sédiments obéit à des règles très variables dépendant de la nature minéralogique, granulométrique et chimique de ses constituants. Tout au plus peut on estimer que les méthodes faisant intervenir des mélanges oxydants telle que l'eau régale ou les acides forts, permettent de mobiliser les carbonates, phosphates, une grande partie des sulfures et des oxydes, mais il n'est pas évident qu'une partie plus ou moins importante des oxydes ou des silicates soit attaquée d'une manière régulière.

### - Minéralisation sélective :

Il s'agit des attaques sélectives, qui détruisent une phase en libérant les métaux qui y sont associés.

Parfois, ces minéralisations sélectives, permettent de libérer une fraction des métaux, contenus dans plusieurs fractions sans toutefois toucher à la structure du sédiment.

Cette méthode paraît intéressante pour les trois raisons suivantes:

1 - La destruction de chaque phase composant le sédiment est régie par des conditions physico-chimiques bien précises du milieu. Il sera donc possible en fonction des modifications physico-chimiques intervenues sur le site de savoir quelle phase risque d'être détruite et ainsi connaissant la quantité de métaux associés à cette phase, de définir la quantité de métal susceptible de repasser en solution dans ce cas précis.

2 - Certaines de ces phases (complexes organo-métalliques, ions absorbés) seront essentiellement représentatives des apports provenant de la civilisation humaine. Par contre d'autres phases (carbonates, oxydes et hydroxydes, sulfures) contiendront des métaux d'origine naturelle ou/et provenant de l'activité humaine selon que ces phases provenant de l'érosion du bassin versant ou se seront formées par précipitation dans le cours d'eau. Enfin, la phase résiduelle (silicate) sera représentative de l'origine naturelle des métaux.

3 - L'étude, sur un site donné, de la localisation des éléments métalliques permettre probablement:

- Sur un profil vertical, de suivre l'évolution des rejets au cours du temps.

- Sur un profil longitudinal, de détecter un rejet et de définir son comportement

### III - 4 METHODES D'ANALYSE DES METAUX

#### III - 4 - 1 INTRODUCTION :

Le dosage et l'analyse des éléments traces dans un milieu donné, exige la mise en oeuvre des techniques sensibles et précises.

Les techniques chimiques classiques ne permettent généralement pas de résoudre à elles seules tous les problèmes d'éléments traces.

On doit faire appel aux propriétés physico-chimiques des éléments souvent plus sensibles que les procédés gravimétriques ou volumétriques, on utilise ainsi pour détecter et déterminer les éléments tracés, les propriétés suivantes :

- Spectre d'absorption
- Spectre d'émission
- Courant de diffusion des électrolytes, d'où il résulte trois méthodes générales classiques :

- 1 Spectrométrie d'absorption atomique : SAA
- 2 La polarographie
- 3 La torche à plasma (24)

#### III - 4 - 2 Spectrométrie d'absorption atomique : SAA

La méthode d'analyse par absorption atomique a pris une importance considérable au cours de ces toutes dernières années.

Elle est conçue pour déterminer des teneurs assez faibles, parfois même des traces, en éléments dans différentes substances.

Le principe de l'absorption atomique est fondé sur la capacité que possèdent les atomes neutres d'un élément d'absorber les radiations qu'ils sont capables d'émettre.

Autrement dit, si on envoie un faisceau parallèle de lumière monochromatique traversant une flamme dans laquelle, on introduit l'élément à étudier sous forme de fines gouttelettes pulvérisées, une partie du flux énergétique incident est alors absorbée par la vapeur atomique produite par la flamme, cette fraction d'énergie absorbée est proportionnelle à la densité optique, et selon une loi semblable à celle de BEER -LAMBERT :

$$D.O = \log \frac{I_0}{I} = K.C.L$$

où:

- D.O = densité optique
- I<sub>0</sub> = Intensité du flux incident
- I = Intensité du flux émergent
- K = Coefficient d'extinction spécifique ou molaire
- C = Concentration des atomes dans la flamme à l'état fondamental

La concentration C dépend de la concentration Co dans la solution aspirée, et d'autres paramètres comme :

L'aspiration,  
 La viscosité de la solution,  
 et les gaz de combustion selon une loi empirique établie par WINE FOORDER :

$$C = 3 \cdot 10^{21} \cdot \frac{N_{298} \cdot F}{N_T \cdot q \cdot T} \cdot E \cdot B \cdot C_0 \quad (25)$$

Où :

Co = Concentration de l'élément dans la solution  
 N<sub>298</sub> - N<sub>T</sub> = nombre de moles de gaz produites à 298 K et TK  
 F = débit d'aspiration (cm<sup>3</sup>/min)  
 q = débit des gaz dans la flamme (cm<sup>3</sup>/l)  
 T = température de la flamme (en K)  
 E et B sont respectivement les efficacités de pulvérisation et d'atomisation.

La méthode consiste donc à déterminer la concentration d'un élément à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement établie.

L'appareillage du type PERKIN ELMER (25) comprend entre autres :

- Un système d'émission
- un dispositif brûleur atomiseur
- un monochromateur (réseau)
- un détecteur (photomultiplicateur)

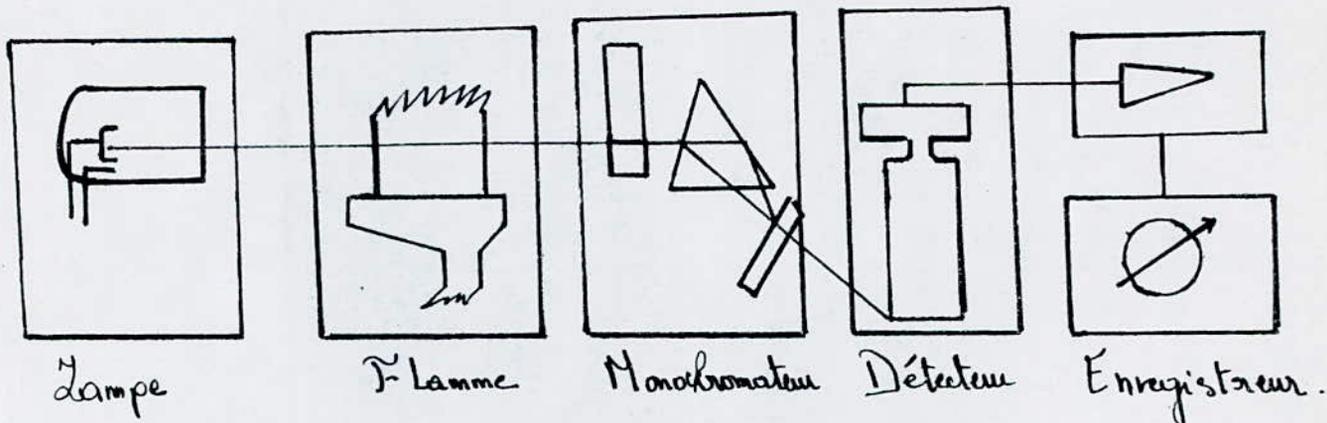


Figure 6 - SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ABSORPTION ATOMIQUE

## IV - LES INTERACTIONS

### **INTRODUCTION**

On nomme interaction, l'influence d'un ou plusieurs éléments du milieu à analyser sur l'élément à doser. Cette action peut provoquer une erreur régulière (ou irrégulière) lors de la détermination d'un élément.

Parmi les difficultés rencontrées en SAA, les plus sérieuses proviennent notamment des perturbations causées par les corps qui accompagnent un élément dans l'échantillon à analyser.

D'une façon plus générale on entend par "effet de matrice" l'ensemble (plus exactement la résultante) des effets d'un milieu complexe sur l'élément à doser.

### **IV - 1 Les interactions, facteurs limitant.**

Les interaction représentent des facteurs limitant la justesse, la sensibilité et la fiabilité.

L'erreur de justesse provient des erreurs systématiques, l'absorption atomique, méthode comparative, comme toute les méthodes physico-chimiques, est sujette aux erreurs systématiques causées par un étalonnage défectueux.

Les interactions diminuent fréquemment l'absorption dont, la sensibilité. Une sensibilité moindre va d'une part, diminuer la précision finale et d'autre part, conduire à une limite de détection moins satisfaisante, ce qui sera particulièrement gênant pour la détermination des éléments traces.

Notons aussi que certaines interactions provoquent une augmentation de l'absorption, propriété qui est alors utilisée pour améliorer la sensibilité de certaines déterminations.

Nous allons voir que les interactions peuvent variées avec les conditions opératoires (condition de flamme notamment) et par conséquent entraînent une erreur irrégulière, la fidélité (repetabilité et reproductivité) en est affectée.

On conçoit donc la très grande importance de la connaissance des effets inter éléments puisque la précision finale d'une méthode selon LAURENT, (26) dépend des trois critères précités.

## **IV - 2 Classification générale des perturbations**

Plusieurs classifications des perturbations ont été proposées dans les terminologies de la spectrométrie d'émission de flamme ou par certains auteurs (26). Ces perturbations sont soit :

### **a) Des perturbations spectrales :**

Superpositions de raies ou de bandes d'absorption ou d'émission atomique.

### **b) Des perturbations physiques :**

Modifications des propriétés physiques des solutions, produisant en particulier une variation de la quantité de solution nébulisée dans la flamme. Elles ne sont pas spécifiques.

### **c) Des perturbations chimiques :**

Provoquées par des réactions chimiques dans la flamme.

A ce groupe de perturbations, sont associées celles causées par des phénomènes physico-chimiques, tel que l'ionisation et celles dues à des interactions chimiques se traduisant par une différence entre les absorptions d'un élément en milieu simple et en présence d'un milieu complexe.

## **IV - 2 - 1 Interaction chimique (26) (27)**

Il est inévitable, cependant qu'aux concentrations élevées des perturbations physiques, voire même spectrales se superposent aux perturbations chimiques.

Quand on ajoute des corps perturbateurs à des concentrations importantes par rapport à celles de l'élément à doser, il convient de choisir des produits extrêmement purs. L'utilisation de solutions témoins ne permet que de constater la présence d'impuretés: en effet, s'il y a interaction on n'a pas le droit de retrancher le témoin, car celui-ci subit aussi l'interaction.

La figure 7 représente un essai de classification des interactions chimiques.

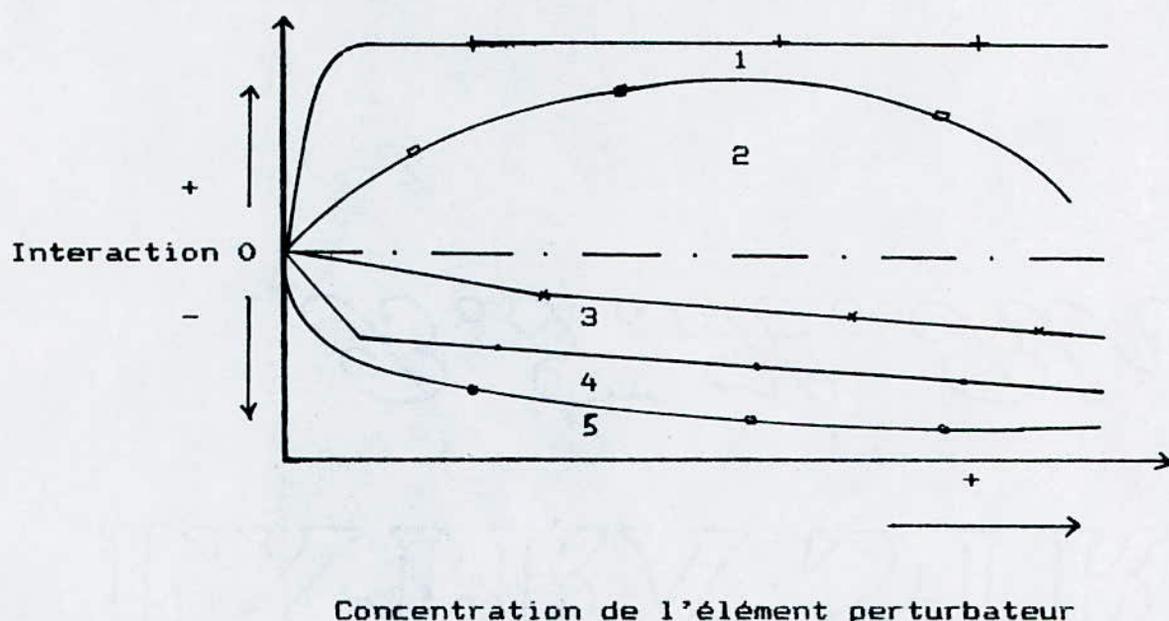


Figure 7 - Courbes schématiques correspondant aux différents types d'interaction.

- 1/ Courbe représentative soit d'une interaction électronique d'un cation très ionisable sur un autre, soit de l'interaction chimique d'un anion ou d'un cation.
- 2/ Courbe représentative soit d'une interaction électronique d'un cation peu ionisable sur un autre, soit de l'interaction chimique d'un anion ou d'un cation.
- 3/ Courbe représentative soit d'une interaction d'anion commun ou non par un ion halogénure en excès (excepté "F").
- 4/ Courbe représentative soit d'une interaction chimique d'un anion.
- 5/ Courbe représentative soit d'une interaction chimique d'un cation ou d'un anion + cation.

#### IV - 2 - 1 - 1 Interactions moléculaires.

Ce sont des interactions chimiques proprement dites, toutes provoquées par la formation de molécules.

Aussi constate-t-on chaque fois des perturbations des équilibres de dissociation soit avant, soit après la dissociation.

##### a) En phase vapeur :

- 1 - Par excès d'anion (halogénure)
- 2 - Par recombinaison avec les atomes, radicaux et molécules ou perturbation de l'équilibre.

##### b) En phase condensée :

Formation au moment de la dissociation de composés oxygénés (solutions solides dont la dissociation est difficile).

- 1 - Interactions anioniques par formation de sels oxygénés.
- 2 - Interactions cationiques par formation d'oxydes complexes doubles (métalliques).

#### Etudes semi systématiques des interactions chimiques.

Les brûleurs utilisés sont à prémélange et à fente axiale excepté en flamme  $O_2 - H_2$  pour laquelle le brûleur est à injection directe, il s'agit essentiellement des interactions rencontrées dans l'analyse des milieux naturels (roches, minerais, minéraux, argiles, sols et extraits, plantes, eaux etc ...).

Les ions étudiés se trouvent naturellement dans d'autres milieux, mais généralement à des concentrations différentes. Les concentrations maximales des ions perturbateurs sont celles auxquelles conduit la mise en solution de ces milieux en vue de l'analyse des éléments traces.

La prise d'essai étant importante par rapport au volume final réduit (2,5 g dans 100 ml) (26), les teneurs en éléments majeurs de la solution spectrométrée sont alors relativement élevées.

Les résultats obtenus sont exprimés en pourcentage d'interaction, c'est à dire, d'erreur relative susceptible d'être commise sur le dosage au voisinage des concentrations et rapports des concentrations indiqués.

L'examen intéressé l'action d'un certain nombre d'anions, et de cations réunis par type d'effets dominants dans l'ordre des groupes de la classification périodique.

IV - 2 - 1 - 2 Effets des anions et cations sur le dosage des éléments.

IV - 2 - 1 - 2 - 1 Effet des anions :

Si on ajoute à une solution de sulfate (sans acide sulfurique libre) un excès d'acide chlorhydrique, conformément à la loi d'action de masse, l'acide en excès déplace de leurs sels les autres acides. Par conséquent, l'effet des acides peut être confondu avec celui des anions correspondants, comme le montre la figure 8.

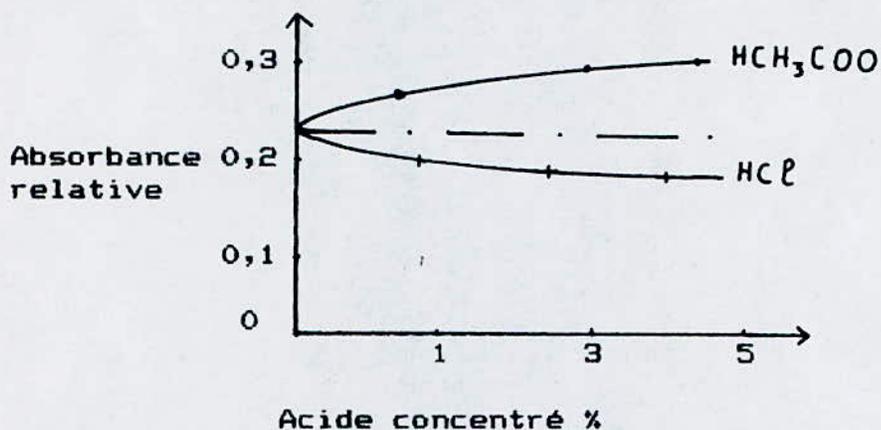


Figure 8 - Interaction des acides sur le calcium 5 ug/ml  
(Ca cl - 422,6 nm) en flamme air - C H  
2 2

IV - 2 - 1 - 2 - 1 - 1 Interactions chimiques en phase condensée (anioniques)

**Effets des borates:**

On signale généralement que le bore diminue l'absorption du magnésium et des métaux alcalino-terreux. (voir annexe)

Aux concentrations rencontrées dans les milieux naturels, il y a peu ou pas d'action.

**Effets des silicates:**

La silice perturbe peu les métaux alcalins(voir annexe), le manganèse, le fer, le cuivre et le zinc, par contre, elle diminue considérablement l'absorption du magnésium et des métaux alcalino-terreux et ce d'autant plus que leur numéro atomique est plus élevé.

En flamme protoxyde d'azote-acétylène l'aluminium est aussi affecté par les silicates, comme le montre la figure 9.

L'erreur relative par défaut produite par une concentration de 750 ug/ml de SiO<sub>2</sub> sur 100 ug/ml d'aluminium est d'environ 50 %. La concentration apparente de l'aluminium ne dépasse pas 50 ug/ml.

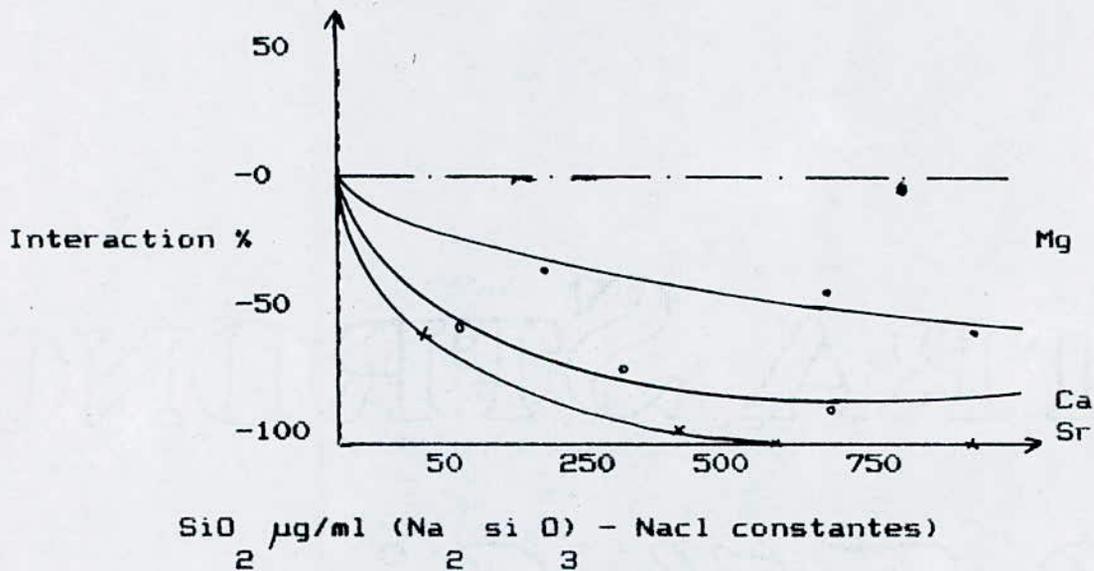


Figure 9 - Interaction de la silice sur les éléments du groupe IIA (voir annexe) flamme air - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Mg 0,5 µg/ml (Mg cl<sub>2</sub> - 285,2 nm)

Ca 4 µg/ml (Ca cl<sub>2</sub> - 422,6 nm)

Sr 8 µg/ml (Sr cl<sub>2</sub> - 460,7 nm)

### Effet des nitrates:

Si les sels de référence sont des chlorures, les nitrates ont un effet dépressif sur l'absorption du magnésium et des métaux alcalino-terreux. Les expériences à deux nébuliseurs indiquent que cette interaction se produit en phase condensée.

Dans une flamme plus chaude que la flamme air  $C_2 H_2$  on observe au contraire une absorption du calcium plus forte en présence d'acide nitrique. Celui-ci empêcherait donc l'ionisation du calcium.

### Effet des phosphates:

les figures 10 et 11, montrent les effets du phosphore sur les métaux alcalino-terreux. La dépression croît avec le numéro atomique de l'élément en flamme air -  $C_2 H_2$ .

Par contre, en flamme protoxyde d'azote  $C_2 H_2$ , l'absorption de l'aluminium diminue tandis que celle du calcium augmente.

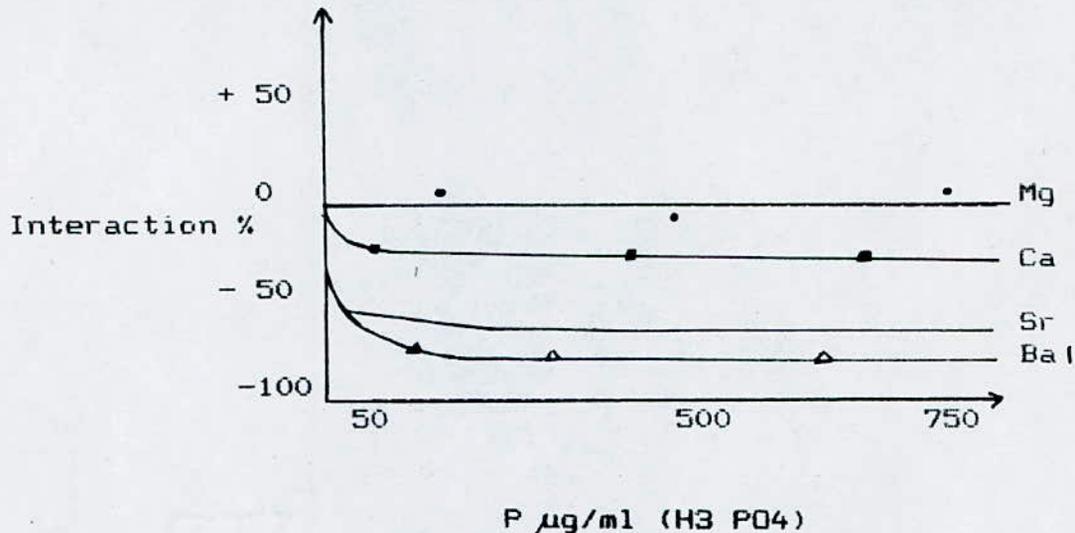


Figure 10 - Interaction du phosphore sur les éléments du groupe II A (voir annexe) en flamme air -  $C_2 H_2$

Mg 0,5 µg/ml (Mg cl 2 - 285,2 mm)  
Ca 4 µg/ml (Ca cl 2 - 422,6 mm)  
Sr 8 µg/ml (Sr cl 2 - 460,7 mm)  
Ba 50 µg/ml (Ba cl 2 - 553,6 mm)

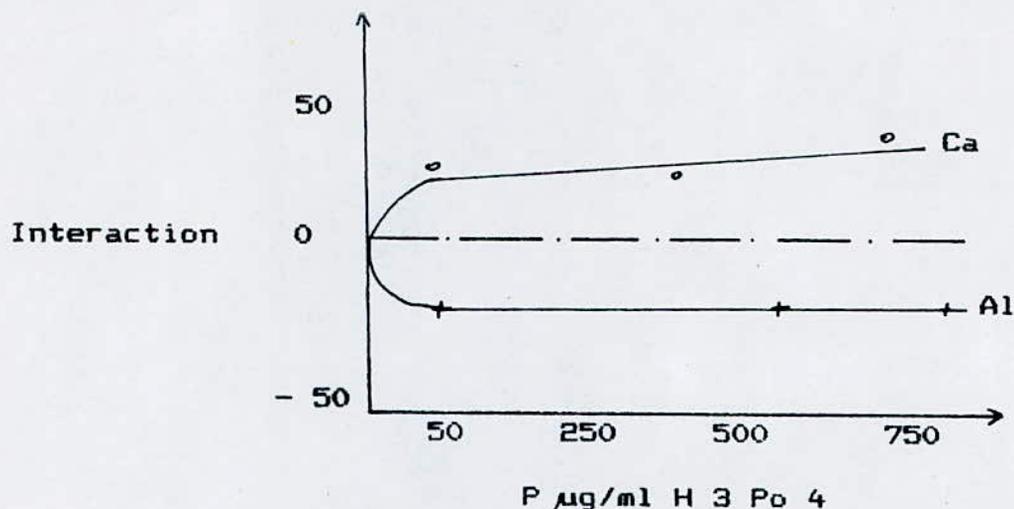


Fig 11 - Interaction du phosphore en flamme N 2 O - C 2 H 2 sur le calcium et l'aluminium.

Ca 4 µg/ml (Ca cl 2 - 422,6 mm  
Al 100 µg/ml (Al cl 3 - 309,2 mm)

Quant aux phosphates, ils majorent légèrement l'absorption atomique du sodium, du zinc, manganèse et fer, celle du potassium passe par un maximum pour de faibles concentrations en phosphore. Il y a là, superposition de deux effets opposés.

Il a été montré que l'acide phosphorique déplaçait l'équilibre d'ionisation des alcalins (voir annexe) le potassium étant d'avantage ionisé, son absorption diminue. (26)

L'acide phosphorique désionise le calcium dans les flammes chaudes. C'est le phénomène inverse de celui que nous venons d'examiner pour le potassium. Le phosphore présente donc des interactions de différentes natures.

#### Effet des sulfates:

Les interaction des sulfates sont semblables à celle des phosphates, bien que moins importantes.

#### Effet des perchlorates:

L'acide perchlorique (jusqu'à 5 % d'acide concentré commercial) n'a pas d'effet sur les éléments suivants : Na, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe .

Cependant, Sr en flamme air - acétylène subit une faible interaction par défaut (10 %) ainsi que Al dans la flamme au protoxyde d'azote.

#### Remarques sur les effets des acides:

Par interaction chimique en phase condensée, la diminution de l'absorption du calcium (sel de référence, le perchlorate), se produit dans l'ordre suivant:



Par ailleurs, les acides perturbent tous plus ou moins les équilibres d'ionisation.

IV - 2 - 1 - 2 - 1 - 2 Interactions chimiques en phase vapeur :  
(effet d'anion commun ou en excès)

Effet des chlorures:

Les chlorures perturbent tous les éléments étudiés tel que le montre la figure 12. Le plus souvent on assiste à une réduction de l'absorption.

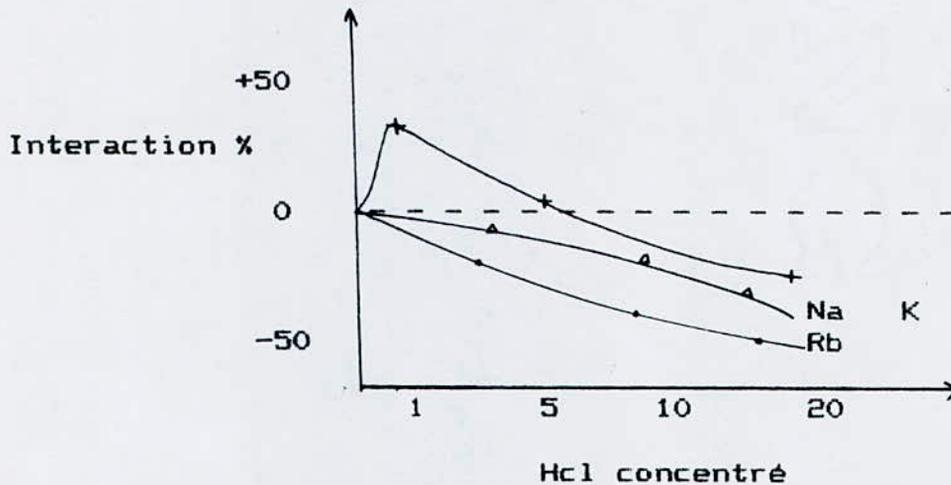


Figure 12 - Interaction des chlorures sur des éléments du groupe IA  
(voir annexe) en flamme air - C H  
2 2

Na 4  $\mu\text{g/ml}$  (Na cl - 589,0 nm)

K 4  $\mu\text{g/ml}$  (K cl - 766,5 nm)

Rb 4  $\mu\text{g/ml}$  (Rb cl - 780,0 nm)

Effet comparés des anions:

Le calcium, sensible à l'action de tous les anions courants, est généralement choisi, pour effectuer des comparaisons.

L'importance relative des interactions de divers anions sur le calcium est schématisée sur la figure 13, le sel de référence étant le chlorure.

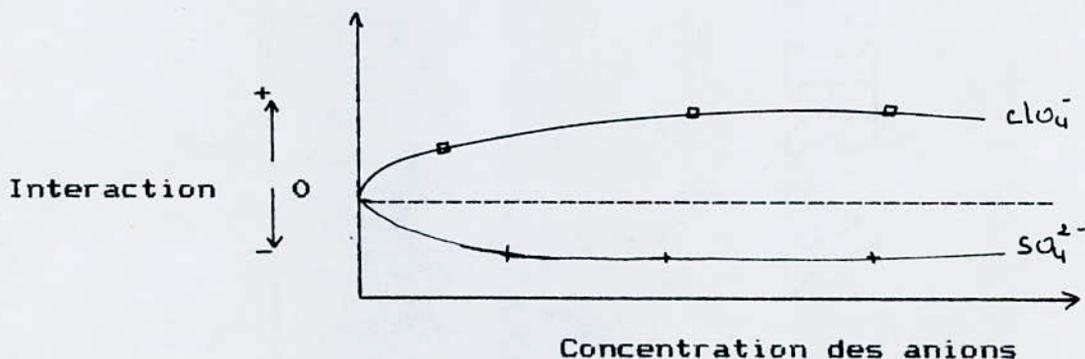


Figure 13 - Effets comparés schématisés des anions sur le calcium  
(Ca Cl - 422,6 nm) en flamme air - C H  
2 2

#### IV - 2 - 1 - 3 - 2 Effet de cations:

Les cations se trouvent généralement sous forme de chlorures. Les conditions de flamme sont généralement optimales de point de vue de la sensibilité de l'élément à doser. Il se trouve qu'à part le calcium ces conditions (flamme réductrices) coïncident avec celles que provoquent le minimum de perturbation. Ce n'est pas le cas du fer, pour lequel la flamme réductrice, permet d'obtenir une grande sensibilité, mais fait apparaître des interactions.

En flamme air acétylène stoechiométrique ou oxydante, le fer est peu perturbé. On le compare souvent, de ce point de vue, au manganèse. Les conditions de flamme idéales résultent donc d'un compromis entre maximum de sensibilité et minimum d'interaction.

#### IV - 2 - 1 - 3 - 2 - 1 Interactions électroniques ou d'ionisation

Elles augmentent généralement l'absorption atomique des éléments qui y sont sensibles du fait du retour à l'état fondamental des atomes correspondants ionisés.

##### **Effets du sodium:**

L'interaction sur les métaux alcalins (voir annexe) est d'autant plus importante que leur potentiel d'ionisation est moins élevé, ceci est visible sur la figure 14.

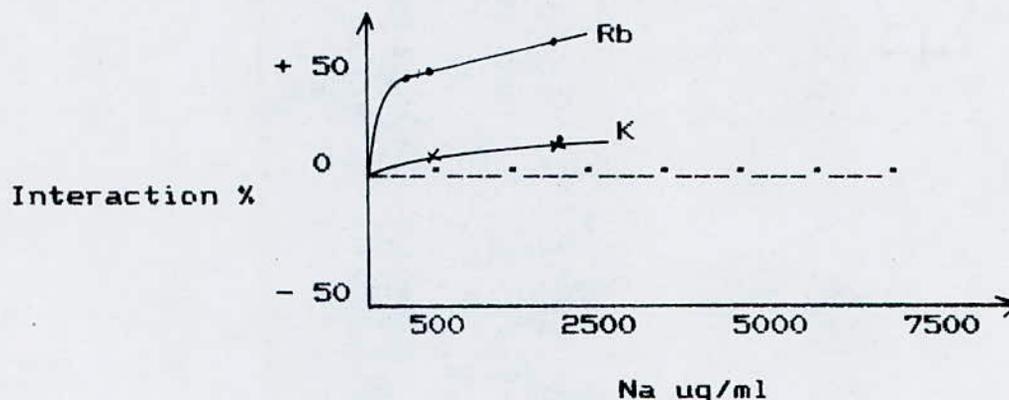


Figure - 14 Interaction du sodium sur des éléments du groupe IA en flamme air - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

K 4 µg/ml (K cl - 766,5 nm)  
Rb 4 µg/ml (Rbcl - 780,0 nm)

L'absorption des métaux alcalino-terreux (voir annexe) peu ionisés en flamme air-acétylène, varie peu (figure 15) mais dans une flamme plus chaude l'interaction du sodium sur le calcium dépasse + 100 %. (Figure 16)

Il n'a cependant pas d'effet sur Al, Zn, Mn et Mo, par contre, Le fer en flamme air-acétylène réductrice se comporte comme s'il était ionisé (figure 17). Par ailleurs, le sodium a un effet dépressif sur Pb, Cu, Cd, Cr, Ni, K .

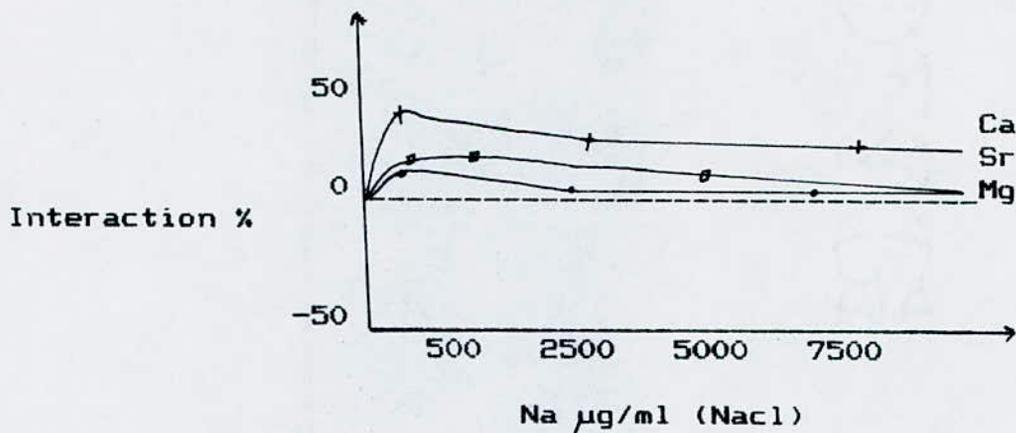


Figure 15 - Interaction du sodium sur des éléments du groupe IIA en flamme air- $\text{C}_2\text{H}_2$

Mg 0,5  $\mu\text{g/ml}$  (MgCl<sub>2</sub> - 285,2nm)  
 Ca 4  $\mu\text{g/ml}$  (CaCl<sub>2</sub> - 422,6 nm)  
 Sr 8  $\mu\text{g/ml}$  (SrCl<sub>2</sub> - 460,7 nm)

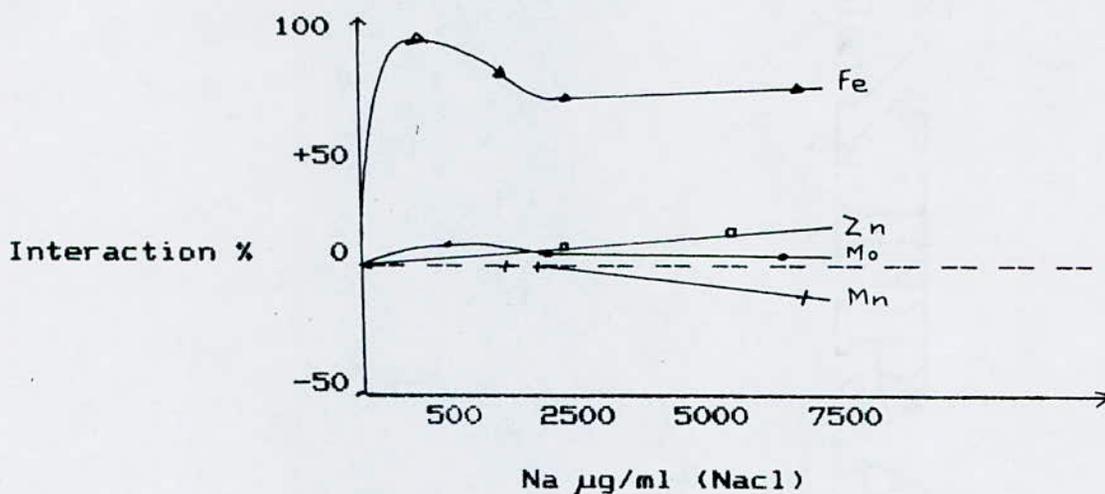


Figure 16 - Interaction du sodium sur des éléments des groupes IV et V en flamme air -  $\text{C}_2\text{H}_2$

Zn 1  $\mu\text{g/ml}$  (ZnCl<sub>2</sub> - 213,8nm)  
 Mn 4  $\mu\text{g/ml}$  (MnCl<sub>2</sub> - 279 nm)  
 Fe 12  $\mu\text{g/ml}$  (FeCl<sub>3</sub> - 248,3nm)  
 Mo 50  $\mu\text{g/ml}$  (NH<sub>4</sub> MoO<sub>4</sub> - 313,3 nm)

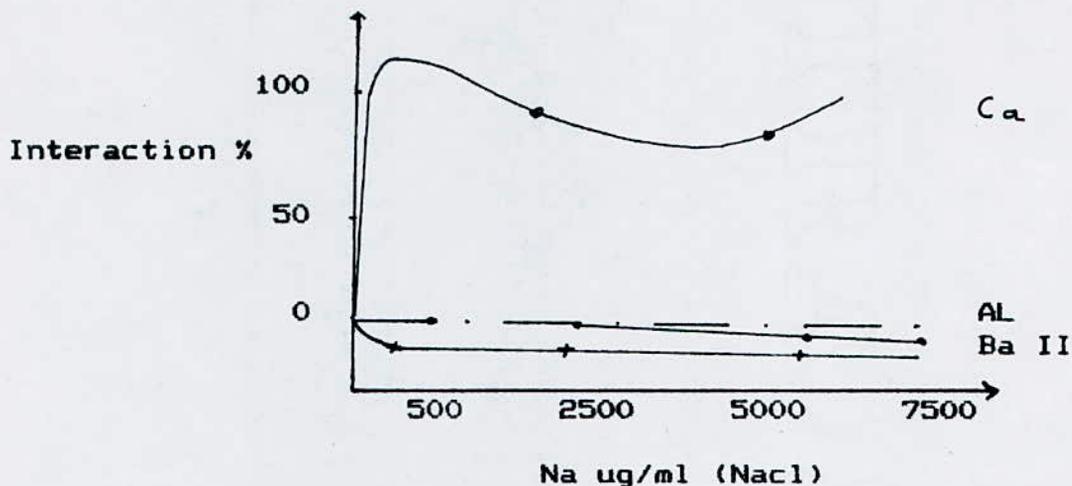


Figure 17 - Interaction du sodium en flamme  $\text{N}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$  sur le Calcium, le baryum et l'aluminium

Ca 4  $\mu\text{g/ml}$  ( $\text{CaCl}_2$  - 422,6 nm)

Ba 8  $\mu\text{g/ml}$  ( $\text{BaCl}_2$  - 445,4 nm)

Al 100  $\mu\text{g/ml}$  ( $\text{AlCl}_3$  - 309,2 nm)

**Effet du potassium:**

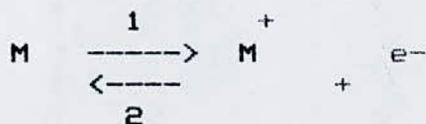
Il est tout à fait comparable à celui du sodium, mais encore plus considérable, conformément aux potentiels d'ionisation. (figures 18 et 19)

Il a une interaction sur Pb, Cr, Cd, en diminuant leur concentration. Il ne possède aucune interaction sur Ni, Cu.

L'interaction sur l'atome de baryum ( $\text{BaI}$  raie d'excitation à 553,6nm) atteint pondérablement + 300 % (pour 100  $\mu\text{g/ml}$  de baryum, la concentration apparente est de 400  $\mu\text{g/ml}$ ). Par contre, l'atome baryum ( $\text{BaII}$  raie d'excitation à 455,4nm) par désionisation voit sa concentration et par suite son absorption diminuer.

Il conviendra d'employer de préférence du sodium comme tampon d'ionisation.

Reconsidérons l'équilibre d'ionisation:



Si on augmente trop ( $e^{\circ}$ ), la réaction est déplacée dans le sens 2 en vertu des lois du déplacement de l'équilibre et l'ionisation sera plus importante aux faibles concentrations de sodium, l'absorption des éléments perturbés s'en trouve donc exaltée. C'est pourquoi certaines courbes passent des maxima.

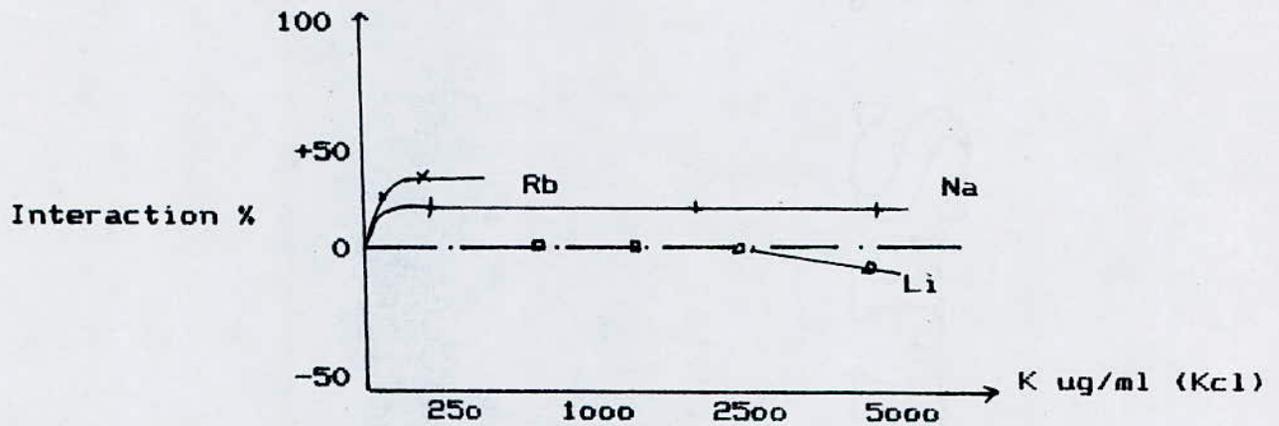


Figure 18 -- Interaction du potassium sur les éléments du groupe I A  
flamme air - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Li 4  $\mu\text{g/ml}$  (LiCl - 670,8 nm)  
 Na 4  $\mu\text{g/ml}$  (NaCl - 589,0 nm)  
 Rb 4  $\mu\text{g/ml}$  (RbCl - 780,0 nm)

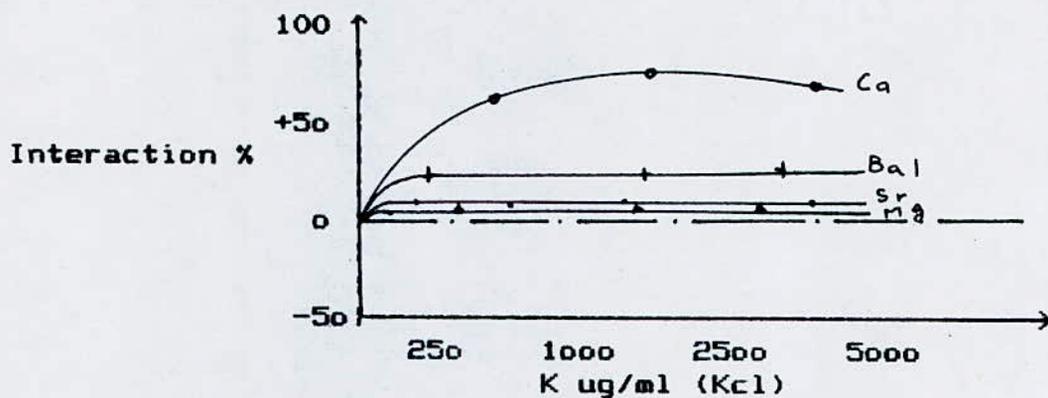


Fig 19 - Interaction du potassium sur les éléments du groupe II A en flamme air - C H  
2 2

Mg 0,5 µg/ml (MgCl<sub>2</sub> - 285,2 nm)

Ca 4 µg/ml (CaCl<sub>2</sub> - 422,6 nm)

Sr 8 µg/ml (SrCl<sub>2</sub> - 460,7 nm)

Ba 5 µg/ml (BaCl<sub>2</sub> - 553,6 nm)

## INTERACTION CHIMIQUE EN PHASE CONDENSEE CATIONIQUE

### Effet du magnésium:

Les effets chimiques de cet élément, sont peu importants. Néanmoins, les combinaisons du magnésium - ainsi que celles du calcium et du strontium - avec Cd, Pb, Ni et Al notamment, ont pour résultat de diminuer le nombre d'atomes libres de ce dernier. De ce fait, on constate un effet dépressif de la concentration de chacun d'eux. Par contre, l'effet n'est qu'amoindri sur le Cu et le Cr.

### Effet du calcium :

Il diminue modérément l'absorption atomique des éléments suivants : K, Mg, S, Mn. Il n'a pas d'action sur le chrome en flamme réductrice. En flamme incandescente il forme une combinaison particulièrement difficile à atomiser avec le molybdène, aussi l'absorption de celui-ci est presque totalement supprimée. Les concentrations apparentes du fer et du zinc sont majorées, ce qui n'est pas le cas pour le Cd, il ne possède aucune action sur le Ni et le Cu.

Sur le baryum, deux types de perturbations spectrales seraient susceptibles d'intervenir en particulier si la concentration en calcium est importante, ce qui est souvent le cas.

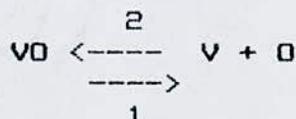
Dans la flamme, il y a formation de l'hydroxyde CaOH, dont la bande d'émission qui présente un maximum aux environs de 554 nm, se superpose à la raie d'atome du baryum (BaI première raie d'existante) à 553,5 nm. La modulation est donc indispensable afin d'éliminer une perturbation par excitation. Toutefois la modulation n'empêche pas cette émission de saturer le détecteur quand la concentration en calcium est élevée. Il en résulte un bruit de fond intense qui gêne les mesures. Par ailleurs, la bande CaOH peut éventuellement absorber la radiation du baryum BaI à 553,5 nm. Ces perturbations par absorption moléculaire sont causées le plus souvent par des éléments alcalino-terreux Consulter BILLING, (26); KOINTYOHANN et PICKETT.(26)

Mais, s'il y a absorption moléculaire, elle est faible, même en flamme air-acétylène. L'absorption de BaI augmente bien, mais en raison de sa désionisation par le calcium, de même que celle de l'ion baryum BaII à 455,4 nm (qui lui n'est pas plus perturbé par CaOH ) diminue pour la même raison.

Des phénomènes analogues se produisent également en présence de lanthane (tête de bande LaO 353,6 nm) et de strontium .

### Effet de l'aluminium :

Les effets de l'aluminium, classés parfois comme interactions anioniques (anion  $AlO^-$ ), sur les éléments du groupe IIA, sont désormais classiques. Il n'en est pas de même de son action sur le vanadium, lequel dans la flamme conduit à l'équilibre.

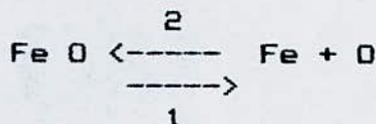


l'aluminium, plus oxydable que le vanadium, déplace l'équilibre dans le sens de la réaction. ROBINSON et AL, 1967. (26)

Malheureusement, cette interaction se produit en phase condensée (il n'y a pas pratiquement pas de différence d'absorption lorsque les deux éléments sont introduits séparément dans la flamme).

On doit en conclure que l'augmentation de l'absorption du vanadium résulte de la formation d'une combinaison avec l'aluminium plus facilement dissocié. Cette interaction est assez bien corrigée par le lanthane.

En flamme réductrice, l'interaction de l'aluminium sur le fer signalée aussi par REUTER (26), se produit en phase vapeur. On peut donc penser à une compétition pour la formation d'oxydes, l'aluminium déplaçant l'équilibre,



dans le sens 1 PINTA et REANDEY, (26). Cette interaction n'est d'ailleurs que partiellement corrigée par le lanthane.

#### **Effet du lanthane :**

Utilisé comme tampon spectral, il a tout comme le strontium, des effets spécifiques, son action sur le calcium et même sur l'aluminium en flamme protoxyde d'azote acétylène montre qu'il peut aussi jouer le rôle de tampon d'ionisation, en raison de son faible potentiel d'ionisation.

#### **Effet du titane :**

Même en faible concentration il supprime totalement l'absorption atomique du sodium et des éléments alcalino-terreux.

#### **Effet du manganèse :**

Aux concentrations rencontrées dans les milieux naturels, il y a peu ou pas d'action.

#### **Effet du fer :**

Il perturbe presque tous les éléments étudiés, sauf les trois éléments suivants : cobalt, nickel et plomb. Les absorptions atomiques du lithium et du chrome sont fortement réduites par la formation de composés difficiles à atomiser ; nous précisons lesquels lors de l'étude des mécanismes d'action des interactions. En ce qui concerne l'interaction du fer sur le titane, les résultats varient suivant la nature de la concentration de l'acide contenu dans la solution nébulisée. AMOS et WILLIS (26) constatent que le fer accroît l'absorption du titane en présence d'acide fluorhydrique.

BOWMAN et WILLIS (26) observent au contraire une dépression dans l'acide sulfurique à une concentration inférieure à la normalité.

Une majoration de l'absorption dans l'acide chlorhydrique 4N est reportée par VAN LOON et PUISSIES (26). enfin, dans un milieu HCl 5% nous enregistrons une forte interaction par défaut. Dans la flamme au protoxyde d'azote on sait que le calcium est ionisé, mais sa désionisation par le fer, du moins à l'état atomique (potentiel d'ionisation 7,87 ev) peut difficilement être prise en considération.

TABLEAU V

Principales interférences des cations majeurs sur le dosage des éléments métalliques.

Interférences: Eléments dosés	Fe	Al	Mg	Ca	Na	k	Ti	P
Pb					=	=	0	
Cu	=	0	0	0		0	0	
Cd	-	+	=	=	=	=		+
Cr	=	-	0	-		-		0
Ni		-				0	0	

0 : Aucune interférence

- ou + = Inhibition ou exaltation de 10 à 20 %

+

= ou + = Inhibition ou exaltation supérieure à 20 %

Rien = Inhibition ou exaltation inférieure à 10 %



## PARTIE EXPERIMENTALE

### V - GENERALITES

Dans le but d'avoir une meilleure approche des différents paramètres, nous avons orienté notre étude suivant trois principaux axes. Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à l'analyse physico-chimique de l'eau, suivi d'une évaluation de la charge métallique véhiculée par l'eau et celle associée aux sédiments et enfin pour une bonne détermination des teneurs métalliques associés aux sédiments et afin de s'approcher des interférences dues aux autres éléments, nous avons essayé d'étudier l'influence d'un milieu complexe, particulièrement les éléments majeurs sur le dosage des métaux lourds.

Par ailleurs, l'étude de la pollution a été basée sur les observations réalisées sur des sites où le flux polluant est caractéristique des pollutions industrielles au niveau des deux collecteurs respectivement principal et urbain.

#### V - 1 - Point de prélèvement

Pour l'évaluation de la charge polluante, nous avons effectué des prélèvements au niveau des points que nous avons estimé les plus représentatifs qui tiennent compte des différents points de rejets, ainsi que de leur impact sur l'oued comme le montre la figure N° 1.

- Point N° 1 : Sortie du collecteur principal
- Point N° 2 : 70 m du collecteur principal
- Point N° 3 : Première collecte urbaine
- Point N° 4 : Situé à 280 m du 1er collecteur urbain

### VI - ETUDES QUANTITATIVE

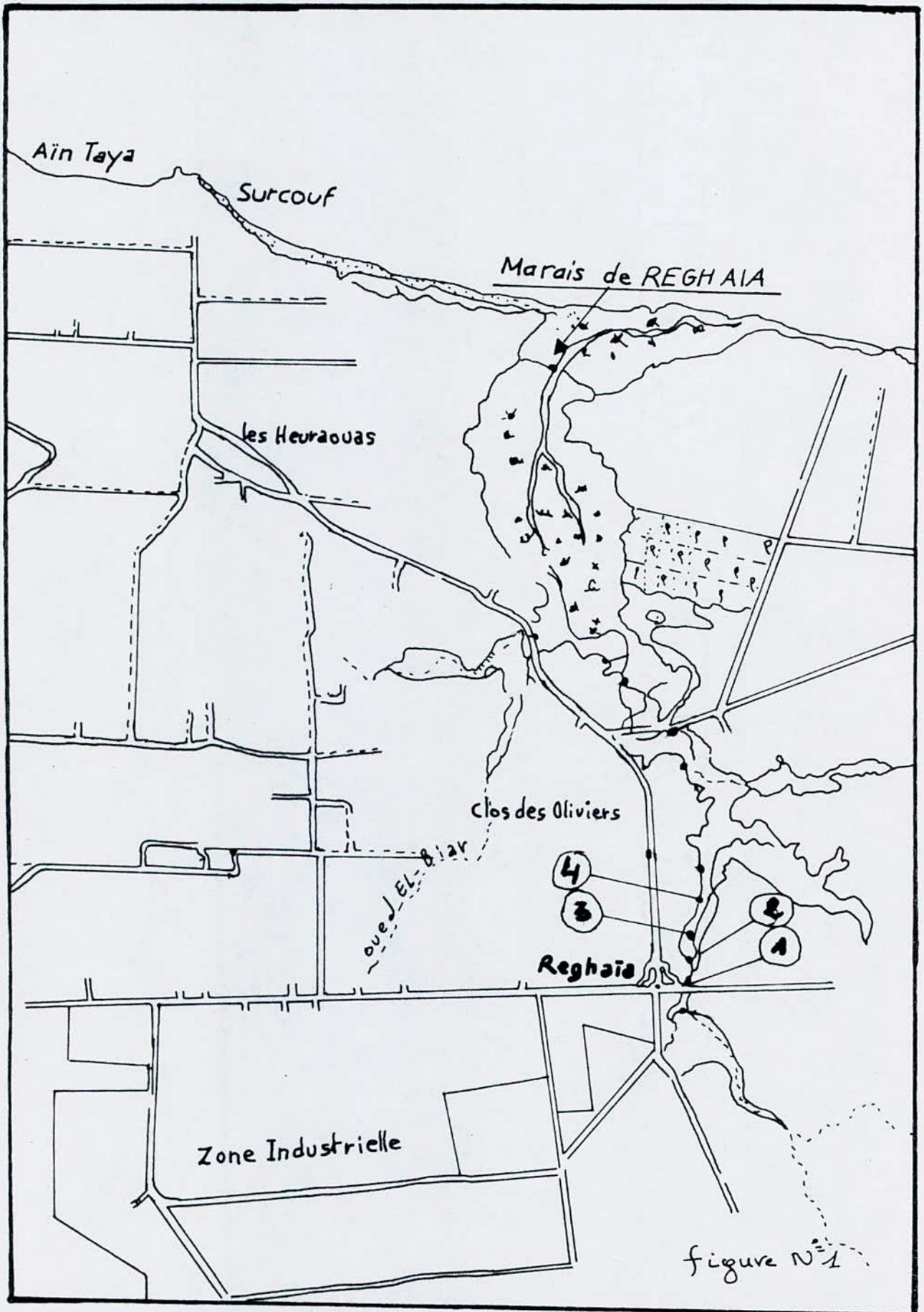
#### VI - 1 - ANALYSE DE L'EAU

##### VI - 1 - 1 - Analyse physico-chimique

Parmi les paramètres ayant un intérêt dans l'évaluation de toute pollution, nous citerons T°, pH, OD,  $SO_4^{2-}$ , Cl<sup>-</sup>...

Dans ce but, nous avons réalisé trois *campagnes* au cours desquelles nous avons effectué des analyses *in situ*, tels que la mesure de température de pH, oxygène dissous.

Pour la détermination des autres paramètres, nous avons dû effectuer les analyses au niveau du labo sur des échantillons moyens prélevés à différentes heures de la journée. Ces échantillons ont été acidifiés et conservés à une température de 4°C. Les résultats d'analyses sont présents dans les tableaux N°1, N°2 et N°3.



### **Interprétation des résultats:**

Bien que les échantillons prélevés ne présentent qu'un nombre relativement réduit, les résultats obtenus nous donnent une approche de la pollution aussi bien qualitative que quantitative engendrés par les rejets industriels et urbains.

Les résultats d'analyses du pH, de la température et des sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), se trouvent dans les limites des normes exigées. Par contre, les résultats d'analyse de la conductivité, de la D.C.O des teneurs en chlore et en matières en suspension, laissent apparaître une forte charge de pollution et une minéralisation élevée lorsque l'on compare avec les normes.

Du fait que lors des deux premières campagnes, nous nous sommes heurtés à des averses de pluies intenses, nous supposons qu'il s'est produit un processus de dilution, diminuant la teneur en phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Lors de la troisième campagne, on remarque une augmentation considérable des teneurs en ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) et celui comparativement aux premières campagnes.

Il y a lieu de remarquer qu'en période de pluies intenses, le processus de dilution favorise les phénomènes de décantation après hydrolyse.

### **VI - 1 - 2 - Evaluation de la charge métallique**

La détermination des teneurs métalliques totales des différents métaux présents dans l'eau, a été effectuée par spectroscopie d'absorption atomique après minéralisation des matières organiques.

Rappelons que le pH proche de la neutralité le long du lit de l'oued permet de déduire que l'influence des paramètres physico-chimiques ramenés essentiellement au pH seront les mêmes. Les résultats sont consignés dans les tableaux N°4, N°5, N°6.

### **Interprétation des résultats.**

L'analyse des métaux lourds a révélé des concentrations inquiétantes, celles-ci pour la plus part diminuent.

A partir du collecteur principal, le flux de l'oued laisse préconiser l'existence d'un gradient de concentration qui diminue de l'amont vers l'aval, l'existence d'un deuxième point de rejet porteur de source de pollution, engendre un processus de compensation soit partiel, soit total, soit excessive, c'est le cas notamment de l'Ag, où la concentration augmente considérablement à l'aval du premier collecteur urbain, ceci pourrait se justifier par la présence d'une miroiterie et d'autre industrie à caractère artisanale à proximité de l'oued.

RESULTATS D'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE

1ère campagne : 14.11.88 à 15 H

Prélèvement d'eau

TABLEAU N° 1

Points Paramètres	1	2
pH	7	7.3
O.D ( mg/l )	3.4	2.4
D.C.O (mg/l)	880	1040
$\lambda$ ( ms/cm )	3.2	2.4
2- SO ( mg/l ) 4	102	107
3- PO ( mg/l ) 4	14	9.3
$\text{Cl}^-$ ( mg/l )	350	366
M.E.S (mg/l)	900	512.5

T 1 = 20,2°C

T 2 = 20,2°C

2ème campagne : 19.12.88 à 10H 30

Prélèvement d'eau

TABLEAU N°2

Points Paramètres	1	2
pH	6.8	7.4
O.D ( mg/l )	3.8	2.6
D.C.O (mg/l)	720	640
$\lambda$ ( ms/cm )	2.9	1.6
2- SO ( mg/l ) 4	118	139
3- PO ( mg/l ) 4	3.8	2.4
$\text{Cl}^-$ ( mg/l )	320	342
M.E.S ( mg/l )	850	600

T1 = 22°C

T2 = 16°C

3ème campagne : 11.03.89 à 17H30

Prélèvement d'eau

TABLEAU N°3

Points Paramètres	1	2
pH	6.9	7
O.D ( mg/l )	2.5	3.2
D.C.O (mg/l)	1500	1200
$\lambda$ ( ms/cm )	3.2	2.6
2- SO ( mg/l ) 4	122	132
3- PO ( mg/l ) 4	19.8	15
$\text{Cl}^-$ ( mg/l )	360	380
M.E.S ( mg/l )	790	820

T1 = 21°C

T2 = 21°C

CONCENTRATION DES METAUX DANS L'EAU

1ère campagne : 14/11/1988

2ème Campagne : 19/12/1988

TABLEAU N° 4

métaux mg/kl	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn	Mg
1	1,15	7,92	0,70	8,00	0,40	2,20
3	1,10	6,61	0,42	6,24	0,35	1,90

PYE UNICAM

TABLEAU N° 5

métaux mg/kl	Cu	Zn	Ni	Fe	Mn	Mg
1	1,25	4,99	In	8,00	In	2,30
3	1,12	4,45	In	3,40	In	2,00

In :  
Indélectable.

PYE UNICAM

3ème campagne : 11/03/1989

TABLEAU N° 6

métaux mg/kl	Cd	Cu	Ag	K	Fe	Cr	Ca	Na	Zn	Mn	Ni	Mg	Al
1	0,02	0,04	0,03	19,00	2,19	2,09	660	580	3,90	0,50	0,30	1,90	1,80
3	0,02	0,10	0,28	32,00	4,64	11,20	655	660	4,10	0,40	0,40	2,3	1,9

Point N° 1 :  
Collecteur principal.

Point N° 3 :  
Collecteur urbain.

PYE UNICAM

L'interprétation des résultats des deux premières campagnes reste assez difficile, car en période de pluies, nous nous sommes confrontés à différents phénomènes, d'une part la dilution a réduit la charge métallique cette réduction est d'autant plus importante lorsqu'il y a hydrolyse de certains métaux en sels par décantation, c'est le cas du Zn, Fe, Ni, mais d'autre part, le remous des vases engendre une augmentation de la teneur en M.E.S, par conséquent en micro-polluant métalliques, remarquons aussi que la constance de pH n'influe pas sur les phénomènes de relargage des métaux piégés par les sédiments.

Toujours est il, que les concentrations métalliques présentes dans l'eau, sont de grandeurs alarmantes caractérisant une pollution de l'oued par ces dernières.

## **VI - 2 - Analyse des sédiments**

Les sédiments prélevés au moyen de carotte ont subi un pré-traitement et une minéralisation partielle (mentionné en page 18 et 20).

Toutes les analyses ont été effectuées par spectroscopie d'absorption atomique sur deux appareils différents PYE UNICAM et S/11.

### **VI - 2 - 1 - Evaluation de la charge métallique sur un profil vertical**

Dans une première étape, nous avons repris des échantillons de sédiments prélevés aux points N°2 et N°4 en octobre 1987 afin de confirmer les résultats d'analyses déjà obtenues (mentionné en annexe IV), dans une deuxième étape, nous avons effectué un premier prélèvement en décembre 1988 au voisinage du collecteur urbain, point N°3, afin de voir l'évolution de la charge métallique sur un profil vertical, puis un deuxième prélèvement en mars 1989 au même point pour déterminer l'impact des rejets sur les couches de surface et vérifier nos résultats d'analyses obtenues pour les couches inférieures: les résultats sont formulés dans les tableaux N°7, N°8, N°11.

L'analyse des sédiments a révélé une multitude de métaux lourds avec des teneurs très élevées aussi bien dans les sédiments de surface que dans les sédiments de fond, pour cela nous nous sommes référés aux normes fixées de rejet ainsi que sur les valeurs trouvées d'un échantillon prélevé d'un point non pollué (se référer au tableau N°12

Le suivi de l'évolution des teneurs métalliques nous révèle un taux de pollution métallique maximum aux couches inférieures, marquant un taux de déposition élevé dû à la faiblesse de la vitesse de l'écoulement et à l'existence d'une végétation qui accentue la rétention des micro-polluant.

Cependant, bien que nous n'ayons pas pu atteindre le substratum argileux toutefois pour la plus part des métaux, les concentrations augmentent à partir de la surface jusqu'à atteindre le maximum dans les sédiments moyens puis diminuent.

CONCENTRATION DES METAUX DANS LES SEDIMENTS EN mg/kg DE SEDIMENT  
PRELEVEMENT EFFECTUE : OCTOBRE 1987 - ANALYSE FAITE EN MARS 1989

POINT N° 2

1 - PRELEVEMENT PAR CAROTTAGE : ATTAQUE A L'ACIDE Hcl - Hno<sub>3</sub>

TABLEAU N° 7

métaux mg/kg	Pb	Na	Ca	Mn	Mg	Zn	Ni	Cd	Cu	Ag	K	Fe	Cr	Al
	1	500	49000	63000	1142	7700	460	In	1	206	27	47	12000	440
2	450	54000	51000	312	9700	265	In	2	114	26	27	23600	800	5700
3	500	48000	88000	380	7200	400	In	4	229	32	27	14000	1600	2100

PYE UNICAM

S/11

2 - PRELEVEMENT A LA BENNE

TABLEAU N° 8

métaux mg/kg	Pb	Na	Ca	Mn	Mg	Zn	Ni	Cd	Cu	Ag	K	Fe	Cr	Al
	1	450	59000	55000	280	5500	198	In	4	98	31	24	19800	1800

In :  
Indéetectable

PYE UNICAM

S/11

CONCENTRATION DES METAUX DANS LES SEDIMENTS EN Mg/Kg de SEDIMENT

PRELEVEMENT EFFECTUE LE 12/12/1988

Prélèvement par carottage , attaque à l'Acide Hcl - Hno<sub>3</sub> Point : n° 3

TABLEAU N° 9

metaux Mg/Kg	Pb	Na	Ca	Mn	Mg	Zn	Cu	Ni	Cd	Ag	K	Fe	Cr	Al
1	50	24500	15000	50	750	182,5	82,5	I	2	7,65	15	6650	1050	950
2	125	29750	24500	70	8650	167,5	72,5	I	3	8,5	16,5	16000	1050	1650
3	225	25500	32000	372,5	10800	460	200	I	4,5	31,5	54,5	12500	2500	15400
4	250	25450	13000	380	10850	160	70	I	2,5	11	60	4000	750	5250
5	175	25000	22500	190	10780	99	40	I	2,5	5	32	14500	700	1250
6	125	28000	19000	130	11250	155	66	I	2	8,5	43	14500	450	6950

PYE UNICAM

S/11

CONCENTRATION DES METAUX DANS LES SEDIMENTS EN Mg/Kg DE SEDIMENT

PRELEVEMENT EFFECTUE LE : 11/03/1989

POINT N° 3, PRELEVEMENT PAR CARDTTAGE, ATTAQUE A L'ACIDE Hcl - Hno<sub>3</sub>

TABLEAU N° 10

métaux mg/kg	Pb	Na	Ca	Mn	Mg	Zn	Cu	Ni	Cd	Ag	K	Fe	Cr	Al
1	150	27000	27500	180	3850	215	60	65	2	11	13	20500	375	3000
2	125	23000	34000	337,5	6950	352,5	117,5	47,5	3,5	9	27,5	23600	490	5950
3	200	26500	39500	235	5150	407,5	72,5	42,5	2	10,5	14	25000	640	4550
4	200	28000	27000	312,5	5050	3100	150	52,5	2	15	16	22050	2100	6200
5	225	27000	28000	120	7850	3750	52,5	50	2	9,5	11	17850	75	4450
6	250	23500	36500	132,5	3650	143	37,5	67,5	1	8	7,5	1750	250	4850
7	250	25000	36000	200	3150	1175	77,5	57,5	2	9	11	16150	250	7200
8	250	25500	33500	200,5	4150	147,5	38	50,5	2	8	13	9900	250	5400

PYE UNICAM

S/11

CONCENTRATION DES METAUX DANS LES SEDIMENTS EN Mg/Kg DE SEDIMENT  
PRELEVEMENT EFFECTUE : EN OCTOBRE 1987 - ANALYSE FAITE EN : MARS 1989  
POINT N° 4 - PRELEVEMENT PAR CAROTTAGE, ATTAQUE A L'ACIDE HCl - HNO<sub>3</sub>

TABLEAU N° 11

métaux mg/kg	Pb	Na	Ca	Mn	Mg	Zn	Cu	Ni	Cd	Ag	K	Fe	Cr	Al
	1	75	64000	67000	246	19620	480	208	In	3	36	27	31400	4000
2	40	68000	74000	440	9400	365	160	In	5	33	48	26400	950	2850
3	100	70000	19000	325	6620	265	112	In	5	22	59	33000	510	7750
4	250	56000	34000	330	17340	155	64	In	4	25	63	19400	900	6700

PYE UNICAM

S/11

( 50 )

Résultats d'analyses " Métaux Lourds par S.A.A

en Mg/Kg de Sédiment, Date de Prélèvement le 06/12/1987.

Prélèvement par carottage.

TABLEAU N° 12.

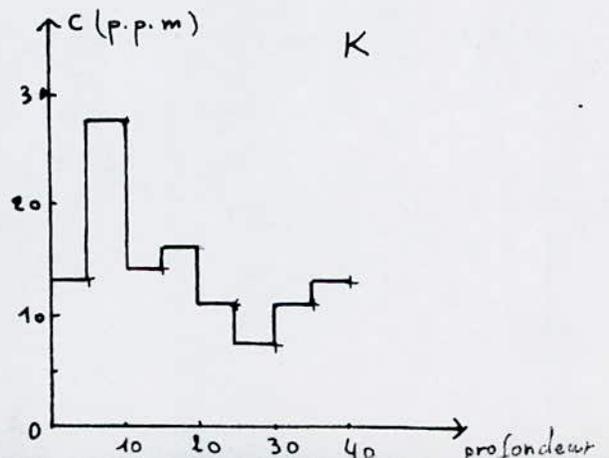
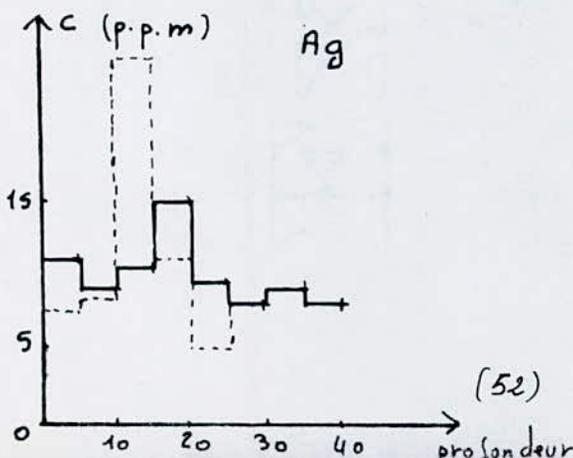
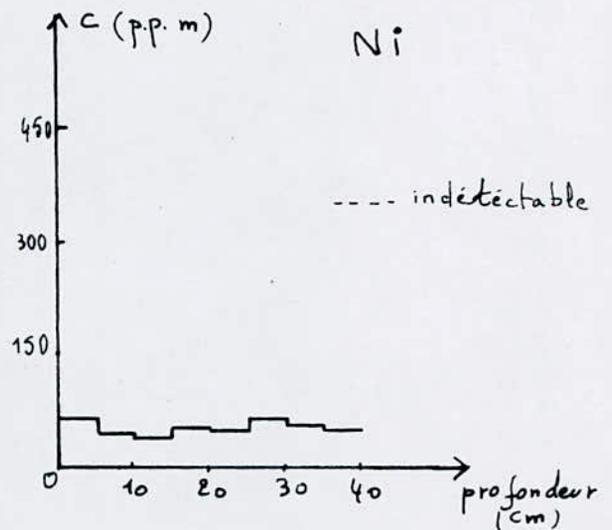
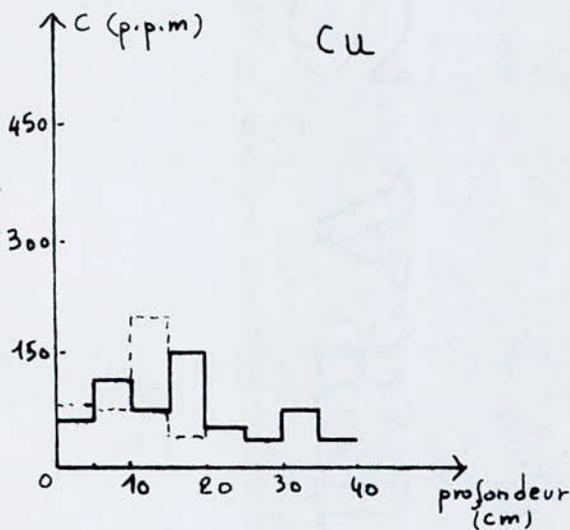
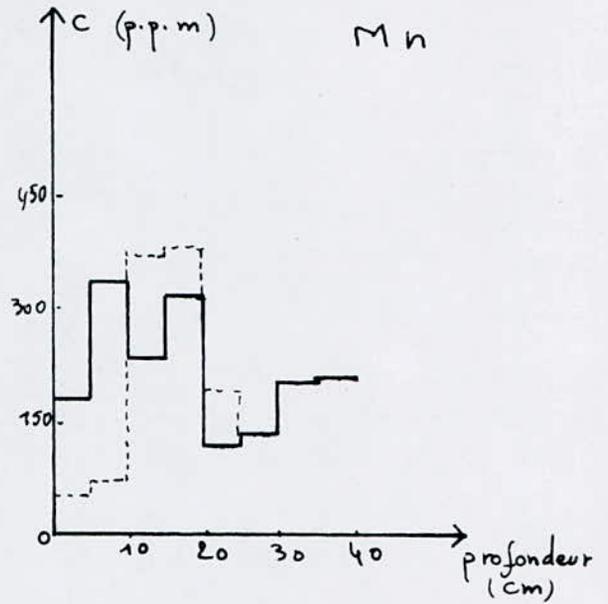
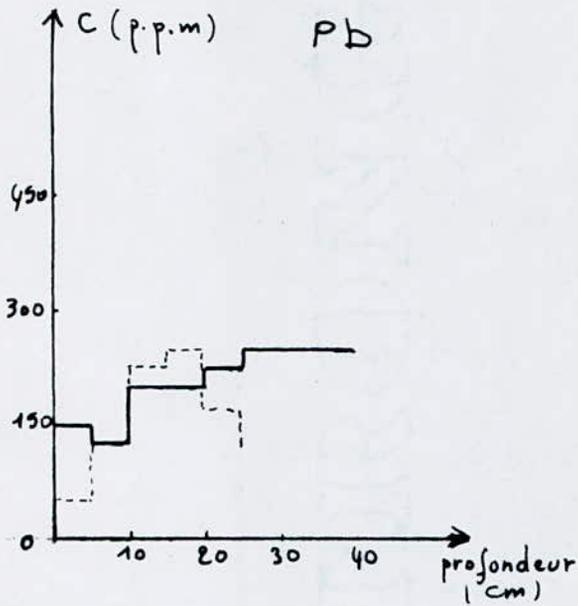
métaux Mg/Kg	Cu	Zn	Pb	Fe	Cr
1	20	70	83,0	24000	40
2	25	60	100	23000	40
3	15	45	15	24000	40
4	20	35	50	16000	40
5	30	65	60	17000	20
6	30	55	30	20000	20
7	45	105	100	18000	40
8	50	115	50	17000	60
9	15	55	30	20000	40
10	25	40	30	17000	40

Disposition des couches  
de la carotte Pt 0

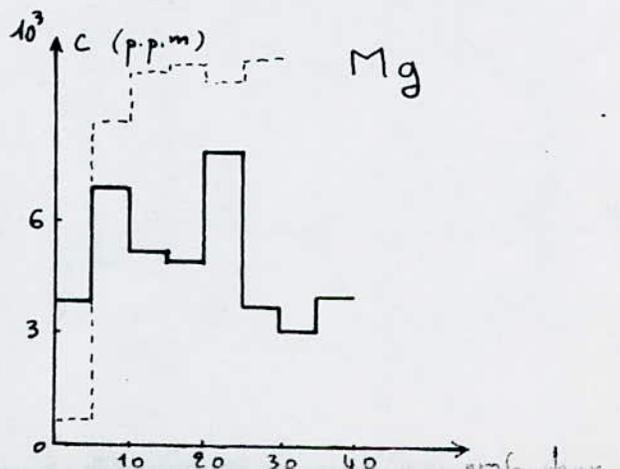
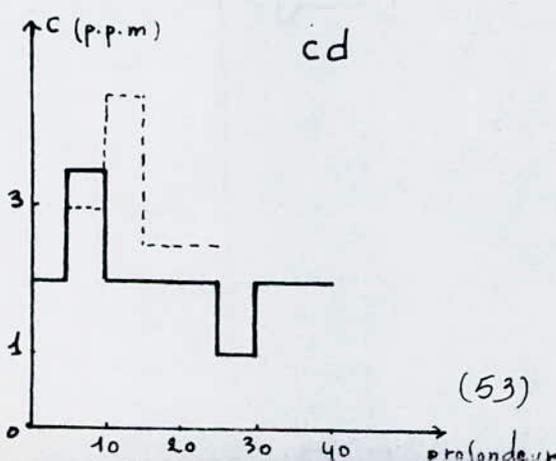
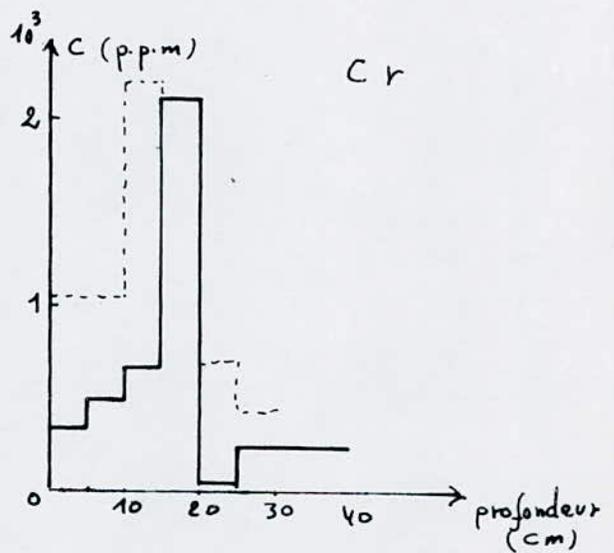
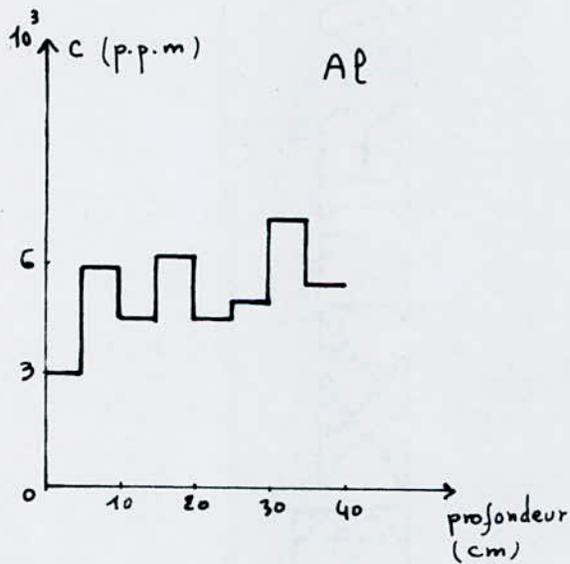
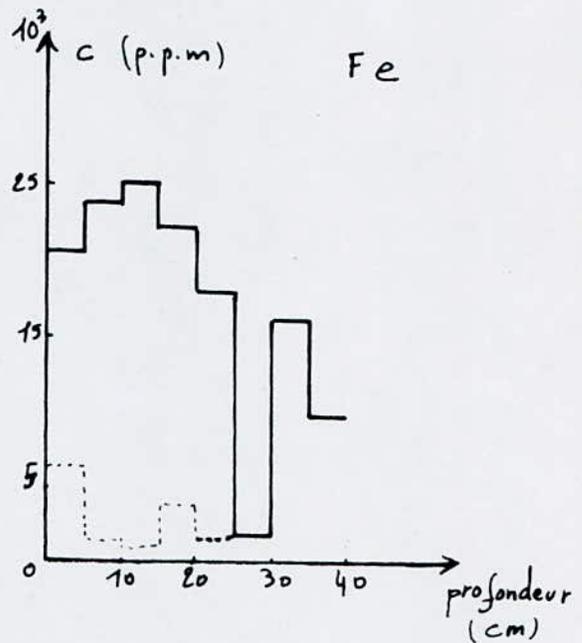
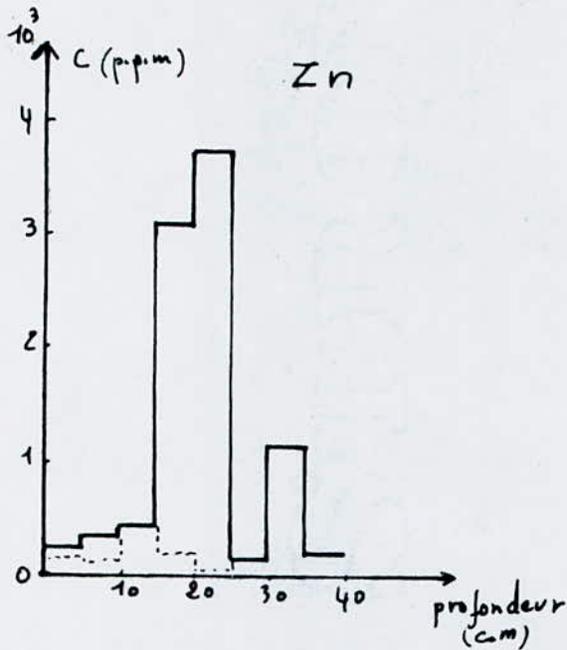
1	6 cm de Gravier
2	8 cm de Sable grossier
3	3 cm de Sable moyen
4	5 cm de Sable argileux
5	6 cm d'Argile sableuse
6	6,5 cm Argile gravileuse
7	9 cm de Vase silteuse
8	6 cm de Vase gravileuse
9	7 cm Sol rougeatre
10	7 cm argileux

# Variation de la charge métallique sur un profil vertical

— Prélèvement effectué le : Le 11.03.89  
-- Prélèvement effectué le : 12-12-88



# Variation de la charge métallique sur un profil vertical



Dans le cas des sédiments de surface, les teneurs métalliques dans le deuxième prélèvement sont nettement supérieures à celles du premier prélèvement exception faite pour le chrome, est dû probablement à la reprise des activités industrielles fortement perturbées lors du premier prélèvement, d'autre part, les averses de pluies qui ont précédé le premier prélèvement ont favorisé les phénomènes d'érosion d'où la formation de couches plus ou moins sableuses, pauvres en métaux potentiellement toxiques

Les différences notables de concentration observées pour les sédiments de fond pour un même point de prélèvement ne pourrait se justifier.

Est ce des erreurs de manipulation ? ou un problème de maîtrise de la technique de l'absorption ?

### **VI - 3 - Etudes des interférences des éléments majeurs sur les métaux lourds.**

Parmi les difficultés rencontrées en spectrométrie d'absorption atomique, les plus sérieuses proviennent notamment des perturbations causées par les corps qui accompagnent un élément dans l'échantillon à analyser, afin de mieux comprendre ce phénomène,

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence d'un milieu complexe sur le dosage des métaux lourds. Pour cela, notre travail a consisté à :

1 - L'observation du phénomène d'interférence après ajout d'éléments majeurs sur une solution synthétique exempte de cations majeurs.

2 - L'observation du phénomène d'interférence après ajout d'éléments majeurs sur une solution minéralisée de sédiment.

#### **VI - 3 - 1 - Dosage des métaux lourds dans une solution synthétique**

##### **VI - 3 - 1 - 1 - Préparation des solutions synthétiques**

Le dosage des métaux dans les sédiments nous a permis d'avoir un ordre de grandeur des teneurs en métaux présents dans les sédiments. A partir de là, nous avons préparé des solutions N°1 et N°2 de sédiments synthétiques, représentatives des échantillons de sédiments des couches (3) et (6) prélevés en mars 1989, et une troisième solution synthétique dont la composition en métaux lourds potentiellement toxique Pb, Cu, Ni, Zn, Cr, Ag, Cd a été calqué sur la première solution de sédiment synthétique et exempt totalement d'éléments majeurs. Les résultats sont exposés dans les tableaux N°13, N°14 et N°15.

#### **Interprétation.**

Les résultats d'analyse des métaux lourds dans les solutions synthétiques révèlent de façon nette que les éléments majeurs sont à l'origine des interférences. Si l'on compare les résultats des solutions N°1 et N°2 à ceux de la solution N°3, nous remarquons que la présence de ces éléments engendre des dépressions de concentration assez importantes dû essentiellement à un effet de matrice qui varie selon la composition du milieu.

ETUDE D'INTERFERANCES DES ELEMENTS MAJEURS SUR LES METAUX LOURDS

CONCENTRATION DES METAUX DANS UNE SOLUTION SYNTHETIQUE

Co : CONCENTRATION CALCULEE

Ca : CONCENTRATION MESURE , K : FACTEUR DE CORRECTION =  $\frac{Co}{Cm}$

1ère SOLUTION SYNTHETIQUE

TABLEAU N° 13

Métaux mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ca	Na	Mn	Mg	Zn	Cd	Ag	K	Cr	Fe
Co	400	145	85	79000	53000	470	10300	815	4	21	28	1280	50000
Cm	250	111,6	38.21	4508.9	52287,5	401	5814,2	794,6	In	20,4	11,7	966	48000
K	1.6	1.30	2.224	17.52	1.013	1.172	1.771	1.026	/	1.029	2.393	1.322	1.041

( 55 )

2ème SOLUTION SYNTHETIQUE

TABLEAU N° 14

Métaux mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ca	Na	Mn	Mg	Zn	Cd	Ag	K	Cr	Fe
Co	500	75	135	73000	47000	260	7300	280	2	15	15	0	35000
Cm	313	56.6	50	4220.1	40125	220.8	4449.7	193.00	In	13	9.5	/	32000
K	1.597	1.325	2.7	17.298	1.171	1.177	1.640	1.450	/	1.153	1.678	/	1.094

**3ème SOLUTION SYNTHETIQUE**

TABLEAU N° 15

métaux Mg/Kg	Pb	Cu	Ni	Ca	Na	Mn	Mg	Zn	Cd	Ag	K	Cr	Fe
C <sub>o</sub>	400	145	85	0	0	0	0	815	4	21	0	1280	0
C <sub>m</sub>	390	142,6	80,9	/	/	/	/	801	3,4	20	/	1279	/
K	1,025	1,316	1,250	/	/	/	/	1,017	1,176	1,050	/	1,000	/

Les résultats jusque là obtenus donc (ne sont pas représentatifs de concentration) donne un ordre de grandeur des concentrations métalliques mais ne nous renseigne pas sur les concentrations exactes

#### VI - 3 - 1 - 2 - Etude du phénomène d'interférence après ajout d'éléments majeurs sur l'échantillon synthétique 3.

Afin d'observer le phénomène d'interférence en lui même, nous avons procédé par étape, chaque étape consiste à l'ajout d'un élément majeur. Notre choix c'est porté sur: Fe, Ni, Ca, Al, K, Mg. Après chaque ajout, on procède à l'analyse. L'élément est ajouté à des doses croissantes.

#### Commentaire

Les tableaux allant du N°28 au N°43 représentent les résultats des différents ajouts, on observe:

1 - Le fer a un effet dépressif sur le Cu, Cd, Cr, Ag alors qu'il exalte le Pb et le Ni.

2 - Le sodium exalte le Cr, Ni et l'Ag alors qu'il a un effet dépressif sur le Pb, Cu, Cd.

3 - Le calcium a le même effet que le Na excepté pour le Cr où l'on observe une inhibition.

4 - Le potassium a le même effet que le Ca sauf pour le Ni où il ne le perturbe pas.

5 - Le magnésium ne possède aucun effet sauf pour le Cd et l'Ag dans l'un, on a inhibition, dans l'autre, exaltation.

6 - L'aluminium n'a aucun effet sur le Cu, Ag alors qu'il a un effet dépressif sur le Pb, Ni, Cd et Cr.

Cependant, on remarque que pour certains éléments, tels que le Cu et l'Ag, il atteint un seuil de saturation à partir des concentrations ajoutées (voir graphe). Les résultats sont résumés dans le tableau N°52. Et sous forme graphique à la page 64.

CONCENTRATION DES METAUX LOURDS APRES AJOUT D'ELEMENTS MAJEURS SUR  
L'ECHANTILLON SYNTHETIQUE N° 3

ADDITION DE FER

CADMIUM : TABLEAU N° 28

nombre d'ajout	mg/kg		
	1	2	3
C <sub>c</sub>	3,92	3,25	2,75
C <sub>m</sub>	2,66	2,08	1,66
K	1,473	1,562	1,656

CUIVRE : TABLEAU N° 29

nombre d'ajout	mg/kg		
	1	2	3
C <sub>c</sub>	142,1	116	99,76
C <sub>m</sub>	116,48	79,10	79,08
K	1,219	1,466	1,261

PLOMB : TABLEAU N° 30

nombre d'ajout	mg/kg		
	1	2	3
C <sub>c</sub>	392	320	275,2
C <sub>m</sub>	424,3	370,24	325
K	0,923	0,864	0,846

ARGENT : TABLEAU N° 31

nombre d'ajout mg/kg	1	2	3
	$C_c$	20,7	16,8
$C_m$	16,64	4,16	3,6
K	1,243	4,038	4

NICKEL : TABLEAU N° 32

nombre d'ajout mg/kg	1	2	3
	$C_c$	83,3	68
$C_m$	99,84	70,72	64
K	0,834	0,961	0,913

CHROME : TABLEAU N° 33

nombre d'ajout mg/kg	1	2	3
	$C_c$	1254,1	1024
$C_m$	1010	1002	859
K	1,241	1,021	1,025

$C_c$  : Concentration calculée

$C_m$  : Concentration mesurée après ajout de 200, 2000, 3000 ppm de fer

K :  $\frac{C_c}{C_m}$

ADDITION de Mg

PLOMB : TABLEAU N° 34

nombre d'ajout mg/kg	1	2	3
	C <sub>c</sub>	390	300
C <sub>m</sub>	389	300	180
K	1,0025	1	1

CUIVRE : TABLEAU N° 35

nombre d'ajout mg/kg	1	2	3
	C <sub>c</sub>	141,3	108,7
C <sub>m</sub>	140,1	107,9	62,1
K	1,008	1,007	1,050

NICKEL : TABLEAU N° 36

nombre d'ajout mg/kg	1	2	3
	C <sub>c</sub>	83,89	63,75
C <sub>m</sub>	83,8	63	38,02
K	1,001	1,012	1,006

CADMIUM : TABLEAU N° 37

nombre d'ajout mg/kg	1	2	3
	$C_c$	3,9	3
$C_m$	3,1	2,0	1
K	1,258	1,5	1,8

ARGENT : TABLEAU N° 38

nombre d'ajout mg/kg	1	2	3
	$C_c$	20,47	15,75
$C_m$	49,92	24,96	19,3
K	0,410	0,631	0,489

CHROME : TABLEAU N° 39

nombre d'ajout mg/kg	1	2	3
	$C_c$	1248	960
$C_m$	124,75	959	576
K	1,000	1,001	1

$C_c$  : Concentration calculée

$C_m$  : Concentration mesurée après ajout de 250, 2500, 3000 ppm de Mg

$K = \frac{C_c}{C_m}$  = facteur de correction

ADDITION D'Al

TABLEAU N° 40

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ag	Cd	Cr
Co	400	145	85	21	4	1280
Cm <sub>1</sub>	386,1	144,76	78,88	21	1.5097	1152
K <sub>1</sub>	1,036	1,001	1,077	1	2,649	1,111
Cm <sub>2</sub>	370	144,76	74,9	21	1,3047	1088
K <sub>2</sub>	1,081	1,001	1,134	1	3,065	1,176
Cm <sub>3</sub>	369	144,6	74,7	21	1,3050	1,088
K <sub>3</sub>	1,084	1,002	1,137	1	3,065	1,176

ADDITION DE Na

TABLEAU N°41

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ag	Cd	Cr
Co	400	145	85	21	4	1280
Cm <sub>1</sub>	320	124,8	87,3	25	1,28	13,00
K <sub>1</sub>	1,25	1,161	0,973	0,84	3,125	0,984
Cm <sub>2</sub>	201	119,8	85,87	25	1,09	1300
K <sub>2</sub>	1,99	1,210	0,989	0,84	3,669	0,984
Cm <sub>3</sub>	201	119	86	25	1,08	1300
K <sub>3</sub>	1,99	1,218	0,988	0,84	3,703	0,984

Co : concentration initiale

Cm 1, 2, 3 : Concentration mesurée après ajout de Na et d'Al

Concentration ajoutée de Na = + 250 ppm, + 5000 ppm, + 5500 ppm

Concentration ajoutée d'Al = + 100 ppm, + 1000 ppm, + 1500 ppm

$$K = \frac{Co}{Cm}$$

ADDITION DE Ca

TABLEAU N° 42

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ag	Cd	Cr
Co	400	145	85	21	4	1280
Cm <sub>1</sub>	360	144	86	25	2,99	1152
K <sub>1</sub>	1,111	1,007	0,989	0,84	1,338	1,111
Cm <sub>2</sub>	380	144	86	25	1,74	1024
K <sub>2</sub>	1,052	1,007	0,989	0,84	2,299	1,25
Cm <sub>3</sub>	380	144	86	25	1,74	1024
K <sub>3</sub>	1,052	1,007	0,989	0,84	2,299	1,25

Co : Concentration initiale

Cm<sub>1</sub> : Concentration après ajout de 250 ppm de Ca

Cm<sub>2</sub> : Concentration après ajout de 5000 ppm de Ca

Cm<sub>3</sub> : Concentration après ajout de 5500 ppm de Ca

K :  $\frac{Co}{Cm}$  = Facteur de correction

ADDITION DE K

TABLEAU N° 43

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ag	Cd	Cr
Co	400	145	85	4	21	1280
Cm <sub>1</sub>	380	144	84,5	2,1	23	1155
K <sub>1</sub>	1,053	1,007	1,006	1,905	0,913	1,108
Cm <sub>2</sub>	320	144	84,5	1,95	23	1030
K <sub>2</sub>	1,250	1,007	1,006	2,052	0,913	1,242
Cm <sub>3</sub>	320	144	84,5	1,98	23	1030
K <sub>3</sub>	1,250	1,007	1,006	2,02	0,913	1,242

Co : Concentration initiale

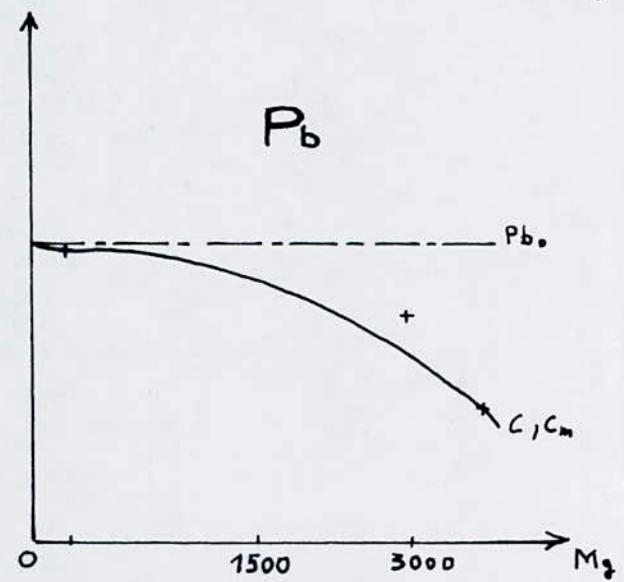
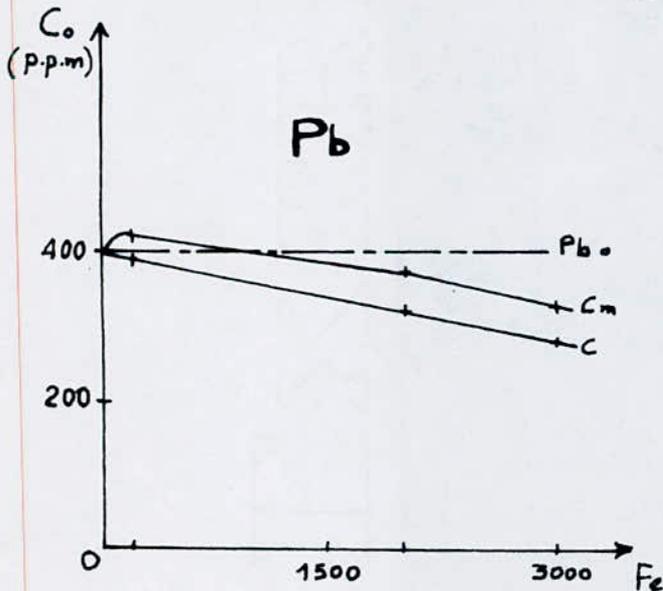
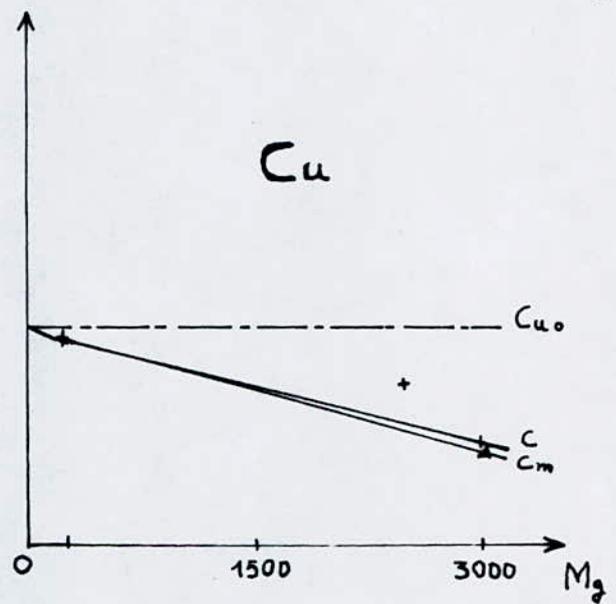
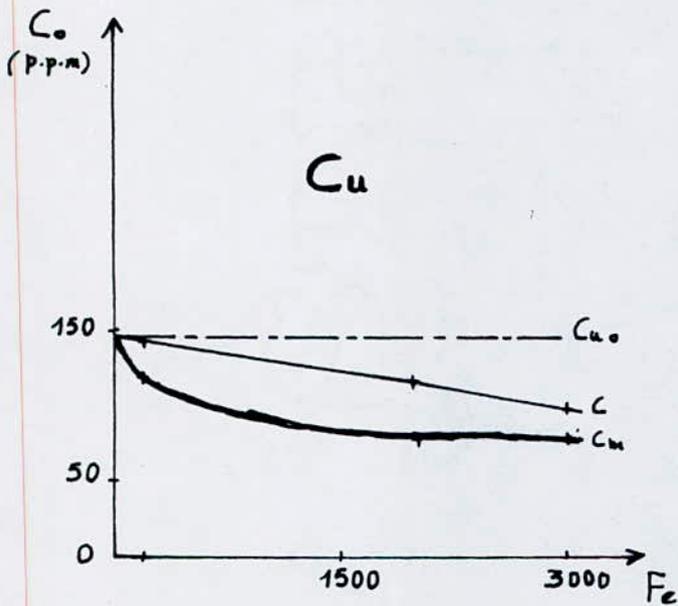
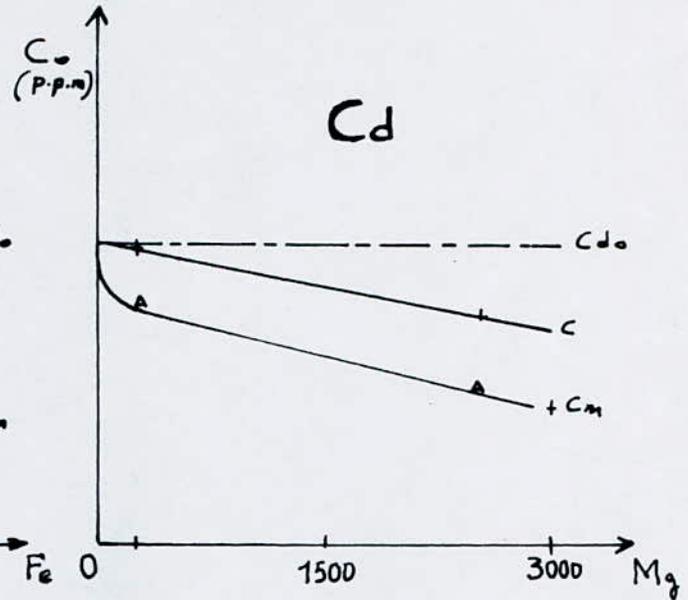
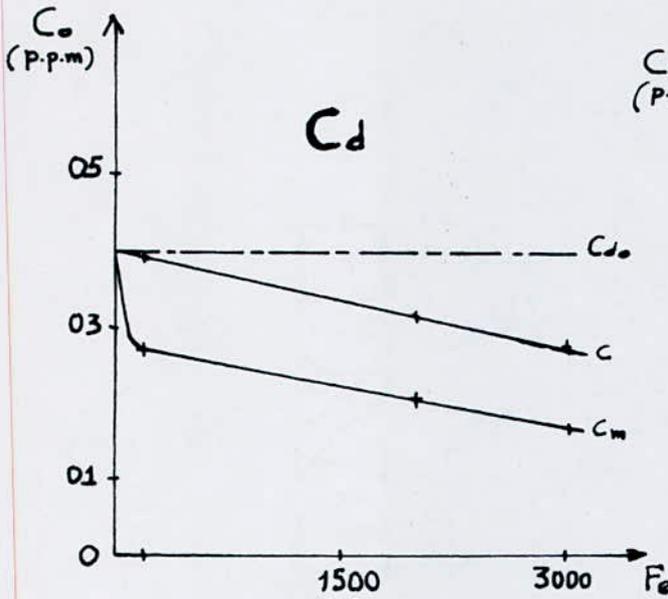
Cm<sub>1</sub> : Concentration après ajout de 5 ppm de K

Cm<sub>2</sub> : Concentration après ajout de 50 ppm de K

Cm<sub>3</sub> : Concentration après ajout de 100 ppm de K

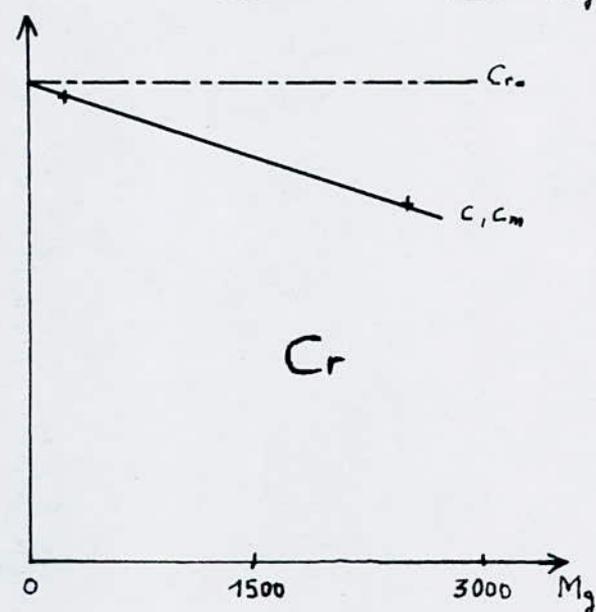
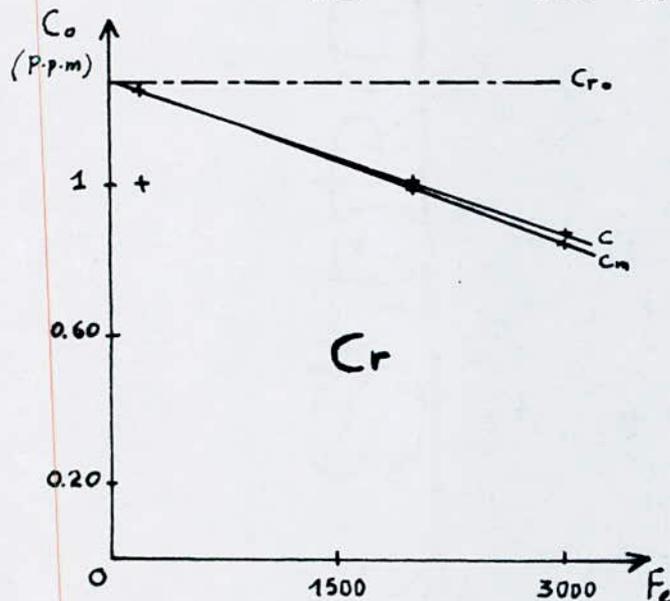
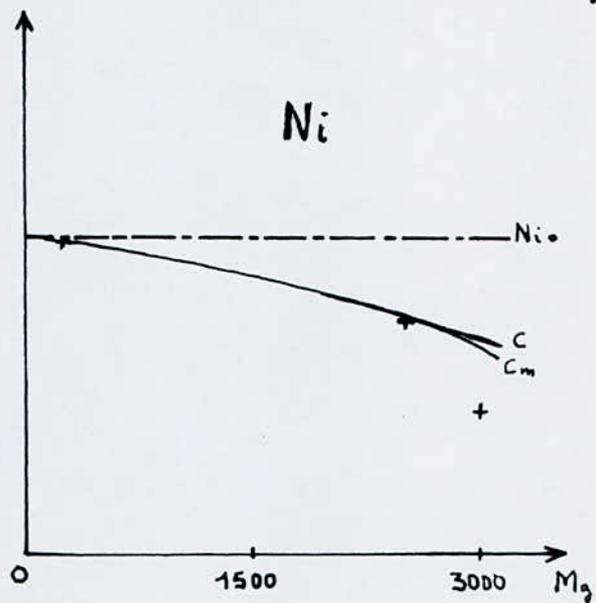
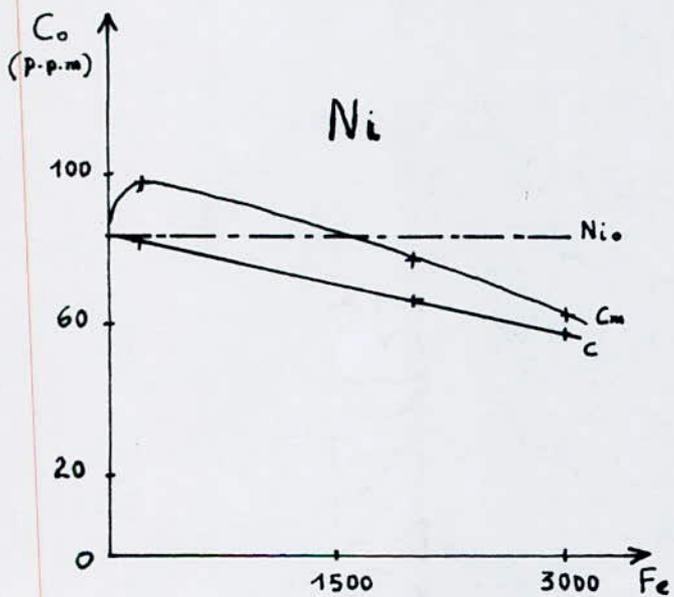
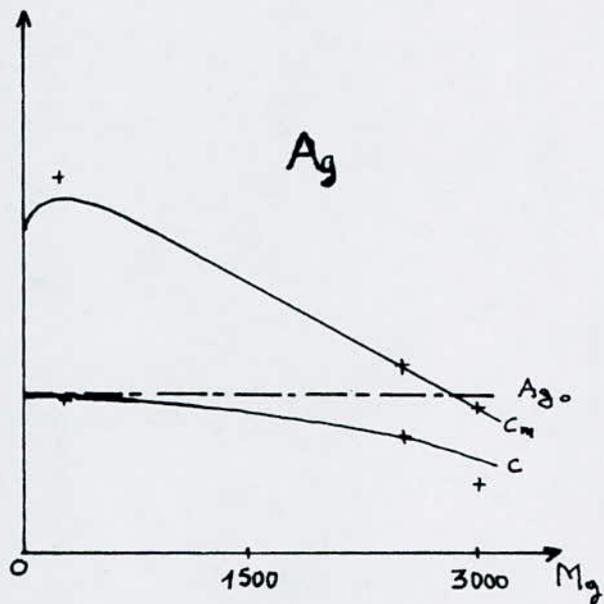
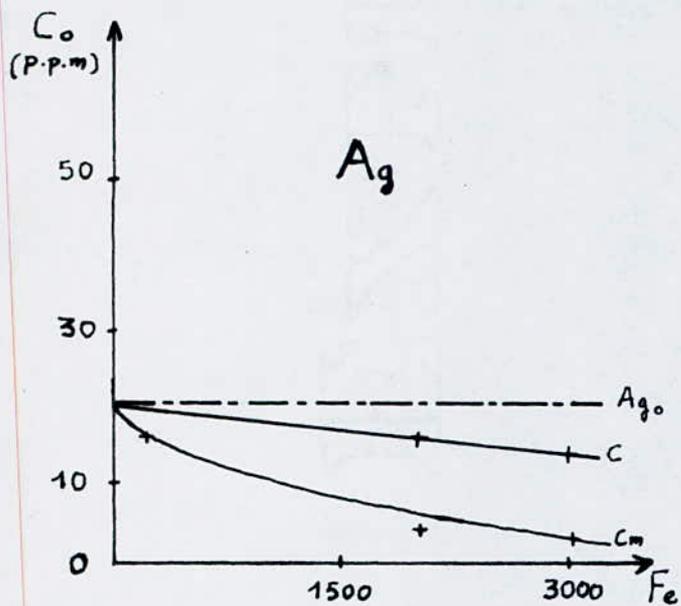
Interaction, dans la solution synthétique 3  
du Fe et du Mg sur Cd, Cu, Pb

$C_0$  - conc. calculée  
 $C_m$  - conc. mesurée

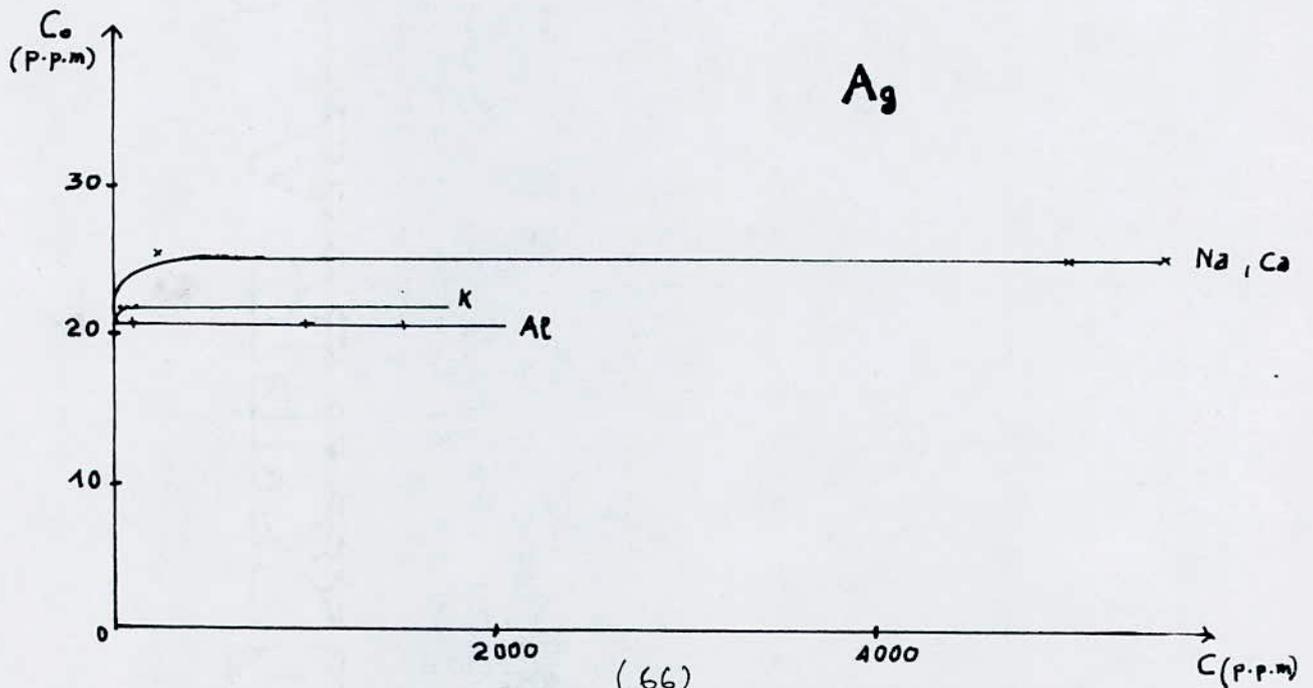
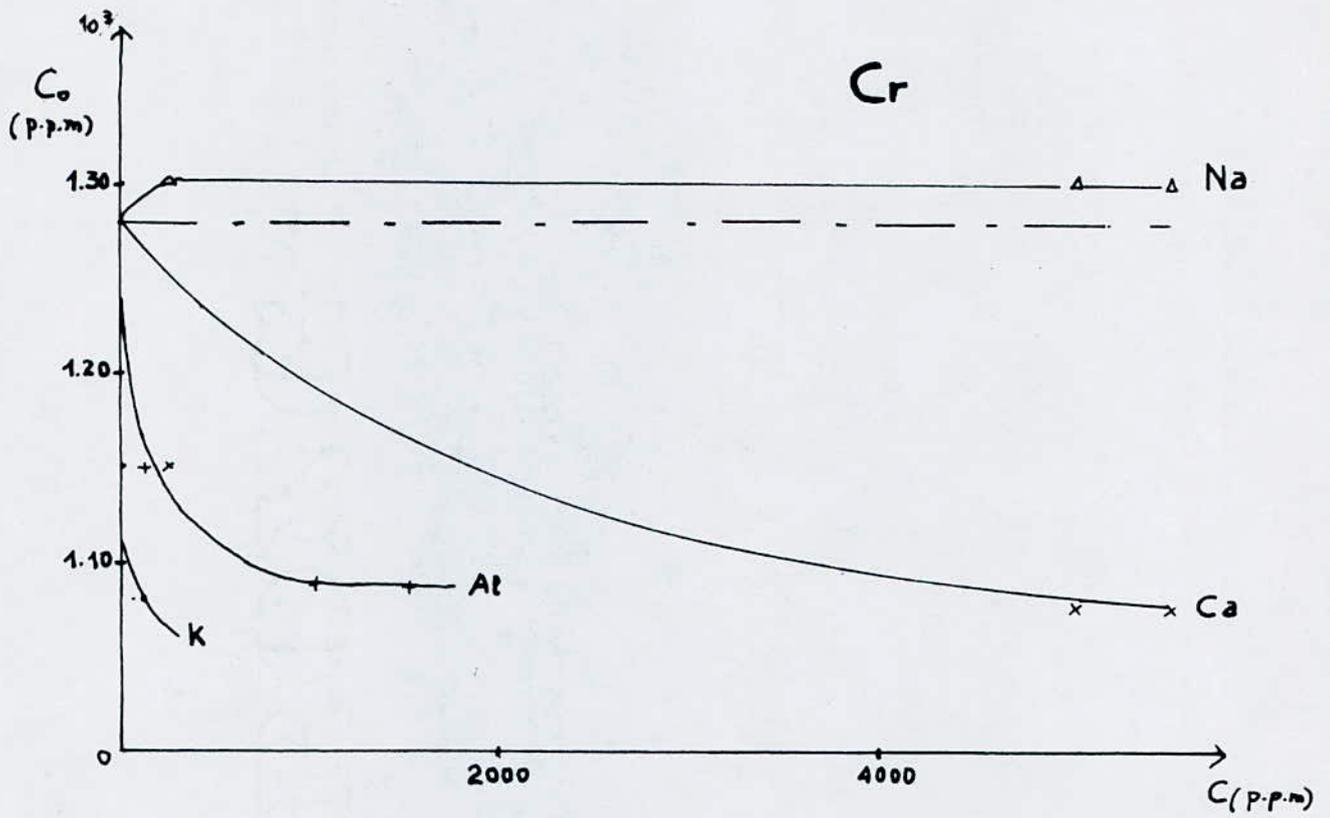


# Interaction dans la solution synthétique 3 du Fe et du Mg sur $A_g, Ni, Cr$

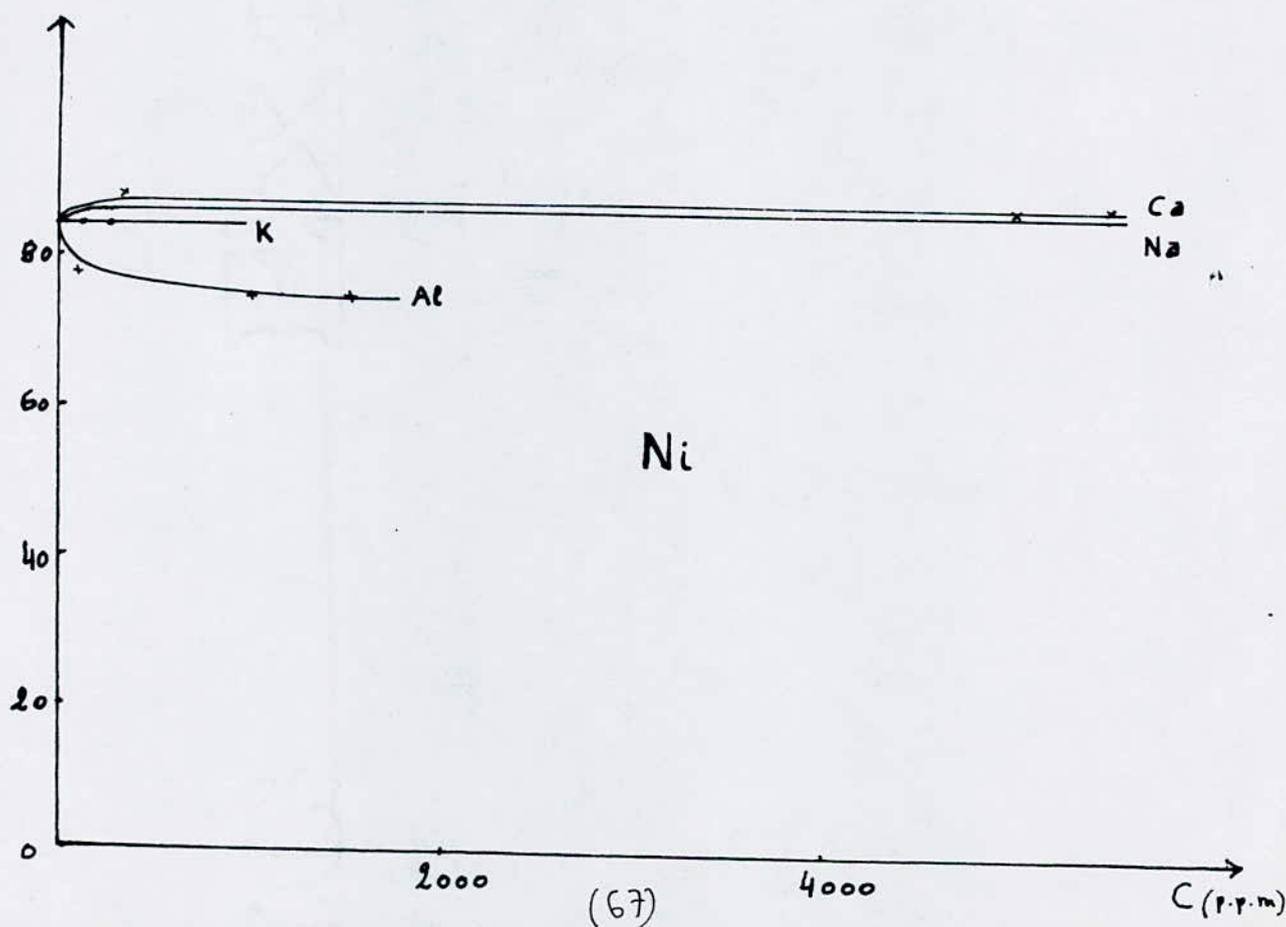
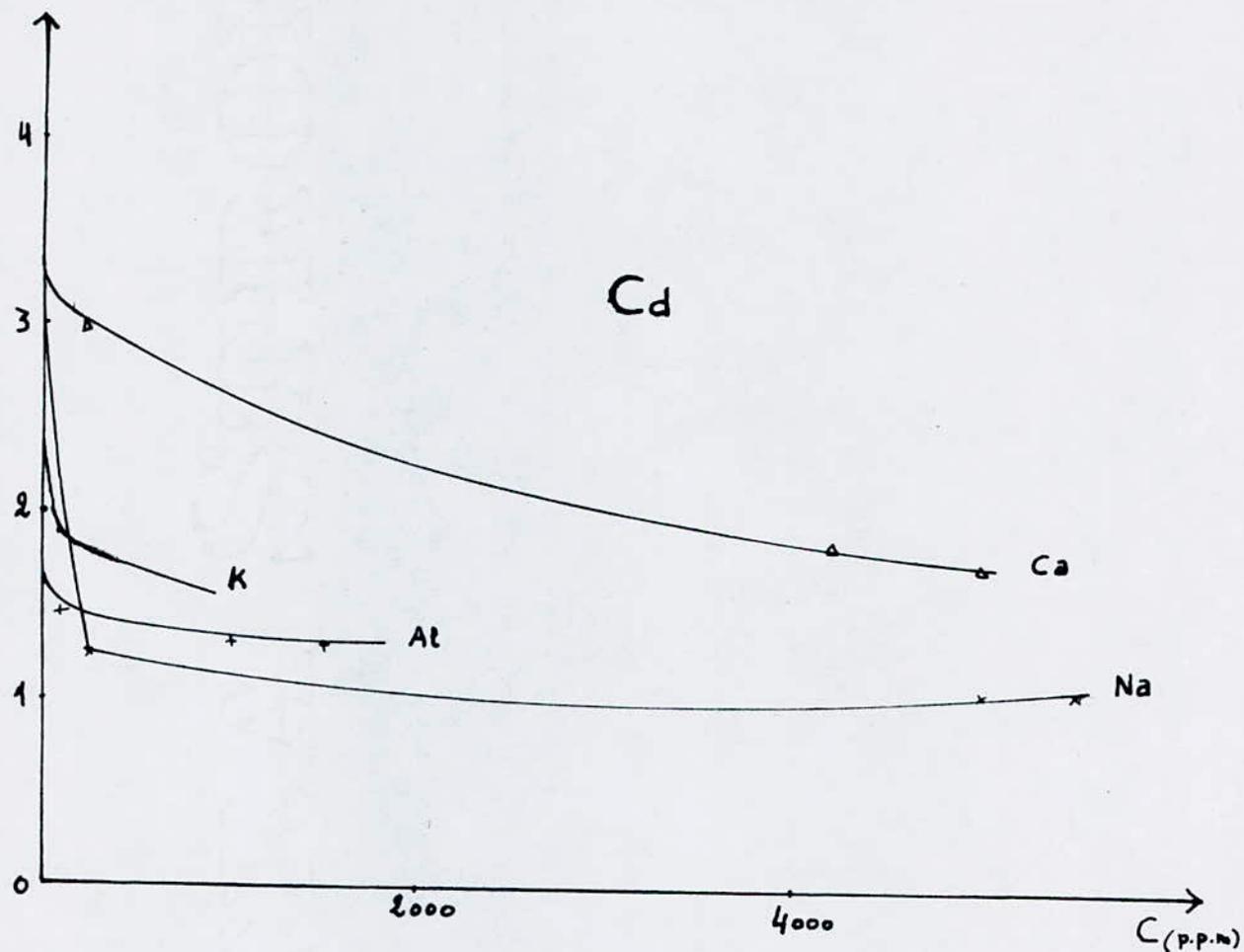
$C_o$  - conc. calculée  
 $C_m$  - Conc. mesurée



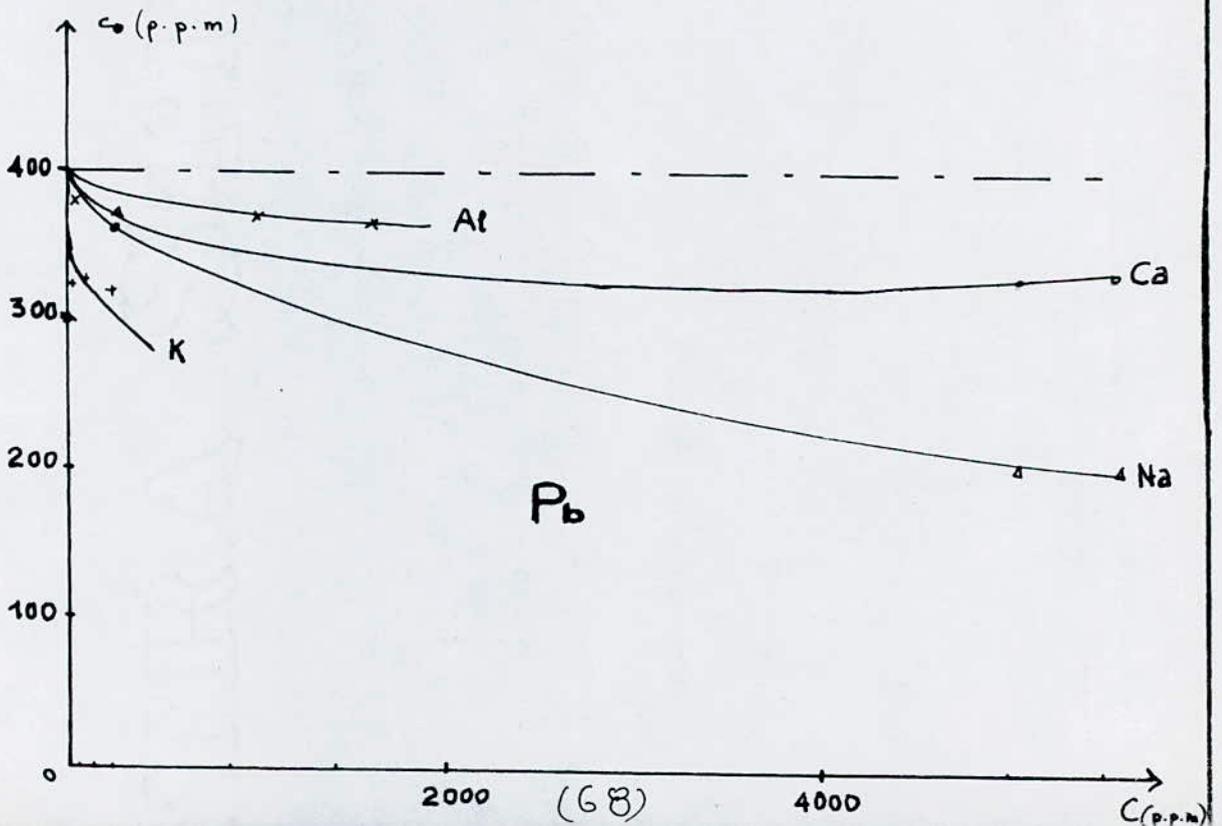
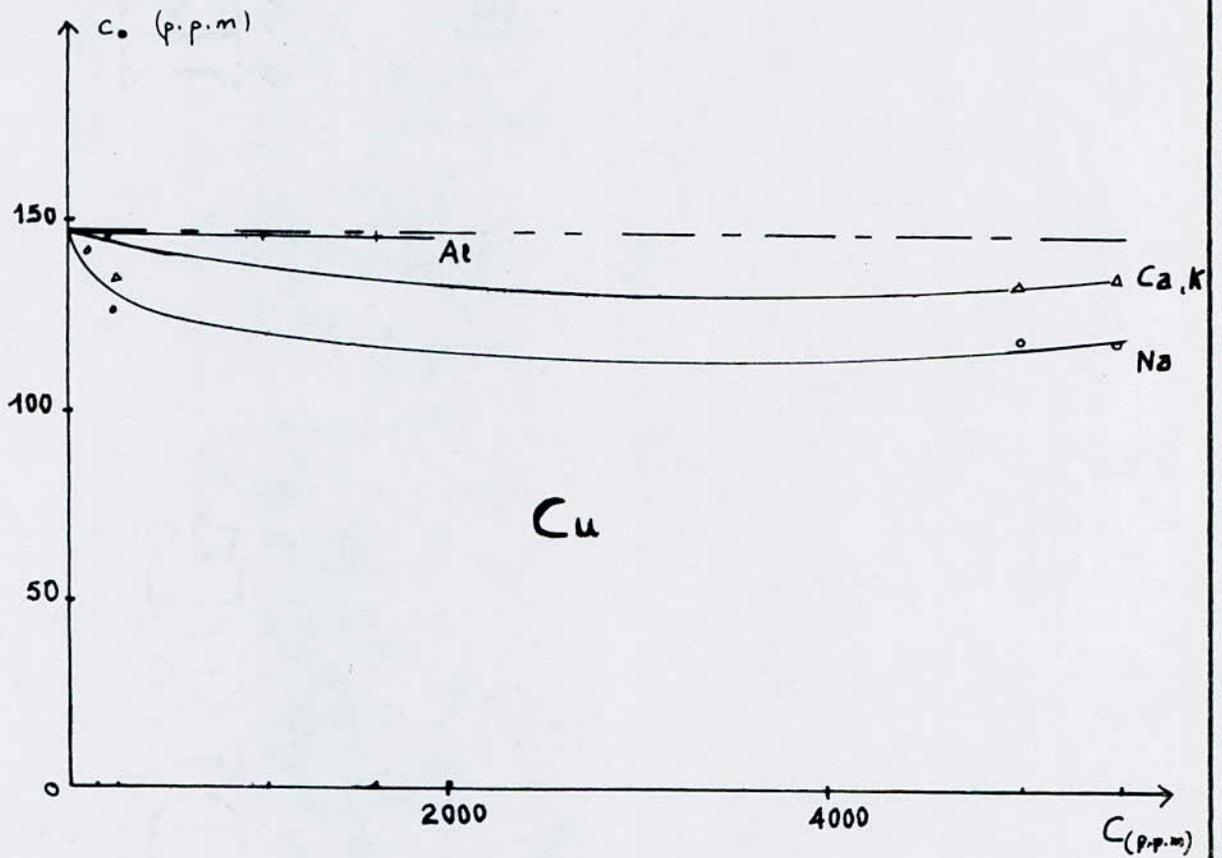
Intéraction des éléments majeurs sur Cr et Ag  
dans la solution synthétique 3



Interaction des éléments majeurs sur Cd et Ni  
dans la solution synthétique 3



Interaction des éléments majeurs sur  $Cu$  et  $Pb$   
dans la solution synthétique 3



DOSAGE DES METAUX LOURDS APRES AJOUT D'ELEMENTS MAJEURS  
DANS LA SOLUTION SYNTHETIQUE N° 3.

TABLEAU N° 52

éléments majeurs	Fe	Na	Ca	K	Mg	Al	Effet global de la matrice
Métaux							
Pb	+	=	=	=	0	-	=
Cu	-	=	-	-	0	0	=
Ni	+	+	+	0	0	-	+
Cd	-	=	=	=	-	=	=
Cr	-	+	=	=	0	=	=
Ag	-	+	+	+	+	0	+

(69)

- 0 : Aucun effet  
 - ou + : Inhibition ou exaltation de 10 à 20%  
 = ou + : Inhibition ou exaltation supérieure à 20%  
 + :  
 rien : Inhibition ou exaltation inférieure à 10%

## VI - 3 - 2 - Influence d'éléments majeurs sur le dosage des métaux lourds présents dans les sédiments

Pour une étude des différentes perturbations pouvant provoquer une erreur lors de la détermination d'un élément, nous avons choisi comme échantillon, deux couches de notre carotte du point N°3 et qui sont respectivement les couches 3 et 6. Après minéralisation, nous leur avons ajouté des doses croissantes de concentration d'éléments majeurs, principalement Fe, Na, Ca, Al, K, Mg.

Les résultats d'analyse de l'influence de la concentration en ces éléments sur le dosage des métaux lourds, sont mentionnés dans les tableaux N°16 à N°27.

Les concentrations ajoutées sont présentes à la suite de ces derniers

### Interprétation

Dans cette partie, nous exposerons les effets de chaque élément sur l'élément à doser, ces effets sont aussi présentés sous forme graphique.

- 1 - Le fer possède un effet dépressif sur tous les métaux.
- 2 - Le sodium possède un même effet que le fer sur le Pb, Cu, Cd et Cr, alors qu'il a tendance à exalter le Ni et le Zn.
- 3 - Le calcium exalte tous les éléments sauf le Cd.
- 4 - Le potassium, mis à part le Zn et l'Ag, diminue les concentrations des autres éléments.
- 5 - Le magnésium n'a aucun effet sur le Cu, il exalte le Zn, Ag, son effet par contre est dépressif pour les autres métaux.
- 6 - L'aluminium ne possède aucun effet sur Pb, Ag, il exalte le Cd alors que le Cu, Ni, Zn, Cr sont inhibés.

Ces différentes interprétations sont résumées dans le tableau N°53.

### \* Comparaison entre les deux dosages effectués sur la solution synthétique 3 et les sédiments:

Les tableaux N°52 et N°53 nous révèlent que l'effet matrice global est le même pour les deux solutions, excepté pour le Ni. Une comparaison d'effet d'élément par élément ne peut être possible vu que le milieu synthétique est loin d'être identique au sédiment.

Ce dernier ayant une composition beaucoup plus complexe et beaucoup plus concentré du point de vue teneur en élément majeur.

CONCENTRATION DES METAUX DANS LES SEDIMENTS EN mg/kg DE SEDIMENTS APRES AJOUT D'ELEMENT MAJEUR

OBSERVATION DU PHENOMENE D'INTERFERENCE SUR LES ECHANTILLONS 3 & 6 DU POINT N° 3

PRELEVEMENT PAR CAROTTAGE EFFECTUE LE 11/03/1986

E : 3

ADDITION DU FER

TABLEAU N° 16

métaux mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ca	Na	Mn	Zn	Cd	Ag	K	Cr	Mg
Co	200	72,5	42,5	39500	26500	235	407,5	2	10,5	14	640	5150
Cm <sub>1</sub>	195	68,9	39,4	37500	26200	229,1	402,2	1,05	9,9	13	620	5050
K <sub>1</sub>	1,025	1,052	1,078	1,053	1,011	1,025	1,013	1,90	1,060	1,076	1,092	1,019
Cm <sub>2</sub>	189	61,3	36	35000	26000	215,6	399	1	9	12,3	5,69	5000
K <sub>2</sub>	1,058	1,182	1,180	1,128	1,019	1,089	1,021	2	1,166	1,138	1,086	1,030
Cm <sub>3</sub>	175,7	54,2	35,8	32600	23000	216,5	371,3	In	7,8	12,2	550	4730
K <sub>3</sub>	1,138	1,337	1,187	1,211	1,152	1,085	1,097	In	1,346	1,147	1,163	1,088

Co : Concentration initiale

C<sub>1</sub> : Concentration mesurée après ajout de 78 ppm de Fe

C<sub>2</sub> : Concentration mesurée après ajout de 313 ppm de Fe

C<sub>3</sub> : Concentration mesurée après ajout de 1500 ppm de Fe

K :  $\frac{Co}{Cm}$  = Facteur de correction

E : 6

TABEEAU N° 17

métaux mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ca	Na	Mn	Zn	Cd	Ag	K	Cr	Mg
Co	250	37,5	67,5	36500	23500	132,5	143	1	8	7,5	250	3650
Cm1	245	33,5	64,5	34000	22670	125	137	0,9	7,4	6,35	230	3560
K1	1,020	1,119	1,046	1,073	1,036	1,060	1,0437	1,111	1,081	1,181	1,086	1,025
Cm2	238	26	61,09	32000	22300	112,5	135,5	0,8	6,5	5,8	208	3029,5
K2	1,050	1,442	1,104	1,140	1,053	1,177	1,055	1,250	1,230	1,293	1,201	1,204
Cm3	225	19,2	60,8	29600	18800	109,00	108,5	In	5,3	5,4	160	2900
K3	1,11	1,953	1,110	1,233	1,25	1,215	1,317	/	1,509	1,388	1,562	1,258

2 - ADDITION D'AL

E : 3

TABLEAU N° 18

métaux mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ca	Na	Mn	Zn	Cd	Ag	K	Cr	Mg
Co	200	72,5	42,5	39500	26500	235	407,5	2	10,5	14	640	5150
Cm1	204	71	37	38500	26000	233	406	2,5	10,5	13,45	620	5100
K1	0,980	1,021	1,148	1,025	1,019	1,008	1,003	0,800	1	1,040	1,032	1,009
Cm2	204	71	33,4	36000	26000	232,5	401,5	4	10,5	13	610	5090
K2	0,980	1,021	1,272	1,097	1,019	1,010	1,014	0,625	1	1,076	1,049	1,011
Cm3	204	71	32,3	34000	26000	232	400	4	10,5	12,5	602,5	5010
K3	0,980	1,021	1,315	1,161	1,019	1,012	1,018	0,500	1	1,120	1,062	1,027

(73)

ECHANTILLON N°6

TABLEAU N° 19

métaux mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ca	Na	Mn	Zn	Cd	Ag	K	Cr	Mg
Co	250	37,5	67,5	36500	23500	132,5	143	1	8	7,5	250	3650
Cm1	255	37	61,5	34500	23400	130,5	140,5	1,5	8	7,05	230	3350
K1	0,980	1,013	1,097	1,057	1,004	1,015	1,017	0,666	1	1,063	1,086	1,089
Cm2	255	37	58	34000	23000	130	137	3	8	6,7	220	3300
K2	0,980	1,013	1,163	1,073	1,021	1,019	1,043	0,333	1	1,119	1,136	1,106
Cm3	255	37	57,3	33500	23000	129	136	3	8	6	212,5	3240
K3	0,980	1,013	1,178	1,089	1,021	1,027	1,051	0,333	1	1,250	1,176	1,126

Co : Concentration initiale

Cm1 : Concentration mesurée après ajout de 78 ppm d' AL

Cm2 : Concentration mesurée après ajout de 313 ppm d' AL

Cm3 : Concentration mesurée après ajout de 1500 ppm d'AL

Echantillon N°3

Tableau N° 20

métaux mg/kg	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Ag	Cr
Co	200	72,5	42,5	407,2	2	10,5	640
Cm1	178	72,1	47,8	822	1	15	690
K1	1,123	1,005	0,889	0,495	2	0,700	0,927
Cm2	140	72,1	47,9	813	I	15	690
K2	1,428	1,005	0,887	0,500	/	0,700	0,927
Cm3	125	72,1	48	812	I	15	690
K3	1,600	1,005	0,885	0,501	/	0,700	0,927
Cm4	102,2	70,4	49	422	I	15	690
K4	1,956	1,029	0,867	0,964	/	0,700	0,927

Echantillon N°6

Tableau N°21

métaux mg/kg	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Ag	Cr
Co	250	37,5	67,5	143	1	8	250
Cm1	152,2	35	74,5	12	I	12	295
K1	1,642	1,071	0,906	11,91	/	0,666	0,847
Cm2	175	37	73,2	820	I	12	295
K2	1,428	1,013	0,922	0,174	/	0,666	0,847
Cm3	190	37	73,2	835	I	12	295
K3	1,315	1,013	0,922	0,171	/	0,666	0,847
Cm4	228	37,5	72,9	845	I	12	295
K4	1,096	1,071	0,925	0,169	/	0,666	0,847

- Co : Concentration initiale  
 Cm1 : Concentration après ajout de 250 ppm de Na  
 Cm2 : Concentration après ajout de 750 ppm de Na  
 Cm3 : Concentration après ajout de 2000 ppm de Na  
 Cm4 : Concentration après ajout de 4000 ppm de Na

ADDITION DE Ca

ECHANTILLON 3

TABLEAU N° 22

métaux mg/kg	Pb	Cu	Mi	Zn	Cd	Ag	Cr
Co	200	72,5	42,5	407,2	2	10,5	640
Cm1	240	73,2	45,1	815	1,5	15	615
K1	0,833	0,990	0,942	0,499	1,33	0,7	1,040
Cm2	212	73,2	44,9	820	1	15	615
K2	0,943	0,990	0,946	0,496	2	0,7	1,040
Cm3	222	73,2	47,9	860	In	15	610
K3	0,900	0,990	0,887	0,473	/	0,7	1,049
Cm4	230	73,3	47,9	840	In	15	600
K4	0,869	0,989	0,887	0,484	/	0,7	1,066

ECHANTILLON 6

TABLEAU N° 23

métaux mg/kg	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Ag	Cr
Co	250	37,5	67,5	143	1	8	250
Cm1	255	37,0	70,1	423	I	13	225
K1	0,980	1,013	0,962	0,338	/	0,615	1,111
Cm2	260	37,0	70,1	430	I	13	225
K2	0,961	1,013	0,962	0,332	/	0,615	1,111
Cm3	272	37,0	72,9	432	I	13	220
K3	0,919	1,013	0,925	0,331	/	0,615	1,136
Cm4	280	37,0	72,9	812	I	13	210
K4	0,892	1,013	0,925	0,176	/	0,615	1,190

( 76 )

Co : Concentration initiale

Cm1 : Concentration mesure après ajout de 250 ppm de Ca

Cm2 : Concentration mesure après ajout de 750 ppm de Ca

Cm3 : Concentration mesure après ajout de 2000 ppm de Ca

Cm4 : Concentration mesure après ajout de 4000 ppm de Ca

ADDITION DE Mg

ECHANTILLON N°6

TABLEAU N° 24

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Ag	Cr
	C1	243,750	36.560	65.810	139,425	0.975	7.800
Cm1	263,750	36.060	64.830	735	0.904	15.000	242
K1	0.924	1.013	1.015	0.189	1.078	0.520	1.007
C2	225	33.75	60.75	128.7	0.9	7.2	225
Cm2	245	33.25	60.00	735	0.89	15	224
K2	0.918	1.015	1.012	0.175	1.011	0.480	1.00
C3	200	30	54	114.4	0.8	6.4	200
Cm3	220	29.5	53	738	0.44	15	200
K3	0.909	1.016	1.018	0.195	1.818	0.426	1

ECHANTILLON N°3

TABLEAU N° 25

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Ag	Cr
	C1	195	70.68	41.43	397.3	1.95	1023
Cm1	190	70.50	41	435	1.02	19	624
K1	1.026	1.002	1.010	0.913	1.911	0.538	1
C2	180	65.25	38.25	366.75	1.8	9.45	576
Cm2	180	65.20	38	810	1.01	19	574
K2	1	1	1.006	0.452	1.782	0.497	1.003
C3	160	58	34	326	1.6	8.4	512
Cm3	175	57.9	34	830	0.67	19	511
K3	0.914	1.001	1	0.392	2.388	0.442	1.001

C 1,2,3 = Concentration calculées avant ajout de Mg

C 1,2,3, Concentration mesure après ajout de 250, 1000, 2000, ppm de Mg

ADDITION DE K.

ECHANTILLON N° 3

TABLEAU N° 26

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Ag	Cr
Co	200	72,5	42,5	407,2	2	10,5	640
Cm <sub>1</sub>	140	71,9	43	489	I	12	600
K <sub>1</sub>	1.428	1.008	0,988	0,832	/	0,875	1,066
Cm <sub>2</sub>	137	71,9	43	470	I	12	610
K <sub>2</sub>	1,459	1,008	0,988	0,866	/	0,875	1,049
Cm <sub>3</sub>	130	71,9	43	465	I	12	615
K <sub>3</sub>	1.538	1,008	0,988	0,875	/	0,875	1,040
Cm <sub>4</sub>	92	71,9	43	465	1	12	615
K <sub>4</sub>	2,173	1,008	0,988	0,875	2	0,875	1,040

ECHANTILLON N° 6

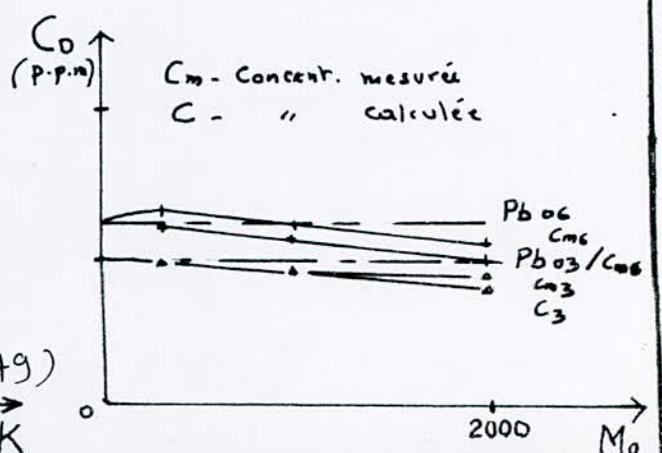
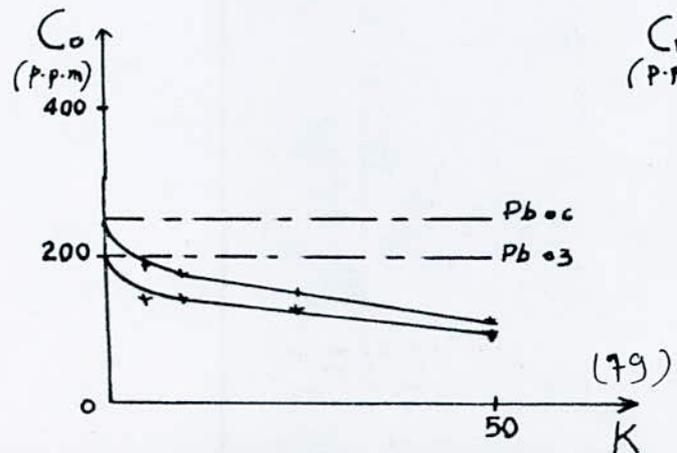
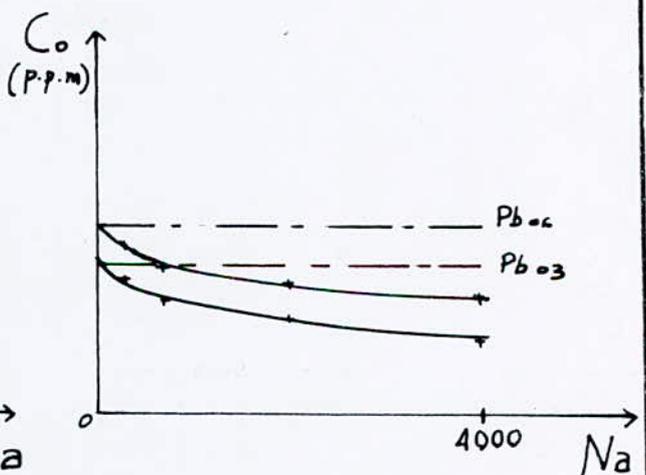
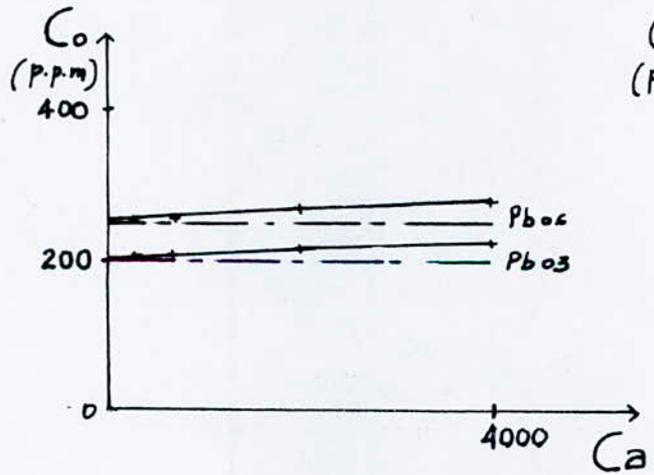
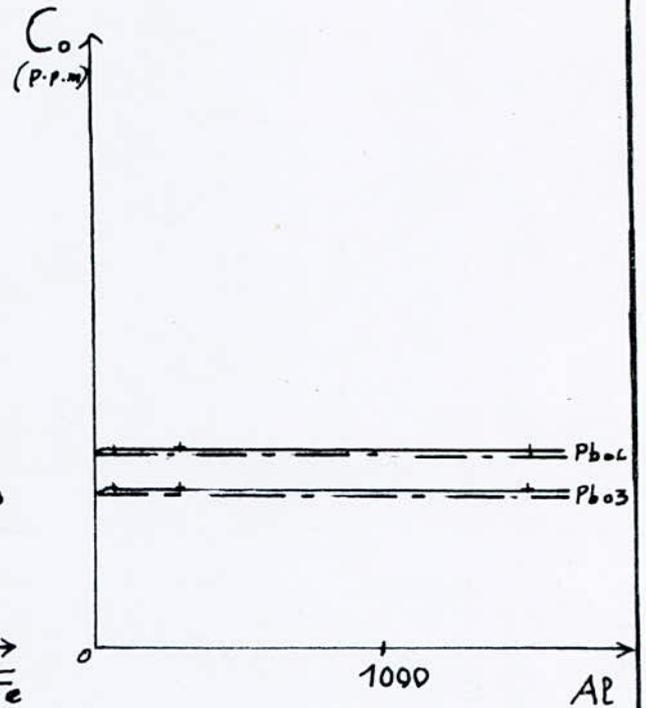
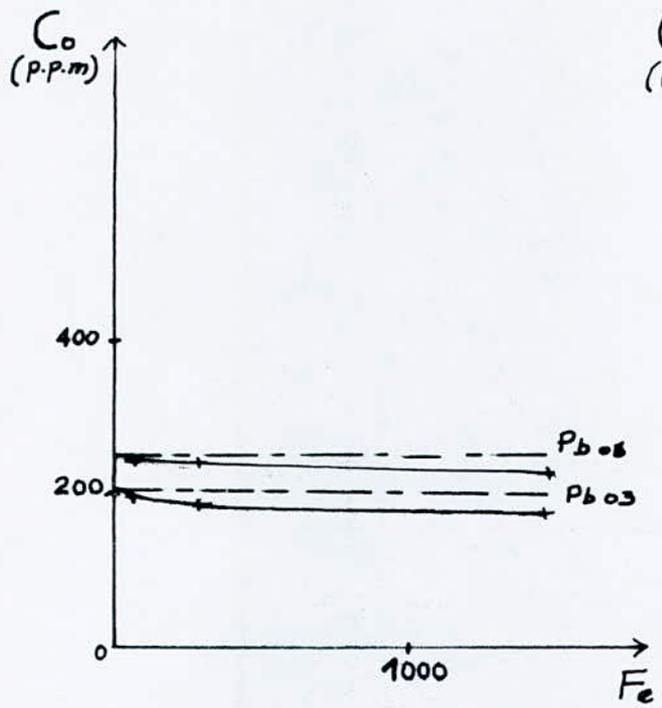
TABLEAU N° 27

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Zn	Cd	Ag	Cr
Co	250	37,5	67,5	143	1	8	250
Cm <sub>1</sub>	180	36,7	66,9	170	I	10	225
K <sub>1</sub>	1.388	1.021	1.008	0,841	/	0,8	1.111
Cm <sub>2</sub>	172	36,7	66,9	170	I	10	225
K <sub>2</sub>	1,453	1,021	1,008	0,841	/	0,8	1,111
Cm <sub>3</sub>	153	36,7	66,9	180	I	10	220
K <sub>3</sub>	1,633	1,021	1,008	0,794	/	0,8	1,136
Cm <sub>4</sub>	115	36,7	66,9	199	I	10	210
K <sub>4</sub>	2,173	1,021	1,008	0,718	/	0,8	1,19P

- Co : Concentration initiale
- Cm<sub>1</sub> : Concentration mesurée après ajout de 5 ppm de K
- Cm<sub>2</sub> : Concentration mesurée après ajout de 10 ppm de K
- Cm<sub>3</sub> : Concentration mesurée après ajout de 25 ppm de K
- Cm<sub>4</sub> : Concentration mesurée après ajout de 50 ppm de K

# Interaction des éléments majeurs sur le Pb

---  $Pb_{06}$  - Concentration initiale de l'éch. 6  
 - - -  $Pb_{03}$  - " " " " 3

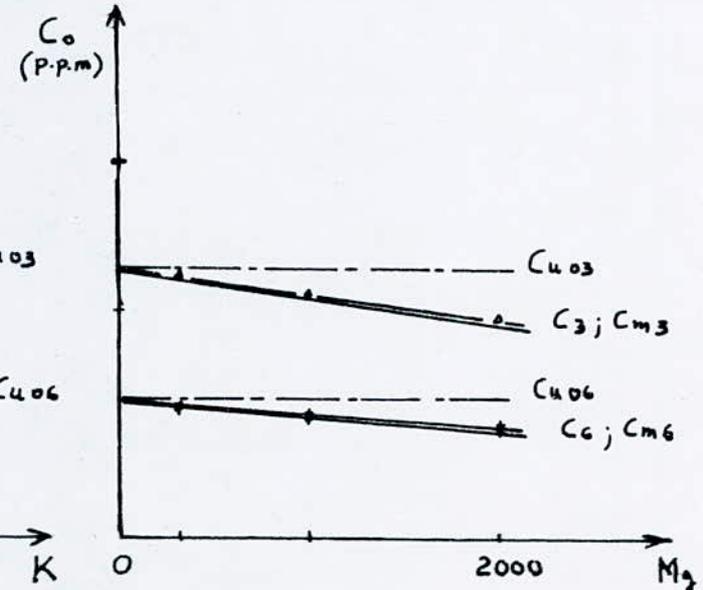
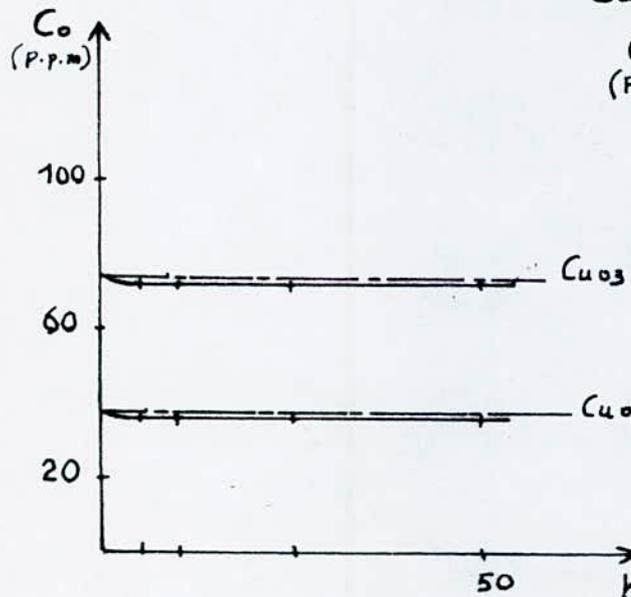
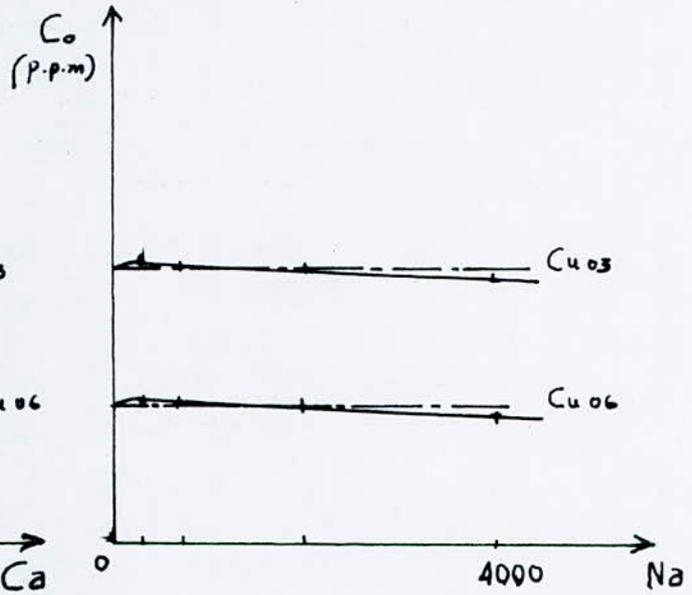
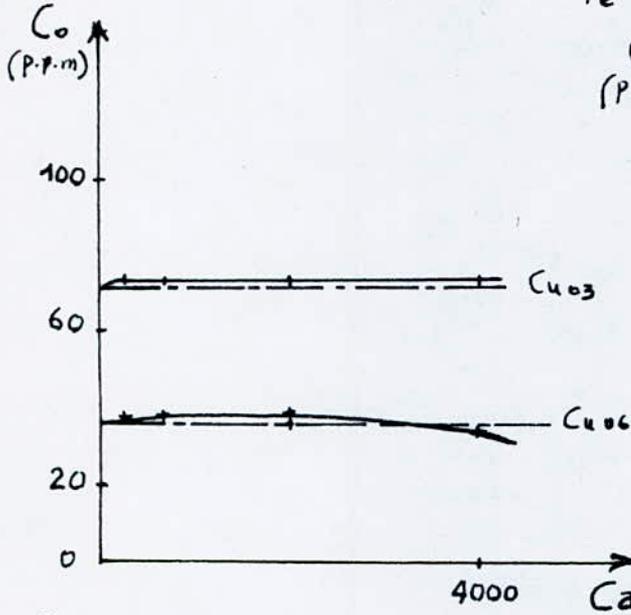
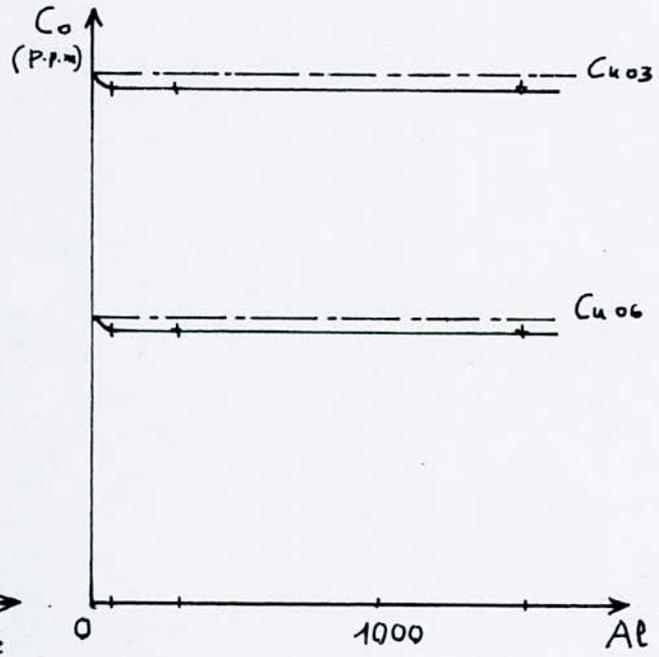
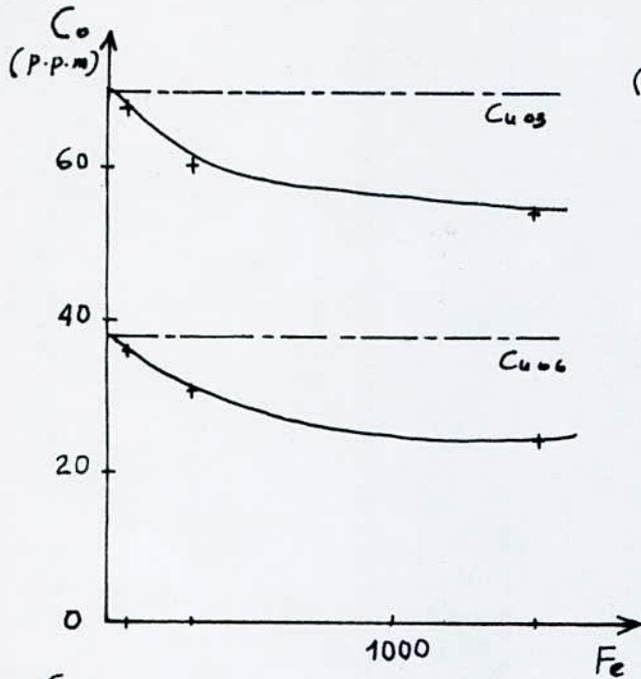


(79)

# Interaction des éléments majeurs sur le Cu

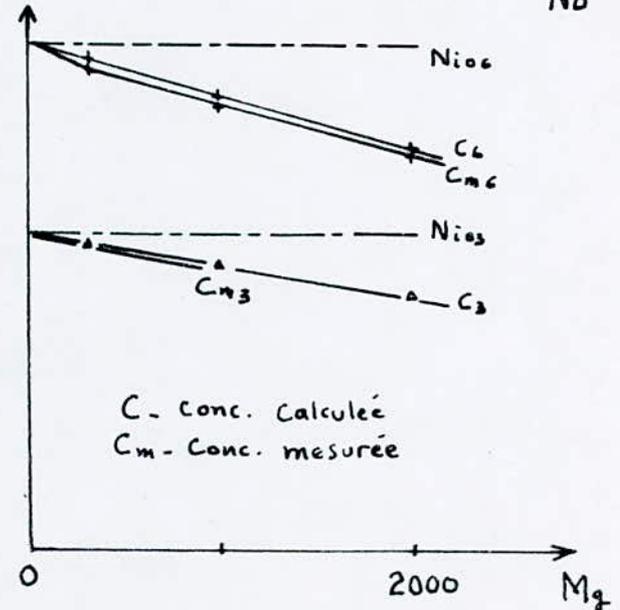
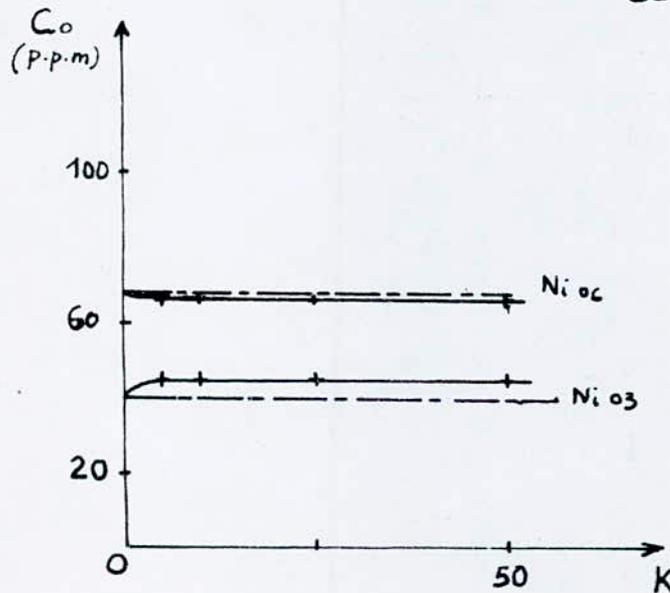
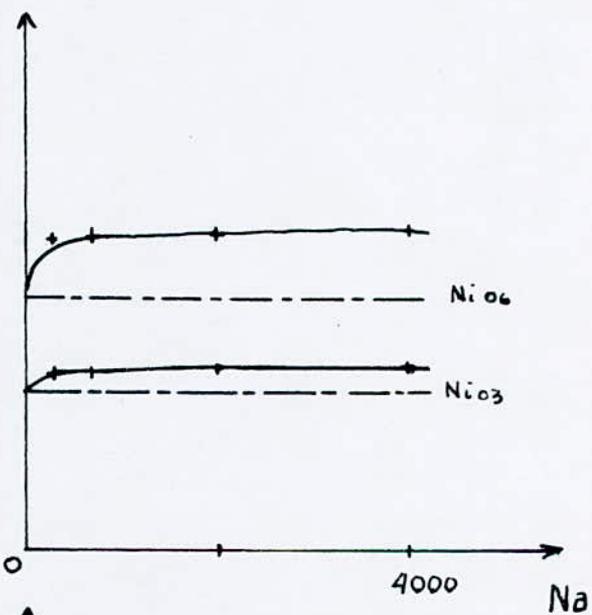
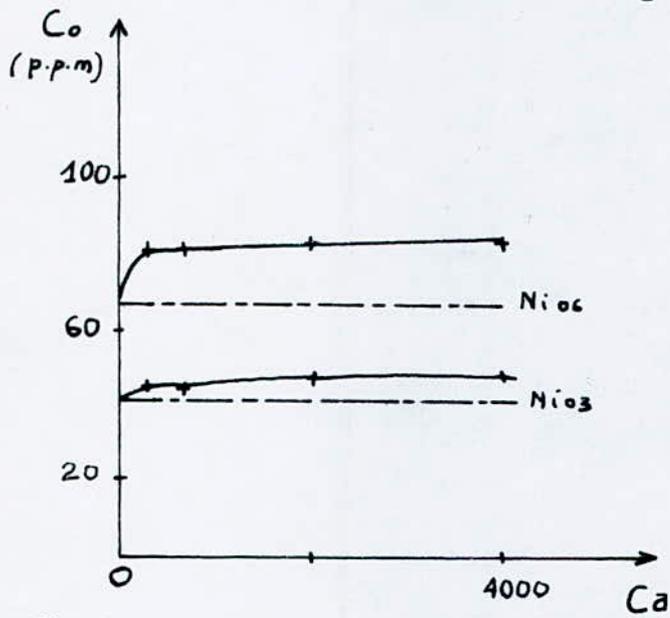
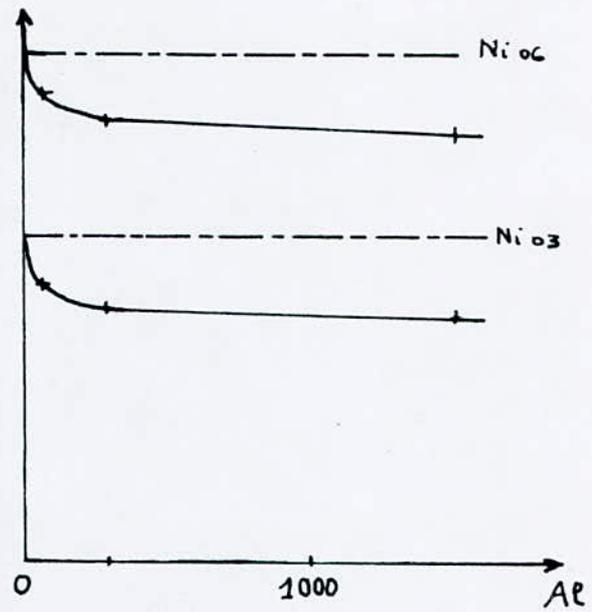
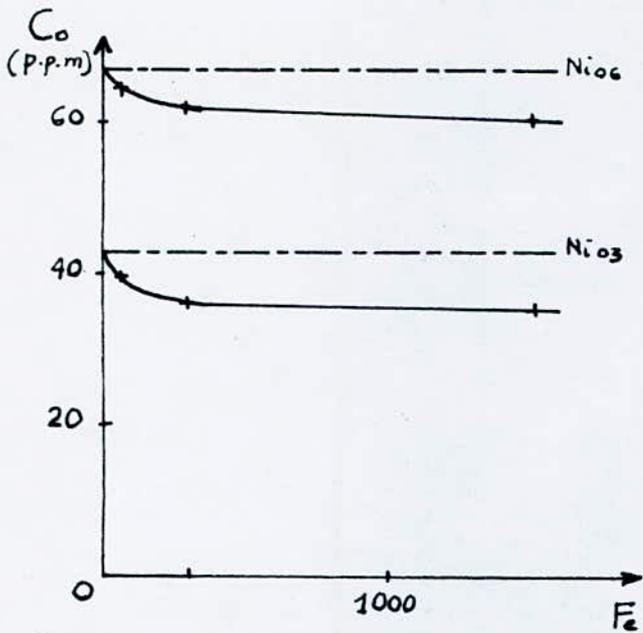
$C_{u03}$  - concentration initiale de l'éch. 3

$C_{u06}$  - " " " " 6



# Interaction des elements majeurs sur Ni

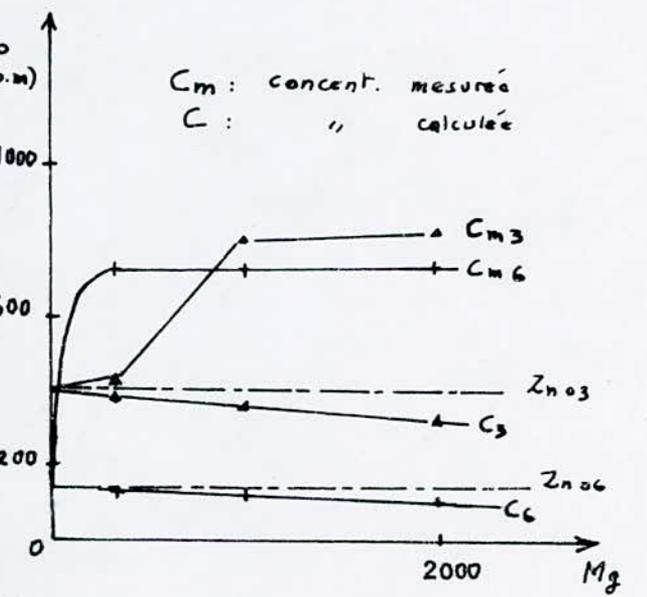
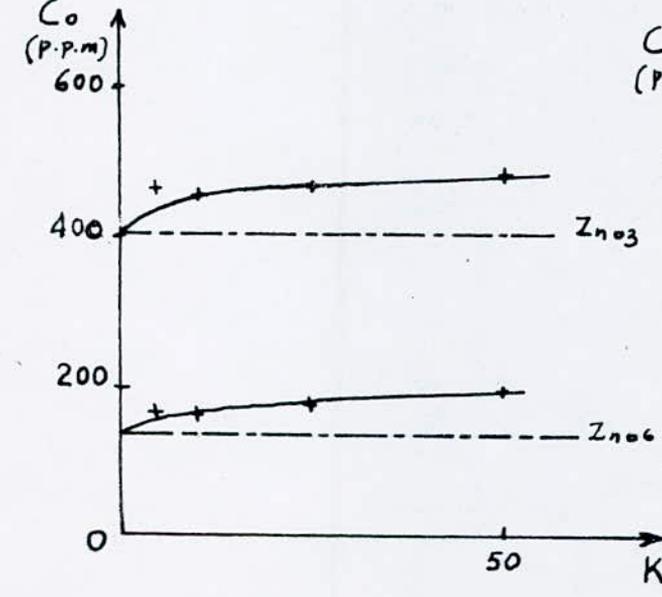
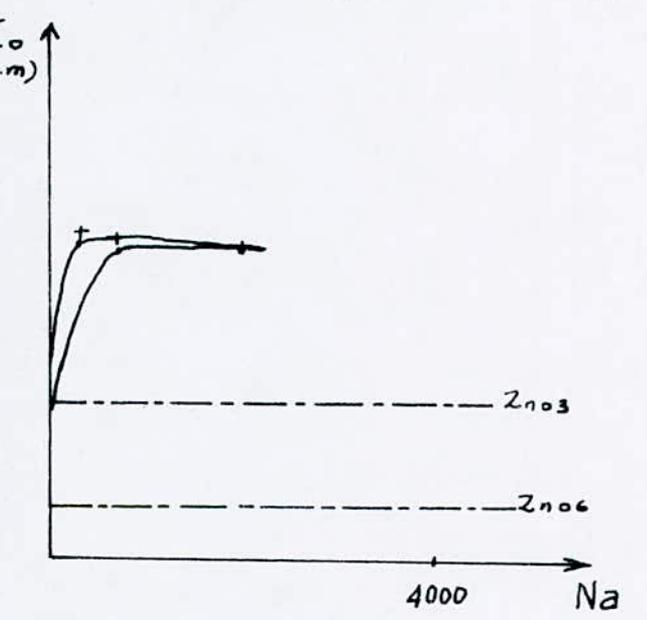
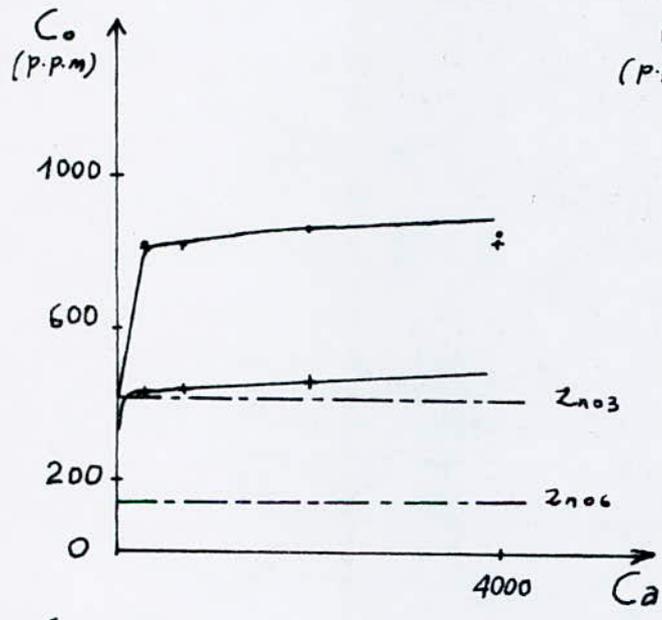
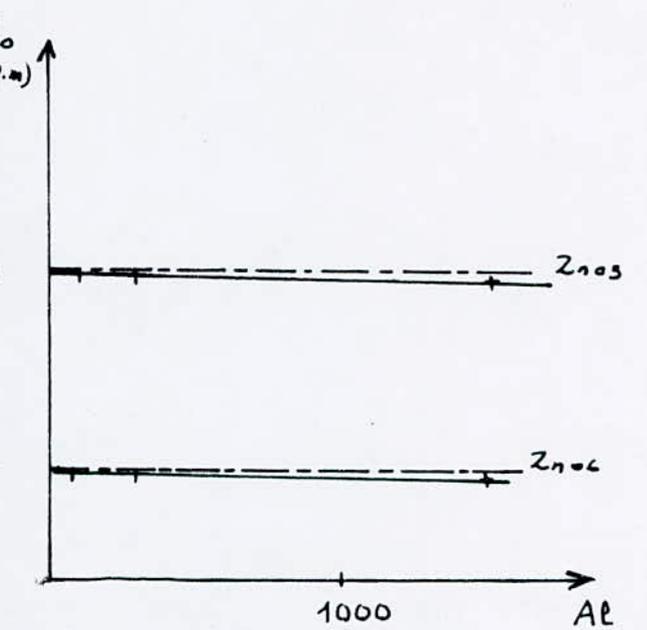
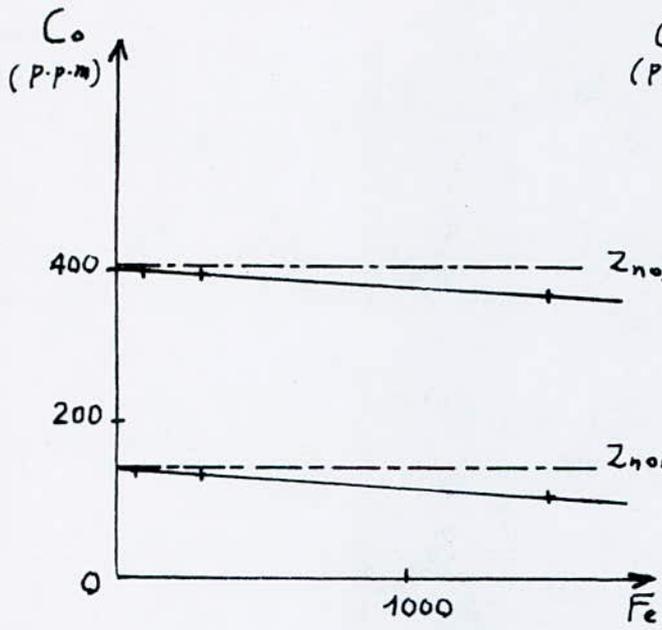
Ni<sub>06</sub> - Concentration initiale de l'ech. N° 6  
 Ni<sub>03</sub> - " " " " " 3



# Intéraction des éléments majeurs sur le Zn

$Zn_{06}$  - Concentration initiale de l'éch. 6

$Zn_{03}$  - " " " " 3

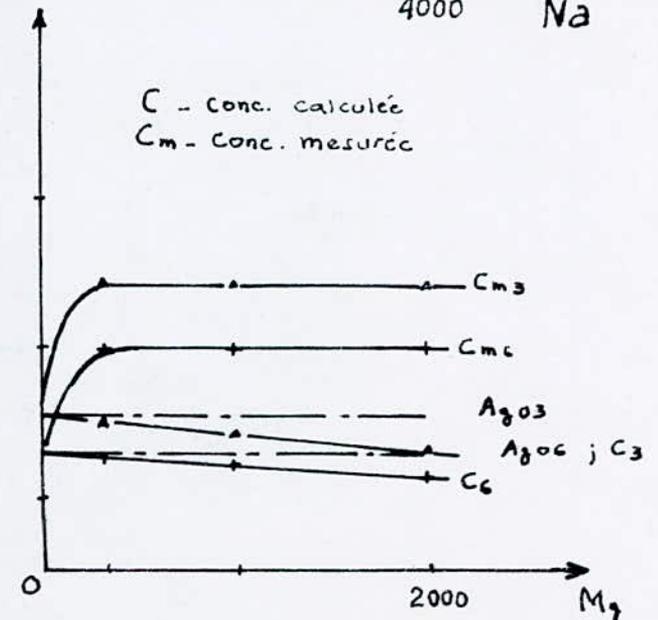
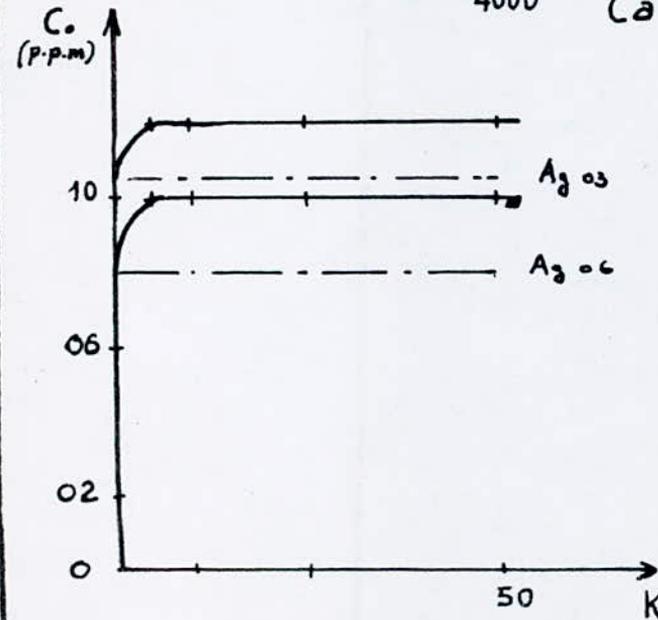
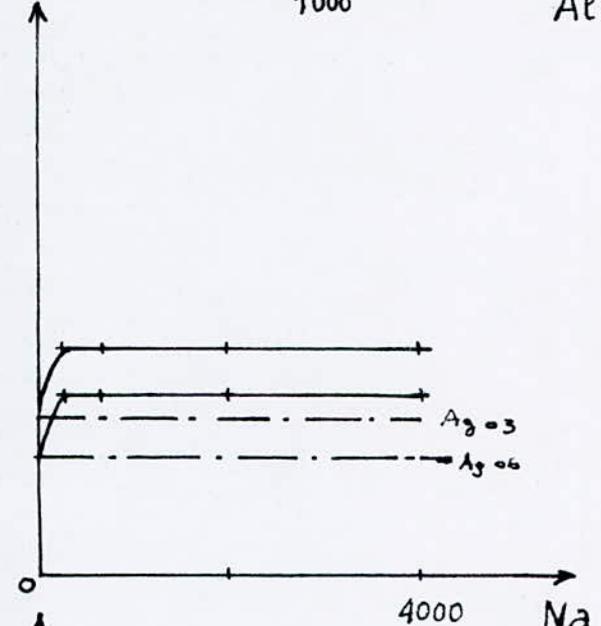
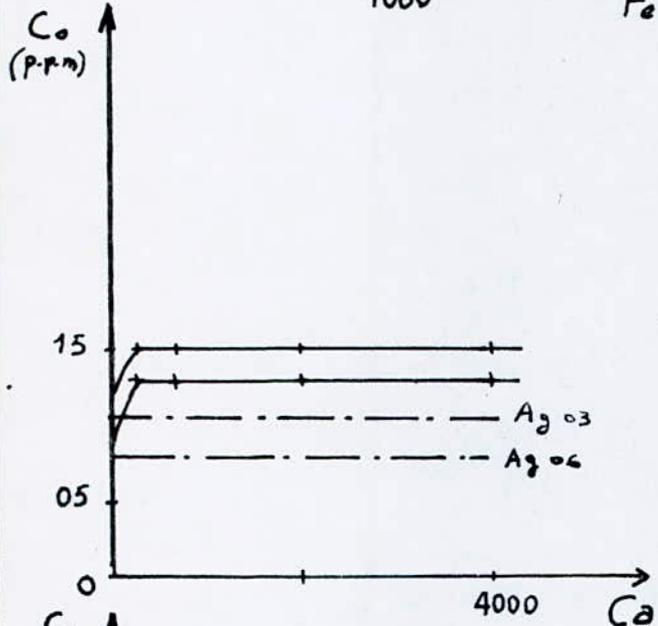
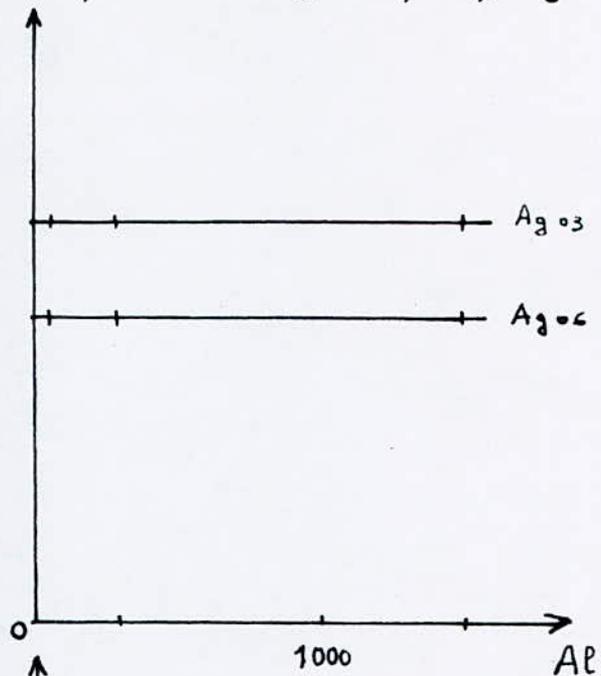
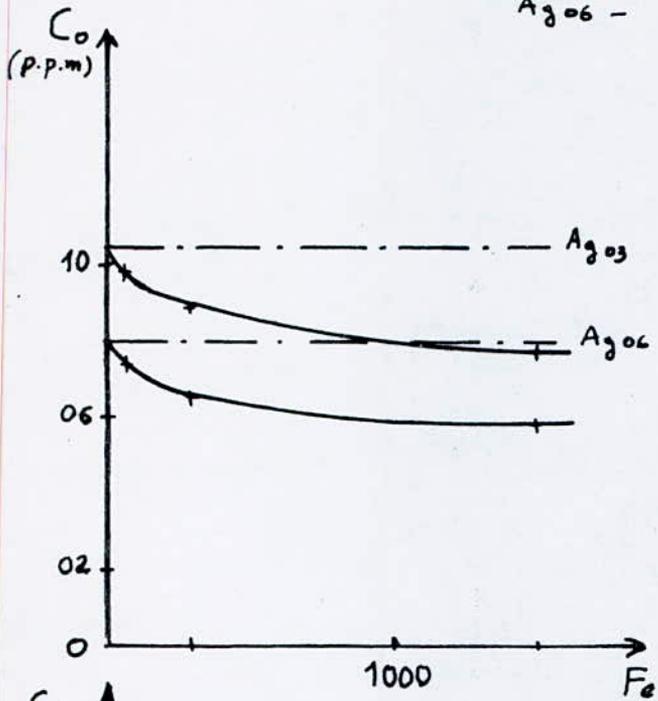


$C_m$ : concent. mesurée  
 $C$ : " calculée

# Interaction des elements majeurs sur Ag

Ag<sub>03</sub> - Concentration initiale de l'ech 3

Ag<sub>06</sub> - " " " " 6

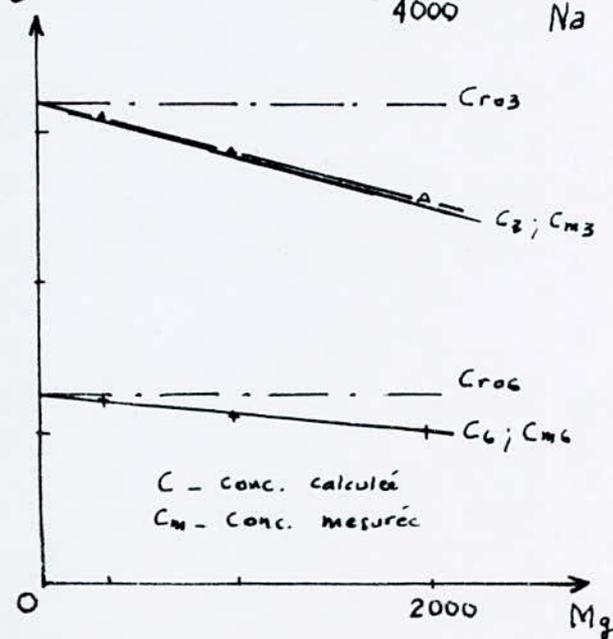
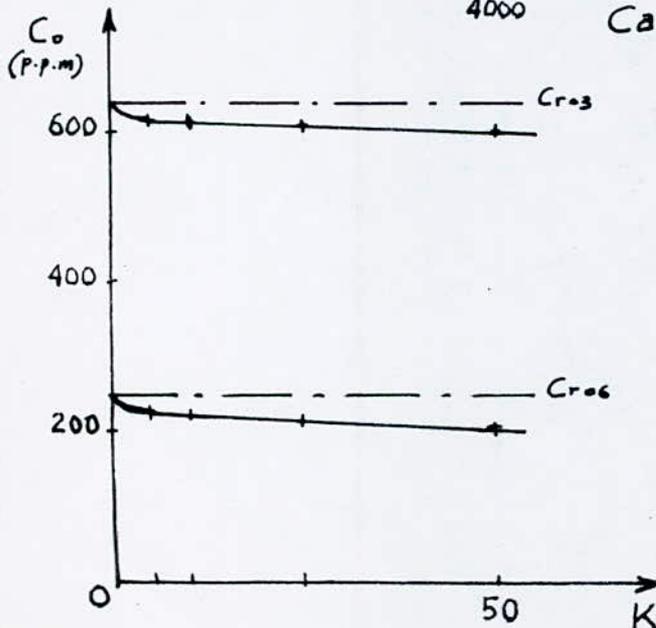
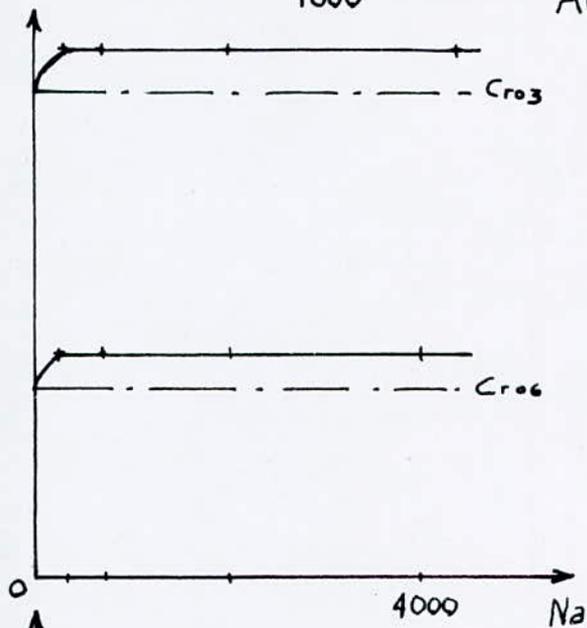
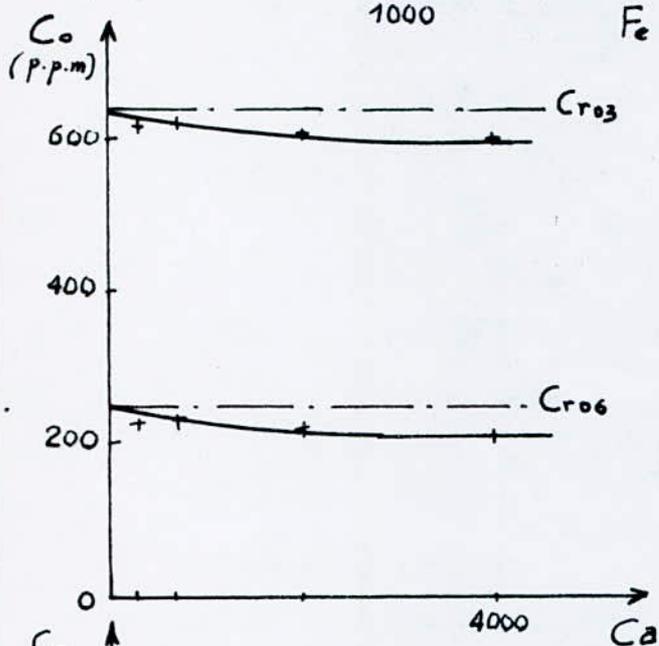
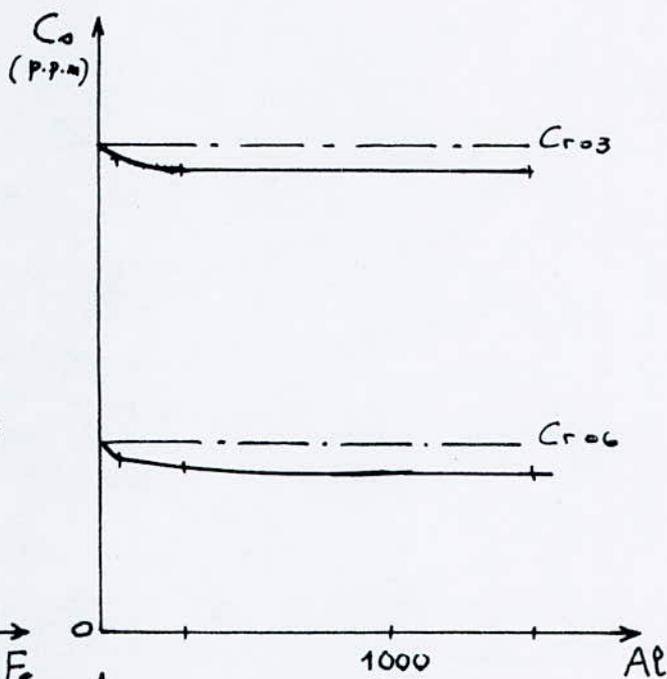
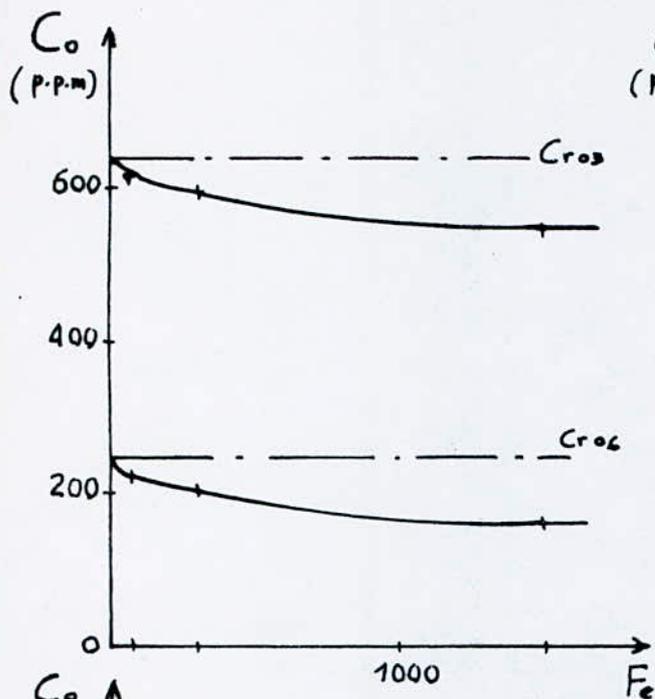


C - conc. calculée  
C<sub>m</sub> - conc. mesurée

# Interaction des éléments majeurs sur le Cr

$C_{r03}$  - concentration initiale de l'élé. 3

$C_{r06}$  - " " " " 6



DOSAGE DES METAUX LOURDS APRES AJOUT D'ELEMENTS MAJEURS  
DANS LES SEDIMENTS

TABLEAU N° 53

éléments majeurs	Fe	Na	Ca	K	Mg	Al	effet global de la matrice
	Métaux						
Pb	-	=	+	=	-	0	=
Cu	=	-		-	0	-	=
Ni	=	+	+		-	=	-
Zn	-	+	+	+	+	-	+
Cd	=	=	=	=	-	+	=
Cr	=	=	+	-	-	-	=
Ag	=		+	+	+	0	+

- ou + : Inhibition ou exaltation de 10 à 20%

= ou + : Inhibition ou exaltation supérieure à 20%

0 : Aucun effet

Rien : Inhibition ou exaltation inférieure à 10%

### VI - 3 - 3 - Observation du phénomène d'interférence à partir d'une permutation circulaire d'addition d'élément majeur.

Pour pouvoir observer l'influence de certains éléments pouvant se combiner à d'autres et cela de manière préférentielle, nous avons entrepris de réaliser une permutation circulaire d'addition d'éléments : Na, Ca, K et Mg.

Les résultats de ces analyses sont mentionnés dans les tableaux allant du N°44 au N°51.

#### Commentaire

Dans le tableau ci-dessous, nous regroupons les effets des alcalins et alcalino-terreux sur les métaux lourds.

Effet Métaux \	Effet du Na et K	Effet du Ca et Mg
Cr	K influence le Cr alors que Na n'a pas d'effet.	Le Ca a une influence par contre le Mg n'en a pas.
Ni	Aucune influence.	Aucune influence.
Cd	Les résultats ne sont pas significatifs.	Les résultats ne sont pas significatifs.
Cu	Na est prépondérant par rapport à K.	Le Ca et le Mg n'ont aucune influence.
Pb	L'effet du Na est prépondérant.	Le Ca et le Mg n'ont aucune influence.

On remarque que le Na influence le Pb, Cu, Ag, alors que le Mg n'influe que sur l'Ag, par contre, alors que le K influence le Cr, Pb et très peu l'Ag, Ca lui, influence l'Ag et le Cr.

Les permutations circulaires d'addition d'éléments n'ont pas d'influence, pour cela, il y a lieu d'affiner nos analyses.

En constituant de nombreux solutions synthétiques avec diverses concentrations de quantité croissante en élément, il est cependant inutile de mettre du Ni, vu que ces éléments non aucune influence sur lui, le Cu aussi puisqu'il n'y a que le Na qui l'influe. La concentration en Cd devrait être plus élevée pour une meilleure interprétation.

On pourrait ajouter d'autres micro-polluant métalliques tels que antimoine et l'arsenic, pour une meilleure étude quantitative et qualitative.

ADDITION D'ELEMENT MAJEUR PAR ROTATION SUR L'ECHANTILLON SYNTHETIQUE N°3

ROTATION PAR VALEUR INFERIEURE

TABLEAU N° 44

métal	Pb	Cu	Ni	Cd	Ag	Cr
mg/kg						
Co	400	145	85	4	21	1280
+ Na	300	132	87	2,8	25	1320
+ Ca	300	132	87	1,2	26	1310
+ Mg	300	138	87	I	29	1310
+ K	290	138	87	I	29	1305

I

TABLEAU N°45

métal	Pb	Cu	Ni	Cd	Ag	Cr
mg/kg						
Co	400	145	85	4	21	1280
+ Ca	370	145	85,5	2,89	25	1318
+ K	360	145	85,5	1,5	26	1310
+ Mg	360	145	86	I	29	1310
+ Na	280	134	87,6	I	29	1320

II

TABLEAU N°46

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Cd	Ag	Cr
	Co	400	145	85	4	21
+ K	370	145	84,5	2,5	22,5	1150
+ Mg	355	145	84,2	1,25	30,1	1150
+ Ca	250	145	84,2	I	32,1	1000
+ Na	250	134	87	I	32,1	1000

III  
CONCENTRATION AJOUTEE

+ Na = + 250 ppm  
 + Ca = + 250 ppm  
 + K = + 5 ppm  
 + Mg = + 250 ppm

TABLEAU N°47

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Cd	Ag	Cr
	Co	400	145	85	4	21
+Mg	390	145	84,5	2,4	315	1270
+ K	370	145	84,5	I	33	1100
+ Ca	325	145	84,5	I	35	1010
+ Na	270	136	87,4	I	35	1010

IV

ROTATION PAR VALEUR SUPERIEURE

TABLEAU N°48

metal	Pb	Cu	Ni	Ag	Cd	Cr
mg/kg						
Co	400	145	85	21	4	1280
+ Na	200	117	86	26	1.05	1305
+ Ca	380	117	86	30	I	1065
+ K	320	117	86	33	I	1065
+ Mg	320	117	86	39	I	958,5

I

TABLEAU N°49

metal	Pb	Cu	Ni	Ag	Cd	Cr
mg/kg						
Co	400	145	85	21	4	1280
+ Ca	380	144	86	25	1,70	1030
+ K	305	144	85	27	0,85	1030
+ Mg	300	144	84,2	32	I	1030
+ Ng	176	118	85	35	I	1030

II

TABLEAU N° 50

métal mg/Kg	Pb	Cu	Ni	Ag	Cd	Cr
	Co	400	145	85	21	4
+ K	320	144	85	23	2	1036
+ mg	320	144	85	36	0,95	1036
+ Ca	340	144	85	37	I	999
+ Na	175	119	85	39	I	1030

III

Concentration ajout

+ Na = + 5500 ppm  
 + Ca = + 5500 ppm  
 + K = + 3000 ppm  
 + Mg = + 1000 ppm

TABLEAU N° 51

métal mg/kg	Pb	Cu	Ni	Ag	Cd	Cr
	Co	400	145	85	21	4
+ mg	380	144	85	40	3	1278
+ K	300	144	85	43	1,02	1030
+ Ca	320	144	85	45	I	1030
+ Na	160	119	85	45	I	1030

IV

COMPARAISON DES EFFETS D'INTERACTION OBTENU  
EXPERIMENTALEMENT ET THEORIQUEMENT

Les résultats mentionnés dans les tableaux N°52, N°53 et N°5 de la page 40, nous ont permis de constater en premier lieu que ceux ci doivent être revérifiés pour plus d'exactitude et cela du fait que certains résultats obtenus, ne sont pas cohérents avec la théorie, bien que nous observons des effets spécifiques identiques pour certains métaux.

Les résultats obtenus pour l'analyse sur sédiment sont beaucoup plus significatifs que pour l'échantillon synthétique, il est cependant important de remarquer que les effets de matrice sont identiques pour les sédiments, celle observée en théorie, pour l'échantillon synthétique, nous observons les même effets excepté pour le Ni.

Par conséquent, notre étude nous permet de généraliser que dans le cas des effets matrice, une étude plus approfondie serait utile pour une meilleure évaluation des effets d'interférence.

## CONCLUSION GENERALE

Notre étude nous a permis de constater que l'eau de l'oued de REGHAIA a atteint un degré de pollution assez élevé, matérialisé par la présence importante d'éléments polluants et notamment, les micro polluants métalliques. Le prélèvement par carottage montre une teneur métallique élevée dans les couches profondes de sédiment, ce qui constitue une menace de contamination pour la nappe phréatique.

L'hydrodynamique est un paramètre important quant au dépôt des micro-polluants métalliques; c'est pour cela que l'on remarque des différences notables en teneurs métalliques par couche, suivant le régime qui dépend de la pluviométrie et de la situation géographique.

Dependant, la détermination de ces teneurs métalliques reste un problème important, vu l'évolution des techniques de dosage encore non maîtrisable en ALGERIE et cela, du fait de différentes interférences perturbant le dosage des éléments métalliques et les interactions se traduisant par une différence entre les absorptions d'un élément en milieu simple et en présence d'un corps gênant, encore mal connu aussi, lorsque plusieurs éléments perturbateurs sont présents simultanément, l'effet global n'est pas égale à la somme même algébrique particulière, car généralement, l'élément le plus gênant impose son effet s'il est à une concentration suffisante heureusement, souvent aussi en milieu complexe, les interactions sont minimisées en raison de la présence d'espèces antagonistes. Une remarque donc s'impose, remettant en cause le dosage de certains éléments effectué les années précédentes.

Les concentrations déjà mesurées doivent être corrigées, en tenant compte de tous ces effets, ce qui pourrait être l'objet d'un nouveau projet de fin d'étude.

L'unique recommandation donc que l'on pourrait faire, est qu'il serait nécessaire d'utiliser pour certains métaux, des moyens correcteurs, tels que des agents chimiques, nous citerons comme exemple le lonthane qui corrige les interactions perturbant le dosage du magnésium, ou bien tamponne le milieu pour éviter les interactions des acides, ou des moyens physiques comme l'utilisation d'une méthode d'atomisation électrothermique (four à graphite) dans le cas du cadmium et du cuivre.

En conclusion, et pour une meilleure évaluation de la pollution métallique, des études rigoureuses s'imposent dans le domaine des interactions.

=====

/ - \  
 / - \  
 // - \ N N E X E

=====

**I - DETERMINATION DE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE ( D.C.O )**

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans les conditions opératoires définies.

**METHODE PAR DICHROMATE DE POTASSIUM**

**- PRINCIPE :**

Dans les conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure.

L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

**- REACTIFS :**

- Eau distillée
- Sulfate de mercure cristallisé
- Solution de sulfate d'argent (dissoudre 0,66 g de Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans 100 ml d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré). 2
- Solution de dichromate de potassium (0,25 N). 4
- Solution de sulfate de fer et d'ammonium (0,25 N).
- Solution de ferroïne (dissoudre 1,485g de phénanthroline et 0,695 g de sulfate de fer dans 100 ml d'eau distillée).

**- MODE OPERATOIRE :**

Introduire 50 ml d'eau à analyser dans un ballon de 500 ml, ou éventuellement une même quantité d'eau de solution. Ajouter 1 g de sulfate de mercure et 5 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Chauffer si nécessaire, jusqu'à parfaite dissolution. Ajouter 25 ml de solution de dichromate de potassium 0,25 N puis 70 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter à ébullition pendant 2 heures réfrigèrent à reflux adapté au ballon. Laisser refroidir. Diluer à 350 ml avec de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne.

Déterminer la quantité nécessaire de solution de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage au rouge violacé. Procéder aux mêmes opérations sur 50 ml d'eau distillée.

La demande chimique en oxygène exprimée en mg d'O<sub>2</sub>/l est donnée par la formule :

$$D.C.O = \frac{(V_0 - V) \cdot 8000 \cdot T}{V}$$

**V<sub>0</sub>** : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml)

**V** : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage (ml)

**V** : Volume de la prise d'essai (ml)

**T** : Titre de la solution de sulfate de fer et d'ammonium

**- REMARQUE :**

La méthode décrite ci-dessus est très satisfaisante pour des D.C.O supérieures à 50 mg/l et des teneurs en chlorures ( exprimées en cl inférieures à 1,5 mg/l). (2)

**II - DETERMINATION DES MATIERES EN SUSPENSION ( M.E.S )**

Les M.E.S comportent des matières organiques et des matières minérales qui ne sont ni solubilisées ni à l'état colloïdal.

La détermination du M.E.S se fait par filtration.

L'eau est filtrée et le poids des matières retenues par le filtre est déterminé par pesée différentielle.

Les matières grossières en suspension doivent préalablement être éliminées par passages sur un tamis. (2)

**III - DOSAGE DES CHLORURES**

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition d'une teinte rouge caractéristique du chromate d'argent.

**- REACTIFS :**

- Acide nitrique pur
- Carbonate de calcium pur cristallisé
- Solution de chromate de potassium (10 %)
- Solution de nitrate d'argent (0,1 N)

**- MODE OPERATOIRE :**

Introduire 100 ml d'eau à analyser, préalablement filtrée, dans un erlenmeyer de 250 ml.

Ajouter 2 - 3 gouttes d'acide nitrique pur et une pincée de carbonate de calcium, le pH de l'eau ainsi obtenue doit être aux environs de 7.

Ajouter 3 gouttes de chromate de potassium.

Titrer à l'aide d'une solution de nitrate d'argent N/10 jusqu'à apparition d'une teinte rougeâtre, qui persistera quelques minutes. Soit V le volume nécessaire pour le titrage.

La teneur en chlorures exprimée en mg cl/l est donnée par la relation:

$$\text{cl} = V \cdot 10 \cdot 3,55$$

#### IV - DETERMINATION DES SULFATES PAR NEPHELOMETRIE

##### - PRINCIPE :

Le dosage des sulfates est basé sur la réaction, en milieu acide entre l'ion sulfate et le chlorure de baryum, qui conduit à la formation de sulfate de baryum, sel très peu soluble. Ce dernier est maintenu en suspension grâce à une solution stabilisante. La teneur des sulfates est alors reliée à la turbidité de la solution

##### - REACTIFS :

- Solution stabilisante acide : dissoudre 75 g de Na Cl dans une solution de 30 ml d'HCl dilués dans 300 ml d'eau distillée. Ajouter 100 ml d'alcool éthylique à 95 % puis 50 ml de glycérine.
- Chlorure de baryum pur.
- Solution étalon de sulfate : dissoudre 1,479 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans un litre d'eau distillée.

#### ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE

Par dilution de la solution mère, préparer 6 étalons contenant de 0 à 40 mg/l de sulfates dans des flacons jaugés de 500 ml.

A 100 ml de chaque étalon, placé dans un erlenmeyer de 250 ml, ajouter 5 ml de solution stabilisante et 0,4 g de chlorure de baryum. Attendre 3 à 4 mn pour que la turbidité se développe. Effectuer la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 420 nm. Se reporter à la courbe d'étalonnage. (20)

#### V - DOSAGE CALORIMETRIQUE DES ORTHOPHOSPHATES

##### - PRINCIPE :

L'orthophosphate donne avec le molybdate en milieu acide, un acide molybdophosphorique qui, réduit par le chlorure stanneux, donne une coloration bleu avec un large maximum d'absorption entre 500 et 700 nm.

##### - REACTIFS :

- Molybdate d'ammonium : 25 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> dans 75 ml d'eau. 280 ml d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré dans 400 ml d'eau. Refroidir, mélanger et porter à 1 litre.
- Chlorure stanneux : 2,5 de SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O cristallisé dans 100 ml de glycérine.
- Solution mère étalon de phosphore (5 mg Po<sub>3</sub>-/l)

## ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ETALONNAGE

Par dilution de la solution mère de phosphore, préparer 6 étalons, ajouter 4 ml de solution acide de molybdate d'ammonium et 7 à 8 gouttes de solution de chlorure stanneux.

Après 10 à 12 mn, mesurer l'absorbance à 660 nm.

Corriger de la valeur du blanc. Construire la courbe d'étalonnage.

### **- MODE OPERATOIRE :**

A l'aide d'un PH-mètre et une solution de NaOH, ajouter le pH de 100 ml d'eau à analyser à une valeur voisine de 7. Ajouter 4 ml de solution acide de molybdate d'ammonium et 8 gouttes de Sn cl 2. Laisser la coloration se développer pendant 10 mn. Effectuer la lecture au spectromètre à la longueur d'onde 660 nm. Se reporter à la courbe d'étalonnage. (29)

TABLEAU N° 1 - Concentration limite  
du rejet des eaux. Source CADAT.

TABLEAU N° 1

FACTEUR	VALEUR LIMITE MAX.
pH	6,5 - 8,5
T (°C)	30°C
M.E.S	30 mg/l
D.B.D 5	30 mg/l max 60
D.C.D	90 mg/l
Huiles +	
Fer	1 mg/l
Zinc	5 mg/l

TABLEAU N° 2 - Directives SUISSE concernant la qualité  
des eaux résiduaires à rejeter

TABLEAU N° 2

SUBSTANCE POLLUANTE	VALEUR LIMITE POUR LE REJET	
	EN EMISSAIRE	EN RESEAU D'EGOUT
pH	6,5 - 8,5	6,5 - 9,0
Pb	1,0 mg/l	1,0 mg/l
Cd	1,0 mg/l	1,0 mg/l
Cr (VI)	0,1 mg/l	0,1 mg/l
Cr (III)	2,0 mg/l	2,0 mg/l
Fer	1,0 mg/l	Valeurs(+)-élevées
Cu	1,0 mg/l	1,0 mg/l
Zn	2,0 mg/l	2,0 mg/l
Hydrocarbures(essence, huile minérale, gas oil	10 mg/l d'extrait total 850	20 mg/l d'extrait total 600

Tableau N°3 - Valeurs limites fixées en RDA pour les éléments présents dans l'émissaire

TABLEAU N° 3

SUBSTANCE	TENEUR LIMITE MAXIMALE mg/l		
	CLASSE DE QUALITE		
	1	2	3
pH	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	5,5 - 9,0
Cr (VI)	0,05	0,1	0,1
Cr (3+)	0,05	0,05	0,05
Fe	0,05	0,1	1,5
Cu	0,01	0,1	0,3
Zn	0,01	0,1	3,0
Cd	0,005	0,03	0,2
Pb	0,1	0,1	0,1
SD 2- 4	150	250	300
Cl	200	300	400
Sulfates ou autres réduct.	0	0,01	0,05

T A B L E A U N° 4

T A B L E A U C O M P A R A T I F D E N O R M E S D E R E J E T S P O U R Q U E L Q U E S P A Y S

Propriétés physiques et constituants chimiques ( mg/l )	R . F . A				B E L G I Q U E			S U I S S E		
	Rejet en cours d'eau			Vers une station d'épura- tion.	Rejet en rivière			Rejet à l'égout	Rejet en cours d'eau	Rejet en égout ou avant station
	A	B	C		1	2	3			
Température ( °C )	20	20-28	28	35	30	20	-	45	30	60
pH	6 - 9	5 - 10	5 - 10	6,5-9,5	6,5-8,5	-	-	6,5-9,5	20	6,5-9
M.E.S (mg/l)	20				100		1000	20 - 10	20	
D.B.O 5	25				15	30	50		10	
D.C.O	80					500				
Cl	150	150-350	350							
Sulfures (en S <sup>2-</sup> )									0,1	1
Sulfate (en S O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) 3				400		2000				300
Cadmium									0,1	0,1
Chrome (6+)									0,1	0,5
Fer	0,5	0,5-1,5	1,5			2			2	20
Pb			3						0,5	0,5
Zn			5						2	2
Huiles et graisses	0	Trace	Trace	20 - 10					20	

Concentration limite des rejets des eaux résiduaires  
industrielles - Milieu récepteur : eau de surface

TABLEAU N° 5

F A C T E U R S	V A L E U R S L I M I T E S
Ph	6,5 à 8,5
T°C	30°C
M.E.S	20 mg/l
D.B.O 5	30 mg/l(max)20-24 h
B.C.O	90 mg/l(max)60-24 h
3- Phosphate PO 4	2 mg/l
Chlore libre	0,05 mg/l
Fluor	5 mg/l
Cyanures CN	0,01 mg/l
Hydrogène sulfuré	0,1 mg/l
Nitrite NO 2-	1 mg/l
Pesticides	/
Al	2 mg/l
Ag	0,1 mg/l
Ba	5 mg/l
Br	1 mg/l
Cd	0,01 mg/l
Co	1 mg/l
Cr	2 mg/l
Cu	0,1 mg/l
Fe	1 mg/l
Mn	1 mg/l
Ni	2 mg/l
Pb	0,1 mg/l
Zn	2 mg/l

## I - PREPARATION DE L'ECHANTILLON POUR LE DOSAGE DES METAUX

Avant de procéder à toute analyse, on fait une minéralisation de l'échantillon, (eau ou sédiment), afin d'éliminer toute matière organique.

### METHODE DE MINERALISATION :

#### **- Minéralisation de l'eau :**

On prélève 100 ml de l'échantillon d'eau qu'on verse dans un bêcher de 250 ml en y ajoutant 5 ml d'HCl puis on fait chauffer le tout dans un bain marie pendant 15 mn. Après chauffage, on ajoute notre solution à 100 ml avec de l'eau distillée.

#### **- Minéralisation de sédiment :**

Méthode en milieu ouvert (30) "Analyse de boues". Association française pour l'étude des eaux (TF).

Attaque chloronitrique après calcination à 450°C en présence de nitrate d'ammonium : (Nh<sub>4</sub>, No<sub>3</sub>)

#### **- REACTIFS UTILISES :**

- Acide chlorhydrique : d = 1,19
- Acide nitrique : d = 1,38
- Nh<sub>4</sub> No<sub>3</sub> : Solution à 10 % (10 g/100 ml)

#### **- MODE OPERATOIRE :**

Introduire 1 à 2 g de sédiment précoité dans une capsule en platine ou en silice, ajouter 2 ml de Nh<sub>4</sub> No<sub>3</sub> par gramme de sédiment. Sécher dans une étuve à 100°C. Mettre la capsule dans un four et élever la température pour atteindre 450°C. Pendant 2 heures puis laisser refroidir à l'extérieure.

Reprendre le résidu de calcination par quelques ml d'eau distillée et transférer dans un bêcher de 100 ml en le reprenant avec quelques ml d'eau distillée. Rincer la capsule avec 5 ml d'acide chlorhydrique chaud puis 2 fois avec 5 ml d'HCl chaud et transvaser dans le bêcher.

Ajouter 5 ml de HNO<sub>3</sub> et couvrir le bêcher dans un verre à montre et porter à douce ébullition pendant 12 mn et laisser évaporer à sec.

Reprendre le résidu avec 20 ml HCl (2N), chauffer jusqu'à ébullition et puis filtrer sur papier filtre sans cendre.

Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml. Laver le filtre et le bêcher avec 10 ml de HCl (2N) et 2 à 3 fois avec l'eau bouillante. Laisser refroidir la solution et ajuster le volume avec de l'eau distillée.

- REMARQUE :

La calcination à 450°C est utilisée pour détruire la matière organique. Le nitrate d'ammonium est utilisé pour stabiliser les éléments sous forme moins volatile.

SELS UTILISES POUR LA PREPARATION DES SOLUTIONS SYNTHETIQUES

ELEMENTS	SELS	POIDS g/l	TENEUR EN SULFATE g/l NITRATE OU CHLORURE
Cu	Cu So 4	0.364	0.21 g ---> 219 ppm
Pb	Pb (CH OO) 3H O 3 2 2	0.732	
Ni	Ni (Cu Co ) 4H O 3 2 2 2	0.364	
Mg	MgO	17.08	
Ca	CaCO 3	197.26	
Na	Na No 2 3	196	85.55 g ---> 85550 ppm
Mn	Mncl , 4H O 2 2	1.692	0.6 g ---> 600 ppm
Zn	Zn cl 2	1.728	0.899 g ---> 899 ppm
Cd	3 Cd So , 8H O 4 2	0.009	
Ag	Ag So 2 4	0.030	0.0092 g ---> 9.2 ppm
Cr	Cr (No ) 9H O 3 3 2	9.85	4.58 g ---> 4580.25 ppm
K	Kcl	0.053	4.68 g ---> 4680 ppm
Fe	Fe (So ) 2H O 4 2	135.63	69.25 g ---> 69250 ppm
Fe	Fe (So ) 2H O 4 2	94.94	28.28 g ---> 28280 ppm
Pb	Pb (Cu Co ) 3 H O 3 2 2 2	0.915	
Cu	Cu So 4	0.188	0.113 ---> 113.08 ppm
Ni	(Cu Co ) Ni 4 Ho 3 2 2 2	0.572	
Ca	Ca Co 3	182.28	
Na	Na No 3	173.82	126.78 ---> 126786.3 ppm
K	Kcl	0.029	0.0138 ---> 13.8 ppm
Mn	Mncl 4H O 2 2	0.936	0.27 ---> 270.6 ppm
Mg	MgO	12.10	0
Zn	Zncl 2	0.594	0.3092 ---> 309.2 ppm
Cd	3 Cd So. 8H O 4 2	0.005	
A	Ag So 2 4	0.022	0.00677 ---> 6.77 ppm

Masse E = 140.1 g  
1  
Masse E = 116.58 g  
2  
Masse E = 3.6 g  
3

Ech. 1 et 3

Ech. 2

## I - METHODE D'ANALYSE

### SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE :

Le principe et l'appareillage ont déjà été décrite dans la partie théorique.

Avant tout dosage, on étalonne notre appareil.

L'étalonnage se fait à partir des solutions standards qui contiennent des teneurs connues du métal, et sont dissoutes dans le même solvant que l'échantillon.

La gamme d'étalonnage doit, autant que possible, être comprise autour des valeurs des échantillons à analyser. Les solutions étalons sont préparées à partir de solutions mères (Titrésol) qui contiennent 1 g/l de l'élément à doser. Elles peuvent être gardées pendant un année. A partir de celles-ci, des dilutions sont effectuées afin d'obtenir les solutions standards pour chaque métal.

Les standards ne sont préparés qu'au moment de l'analyse d'une série d'échantillons et complétés avec de l'eau déminéralisée.

Les unités utilisées sont exprimées de la manière suivante :

- ppm ou partie par million soit ug/ml ou même ug/g.
- ppm ou partie par billion soit ng/ml ou même ng/g.

Nous avons travaillé sur deux types d'appareil : le premier c'est le "pye Unicam" de l'INA et AA/AE Vidéo S/11.

#### **Spécificité du deuxième appareil :**

2 - SP 191 Atomie absorption spectrophotometre  
PYE UNICAM

- Ni  
= 232,0 nm (UV)  
Lampe à cathode creuse  
Air acétylène : flamme oxydante pauvre bleue
- Mn  
= 279,5 nm (UV)  
Lampe à cathode creuse  
Air acétylène : flamme oxydante bleue
- Cu  
= 324 nm (UV)  
Lampe à cathode creuse  
Air acétylène : flamme oxydante pauvre bleue
- Zn  
= 213 nm (UV)  
Lampe à cathode creuse  
Air acétylène : flamme oxydante bleue

### Conditions opératoires ou références

Type d'appareil : spectrophotometre AA/AE VIDEO S/11.

	Longueur d'onde (nm)	Lampe	Domaine de détection	Fuel
Ag	328,1	N° 62806 Ag	0 - 4	Air acétylène
Al	309,3	N° 62809	0 - 60	N O <sub>2</sub> - acétylène
Ca	422,7	N° 62610	0 - 3	Air acétylène
Cd	228,8	N° 62933	0 - 2	Air acétylène
Cr	357,9	N° 62934	0 - 5	N O <sub>2</sub> - acétylène
Cu	327,7	N° 63041	0 - 4	Air acétylène
Fe	248,3	N° 62810	0 - 5	Air acétylène
K	766,5	N° 62863	0 - 2	Air acétylène
Mg	285,2	N° 62968	0 - 0,4	Air acétylène
Mn	279,5	N° 62936	0 - 3	Air acétylène
Na	589,0	N° 63059	0 - 1	Air acétylène
Ni	232,0	N° 62819	0 - 5	Air acétylène
Pb	217,0	N° 62927	0 - 15	Air acétylène

EN ANNEXE IV

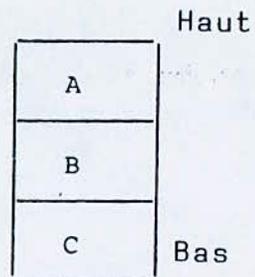
Résultats d'analyses des métaux lourds par S.A.A

en Mg/Kg/ de Sédiment. Date de prélèvement : 02/10/1987.

Prélèvement par carottage du point n° 3

TABIEAU N° 1

Couche	Pb	Mn	Zn	Cu	Fe
A	550	450	1450	400	29000
B	100	300	255	60	24000
C	100	400	130	75	29000



Prélèvement à la pelle au point n° 3

TABIEAU N° 2

Point	Pb	Mn	Zn	Cu	Fe
3	150	280	900	90	32000

Résultats d'analyses des métaux lourds par S.A.A

en Mg/Kg de Sédiment date de prélèvement : 02/101987.

Prélèvement par carottage au point n° 4

TABLEAU N° 3

( 108 )

Haut	A
	B
	C
Bas	E

Couche	Pb	Mn	Zn	Cu	Fe
A	100	300	550	80	21000
B	350	400	700	90	22000
C	400	450	1150	450	30000
E	250	300	1800	195	19000

## ANNEXE V

Teneur en Métaux Lourds rencontrée dans les boues de stations d'Épuration  
les Sols et les Végétaux en Mg/Kg de matière sèche (31)

TABLEAU N° 1

Métaux	Teneur des Boues Domestiques	Teneur externe des boues contaminées	Teneur Moyenne des Sols	Teneur des Végétaux	Valeurs limitées fixées par AFNOR
Zn	2000 à 3000	4000	50	15 à 150	3000
Mn	200 à 1000	1500	250	15 à 150	1500
Cu	200 à 1000	22500	20	3 à 40	500
Pb	100 à 300	4000	10	0,05 à 0,2	300
Cr	50 à 200	675	200	0,1 à 0,5	200
Ni	25 à 100	610	40	0,1 à 1	100
Cd	5 à 15	4000	0,5	-	20
Hg	2 à 8	53	0,03	0,01 à 0,01	15

CARTE DE SITUATION  
DU MARAIS ET DE LA ZONE  
INDUSTRIELLE.



-  LAC
-  ZONE MARÉCALEUSE
-  AGGLOMÉRATION
-  CHEMIN DE FER
-  ROUTES

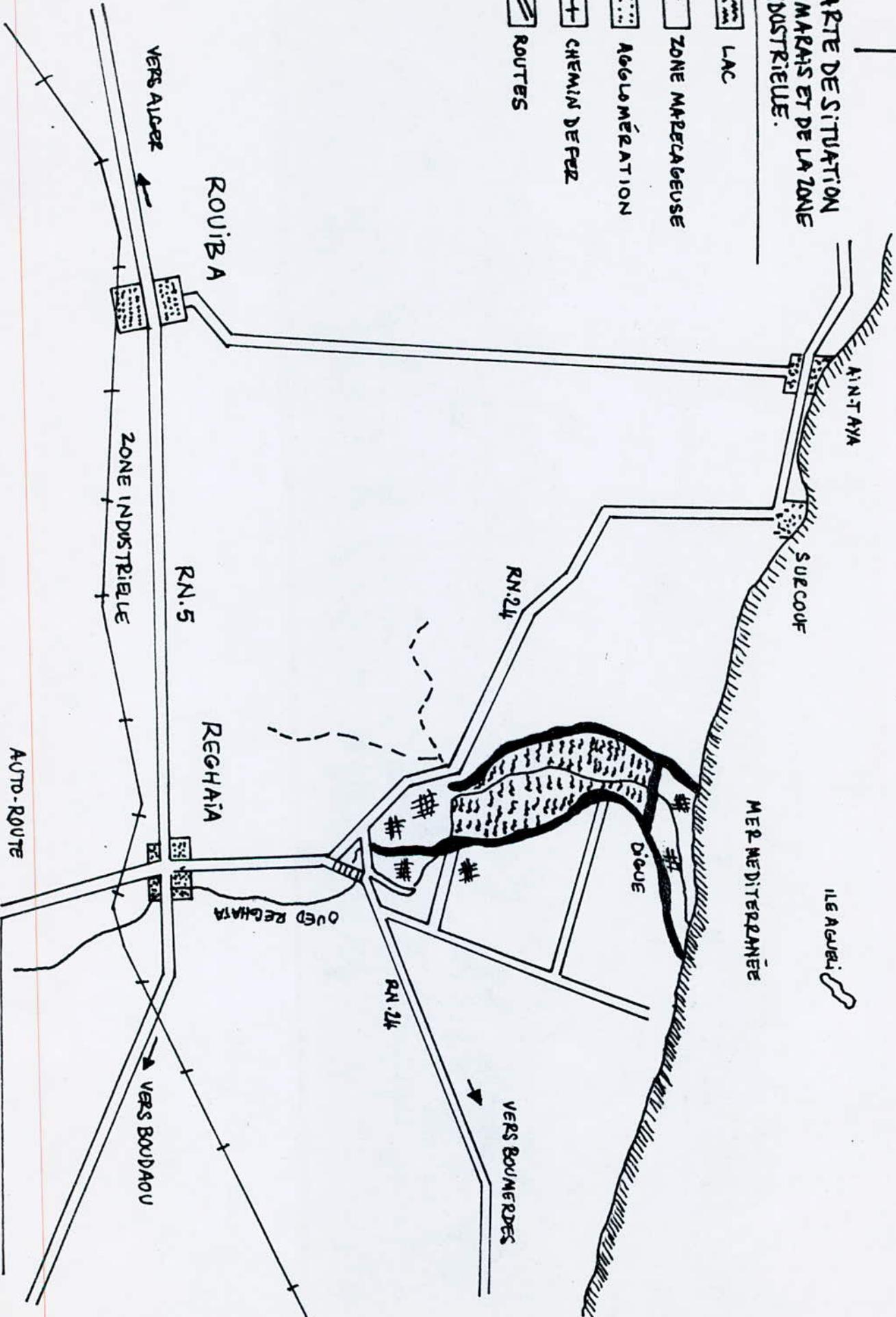
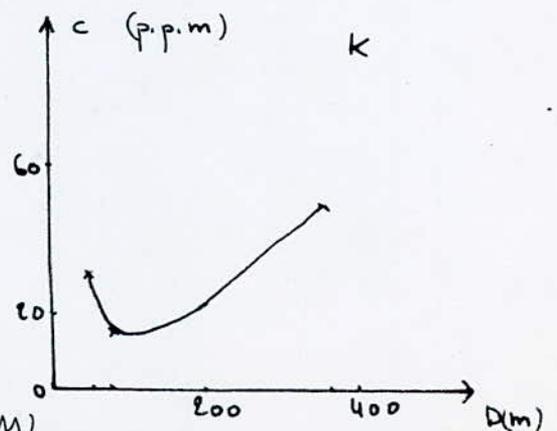
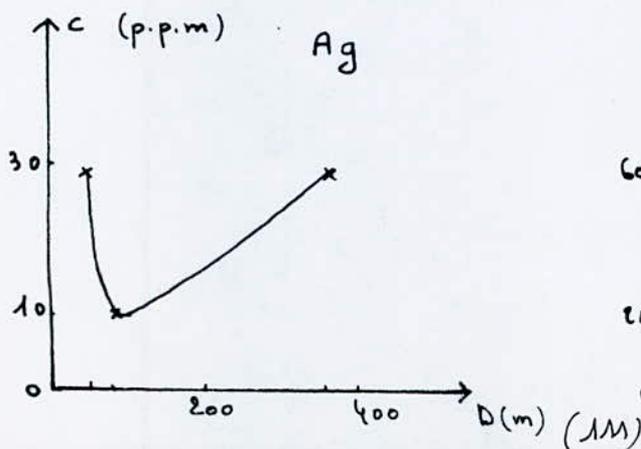
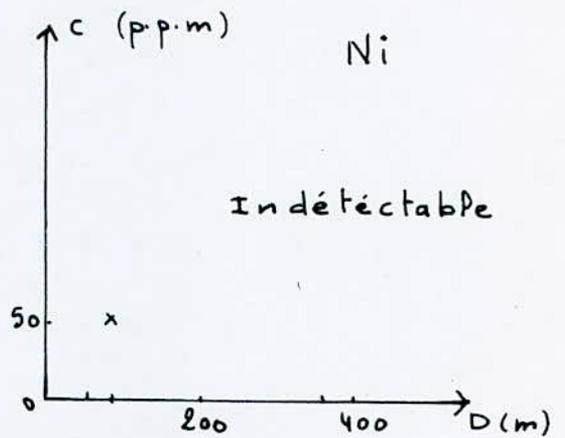
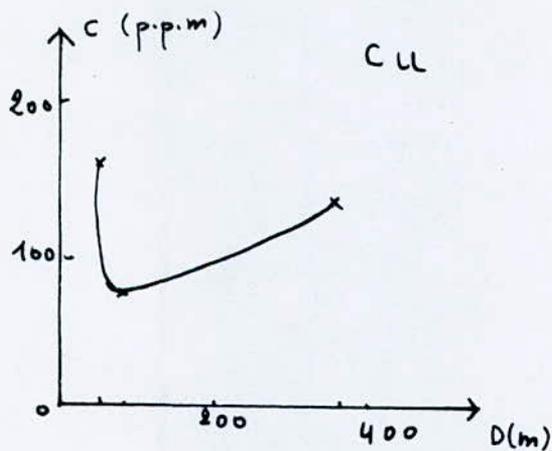
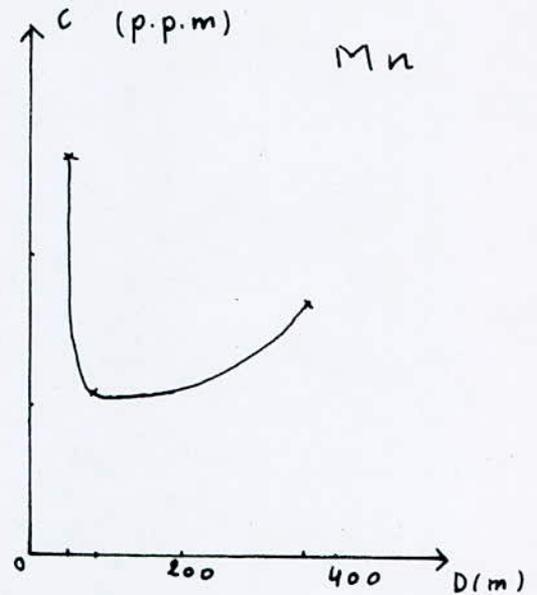
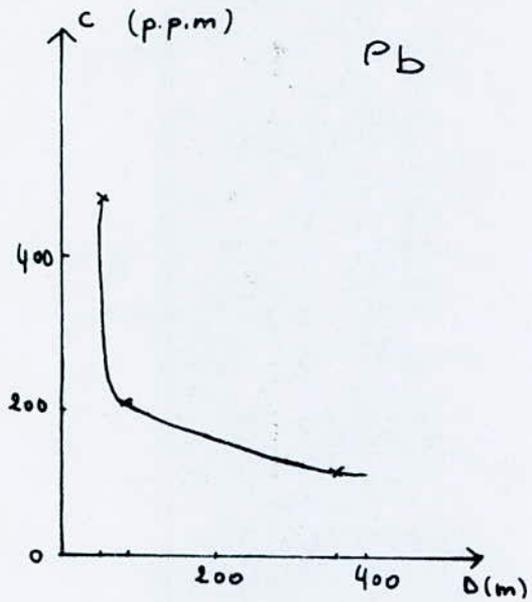
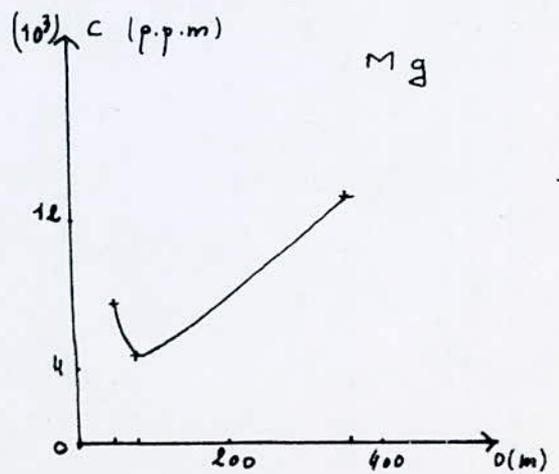
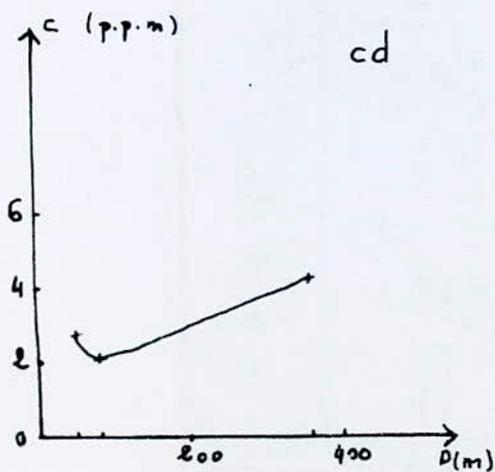
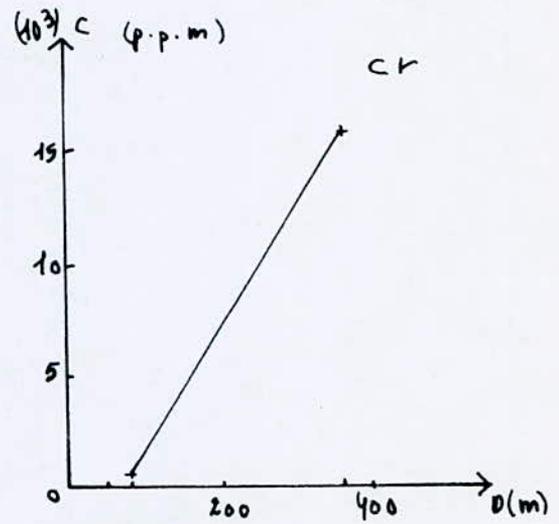
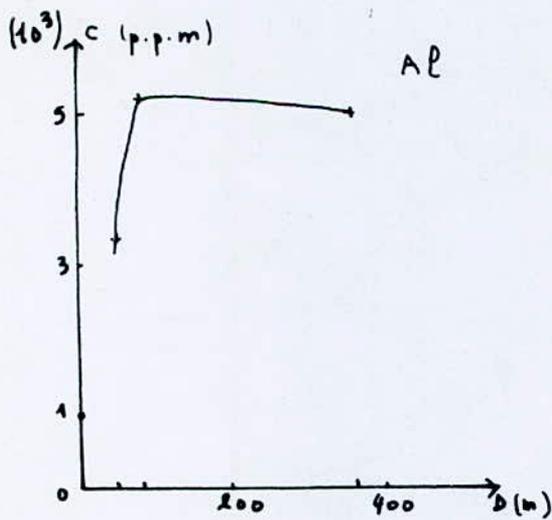
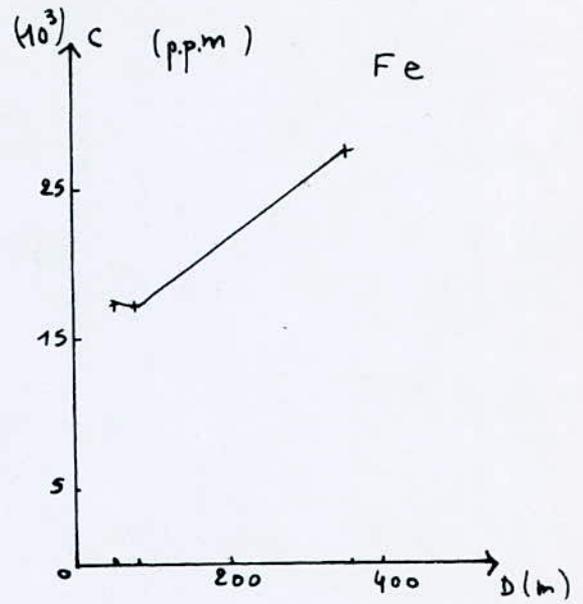
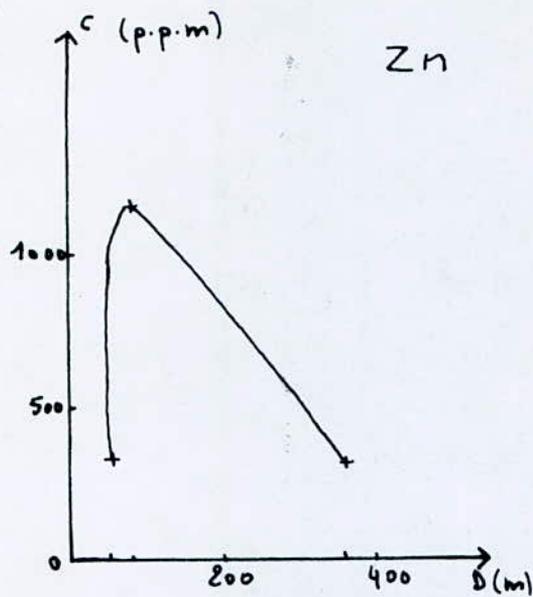


Fig. 1 (110)

# Variation de la charge métallique sur un profil longitudinal



Variation de la charge métallique  
sur un profil longitudinal



CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

	Groupe IA	Groupe IIA	Groupe IIIA	Groupe IVA	Groupe VA	Groupe VIA	Groupe VIIA	Groupe VIII-A-			Groupe IB	Groupe IIB	Groupe IIIB	Groupe IVB	Groupe VB	Groupe VIB	Groupe VIIB	Groupe O	
0																		Nn	0
1	1 H																	2 He	1
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		2
3	11 Na	12 Mg										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		3
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac 96 Cm	90 Th	91 Pa	92 U													7

LANTHANIDES				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
-------------	--	--	--	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

URANIDES				92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	CURIDES				96 Cm	97 Bk	98 Ef	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103
----------	--	--	--	---------	----------	----------	----------	---------	--	--	--	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----

( 113 )

II) OMENCLATURE UTILISEE  
-----

C.N.E.R.U : Centre National d'Etudes et de Recherches en  
Urbanisme.

A.E.P. : Alimentation en eau potable.

HALOGENE : Groupe VII.B. du tableau périodique.

ALCALINO-TERREUX : Groupe II.A. du tableau périodique.

ALCALIN : Groupe I.A. du tableau périodique.

## B I B L I O G R A P H I E

- { 01 } **Ministère de l'hydraulique, de l'environnement et des forêts 1985.**  
- Marais de REGHAIA " Plan antipollution ".
- { 02 } **RODIER (J.)**  
- " L'analyse de l'eau : eaux résiduaires, eaux naturelles, eaux de mer ". 6<sup>ed</sup>. DUNOD technique.
- { 03 } **A. CHERGUI**  
- " Quantification de la charge polluante des eaux usées d'ANABIB. Unité profil à froid et unité gros tube". P.F.E Juin 1987 (ENPA).
- { 04 } **M.A DJEDIR P.F.E Janvier 1988**  
- " Contribution à la quantification de la pollution de l'oued de REGHAIA. Dosage des métaux lourds associés aux sédiments ".
- { 05 } **Paul MAZLIAK**  
- " Physiologie végétale, nutrition et métabolisme ". P.7
- { 06 } **M.J. GAUTHIER**  
" Les pollutions marines, programme d'études post graduées en génie de l'environnement ".  
Ecole polytechnique fédérale de LAUSANNE, institut du génie de l'environnement 1981.
- { 07 } **Rapport sur une réunion de l'O.M.S**  
- " Les micropolluants dans les sédiments fluviaux ".  
Trèves 5.7 août 1980.
- { 08 } **Mr T. LOUNES**  
- " Contribution à l'analyse quantitative de certains métaux lourds contenus dans les vases et les eaux dans l'oued et lac de REGHAIA ", Juin 1987.
- { 09 } **L. LEVESQUE**  
- " Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales ", zinc, cadmium. Rapport 4. 1978.
- { 10 } **L. LEVESQUE**  
- " Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales ", chrome - cuivre - nickel  
Rapport 3. 1976
- { 11 } **L. LEVESQUE**  
- " Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales ", plomb - étain - Rapport 3. 1976
- { 12 } **DUNOD Université**  
- " Précis d'écologie ", R. DAJAZ 5<sup>o</sup> édition.
- { 13 } **MEINCK (F)**  
- " Les eaux résiduaires industrielles ".  
Stooff (H) 2<sup>o</sup> ed. Masson, 1977.

- { 14 } - **Dictionnaire encyclopédique pour tous**  
Petit Larousse illustré 1975.
- { 15 } **BEAUDRAY (JP)**  
- " Traitement des eaux ", ed. Griffont d'Argile, 1984.
- { 16 } **RAMADE (F)**  
- " Ecotoxicologie " ed. Masson, New York, Paris, Barcelone,  
Milan, 1979.
- { 17 } - **Recherche mensuel.** N°54 avril 1984.
- { 18 } - **GLUKTNIKT. J:** Membrane biologique 61.1981.
- { 19 } - **H. SIMIKISS et CDL MOUNE.** Biol letters 3187. 1982.
- { 20 } **TARDAT - HENRY (JP)**  
- " Chimie des eaux", ed. le Griffont d'Argile, Canada, 1984.
- { 21 } **Rapport sur une réunion de l'O.M.S (Euro.61)**  
- " Les micropolluants dans les sédiments fluviaux".
- { 22 } - " **Journal Français d'hydrologie** ", 1982.13, Fasc. 13 N° 39  
pp 276, 277, 278.
- { 23 } - " **Journal Français d'hydrologie** ", 1981, 12, fasc.1  
N° 34 pp 31.
- { 24 } **PINTA**  
- " Dosage des éléments traces ". Dunod 1962.
- { 25 } **Mr BEN BELAID Saoud P.F.E**  
- " Application de la technique d'analyse par SAA au dosage  
de certains éléments dans les aciers ".
- { 26 } **PINTA**  
- Tome I Spectroscopie d'absorption atomique.  
Tome II " " " "  
Ed. Massou et Cie, 1971.
- { 27 } **DIOGIALOM**  
- " Travaux pratiques du module épuration biologique des eaux  
ENP, ALGER, 1987.
- { 28 } **Association française pour l'étude des eaux (T1)**  
- " Analyse des boues ".
- { 29 } **L. LEGREY**  
- " Valorisation agricole et extraction toxique ", 1984.
- =====

