

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



Mémoire de Fin d'Études en vue de l'obtention
du Diplôme d'Ingénieur d'Etat
en Sciences de la Mer

Option : Environnement

Sujet

Etude de la pollution et de la géochimie par les métaux traces et les radioéléments dans les sédiments de la baie d'Alger

Par :

DJAMEL TAIEB ERRAHMANI

Soutenu le 14 . 07. 2009 à 13h30 devant la commission d'examen formée de :

M^{me} F.BACHARI-HOUMA	Maître de Conférence (ENSSMAL)	Présidente
Mr. M.BOULAHID	Professeur (ENSSMAL)	Promoteur
Mr.A.NOUREDDINE	Maître de recherche (CRNA)	Co- promoteur
M^{me} N.HOCINI	Chargée de recherche (CRNA)	Examinatrice
Mr H.LOURGUIOUI	Maître Assistant (ENSSMAL)	Examineur

Promotion 2008 – 2009

INDEX

A.D.C : Convertisseur Analogue Digital

A.I.E.A (I.A.E.A) : Agence Internationale de l'Energie Atomique

C.I.C : Constant Initial Concentration

C.M : Carotte pour l'analyse des Métaux

C.R : Carotte pour la mesure de la Radioactivité

C.R.N.A : Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

C.R.S : Constant Rate Supply

D.G.P.S : Differential Global Positioning System

E.N.S.S.M.A.L : Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral

M.C.A : Analyseur Multi- Canal

P.N.U.E (U.N.E.P) : Programme des Nations Unies pour l'Environnement

S.A.A : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

A.B.R.M.C : Agence du Bassin Rhône – Méditerranée – Corse

Remerciements

Au terme de cette étude, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à tous ceux qui par leur aide, leurs conseils, leur compétence et leur intérêt ont contribué à la réalisation de ce mémoire

Que soient particulièrement remerciés les membres de jury :

Madame **HOUMA-BACHARI F.**, maître de conférence à l'ENSSMAL, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

Monsieur le Professeur **BOULAHIDJ M.**, pour avoir accepté d'encadrer ce travail. Pour sa confiance, sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils qu'il a tenu à me prodiguer au cours de la réalisation de ce travail.

Monsieur **A. NOUREDDINE**, maître de recherche et directeur de la division de l'environnement, de la sûreté et des déchets radioactifs, pour sa disponibilité en dépit de sa charge de travail, son encouragement et ses conseils bien orientés..

Madame **N.HOCINI** et monsieur **H.LOURGUIOUI** pour m'avoir consacré du temps, et d'accepter d'examiner et apprécier les résultats obtenus dans ce travail.

J'exprime aussi ma profonde reconnaissance au personnel de la bibliothèque de l'ENSSMAL, de la station de recherche de Sidi Fredj, et de ceux de la division de l'environnement, de la sûreté et des déchets radioactifs (CRNA), pour leur précieuse aide.

Je suis reconnaissant à tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation et à toute personne qui m'a appris une lettre ou une phrase, qu'ils trouvent ici un petit fruit de leurs sueurs.

Ce travail n'aurait jamais été réalisé sans l'encouragement, le soutien et l'aide de mes parents tout au long de mes études.

[SOMMAIRE]

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

**CHAPITRE I :
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

1. Définition de la pollution	3
2. Les différents types de pollution	3
3. Aperçu général sur les métaux traces	3
3.1. Définition et classification des métaux	4
3.2. Origine des métaux	4
3.2.1. Origine naturelle	4
3.2.2. Origine artificielle	5
3.3. Cycle biogéochimique des métaux	5
3.4. Propriétés physico-chimiques des métaux étudiés.....	7
3.4.1. Les éléments toxiques	7
3.4.1.1. Plomb	7
3.4.1.2. Cadmium	7
3.4.1.3. Mercure.....	7
3.4.2. Les oligo-éléments	8
3.4.2.1. Chrome	8
3.4.2.2. Zinc	8
3.4.2.3. Cuivre.....	8
3.4.2.4. Manganèse.....	8
3.4.2.5. Fer	8
3.5. Bioaccumulation et Biomagnification des métaux traces	9
4. Aperçu général sur les radioéléments	9
4.1. Notions de Radioactivité.....	9
4.1.1. Définitions : radioactivité et radioélément	9
4.1.2. Différents processus d'émission radioactive.....	10
4.1.2.1. Emission radioactive alpha.....	10
4.1.2.2. Emission radioactive bêta.....	10
4.1.2.3. Emission radioactive gamma.....	10
4.1.2.4. loi de désintégration.....	10
4.1.2.5. Notions d'équilibre séculaire	11
4.2. Origines de la radioactivité dans l'environnement.....	11
4.2.1. Radioactivité naturelle.....	12
4.2.2. Radioactivité artificielle.....	12
4.2.2.1. Classification des radioéléments artificiels	13
4.2.2.2. Sources des radioéléments artificiels	13
4.3. Transfert de la radioactivité dans l'environnement.....	13
4.4. Cycle biogéochimique des radioéléments dans le milieu marin	14
4.4.1. Comportement dans l'eau de mer.....	15
4.4.2. Comportement dans le sédiment.....	15
4.4.2.1. Paramètres conditionnant la fixation des radioéléments	16
4.4.2.2. Modalités de répartition des radioéléments	17
4.4.3. Comportement dans le milieu biologique	17
4.5. Principaux radioéléments étudiés.....	17
4.5.1. Le ²¹⁰ Pb.....	17
4.5.2. Le ¹³⁷ Cs.....	18

**CHAPITRE II :
PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE**

1. Situation géographique et morphologique	19
2. Bathysédimentologie	19
3. Réseau hydrographique	20
4. Facteurs hydrodynamiques	21
4.1. Les houles	21
4.2. Les courants	21
4.2.1. Les courants généraux	21
4.2.2. Les courants côtiers	22
5. Sources de pollution	23
6. Choix de la matrice sédimentaire	24
7. Choix et localisation des stations	

**CHAPITRE III :
MATERIEL ET METHODES**

1. Travaux effectués en mer	27
1.1. Prélèvement des échantillons.....	27
1.1.1. Prélèvement des sédiments superficiels.....	27
1.1.2. Prélèvement et découpage des carottes	27
1.2. Conservation des échantillons.....	28
2. Travaux effectués aux laboratoires	28
2.1. Le dosage des métaux traces	28
2.1.1. Nettoyage des instruments.....	28
2.1.2. Traitement des sédiments.....	28
2.1.2.1. Lyophilisation.....	28
2.1.2.2. Broyage.....	29
2.1.2.3. Homogénéisation.....	29
2.1.3. Extraction des métaux traces.....	29
2.1.3.1. Principe.....	29
2.1.3.2. Le protocole expérimental.....	29
2.1.3.2.1. Minéralisation à blanc.....	29
2.1.3.2.2. Minéralisation des échantillons.....	30
2.1.4. Analyse des métaux traces.....	30
2.1.4.1. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA).....	31
2.1.4.1.1. Principe.....	32
2.1.4.1.2. Loi de Beer-Lambert.....	32
2.1.4.1.3. Appareillage.....	32
2.1.4.1.3.1. Source de radiation.....	33
2.1.4.1.3.2. Source d'atomisation.....	33
2.1.4.2. Etalonnage.....	34
2.1.4.2.1. Méthodes des standards seuls.....	34
2.1.4.2.2. Calcul des concentrations des métaux.....	35
2.1.5. Normes et Indice de Contamination (IC).....	36

2.2. Mesure de la radioactivité naturelle et artificielle	37
2.2.1. Conditionnement.....	37
2.2.2. Mesure de la radioactivité par spectrométrie gamma.....	38
2.2.2.1. Introduction	38
2.2.2.2. Description de la chaîne de détection utilisée	38
2.2.2.2.1. Spécifications du détecteur	39
2.2.2.2.2. Structure de blindage	40
2.2.2.3. Calibration en énergie	40
2.2.2.4. Comptage du bruit de fond	41
2.2.2.5. Efficacité ou rendement de détection	41
2.2.3. Evaluation de l'activité	41
2.2.4. Limite de détection	42
2.2.5. Modèles de datation	43
2.2.5.1. Modèles de datation par la méthode ^{210}Pb	43
2.2.5.2. Modèles de datation par la méthode de ^{137}Cs	

CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSION

1. Les métaux traces dans les sédiments superficiels	44
1.1. Répartition géographique des teneurs.....	44
1.1.1. Le zinc.....	44
1.1.2. Le manganèse	45
1.1.3. Le cuivre	46
1.1.4. Le nickel.....	47
1.1.5. Le chrome	48
1.1.6. Le fer	49
1.1.7. Variation des concentrations des six métaux traces	
1.2. Estimation du niveau de contamination du sédiment marin superficiel de la baie d'Alger	52
1.2.1. Comparaison des teneurs en métaux traces avec celles obtenues dans d'autres études au niveau de la baie et d'autres sites de la côte algérienne.....	53
1.2.2. Calcul d'indices de contamination	54
1.2.3. Applications statistiques	55
2. Les métaux traces dans les carottes sédimentaires	56
2.1. Présentation des profils des métaux dans les deux carottes.....	56
2.1.1. Profils du Zinc.....	56
2.1.2. Profils du Manganèse.....	57
2.1.3. Profils du Cuivre.....	58
2.1.4. Profils du Nickel.....	58
2.1.5. Profils du chrome.....	59
2.1.6. Profils du fer.....	60
2.1.7. Profils des six métaux de la carotte CM-I.....	61
2.1.8. Profils des six métaux de la carotte CM-II.....	61
2.2. Discussion.....	62
2.2.1. Le zinc.....	62
2.2.2. Le manganèse.....	62
2.2.3. Le cuivre.....	63
2.2.4. Le nickel.....	63

2.2.5. Le chrome.....	63
2.2.6. Le fer	63
2.3. Corrélations inter-métaux dans les deux carottes (CM-I et CM-II)	64
2.4. Evaluation du degré de pollution : calcul des indices de contamination	66
2.5. Comparaison des concentrations en éléments métalliques des deux carottes prélevées à Alger avec celles de certaines régions de la côte algérienne	67
3. les radioéléments dans les sédiments.....	68
3.1. Répartition radiale des radioéléments naturels et artificiels	68
3.2. Distribution verticale des radionucléides	70
3.2.1. le ¹³⁷ Cs	70
3.2.2. le ²¹⁰ Pb	71
4. Datation des sédiments par le ²¹⁰Pb	72
4.1. Estimation de la vitesse de sédimentation	73
4.2. Datation du sédiment par le modèle C.I.C.....	74
Conclusion générale.....	75
Références bibliographiques	77

Liste des figures

Fig. 1 : Classification de la pollution	3
Fig. 2 : Cycle biogéochimique des métaux lourds	6
Fig. 3 : Les diverses possibilités de contamination de l'hydrosphère à partir d'une source de pollution radioactive	14
Fig. 4 : Cycle biogéochimique des radionucléides dans les milieux aquatiques	14
Fig. 5 : Nature du fond de la baie d'Alger	20
Fig. 6 : Schéma probable de la dynamique sédimentaire dans la baie d'Alger	23
Fig. 7 : Rejets d'eaux usées dans la baie d'Alger	24
Fig. 8 : Positionnement des stations de prélèvement par benne preneuse et par carottier.	
Fig. 9 : Présentation schématique des différentes phases de traitement du sédiment marin superficiel et profond.	26
Fig. 10 : Système optique du spectrophotomètre d'Absorption Atomique utilisé	31
Fig. 11 : Droites d'étalonnage des métaux traces analysés	34
Fig. 12 : Schéma constitutif de la chaîne de spectrométrie gamma.	35
Fig. 13 : Droite de calibration en énergie	39
Fig. 14 : Répartition du zinc dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger	40
Fig. 15 : Répartition du manganèse dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger	44
Fig. 16 : Répartition du cuivre dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger	45
Fig. 17 : Répartition du nickel dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger	46
Fig. 18 : Répartition du chrome dans les sédiments superficiels	47
Fig. 19 : Répartition du fer dans les sédiments superficiels	49
Fig. 20 : Variation des concentrations en métaux traces dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger	50
Fig. 21 : Corrélations positives inter-éléments dans le sédiment superficiel	52
Fig. 22 : Profils des concentrations du zinc (Zn) dans les deux carottes (CM-I à 30,5 m de profondeur et CM-II à 116 m de profondeur)	56
Fig. 23 : Profils des concentrations du manganèse (Mn) dans les deux carottes	57
Fig. 24 : Profils des concentrations du cuivre dans les deux carottes	59
Fig. 25 : Profils des concentrations du nickel dans les deux carottes	59
Fig. 26 : Profils des concentrations du chrome dans les deux carottes sédimentaires	60
Fig. 27 : Profils des concentrations du fer dans les deux carottes sédimentaires	61
Fig. 28 : Profils des six métaux dans la carotte sédimentaire CM-I	61
Fig. 29 : Profils des six métaux dans la carotte CM-II	62
Fig. 30 : Corrélations positives inter-métaux dans les deux carottes	63
Fig. 31 : Répartition du ^{137}Cs et du ^{210}Pb dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger	66
Fig. 32 : Profil de la porosité en fonction de la profondeur dans la carotte CR-III	
Fig. 33 : Profil du ^{137}Cs dans la carotte de sédiment CR-III	70
Fig. 34 : Profil du ^{210}Pb dans la carotte de sédiment CR-III	71
Fig. 35 : Profil du ^{210}Pb en excès dans la carotte CM-III	72
Fig. 36 : Représentation graphique du $\text{Ln } ^{210}\text{Pb}_{\text{en excès}}$ en fonction de la profondeur	72
Annexe	
Fig.1 : La benne preneuse Van-Veen	
Fig.2 : Le carottier tube Corer-coreschneider	
Fig.3 : Carotte récupérée dans un tube en PVC	
Fig.4 : Dispositif de sectionnement des carottes	
Fig.5 : le spectrophotomètre d'absorption atomique Z-5000	
Fig.6 : la chaîne de spectrométrie gamma	

Liste des tableaux

Tab.1 : Radioéléments d'origine naturelle	12
Tab. 2 : Normes de pollution par les métaux lourds (Résultats exprimés en µg/g)	36
Tab. 3 : Calibration en énergie du détecteur Ge-HP.	39
Tab. 4: Comparaison des teneurs en métaux traces avec celles obtenues dans d'autres études	
Tab.5: Indices de contamination calculés pour les métaux traces étudiés dans les sédiments	54
Tab. 6 : Matrice de corrélation inter-éléments dans le sédiment superficiel de la baie d'Alger	
Tab. 7 : Matrice de corrélation inter-éléments dans les deux carottes sédimentaires	55
Tab. 8: Intervalles des indices de contamination (IC) des deux carottes (CM-I et CM-II)	
Tab. 9: Tableau comparatif des résultats en métaux traces des deux carottes avec certaines régions de la côte algérienne	56 66
Tab. 10: Concentration des radioéléments dans les sédiments de surface	
Tab.11: Concentration (en Bq/kg poids sec) des radioéléments naturels et du ¹³⁷ Cs dans la carotte CR-III	67
Tab.12: Calcul du Ln ²¹⁰ Pb en excès le long de la carotte CR-III	68
Tab. 13: Chronologies des différentes couches sédimentaires de la carotte CR-III	69

Introduction générale

Introduction

Les métaux traces sont présents dans tous les compartiments de l'environnement des écosystèmes marins et littoraux, à la fois parce qu'ils sont naturellement présents et parce que les activités anthropiques favorisent leur mobilité et leur dispersion dans la nature. Ils peuvent présenter un danger potentiel pour les consommateurs des produits marins du fait de la possibilité de leur concentration par bioaccumulation dans les espèces marines, de leur élimination difficile et de leur large répartition dans les milieux aquatiques.

L'étude des métaux traces dans l'environnement marin conduit à une meilleure compréhension de leur comportement, notamment en tant qu'indicateur des sources de pollution (Forstner et Wittman, 1979, in Essein et al., 2009 ; Laluraj et Nair, 2006). L'analyse des radioéléments dans l'environnement marin, dans le but d'étudier les processus marins et de protéger la mer contre la contamination radioactive, consiste à utiliser les radioéléments comme traceurs radioactifs naturels ou artificiels.

Les sédiments marins sont considérés comme le réservoir final auxquels est acheminée la plupart des contaminants (Kucuksezgin et al., 2008 ; Ravanelli et al., 1999 ; Ünlü et al., 2008). Dotés d'une mémoire assez longue, ils constituent un outil privilégié pour estimer l'état de la contamination radioactive et non radioactive du milieu marin. De ce fait, nombreux sont les travaux qui se sont toujours intéressés à la matrice sédimentaire qu'à celle de l'eau (El Namr et al., 2006 ; Alomary et Belhadj, 2007).

Plusieurs études ont été menées par de nombreux auteurs dans la baie d'Alger afin de déterminer les niveaux de la pollution métallique (Maouche, 1987 ; Taguine, 1988 ; Aouamer, 1990 ; Benoud et Mallem, 1990 ; Boudjellal et al., 1993 ; Zeggar, 2002 et Matmed, 2004) et la pollution radioactive (Agouar et Ait Abdelmalek, 1994) dans les sédiments.

La présente étude s'inscrit dans le suivi plus ou moins continu de l'étude de la contamination et de l'impact anthropique dans la baie d'Alger. Elle a été réalisée au niveau du laboratoire de recherche "chimie et pollution marines" de l'ENSSMAL et au laboratoire d'environnement du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA).

Les métaux recherchés sont le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le manganèse (Mn), le nickel (Ni) et le fer (Fe). Le choix de ces métaux en tant qu'éléments traces et en tant que polluants inorganiques est motivé par leur importance capitale dans le milieu naturel et, en partie, conditionné par moyens techniques disponibles. Les radioéléments étudiés sont au nombre de deux. L'un est un isotope naturel du plomb (^{210}Pb) et l'autre est un isotope artificiel du Césium (^{137}Cs).

L'objectif principal est d'aborder l'évolution de la pollution radioactive et inorganique, d'une part, dans le sédiment superficiel en fonction de la bathymétrie de la baie d'Alger et, d'autre part, dans les couches profondes du sédiment de la même baie. Les radioéléments permettront d'accéder à l'utilisation de la notion de temps. Ils permettront, ainsi, d'essayer d'estimer la vitesse de sédimentation et d'accéder à l'historique et la chronologie des contaminations du sédiment.

Une synthèse bibliographique sur les métaux et les radioéléments s'est avérée nécessaire et par laquelle nous avons entamé ce mémoire et fait l'objet du premier chapitre. Le second chapitre présente et décrit la zone d'étude (baie d'Alger). Le troisième chapitre -matériel et

méthodes- décrit les travaux de conditionnement et d'analyse des échantillons effectués aux laboratoires, suivi par le quatrième chapitre consacré à la présentation des résultats obtenus, leur analyse et leur discussion. Enfin, la conclusion générale clôture ce mémoire.

*Synthèse
bibliographique*

1. Définition de la pollution

La pollution marine résulte de tous les produits rejetés dans les mers et les océans, en conséquence de l'activité humaine. Elle comprend la pollution de l'eau, des biotes et celle des sédiments, plus généralement toutes les atteintes aux écosystèmes marins causées par les rejets de substances nuisibles par leurs natures ou leurs quantités.

Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « pollution marine », parmi lesquelles, on note la définition adoptée par la Commission Océanographique Internationale de l'UNESCO comme étant : « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement de substances ou d'énergie dans l'environnement marin pouvant entraîner des effets délétères, tels que dommages aux ressources biologiques, dangers pour la santé humaine, entraves aux activités maritimes, y compris la pêche, détérioration des qualités de l'eau de mer pour son utilisation, et réduction des possibilités dans le domaine des loisirs ».

2. les différents types de pollution

Il existe deux principaux critères utilisés pour classer les polluants en milieu marin (Galaf et Ghannam, 2003) (fig.1).

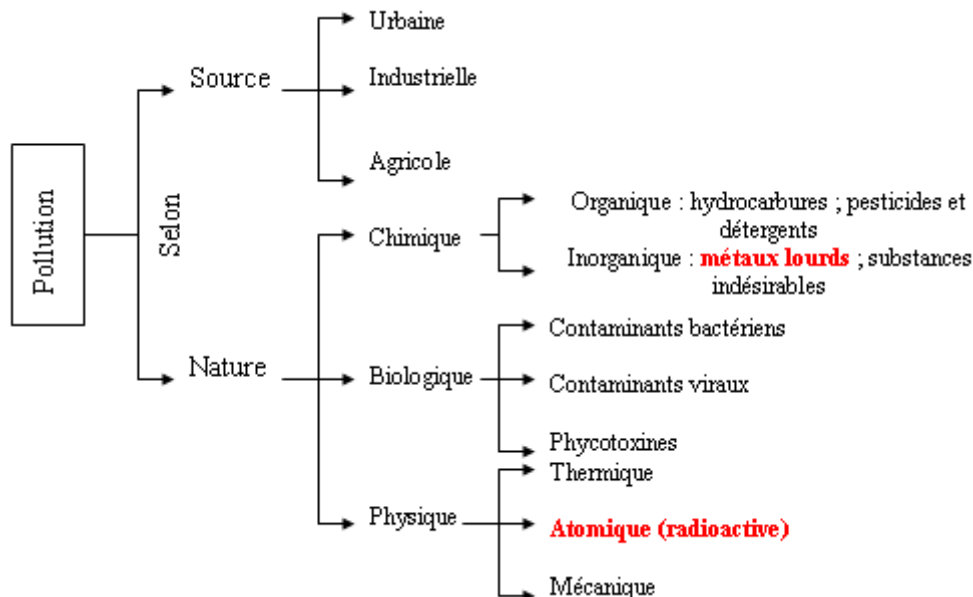


Fig.1 : classification de la pollution

3. Aperçu général sur les métaux traces

3.1. Définition et classification des métaux

Un métal est un élément chimique, issu le plus souvent d'un minerai doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité.

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes¹ caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm³.

L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique. (Miquel, 2001).

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles (Nriagu, 1989, 1990; Blackmore, 1998; De Wolf *et al.*, 2001 in El Namr *et al.*, 2006). On dit que les métaux sont présents "en traces".

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée, car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement "lourds" (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation "éléments en traces métalliques" -ETM- ou par extension "éléments traces". (Miquel, 2001).

Tous les métaux sont à l'état solide à la température ambiante sauf le mercure qui se solidifie à une température de - 39°C.

Dans l'eau de mer, les métaux peuvent se trouver à l'état ionique, dissous, en complexes colloïdaux, organo-métalliques ou adsorbés sur le matériel particulaire organique ou inorganique.

Si les métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), nombre d'entre eux peuvent s'avérer contaminants pour diverses formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique (spéciation) de l'élément considéré. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), et du titane (Ti). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), et l'argent (Ag).

3.2. Origine des métaux dans l'environnement marin

Les métaux traces sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, à la fois parce

qu'ils sont naturellement présents (sources naturelles) ou parce que certaines activités de l'homme favorisent leur dispersion (source anthropique).

3.2.1. Origine naturelle

- L'altération et le lessivage des roches terrestres contenant les métaux sous forme de trace ou concentrés en gisements économiques.
- Le volcanisme sous marin.
- Les sources hydrothermales sous marines.
- La dégradation de la matière organique (végétale, animal et fossile) contenant les métaux trace en concentration plus ou moins faibles.
- Les poussières cosmiques entrant dans la terre et précipitant dans l'océan.
- L'altération et la réaction avec les sédiments marins.

¹ *Un métalloïde est un élément qui combine certaines caractéristiques du métal et d'autres caractéristiques opposées, l'absence de conductivité électrique par exemple. L'arsenic est un métalloïde.*

3.2.2. Origine artificielle

Cette origine regroupe toutes les sources des métaux en relation avec les différentes activités humaines et on peut distinguer :

- Les eaux usées ménagères et industrielles et les sous produits industriels.
- La combustion de la matière organique végétale (incendies forestiers) et fossiles (pétrole et ses dérivés notamment les carburants).
- Les activités diverses de l'homme qui génèrent des déchets polluants et sources pour les métaux lourds dans la nature :
 - Exploitation des gisements miniers.
 - Navigation maritime et accidents en mer.
 - Activités portuaires, entretien et réparation navale.

Ces sources peuvent déverser les métaux lourds directement dans le milieu marin comme ils peuvent être acheminés par les cours d'eau et par la voie éolienne.

3.3. Cycle biogéochimique des métaux

Le cycle biogéochimique est le cheminement d'une substance donnée par divers processus (physique, chimique et biologique) à travers les principaux réservoirs de la biosphère.

Les métaux sont transportés vers la mer par voie éolienne, ruissellement, action volcanique et à partir des rejets industriels (fig.2). Leur déroulement semble s'effectuer selon deux grandes étapes. Une première consisterait en un piégeage des polluants métalliques par les particules en suspension, la biomasse marine et le sédiment en fonction des conditions physico-chimiques du milieu marin et cela par :

- **Précipitations**

Certains métaux vont se lier à la matière organique, d'autres vont précipiter, toutes ces formes vont finir par se déposer sur le fond.

- **Absorption et adsorption**

Les métaux présentent la particularité d'être adsorbés non seulement sur la surface des particules, tels que les oxydes de fer et de manganèse(Mance,1988 in Dojildo et Best, 1993), mais aussi absorbés par les particules elles mêmes(Pinel et Astruc,1985 in Dojildo et Best , 1993). L'adsorption de métaux lourds conduit à leurs concentrations sur le fond, qui peut être aussi l'œuvre de processus biologiques. En effet, Lowman et al. (1971 in Aouameur, 1990) ont démontré que 90% du transport vertical des métaux est effectué sous forme de boulettes fécales, de dépouilles de crustacés en mue, d'animaux et de plantes mortes.

- **Sédimentation**

La sédimentation est un processus qui permet la réduction de la pollution métallique dans l'eau. Ce processus dépend essentiellement de la dimension des particules minérales, ainsi que de l'agitation, qui favorise la collision et donc une sédimentation plus importante.

Une deuxième étape inverse à la première consisterait à un relargage de ces polluants par désorption ou sorption, phénomène inverse à l'adsorption, par diffusion ou propagation dans le milieu marin, par redissolution ou remise en solution des produits précipités par décomposition et reminéralisation des matières organiques et parfois même par une redistribution, par le biais des organismes marins. Les activités des organismes marins dans le sédiment expliquent la bioturbation. Elle se produit dans une profondeur qui peut atteindre un mètre dans le sédiment. Mais, elle est plus importante dans les dix premiers centimètres (Libes, 1992) et qui tend à homogénéiser les concentrations en contaminants dans le sédiment (Cossa et Lassus,1989).

Donc, c'est la zone qui est périodiquement oxygénée où se réalisent les réactions d'oxydation. En dessous, c'est la zone d'anoxie ou zone de réduction où il n'y a pas de vie aérobie.

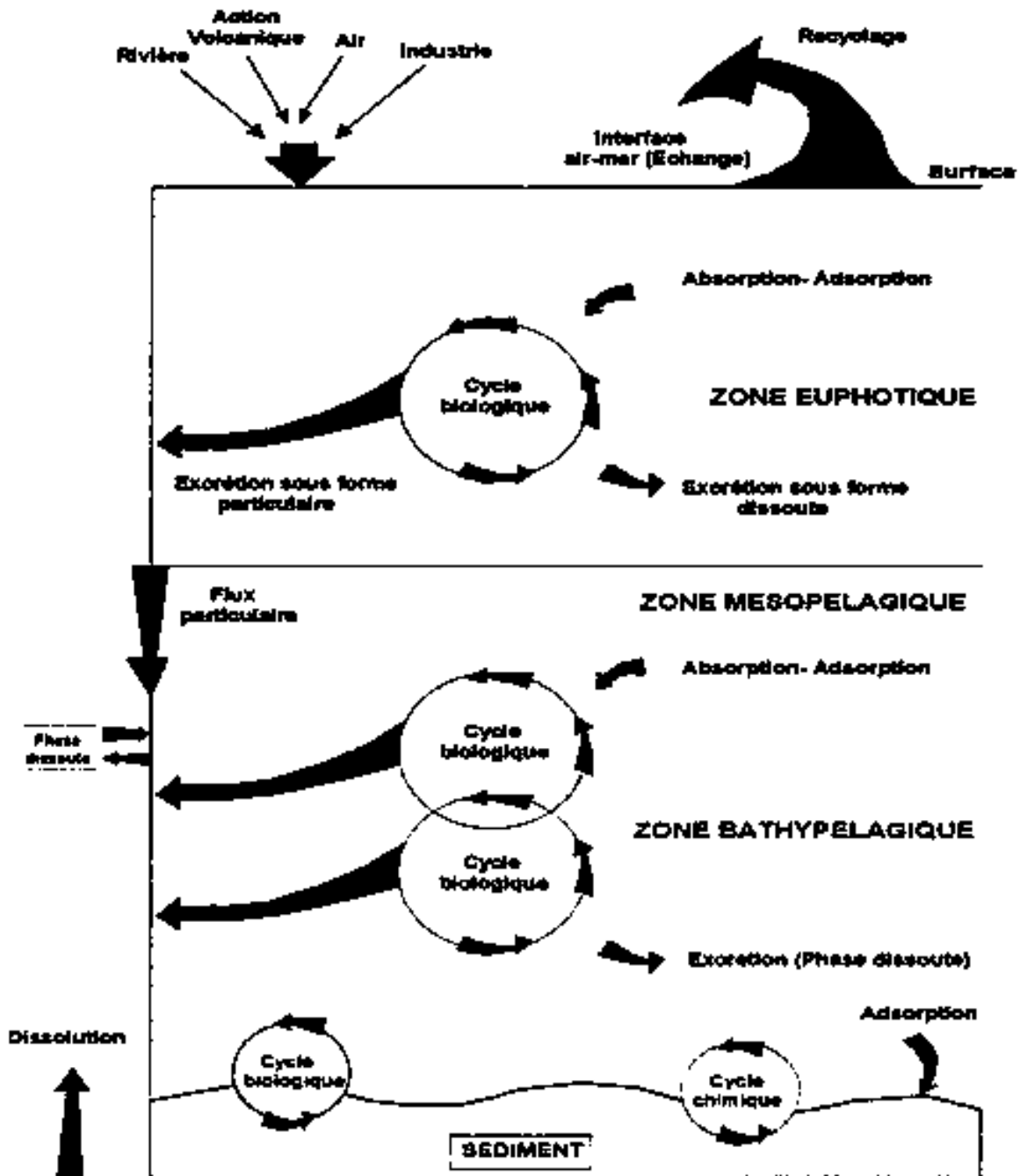


Fig.2 : cycle biogéochimique des métaux lourds (PNUE, 1986)

3.4. Propriétés physico-chimiques des métaux étudiés

3.4.1. Les éléments non essentiels (toxiques)

3.4.1.1. Le plomb (Pb)

Le plomb existe sous trois formes essentielles: le plomb dissous, le plomb colloïdal et le plomb particulaire. Le plomb présente une forte affinité pour la matière particulaire (Cossa et al., 1993). A peine 10 % du plomb se trouve sous cette forme dans l'océan. L'adsorption du plomb sur la matière particulaire est fonction du pH et augmente avec ce dernier. Dans les

sédiments, le plomb peut être remis en solution par dégradation aérobie de la matière organique particulaire à laquelle il est associé. Cette solubilisation s'observe également en subsurface par dissolution des oxydes de fer et de manganèse (Cossa *et al.*, 1993 ; Marchand et Kantin, 1997).

3.4.1.2. Le cadmium (Cd)

Le cadmium est un élément rencontré en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimiques (minérale ou organique). La distinction entre les trois formes dissoutes, colloïdales et particulaires se fait par filtration et ultrafiltration, dont les seuils sont fixés arbitrairement en fonction de leur taille :

- Les formes dissoutes (< 1 nm) de cet élément en milieu aquatique sont des espèces libres (Cd^{2+}) et formées par des associations (complexation) de cadmium avec des composés (ligands ou complexant) minéraux ou organiques ;
- les formes colloïdales (de 450 à 1 nm) lorsqu'il se fixe à des oxydes de fer, de manganèse, des hydroxydes, des carbonates, des argiles ou de la matière organique colloïdale et ;
- les formes particulaires (> 0,45 μm) se font par intégration du cadmium dans la structure cristalline de minéraux détritiques, par liaison à une fraction d'origine organique (carbonates, restes d'organismes, pelotes fécales), par précipitation avec différentes fractions minérales (carbonates, phosphates, oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse, sulfures) et par adsorption sur des phases de différentes natures (argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse)(Gonzalez *et al.*, 1999 *in* Casas ; 2005). Le cadmium à l'état élémentaire n'est pas toxique pour les organismes vivants, mais le devient après ionisation en Cd^{+2} .

3.4.1.3. Le mercure

Le mercure est un métal dont la dynamique dans l'environnement est conditionnée par trois propriétés fondamentales: physique, par sa volatilité à température ambiante ; chimique, par la stabilité de ses liaisons avec le carbone et le soufre ; et biologique par sa très forte bioconcentration et sa toxicité. Les composés du mercure se divisent en deux classes chimiques principales: le mercure inorganique (incluant le mercure élémentaire) et le mercure organique (incluant le méthylmercure). C'est le seul métal liquide à température ambiante et le seul élément dont l'introduction dans le milieu marin par l'activité humaine ait entraîné la mort d'hommes. Dans le sédiment marins non contaminés, les teneurs en mercure sont de l'ordre de 20 à 60 ng/g. (Cossa *et al.*, 1997).

3.4.2. Eléments essentiels (oligo-éléments)

3.4.2.1. Le Chrome (Cr)

La majeure partie du chrome parvenant à l'océan, provient des fleuves, essentiellement particulaire et insoluble (Chester et Murphy, 1990). Les teneurs en chrome dans les sédiments marins, sont de l'ordre de 60 à 100 $\mu\text{g/g}$, sont similaires à celle de la croûte terrestre, ce qui reflète le caractère lithogénique de cet élément. Le chrome est peu concentré par les organismes vivants, les teneurs sont en générale de l'ordre de $\mu\text{g/g}$ dans le plancton comme chez les invertébrés et les poissons (Chiffouleau, 1994).

3.4.2.2. Le zinc (Zn)

Il est physiologiquement indispensable, activateur d'enzymes. Il est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels.

Dans les sédiments, le zinc peut exister sous différentes formes, selon (Tessier *et al.*, 1980):

- Associé aux oxydes de fer et du manganèse (39-40%) ;
- Associés au carbonate (21-24%) ;
- Associés à la matière organique.

Le phénomène d'adsorption et de précipitation du zinc est favorisé lors d'une forte présence d'argile et d'oxydes de fer et de manganèse. Dans les couches sédimentaires profondes, caractérisés par des conditions anaérobies, il y a formation de sulfure de zinc (ZnS).

Cet élément montre des affinités à la fois pour les argiles et la matière organique (Maouche, 1987).

3.4.2.3. Le cuivre (Cu)

C'est un oligo-élément nécessaire à la vie, mais qui peut présenter des effets toxiques à partir d'un certain seuil de concentration. Dans le milieu aquatique, le cuivre existe sous forme particulaire, colloïdale et dissoute. Il a tendance à former des complexes avec des bases fortes telles que carbonates, nitrates, sulfates, chlorures. En milieu marin, il se trouve peu lié aux acides humiques (10 %), car rapidement déplacé de ses complexes par le calcium et le magnésium (Mantoura *et al.*, 1978 in Alzieu *et al.*, 1999).

3.4.2.4. Le Manganèse (Mn)

Le manganèse présente des changements de forme (soluble, particulaire et colloïdale), il est plus concentré dans la fraction colloïdale, ce qui implique qu'il a une sédimentation plus lente (Dojlido et Best, 1993). Dans les couches oxydées du sédiment, le manganèse se trouve essentiellement sous forme de particules d'oxyde (MnO_2). Dans les couches anoxiques, le MnO_2 devient instable et se réduit en Mn^{+2} . (Dojlido et Best, 1993).

3.4.2.5. Le Fer (Fe)

Le fer (Fe) est un oligo-élément essentiel aux organismes marins photosynthétiques et, il constitue le nutriment qui limite la productivité biologique primaire (Martin, 1990).

3.5. Bioaccumulation et biomagnification des métaux traces

La *bioaccumulation* est le processus par lequel un organisme vivant absorbe une substance à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il l'excrète ou la métabolise. Elle désigne donc la somme des absorptions d'un élément par voie directe *et* alimentaire par les espèces animales aquatiques ou terrestres (Ramade, 1992).

La *bioamplification* est le processus par lequel le prédateur concentre une substance (ou un élément) à un niveau supérieur à celui où il se trouve dans la proie.

Les degrés d'assimilation et de rétention des métaux traces varient entre les différents genres et espèces (Eisler, 1981 in Casas, 2005) et dépendent des propriétés biochimiques de chaque élément (Bowen, 1966 in Casas, 2005).

3.6. Comportement des métaux en relation avec le sédiment

Selon Aubert et *al.* (1983), la capacité de fixation et de rétention d'un polluant par les sédiments est largement conditionnée par leur granulométrie, leur géométrie particulaire et leur composition chimique. Les sédiments riches en argiles révèlent des concentrations en éléments traces élevées (Boust et al, 1999). La vase argileuse retiendra facilement les métaux dissous dans l'eau avoisinante, alors qu'un sable quartzique n'aura pas cette possibilité. De ce fait, la nature des sédiments influe grandement sur l'image des polluants.

L'étude des métaux traces est habituellement portée sur la fraction fine du sédiment en raison de l'affinité des métaux pour les particules fines (argiles, matière organique et oxydes de Fe et de Mn). Mais, selon les recommandations de l'AIEA (2001) concernant la pollution, l'analyse des métaux est réalisée sur la fraction totale du sédiment dans le but d'éviter les risques de contamination et de perte lors du tamisage.

L'accumulation des métaux dans les sédiments est la conséquence directe de la conjonction entre les capacités d'adsorption élevées des minéraux finement dispersés comme les argiles ou les carbonates, et la charge électrique des ions métalliques (généralement cationiques).

4. Aperçu général sur les radioéléments

4.1. Notions de radioactivité :

4.1.1. Définitions :

4.1.1.1. La radioactivité

Le phénomène de radioactivité trouve son origine dans certains noyaux instables qui ont tendance à se transformer en noyaux plus stables par un réarrangement de nucléons. Ainsi la radioactivité est la transmutation spontanée d'un élément chimique en un autre élément, suivi de divers processus d'émission avec libération d'énergie sous forme de rayonnement particulaire (alpha ou bêta) ou de rayonnement électromagnétique (gamma), lors de la désexcitation du noyau (Noureddine , 2007).

4.1.1.2. Radioélément :

Un *élément* est un type d'atome caractérisé par un numéro atomique Z . quand on parle d'élément, on ne s'intéresse donc pas au noyau mais au cortège électronique qui définit la chimie de l'élément .Un *radioélément* est un élément radioactif qui ne possède que des isotopes radioactifs.. (Elsevier's Dictionary of nuclear science and technology, 1970 in Le petit et Granier, 2002).

4.1.2. Différents processus d'émission radioactive

4.1.2.1. Emission radioactive alpha (α)

Dans ce type d'émission, la particule émise est un noyau d'hélium (He), constituée de deux protons et de deux neutrons. Ce type d'émission correspond à la désintégration des noyaux lourds, de nombre atomique pour la plupart supérieur à 82, présentant un surplus de charges positives.

4.1.2.2. Emission radioactive bêta (β)

Cette désintégration a lieu lorsque le noyau présente un excès de neutrons ou de protons.

Elle est la résultante de l'émission d'une particule positive (β^+) ou négative (β^-).

L'émission β^- est spécifique au noyau présentant un défaut de proton. Le noyau transforme un neutron en un proton avec l'émission d'un électron porteur d'une charge électrique négative. Ce processus d'émission s'observe pour les radionucléides naturels qu'artificiels.

Dans l'émission radioactive β^+ , le noyau entraîne la transformation d'un proton en un neutron avec l'émission d'un électron porteur d'une charge positive. Ce processus d'émission s'observe pour les radionucléides artificiels.

4.1.2.3. Emission radioactive gamma (γ)

L'émission radioactive gamma s'accompagne souvent d'une émission alpha et bêta. Elle est obtenue lors du retour du noyau d'un état excité à un état fondamental ou moins excité.

4.1.2.4. Loi de désintégration

Selon la loi fondamentale de désintégration des noyaux radioactifs, le taux de transformation d'un radioélément par les différents processus radioactifs (α), (β), est proportionnel au nombre d'atomes présents. Cette décroissance radioactive suit une loi exponentielle et est exprimée comme suit :

$$dN / dt = -\lambda N \quad (1)$$

Où

dN/dt est le taux de désintégration ;

λ la constante de désintégration radioactive.

L'intégration de l'équation (1) conduit à la loi exponentielle :

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (3)$$

Où

N est le nombre de noyaux radioactifs non désintégrés à l'instant t ;

N_0 : le nombre initial de noyaux à l'instant $t = 0$ (t_0) ;

$T_{1/2}$: temps de demi-vie, chaque nucléide radioactif est caractérisé par une période radioactive, qui varie pour l'ensemble des radioéléments de 10^{15} ans à 10^{-6} secondes, définie comme étant le temps au bout duquel la moitié des noyaux, existants à l'origine, a subi la désintégration radioactive.

Certains radionucléides se désintègrent plus ou moins rapidement que d'autres. Cette célérité de désintégration radioactive définit une grandeur appelée *activité* et donnée par l'expression ci-dessous :

$$A(t) = \lambda N(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (4)$$

Avec $A_0 = N_0 \lambda$ l'activité initiale.

Elle ne dépend ni de la nature, ni de l'énergie des particules émises.

L'unité d'activité anciennement utilisée est le curie (Ci) et qui correspond à 37.10^9 désintégrations par seconde (dps)

$$1\text{Ci} = 37.10^9 \text{ dps}$$

La nouvelle unité est le Becquerel (Bq)

$$1\text{Bq} = 1\text{dps}$$

La désintégration se produit selon trois modes d'émission radioactive, à savoir, le rayonnement alpha, bêta et gamma.

4.1.2.5. Notions d'équilibre séculaire

Si la période de l'élément radioactif père ($T_{1/2}$)₁ est nettement supérieure à celle du fils ($T_{1/2}$)₂, ou bien $\lambda_1 \ll \lambda_2$, et si on développe l'équation (2) et on procède à certaines simplifications (Friedlander, 1981 *in* Nouredine, 2007), on arrive à l'expression $\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2$ ou $A_1 = A_2$ après un temps t égal approximativement à 10 fois la période radioactive de l'élément fils. C'est un équilibre radioactif, ou équilibre séculaire, où l'élément radioactif père et son descendant ont la même activité, c'est-à-dire $A_1 = A_2$.

4.2. Origine des radionucléides dans les milieux aquatiques

La présence des radionucléides dans les milieux aquatiques a une double origine : une origine naturelle et une origine artificielle liée aux activités humaines.

4.2.1. La radioactivité naturelle

Parmi les 340 nucléides existant dans la nature, il y a plus de 70 nucléides naturels radioactifs (Eisenbud, 1987). Au niveau de ces radionucléides naturels, on distingue ceux d'origine terrestre et d'origine cosmique (Tab.1).

- les radionucléides nés de l'interaction de la matière avec les rayonnements d'origine cosmique et ;
- les radionucléides présents dans l'écorce terrestre depuis l'origine de la terre et les descendants des trois familles radioactives (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th), (Eisenbud, 1973 *in* Amiard-Triquet et Amiard, 1980).

Tableau 1 : Radioéléments d'origine naturelle (d'après Joseph et *al.*, 1971 in Ancellin et *al.*, 1979)

Radioéléments naturels d'Origine terrestres		Période	Radioéléments naturels d'origine cosmique	Période
Série I	Potassium -40	1,25.10 ⁹ ans	Hydrogène – 3	12,26 ans
	Rubidium – 87	4,7.10 ¹⁰ ans	Carbone – 14	5570 ans
	Indium - 115	6,0 .10 ¹⁴ ans	Beryllium – 7	53 jours
	Lanthane - 138	2,0. 10 ¹¹ ans	Beryllium – 10	2,5 . 10 ⁶ ans
	Néodyme - 144	5,0.10 ¹⁵ ans	Sodium – 22	2,6 ans
	Samarium - 147	1,3. 10 ¹¹ ans	Aluminium – 26	7,4 . 10 ⁵ ans
	Lutétiem - 176	2,4 .10 ¹⁰ ans	Silicium – 32	710 ans
	Tungstène - 180	10 ¹⁴ ans	Phosphore – 32	14,3 jours
	Rhenium - 187	5,0 .10 ¹⁰ ans	Phosphore – 33	25 jours
	Platine - 190	10 ¹² ans	Soufre – 35	87 jours
Série II	Séries naturelles :		Chlore – 36	3,1. 10 ⁵ ans
	Uranium – 238,		Chlore – 39	1 heure
	Thorium – 232,		Argon – 37	35 jours
	Uranium – 235		Argon - 39	270 ans

4.2.2. La radioactivité artificielle

C'est une nouvelle source de radioactivité, apparue juste après la 2^{ème} guerre mondiale².

Les sources de cette dernière sont nombreuses, certaines d'entre elles libèrent les radionucléides dans l'atmosphère telles que les essais d'armes nucléaires et les accidents nucléaires, d'autres rejettent les radionucléides dans les réseaux hydrographiques telles que les installations nucléaires et les centres de recherche nucléaire.

4.2.2.1. Classification des radionucléides artificiels

Les radionucléides artificiels sont classés en trois produits à savoir les produits de fission, les produits d'activation et les transuraniens.

Les produits de **fission** résultent de la cassure de radionucléides fissibles tels que l'uranium et le plutonium en deux éléments souvent radioactifs. ces éléments peuvent être en phase liquide ¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ru, ⁹⁵Zr, ⁹⁰Sr. (Ancellin et *al.*, 1979).

Les produits d'**activation** résultant des bombardements par les neutrons d'éléments stables. Ces produits sont ⁵⁵Fe, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn, ⁶⁵Zn (Ancellin et *al.*, 1979).

Les **transuraniens**, essentiellement représentés par ²⁴¹Am, ²³⁸Pu et ²³⁹Pu (Ancellin et *al.*, 1979).

² Les rejets d'effluents liquides de la centrale atomique de Hanford dans le Nord-est de l'océan pacifique à travers la rivière de Columbia à la fin de l'année 1944 (Seymour, 1971 in Noureddine, 2007)

4.2.2. Sources des radioéléments artificiels

L'introduction de ces radionucléides artificiels dans l'écosystème planétaire est due essentiellement aux tests d'armes nucléaires dans l'atmosphère, aux rejets de l'industrie nucléaire et enfin aux apports d'accidents.

4.2.2.1. Tests d'armes nucléaires

Entre 1945 et 1990, environ 423 explosions nucléaires ont eu lieu dans l'atmosphère, libérant ainsi plusieurs radionucléides. Les radionucléides libérés dans l'environnement suite aux explosions de période relativement importante, sont essentiellement ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{242}Am et ^{244}Cm etc.

4.2.2.2. Rejets de l'industrie nucléaire

Les radionucléides proviennent des centrales nucléaires et les usines de traitement du combustible. Ces installations contribuent beaucoup dans l'apport en radioactivité artificielle à travers les rejets d'effluents radioactifs liquides et gazeux.

4.2.2.3. Les apports accidentels

Les accidents nucléaires sont peu nombreux dans l'histoire de l'énergie nucléaire, et parmi les plus importants du point de vue radiologique, on distingue :

- Accident de Windscale : le 7 Octobre 1957 en Grande Bretagne ;
- Accident de Tree Mile Island (TMI): le 28 Mars 1979 aux U.S.A ;
- Accident de Tchernobyl: le 26 Avril 1986 à 1h23 en U.R.S.S. (Ukraine).

4. 3. Transfert de la radioactivité dans le milieu marin

Les différentes voies de pénétration des radionucléides dans les milieux aquatiques à partir d'une source polluante sont résumées par la figure 3 .Les rejets gazeux contamineront directement l'hydrosphère soit par les précipitations, soit par les échanges avec l'atmosphère. Une partie des radionucléides présents sur ou dans la lithosphère gagnera l'hydrosphère par lessivage, ruissellement, infiltration ou percolation. La lixiviation des déchets solides contaminera l'hydrosphère directement (pour les déchets immergés) ou par l'intermédiaire de la lithosphère et des nappes phréatiques.

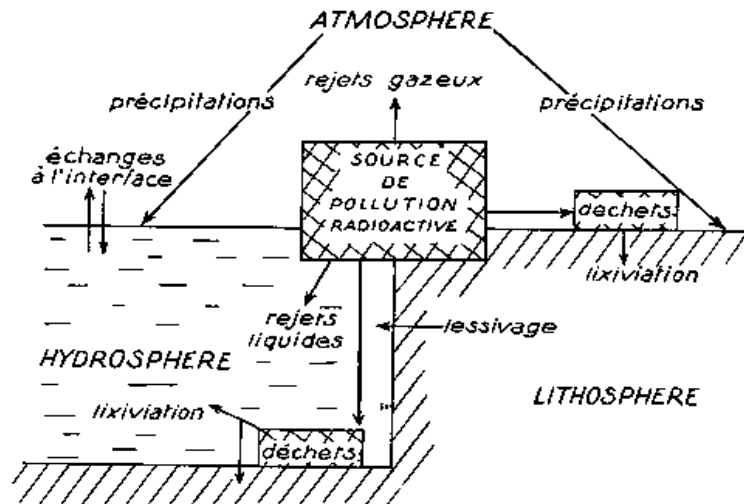


Fig.3 : les diverses possibilités de contamination de l'hydrosphère à partir d'une source de pollution radioactive (Amiard-Triquet et Amiard ,1980)

4.4. Cycle biogéochimique des radionucléides dans le milieu marin

Le milieu aquatique peut être divisé en trois compartiments : l'eau, le sédiment, les organismes vivants. Ces derniers se répartissent entre *pelagos* et *benthos*.

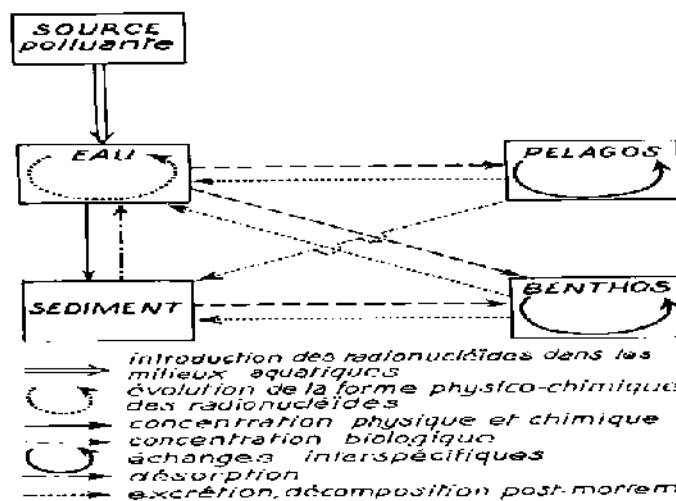


Fig.4: cycle biogéochimique des radionucléides dans les milieux aquatiques (Amiard-Triquet et Amiard ,1980)

4.4.1. Comportement des radionucléides dans l'eau de mer

Le devenir des radionucléides dans le milieu marin est essentiellement lié à la forme physico-chimique sous laquelle ils se trouvent. En effet, les formes solubles sont beaucoup plus favorables à la dispersion que les formes particulaires ; celles-ci présentent de meilleures conditions à la fixation. La dispersion des radionucléides dans l'eau de mer est générée par une action physico-chimique et une action hydrodynamique.

4.4.1.1. Les paramètres physico-chimiques :

L'élévation de la température peut accélérer certains phénomènes de fixation ; l'augmentation de la viscosité (qui est également fonction de la température) ralentit les processus de diffusion ; la formation des colloïdes est favorisée en milieu oxydant, ainsi que par une augmentation de pH (Bittel, 1965 in Ancellin et al., 1979). Quant aux variations de salinité elles ne modifient pas d'une manière significative le comportement des radionucléides sauf lorsque ces variations revêtent une grande ampleur. Les diverses particules (physiques ou organiques), les bactéries peuvent fixer les radionucléides par adsorption et jouer dans ces conditions un rôle non négligeable en tant que vecteurs de pollution.

La présence dans l'eau de mer d'isotopes naturels, stables des polluants radioactifs, peut conditionner le devenir de ces derniers par suite de phénomènes de dilution isotopique lorsque les formes physico-chimiques sont les mêmes.

4.4.1.2. Hydrodynamique

Les conditions hydrodynamiques du milieu océanique jouent un rôle prépondérant dans la phase initiale de dispersion des radionucléides introduites dans ce milieu sous forme d'effluents liquides.

4.4.2. Comportement des radionucléides dans le sédiment

Les processus de rétention des radionucléides au niveau des sédiments, par transferts à partir du compartiment aqueux récepteur, sont très divers :

- Fixation sur la matière en suspension dans l'eau de mer et appelée à sédimenter dans les régions de calme hydrodynamique,
- Précipitation directe de formes colloïdales sur les sédiments du fond, par suite de floculation,
- Fixation directe sur le sédiment par adsorption,
- Dépôt d'organismes morts ayant préalablement fixé des radionucléides.

Le résultat immédiat de ces actions est une localisation momentanée de la radioactivité à la surface du sédiment. Par la suite le sort des radionucléides va dépendre de deux phénomènes opposés :

- L'un qui tend à faire repasser les radionucléides en phase aqueuse ;
- L'autre qui tend à faire pénétrer le radionucléide dans les couches profondes du sédiment.

Un ensemble de données relatives à ces différents points concernant les processus de fixation, d'une part, et les modalités de répartition des radionucléides dans le milieu sédimentaire, d'autre part, seront présentées dans ce qui suit.

4.4.2.1. Paramètres conditionnant la fixation des radionucléides

De nombreux facteurs conditionnent les processus et le taux de fixation des radionucléides sur les sédiments : facteurs propres aux sédiments eux-mêmes, aux radionucléides et enfin au milieu ambiant.

4.4.2.1.1. Facteurs propres au sédiment et au milieu ambiant

4.4.2.1.1.1 Granulométrie

D'une façon générale les radionucléides se fixent d'autant mieux sur les sédiments que ceux – ci sont plus fins, pour une part tout au moins, au fait que les particules fines offrent une plus grande surface d'adsorption. Cette fixation souvent préférentielle sur la fraction fine des sédiments explique que les dépôts de radionucléides artificiels soient en général plus importants dans les régions de calme hydrodynamique, baies et estuaires, ou les vases ont tendance à s'accumuler.

4.4.2.1.1.2. Composition minéralogique

Un support minéralogique constitué uniquement de carbonate de calcium (calcite et aragonite) est moins bon fixateur-spécialement dans le cas de l'aragonite- qu'un sédiment marin de granulométrie fine analogue et contenant normalement une proportion d'argile.

4.4.2.1.1.3. Matière organique

La matière organique (acides humiques et fulviques) contenue dans les sédiments peut, en raison d'une action de chélation et de sa forte capacité d'échange, contribuer à la fixation des radionucléides(Desai et Ganguly,1970 in Ancellin et al.,1979).

4.4.2.1.2. Facteurs propres aux radionucléides

La sorption des radionucléides sur les particules sédimentaires n'est pas un processus irréversible. La situation d'équilibre correspond à un rapport déterminé entre la concentration du radionucléide dans les sédiments et la concentration dans l'eau. Ce rapport est défini comme étant le coefficient de distribution, K_d :

K_d =concentration dans le sédiment (Bq/Kg) / concentration dans l'eau (Bq/l).

Pour un sédiment donné, ce coefficient varie d'un radionucléide à un autre.

Les formes particulaires ou colloïdales sont généralement plus facilement captées que les formes solubles. Néanmoins les formes solubles cationiques offrent une meilleure capacité de fixation que les formes anioniques. (Ancellin et al., 1979).

4.4.2.2. Modalités de répartition des radionucléides

4.4.2.2.1. Pénétration des radionucléides dans la masse sédimentaire

La fixation initiale des radionucléides à la surface du sédiment est suivie d'une pénétration de ceux- ci dans l'épaisseur de la couche sédimentaire par suite des mouvements dus à l'action des vagues ou des courants(mélange des couches sédimentaires supérieures), par suite de l'action d'organismes fouisseurs, et enfin par suite des processus de diffusion d'une part et de sédimentation d'autre part. Mais indépendamment du phénomène de diffusion, ce qui contribue à l'enfouissement des radionucléides au sein de la masse solide c'est le phénomène de sédimentation lui- même, les couches anciennes étant peu à peu recouvertes par les dépôts plus récents. La profondeur d'enfouissement est liée à la vitesse de sédimentation, très variable d'un lieu à un autre.

4.4.2.2. Passage des radionucléides de la phase solide à la phase aqueuse (désorption)

A l'inverse des processus d'enfouissement précédemment examinés il peut se produire un passage du radionucléide du sédiment vers l'eau ambiante lorsque la teneur du radionucléide dans celle ci diminue.

4.4.3. Les radionucléides dans le milieu biologique

Le transfert des radionucléides entre l'eau de mer et les compartiments benthiques et pélagiques est la voie la plus dominante. Ce transfert peut se faire par plusieurs modes tels que l'absorption, l'échange cellulaire, l'excrétion et l'ingestion. Les taux et les degrés de ce transfert, sont tributaires des propriétés des supports envisagés, des radionucléides et de l'eau de mer (Ancellin et al., 1979). En ce qui concerne le support envisagé, le degré de la rétention est également plus important chez les espèces les moins évolués, les algues en particulier ; il est relativement faible chez les espèces les plus évolués (Ancellin et al., 1979).

4.5. Principaux radioéléments étudiés

4.5.1. Le plomb-210 (^{210}Pb)

Le ^{210}Pb ($T_{1/2}=22,3\text{ans}$) est un élément radioactif naturel émetteur β^- et γ qui se situe dans la chaîne de décroissance de l'Uranium-238 ($T_{1/2}=4,5.10^9\text{ans}$). Cet élément descend plus spécifiquement du Radon-222 ($T_{1/2}=3,8\text{jours}$), élément-fils du Radium-226 ($T_{1/2}=1620\text{ans}$), qui s'échappe en permanence de la croûte terrestre sous la forme d'un gaz inerte. Une fois dans l'atmosphère, le ^{222}Rn se désintègre en ^{210}Pb qui s'adsorbe sur des aérosols submicroniques (Gillette et al, 1972 *in* Miralles, 2004). Le ^{210}Pb atmosphérique retombe sur la surface terrestre sous forme de précipitations sèches et humides.

Dans le domaine marin, le ^{210}Pb dans l'océan provient de différentes sources :

- Apports de ^{210}Pb atmosphérique qui est appelé **^{210}Pb en excès ou $^{210}\text{Pbxs}$** ;
- Le ^{210}Pb d'origine atmosphérique ($^{210}\text{Pbxs}$, également) qui transite par les cours d'eau et ;
- Le ^{210}Pb résultant de la décroissance radioactive *in situ* du ^{226}Ra qui s'échappe en permanence des sédiments que l'on appelle **^{210}Pb supporté**.

La contribution fluviale à l'apport de ^{210}Pb au système marin est faible en raison de sa forte affinité pour la phase particulaire (Benninger et al., 1975 *in* Miralles, 2004).

Le ^{226}Ra provenant des sédiments et qui se désintègre ensuite dans la colonne d'eau en ^{210}Pb est une autre source possible de ^{210}Pb en milieu marin. La part de cette source vis-à-vis des apports atmosphériques est négligeable dans les eaux de surface, mais prend de l'importance avec la profondeur (Cochran, 1992 *in* Miralles, 2004). Ces trois sources sont donc responsables du ^{210}Pb que l'on retrouve en milieu océanique. Les mécanismes qui sont responsables du lessivage de ^{210}Pb de la colonne d'eau et éventuellement de son transfert vers d'autres réservoirs environnementaux consistent en la désintégration *in situ* du ^{210}Pb en ^{210}Po ($T_{1/2}=138\text{jours}$) et ; l'adsorption du ^{210}Pb sur les particules marines qui chutent au travers de la colonne d'eau, qu'elles soient de nature minérale ou biologique. Ces mécanismes aboutissent à l'incorporation du ^{210}Pb aux sédiments.

Le phénomène de lessivage du ^{210}Pb par sa fixation sur les particules marines porte le nom de «scavenging». Dans les eaux de surface, le scavenging biologique est dominant et entraîne un temps de résidence du ^{210}Pb inférieur à l'année (Cochran et al, 1990 *in* Miralles, 2004). Après avoir quitté les eaux de surface, le ^{210}Pb va demeurer dans les eaux profondes jusqu'à son incorporation au sédiment. Cette étape peut durer de 10 à 100ans (Craig et al., 1973; Bacon et

al., 1976 ; Cochran *et al.*, 1990 ; Masque *et al.*, 2002 *in* Miralles, 2004). Une fois incorporé au sédiment, le ^{210}Pb est immobile (Schell *et al.*, 1989 *in* Miralles, 2004) et ne bouge plus qu'avec la particule sur laquelle il s'est adsorbé, au gré des phénomènes de resuspension et de redéposition. L'activité de ^{210}Pb total (**A totale**) que l'on mesure dans le sédiment est la somme de l'activité **A en excès**, due au ^{210}Pb qui arrive de la colonne d'eau (appelé ^{210}Pb en excès ou $^{210}\text{Pbxs}$), et à l'activité du ^{210}Pb produit par la décroissance in situ du ^{226}Ra contenu dans le sédiment (on appelle ce ^{210}Pb , le ^{210}Pb supporté),

$$A_{\text{totale}} = A_{\text{en excès}} + A_{\text{supportée}} \quad (5)$$

4.5.2. Le Césium- 137(^{137}Cs)

Le Césium-137 (^{137}Cs ; $T_{1/2} = 30$ ans) est un émetteur γ provenant notamment de la fission de l'Uranium-235 et de l'Uranium-238. Purement artificiel, il s'agit principalement des essais de bombes à ciel ouvert et des accidents nucléaires. Ainsi, de 1954 à 1962 (maximum des émissions en rapport avec le Limited Test Ban Treaty), $5,18 \cdot 10^{17}$ Bq de ^{137}Cs ont été introduits dans l'atmosphère (Largham, 1965 *in* Miralles, 2004) et répandus à l'échelle globale. Le 26 avril 1986, se produit l'accident de Tchernobyl qui a des conséquences plus locales. Le Césium présente une forte affinité pour la phase argileuse dans des conditions de surface et d'eaux douce. Une quantité de 1g d'argile est susceptible d'adsorber $2,33 \cdot 10^{11}$ Bq de ^{137}Cs (Miller et Reitemeier, 1963; Guennelon, 1970; Rogowski et Tamura, 1970 *in* Miralles, 2004). En conditions d'eaux salées, la compétition entre les ions en solution annule cette sorption et provoque le relargage du Cs en solution.

Dans le domaine marin, le ^{137}Cs a trois sources possibles: le dépôt direct du aux retombées globales et à Tchernobyl, les apports indirects par les cours d'eau qui résultent du drainage du bassin versant ou des relargages des installations nucléaires situées sur son parcours. La demi-vie du ^{137}Cs (30 ans) et sa fonction d'entrée dans l'environnement font que cet élément est particulièrement adapté à l'étude des phénomènes d'entraînement et de dépôt des sols, à la détermination de taux d'érosion et de sédimentation à l'échelle séculaire.

Zone d'étude

1. Situation géographique et morphologie

La baie d'Alger se situe dans la partie centrale de la côte algérienne, elle s'inscrit en creux dans la pleine de la Mitidja et d'une forme semi-circulaire. Elle est délimitée par la pointe Pescade (Rais Hamidou) à l'Ouest, le cap Matifou à l'Est, au Sud la ville d'Alger et le bassin de la Mitidja et au Nord par la mer Méditerranée.

La morphologie de la côte se conforme à la distribution des unités géologiques continentales. En effet, entre les marges étroites du massif d'Alger et du cap Matifou, le plateau continental se développe pour former la baie d'Alger. Le plateau s'ouvre au NNE sur 19 Km de la pointe Pescade au cap Matifou et présente un tracé remarquablement régulier. Toujours de la pointe Pescade au cap Matifou, le rivage s'étend sur environ 31 Km dont 22 de côte basse constituées de dunes et de trottoirs à algues construits en dalle comme à l'Est de Bordj El Kiffane (Maouche, 1987).

2. Bathysédimentologie

A partir de la répartition actuelle des sédiments superficiels de la baie d'Alger établie par Leclaire (1972), Caulet (1972) et par Maouche (1987) (fig.5), la distribution peut être résumée en quatre principaux faciès qui se succèdent de la côte vers le large :

- Les sables et sablons calcaréo-siliceux de la frange littorale ;
- Les vases silico-calcaires à silico-argileuses à illite et à quartz ;
- Les sables et graviers calcaires reliques en bordure du plateau ;
- Les boues à foraminifères du talus supérieur.

Entre ces principaux faciès se trouvent des sédiments de transition : vases calcaréo-argileuses ou silico-argileuse. Les formations organogènes localisées et restreintes aux fonds rocheux de la baie semblent en voie de disparition sous les apports terrigènes fins qui recouvrent les zones planes ou déprimées du plateau. En effet, la sédimentation calcaire organogène ne recouvre que 8 % du plateau algérois. Une faible partie de ces faciès est actuelle (les faciès littoraux), l'autre partie comprend des matériaux reliques (les faciès en bordure de plateau).

Sur la partie externe du plateau à proximité du banc de Matifou, entre la bordure littorale du cap et la face interne du banc, les sables et graviers organogènes passent à des sédiments plus vaseux, riches en débris calcaires (de même nature que ceux du banc) et contenant parfois de la glauconie en grains ou en remplissage de foraminifères (Maouche, 1987).

Dans les sédiments pélitiques qui recouvrent la baie, les argiles représentent 40 à 50 % des dépôts avec une association illite kaolinite ou l'illite prédomine. Elle est toujours de type ouvert et peut représenter jusqu'à 60 % de l'association (Leclaire, 1972).

A partir de la composition globale des dépôts, Maouche (1987) distingue, de façon générale, trois types de faciès :

- a) **Faciès sableux** : se limitant à la bordure littorale (entre -10 m et -35 m) ; les sables fins étant représentés dans l'ensemble des dépôts pélitiques, les sables moyens à la limite du secteur littoral de la bordure rocheuse occidentale et les sables grossiers prédominants dans le secteur Est, mélangés au faciès pélitique.
- b) **Faciès carbonatés** : localisés dans la bordure Ouest jusqu'à -35 et -50 m et à des profondeurs plus importantes à l'Est au droit du cap Matifou.
- c) **Faciès pélitiques** : en baie d'Alger, 70 % des dépôts superficiels constituent les faciès vaso-sableux à vaseux. La fraction pélitique représente 10 % des dépôts à 10 m de profondeur, 50 % dès la profondeur de - 25 m et 75 à 95 % à la profondeur de - 30 m et -50 m, à proximité des oueds.

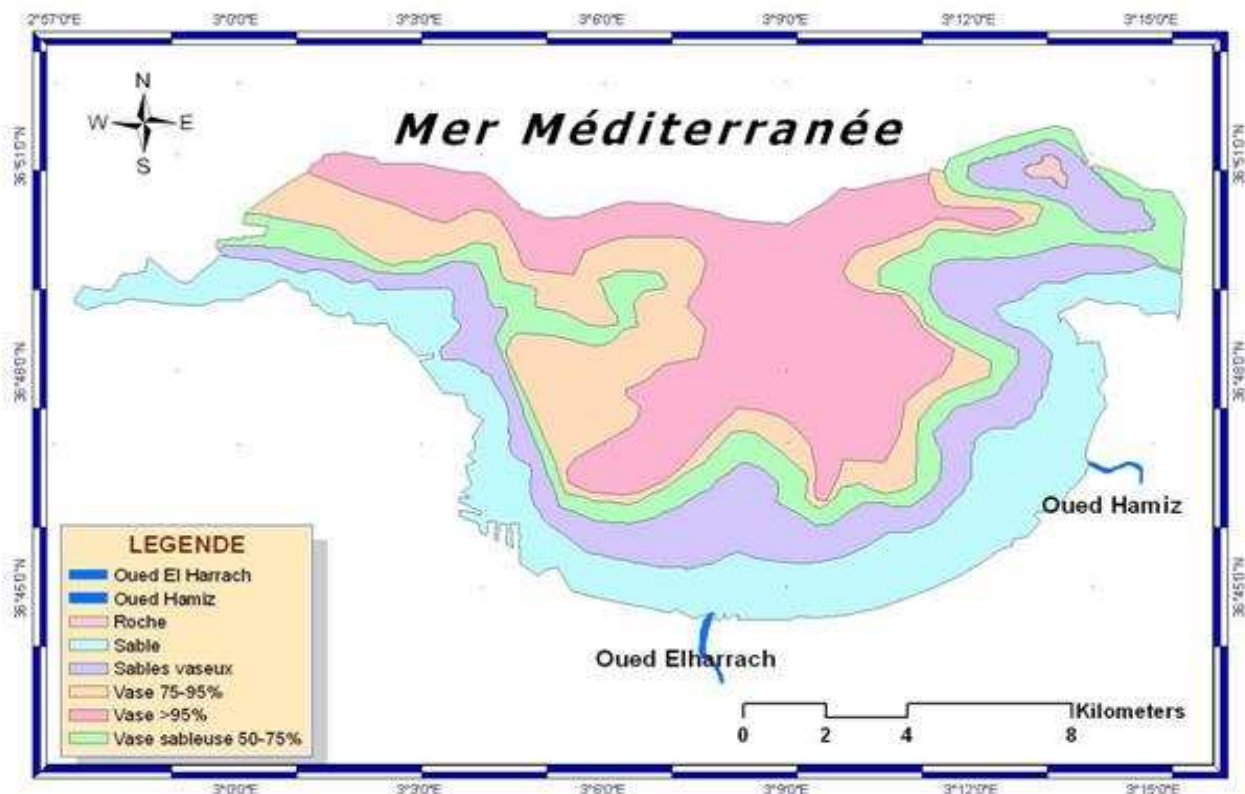


Fig.5 : Nature du fond de la baie d'Alger (Maouche, 1987).

3. Réseau hydrographique

La baie d'Alger est alimentée par deux principaux oueds : Oued El Harrach et oued Hamiz, tous les deux prennent leurs sources dans l'atlas Blidéen avant de traverser la plaine de la Mitidja. Leur débit est très irrégulier. En effet, ils sont caractérisés par un long étiage de six mois et des crues d'hiver et de printemps soudaines et fortes.

L'oued El Harrach se déverse au centre de la baie, il coule pendant la majeure partie de l'année en déversent surtout des eaux usées. La superficie de son bassin versant est de 970 km².

L'oued Hamiz se déverse à l'Est de la baie près du cap Matifou. Son bassin versant a une superficie de 160 km².

4. Facteurs hydrodynamiques

Les houles et les courants sont des facteurs hydrodynamiques responsables des mouvements des masses d'eau.

4.1. Les houles

Des observations journalières pendant deux années au Cap Caxine et au Cap Matifou ainsi que des données de houle des ponts et chaussées ont permis à Leclaire de préciser le régime des houles de la baie d'Alger.

En hiver, les houles prédominantes sont de WNW avec une période de 8 à 9 secondes ; des périodes supérieures à 10 s, pouvant atteindre 13s, sont relevées lors de grandes tempêtes.

L'amplitude moyenne correspondante à la plus fréquente est de 2 à 3 m. la longueur d'ondes des houles d'hivers les plus fréquentes est de 150 à 170 m avec une célérité de 14m/s.

Les houles d'été de direction NNE se caractérisent par une période moyenne plus faible, 6 à 7 s et des amplitudes moins élevées de 0,5 à 1 m.

4.2. Les courants

Dans la baie d'Alger existe deux types de courants (Fig. 6).

4.2.1. Les courants généraux

Par le détroit de Gibraltar, les eaux de l'océan Atlantique entrent et circulent en surface dans le bassin méditerranéen occidental. Ces eaux, ayant une salinité de l'ordre de 36,15 psu au niveau du détroit de Gibraltar (Millot, 1987), recouvrent pratiquement toute la mer d'Alboran (Caulet, 1972). A ce niveau, les caractéristiques initiales de l'eau atlantique se modifient. Celle-ci se transforme en une eau plus dense et de salinité plus élevée (eau méditerranéenne) dénommée Eau Modifiée d'origine Atlantique (MAW : Modified Atlantic Water). Dans le bassin algérien, elle se reconnaît dans une couche superficielle de 150 à 200 m d'épaisseur, ayant une température comprise entre 15 et 23°C et une salinité allant de 36,5 à 38 p.s.u (Benzohra, 1992).

A la sortie de la mer d'Alboran, la circulation est pratiquement en permanence dirigée vers les côtes espagnoles (environ 2° Ouest). A environ 2°W, cette eau change de direction vers les côtes algériennes pour les longer d'ouest vers l'Est en prenant la dénomination de "*courant algérien*".

À partir de 1° W, ce courant algérien peut générer par des processus adventifs des tourbillons cycloniques et anticycloniques qui se déplacent en augmentant de dimension. Le long de la côte algérienne, ces structures hydrodynamiques induisent des contres courants et des résurgences côtières qui affectent généralement les baies (Millot, 1985; Taupier-Letage et Millot, 1988), comme dans la baie de Bou Ismail (Boulaïdid et al. (2007)) et dans la baie d'Alger où l'en observe un mouvement circulaire des eaux dans le sens inverse de l'aiguille d'une montre (Boulaïdid et al., 1993 et 2003).

Au niveau de 3° E, les tourbillons anticycloniques dérivent vers le large au centre du bassin occidental de la méditerranée pour s'éteindre progressivement en augmentant de dimension. Les autres continuent leur migration vers les côtes orientales algériennes (Millot, 1985; Taupier-Letage et Millot, 1988)..

4.2.2. Les courants côtiers

Le sens et l'intensité de ces courants sont fonction de l'amplitude, de l'incidence de la houle par rapport à la côte, de la topographie de la plage sous-marine et de la granulométrie des sédiments.

4.2.2.1. Les courants de retour

Le courant de retour correspond à une zone de flot de retour à partir du courant existant au lieu de déferlement de la houle. Ces courants possèdent une vitesse qui dépend de l'énergie de la houle et de la pente de la plage. Ces courants sont responsables de la dispersion d'une partie des sédiments côtiers vers le large.

4.2.2.2. Les courants de dérive littorale

La dérive littorale prend naissance au niveau de la zone de déferlement où l'énergie est maximale. Cette énergie permet la remise en suspension et le transit des particules sédimentaires le long de la côte. Dans le cas général des houles de petites et moyennes amplitudes, les courants ne sont notables que dans les zones de déferlement et n'affectent donc que le triage des sables et des graviers de la frange littorale "fond -10 m". Ils assurent le transport latéral par dérive littorale et la dispersion. Par contre, les houles de fortes amplitudes pourraient agir jusqu'à des fonds de "-40 m à - 60 m".

A proximité du fond, la vitesse de ces courants diminue très rapidement et devient pratiquement négligeable.

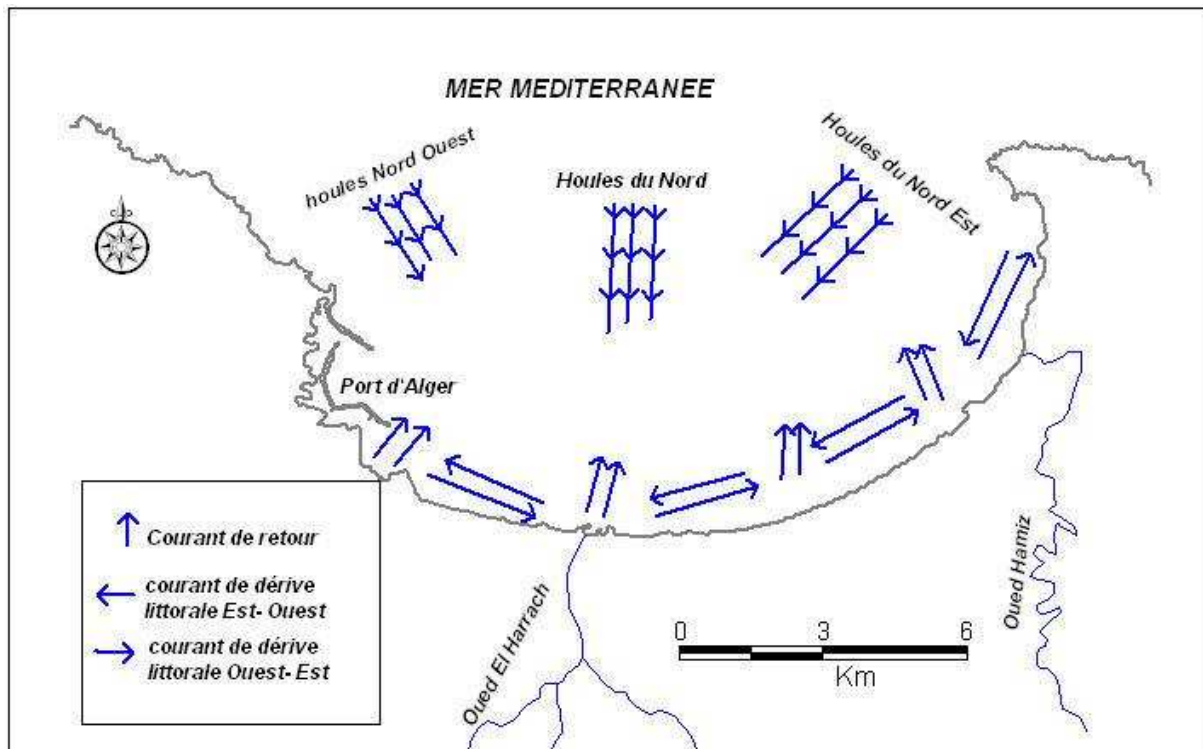


Fig. 6: Schéma probable de la dynamique sédimentaire dans la baie d'Alger (LEM,1998).

5. Sources de pollution

Tout le long de son pourtour et plus particulièrement dans sa partie Ouest, La baie d'Alger reçoit les rejets urbains, industriels et portuaires de l'agglomération algéroise et des communes environnantes (fig.7). En effet, le grand Alger forme l'une des plus grandes unités urbaines et industrielles du pays. Celle-ci déverse ses eaux usées urbaines et industrielles directement (émissaires urbains) ou indirectement (oued El-Harrach et le port d'Alger).

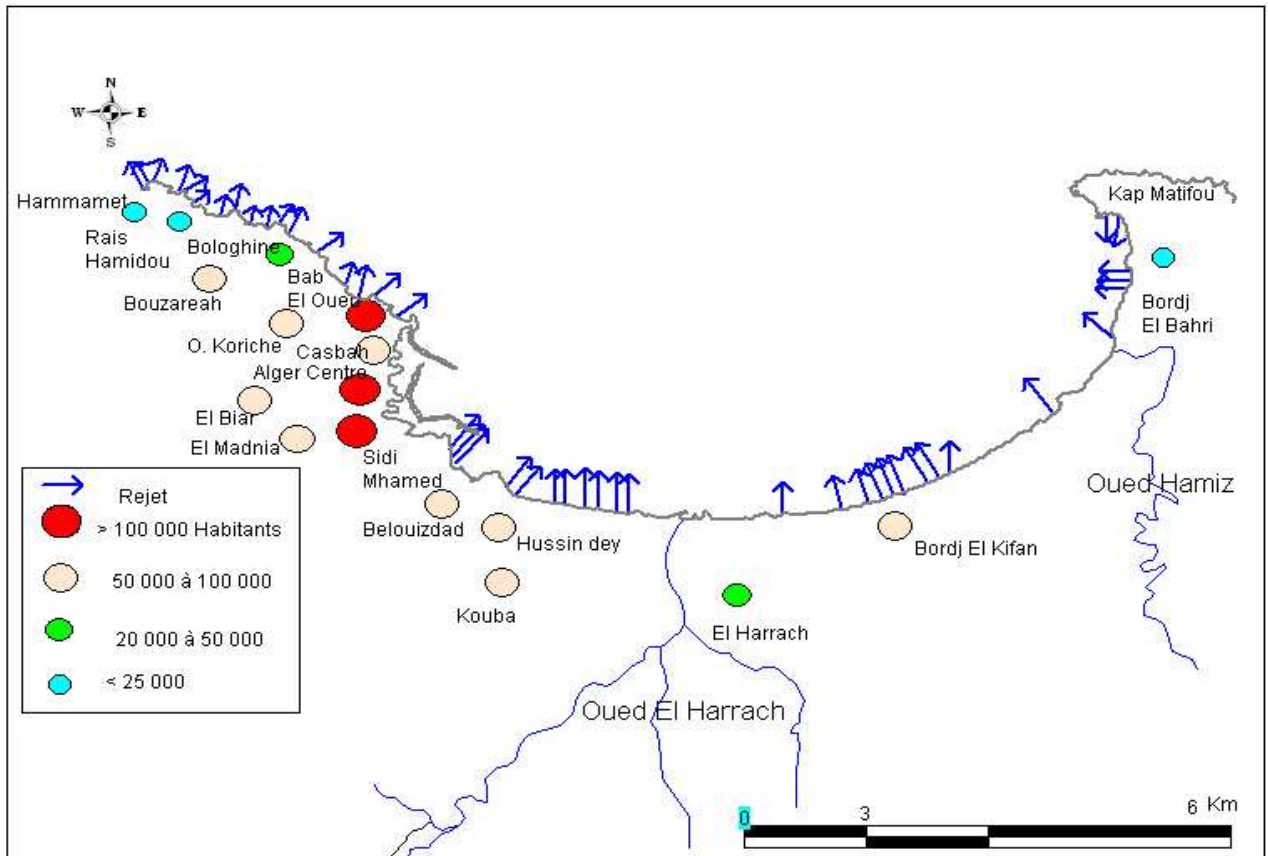


Fig.7 : Rejets d'eaux usées dans la baie d'Alger (Bakalem, 2004 *in* Mennad, 2008)

6. Choix de la matrice sédimentaire

Notre choix pour la matrice d'étude s'est orienté vers les sédiments, car ces derniers piègent facilement les métaux traces et les éléments radioactifs. En outre, cette matrice présente une mémoire assez longue pour ces indicateurs de pollution et d'impact environnementaux naturel et anthropique.

La capacité de fixation et de rétention d'un polluant radioactif et/ou non radioactif par les sédiments est largement conditionnée par leur granulométrie, leur géométrie, leur nature minéralogique et leur composition chimique.

7. Choix et localisation des stations

Les prélèvements des sédiments superficiels et les sédiments par carottage ont été effectués au cours d'une campagne réalisées par l'ENSSMAL du 10 au 25 mars 2009 à bord du navire océanographique "M.S. Benyahia".

Sédiments superficiels

Nous avons effectué un total de dix-sept (17) prélèvements de sédiment superficiel par benne preneuse de type "Van Veen". Chaque prélèvement de deux échantillons : l'un est destiné à l'analyse des métaux traces et l'autre à la mesure de la radioactivité. Le choix des stations de prélèvement a été déterminé préalablement selon les points chauds de la pollution et selon la profondeur.

Les prélèvements se répartissent comme suit :

- Trois prélèvements au niveau du port (bassin du vieux port, bassin de l'Agha, et bassin de Mustapha) ;
- Un prélèvement en face El Hamma ;
- Un prélèvement à l'est de l'oued el Harrach ;
- Un prélèvement en face bordj El Kiffane ;
- Un prélèvement à l'ouest de l'embouchure de l'oued El Hamiz ;
- Une radiale regroupant 10 stations à des profondeurs croissantes situées en face oued el Harrach avec une déviation vers le Nord-Est de la baie (zone de dépôt).

- **Carottages**

Cinq carottes ont été prélevées à des profondeurs croissantes et sont réparties sur une radiale au droit de l'embouchure de oued El Harrach (fig.8) de la manière suivante :

- Deux carottes pour le dosage des métaux traces : l'une proche de l'embouchure de oued el Harrach (CM-I) et l'autre (CM-II) sur la même radiale au large pour pouvoir comparer les concentrations des métaux. La longueur des deux carottes sédimentaires est respectivement, de 33 et de 27 cm.
- Trois carottes pour la mesure de la radioactivité naturelle et artificielle : une proche de l'embouchure de oued el Harrach (CR-I) et l'autre au large (CR-III) et entre les deux, la carotte (CR-II). La longueur des trois carottes sédimentaires est respectivement, de 45,29 et de 26 cm.

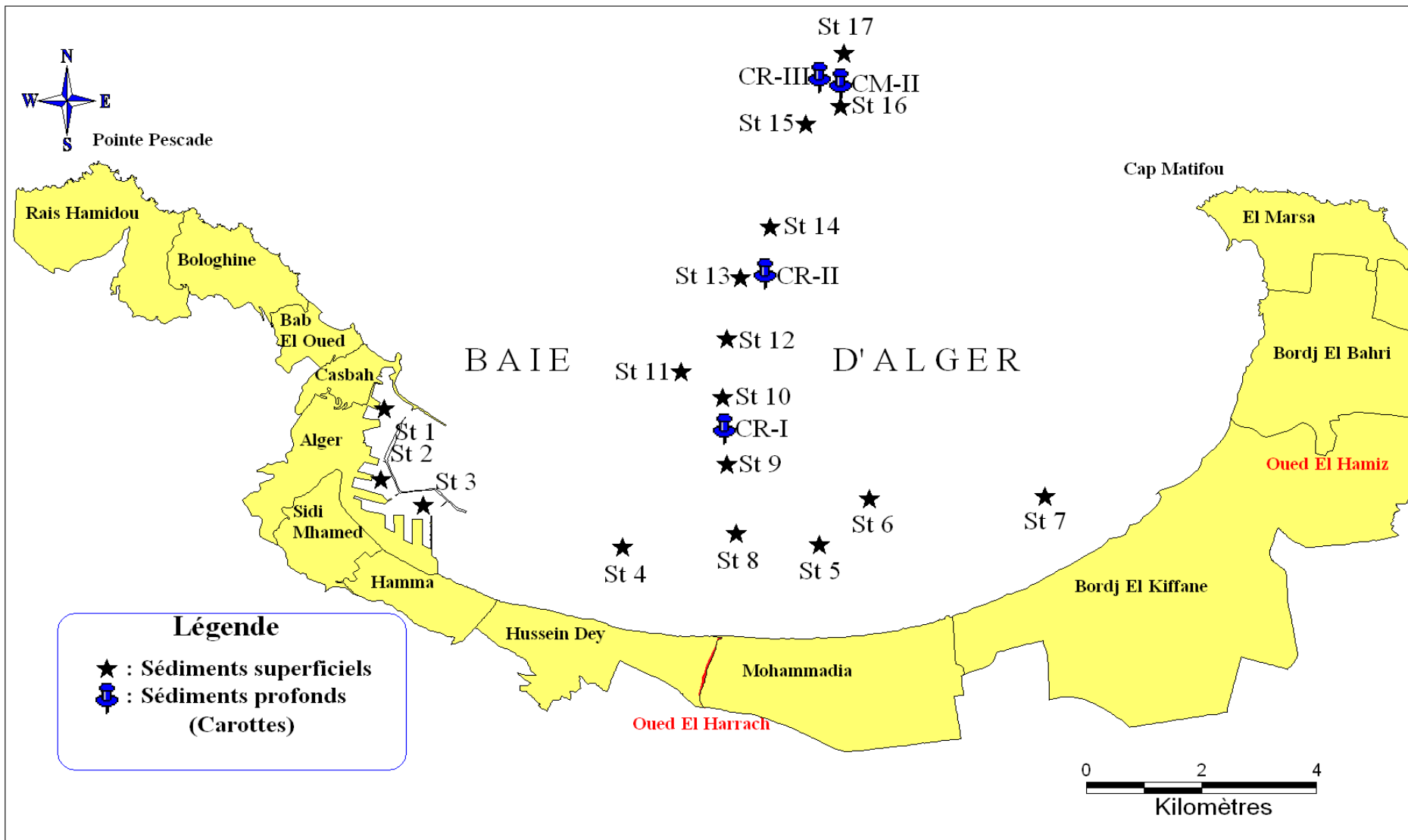


Fig. 8 : Positionnement des stations de prélèvement par benne preneuse et par carottier.

Matériel
et
Méthodes

1. Travaux effectués en mer

1.1. Prélèvement des échantillons

Le positionnement des prélèvements de sédiments par benne et par carottier, a été effectué à l'aide d'un DGPS (Differential Global Positioning System) et la profondeur par un Echosondeur.

Le dispositif de prélèvement de sédiment est constitué de deux engins qui effectuent des prélèvements selon deux techniques différentes. Le premier est une benne de type "Van Veen" qui collecte le sédiment marin superficiel sur une superficie et une profondeur données. Le deuxième est un carottier de recherche doté d'un tube en pvc qui pénètre dans le sédiment en profondeur afin de prélever une carotte de sédiment (une colonne de sédiment).

Quel que soit le matériel choisi pour l'échantillonnage, il est nécessaire de connaître la profondeur de l'eau à chaque station avant de commencer l'échantillonnage.

1.1.1. Prélèvement des sédiments superficiels

Le prélèvement du sédiment superficiel a été effectué au moyen d'une benne preneuse de type Van Veen dans des zones à bathymétrie comprise entre 10 et 140 m. la benne est constitué d'acier inoxydable, a un poids d'environ 25 Kg et à une section d'impact de 0,19 m² (fig.1 ; annexe). Avant l'envoi de la benne par gravité, les deux bras leviers sont écartés de chaque côté, avec les mâchoires ouvertes. Au contact du fond, le mécanisme de fermeture se déclenche et quand le câble est tiré pour remonter la benne, les mâchoires se referment. Une fois la benne remontée, les échantillons sont récupérés à l'aide d'une spatule en plastique qui est à chaque fois lavée pour éviter toute contamination et en évitant le sédiment en contact avec les parois métalliques de la benne. Ils sont ensuite mis dans des sacs en matière nylon sur lesquels sont inscrites les coordonnées de chaque station, la profondeur, la date et la zone d'étude.

1.1.2. Prélèvement et découpage des carottes

Les prélèvements ont été effectués au moyen d'un carottier tube de type "Corer-coreschneider" à des profondeurs comprises entre 30 et 120 m. Ce carottier a été mis à la disposition de la compagnie par le laboratoire de sédimentologie du centre de recherche nucléaire d'Alger. Le carottier a une longueur de 1 m et un diamètre de 8,5 cm et qui pénètre dans le sédiment meuble par gravité et crée un trou qui représente la carotte de sédiment en question (fig.2 ; annexe). Cette dernière est retenue dans un tube en PVC par un système spécifique de fermeture juste après la sortie du carottier du sédiment.

Le tube en PVC du carottier est transféré attentivement au laboratoire humide du bateau pour laisser décanter la carotte et enlever le surnageant (fig.3 ; annexe). Les carottes sont ensuite découpées à l'aide d'un dispositif spécifique au sectionnement (fig.4 ; annexe) selon les épaisseurs de tranches de sédiments choisies pour mieux cerner la variation de la concentration des métaux et l'activité des radioéléments en fonction de la profondeur :

- tranches de 0,5 cm d'épaisseur de la surface de la carotte jusqu' à 2 cm de profondeur ;
- tranches de 1 cm d'épaisseur de 2 à 14 cm de profondeur ;
- et tranches de 2 cm de 14 cm jusqu'à la base de la carotte.

1.2. Conservation des échantillons

A bord du navire, les échantillons de sédiments marins superficiels et profonds, dans l'attente d'être traités au laboratoire, sont congelés à -18°C . La congélation permet de conserver pour l'essentiel les propriétés chimiques des échantillons, d'éviter une contamination avec le milieu ambiant et les pertes d'éléments volatils tel que le mercure (Charlou et Joanny, 1983).

2. Travaux effectués aux laboratoires

2.1. Le dosage des métaux traces

Le dosage d'éléments métalliques en trace dans le milieu marin nécessite un contrôle rigoureux et permanent des différentes étapes, car il existe des risques de contamination des échantillons du moment de prélèvement qu'à celui de l'analyse finale. Pour cela, un soin particulier a été apporté aux prélèvements et aux méthodes de dosage des métaux (AIEA, 2001).

2.1.1. Nettoyage des instruments

Afin d'éviter les contaminations, tout instrument et verrerie utilisés sont minutieusement nettoyés et conditionnés selon le protocole suivant :

- Lavage aux détergents commerciaux ;
- Rinçage à l'eau courante (eau du robinet) ;
- Rinçage à l'eau bidistillée obtenue sur système Milli Q (Millipore) et ayant une résistivité de 18M ;
- Séchage à l'étuve à 70°C pour le matériel en verre et en Téflon et à 40°C pour le matériel en polyéthylène (tels que les flacons) et en matière plastique (tels que les sachets) ;
- Rinçage à l'eau acidulée (5%) ou (10%) préparée à partir d'acide nitrique (HNO_3) concentré à 68% pour analyse ;
- Rinçage à l'eau bi distillée ;
- Séchage à l'étuve.

Ces opérations doivent être effectuées impérativement avant chaque utilisation du matériel.

2.1.2. Traitement des sédiments

Chaque échantillon de sédiment prélevé et conservé par congélation va subir le traitement suivant (fig. 9) :

2.1.2.1. Lyophilisation

Le principe est la déshydratation des échantillons par sublimation qui s'effectue par la libération de l'eau de l'échantillon en passant de la phase solide à la phase vapeur sans passer par la phase liquide.

Les échantillons du sédiment congelés sont pesés avant de les passer au lyophilisateur de type CHRIST-Beta 1- 8 pendant 48 heures sous vide (10^{-1} mbar) et à très basse température (-50°C à -60°C). Le poids de l'échantillon avant la lyophilisation (PF) et après (PS) sont notés à l'aide d'une balance de précision (Denver instrument M-220 ; e = 0,1 mg), à l'exception des échantillons de la carotte CM- II.

Ce moyen de déshydratation est préférable à celui de l'évaporation à l'étuve car dans ce dernier cas l'élévation de la température peut être une source de pertes en métaux les plus volatils en particulier le mercure (Charlou et Joanny, 1983).

2.1.2.2. Broyage

Les échantillons de sédiments lyophilisés sont broyés à l'aide d'un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Cette dernière est récupérée dans des piluliers en verre et stockée dans un endroit sec (dessiccateur en présence de gel de silice).

2.1.2.3. Homogénéisation

Pour avoir une répartition homogène des particules de sédiment dans l'échantillon, ce dernier nécessite une opération d'homogénéisation. Cette dernière permet de prélever ainsi une quantité de sédiment représentative de l'échantillon. Homogénéisation du sédiment broyé se fait soit par agitation manuelle ou par un agitateur électrique pendant quelques minutes.

2.1.3. Extraction des métaux traces

Les méthodes d'extraction des métaux lourds dans le sédiment sont multiples et regroupées en deux classes : les méthodes d'extraction totale et les méthodes d'extraction sélectives (Added, 1981 ; Charlou et Joanny, 1983 ; El Ghobary, 1983 ; Fernandez, 1984, De Groot et al., 1982). Pour le cas de la présente étude, une troisième méthode d'extraction est utilisée. Cette dernière permet l'extraction du métal totale adsorbé à la surface des grains par une digestion partielle qui s'effectue généralement avec des acides forts concentrés et des oxydants (HNO_3 , HCl , HClO_4 , KMnO_4) (Charlou et Joanny, 1983; P.N.U.E/F.A.O./O.M.S., 1989).

2.1.3.1. Principe de la digestion ou de la minéralisation

La digestion consiste à libérer les différents métaux adsorbés à la surface des particules sédimentaires et/ou piégés par la matière organique et les minéraux par extraction et mise en solution.

2.1.3.2. Le protocole expérimental

Le protocole décrit est celui adopté par Charlou et Joanny (1983) et U.N.E.P./I.A.E.A. (1985 a et b, 1986a et b). Cependant, certaines étapes sont modifiées en fonction des réactifs et du matériel disponible au laboratoire.

2.1.3.2.1. Minéralisation à blanc

Avant d'utiliser les godets, on procède à une minéralisation à blanc. On met dans chaque godet 2 ml d'eau régale (1 volume d'acide nitrique (HNO_3) concentré à 68 % + 3 volume d'acide chlorhydrique (HCl) concentré à 37%). Puis on ferme hermétiquement les godets et on chauffe sur une plaque chauffante à 120 ° C pendant 2h30mn.

On laisse refroidir les échantillons avant d'ouvrir la soupape de sécurité doucement, puis on ouvre les godets et on rince à l'eau bidistillée et on sèche dans l'étuve.

2.1.3.2.2. Minéralisation des échantillons

Selon le protocole décrit par l'AIEA (1998), la minéralisation a lieu sous hotte aspirante dans un godet en téflon. On pèse environ 0.5 g de sédiment lyophilisé. On y ajoute 2 ml d'eau régale (HNO_3 : HCl , 1 :3 V/V) puis on ferme hermétiquement les godets. On laisse les échantillons à température ambiante une nuit, afin d'éviter un début de réaction trop brusque (minéralisation à froid) puis on les met sur plaque chauffante à 120°C pendant 2h30min. On laisse refroidir les échantillons avant d'ouvrir la soupape de sécurité doucement, puis on ouvre les godets et on transfère les échantillons dans les tubes en polypropylène de 50 ml. On rince les godets avec l'eau distillée au moins 3 fois en récupérant les rinçages des godets et on ajuste jusqu'au trait de jauge de 50 ml avec l'eau distillée.

La solution obtenue doit être agitée. Elle est ensuite conservée au réfrigérateur à $+ 4^\circ\text{C}$ jusqu'au moment du dosage afin d'éviter toute perte et contamination (AIEA, 2001). A chaque série de 12 échantillons nous intégrons un blanc (2 ml d'eau régale).

2.1.4. Analyse des métaux traces

La méthode de dosage utilisée est la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

2.1.4.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Bien qu'en théorie rien ne s'oppose à une absorption d'une lumière convenablement choisie par les atomes, la mise au point d'une méthode de dosage fondée sur ce principe a présenté beaucoup de difficultés et ce n'est qu'en 1955 qu'elle a été réalisée par Walsh (Hamon et *al.*,2002)

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique d'analyse quantitative, fondée sur le phénomène d'absorption de radiations lumineuses par des atomes libres. Elle est largement appliquée (Forstner et Salomons, 1980), simple et très documentée (AIEA, 2001), bien adaptée (Boust,1981) et recommandée pour l'analyse des métaux lourds (Asso, 1982).

Les éléments métalliques adsorbés sur les sédiments marins sont analysés par SAA selon les protocoles expérimentaux décrits (AIEA, 2001). La description de la technique d'analyse et les éléments constitutifs du spectrophotomètre utilisé sont inspirés de HITACHI ,1999 et 2000. Les analyses des métaux traces dans le sédiment ont été réalisées sur un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque HITACHI, modèle Z-5000 équipé de four, flamme et correction effet Zeeman (fig.5 ; annexe).

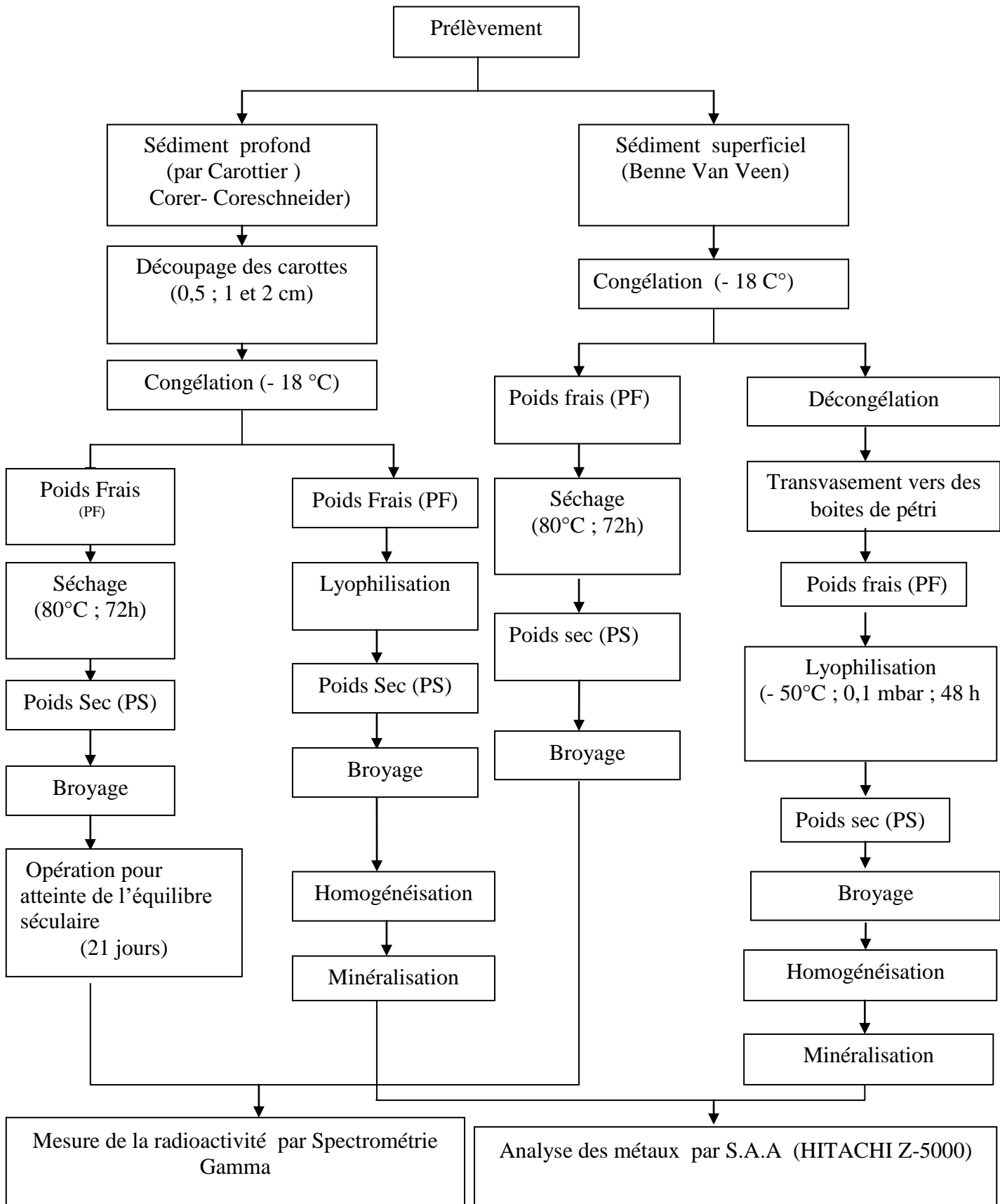


Fig. 9 : présentation schématique des différentes phases de traitement du sédiment marin superficiel et profond.

2.1.4.1.1. Principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique

Le passage de la forme ionique (métal en solution) à la forme atomique se produit par une source thermique (source d'atomisation). Les atomes ainsi formés passent d'un niveau énergétique fondamental (état initial) à un niveau plus élevé (état excité) traversé par un faisceau de lumière à mesure et d'intensité incidente I_0 . L'absorbance correspond à la différence entre l'intensité incidente (I_0) et l'intensité transmise (I). Cette différence ($I_0 - I$) est déterminée par un photomultiplicateur qui lui transforme cette intensité lumineuse en un signal électrique quantifiable.

2.1.4.1.2. Loi de Beer - Lambert

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer-Lambert. D'après cette dernière, la densité optique d'une solution d'une substance absorbante dans un solvant transparent est proportionnelle à l'épaisseur de la solution traversée et à la concentration des substances absorbante de la solution (Audigie et al, 1985).

$$I = I_0 \cdot e^{-k.L.C} \quad (6)$$

La lecture s'effectue en absorbance (A) ou en densité optique (DO) :

$$A = DO = \log I_0/I = \epsilon.L.C \quad (7)$$

Où :

I : Intensité de l'énergie lumineuse transmise (émergente).

I_0 : Intensité de l'énergie lumineuse émise (incidente).

ϵ : Coefficient d'absorption atomique (constante).

L : Longueur du trajet optique (constante).

C : Concentration de l'élément absorbant (analyte).

2.1.4.1.3.Appareillage

L'appareil employé pour le dosage des éléments métalliques est un spectrophotomètre HITACHI, modèle Z-5000, type correction de l'absorbance non spécifique (ANS) par utilisation de l'effet Zeeman. Cet appareil est principalement constitué de (HITACHI, 2000) (fig.10) :

- Source d'atomisation
- Source de radiation
- Système de miroirs
- Brûleur
- Four à graphite
- Monochromateur
- Détecteur relié à un amplificateur
- Dispositif d'acquisition

2.1.4.1.3.1. Source de radiation

La source de radiation est spécifique selon les métaux étudiés. Pour cela nous utilisons une lampe à cathode creuse. Cette dernière, constituée par le métal à analyser, émet sous tension le spectre de l'élément.

La lampe à cathode creuse est actuellement la plus fréquemment adoptée. Sa fabrication est bien maîtrisée et sa durée de vie a sensiblement été améliorée. En effet, elle fournit généralement un service supérieur à 500 heures, dépassant souvent 1000 heures.

2.1.4.1.3.2. Source d'atomisation

Afin de permettre le passage des métaux de la forme ionique à la forme atomique, deux types de sources d'atomisation sont utilisés.

➤ Source d'atomisation par flamme :

Aux origines de la spectrophotométrie d'absorption atomique, l'échantillon devait être une solution et le générateur d'atomes une flamme. Ce moyen d'atomisation, selon Pinta (1979) reste très employé. Il présente de nombreuses possibilités telles que :

- L'analyse rapide et de routine pour des concentrations supérieures à quelques dizaines de µg/ml dans le milieu solide et quelques dizaines de ng/ml pour les liquides,
- Des résultats facilement reproductibles,
- Une bonne précision.

La source d'atomisation par flamme a été utilisée pour la détection du chrome (Cr), du manganèse (Mn), du Zinc (Zn), le Cuivre (Cu), le Nickel (Ni) et le fer (Fe). Les métaux sont atomisés par le biais d'un brûleur à flamme, alimenté par le mélange air-acétylène. Au brûleur est couplé un nébuliseur qui transforme la solution aspirée au moyen d'un capillaire en aérosol, injectable directement dans la flamme (Asso, 1982).

➤ Source d'atomisation par four à graphite

L'atomisation s'effectue dans un tube de graphite, avec revêtement pyrolytique interne. L'ensemble est porté à haute température par effet joule programmable en intensité et en durée. Le four est placé sous courant d'azote continu pour éviter l'oxydation trop rapide. Il est

refroidi en permanence par une circulation d'eau. Cette méthode, particulièrement adoptée aux dosages des faibles quantités d'échantillon permet de mesurer des faibles concentrations de l'ordre du nano gramme par millilitre (Asso, 1982). La source d'atomisation par four à graphite sera utilisée pour la détermination du plomb (Pb), du cadmium (Cd) non effectuée encore.

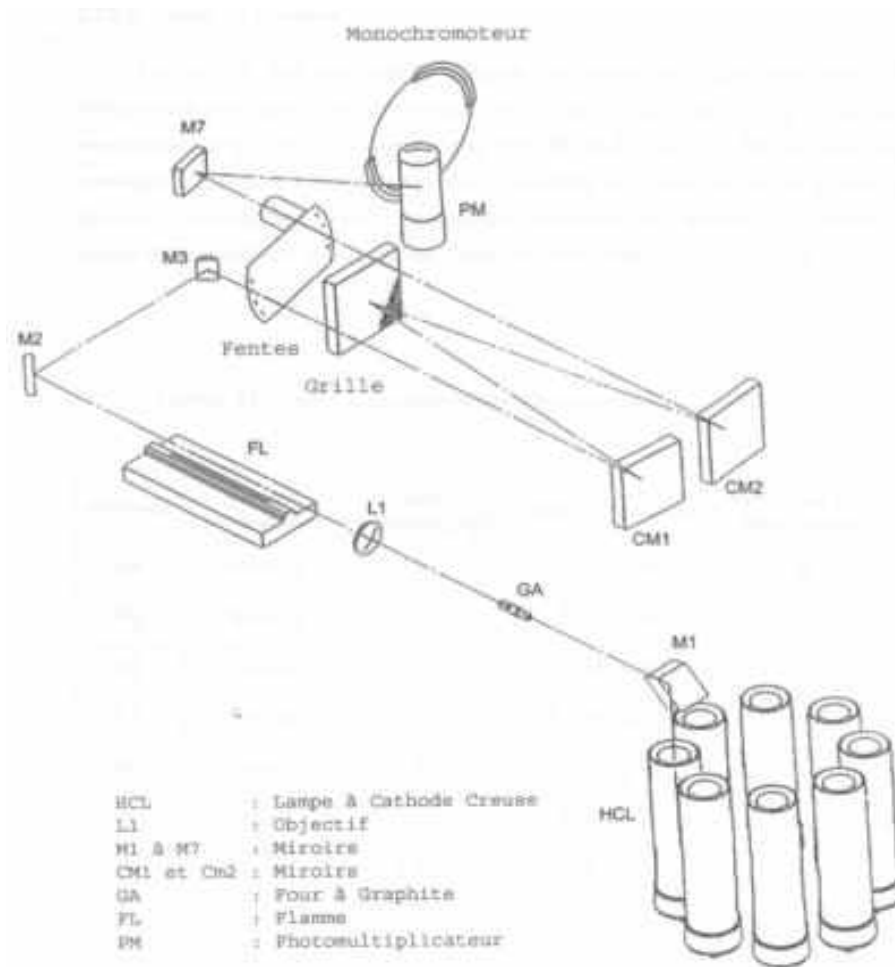


Fig. 10 : système optique du spectrophotomètre d’Absorption Atomique utilisé

2.1.4.2. Etalonnage

2.1.4.2.1. Méthodes des standards seuls

Pour tous les métaux étudiés, nous avons utilisé des solutions standards. La calibration du spectrophotomètre est réalisée à partir de quatre solutions (S_0, S_1, S_2, S_3) de concentrations croissantes, seul S_0 est toujours le même.

Les absorbances de ces solutions standards sont mesurées, ce qui permet de tracer la courbe d’étalonnage (absorbance = f (concentration), pour les faibles concentrations, c’est-à-dire pour les faibles absorbances, la courbe est quasi linéaire, donc de la forme :

$$Y = a X + b \quad (8)$$

Où :

Y : Densité optique (DO)

X : Concentration du métal à analyser

a : Pente de la courbe

b : Ordonnée à l’origine

A l’aide de la droite d’étalonnage, nous pouvons déterminer les concentrations inconnues en métaux des échantillons de sédiments marins à analyser (Fig.11).

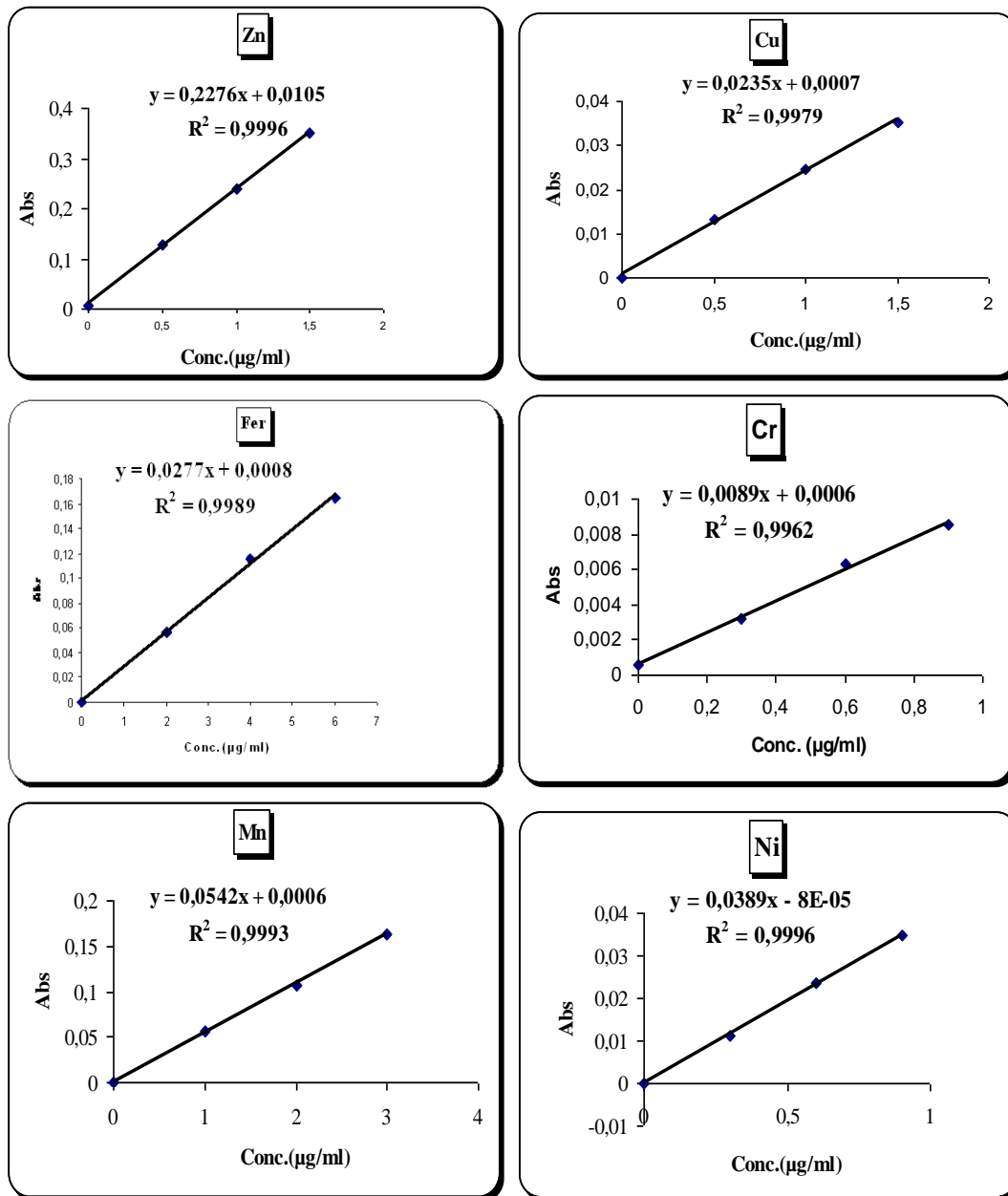


Fig. 11 : Droites d'étalonnage des métaux traces analysés

2.1.4.2.2. Calcul des concentrations des métaux

La concentration du métal dans l'échantillon minéralisé est obtenue à partir de la droite d'étalonnage par une régression linéaire aux moindres carrés.

2.1.4.2.2.1. Calcul du poids corrigé de l'échantillon

le sédiment après sa lyophilisation piège un certain nombre de particules d'eau dû à la période qui sépare la lyophilisation et l'analyse. Par conséquent, les poids pesés ne sont pas les vrais poids secs, pour cela on passe par le calcul de taux d'humidité afin de pouvoir corriger ces poids et avoir les poids secs réels.

Le calcul se fait par l'application de la formule suivante (AIEA, 2001) :

$$A(\%) = \frac{P_2 - P_1}{P_1} \cdot 100 \quad (9)$$

Où

A : Taux d'humidité (%).

P₁ : Poids de la coupelle vide + le poids de l'échantillon dans la coupelle (g)

P₂ : Poids de l'échantillon dans la coupelle après 24 heures à 105 °C (g).

A la fin, les poids secs corrigés sont obtenus comme suit :

$$P_c(g) = P - \left(\frac{A(\%)}{100} \cdot P \right) \quad (10)$$

Où :

P_c : Poids de l'échantillon corrigé (g).

P : Poids de l'échantillon pesé pour la minéralisation (g).

A : Taux d'humidité (%).

2.1.4.2.2. Détermination de la concentration au niveau du sédiment

Dans le sédiment la concentration de l'élément métallique est calculée selon la formule suivante :

$$C = (C_c \times F_d - C_b) \cdot V / P_c \quad (11)$$

Où

C : Concentration du métal dans la matrice sédimentaire (µg/g).

C_c : Concentration du métal présent dans l'analyte (µg/ml).

C_b : Concentration du métal dans le blanc de la procédure (µg/ml).

V : Volume de la solution finale après minéralisation (50 ml).

P_c : Poids sec corrigé de l'échantillon de sédiments minéralisé (g).

F_d : Facteur de dilution.

2.1.5. Normes et Indice de Contamination (IC)

Tableau 2 : Normes de pollution par les métaux lourds (Résultats exprimés en µg/g)

Normes	Hg	Pb	Cd	Cu	Zn	Cr	Ni	Mn	Fe
Algériennes	1,5	250	2	150	500	250			
Françaises	0,2	22	0,6	26	88	45	45	400	20000
Hollandaises	0,3	85	0,8	36	140	100			

L'évaluation du niveau de pollution dans un échantillon sédimentaire est menée par calcul d'un indice de contamination qui est le rapport entre la teneur en métal observée et celle considérée comme normale, soit :

$$I.C. = \frac{\text{Teneur observée dans le sédiment}}{\text{Teneur considérée comme normale}} ; (\text{A. B. R. M. C. , 1988}) \quad (12)$$

L'interprétation de l'état de pollution par l'IC est faite comme suit :

- I.C. < 3 : les sédiments correspondants sont considérés comme normaux
- 3 ≤ I.C. ≤ 10 : l'indice de contamination caractérise des sédiments pollués
- I.C. > 10 : les sédiments correspondants représentent des risques pour les écosystèmes marins.

2.2. La mesure de la radioactivité naturelle et artificielle

2.2.1. Conditionnement

Tous les échantillons sont d'abord séchés à l'air libre pour permettre leur essorage, puis placés dans l'étuve à une température de 80°C, pendant 72 heures. L'intérêt d'une mesure de spectrométrie gamma d'un échantillon sec par rapport à un échantillon frais est lié à la facilité d'homogénéisation. Les échantillons sont pesés avant et après le séchage afin d'obtenir le rapport (poids sec/poids frais) pour chaque échantillon, à l'aide d'une balance (Sartorius ; e = 0,1 g). Une fois séchée, la majorité des échantillons est broyée à l'état de poudre à l'aide d'un mortier manuel en porcelaine et le reste à l'aide d'un broyeur homogénéisateur (fig.9).

Les échantillons sont conditionnés dans des boîtes de pétri fermées hermétiquement et stockées pendant 3 semaines. Ce délai est le temps nécessaire pour que le ^{222}Rn et le ^{210}Pb soient en équilibre séculaire (Gaboury et Rozan, 2001).

2.2.2. Mesure de la radioactivité par spectrométrie gamma

2.2.2.1. Introduction

La mesure de la radioactivité consiste en l'évaluation des énergies et le nombre de rayonnements émis par un échantillon. Cette évaluation permet d'identifier et de quantifier les radionucléides émetteurs de rayonnement alpha, bêta ou gamma, présents dans l'échantillon.

La mesure de la radioactivité naturelle et artificielle présente dans les échantillons de l'environnement est souvent effectuée par comptage direct par spectrométrie gamma sans avoir recours à des séparations radiochimiques.

La spectrométrie gamma est une méthode relativement simple qui permet, après une seule mesure et avec un minimum de préparation de l'échantillon, de détecter plusieurs radionucléides émetteurs de rayonnement gamma dans une variété d'échantillons donnés (minéral, organique).

De part ses avantages, la spectrométrie gamma présente certains inconvénients tel que l'influence de la géométrie de comptage sur l'efficacité de détection et la contribution aux faibles énergies du bruit de fond du à la radioactivité ambiante. Par conséquent, la préparation et l'utilisation d'échantillons standards, ayant les mêmes conditions que l'échantillon à analyser, est indispensable pour une quantification fiable des radioéléments émetteurs gamma.

2.2.2.2. Description de la chaîne de détection utilisée

L'ensemble de spectrométrie Gamma utilisé durant l'analyse de nos échantillons est constitué d'un détecteur au Germanium de haute pureté Ge-HP, placé au centre d'une enceinte blindée. Le détecteur est relié à un réservoir d'azote liquide qui assure le refroidissement du détecteur d'une part, et par le biais d'un préamplificateur d'amplitude à une électronique de détection, d'autre part (fig.12) (fig.6 ;annexe).

L'électronique de détection est composée par :

- un rack contenant l'amplificateur, le moniteur d'azote et l'alimentation de haute tension ;

- une carte d'interface contenant un convertisseur analogique digital (ADC) et un analyseur multi-canal (MCA) ;
- un micro-ordinateur et son unité centrale ;
- une imprimante qui permettrait de sortir les différents traitements effectués par le logiciel du micro-ordinateur.

Lorsqu'un rayonnement gamma passe à travers le détecteur, il y a ionisation et création de paire électron-positon. Les charges sont collectées par la tension appliquée au détecteur. Le préamplificateur et l'amplificateur assurent la mise en forme et l'amplification des impulsions produites par l'interaction des photons. L'ADC répartit les impulsions suivant leur amplitude en un grand nombre de classe et permet de dresser des histogrammes d'amplitudes.

Enfin, l'MCA mémorise les impulsions digitalisées dans les canaux différents en fonction de leurs amplitudes. La lecture du nombre d'impulsion est enregistrée par un logiciel de control qui permet de visualiser le spectre en temps réel.

2.2.2.2.1. Spécifications du détecteur

Le détecteur utilisé Ge HP est de type coaxial avec un contact de type p à la surface supérieure. C'est le détecteur le plus utilisé dans la mesure directe des faibles activités dans les échantillons de l'environnement. Les spécifications du détecteur utilisé sont résumées dans ce qui suit :

- Efficacité relative de 23%,
- Résolution de 1,8 KeV pour la raie à 1332 KeV du ^{60}Co ;
- Tension de polarisation de 2500 volts.

2.2.2.2.2. Structure et rôle du blindage

Le blindage a pour rôle de réduire le bruit de fond dû aux rayonnements cosmiques d'une part, et des traces de la radioactivité contenue dans les matériaux de structure l'air ambiant, d'autres part. les matériaux choisis pour le blindage sont généralement de haute densité. Dans notre cas, l'enceinte constituée d'une barrière en plomb d'une épaisseur de 10 cm, recouverte d'une couche de cuivre de 1 cm d'épaisseur. La couche de cuivre permet, quand à elle de réduire les rayons X de fluorescence générés par le plomb.

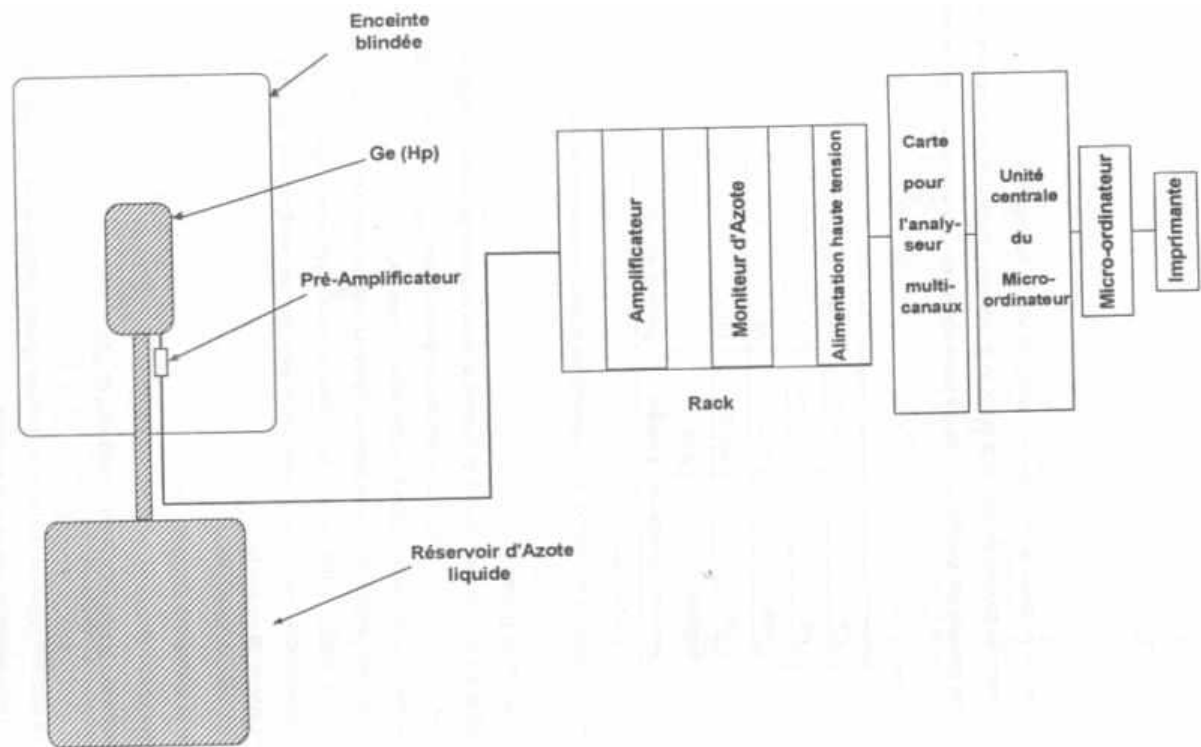


Fig.12 : Schéma constitutif de la chaîne de spectrométrie gamma.

2.2.2.3. Calibration en énergie

La calibration en énergie d'une chaîne de mesure utilisée nécessite des sources étalons couvrant la gamme d'énergies d'intérêt de 30 KeV à 2000 KeV. Dans notre cas, cette calibration a été réalisée au moyen de trois sources standards qui sont ^{137}Cs , ^{241}Am et ^{60}Co .

Un radionucléide est, en général, directement identifié à travers la reconnaissance, dans le spectre énergétique, de ses pics caractéristiques d'émission gamma. L'énergie des pics et le numéro de canal correspondant sont donnés dans le tableau.

Tableau 3 : calibration en énergie du détecteur Ge-HP.

Radionucléide	Energie (KeV)	N° de canal
Cs-137	661,66	1367
Am-241	59,5	98
Co-60	1117,24	2446
	1332,5	2782

A partir de ces quatre points expérimentaux, on procède au tracé de la droite de calibration en énergie par la méthode de la régression linéaire aux moindres carrés (fig.13).

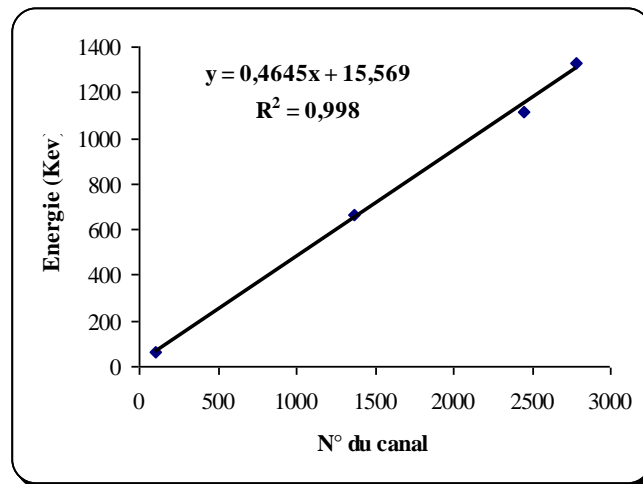


Fig.13 : Droite de calibration en énergie

2.2.2.4. Comptage du bruit de fond

Le bruit de fond est le comptage ou l'enregistrement d'un spectre dans des conditions normales d'utilisation de la chaîne de mesure en l'absence de la source dont on veut mesurer le rayonnement. La connaissance de ce bruit de fond est utile pour améliorer la justesse des résultats de mesure de l'activité, notamment dans le cas des traces (Le petit et Granier, 2002). Ce comptage permet d'évaluer la radioactivité due aux rayonnements cosmiques, au milieu ambiant (la radioactivité présente dans le laboratoire) et au détecteur lui-même (radioactivité des matériaux de structure). Un spectre du bruit de fond a été acquis pendant un temps de 22 heures.

2.2.2.5. Efficacité ou rendement de détection

Le rendement de détection est défini comme étant le rapport entre le nombre de photons mesuré dans le spectre et celui présent dans l'échantillon. Il est exprimé par :

$$\mathcal{E} = \frac{\text{Nombre de photons mesurés dans le spectre}}{\text{Nombre de photons émis de l'échantillon}} \quad (13)$$

La calibration en efficacité permet d'établir la relation entre la surface d'un pic et l'activité du nucléide, généralement connue, produisant le pic :

$$\mathcal{E} = \frac{N}{A.I.t} \quad (14)$$

Où

\mathcal{E} : est l'efficacité d'absorption totale (%) pour l'énergie E,

A : l'activité (exprimée en Bq) généralement connue,

N : le comptage du pic (en nombre d'impulsions)

$I_{(\%)}$: l'intensité d'émission absolue de la raie γ considérée d'énergie E de ce nucléide,

t : la durée du comptage en seconde.

L'efficacité du système dépend de plusieurs paramètres, notamment : l'énergie du photon, la nature et la géométrie du flacon utilisé, les dimensions du détecteur, la distance source-détecteur, le blindage ainsi que les matériaux entourant la chaîne de spectrométrie gamma.

2.2.3. Evaluation de l'activité

Pour le calcul de l'activité on considère toujours le radioélément ayant la probabilité d'émission ou le taux de branchement le plus important dans le but d'avoir une meilleure statistique de comptage et par conséquent un résultat fiable. Les énergies en KeV correspondant aux radioéléments utilisés dans ce travail sont 46,6 (^{210}Pb), 351,9 (^{214}Pb), 609,3 (^{214}Bi) et 661,6 (^{137}Cs). Dans le cas de la contribution d'un seul nucléide au pic, l'activité spécifique en Bq.Kg^{-1} poids sec à la date de comptage est directement liée à la surface de pic par l'expression suivante :

$$A = \frac{N_r.C}{\epsilon.I.m.t} \quad (15)$$

Où

$N_r = N_{\text{net}} - N_{\text{BF}}$ est le temps réel en coups ;

ϵ : est l'efficacité ou rendement de détection déduit de la courbe d'efficacité tracée à partir des deux équations (13) et (14) ;

I : est la probabilité d'émission en % ;

m : est la masse en g de l'échantillon à analyser ;

t : est le temps de comptage en seconde.

C : représente les différents termes correctifs (facteurs de décroissance radioactive, correction d'atténuation, correction de coïncidences).

L'incertitude absolue sur l'activité est donnée par :

$$\frac{\sigma A}{A} = \sqrt{\left(\frac{\sigma N_r}{N_r}\right)^2 + \left(\frac{\sigma \epsilon}{\epsilon}\right)^2 + \left(\frac{\sigma I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\sigma m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma t}{t}\right)^2} \quad (16)$$

2.2.4. Limite de détection

La limite de détection ou activité minimale détectable (AMD) permet d'exprimer la sensibilité d'un système donné qu'on peut atteindre sous certaines conditions de travail. Elle dépend de plusieurs paramètres, dont les importants sont :

- Les caractéristiques du détecteur (résolution, efficacité) ;
- La radioactivité ambiante (B_f du détecteur...) ;
- La géométrie du flacon et la position de l'échantillon par rapport au détecteur ;
- La qualification du personnel ;
- L'assurance de la qualité des résultats.

2.2.5. Modèles de datation

Les radioéléments ^{210}Pb et ^{137}Cs peuvent être utilisés comme traceurs environnementaux pour l'étude des processus marins (Appleby et al., 1979; García-Tenorio, 1988; Lima et al., 2005 in Álvarez-Iglesias et al., 2007).

La détection par la méthode du ^{210}Pb est limitée au dépôt dans les sédiments sur une durée comprise entre 100 et 150 ans alors que le ^{137}Cs peut être appliqué seulement pendant les 50 dernières années (Álvarez-Iglesias et al., 2007).

Les deux méthodes combinées peuvent fournir un âge fiable inférieur à 150 ans selon la période des deux radioéléments et une estimation de la vitesse de sédimentation.

2.2.5.1. Modèles de datation par la méthode de ^{210}Pb

En se basant sur des modèles mathématiques qui prédisent la distribution du ^{210}Pb en profondeur, il est possible de donner un âge aux différents niveaux d'une colonne sédimentaire et donc d'estimer le taux de sédimentation. L'activité du ^{210}Pb dans le sédiment est fonction du ^{210}Pb apporté avec les particules (dit ^{210}Pb en excès, $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) et du ^{210}Pb produit par la décroissance *in situ* du ^{226}Ra ($T_{1/2}=1620$ ans) que l'on appelle ^{210}Pb supporté.

Selon les principes de la radioactivité, l'activité A (Bq.kg^{-1}) se trouvant à une profondeur donnée s'exprime comme suit:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad (17)$$

Où

A_0 représente l'activité spécifique en surface du sédiment ;
 t représente le temps écoulé pour se retrouver à la profondeur x ;
 λ représente la constante de désintégration du ^{210}Pb ($0,0311 \text{ a}^{-1}$).

Toutes fois, la distribution du plomb dans une carotte de sédiment peut être perturbée par plusieurs processus qui peuvent rendre plus compliquée l'évaluation de la datation, notamment les phénomènes de diffusion, de bioturbation, de remobilisation et de granulométrie (Matiscoff et Robins, 1987 ; *in* Nouredine, 2007).

Deux modèles sont principalement utilisés pour déterminer le taux de sédimentation dans le milieu marin. Ils sont tous les deux basés sur les hypothèses suivantes :

- Une sédimentation continue ;
- Une absence de remise en suspension à l'interface eau-sédiment ;
- Une absence de mobilité ou de redistribution du ^{210}Pb dans les sédiments.

Le premier modèle s'appelle « Constant Rate Supply » (CRS), et le deuxième s'appelle « Constant Initial Concentration » (CIC) (Appleby et Olfield, 1978 ; *in* Laissaoui et *al.*, 2008).

Dans le premier modèle, on suppose un apport de ^{210}Pb de l'atmosphère constant dans le temps, fournissant un apport constant au sédiment, indépendamment de tout changement lié au taux de sédimentation. Ce dernier peut varier selon qu'il y a une dilution ou une concentration du ^{210}Pb .

Dans le modèle « CRS », l'activité A du ^{210}Pb cumulée, en dessous du sédiment à une profondeur x est calculé à partir de l'expression :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A} \quad (18)$$

Dans le deuxième modèle, le rythme d'accumulation varie dans le temps, naturellement ou par cause d'activités anthropiques qui favorisent ou diminuent l'apport de matière. Cela se traduit par des profils de ^{210}Pb non exponentiels en profondeur. L'hypothèse de base de ce modèle est que la concentration initiale de ^{210}Pb dans chaque tranche de sédiment est constante (Miralles, 2004, Sabatier,2006).

$$T_m = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left| \frac{({}^{210}\text{Pb}_{ex}^0)}{({}^{210}\text{Pb}_{ex}^m)} \right| \quad (19)$$

Où T_m représente l'âge à la profondeur X_m

2.2.5.2. Modèles de datation par le ${}^{137}\text{Cs}$

La présence du ${}^{137}\text{Cs}$ dans l'environnement a montré qu'il peut être utilisé comme un bon traceur isotopique pour évaluer la sédimentation produite dans les carottes sédimentaires pour une durée de 40 à 50 ans, depuis le début de l'armement nucléaire. L'utilisation d'un traceur isotopique comme le ${}^{210}\text{Pb}$ peut être utile et importante, mais si d'autres traceurs radioactifs sont considérés, les résultats de l'étude seront complémentaires et plus fiables. Le ${}^{137}\text{Cs}$ utilisé conjointement avec la mesure du ${}^{210}\text{Pb}_{\text{excès}}$ est connu comme étant un outil très utile pour l'étude d'une sédimentation (Pfitzner, 2004 ; *in* Noureddine, 2007).

La présence du ${}^{137}\text{Cs}$ dans le milieu marin, selon que son activité soit faible ou importante, apparaît sous forme de deux pics, l'un correspondant aux retombées de 1963 et l'autre à celles de Tchernobyl (1986), s'il n'y a aucune bioturbation ou remise en suspension. La distance au niveau du profil qui sépare les deux pics de 1963 et 1986 permet le calcul du taux de sédimentation moyen.

Résultats
et
discussion

1. Les métaux traces dans les sédiments superficiels

1.1. Répartition géographique des teneurs

1.1.1. Le zinc

Les concentrations en zinc appartiennent à l'intervalle [85,81-400,63] $\mu\text{g/g}$ de poids sec. La moyenne de cette distribution est de $139,06 \pm 79,51 \mu\text{g/g}$.

La plus faible teneur s'observe à la station 17 la plus profonde, située sur la radiale à 140 m de profondeur. Quand à la teneur la plus élevée, elle se retrouve à la station 2 (située dans le bassin du vieux port).

Les teneurs élevées en zinc présentées au niveau de toutes les stations du port résulteraient d'une contamination due aux rejets urbains, du trafic maritime et du séjour en rade des navires (dissolution des peintures antifouling). Malgré la proximité des sources de pollution, notamment l'oued El Harrach, les teneurs des stations 4, 5 et 8 sont faibles, à l'inverse des stations 6 et 7. En plus de la nature des sédiments "sable fin" dans ces trois stations, la cause de ces concentrations faibles serait due à ce que le zinc, comme d'autres métaux aussi, se trouve probablement dans une forme chimique lessivable et/ou mobilisable par la remise en suspension du sédiment et son brassage superficiel à des profondeurs très faibles.

Les concentrations en zinc le long de la radiale montrent un gradient décroissant de la côte vers le large (fig. 14).

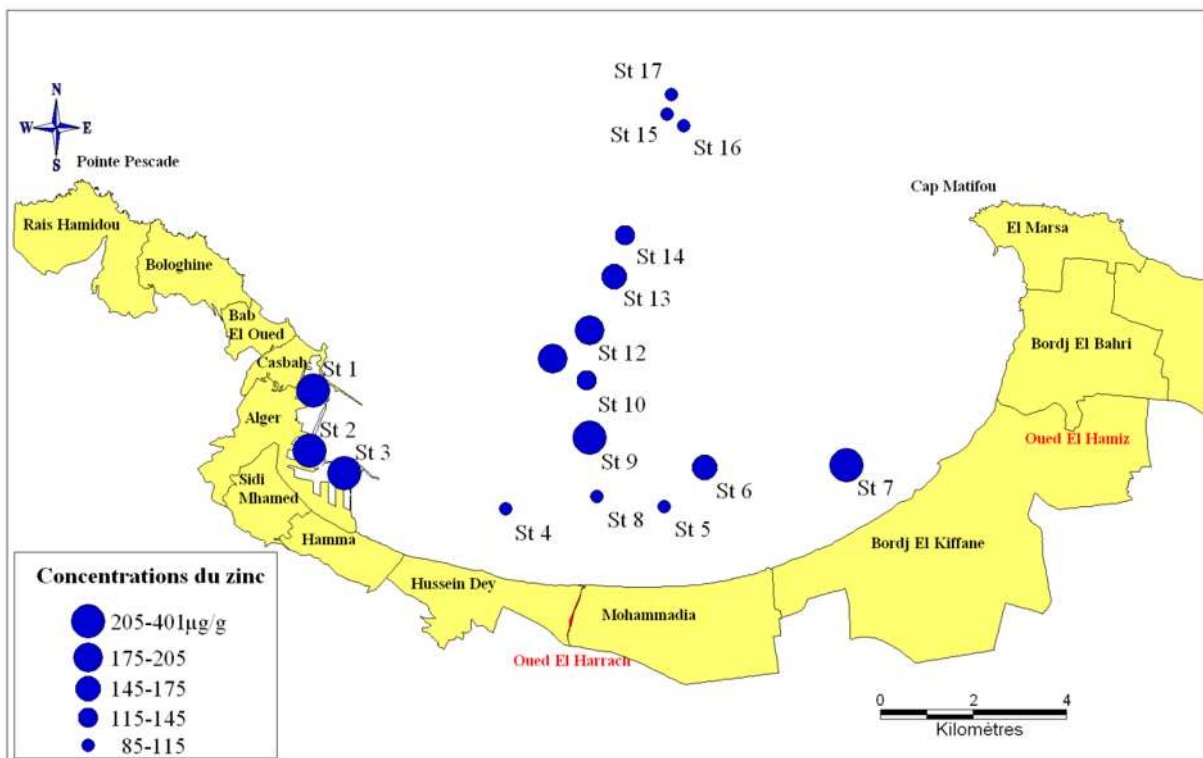


Fig.14 : Répartition du zinc dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger

1.1.2. Le manganèse

Le sédiment superficiel présente des concentrations en manganèse qui varient entre un minimum de $195,43 \mu\text{g/g}$ (station 1) et un maximum de $540,67 \mu\text{g/g}$ (station 7) avec une moyenne de $287,54 \pm 85,44 \mu\text{g/g}$.

Les stations du port montrent des faibles valeurs. À l'inverse, les stations situées en zone côtière et particulièrement face aux embouchures des oueds contiennent des teneurs en manganèse plus élevées que celles des sédiments du large.

Cet enrichissement en manganèse qui semble être indépendant de la granulométrie et qui a été également observé par Maouche (1987) résulterait, à la suite du phénomène de

floculation d'une sédimentation rapide à l'interface eau douce-eau salée (Chester et Stoner,1975).

Selon Span (1984), sous les conditions physico-chimiques réunies en mer, en face des embouchures des fleuves, les hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium précipitent. Aussi, les teneurs maximales en l'élément en question sont –elles présentes, comme c'est le cas pour cette étude. L'étude de Luther et al. (1994 ; in Souren,1998) montre que ce métal peut être complexé par les ligands organiques, spécialement dans les zones à fortes teneurs en matière organique.

A l'exception de la station la plus profonde (17), les concentrations en manganèse le long de la radiale montrent un gradient décroissant très net de la côte vers le large (fig.15).

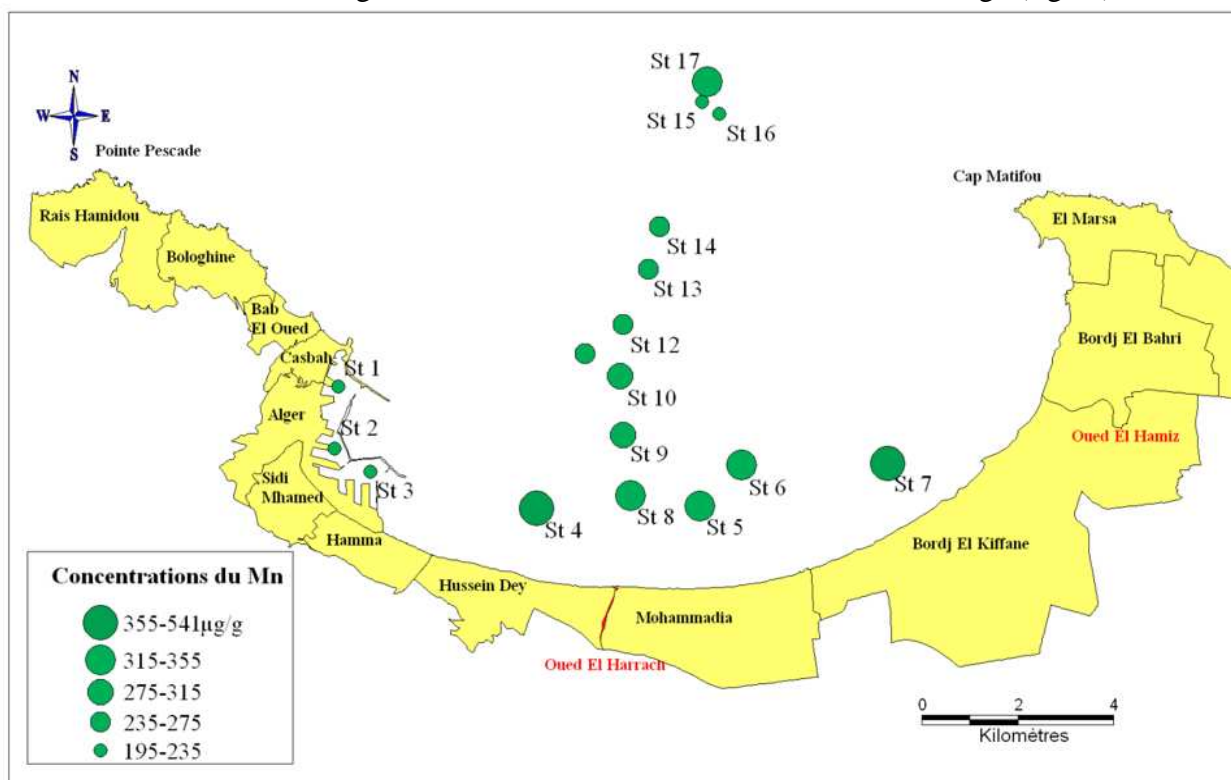


Fig.15 : Répartition du manganèse dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger

1.1.3. Le cuivre

Les teneurs en cuivre sont comprises entre un minimum de 15,75 µg/g (station 7) et un maximum de 143,51 µg/g (station 2). La moyenne est de l'ordre de $37,05 \pm 33,24$ µg/g.

Les teneurs les plus faibles en cet élément sont observées en zone côtière (proche des embouchures des oueds) alors que les plus élevées sont observées au port (fig.16). Les cinq stations côtières présentent une concentration quasi stationnaire avec une moyenne de 17,88 µg/g. les autres stations le long de la radiale présentent, par contre, un léger gradient décroissant en fonction de la profondeur.

Par ailleurs, la distribution de ce métal semble fonction de la texture sédimentaire. Effectivement, les vases sableuses et les vases présentent les plus fortes teneurs, à l'inverse du sable.

De plus, le trafic maritime et le séjour des navires, dans la zone de mouillage ont probablement contribué à enrichir les sédiments du large en cuivre.

Les organismes vivants qui auraient adsorbé ou assimilé le cuivre présent dans l'eau de mer principalement sous forme de complexes organiques et qui est indispensable à leur

développement auraient par transport vertical également enrichi les sédiments en cuivre particulière.

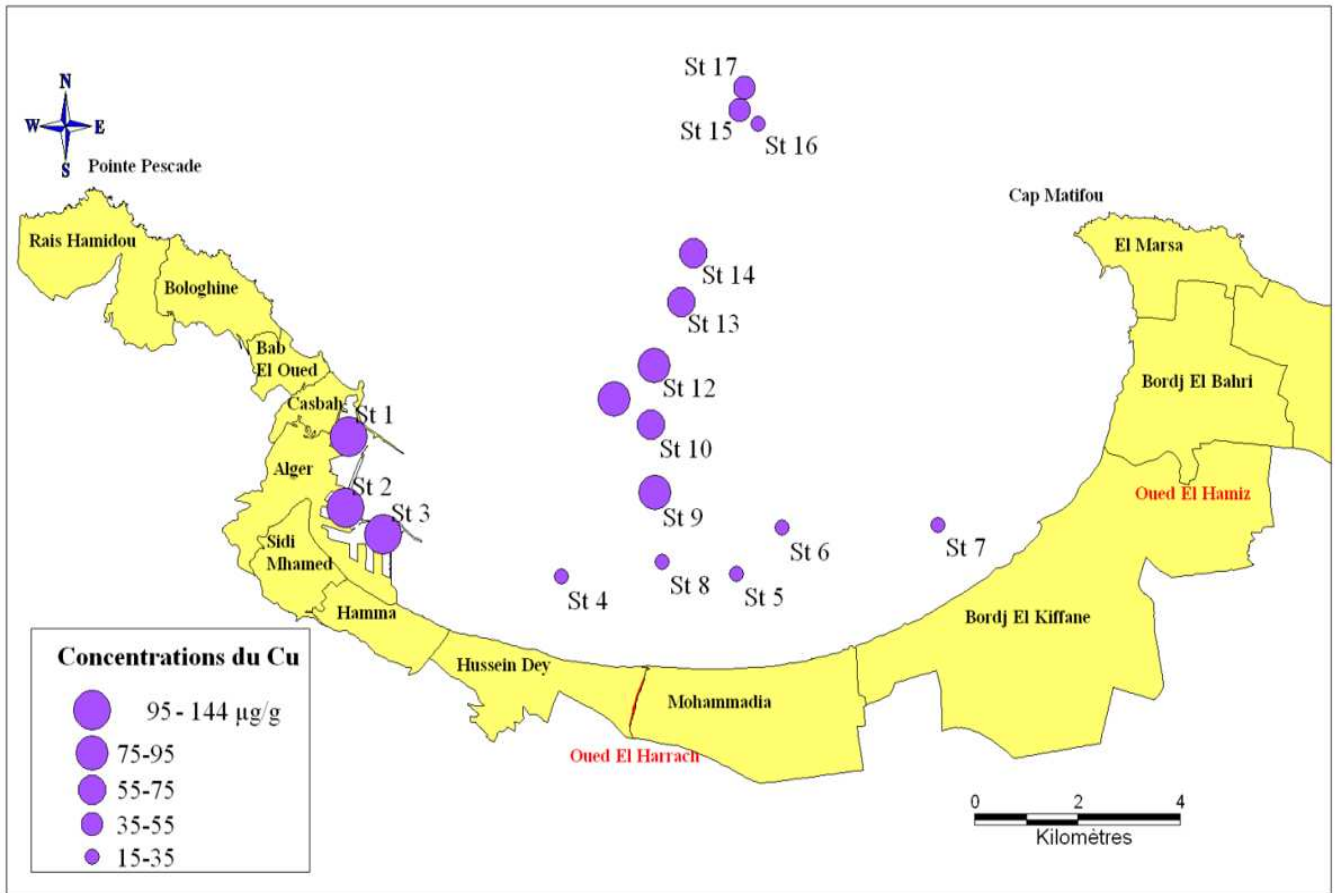


Fig.16 : Répartition du cuivre dans les sédiments superficiels de la baie d’Alger

1.1.4. Le nickel

Les teneurs en nickel sont comprises entre 31,74 µg/g et 47,98 µg/g avec une moyenne de $40,69 \pm 4,57$ µg/g. Le minimum et le maximum sont respectivement observés au niveau des stations 1 et 6.

En général, la distribution géographique du nickel paraît suivre celle du manganèse (§1.1.2). Les teneurs les plus élevées en cet élément sont observées en zone côtière (proche des embouchures des oueds) alors que les plus faibles sont observées au port (fig.17). La concentration de ces stations côtières est quasi stationnaire avec une moyenne de 46,48 µg/g. Contrairement à ces stations, celles de la radiales présentent des concentrations en nickel qui manifestent un léger gradient décroissant de la côte vers le large, à l’exception de la station 17.

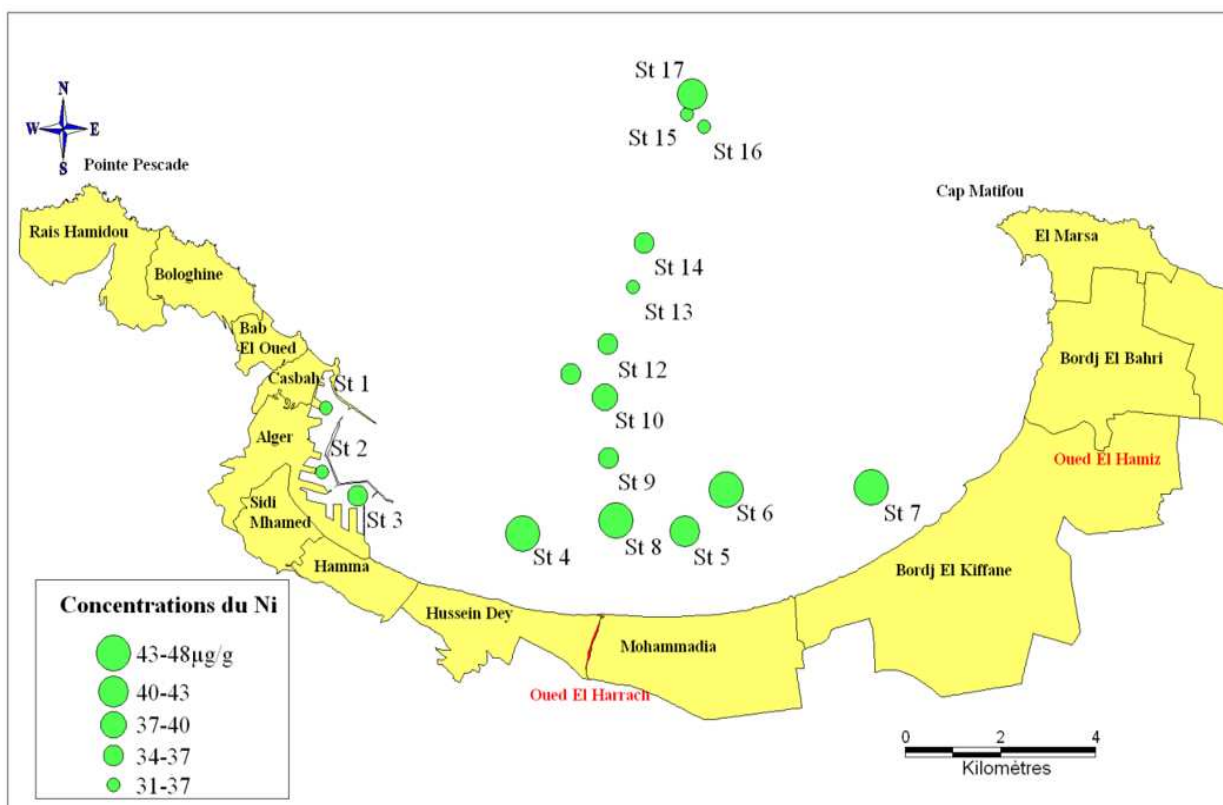


Fig.17 : Répartition du nickel dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger

1.1.5. Le chrome

Les teneurs en chrome du sédiment superficiel sont comprises entre $8,95 \mu\text{g/g}$ et $33,97 \mu\text{g/g}$ avec une moyenne de $22,06 \pm 6,18 \mu\text{g/g}$. Le minimum de chrome est observé à la station 12, tandis que le maximum est observé à la station 9.

Les stations 2 et 3 du port présentent des concentrations élevées et proches du maximum (sédiment vaseux) tandis que la station 1 présente une faible concentration proche du minimum (sable légèrement vaseux). Les stations 4, 5, 6 et 7 situées proches du rivage (proximité des sources de pollution) présentent des concentrations faibles et stationnaires, comme pour le cuivre, situées entre $18,71$ et $20,74 \mu\text{g/g}$.

Les dix stations situées sur la radiale montrent des teneurs légèrement plus faibles où on arrive à nuancer un léger gradient décroissant, mais qui n'est pas régulier (fig.18).

Le chrome un est constituant des pigments des peintures marines (Ringot, 1982 *in* Rezzoug, 2000). la concentration maximale en chrome semble aussi être due à la capacité de rétention par les vases d'éléments. Les faibles teneurs en chrome présentes aux stations 1, 12, 4, 5, 6 et 7 seraient fonction d'une part, de la nature du sédiment (sable fin à vaseux) et d'autres parts, d'une remise en suspension par brassage des eaux et du sédiment superficiel.

En ce qui concerne les teneurs en chrome des stations du large, elles pourraient provenir en partie de l'érosion de roches relativement riches en chrome. Des rejets atmosphériques de la zone industrielle et des aérosols terrigènes représentent peut être une autre source de chrome.

Cet élément peut être adsorbé ou ingérée par les organismes vivants. Effectivement, Kastner (1981 ; *in* Chiffolleau, 1994) a trouvé des concentrations en chrome de l'ordre de 8 mg/kg dans les tests siliceux des diatomées. Aussi, les teneurs des stations du large,

résulteraient-elles aussi de la sédimentation de déjections ou de la sédimentation d'organismes morts.

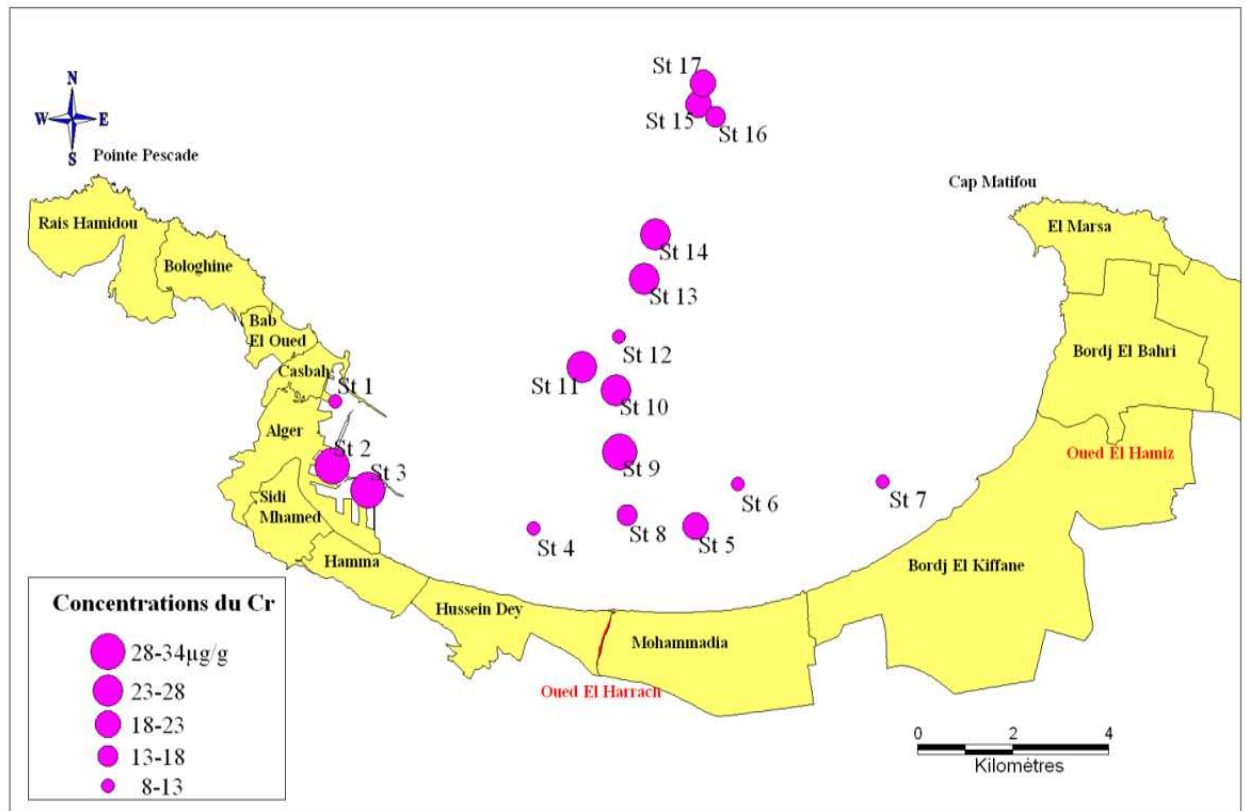


Fig.18 : Répartition du chrome dans les sédiments superficiel

1.1.6. Le fer

Les teneurs en fer fluctuent entre 28,26 mg/g (station 10) et 45,69 mg/g (station 8) avec une moyenne de l'ordre de 36,21 mg/g.

La distribution du fer est globalement comparable à celle du manganèse et nickel (fig.19).

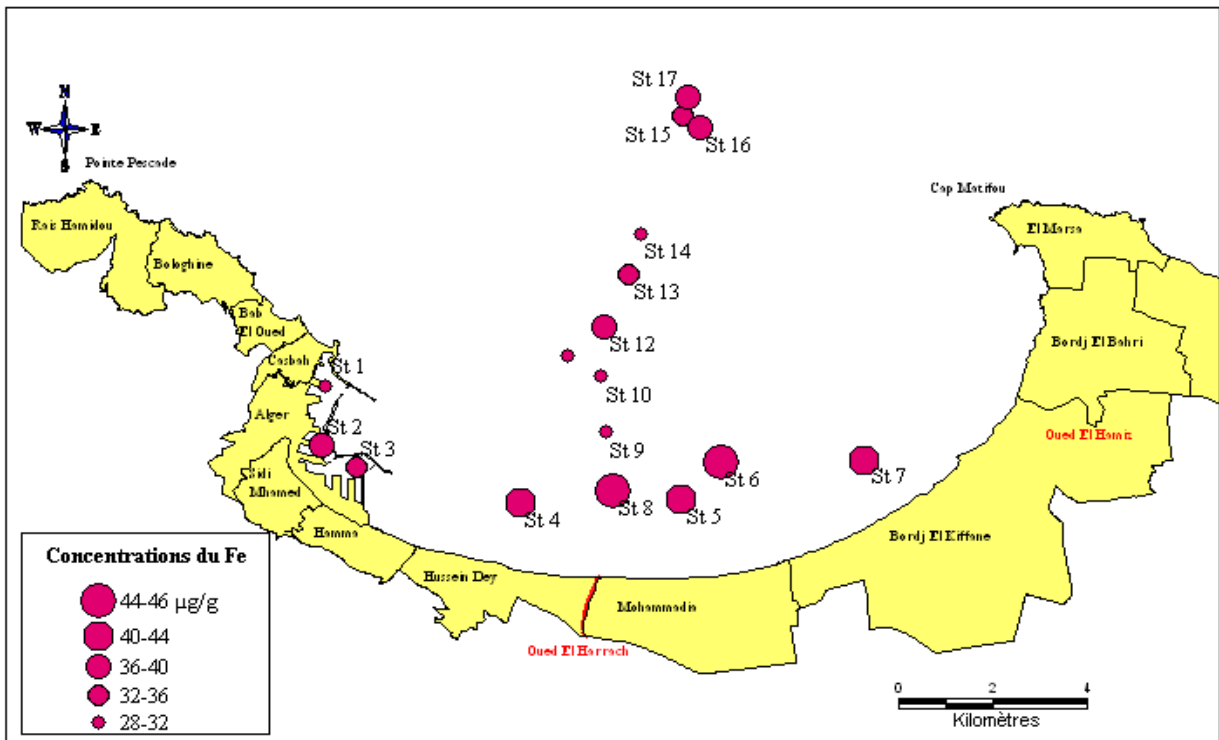


Fig.19 : Répartition du fer dans les sédiments superficiels

1.1.7. Variation des concentrations des six métaux traces

Les stations du port d'Alger montrent des teneurs élevées en Zn, Mn et Cu et des teneurs faibles pour les autres métaux (fig.20).

Les stations situées en face le secteur d' El Hamma jusqu'au secteur Ouest de l'oued El Hamiz montrent des concentrations excessives en Mn et un peu en Cu. Les concentrations des six métaux le long de la radiale montrent un gradient décroissant de la côte vers le large, à l'exception de la station 17 qui présente des anomalies pour certains métaux.

D'une manière générale, la figure (20) illustre bien la distribution des six métaux dans les différentes stations qui représentent l'ensemble du site étudié. De cette figure on peut relever aisément quelques observations importantes :

- **Anomalie dans les stations côtières** : due à l'influence de l'embouchure de l'oued El Harrach et son voisinage immédiat : Certains métaux ont une distribution plus ou moins homogènes, mais qui présentent clairement une anomalie significative dans leurs concentration au niveau des cinq stations suivantes 4, 5, 6, 7, et 8 et qui se trouvent dans la zone côtière en face oued el Harrach et son voisinage immédiat à l'Est et à l'Ouest. Cette anomalie est positive pour certains métaux qui présentent des concentrations significativement élevées : C'est le cas du Mn, du Fe et du Ni. pour d'autre métaux, cette anomalie est négative où les métaux manifestent des concentrations significativement faibles. C'est le cas du Cu, du Cr et, en partie, du Zn.

Cette anomalie ne peut être due qu'à l'influence de l'oued El Harrach par ses apports terrigènes qui peut être combinée, aussi, avec l'effet côtier par la nature du sédiment et autres facteurs tels que l'hydrodynamisme ... etc.

- **Anomalie du port d'Alger :** Certains métaux manifestent des concentrations excessivement élevées dans les trois stations prélevées dans le port d'alger. C'est le cas du Zn, Cu et relativement le Cr. l'anomalie du port d'Alger est due à la pollution de ses sédiments par l'apport anthropique.
- **Gradient de concentration** (en fonction de la profondeur) : en faisant abstraction de l'anomalie des sédiments côtiers, et d'une manière générale, la quasi-totalité des métaux manifestent un gradient de concentration décroissant en fonction de la profondeur. Ce gradient de concentration est très significatif pour certains métaux tel que le Zn, Cu et Mn. Cependant pour d'autre, on arrive juste à le nuancer, c'est le cas du Ni et Cr. Par contre pour Fe, il faut inclure l'anomalie des sédiments côtiers pour en parler.
- **Anomalie de la station la plus profonde :** Le sédiment de la station la plus profonde (station 17), contrairement aux sédiments des stations les plus proches, manifeste des concentrations excessivement élevées pour certains métaux. c'est le cas du Ni et du Mn.

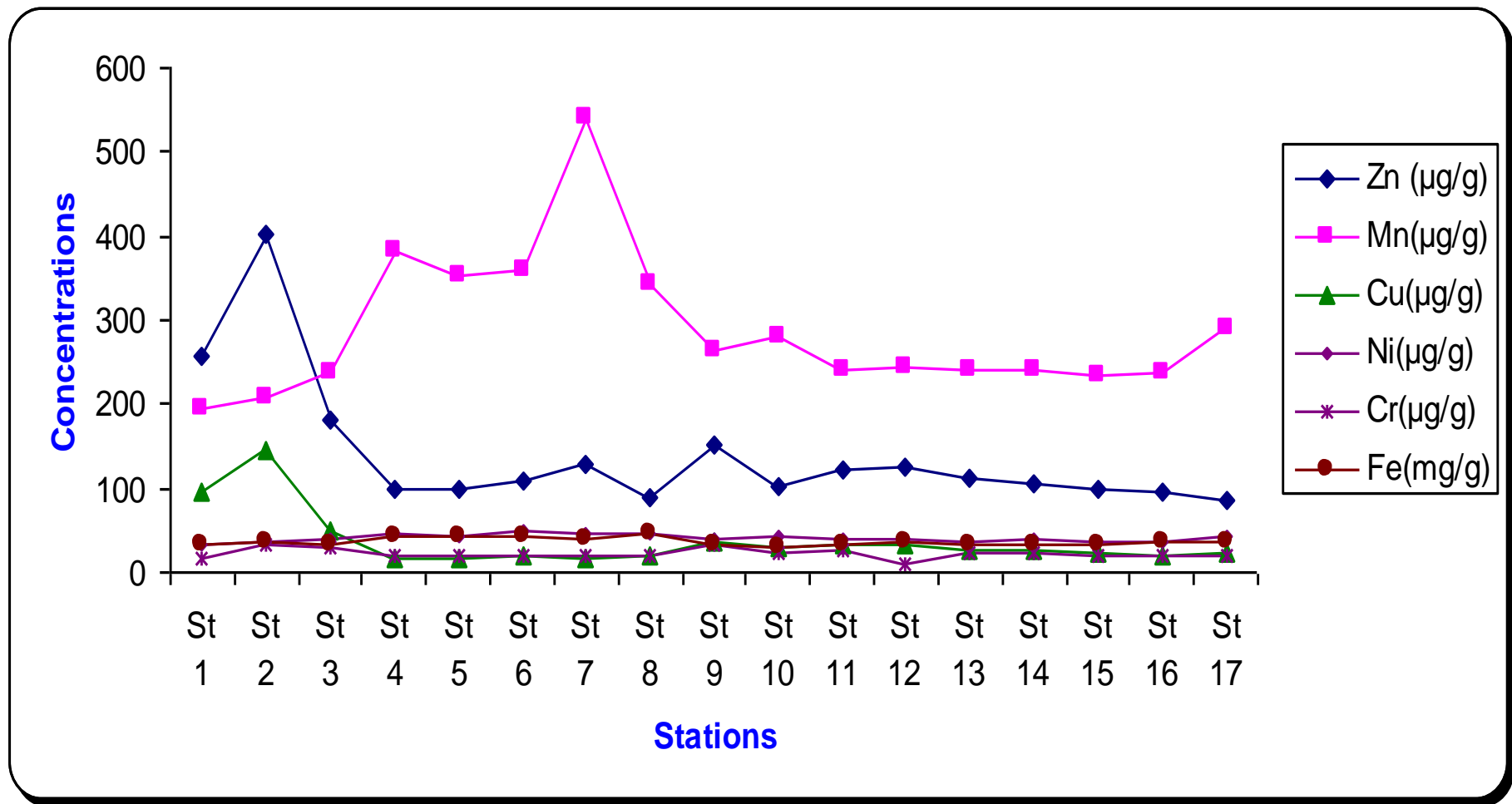


Fig.20 : Variation des concentrations en métaux traces dans les sédiments superficielles de la baie d'Alger

1.2. Estimation du niveau de contamination du sédiment marin superficiel de la baie d'Alger

L'estimation du niveau de contamination du sédiment marin superficiel de la baie d'Alger par les métaux traces étudiés (Zn, Mn, Cu, Ni, Cr et Fe) est réalisée par :

- Comparaison des teneurs en métaux traces avec celles obtenues dans d'autres études au niveau de la baie et d'autres sites de la côte algérienne ;
- Calcul d'indices de contamination ;
- Applications statistiques

1.2.1. Comparaison des teneurs en métaux traces avec celles obtenues dans d'autres études au niveau de la baie et d'autres sites de la côte algérienne

La comparaison avec les travaux antérieurs est donnée à titre indicatif (Tab. 3), car l'étude des métaux lourds est habituellement portée sur la fraction fine du sédiment en raison de l'affinité des métaux pour les particules fines (argiles, matière organique et oxydes de Fe et de Mn) à l'exception de l'étude de Rouibah *et al.*(2005) qui est portée sur la fraction totale. Les concentrations moyennes des métaux Zn, Mn, Cu, Cr et Fe sont supérieures à celles trouvées par Rezzoug (2000) dans les deux golfes de Bejaia et de Skikda, à l'exception du chrome dans le golf de Bejaia.

Les concentrations minimales et maximales des métaux Zn et Cu dans les échantillons de notre étude sont supérieures à celles trouvées par Rouibah et al. (2005).

Les concentrations trouvées dans le port sont comprises dans l'intervalle des concentrations trouvé par Amranie et Bala (1998).

Les concentrations minimales du Mn, Cu et du Cr sont inférieures à celles trouvées par Benoud et Mallem (1990), Boudjellal et al. (1993) et Maouche (1987).

Pour le zinc, la valeur minimale est supérieure à celle trouvée par Benoud et Mallem (1990), Boudjellal (1993) et inférieure à la valeur de Maouche (1987).

Tab. 4: Comparaison des teneurs en métaux traces avec celles obtenues dans d'autres études

Sites d'étude	Métaux					
	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Fe
	(µg/g)					(mg/g)
Baie d'Alger Présente étude	85,81-400,63 (139,06)	195,43-540,67 (287,45)	15,7-143,5 (37,05)	31,74-47,98 (40,69)	8,95-33,97 (22,06)	28,26 - 45,69 (36,21)
Littoral Algérois <i>(Rouibah et al.,2005)</i>	36,77-156,8	/	6,08-32,65	/	/	/
Golf de Béjaia <i>(Rezzoug,2000)</i>	97,8	296,8	19,07	/	23,69	1,90
Golf de Skikda <i>(Rezzoug,2000)</i>	78,4	297,1	10,27	/	14,80	2,60
Port d'Alger <i>(Amranie et bala, 1998)</i>	134,4 -1335,8	135,06-258,11	15,2-262,07	/	/	24-39,12
Baie d'Alger <i>(Benoud et Mallem,1990)</i>	59,81-256,08	200-372.00	23,40-78,52		14,40-62,55	
Baie d'Alger <i>(Boudjellal et al.,1993)</i>	60,25-255,93	198,8-370	23,47-78,52	/	14,19-62,71	/
Baie d'Alger <i>(Maouche,1987)</i>	123-157	260-316	24-51	/	/	3,8-4,8

1.2.2. Calcul d'indices de contamination

Les résultats du calcul des indices de contamination pour les six métaux étudiés sont présentés dans le tableau 4. Ces résultats montrent que les teneurs déterminées pour tous les métaux étudiés dans le sédiment superficiel sont considérées comme normales à l'exception de celles du zinc dans la station 1 et cuivre dans les stations 1 et 2.

Tab. 5 : Indices de contamination calculés pour les métaux traces étudiés dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger selon la méthode de l'A.B.R.M.C (1988).

Métaux	IC		
	Intervalles des IC	Moyenne (µg/g) (n=17)	Interprétation
Zn	0,97-4,55	1,58	3 ≤ IC ≤ 10 pour la station 2 (pollution) Concentrations normales pour toutes les autres stations (IC ≤ 3)
Mn	0,48-1,35	0,71	Concentrations normales pour toutes les stations
Cu	0,60-5,51	1,42	3 ≤ IC ≤ 10 pour les stations 1 et 2 (pollution) Concentrations normales pour toutes les autres stations
Ni	0,70-1,06	0,90	Concentrations normales pour toutes les autres stations (IC ≤ 3)
Cr	0,19-0,75	0,49	Concentrations normales pour toutes les autres stations
Fe	1,41-2,28	1,81	Concentrations normales pour toutes les autres stations (IC ≤ 3)

1.2.3. Applications statistiques

Dans le but de pouvoir expliquer les relations que les métaux peuvent avoir les uns par rapport aux autres dans le sédiment, des corrélations entre les métaux sont réalisées. Pour cela, à partir de (n) couples de variable (éléments métalliques) une droite de régression linéaire de la forme ($Y = aX + b$) est obtenue par la méthode des moindres carrés.

Les coefficients de corrélation (r) calculés, compris dans l'intervalle [-1, 1], permettent de vérifier l'existence ou non d'une relation (ou corrélation) entre les deux éléments considérés. L'étude des corrélations linéaires inter-éléments fait apparaître deux groupes de corrélations positives. Le premier groupe présente des corrélations significatives, à l'inverse, dans le second, elles sont faibles ou peu significatives (tab.5 ; fig.21).

Les couples Mn-Ni, Mn-Fe, Cu-Ni, Zn-Cu et Ni-Fe montrent des coefficients de corrélations significatifs et plus particulièrement le couple Zn-Cu. Maouche (1987) a obtenu un coefficient satisfaisant (0,67) pour le couple Zn-Cu.

L'association Mn-Fe, peut souligner une liaison au moins partielle du manganèse avec les oxydes et les hydroxydes de fer. Les corrélations positives entre les cinq couples signifieraient que ces éléments évoluent dans le même sens.

Les corrélations non significatives constatées entre tous les autres couples de métaux laisse penser que ces éléments évoluent indépendamment les uns par rapport aux autres.

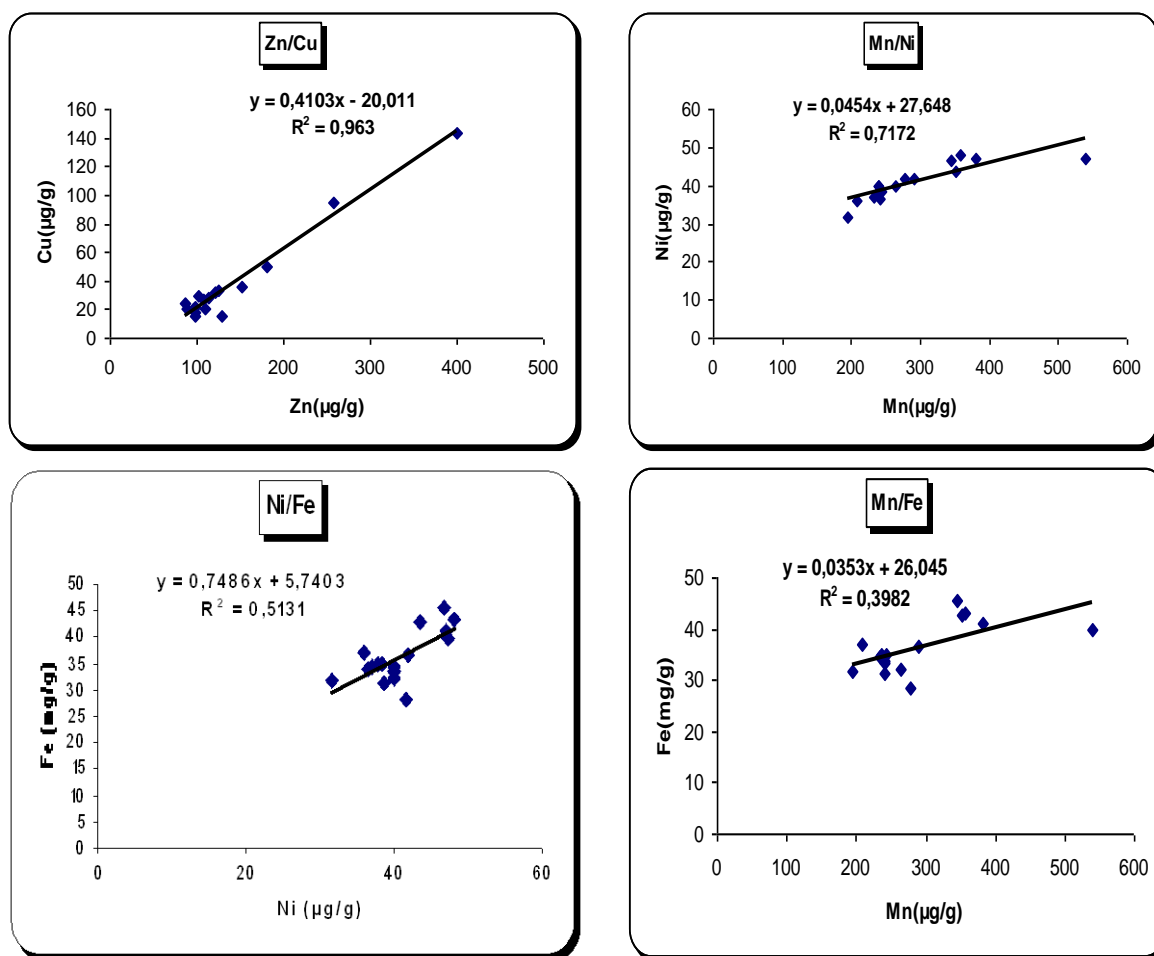


Fig.21 : Corrélations positives inter-éléments dans le sédiment superficiel

Tab.6 : matrice de corrélation inter-éléments dans le sédiment superficiel de la baie d'Alger

	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Fe
Zn	1					
Mn	0,1306	1				
Cu	0,963	0,23561	1			
Ni	0,2595	0,7172	0,3549	1		
Cr	0,2008	0,0588	0,163	0,0209	1	
Fe	0,0304	0,3982	0,0605	0,5131	0,0497	1

2. Les métaux traces dans les carottes sédimentaires

2.1. Présentation des profils des métaux dans les deux carottes

2.1.1. Profils du Zinc

Les concentrations obtenues pour le zinc dans la carotte CM-I varient dans l'intervalle $[111,73 - 375,58]$ $\mu\text{g/g}$ avec une moyenne de $178,89 \pm 80,12$ $\mu\text{g/g}$. La teneur la plus faible se trouve à [24-26] cm de la surface de la carotte et la plus forte concentration est détectée à [5-6] cm.

Le zinc dans la carotte CM-II présente des concentrations qui fluctuent entre 98,74 et 110,6 $\mu\text{g/g}$ avec une moyenne $104,12 \pm 3,69 \mu\text{g/g}$. la valeur la plus élevée est observée en surface [4 -5]cm, tandis que la plus faible concentration est détectée à [26-27] cm. Le profil de zinc dans cette carotte présente une distribution verticale relativement très stable (fig.22).

Le profil du zinc dans la carotte CM-I montre la présence de deux pics. l'un petit est situé au niveau de [1-1,5] cm et l'autre plus important au niveau de [5-6] cm. A partir de cette profondeur, les valeurs diminuent progressivement avec peu de fluctuation pour rejoindre les concentrations du profil de la carotte CM-II à 27 cm de profondeur. Cette anomalie en deux pics peut représenter un événement important discontinu ou en deux phases. Il serait important de déterminer la période de l'événement pour l'expliquer ou en trouver la cause. Vraisemblablement, cet événement pourrait s'agir d'une immersion de sédiments contaminés. Il serait peu probable de penser à un apport import par l'oued El Harrach. Autres types d'événements accidentels ne sont pas à écarter

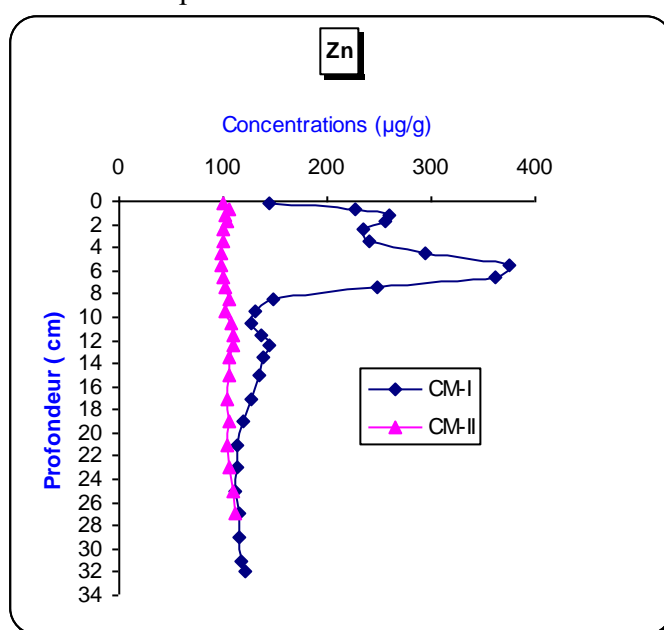


Fig.22 : Profils des concentrations du zinc (Zn) dans les deux carottes (CM-I à 30,5 m de profondeur et CM-II à 116 m de profondeur)

2.1.2. Profils du Manganèse

Le sédiment de la carotte CM-I présente des concentrations en manganèse qui varient entre un minimum de $236,77 \mu\text{g/g}$ à [1-1,5] cm de profondeur et un maximum de $272,94 \mu\text{g/g}$ à [7-8] cm de profondeur et une moyenne de $257,74 \pm 9,60 \mu\text{g/g}$.

En ce qui concerne la carotte CM-II, les limites de concentration en ce métal sont de $222,35 \mu\text{g/g}$ enregistrée à [2-3] cm de profondeur, et de $248,1 \mu\text{g/g}$ à [26-27] cm (c'est à la même profondeur que la teneur maximale du zinc dans cette carotte est observée). La moyenne de cette distribution est de $236,19 \pm 8,72 \mu\text{g/g}$.

Les profils obtenus pour ce métal dans les deux carottes de sédiment présentent de faibles fluctuations à différentes profondeurs (fig.23).

Le profil de la carotte CM-II permet de séparer la colonne du sédiment en deux zones classiquement connues. La zone de bioturbation (ou oxic) de 0 à environ 3 cm de profondeur. Elle est caractérisée par une diminution des teneurs. Tandis que la zone sans bioturbation (ou anoxique) s'étend à partir de 3 cm de profondeur. Nous observons que les teneurs augmentent et

évoluent de la même manière que pour la carotte CM-I à partir de 10 cm de profondeur, mais avec des taux plus faibles.

Les teneurs de Mn des deux carottes n'évoluent pas de la même façon entre 0 et 10 cm de profondeur. En effet, dans cette profondeur le profil de la carotte CM-I présente deux pics similaires à ceux observés pour le Zn, mais légèrement décalé en profondeurs : le premier à 5 cm et l'autre à 8 cm. Cette anomalie perturbe le profil du Mn et ne permet pas de séparer le sédiment en deux zones classiquement connues comme au niveau de la carotte CM-II.

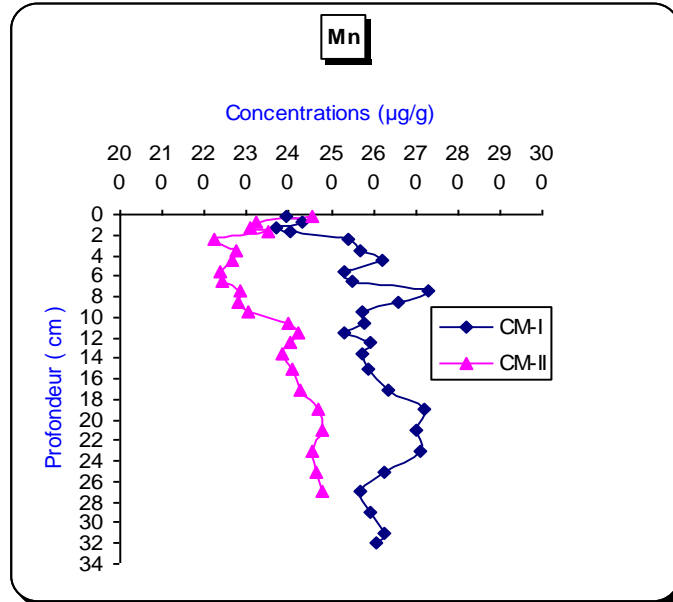


Fig.23 : Profils des concentrations du manganèse (Mn) dans les deux carottes

2.1.3. Profils du Cuivre

Les concentrations en cuivre dans la carotte CM-I varient entre un minimum de 26,81µg/g observé à [22-24] cm et un maximum de 66,96µg/g observé à [5-6] cm. La moyenne de cette distribution hétérogène est de l'ordre de $36,92 \pm 11,62$ µg/g. Dans cette carotte, comme pour le Zn et le Mn, le Cu présente aussi une anomalie en deux pics de concentrations (24).

En ce qui concerne la carotte CM-II, les teneurs varient entre un minimum de 19,92µg/g observé à [26-27] cm (c'est à la même profondeur que les teneurs maximales du zinc et manganèse sont observées), et un maximum de 26,98µg/g observé à [8-9]cm.

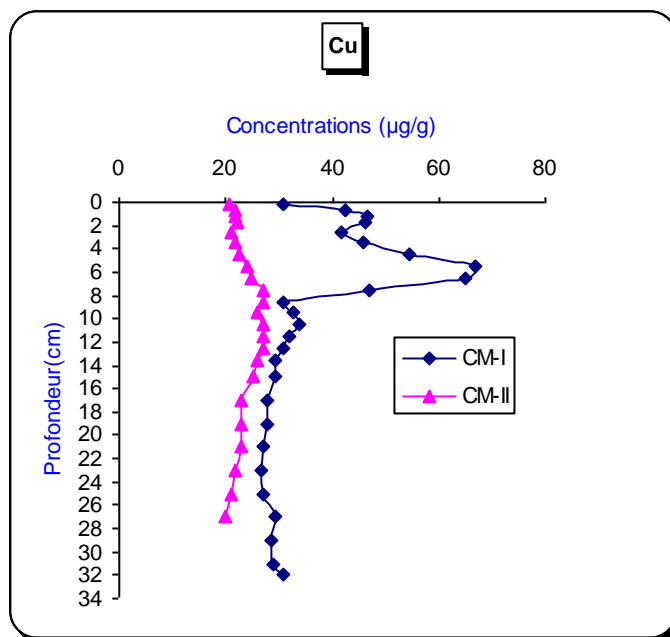


Fig.24 : Profils des concentrations du cuivre dans les deux carottes

2.1.4. Profils du Nickel

La carotte de sédiment CM-I montre des concentrations en ce métal variant entre un maximum de 42,99 µg/g à [7-8]cm (c'est à la même profondeur que la teneur maximale du Mn est observée) et un minimum de 37,69µg/g à [11-12] cm avec une moyenne de $40,25 \pm 1,37 \mu\text{g/g}$.

Les teneurs en nickel dans le sédiment de la carotte CM-II sont comprises entre 38,71 et 44,96 µg/g avec une moyenne de $22,08 \pm 1,56 \mu\text{g/g}$.

Le minimum et le maximum sont respectivement observés au niveau des profondeurs de [2-3] cm et de [10-11]cm. Pour le nickel, dans la carotte CM-I, il est difficile de parler de l'anomalie observée par les métaux précédents (fig.25).

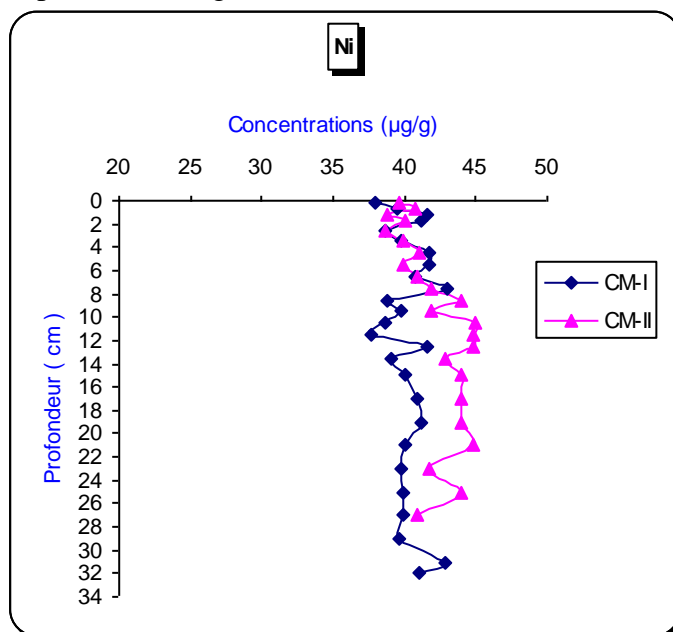


Fig.25 : Profils des concentrations du nickel dans les deux carottes

2.1.5. Profils du chrome

Les concentrations de chrome se trouvent dans l'intervalle [19,79-83,33] $\mu\text{g/g}$ dans la carotte de sédiment CM-I avec une moyenne de $37,17 \pm 19,65 \mu\text{g/g}$. Le minimum et le maximum se trouvent respectivement à [28-30] et [6-7]cm.

La carotte CM-II montre des valeurs variant entre $18,95 \mu\text{g/g}$ localisée à [9-10]cm et une teneur de $24,92 \mu\text{g/g}$ mesurée à une profondeur de [12-13]cm de la surface de la carotte. La moyenne de cette distribution est de $22,08 \pm 1,56 \mu\text{g/g}$.

Cet élément manifeste clairement deux pics de concentration qui représentent l'anomalie observée par les autres éléments précédents (fig.26).

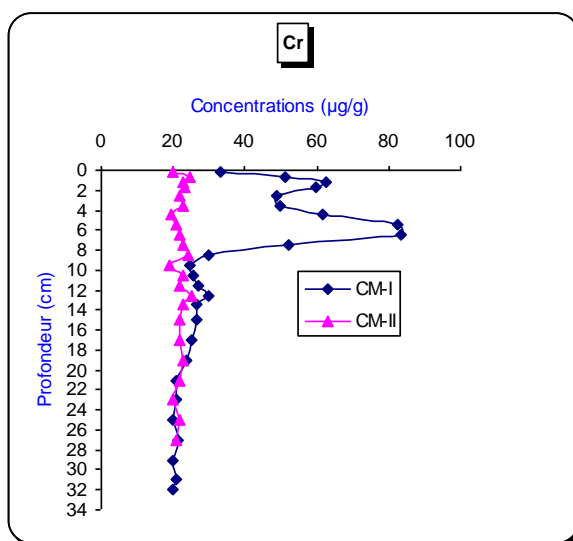


Fig.26 : Profils des concentrations du chrome dans les deux carottes sédimentaires

2.1.6. Profils du fer

La carotte CM-I montre des concentrations en ce métal entre un minimum de $33,78 \text{ mg/g}$ à [1-1,5]cm et un maximum de $42,73 \text{ mg/g}$ à [8-9]cm.

La carotte CM-II montre des concentrations entre un minimum de $23,77 \text{ mg/g}$ à [14-16]cm et un maximum de $41,16 \text{ mg/g}$ à [10-11]cm. A partir de 8cm, on observe une succession de minima et maxima tendant vers une diminution dans la carotte CM-II.

Les profils des deux carottes présentent des fluctuations le long de la profondeur (fig.27). Celles de la carotte CM-II sont assez importantes, surtout à partir de 8 cm de profondeurs. Ceci ne permet pas d'affirmer la présence de l'anomalie observée par les autres éléments. En effet, on peut nuancer difficilement, pour les deux carottes, deux pic de concentration, mais qui sont décalés en profondeur, surtout ceux de la carotte CM-II.

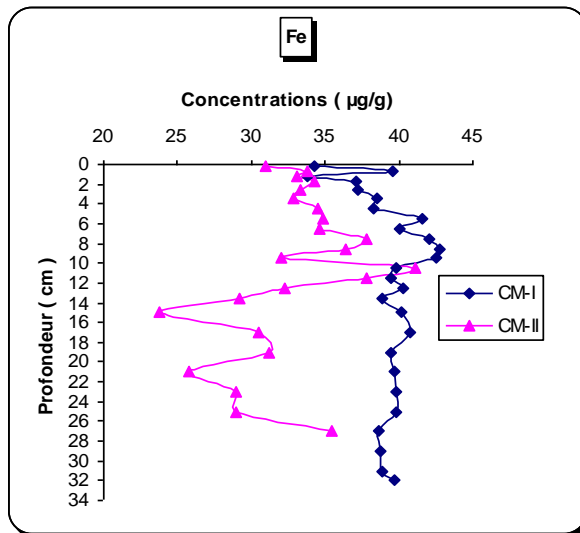


Fig.27 : Profils des concentrations du fer dans les deux carottes sédimentaires

2.1.7. Profils des six métaux de la carotte CM-I

Les concentrations des six métaux déterminées au niveau de la carotte CM-I montrent, d'une manière générale, deux genres de profils (fig.28). Le premier est marqué par un maximum de concentration (deux pics) en surface et une diminution en profondeur : cas du Cr, du Cu et du Zn. Tandis que le deuxième est marqué par distribution plus ou moins hétérogène de la surface vers la profondeur : cas du Fe, du Ni et Mn.

Le premier genre de profil manifeste, en effet, l'anomalie de pollution observée qui reste à identifier et expliquer.

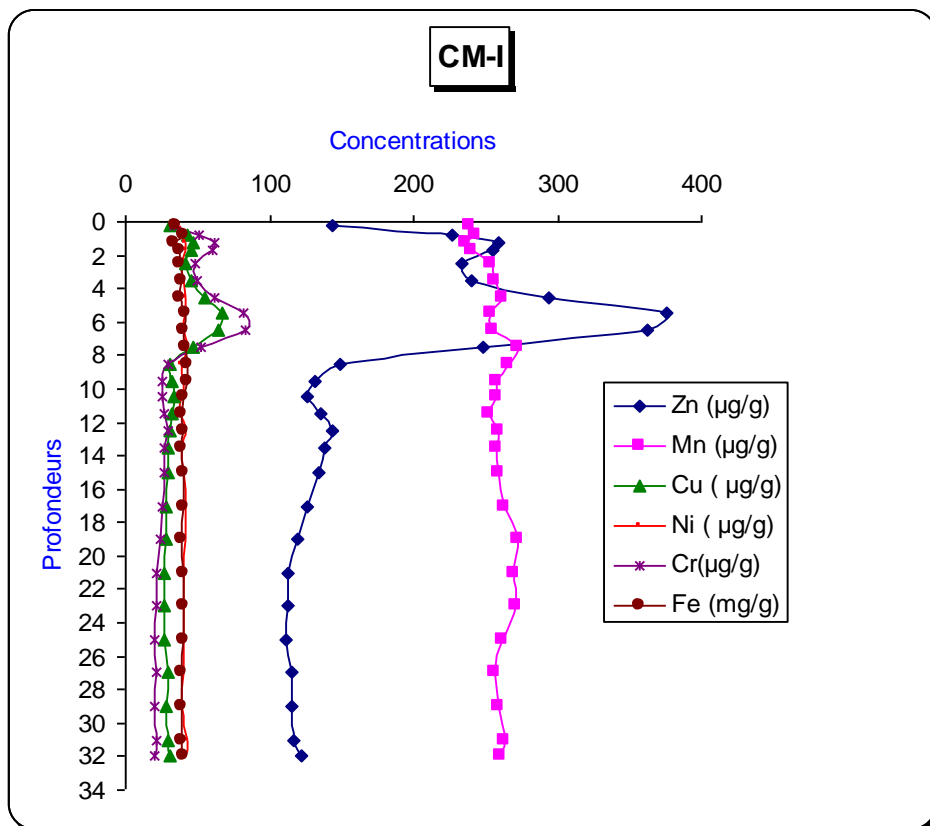


Fig.28 : Profils des six métaux dans la carotte sédimentaire CM-I

2.1.8. Profils des six métaux de la carotte CM-II

Les concentrations des six métaux déterminés au niveau de la carotte sédimentaire CM-II montrent, d'une manière générale, une distribution semblable pour les six métaux. Les concentrations varient entre les échantillons mais en moyennes elles restent quasiment constantes avec la profondeur (fig.29). Ces distributions révèlent que la source des métaux traces peut être naturelle et que l'apport des métaux d'origine anthropique serait faible et négligeable.

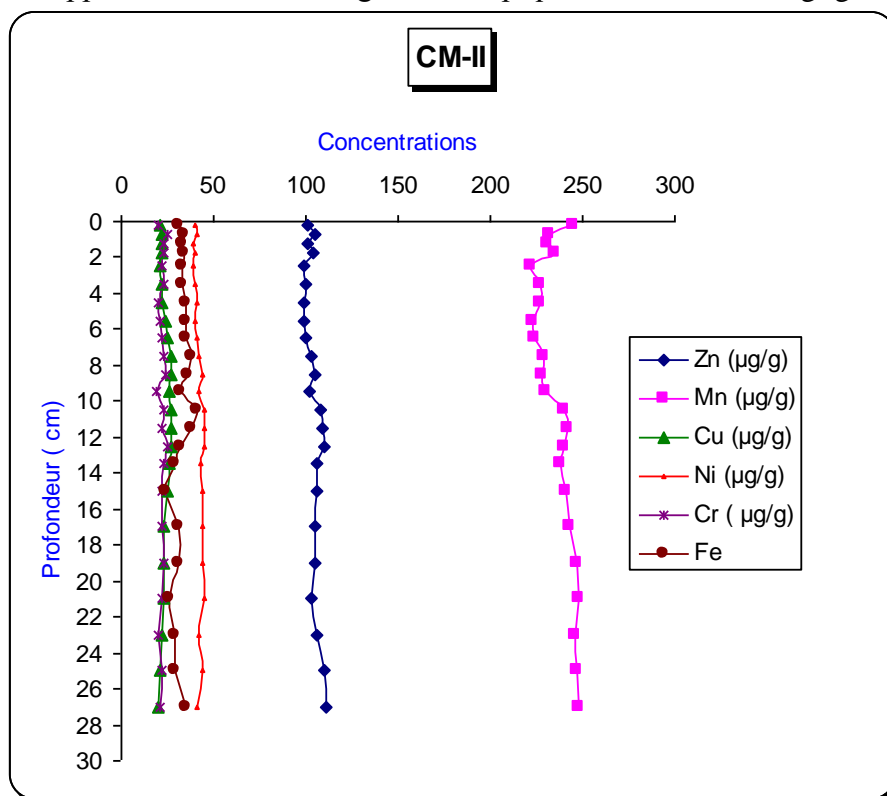


Fig.29 : Profils des six métaux dans la carotte CM-II

2.2. Discussion

2.2.1. Le zinc

Dans le sédiment, les phénomènes d'absorption et de précipitation du zinc sont favorisés lors d'une forte présence des argiles et des oxydes de fer et de manganèse (Cauwet et Faguet, 1981). Le zinc montre à la fois pour les argiles, les oxydes de fer et manganèse et la matière organique (Cauwet, 1985).

La couche superficielle ou oxisque des deux carottes se caractérise par la présence des oxydes de fer et de manganèse qui expliquent les concentrations élevées du zinc.

De plus, le zinc peut co-précipiter avec la matière organique et les minéraux argileux. Les travaux effectués par Leclaire (1972) et par Caulet (1972) ont montré que la sédimentation dans la baie d'Alger comprend des faciès argileux.

2.2.2. Le manganèse

Le profil de la carotte CM-II a permis de séparer le sédiment en deux couches (de bioturbation et sans bioturbation), à l'inverse du profil de la carotte CM-I. Dans cette dernière, cette séparation n'a pas pu être observée pas le Mn. La raison peut résider dans le signal qui a pu être masqué par l'anomalie trouvée dans plusieurs métaux et peut être aussi dans le Mn.

Nous pouvons signaler que nous avons pu échantillonner à la surface de la carotte CM-I (par le carottier) deux animaux (un crabe et un petit poisson *Xynodus saurus*).

Dans la zone oxique, le manganèse devrait se trouver en majeure partie sous forme d'oxyde de manganèse (MnO_2). La dégradation bactérienne de la matière organique consomme l'oxygène présent, par conséquent, la quantité de matière organique dans le sédiment est nécessairement plus importante sur des fonds modérés côtiers, la dégradation de cette dernière se poursuit par consommation d'autres accepteurs comme le MnO_2 . Dans ces conditions anoxiques, l'oxyde de manganèse devient instable et est donc réduit en Mn^{+2} , ce qui expliquerait la diminution rapide des concentrations du Mn dans la première couche à une valeur qui devrait être plus stable dans la deuxième couche.

En général, dans les conditions réductrices, le Mn se libère sous forme ionique dans l'eau interstitielle. Le Mn libéré diffuse dans les eaux interstitielles. Il peut se précipiter dans les niveaux supérieurs sous forme d'oxyde ou dans les niveaux plus profonds sous forme de carbonates (et aussi de sulfures). Ces processus peuvent expliquer les fortes teneurs de Mn observés en profondeur dans les deux carottes.

2.2.3. Le cuivre

Dans la couche qui se caractérise par de faibles concentrations en oxygène, il peut y avoir formation de sulfures de cuivre (CuS), ce qui permet d'expliquer, dans le sédiment anoxique le Cu soit sous forme de CuS ou adsorbé sur la matière organique (Rapins et al.,1982).

2.2.4. Le nickel

Dans l'eau de mer, la majeure partie du nickel se trouve sous forme soluble et dans le sédiment sa répartition est liée aux facteurs granulométriques et à la richesse du sédiment en matière organique. Le nickel pourrait être associé aux oxydes de fer et de manganèse (Rapin et al.,1982) qui sont abondants dans la couche oxique ou bien à la matière organique, généralement riche dans les eaux de la marge continentale..

2.2.5. Le chrome

le chrome se retrouve en phase totalement dissoute sous forme Cr(III) dans les bassins anoxiques, alors que les eaux océaniques bien oxygénées favorisent la présence de la forme Cr(VI)(Alzieu et al.,1999). En milieu océanique, l'incorporation partielle du chrome dissous aux fractions biogéniques siliceuses ou carbonatées provoque une légère diminution des concentrations au voisinage de la surface, la sédimentation et la minéralisation ultérieure de ces phases porteuses provoquant un enrichissement des eaux de fond

2.2.6. Le fer

Le fer est l'un des 4 éléments les plus abondants dans la terre. Les concentrations relevées sont habituellement rencontrées dans la nature. Ses fluctuations importantes dans les sédiments profonds sont dépendantes des conditions où se réalise la diagenèse. En effet, comme le Mn, le fer est réduit dans la couche de surface pour diffuser dans les eaux interstitielles. Le fer libéré peut diffuser en surface pour s'oxyder à nouveau ou migrer en profondeur où il peut se précipiter, surtout sous forme de sulfure de fer.

2.3. Corrélations inter-métaux dans les deux carottes (CM-I et CM-II)

Des corrélations entre les six métaux étudiés avec les 26 échantillons de la carotte CM-1 ont été effectuées. Uniquement 3 corrélations significatives et positives ont été observées pour les 3 couples d'éléments suivants : Zn - Cu, Zn - Cr, Cu - Cr (Tab.6).

Ce qui expliquerait les corrélations significatives est que les teneurs les plus élevées en ces éléments proviennent des mêmes sources de contamination proche de la région telle que l'industrie chimique des peintures d'El Harrach qui est susceptible de rejeter des déchets riches en métaux.

Ces corrélations signifient que pour les trois couples, les éléments sont gouvernés par les mêmes facteurs (chimique, géochimique et/ou anthropique ...etc.).

La corrélation non significative entre le couple Mn-Fe impliquerait que ces deux métaux donnent des liaisons plus ou moins partielles résultant à des faibles associations entre eux.

Les corrélations non significatives constatées entre tous les autres couples de métaux laisseraient penser que ces éléments évoluent indépendamment les uns des autres et ayant probablement les apports et des sources différents et irréguliers.

Les corrélations inter-métaux réalisées entre les concentrations des six métaux déterminés dans la carotte CM-II sont non significatives (Tab.6), excepté le couple Zn-Mn qui présente une corrélation positive avec un coefficient de corrélation $r = 0,53$ (fig.30).

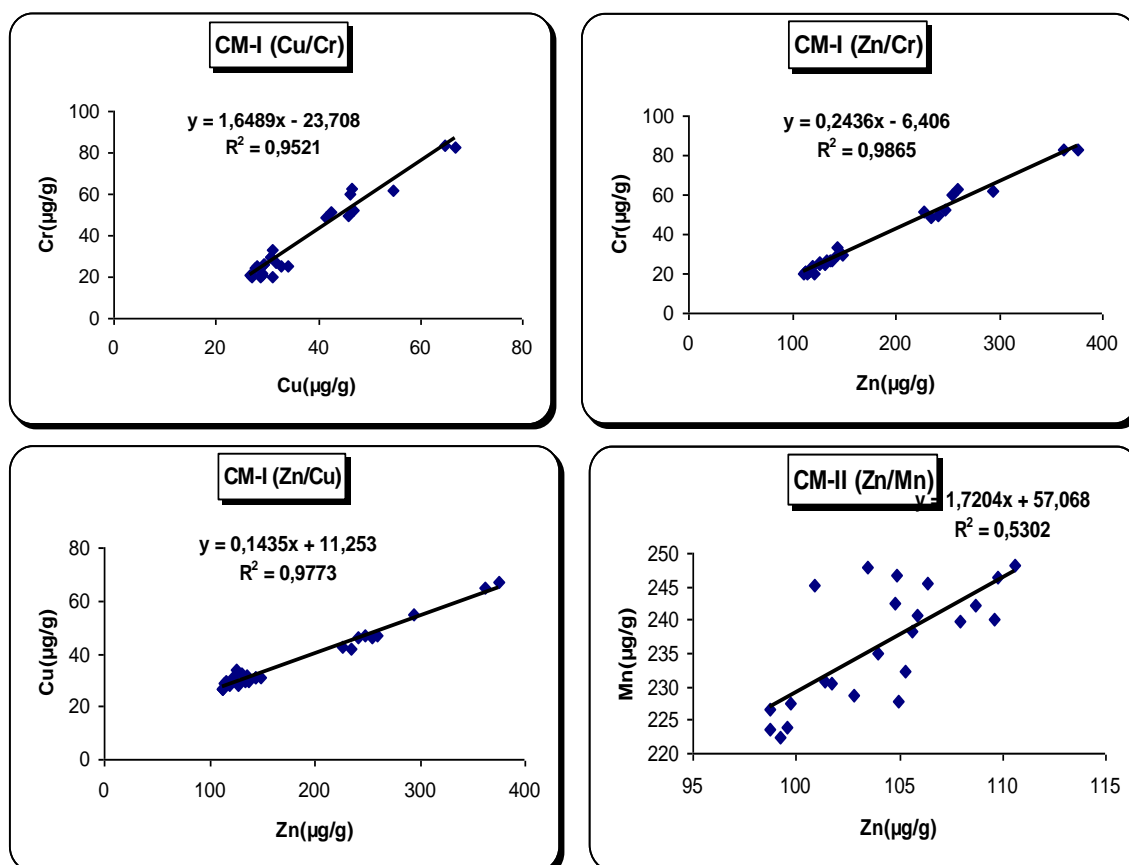


Fig .30 : Corrélations positives inter-métaux dans les deux carottes

Tab.7: matrice de corrélation inter-éléments dans les deux carottes sédimentaires

	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Fe
CM-I						
Zn	1					
Mn	0,1309	1				
Cu	0,9773	0,1106	1			
Ni	0,1191	0,0559	0,1222	1		
Cr	0,9865	0,1857	0,9521	0,1061	1	
Fe	0,0083	0,429	0,0016	0,0181	0,0225	1
CM-II						
Zn	1					
Mn	0,5302	1				
Cu	0,0295	0,0331	1			
Ni	0,4371	0,2993	0,3421	1		
Cr	0,1053	0,0039	0,089	0,071	1	
Fe	0,0008	0,1661	0,0983	0,0167	0,0314	1

2.4. Evaluation du degré de pollution : calcul des indices de contamination

Les niveaux de contaminations des deux carottes de sédiments sont estimés grâce aux indices de contamination à partir de la formule (12) donnée par l'A.B.R.M.C (1988) dont les intervalles sont repris dans le tableau suivant :

Tab 8: Intervalles des indices de contamination (IC) des deux carottes (CM-I et CM-II)

Métaux Carotte	Zn	Mn	Cu	Ni	Cr	Fe
CM-I	1,26-4,26	0,59-0,68	1,03-2,57	0,83-0,95	0,43-1,85	1,68-2,13
CM-II	1,12-1,25	0,55-0,62	0,76-1,03	0,86-0,99	0,42-0,55	1,18-2,05

Ainsi, il apparaît de cette estimation que les sédiments des deux carottes pour le Mn, le Cu, le Ni et le Fe présentent un état normal avec des indices de contaminations ne dépassant pas la valeur de 3.

Enfin, on peut dire que les indices de contamination de la carotte CM-I sont plus élevés que ceux calculés pour la carotte CM-II (à l'exception du Ni). Ceci s'expliquerait par la profondeur de prélèvement.

2.5. Comparaison des concentrations en éléments métalliques des deux carottes prélevées à Alger avec celles de certaines régions de la côte algérienne

Dans le tableau (8) ci-après, une brève comparaison de nos résultats avec les résultats de certaines régions de la côte algérienne. Les sites de prélèvements pour les deux études antérieures se trouvaient beaucoup plus loin de la côte et donc moins sujets à des apports anthropiques.

La concentration moyenne du zinc dans la carotte CM-I est supérieure à celle de la carotte CM-II et celle trouvée par les deux auteurs. Les concentrations moyennes du Mn dans les deux carottes sont inférieures aux valeurs trouvées par Matmed (2004), et comparable avec la valeur moyenne

de Athmani (2007). La concentration moyenne du Cu dans la carotte CM-I est comparable à celle trouvée par Athmani (2007) au large de la baie d'Annaba, tandis que la concentration moyenne dans la carotte CM - II est comparable à celle trouvée par Matmed (2004).

Pour le nickel, les concentrations moyennes des deux carottes sont comparables à celles trouvées par les deux auteurs.

Les concentrations moyennes du Cr dans les deux carottes sont plus faibles que celles trouvées dans les études antérieures qui peut être expliqué par la méthode de minéralisation utilisée. Le chrome est un métal difficile à extraire, il le faut l'acide fluorhydrique (HF), que nous n'avons pas utilisé.

Tab.9 : Tableau comparatif des résultats en métaux traces des deux carottes avec certaines régions de la côte algérienne

Métaux	Présente étude		Matmed ,2004		Athmani,2007
	Baie d'Alger		Baie d'Alger (960m)	Région de Jijel (270 m)	Région d'Annaba (520m)
	CM-I(30,5 m)	CM-II(116 m)			
Zn($\mu\text{g/g}$)	111,73-375,58 (178,89)	98,74-110,6 (104,12)	102,14-114,89 (109,38)	88,74 -105,34 (97,11)	75,90-99,09 (84,28)
Mn($\mu\text{g/g}$)	236,77-272,94 (257,74)	222,35-248,1 (236,19)	256,25-808,85 (417,49)	202,00-974,16 (350,55)	141,95-795,62 (245,16)
Cu($\mu\text{g/g}$)	26,81-66,96 (36,92)	19,92-26,98 (23,63)	23,74-30,27 (26,37)	21,90-34,15 (26,49)	29,68-42,10 (33,64)
Ni($\mu\text{g/g}$)	37,69-42,99 (40,25)	38,71-44,96 (42,07)	35,06-50,10 (40,20)	26,47-66,25 (38,16)	39,54-51,48 (44,94)
Cr($\mu\text{g/g}$)	19,79-83,33 (37,17)	18,95-24,92 (22,08)	30,73-119,54 (82,31)	46,69-143,13 (92,05)	62,68-110,58 (87,72)
Fe(mg/g)	33,78-42,73 (39,3)	23,77-41,16 (32,77)	/	/	/

3. Les radioéléments dans les sédiments

L'analyse par spectrométrie gamma des échantillons des différentes couches des carottes ainsi que des échantillons de sédiment de surface, a révélé la présence de radionucléides naturels, d'une part, et d'une radioactivité artificielle, d'autre part.

Les radionucléides naturels identifiés sont le ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi et le ^{210}Pb . En plus de ces radioéléments naturels, l'analyse a révélé également la présence d'un radionucléide artificiel dans tous les échantillons. Il s'agit du ^{137}Cs .

3.1. Répartition radiale des radioéléments naturels et artificiels

Les concentrations des radioéléments émetteurs gamma dans les sédiments superficiels sont résumées dans le tableau 9.

Les concentrations du ^{137}Cs et ^{210}Pb mesurées dans les sédiments de surface varient entre 0,52 (St 17) et 5,39 Bq/kg poids sec (St 12) ; et entre 25,56 (CR-II) et 178,63 Bq/kg (St 12), respectivement.

Tab. 10 : Concentration des radioéléments dans les sédiments de surface

Station	^{137}Cs (Bq/kg)	^{210}Pb (Bq/Kg)
St 3(14m)	4,34±0,04	104,89±0,03
St 8(19m)	1,90±0,05	37,67±0,03
St 12(60m)	5,39±0,04	178,63±0,03
St 17 (140m)	0,52±0,08	62,56±0,03
CR-II (0-1cm)	1,16±0,07	25,56±0,04
CR-I (0-1cm)	0,72±0,05	42,65±0,03

La station du port présente une concentration élevée pour les deux radioéléments et ceci peut être expliqué par la nature du sédiment (vase) et aussi par l'atténuation de l'hydrodynamisme, ce qui favorise la sédimentation des particules fines en suspension.

Les stations de la radiale proche de la côte montrent des faibles concentrations en ^{137}Cs et ^{210}Pb , et qui peuvent être expliquées par la nature sédimentaire de ces stations (sable fin).

La distribution de ces radioéléments le long de la radiale montre qu'au niveau de la station 12 on observe une activité maximale et une décroissance au-delà de cette station. Cette activité maximale est probablement due à l'abondance en matière en suspension et à l'hydrodynamisme favorable à leur sédimentation.

La variation des concentrations du ^{137}Cs est similaire à celle du ^{210}Pb le long de la radiale. Ce résultat confirme leur comportement identique dans le milieu marin, c'est-à-dire leur grande réactivité vis-à-vis des particules fines en suspension.

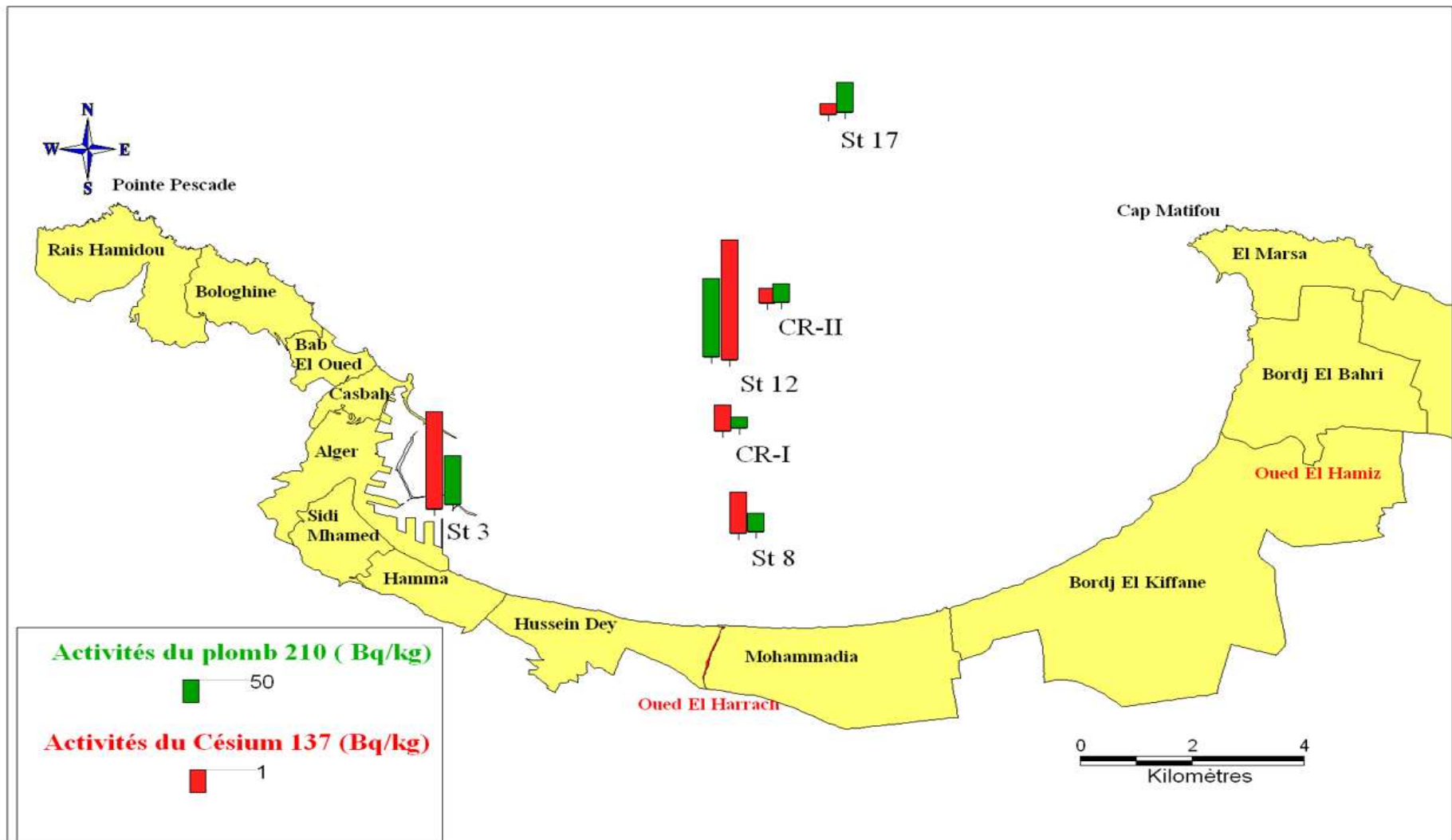


Fig.31 : Répartition du ^{137}Cs et du ^{210}Pb dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger

Nos résultats rejoignent par ailleurs les résultats trouvés par Noureddine et al., 1998 ; 2003 dans les baies de Ghazaouet, et Bouismail, respectivement.

3.2. Distribution verticale des radionucléides

3.2.1. Le ^{137}Cs

Le ^{137}Cs présente une affinité pour les particules fines et son déplacement dans la carotte de sédiment dépend principalement de la granulométrie, la capacité d'adsorption, la remise en suspension et la bioturbation. La carotte CR-III a été caractérisé par le profil de la porosité des sédiments en fonction de l'épaisseur de chaque couche, comme le montre la figure 32.

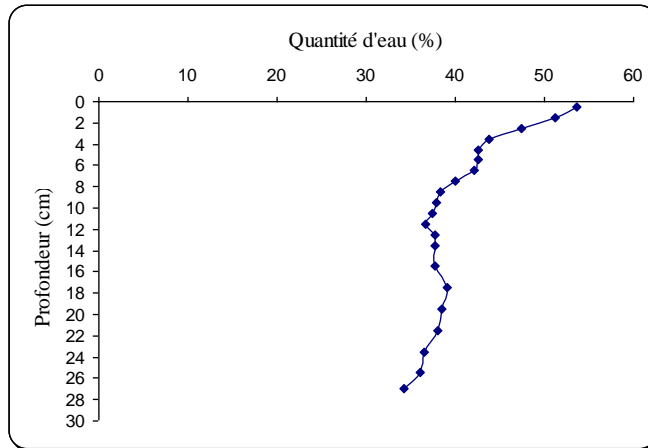


Fig.32 : Profil de la porosité en fonction de la profondeur dans la carotte CR-III

Les valeurs varient entre 54 et 34 % et montrent en général une décroissance de la porosité en fonction de la profondeur. Ce comportement est une caractéristique des sédiments fins.

Le niveau d'activité du ^{137}Cs le long de la carotte varie de 61,28 à 0,25 Bq/kg (tab.10).

A l'exception de l'anomalie trouvée dans la couche (0-1) cm, nos résultats rejoignent les résultats trouvés par Noureddine et al., 2003.

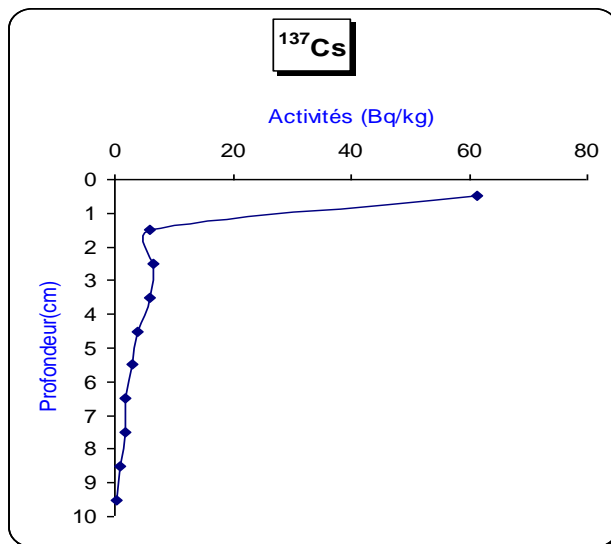


Fig.33 : Profil du ^{137}Cs dans la carotte de sédiment CR-III

3.2.2. Le ^{210}Pb

Le ^{210}Pb est caractérisé par son insolubilité dans l'eau de mer et sa fixation sur les particules en suspension l'entraîne au fond marin par sédimentation.

Le niveau d'activité du ^{210}Pb en Bq/kg le long de la carotte varie de 344 à 66,12 (tab.10). Son activité diminue de la surface des sédiments vers la profondeur de la carotte (fig.34).

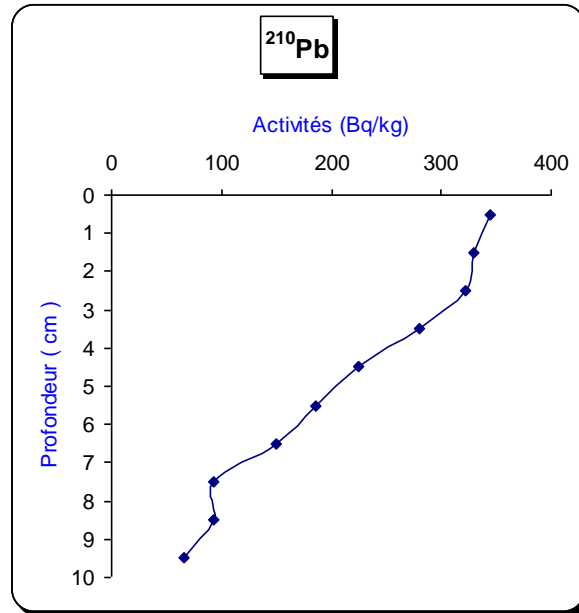


Fig.34: Profil du ^{210}Pb dans la carotte de sédiment CR-III

Tab.11 : Concentration (en Bq/kg poids sec) des radioéléments naturels et du ^{137}Cs dans la carotte CR-III

N°	Couches (cm)	^{210}Pb	^{214}Pb	^{214}Bi	^{226}Ra	^{137}Cs	^{210}Pb en excès
1	(0-1)	344,6	25,03	22,19	23,61	61,28	320,99
2	(1-2)	329,73	25,96	24,49	25,22	5,84	304,51
3	(2-3)	322,02	27,37	21,94	24,65	6,48	297,37
4	(3-4)	280,42	27,07	25,15	26,11	5,931	254,31
5	(4-5)	224,92	28,02	26,57	27,29	3,741	197,63
6	(5-6)	185,24	24,96	23,61	24,28	3,036	160,96
7	(6-7)	150,42	27,62	15,46	21,54	1,83	128,88
8	(7-8)	93,11	28,65	26,87	27,76	1,77	65,35
9	(8-9)	92,69	25,98	22,11	24,04	0,993	68,65
10	(9-10)	66,12	26,89	24,31	25,6	0,25	40,52

4. Datation des sédiments par le ^{210}Pb

L'activité du ^{210}Pb en excès dans le sédiment est exprimée par :

$$^{210}\text{Pb}_{\text{en excès}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{226}\text{Ra}$$

L'activité du ^{226}Ra a été calculée sur la base de l'équilibre séculaire du ^{214}Pb et du ^{214}Bi en prenant la valeur moyenne (tab.10).

Le profil du $^{210}\text{Pb}_{\text{en excès}}$ montre une décroissance radioactive en fonction de la profondeur.

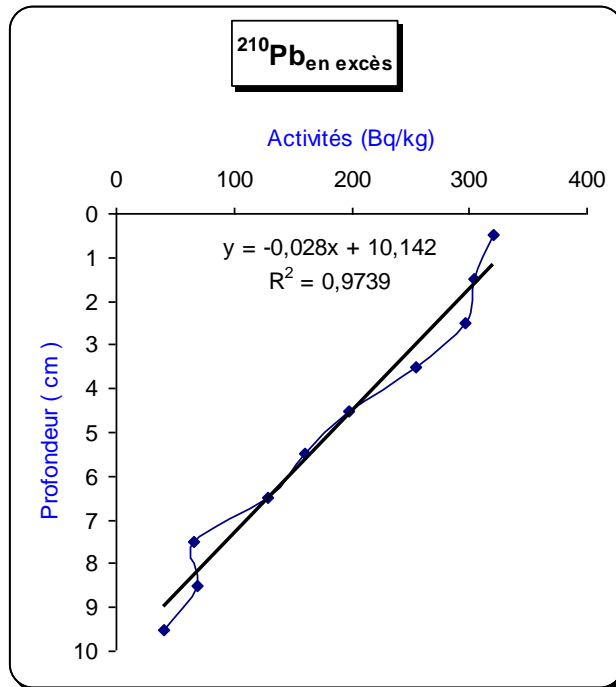


Fig.35 : Profil du ²¹⁰Pb_{en excès} dans la carotte CM-III

4.1. Estimation de la vitesse de sédimentation

Le taux de sédimentation (S) peut alors être exprimé par

$$S = \lambda x / (\text{Ln}(A_0/A_x))$$

Tab. 12 : Calcul du Ln ²¹⁰Pb_{en excès} le long de la carotte CR-III

Couches (cm)	²¹⁰ Pb _{en excès}	Ln ²¹⁰ Pb _{en excès}
(0-1)	320,99	5,77
(1-2)	304,51	5,71
(2-3)	297,37	5,69
(3-4)	254,31	5,53
(4-5)	197,63	5,28
(5-6)	160,96	5,08
(6-7)	128,88	4,85
(7-8)	65,35	4,17
(8-9)	68,65	4,22
(9-10)	40,52	3,7

On peut atteindre graphiquement **S** (fig.35), une vitesse moyenne de sédimentation

$$\text{Ln } ^{210}\text{Pb}_{\text{ex}} = -\lambda x / s + \text{Ln } ^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}^0$$

Donc , la pente = $-\lambda/s$; **S = 0,132 cm/an**

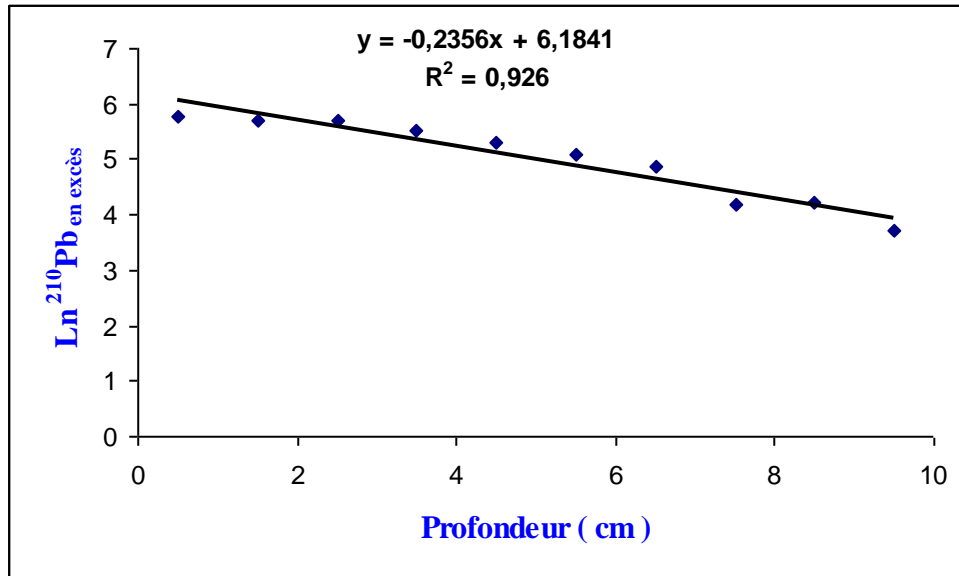


Fig.36 : Représentation graphique du $\text{Ln } ^{210}\text{Pb}_{\text{en excès}}$ en fonction de la profondeur

Numériquement ;

$$S = \lambda (x_2 - x_1) / \text{Ln } A_1 - \text{Ln } A_2$$

$$S = 0,0311 (7\text{cm} - 3\text{cm}) / \text{Ln } 297,37 - \text{Ln } 128,8 = 0,148 \text{ cm/an.}$$

La vitesse de sédimentation calculée dans le présent travail est comparable à celle trouvée par Nouredine et al., 2003 dans la baie de Bou Ismail (0,18 cm) et inférieure à celle trouvée pour la côte algérienne (Nouredine, 2007).

4.2. Datation du sédiment par le modèle CIC

Le modèle, CIC (Constant Initial Concentration) repose sur l'hypothèse que si le flux en ^{210}Pb ou le taux de sédimentation varie, ces variations sont opposées de telle sorte que l'activité initiale dans le sédiment de surface reste constante .

$$T_m = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left| \frac{(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}^0)}{(^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}^m)} \right|$$

Où T_m représente l'âge à la profondeur m

Le $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}^0 = 320,99 \text{ Bq/kg}$ à la couche (0-1) cm.

Tab. 13 : Chronologies des différentes couches sédimentaires de la carotte CR-III

Couches (cm)	$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$	$^{210}\text{Pb}_{\text{ex}} / ^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}^0$	T_m (ans)	T (années)
(1-2)	304,51	1,05	1	2008
(2-3)	297,37	1,079	2	2007
(3-4)	254,31	1,26	7	2002
(4-5)	197,63	1,62	15	1994
(5-6)	160,96	1,99	22	1987
(6-7)	128,88	2,49	29	1980
(7-8)	65,35	4,91	51	1958
(8-9)	68,65	4,67	49	1956
(9-10)	40,52	7,92	66	1939

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

La présente étude nous a permis d'estimer le niveau de la contamination radioactive et non radioactive (métaux traces) dans les sédiments superficiels et profonds de la baie d'Alger.

A la lumière des résultats obtenus, un diagnostic de l'état de la pollution métallique est établi.

La distribution des six métaux dans les sédiments superficiels montre certaines anomalies dans les cinq stations côtières (presque tous les métaux), dans le port d'Alger (Zn, Cu, et Cr) et dans la station (17) la plus profonde (Ni et Mn).

En faisant l'abstraction de l'anomalie des sédiments côtiers, et d'une manière générale, la quasi-totalité des métaux manifestent un gradient de concentration décroissant en fonction de la profondeur.

Les concentrations des six métaux déterminées au niveau de la carotte CM-I montrent, deux genres de profils : Le premier est marqué par un maximum de concentration (deux pics) en surface et une diminution en profondeur (Cr, Cu et Zn), Tandis que le deuxième est marqué par distribution plus ou moins hétérogène de la surface vers la profondeur (Fe, Ni et Mn).

A l'inverse, les concentrations des métaux dans la carotte CM-II restent stables le long de la profondeur de la carotte, ce qui signifie que la source des métaux traces peut être naturelle et que l'apport des métaux d'origine anthropique serait faible et négligeable.

Le profil du Mn de la carotte CM-II, a permis de séparer le sédiment en deux zones : zone d'oxydation (0-3 cm) et une zone de réduction (le reste du sédiment en profondeur).

Le profil du ^{210}Pb nous a permis d'estimer la vitesse moyenne de sédimentation et qui est de l'ordre de 0,132cm/an. Les dix premiers centimètres des couches de la carotte CR-III sont formés durant les 70 dernières années.

Perspectives

A l'issue de cette étude, un certain nombre de questions restent ouvertes et méritent d'être approfondies lors de prochaines investigations :

- ☞ La coexistence, dans le temps et dans l'espace de sédiments contaminés et des ressources vivantes soulève la question de l'impact des activités humaines sur la chaîne trophique. Des études géochimiques couplées à la biologie sont donc nécessaires pour établir les relations de cause à effet entre apports anthropiques et biomagnification.
- ☞ l'intégration, dans le proche future, des métaux toxiques (Pb, Hg, Cd) non analysés à temps pour des raisons purement techniques.
- ☞ Un travail important reste à faire sur le rôle de la matière organique dans la distribution des éléments traces dans les sédiments. Plus particulièrement, il s'agit de comprendre l'influence de cette phase dans les cycles biogéochimiques côtiers ;
- ☞ La concentration anormalement élevée du ^{137}Cs (en Bq/Kg) dans la carotte de sédiment CR-III, par rapport à la valeur moyenne au niveau de la Méditerranée, nécessite un travail plus détaillé au même point.
- ☞ La concentration faible du ^{137}Cs qu'on retrouve au niveau de la région de notre étude, rend difficile l'identification de certains pics de rejets connus, en l'occurrence le rejet de l'accident de Tchernobyl et les essais nucléaires atmosphériques entre 1958 et 1963, ce qui nécessite l'analyse de plusieurs carottes de sédiments pour confirmer les résultats obtenus de datation en utilisant le ^{137}Cs et le ^{210}Pb .

[Bibliographie]

A.B.R.M.C., 1988. Qualité du fleuve Rhône, synthèse des connaissances. Ministère de l'environnement, 251p + annexes.

Added , A., 1981. Etude géochimique et sédimentologique de sédiments marins du delta du Rhône .*Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle en Géologie Appliquée (géochimie sédimentologique), Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 263p.*

Agouar, K., et Ait Abdelmalek, T., 1994. Evaluation de la radioactivité naturelle et artificielle dans le sédiment superficiel de la baie d'Alger. *Mémoire d'ingénieur, ISMAL.*

AIEA, 1998. Programme préliminaire pour MED POL sur l'analyse des métaux traces dans les échantillons biologiques et les sédiments. *IAEA-MEL, Laboratoire sur l'Etude de l'Environnement Marin, Monaco, 53p.*

A.I.E.A., 2001. The performance study for MED POL : determination of trace elements and methylmercury in estuarine sediment sample,64p.

Alomary, A., et Belhadj, S., 2007. Determiration of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. *Environ Monit Assess* (2007) 135:265–280.

Álvarez-Iglesias, P., Quintana,B., Rubio,B., et Pérez-Arlucea,M., 2007. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments from San Simón Bay (Ría de Vigo, NW Spain) derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs chronology. *Journal of Environmental Radioactivity* 98 (2007) 229-250p.

Alzieu,C.,Michel,P., Chiffolleau, J.F.,Boutier,B. et Abarnou, A., 1999.Dragage et environnement marin. État des connaissances. *IFREMER, 209p.*

Amiard-Triquet, C. et Amiard,J.C., 1980. Radioécologie des milieux aquatiques. Ed. Masson, 191p.

Amrani, K., et Bala, A., 1998. Pollution par les métaux lourds dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger. *Mémoire d'ingénieur, ISMAL.91.*

Ancellin,J., Guegueniat,P. et Cermain, P., 1979. Radioécologie marine : étude et devenir des radionucléides rejetés en milieu marin et application à la radioprotection. Ed. Eyrolles, 256p.

Aouameur, Dj., 1990. Contribution à l'étude de la contamination par les métaux lourds dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger. *Mémoire d'ingénieur d'état en halieutique, ISMAL, 64p.*

Asso, A., 1982. Contribution à l'étude des polluants métalliques chez la moule *Perna* (L), dans la région d'Alger. *Mémoire de Magister en Océanologie Biologique, Université d'Aix-Marseille II, 138 p.*

Athmani, H., 2007. Géochimie et pollution par les métaux lourds dans les sédiments profonds de la mer méditerranée. *Thèse de magister en environnement et écosystèmes littoraux*, ISMAL, 88p+annexes.

Aubert, M., Revillon, P., Breitmayer, J.P., Geuthier, M. et Flatau, G., 1983. Métaux lourds en Méditerranée. 1^{er}Tome CERBOM, 153p.

Audigie, C., Dupont, G. et Zonszain, F., 1985. Principes des méthodes d'analyse biochimique. Ed. Doin, Tome1, 190p.

Benoud, D. et Mallem, M.T., 1993. Contribution à l'étude du comportement de quelques métaux lourds dans les sédiments superficiels de la baie d'Alger. Mémoire d'ingénieur, ISMAL.

Benzohra, M., 1992. Les structures hydrodynamiques le long des côtes algériennes *in* Chouikhi, A., et al.(Eds) : circulation des eaux et pollution des côtes méditerranéennes du Maghreb. INOC, Izmir, p 33-45.

Boudjellal, Y., Sellali, B., Benoud, D. et Mallem, M.T., 1993. Métaux lourds dans le sédiment superficiel de la baie d'Alger *in* Chouikhi, A., et al. (Eds) : circulation des eaux et pollution des côtes méditerranéennes du Maghreb. INOC, Izmir, p 153-156.

Boulandid, M., Eddalia, N., Boudjellal, B., et Azzouz, M., 1993. Physico-chimie des eaux de la baie d'Alger. 2^{ème} congrès de la société algérienne de chimie (Tipaza, Avril 1993).

Boulahtid, M., Eddalia, N., Boudjellal, B., et Azzouz, M., M., 2003. Les eaux de la baie d'Alger : quelques aspects physico-chimiques et environnementaux. *Annales de l'Institut National Agronomique-El Harrach- Vol 24 n°1 et 2*, 2003.

Boulahtid, M., Brinis, A., Brahmia, A., Boudjellal, B. et Eddalia, N., 2007. Hydrological and environmental aspects of waters of the Bou Ismaïl bay between the continental influence and the open sea waters. *EGU Vienna 2007, 14 – 18 April, Geophysical Research Abstracts, Vol. 9, 05623, 2007*

Boust, D., 1981. Les métaux traces dans l'estuaire de la seine et ses abords. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle en géologie, université de Caen*, 187 p.

Boust, D., Fischer, J.C., Ouddane, B., Petit, F., et Wartel, M., 1999. Fer et manganèse (réactivités et recyclage). Programme Scientifique Seine –Aval, N°9, IFREMER, Brest, 39p.

Casas, S., 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. *Thèse de doctorat en océanologie biologique, environnement marin. Université du Sud Toulon Var*, 363p.

Caulet., 1972. Les sédiments organogènes du précontinent algérien. *Mémoires du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, nouvelle série, C, Sciences de la terre, Tome XXV, fascicule unique*, 289p.

Cauwet, G., et Faguet, G., 1981. Condition de sédimentation des éléments métalliques dans un milieu lagunaire : exemple du zinc et manganèse. *Rapp. Com. Int. Mer. Méd.*27(9) : 151-154.

Cauwet, G., 1985. Dynamique de la matière organique dans les milieux marins et polyhalins; son rôle dans les processus géochimiques aux interfaces. *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle en Océanologie, Université de Perpignan, 178p.*

Charlou, J. et Joanny, M., 1983. Dosage du mercure et d'autres métaux (Pb, Zn, Cu, Cd, Co, Ni, Cr, Mn) dans les sédiments marins par absorption atomique in Aminot, A., et Chaussepied, M. (Ed) : *Manuel des analyses chimiques en milieu marin.* CNEXO, Brest, 285-295 p.

Chester, R., et Stoner, J.M., 1975. Trace elements in total particulate material from surface sea water. *Nature*, p50-51.

Chester et Murphy K.J.T., 1990. Metals in the marine atmosphere *in: Heavy metals in the marine environment.* FURNESS, PS Ed. CRC Press. 256p.

Chiffolleau, J-F., 1994. Le chrome en milieu marin. *Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER*, N°08, 49p.

Cossa, D. et Lassus, P., 1989. Le cadmium en milieu marin. *Biogéochimie et écotoxicologie*, Editions Ifremer, France. **16:** 111p.

Cossa, D., Elbaz-Poulichet, F., Gnassia-Barelli, M. et Romeo, M., 1993. Le plomb en milieu marin. *Biogéochimie et écotoxicologie*, Editions Ifremer, France. **3:** 75p.

Cossa, D., Martin J-M, Takayanaigi, K. et Sqnjuan, J., 1997. The distribution and cycling of mercury in the western Mediterranean. *Deep-sea Research* , II, n°44. P: 21-740.

De Groot, A. J., Zschuppel, K.H., et Salomons, W., 1982. Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments. *Hydrobiologia* 92, 689-695 (1982).

Dojlido J.R. et Best G.A., 1993. Chemistry of water and water pollution. First edition. Ellis Horwood, England, 108p.

Eisenbud, M., 1987. Environmental radioactivity from industrial and military. Ed. Academic Press.

El namr, A., Azza, K., et El sikaily, A., 2006. Distribution and statistical analysis of leachable and total heavy metals in the sediments of the Suez gulf. *Journal of Environmental Monitoring and Assessment* (2006) **118:** 89–112p.

Essien, J.P., Antai, S.P., et Olajire, A.A., 2009. Distribution, Seasonal Variations and Ecotoxicological Significance of Heavy Metals in Sediments of Cross River Estuary Mangrove Swamp. *Water Air Soil Pollut* (2009) 197:91–105.

Fernandez, J.M ., 1984.Utilisation de quelques éléments métalliques pour la reconstitution des mécanismes sédimentaires en Méditerranée occidentale : apport du traitement statistique. *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle en Océanologie, Université de Perpignan*, 233p.

Forstner, U., et Salomons, W., 1980 .Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters, vol.I*, 494-505p.

Gaboury, B.,et Rozan,T.F.,2001. ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs dating methods in lakes: a retrospective study. *Journal of Paleolimnology* **25**: 455–465p.

Galaf F et Ghannam S. 2003. Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin. *Mémoire de troisième cycle. Institut agronomique et vétérinaire Hassan II Rabat*. 101p.

Hamon, M., Pellerin,F.,Guernet,M.,et Mahuzier, G.,2002.Chimie analytique : méthodes spectrales et analyse organique. Ed. Masson.2^{ème} édition. Tome 3. 266p.

HITACHI, 1999. Flame atomization analysis guide for polarized atomic absorption spectrometry,69p.

HITACHI,2000. Model Z-5000 series polarized zeeman absorption spectrophotometer.3p.

Kucuksezgin, F., Uluturhan , E., et Batki, H., 2008. Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean). *Environ. Monit. Assess.* (2008) 141:213–225.

Laissaoui, A.,Benmansour, M.,Ziad, N., Ibn Majah, M.,Abril, J.M., et Mulsow, S., 2008. Anthropogenic radionuclides in the water column and a sediment core from the Alboran Sea: application to radiometric dating and reconstruction of historical water column radionuclide concentrations. *Journal of Paleolimnology* (2008) 40:823–833p.

Laluraj, M.C., et Nair, S.M, 2006 . Geochemical index of trace metals in the surficial sediments from the western continental shelf of India, Arabian Sea. *Environmental Geochemistry and Health* (2006) 28:509–518.

Leclaire, L., 1972. La sédimentation holocène sur le versant méridional du bassin Algéro-Baléares. *Mémoires du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris, nouvelle série, C, Sciences de la terre. Tome XXIV, fascicule unique*, 391p.

L.E.M., 1998. Etude de délimitation d'une zone d'extraction de sable en baie d'Alger.

Le Petit, G. et Granier, G., 2002. *Spectrométrie gamma appliqué aux échantillons de l'environnement* .Ed. Lavoisier.

Maouche , S., 1987. Mécanisme hydro sédimentaires en baie d'Alger (Algérie) : approche sédimentologiste, géochimique et traitement statistiques. *Thèse de Doctorat en Océanologie, Université de Perpignan, 214p.*

Marchand, M. et Kantin, R., 1997. Contaminants chimiques en milieux aquatiques. *OCEANIS, n°4 Vol 23.P : 597-629.*

Matmed, A., 2004. Contribution à l'étude des métaux lourds et du carbone dans les sédiments profond au large d'Alger et de Jijel. *Thèse de magister en environnement littoral et ressources vivantes. Université d'Annaba.125 p.*

Mennad , M., 2008. Approche des systèmes d'information géographique(SIG) pour l'analyse spatio-temporelle de la pollution marine des eaux côtières. Application à la baie d'Alger. *Thèse de magister en océanographie biologique et environnement marin, U.S.T.H.B. 110 p.*

Millot, C., 1985. Some Feature of the Algerian Current. *J. Geophys. Res., 90,NO C4 , p.7169-7176.*

Millot C., 1987. The circulation of the Levantine water in the Algerian basin. *J. Geophys. Res., vol. 92, NO C8, 8265-8276.*

Miquel, G., 2001. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. *Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.346p+Annexes.*

Miralles, J., 2004. Étude couplée des radionucléides et des isotopes stables du plomb en Méditerranée Occidentale. Thèse de doctorat es sciences, Université P. Cezanne, 148p.

Noureddine, A., Baggoura , B., Hocini , N., et Boulahdid, M.,1998. Uptake of radioactivity by marine surface sediments collected in Ghazaouet, West coast of Algeria. *Appl.Radiat.Vol.49, No.12, P1745-1748*

Noureddine, A., Benkrid, M., Hammadi,A., Boudjenoun,R., Menacer, M., Khaber,A., et Kecir, M.S., 2003. Radioactivity distribution in surface and core sediment of the central part of the Algerian coast : an estimation of the recent sedimentation rate. *Mediterranean Marine Science. Vol. 4/2,2003,53-58*

Noureddine A, 2007, Distribution de la radioactivité artificielle, ^{137}Cs , ^{241}Am , et isotopes du Plutonium, et de la radioactivité naturelle, ^{210}Pb , dans des colonnes d'eau et des carottes de sédiments le long du littoral algérien. Thèse de doctorat d'état en physique , U.S.T.H.B.171p.

Pinta, M., 1979. Spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'analyse chimique. Masson – O.R.S.T.O.M.Ed., Tome 1, 2^{ème} édition, 262p.

P.N.U.E., 1986. Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la méditerranée (MED POL VIII). *MAP Technical reports series, N°08. PNUE/AIEA/IOC, Athènes ,42p.*

P.N.U.E/F.A.O./O.M.S.,1989. Evaluation de l'état de la pollution de la mer méditerranéenne par le Cadmium et les composés de Cadmium. *MAP Technical Reports series, UNEP, Athènes N° 34,175 p.*

Ramade, F.,1992. Précis d'écotoxicologie. Paris.

Rapin, F., Forstner, U., Garcia, J.I., et Nembrini, G., 1982. Etude de la répartition des métaux lourds dans les sédiments superficiels de la baie des Anges par spéciation chimique. *VI^{ème} Journées Etud. Pollutions, Cannes, C.I.E.S.M. p.107-114.*

Ravanelli, M., Tubertini, O., Valcher, S., et Martinotti, W.,1999. Heavy metal distribution in sediments cores from Western Ross sea (Antarctica). *Water, Air and Soil Pollution 99 : 697-704,1997.*

Rezzoug, 2000. Contribution à l'étude de la contamination par les métaux lourds dans la matière en suspension et le sédiment marin superficiel des golfes de Béjaïa et de Skikda. *Mémoire de Magister en Océanologie Biologique, ISMAL, 244p.*

Sabatier,P., 2006. Reconstitution paléoclimatique des événements extrêmes (Crues et Tempêtes) dans le Golfe d'Aigues-Mortes à travers l'étude des archives sédimentaires prélevées dans les lagunes palavasiennes. *Master « Biologie, Géosciences, Agroressources, Environnement » Université Montpellier II.48p.*

Souren, A., 1998. Comment on oxidation of cobalt and manganese in seawater via a common microbially catalyzed pathway by J.W.Moffet. *Geochimica et Cosmochimica acta, Vol 62, N°2, p351-355.*

Span, D., 1984. Etude par fractionnement chimique de la distribution des métaux traces dans les sédiments marins récents : le Delta du Rhône, les golfes de St Raphael et de Cannes- La Napoule. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, Université Pierre et Marie Curie, ParisVI. 252p.*

Taguine, K., 1989. Contribution à l'étude de la pollution par quatre Métaux lourds (Cd, Pb, Cu, Cr) dans trois zones du littoral algérien : Alger, Arzew et Skikda .*Mémoire T.S. ISMAL. 62p.*

Taupier-Letage, I. et Millot, C., 1988. Surface circulation in the Algerian basin during 1984. *Oceanologica Acta. Minas J.H. et Nival P. (Edit.), 79-85p.*

U.N.E.P/I.A.E.A,1985 a. Determination of total chromium in marine sediment by flameless atomic absorption spectrometry. (Draft) *Reference methods for marine pollution studies, UNEP, N°31,13p.*

U.N.E.P/I.A.E.A,1985 b. Determination of total copper in marine sediment by flameless atomic absorption spectrometry. (Draft) *Reference methods for marine pollution studies, UNEP, N°33,13p.*

U.N.E.P/I.A.E.A, 1986 a. Determination of total manganese in marine sediment by flameless atomic absorption spectrometry. (Draft) *Reference methods for marine pollution studies, UNEP*, N°38,10p.

U.N.E.P/I.A.E.A,1986 b. Determination of total zinc in marine sediment by flameless atomic absorption spectrometry. (Draft) *Reference methods for marine pollution studies, UNEP*, N°39, 10p.

Ünlü, S.,Topçuoğlu , S., Alpar B.,Kırbaşoğlu, C., et Yılmaz, Y., 2008. Heavy metal pollution in surface sediment and mussel samples in the Gulf of Gemlik. *Environ Monit Assess* (2008) 144:169–178.

Zeggar , S., 2002. Comparaison des profils des métaux lourds dans deux carottes prélevées à Alger et à Jijel. *Mémoire d'ingénieur, ISMAL*. 68p.

[Annexe]

Annexe



Fig.1 : la benne preneuse Van-Veen



fig.2 : le carottier Corer-coreschneider



Fig.3 : Carotte récupérée dans un tube en PVC



fig.4 : dispositif de sectionnement des carottes



Fig.5 : le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé Z-5000



Fig.6 : la chaîne de spectrométrie gamma utilisée