

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

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



Mémoire de Magister en Sciences de la Mer

Option: Gestion et Surveillance de l'Environnement Marin et Littoral

Thème :

Les métaux traces dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl : Surveillance de la pollution et étude des processus géochimiques

Présenté par :

- M. INAL AHMED

Devant le jury composé de :

M. BELKESSA Rabah	Maître de Conférences (ENSSMAL)	Président
M^{me}. HOUMA BACHARI Fouzia	Maître de Conférences (ENSSMAL)	Examinatrice
M. BADIS Abdelmalek	Maître de Conférences (Univ. de Blida)	Examineur
M. BOULAHIDID Mostefa	Professeur (ENSSMAL)	Directeur de thèse

Le 10/12/2011

DEDICACES

À mes très chers parents.

À mes chères sœurs et mon frère.

À ma très chère fiancée.

À tous mes amis.

À tous ce qui m'ont soutenu.

Je dédie ce modeste travail.

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu le président M. BELKESSA Rabah d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance.

M^{me}. HOUMA BACHARI Fouzia et M. BADIS Abdelmalek de m' avoir honorés de leurs présences et d'avoir acceptés d'examiner ce travail.

Je m'adresse mes sincères remerciements à mon promoteur M. BOULAHMID Mostefa pour avoir dirigé ce travail et pour l'aide scientifique et morale qu'il a su m'apporter tout au long de son élaboration.

Un grand merci, à Mlle Ounadi F., M. Boudjellal Y. ingénieurs au laboratoire de géochimie et pollution marine (ENSSMAL) à la station de Sidi-Fredj, à M. Boukrina M. le chef de la station, et M. Maatouk Y. ingénieur au laboratoire de chimie marine (ENSSMAL) à Dely Ibrahim, qui n'ont ménagé aucun effort pour m'assister durant la réalisation de ce travail, ainsi que pour leurs conseils et encouragements.

Mes remerciements vont aussi à M. Mouali M., M. Houass O. et Mlle. Azouani S. de l'Observatoire Nationale de l'Environnement et du Développement Durable(ONEDD).

A l'ensemble du personnel de l'E.N.S.S.M.A.L, qui m'ont permis de réaliser cette étude dans les meilleures conditions et dans une bonne ambiance.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes parents qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours, à leurs encouragements et leurs nobles sacrifices.

Que tous mes amis et ceux qui ont contribué de près ou de loin à ma réussite, puissent trouver ici, toute ma reconnaissance et mes plus vifs remerciements.

Inal Ahmed

Liste des acronymes

- A.B.R.M.C** : Agence du Bassin Rhône – Méditerranée – Corse.
- A.I.E.A (I.A.E.A)** : Agence Internationale de l'Energie Atomique.
- A.N.R.H** : Agence Nationale des Ressources Hydrauliques.
- COC** : Carbone Organique Colloïdale.
- COD** : Carbone Organique Dissous.
- COP** : Carbone Organique Particulaire.
- C.R.N.A** : Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.
- D.G.P.S**: Differential Global Positioning System.
- DGT** : diffusive gradients in thin films
- EN.S.S.M.A.L** : Ecole National Supérieur des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral.
- ETM** : Eléments Traces Métalliques.
- G.E.O.D.E** : Groupement d'Etude et d'Observation des activités de Dragage sur l'Environnement.
- I.U.P.A.C**: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- KDa** : Kilo Dalton.
- L.E.M** : Laboratoire des Etudes Maritimes.
- LRC** : Laboratoire Régional Centre.
- M.A.T.E** : Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
- MO** : Matière organique.
- MOP** : Matière organique particulaire.
- O.N.E.D.D** : l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable.
- O.N.M** : Office National de la Météorologie.
- P.A.M** : Plan d'Action pour la Méditerranée.
- P.N.U.E (U.N.E.P)** : Programme des Nations Unies pour l'Environnement.
- S.A.A** : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique.
- ΔG°** : Energie libre de Gibbs.

Liste des figures

Figure 1 : Diagramme schématique présentant les différentes transformations diagénétiques affectant les sédiments au cours de leur enfouissement (Guilhem, 2009).....	5
Figure 2: Consolidation suite à la déposition rapide d'une nouvelle couche de sédiments (Dueri, 2003).....	6
Figure 3 : Processus de bioturbation à l'interface eau-sédiment d'après Dupont (2006).....	7
Figure 4: Réactions simplifiées de la dégradation de la matière organique selon le « modèle de Froelich » avec les quantités d'énergies libres ΔG° résultantes (Schulz and Zabel, 2000).....	8
Figure 5: Schéma des différents transferts des ETM dans les milieux aquatiques et les processus régulant leurs échanges à l'interface eau/sédiment (Devallois, 2009).....	16
Figure 6 : Mécanismes principaux affectant le devenir des éléments traces métalliques (Me) dans le milieu aquatique (L : ligand) [d'après Garnier (2004) et Sigg (1992)].....	19
Figure 7: Représentation schématique de la spéciation des éléments traces dans les particules sédimentaires et les eaux interstitielles.....	20
Figure 8 : Représentation schématique du cycle biogéochimique des éléments traces (la notation Me représentant l'élément ou métal) dans des environnements marins (adapté de (Butcher et al, 1992)).....	21
Figure 9 : Situation géographique et localisation de la baie de Bou-Ismaïl.....	29
Figure 10 : Morphologie côtière de la baie de Bou-Ismaïl (P.A.C., 2004).....	30
Figure 11 : Réseau hydrographique / rejets d'eaux usées dans la baie de Bou-Ismaïl (P.A.C., 2004).....	32
Figure 12: Carte sédimentologique de la baie de Bou-Ismaïl (L.E.M., 1998).....	33
Figure 13: Topographie de la baie de Bou Ismaïl (Leclaire, 1972).....	34
Figure 14 : Le diagramme ombrothermique de Gaussen (1993-2004) (O.N.M., 2007).....	35
Figure 15 : Transit sédimentaire dans la baie de Bou-Ismaïl (L.E.M., 2005).....	37
Figure 16: Carte géomorphologique de la baie de Bou Ismaïl (L.E.M., 1999).....	39
Figure 17 : Coupe stratigraphique synthétique du tyrrhénien dans la baie de Bou Ismaïl (Betrouni, 1983).....	40
Figure 19 : Carte de positionnement des stations de prélèvement dans la baie de Bou-Ismaïl.....	43
Figure 20 : Présentation schématique de l'appareil du spectromètre d'absorption atomique (Perkin Elmer® AAnalyst 700).....	49
Figure 21: Schéma d'une lampe cathode (Perkin Elmer® AAnalyst 700).....	49
Figure 22 : Droites d'étalonnage des métaux traces analysés dans la carotte CI.....	51
Figure 23 : Droites d'étalonnage des métaux traces analysés dans les sédiments superficiels et la carotte CII.	52
Figure 24: carte de la répartition de taux de la matière organique dans les sédiments superficiels.....	63
Figure 25: carte de la répartition de taux des pélites dans les sédiments superficiels.....	64
Figure 26: carte de la répartition des teneurs en Chrome dans les sédiments superficiels.....	65
Figure 27: carte de la répartition des teneurs en Nickel dans les sédiments superficiels.....	66
Figure 28: carte de la répartition des teneurs en Cuivre dans les sédiments superficiels.....	67
Figure 29: carte de la répartition des teneurs en Zinc dans les sédiments superficiels.....	67
Figure 30 : Variation des concentrations en métaux traces dans les sédiments superficielles de la baie de Bou-Ismaïl.....	68
Figure 31 : Profil de la matière organique dans la carotte sédimentaire CI.....	71
Figure 32: profils du cuivre et du zinc dans la carotte sédimentaire CI.....	72

Figure 33: profils du nickel et du chrome dans la carote sédimentaire CI.....	73
Figure 34 : profils des métaux étudiés dans la carotte sédimentaire CI.....	74
Figure 35 : Profil de la matière organique dans la carotte sédimentaire CII.....	76
Figure 36 : profils du cuivre et du zinc dans la carotte sédimentaire CII.....	77
Figure 37: profils du nickel et du chrome dans la carotte sédimentaire CII.....	78
Figure 38 : profils des métaux étudiés dans la carotte sédimentaire CII.....	78
Figure 39 : profils des métaux étudiés dans les deux carottes sédimentaires.....	79
Figure 40 : profils de la matiere organque dans les deux carottes sédimentaires.....	80

Liste des tableaux

Tableau 1 : Sources principales des contaminants métalliques étudiés (d'après Adriano (2001), Boucheseiche et al. (2002) et Meybeck et al. (2007)).....	15
Tableau 2 : Effet de la température sur l'adsorption de Cu, Cd, Zn et Pb (Serpaud et al, 1994).....	24
Tableau 3 : Classification des métaux et des métalloïdes en fonction de leur toxicité et de leur disponibilité (Wood, 1974 in Förstner et Wittmann, 1979).....	25
Tableau 4 : les températures mensuelles moyennes de la baie de Bou-Ismaïl durant la période 1976 – 2005 (ONM, 2007).....	34
Tableau 5 : Fréquence mensuelle (1 mois = 100%) par direction de houle, au large de Bou-Ismaïl (L.E.M, 2005).....	36
Tableau 6 : Les activités polluantes en baie de Bou-Ismaïl (M.A.T.E., 2006).....	41
Tableau 7 : Débit des rejets d'eaux usées dans la wilaya de Tipaza (M.A.T.E., 2006).....	42
Tableau 8 : Données analytiques en absorption atomique (Perkin Elmer® AAnalyst 700).....	50
Tableau 9 : Classification de Müller (1981).....	54
Tableau 10 : Classification d'Andrews et Sutherland (2004).....	55
Tableau 11 : Interprétation de l'état de pollution par l'IC (A.B.R.M.C ; 1988).....	55
Tableau 12 : valeurs –seuil des ETM dans les sédiments marins fixées par l'arrêté de Juin 2000 (PNUE ; 2000).....	56
Tableau 13 : Moyennes et écarts types des tests d'analyses effectués pour les différents métaux dans le sédiment.....	57
Tableau 14 : Résultats des analyses du matériau de référence certifié (AIEA- 433).....	58
Tableau 15 : Résultats d'analyse du nickel mesuré sur le standard (AIEA 433) (test t de Student)....	59
Tableau 16 : les valeurs moyennes et extrêmes de la matière organique, de taux des pélites, et des teneurs en métaux traces des sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl. (n=10).	61
Tableau 17 : les valeurs moyennes et extrêmes de la matière organique et des teneurs en métaux traces dans la carotte CI. (n=17).	69
Tableau 18 : les valeurs moyennes et extrêmes de la matière organique et des teneurs en métaux traces dans la carotte CII. (n=16).	75
Tableau 19 : Corrélation inter métaux dans le sédiment superficiel (n=10).....	81
Tableau 20 : Corrélation métaux traces – taux des pélites dans le sédiment superficiel (n=10).....	82
Tableau 21 : Corrélation métaux traces – matière organique dans le sédiment superficiel (n=10).....	83
Tableau 22 : Corrélation MO – taux des pélites dans le sédiment superficiel (n=10).....	83
Tableau 23 : Corrélation inter-métaux dans la carotte sédimentaire CI (n=17).....	84
Tableau 24 :Corrélation métaux traces-matière organique dans la carotte sédimentaire CI (n=17)....	85
Tableau 25 : Corrélation inter-métaux dans la carotte sédimentaire CII (n=16).....	86
Tableau 26 :Corrélation métaux traces-matière organique dans la carotte sédimentaire CII (n=16)....	87
Tableau 27 : Comparaison des teneurs moyennes en métaux lourds du sédiment superficiel de la baie de Bou-Ismaïl avec celles du sédiment superficiel d'autres sites de la côte algérienne.....	88
Tableau 28 : Tableau comparatif des résultats en métaux traces des deux carottes avec certaines régions de la côte algérienne.....	90
Tableau 29 : Résultats des indices de contamination métallique dans le sédiment superficiel.....	91
Tableau 30 : Résultats des indices de contamination métallique dans la carotte CI.....	91
Tableau 31 : Résultats des indices de contamination métallique dans la carotte CII.....	92

Table des matières

Introduction

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1- Les sédiments marins	3
1-1-Définition.....	3
1-2-Origine.....	3
1-3-Caractéristiques.....	3
1-3-1- Granulométrie.....	3
1-3-2- Composition.....	4
A- Eau interstitielle	4
B- Phase inorganique	4
C- Phase organique	4
1-4 -La diagenèse sédimentaire.....	5
1-4-1- La diagenèse précoce	5
1-4-1-1- La consolidation.....	6
1-4-1-2 -Minéralisation de la matière organique.....	6
1-4-1-2-1- Rôle de la bioturbation.....	6
1-4-1-2-2- L'activité bactérienne.....	7
A- La respiration.....	9
B- La dénitrification.....	9
C- La réduction des hydroxydes de fer et de manganèse.....	9
D- La réduction du sulfate.....	9
E- La fermentation méthanique	9
1-4-1-2-3- Réactions secondaires.....	10
1-4-1-3- Les transformations chimiques des phases minérales.....	10
1-4-1-3-1-Les réactions de précipitation.....	11
1-4-1-3-2- La (co)précipitation.....	11
1-4-1-3-3- Les réactions de recristallisation.....	11
1-4-1-3-4- Les réactions de dissolution.....	11
1-4-2-La diagenèse tardive.....	11
1-5-Evaluation de la qualité des sédiments.....	12
1-5-1-Les outils d'évaluation.....	12
1-5-1-1- Analyse chimique.....	12
1-5-1-2- Etudes écologiques, biologiques et biochimiques	13
1-6- Les contaminants sédimentaires	13
2- Les éléments traces métalliques « ETM »	14
2-1- Définition et classification des ETM.....	14
2-2- Origine.....	15
2-3- Comportement et devenir des ETM dans l'environnement marin.....	16
2-3-1- Phases porteuses des ETM.....	17
2-3-1-1- Les argiles.....	17
2-3-1-2 -Les carbonates.....	17
2-3-1-3-Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse.....	17
2-3-1-4- Les sulfures	17

2-3-1-5- La matière organique	18
2-3-2- La mobilité et la spéciation des ETM.....	19
2-3-2-1- Spéciation des métaux	19
2-3-2-2 -Mobilité des métaux dans les sédiments	20
2-3-2-1-Facteurs influençant la mobilité et la spéciation des ETM.....	21
A-Variations du pH.....	22
B- Variations du potentiel d'oxydo-réduction ΔE	22
C- Influence des agents complexants et de la salinité	23
D- Variation de la température	23
E- Influence de l'oxygène dissous.....	24
F- Rôle de la granulométrie	24
G- La remise en suspension.....	24
2-3-3- Biodisponibilité et toxicité des ETM	25
2-4- Présentation des principaux ETM étudiés.....	26
2-4-1- Le plomb	26
2-4-2- Le cadmium.....	27
2-4-3- Le cuivre.....	27
2-4-4- Le zinc	27
2-4-5- Le nickel	27
2-4-6-Le chrome.....	28

Chapitre II : Zone d'étude

1- La baie de Bou-Ismaïl	29
1-1- Description géographique et présentation du site.....	29
1.2- Morphologie côtière	29
1-2-1- Le secteur Ouest	30
1-2-2- Le secteur Est	31
1-3- Réseau hydrographique	31
1-3-1- L'oued Mazafran.....	31
1-3-2- L'oued Nador.....	31
1-3-3- L'oued Beni Messous.....	31
1-4- Sédimentologie de la Baie de Bou-Ismaïl.....	32
1-5- Bathymétrie de la baie de Bou-Ismaïl.....	33
1-6- Climatologie	34
1-6-1- La température	34
1-6-2- La pluviométrie	34
1-6-3- Les vents	34
1-7- L'hydrodynamique marine.....	36
1-7-1- Les courants généraux	36
1-7-2-Les courants côtiers	36
A- Les Courants d'entraînements	36
B- Le courant de retour	37
1-7-3-Plans de houle.....	37
1-7-3-1- Les courants de la dérive littorale	37
1-8- Géomorphologie	38
1-8-1- Le massif d'Alger	38

1-8-2-Le Sahel d'Alger	38
A- La plaine de la Mitidja	38
B- Le cordon littoral dunaire	38
C- Le massif de Chenoua.....	38
1-9- Géologie régionale	39
1-10- Les sources potentielles de pollution dans la baie de Bou-Ismaïl.....	40

Chapitre III : Matériels et méthodes

1-Travaux effectués en mer	43
1-1-Choix et localisation des stations.....	43
1-2-Prélèvement des échantillons.....	43
1-2-1-Prélèvement des sédiments superficiels.....	43
1-2-2-Prélèvement et découpage de la carotte.....	44
1-3- Conservation des échantillons.....	44
2- Travaux effectués au laboratoire	44
2-1- Nettoyage des instruments.....	44
2-2- Traitement des sédiments.....	45
2-2-1- Lyophilisation.....	45
2-2-2- Broyage.....	45
2-2-3- Homogénéisation.....	45
2-3- Minéralisation (digestion) pour l'extraction des métaux lourds.....	45
2-3-1- Principe de la digestion ou de la minéralisation.....	46
2-3-2- Le protocole expérimental.....	46
2-3-2-1- Minéralisation à blanc.....	46
2-3-2-2- Minéralisation des échantillons.....	46
2-3-2-2-1- Le blanc	46
2-3-2-2-2- Echantillon d'intercalibration	47
2-4- Analyse des métaux lourds.....	47
2-4-1-La Spectrométrie d'Absorption Atomique.....	47
2-4-1-1- Principe de la Spectrométrie d'Absorption Atomique.....	47
2-4-1-2-La loi de Beer-Lambert.....	48
2-4-1-3- Appareillage.....	48
2-4-1-3-1- Source de radiation.....	49
2-4-1-3-2- Dispositif de transformation de l'échantillon en atomes libres.....	50
A-Système Flamme (Bruleur).....	50
B-Système Electrothermique (Four graphite).....	50
2-4-1-3-3- Un ensemble de mesure du degré d'absorption de la radiation.....	50
A -Monochromateur.....	50
B – Détecteur.....	50
2-4-1-4-Les conditions spectrométriques	50
2-4-1-4-La limite de détection (L.D.).....	50
2-4-1-4-2- Etalonnage	51
2-4-2- Calcul des concentrations.....	52
2-4-2-1- Calcul du poids corrigé de l'échantillon.....	52
2-4-2-2- Calcule du taux d'humidité	52

2-4-2-3- Correction du poids du sédiment.....	52
2-4-2-4- Détermination de la concentration au niveau du sédiment	53
2-5- Détermination du taux de la matière organique	53
2-5-1- Mode opératoire	53
2-6- Détermination de la Fraction pélitique.....	53
2-6-1- Mode opératoire	53
3- Evaluation du Niveau de la pollution.....	54
3-1- Indice de geoaccumulation	54
3-2- Facteur d'enrichissement.....	55
3-3- Indice de contamination métallique	55
4- Performances de la méthode d'analyse.....	56
4-1- Fidélité ou Répétabilité.....	56
4-2- Justesse ou reproductibilité.....	57
4-2-1- Résultat des analyses du matériau de référence certifié.....	57
4-2-2-Appréciation de la justesse de la méthode d'analyse.....	59
4-3- Conclusion.....	60

Chapitre IV : Résultats et discussions

1-Le sédiment superficiel	61
1-1- Analyse paramétrique	61
1-1-1- Le taux de la matière organique.....	61
1-1-2-Le taux des pélites.....	61
1-1-3- Les teneurs en métaux traces.....	61
1-1-3-1- Le Chrome.....	61
1-1-3-2- Le Nickel.....	61
1-1-3-3- Le Cuivre.....	61
1-1-3-4 Le Zinc.....	61
1-2 Répartitions spatiales.....	62
1-2-1- La répartition de la matière organique.....	62
1-2-2- La répartition des pélites.....	63
1-2-3- La répartition des métaux lourds.....	64
1-2-3-1-La répartition du Chrome.....	64
1-2-1-2-La répartition du Nickel.....	65
1-2-3-3- La répartition du Cuivre.....	66
1-2-3-4- La répartition du Zinc.....	67
1-2-4- Evolution spatiale des teneurs dans les sédiments superficiels.....	68
2- Les carottes sédimentaires.....	69
2-1-La carotte sédimentaire CI.....	69
2-1-1- Analyse paramétrique.....	69
2-1-1-1-Le taux de la matière organique.....	69
2-1-1-2-Les concentrations des métaux traces.....	69
2-1-1-2-1- Le Chrome.....	69
2-1-1-2-2- Le Nickel.....	69
2-1-1-2-3- Le Cuivre.....	69
2-1-1-2-4- Le Zinc.....	69

2-1-1-2-5 - Le cadmium.....	69
2-1-1-2-6 - Le plomb.....	70
2-1-2- Variations verticales.....	70
2-1-2-1- La variation verticale du taux de la matière organique.....	70
2-1-2-2- La variation verticale des concentrations des métaux traces.....	70
2-1-2-2-1- Profil du Cuivre	70
2-1-2-2-2- Profil du Zinc.....	72
2-1-2-2-3- Profil du chrome.....	73
2-1-2-2-4- Profil du nickel.....	73
2-1-1-2-5 -Evolution verticale des concentrations dans la carotte CI.....	74
2-2-La carotte sédimentaire CII.....	75
2-2-1- Analyse paramétrique.....	75
2-2-1-1- Le taux de la matière organique.....	75
2-2-1-2- Les concentrations des métaux traces.....	75
2-2-1-2-1- Le Chrome.....	75
2-2-1-2-2- Le Nickel.....	75
2-2-1-2-3- Le Cuivre.....	76
2-2-1-2-4- Le Zinc.....	76
2-2-2- Variations verticales.....	76
2-2-2-1- La variation verticale du taux de la matière organique.....	76
2-2-2-2- Profils des métaux lourds.....	77
2-2-2-2-1- Profil du Cuivre.....	77
2-2-2-2-2- Profil du Zinc.....	77
2-2-2-2-3- Profil du Chrome.....	78
2-2-2-2-4- Profil du Nickel.....	78
2-2-3- Evolution verticale des concentrations dans la carotte CII.....	79
2-1 - Comparaison entre les deux carottes sédimentaires.....	79
3- Applications statistiques.....	81
3-1- Analyse binaire.....	81
3-1-1- Le sédiment superficiel.....	81
3-1-1-1- Corrélation inter métaux dans le sédiment superficiel.....	81
3-1-1-2 -Corrélation métaux traces – taux des pélites dans le sédiment superficiel.....	82
3-1-1-3- Corrélation métaux traces – matière organique dans le sédiment superficiel.....	83
3-1-1-4- Corrélation matière organique – taux des pélites dans le sédiment superficiel.....	83
3-1-2- La carotte sédimentaire CI.....	84
3-1-2-1-Corrélation inter métaux dans la carotte sédimentaire CI.....	84
3-1-2-2- Corrélation métaux traces – matière organique dans la carotte sédimentaire CI.....	85
3-1-3- La carotte sédimentaire CII.....	86
3-1-3-1- Corrélation inter métaux dans la carotte sédimentaire CII.....	86
3-1-3-2- Corrélation métaux traces – matière organique dans la carotte sédimentaire C II.....	87
4- Estimation du niveau de contamination.....	88
4-1- Comparaison des teneurs en métaux traces avec celles obtenues dans d'autres études au niveau de la côte algérienne et d'autres sites.....	88
4-1-1- Comparaison des teneurs en métaux traces des sédiments superficiels.....	88
4-1-2- Comparaison des teneurs en métaux traces des deux carottes sédimentaires.....	90
4-2- Calcul des indices de contamination.....	91

4-2-1- L'indice de contamination dans le sédiment superficiel.....	91
4-2-2- L'indice de contamination dans la carotte sédimentaire CI.....	92
4-2-3- L'indice de contamination dans la carotte sédimentaire CII.....	92
Conclusion générale	93

Références bibliographiques

Annexes

Liste des acronymes

Liste des figures

Liste des tableaux

La zone méditerranéenne a été classée par le P.N.U.E. comme l'une des cinq régions du monde où les problèmes environnementaux sont les plus graves, alors que la Méditerranée est classée parmi les sept mers les plus menacées (Boudouresque, 1996).

À l'instar de la majorité des zones côtières méditerranéennes, Le littoral algérien connaît de sérieux problèmes environnementaux.

La gestion de la qualité du milieu marin et en particulier de son compartiment sédimentaire est devenue une priorité pour de nombreux pays.

Les sédiments marins peuvent être un indicateur sensible pour la surveillance des tendances spatiales et temporelles des contaminants dans l'environnement marin (Larsen et Jensen, 1989 ; Kennish, 2001). Ils sont souvent étudiés comme réservoirs ou puits de nombreux polluants chimiques (Yao et al, 2009). Ils sont des pièges à micropolluants, ils donnent une indication de la pollution historique des milieux aquatiques (Boucheseiche et al, 2002). C'est pour ces différentes raisons qu'ils ont été étudiés par plusieurs auteurs dans le cadre des recherches sur la qualité des cours d'eau, lagunes ; lacs et zones côtières (Chouti Waris et al, 2010).

Le sédiment est formé de matériaux de nature diverse, qui proviennent soit de la sédimentation de composés minéraux et organiques (débris de macrophytes, organismes planctoniques morts) d'origine autochtone, soit de l'érosion du bassin versant par l'eau et le vent (origine allochtone) (Ramade, 1998). Les principaux constituants du sédiment sont les éléments chimiques dits « majeurs » (Si, Al, K, Ca, Fe, S, Mg ...) qui vont définir sa nature géochimique, et les nutriments (carbone organique, azote, phosphore) dont les apports sont fonction de la nature du milieu aquatique et des saisons (Power et Chapman, 1992).

Les sédiments marins constituent un milieu complexe caractérisé par la présence de plusieurs phases géochimiques (argiles, carbonates, oxydes de Fe et de Mn, matières organiques, etc.) d'origine continentale et/ou biogène (Burdige, 2006).

La matière organique sédimentaire, qui représente une faible proportion du sédiment (quelques % en masse de carbone organique), est un mélange complexe et hétérogène de macromolécules parmi lesquelles on peut identifier les polysaccharides, les acides humiques et fulviques, les lipides et les protéines (Gourlay, 2004).

La phase inorganique est quant à elle formée de minéraux tels que les silicates, les carbonates, les oxydes ou les argiles.

A ces contributions naturelles s'ajoutent des apports anthropiques issus des activités industrielles, urbaines et agricoles.

Dans certaines conditions de dépôt, l'analyse des propriétés physiques, chimiques et biologiques des différentes couches sédimentaires qui se forment, au cours des années permet l'établissement des archives sur les aspects environnementaux qui régnaient dans un milieu aquatique donné par le passé (Brown et al, 1989).

La contamination du milieu marin par les métaux demeure un sérieux problème d'environnement de plus en plus inquiétant. Ils sont présents dans tous ses compartiments (eau, sédiment, faune et flore) (Langstone, 1999).

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).

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'une meilleure compréhension de l'évolution de la pollution chimique par les métaux traces en fonction de la profondeur du sédiment et en fonction de la bathymétrie dans la baie de Bou-Ismaïl.

Ce travail est le premier dans son genre dans cette baie. Ainsi, deux sorties en mer ont été programmées : l'une en Décembre 2010 à bord du navire océanographique M.S. Benyahia où 10 stations ont été prélevées par une benne "Van Veen", l'autre en mois de mai 2011 à bord de l'embarcation Baba Arroudj où deux carottes sédimentaires ont été prélevées, vers le large à 50 m de profondeur et en face l'embouchure du l'Oued Mazafran à 30 m de profondeur.

Les métaux recherchés dans cette étude sont le zinc (**Zn**), le nickel (**Ni**), le cuivre (**Cu**), le chrome (**Cr**), le cadmium (**Cd**) et le plomb (**Pb**).

La matière organique et le taux de la fraction fine ont également fait l'objet du présent travail.

Ce travail a pour objectifs:

De déterminer les concentrations en métaux lourds dans les sédiments superficiels et les carottes sédimentaires, De connaître l'état de pollution par les éléments étudiés ainsi que quelques aspects de leurs comportements géochimiques.

De chercher l'influence de la distribution de la matière organique sur les variations des profils des métaux étudiés ; ainsi que la relation entre le taux de la fraction fine et les teneurs en métaux traces dans le sédiment superficiel.

Ce mémoire est organisé en quatre chapitres ; dont le premier fait l'objet d'une description détaillée de la matrice sédimentaire du milieu marin ; ses propriétés physiques ; chimiques et biologiques ; et les mécanismes qui gouvernent la dynamique des polluants métallique dans ce compartiment ; les propriétés des éléments traces métalliques étudiés ont été aussi détaillés.

Dans le second chapitre, une présentation de la zone d'étude incluant les conditions de l'environnement naturel et anthropique est développée.

Le troisième chapitre concerne la méthodologie d'analyse utilisée, suivi par le quatrième chapitre consacré à la présentation des résultats obtenus, leur analyse et leur discussion.

Enfin, des conclusions générales clôturent ce mémoire.

La colonne sédimentaire du milieu marin est un compartiment sensible dans lequel on peut trouver les concentrations environnementales en polluants les plus élevées. Les gradients des propriétés physico-chimiques et biologiques y sont importants et les éléments traces métalliques (ETM) peuvent s'y accumuler et constituer des stocks potentiellement toxiques pour l'environnement.

Pour comprendre les mécanismes impliqués dans le comportement des ETM dans ce compartiment, il est important de bien connaître ce milieu. C'est pourquoi, le but de chapitre avant d'entamer les propriétés générales des ETM, leur mobilité, spéciation, et toxicité est de présenter les caractéristiques, les constituants et les principaux processus de la colonne sédimentaire marine.

1- Les Sédiments

1-1 Définition :

Selon le dictionnaire de géologie, les sédiments sont définis comme un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport (Foucault *et al*, 1980).

Les sédiments sont des dépôts (continentaux ou marins) résultant de l'attaque par voie physique des formations continentales superficielles sous l'action de l'eau, la température, l'humidité, l'activité biologique...etc. (Chamley, 2000), et par voie chimique tel que les réactions d'hydrolyse, de dissolution minérale, d'oxydation et d'hydratation/déshydratation (Cojan *et Renard*, 1999). Ces dépôts sont ensuite transportés par les cours d'eau et/ou par les vents, pour finalement se déposer dans des bassins de sédimentation et former des roches sédimentaires (Schneider, 2001).

1-2 Origine :

Les sédiments proviennent du dépôt des particules en suspension dans l'eau dérivant elles mêmes de l'érosion des roches et des sols, de matériaux détritiques organiques et de la floculation d'éléments colloïdaux. Ces particules parviennent au milieu aquatique par les cours d'eau et par voie atmosphérique.

Ces éléments sont dits d'origine allochtone quand ils sont issus de l'érosion du bassin versant par des agents dynamiques externes comme l'eau ou le vent, et d'origine autochtone quand ils sont dus à la sédimentation de composés minéraux (carbonates, phosphates, évaporites) et organique (organismes planctoniques morts) (Ramade, 1998).

1-3 Caractéristiques :

Les sédiments sont essentiellement caractérisés par leur granulométrie et leur composition.

1-3-1 Granulométrie :

Les sédiments sont classés en fonction de la taille de leurs particules (Bellair *et Pomerol*, 1977):

- Les particules d'un diamètre supérieur à 63 μ m caractérisent les sédiments grossiers qui sont principalement constitués de sable et de matériel inorganique silicaté. Ces sédiments présentent une faible cohésion, les surfaces de contact des différentes particules sont peu importantes et donc sont peu associées aux contaminants. On distingue généralement les graviers (diamètre supérieur à 2 mm) et les sables (diamètre compris entre 63 μ m et 2 mm).

- Les particules d'une taille inférieure à 63 μ m sont constituées de minéraux argileux ayant un diamètre compris entre 0,2 et 2 μ m et de silt ayant un diamètre compris entre 2 μ m et 63 μ m. Cette fraction fine peut également contenir de la matière organique.

Les particules fines sont très cohésives, elles sont chargées négativement et leur surface de contact est importante ; ces caractéristiques leur donnent un grand pouvoir adsorbant vis à vis des contaminants métalliques ; en effet les travaux de recherche menant à la caractérisation des sédiments du port de Hambourg ont démontré que la fraction grossière de ces sédiments comportait une contamination pratiquement nulle alors que la fraction fine (argile et limon) contenait presque la totalité de la contamination (Gosselin *et al*, 1999).

De même, les analyses réalisées sur des sédiments d'une zone portuaire de Montréal ont démontré qu'environ 70% des contaminants inorganiques présents étaient situés dans la portion fine ($< 45\mu\text{m}$) (Gosselin *et al*, 1999).

1-3-2 Composition :

Le sédiment est une matrice très hétérogène, constitué de matériaux détritiques inorganiques et organiques (Power et Chapman, 1992). Il présente principalement trois composants:

A- Eau interstitielle : elle correspond à l'eau qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires et représente une fraction importante du sédiment avec généralement plus de 50 % de son volume (Förstner, 1987).

B- Phase inorganique : elle est formée de minéraux provenant de l'érosion de l'écorce terrestre et de débris coquilliers. Ses composés sont principalement, les argiles, les carbonates et les silicates. Les particules inorganiques sont généralement enrobées d'hydroxyde de fer et de manganèse et de substances organiques qui leur confèrent une grande capacité d'adsorption vis à vis des contaminants.

Les matières inorganiques peuvent être d'origine détritique (SiO_2 , TiO_2 , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) $\text{Al}_2\text{SiO}_4\text{10(OH)}_2 \text{ nH}_2\text{O}$), biogénique (CaCO_3 , SiO_2 , CaPO_4) et ou fabriquées *in situ* dans la colonne d'eau ou à la surface des sédiments (FeS_2 , MnO , MnCO_3).

C- Phase organique : elle n'occupe qu'un faible volume du sédiment (quelques %), mais joue un rôle primordial puisqu'elle régule la mobilité et donc la biodisponibilité d'un grand nombre de contaminants, en particulier les composés organiques non ioniques (Power et Chapman, 1992). La matière organique [$(\text{CH}_2\text{O})_{106} (\text{NH}_3)_{16} \text{H}_3\text{PO}_4$] qui joue un rôle majeur dans les processus diagénétiques du sédiment peut également être d'origine marine ou détritique (Burdige, 2006). La matière organique se caractérise par une surface spécifique très importante ($> 800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) ainsi que par la présence de charges généralement négatives à sa surface (MacCarthy, 1987 et Quantin, 2001). Elle peut également être présente sous forme de revêtement sur les argiles et les oxydes métalliques, modifiant ainsi les propriétés de leur surface (Merdy *et al*, 2006).

La matière organique sédimentaire, caractérisée par le carbone organique, est constituée de macromolécules polymérisées hétérogènes ; elle possède des sites hydrophiles qui lui permet de s'adsorber à la surface des particules argileuses et de complexer de nombreux contaminants, organiques notamment (Burton, 1992 et Bonnet, 2000).

Selon sa taille la matière organique peut être classée en carbone organique dissous ($\text{COD} < 1 \text{ kDa}$), colloïdal ($1 \text{ kDa} < \text{COC} < 0,22\mu\text{m}$) et particulaire ($\text{COP} > 0,22\mu\text{m}$) (Bonnet, 2000).

La composition chimique des sédiments marins peut donner d'importantes informations concernant l'origine de ces sédiments.

Les sédiments sont aussi également caractérisés par leur pH, leur potentiel redox, leur salinité, leur teneur en oxygène et en sulfures. Ces paramètres gèrent la répartition des contaminants entre les différentes phases d'un sédiment, ainsi que leur biodisponibilité (Geffard, 2001).

Les sédiments des milieux aquatiques sont caractérisés par d'importants gradients bio-physico-chimiques. Ces gradients sont la conséquence de nombreuses transformations physiques, chimiques et biologiques qui conduisent à la transformation du sédiment en roche cohérente : c'est la diagenèse sédimentaire (Devallois, 2009).

1-4 La diagenèse sédimentaire :

Selon Berner (1980), la diagenèse désigne l'ensemble des processus générant des changements des propriétés d'un sédiment ou d'une roche sédimentaire après sédimentation dans un milieu aquatique. Ces processus peuvent être physiques, chimiques et biologiques, et surviennent à des temps divers après le dépôt des particules à l'interface eau-sédiment.

La diagenèse est caractérisée par deux types de transformations : les transformations physiques, principalement la compaction des sédiments et l'expulsion de l'eau interstitielle qui s'en suit, et les transformations chimiques, c'est-à-dire la précipitation et la dissolution de minéraux et la maturation de la matière organique (Figure 1).

Ces deux types de transformations sont intimement liés : par exemple, l'occlusion des pores des sédiments par un ciment diagenétique (transformation chimique) favorise leur consolidation, ce qui limite leur compaction (transformation physique).

Au final, les transformations physiques et chimiques (physico-chimiques) conduisent à une induration progressive des sédiments, non consolidés lors de leur dépôt.

Au fur et à mesure de l'enfouissement des sédiments, la nature des transformations diagenétiques évolue, suivant les variations de température, de pression, et les réactions d'oxydation de la matière organique par les bactéries. Les modifications que subissent les sédiments varient en fonction de leur lithologie, de l'environnement de dépôt, de la teneur en matière organique et du contexte tectonique (Guilhem, 2009).

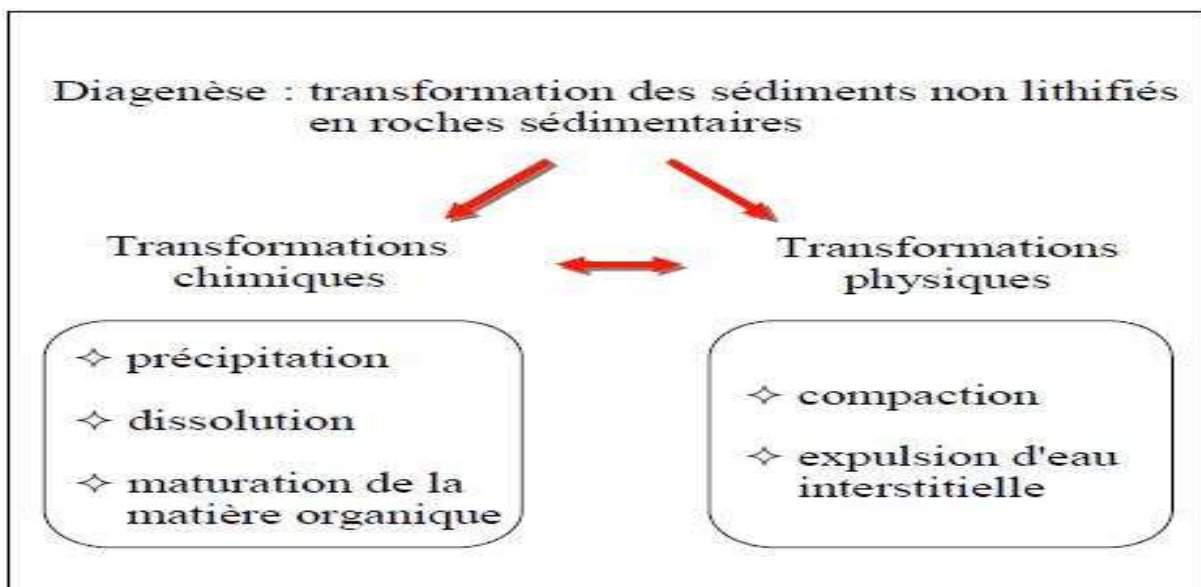


Figure 1 : Diagramme schématisant les différentes transformations diagenétiques affectant les sédiments au cours de leur enfouissement (Guilhem, 2009).

On distingue l'éogénèse, c'est à dire la diagenèse précoce, et la diagenèse tardive.

1-4-1 La diagenèse précoce :

La diagenèse précoce désigne les transformations qui commencent dès le dépôt des particules et qui sont prédominantes aux petites échelles géologiques (quelques dizaines d'années).

Le terme « diagenèse précoce » inclut donc l'ensemble des phénomènes de transport, qu'ils soient physiques ou biologiques, et des transformations physiques, chimiques et microbiologiques subies par la matière dans les couches superficielles des sédiments aquatiques.

La diagenèse précoce mêle des mécanismes physiques (tassement et consolidation) et biogéochimiques (minéralisation de la matière organique). Ces derniers correspondent à une succession de réactions induites ou catalysées par les bactéries et les micro-organismes.

1-4-1-1 La consolidation :

Lorsque des sédiments sont chargés avec le poids d'une couche d'une certaine épaisseur, qui se dépose très rapidement, il se crée une surpression dans l'eau interstitielle des sédiments sous-jacents. Cette surpression se dissipe lors de la consolidation, pendant laquelle l'eau interstitielle est drainée et s'écoule vers la surface de la couche. La charge passe de l'eau aux particules des sédiments qui se compactent, causant le tassement des sédiments par consolidation (Figure 2).

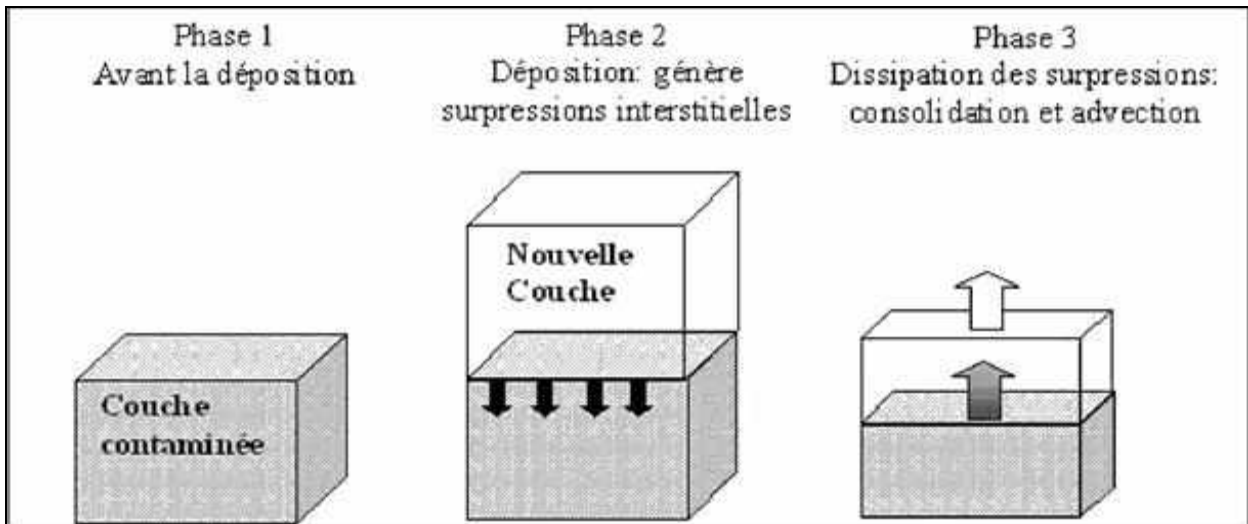


Figure 2 : Consolidation suite à la déposition rapide d'une nouvelle couche de sédiments (Dueri, 2003).

Il faut distinguer les deux types de consolidation : celle qui se produit dans les sédiments sous-jacents sous le poids ajouté de la couche superposée et la consolidation de la nouvelle couche causée par son propre poids. La première est à considérer avec une attention particulière, car la consolidation de la couche contaminée peut introduire des contaminants dans la couche propre.

La consolidation de la couche propre peut par contre accélérer le transport de contaminant éventuellement injecté suite à la consolidation de la couche contaminée.

La consolidation est un phénomène d'une durée limitée. Ainsi, l'advection aura lieu dans une première phase qui peut durer quelques semaines ou quelques mois selon l'épaisseur, la compressibilité et la perméabilité des sédiments. (Dueri, 2003). Elle peut induire le transport de contaminants par advection.

La régularité temporelle du taux de sédimentation est une condition à l'utilisation du sédiment comme enregistreur de la pollution. Ceci s'applique non seulement aux travaux utilisant les teneurs en métaux des différents horizons sédimentaires, mais aussi à ceux qui utilisent une couche superficielle de quelques centimètres (Cossa et Lassus, 1989).

1-4-1-2 Minéralisation de la matière organique

1-4-1-2-1 Rôle de la bioturbation :

La couche supérieure des sédiments est habitée par des organismes qui remuent perpétuellement le sédiment : c'est le phénomène de 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). La bioturbation englobe l'ensemble des perturbations des couches sédimentaires induites par l'activité des organismes vivant à la surface ou dans les sédiments (Duport, 2006) (Figure 3), et qui tendent 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.

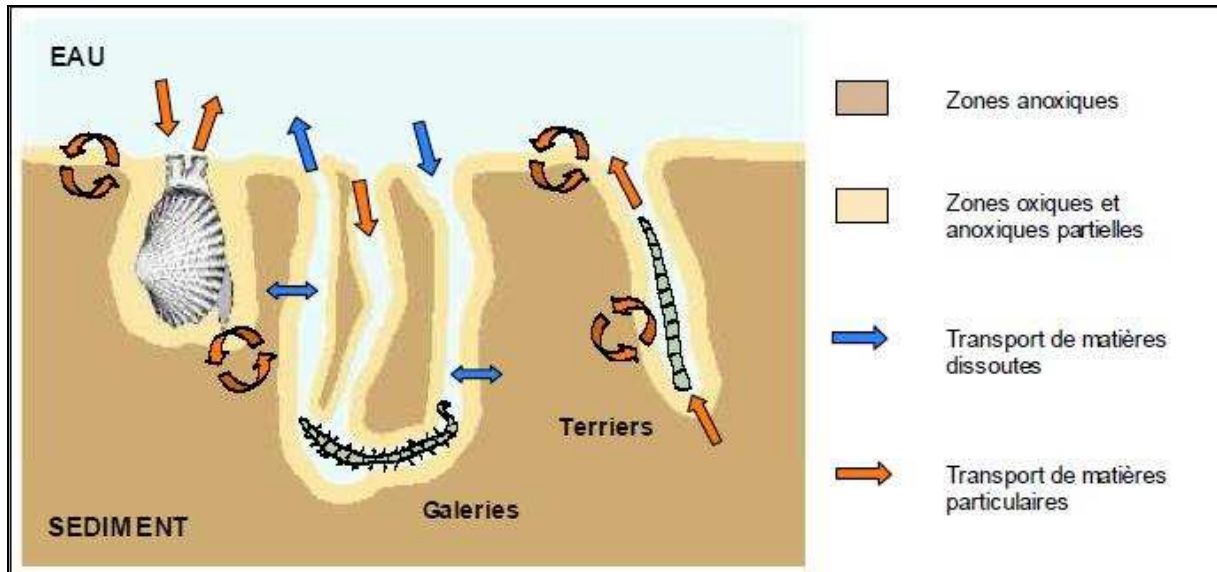


Figure 3 : Processus de bioturbation à l'interface eau-sédiment (Duport, 2006).

La bioturbation influe fortement sur les processus de dégradation de la matière organique. Ainsi, Aller (1994) montre comment les changements de topographie du sédiment liés à la construction de galeries ou les transferts de particules et de solutés entre les différentes zones redox peuvent affecter le schéma classique de succession métabolique verticale de la minéralisation du carbone organique.

En modifiant la stratigraphie et la perméabilité du sédiment et en permettant à l'oxygène d'atteindre des zones plus profondes initialement anoxiques, la bioturbation influe notablement sur les propriétés chimiques du sédiment, telles que les flux en nutriments, le potentiel d'oxydo-réduction, la teneur en matière organique et le devenir de certains polluants (Eggleton et Thomas, 2004). Ainsi, Peterson *et al.*, (1998) ont mis en évidence la remobilisation de certains métaux associés aux sédiments à la suite des processus de bioturbation.

1-4-1-2-2 L'activité bactérienne :

La dégradation par les micro-organismes de la matière organique enfouie au sein de la colonne sédimentaire est considérée comme le moteur principal de la diagenèse précoce (Berner, 1980).

On ne peut parler de la minéralisation de la matière organique sans évoquer le moteur de ces processus qui sont les bactéries.

Dans le sédiment, il est distingué deux types de bactéries (Bianchi *et al.*, 2003; Boetius *et al.*, 2000; Boust *et al.*, 1999 et Meyer-Reil and Koster, 2000) :

- **Les bactéries chemoorganotrophes** : qui oxydent la matière organique : ce sont elles qui interviennent dans les réactions primaires de minéralisation de la matière organique.

- **Les bactéries chemiolithotrophes** : qui utilisent des molécules inorganiques telles que H_2 , H_2S , Fe^{+2} ou NH_3 (ou NH_4^+ , suivant les conditions redox et pH) comme donneurs d'électrons dans leur métabolisme ; elles interviennent dans les réactions secondaires de la minéralisation de la matière organique.

Le taux de décomposition de la matière organique et le réseau trophique bactérien sont intimement liés et constituent le moteur principal de la diagenèse précoce (Schultz et Urban, 2008).

Dans les premières dizaines à centaines de mètres de la pile sédimentaire, les réactions d'oxydation bactérienne de la matière organique sont prépondérantes, notamment dans les sédiments riches en matière organique réactive (Irwin *et al*, 1977; Gieskes, 1975 et Arndt *et al*, 2006).

Les réactions diagénétiques sont catalysées par l'activité microbienne (Boust *et al*, 1999). D'après Cauwet (1985), l'activité bactérienne modifie non seulement la matière organique du sédiment mais aussi son substrat minéral. Les bactéries agissent directement sur les sédiments.

La minéralisation ou l'oxydation de la matière organique par les microorganismes nécessite un accepteur d'électrons ou oxydant. Les microorganismes utilisent préférentiellement l'oxydant qui produit la plus grande quantité d'énergie libre indispensable à leur développement physiologique (Schulz and Zabel, 2000).

Des facteurs thermodynamiques et cinétiques, la disponibilité de l'oxydant ainsi que la biodiversité bactérienne, vont induire une cascade verticale de réactions d'oxydoréduction : la minéralisation de la matière organique utilisera préférentiellement l'oxydant libérant la plus grande énergie libre par mole de carbone organique oxydé. Lorsque cet oxydant sera épuisé, le processus redox se poursuivra en utilisant l'oxydant suivant.

Dans le sédiment, cette séquence peut engendrer différentes zones (Figure4):

- Zone oxiqne où l'oxygène dissous est l'oxydant.
- Zone suboxiqne dans laquelle les oxydants secondaires sont utilisés.
- Zone anoxiqne où le sulfate est l'accepteur primaire (Alagarsamy *et al*, 2005).

Cette stratification, qui se met en place dès l'interface eau-sédiment, est probablement due à l'efficacité énergétique de chaque réaction redox (Froelich *et al*, 1979 et Jorgensen, 2000). Ces réactions s'ordonnent en fonction de leurs potentiels d'oxydoréduction décroissants selon une séquence théorique qui peut être établie d'après le « modèle de Froelich » (Froelich *et al*, 1979). (Figure 4).

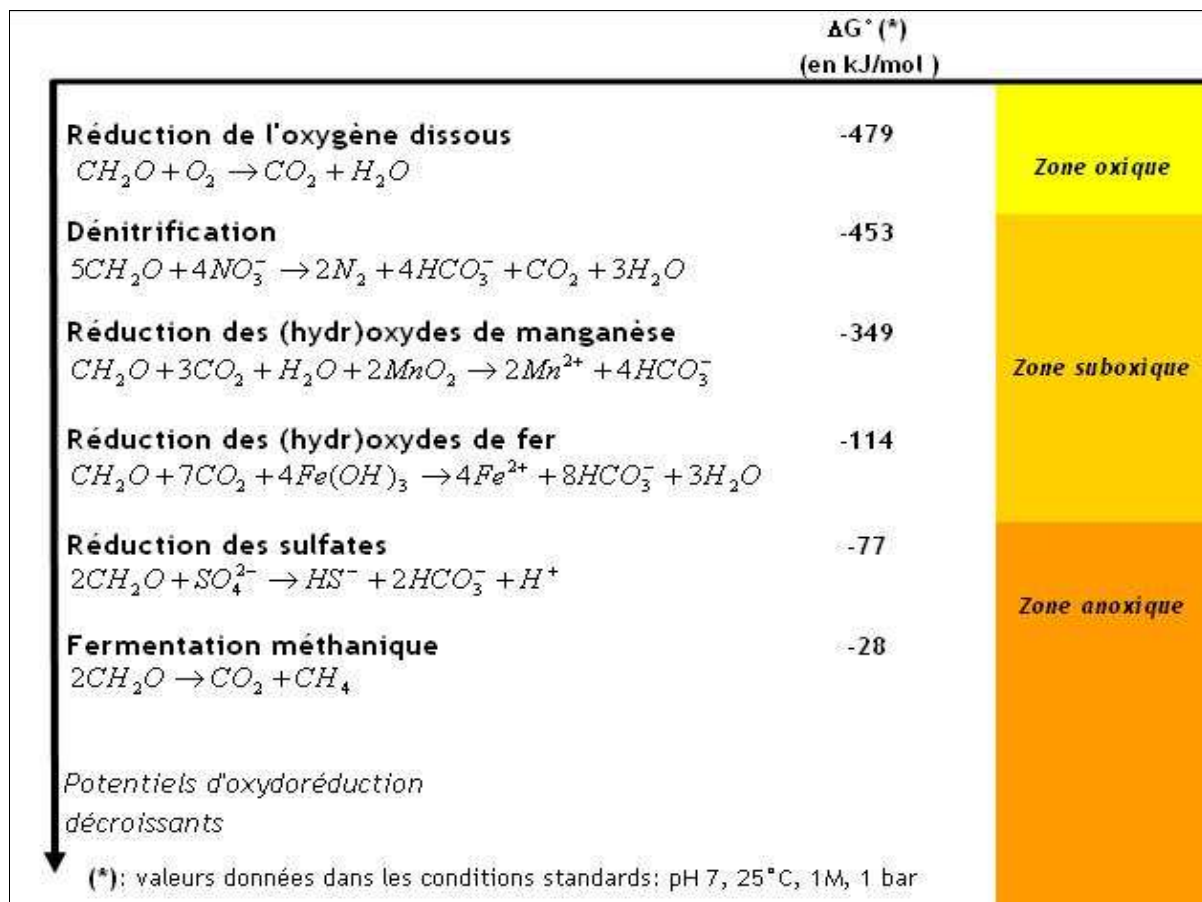
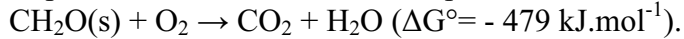


Figure 4: Réactions simplifiées de la dégradation de la matière organique selon le « modèle de Froelich » avec les quantités d'énergies libres ΔG° résultantes (Schulz and Zabel, 2000).

Au cours de la décroissance du potentiel d'oxydation, différentes espèces vont alors successivement se réduire : le dioxygène dissous, le nitrate, les hydroxydes de fer et de manganèse et finalement le sulfate (Lesven, 2008).

A- La respiration :

L'oxygène est le premier oxydant à être activement consommé à l'interface eau-sédiment. Sa consommation utilisée pour la dégradation de la matière organique, également appelée respiration aérobie, est modélisée par la réaction suivante :



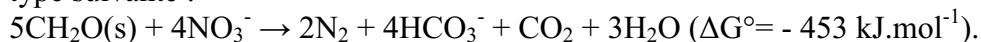
La profondeur de pénétration de l'oxygène dépend avant tout de la quantité de matière organique présente. Ainsi, dans les sédiments pélagiques dits profonds, la faible teneur en matière organique va limiter la consommation en oxygène qui sera alors présente sur plusieurs centimètres.

En revanche, pour des sédiments peu profonds riches en matière organique (rivières, zones côtières subissant d'importants « upwellings »), l'oxygène est très vite consommé et disparaît souvent dès les premiers millimètres. L'énergie libérée lors de la première phase de décomposition de la matière organique conduit à l'intervention d'un autre oxydant, le nitrate.

B- La dénitrification :

L'azote est apporté au sédiment principalement par le biais de la matière organique. Cet azote organique conduit, par hydrolyse, à la production de l'ion ammonium, qui à son tour, est oxydé par les bactéries en nitrite puis en nitrate. Si le milieu est réducteur, ce qui est généralement le cas dans les sédiments, le nitrate est réduit en azote gazeux par les bactéries dénitrifiantes.

La réduction du nitrate s'accompagne d'une oxydation du carbone organique selon la réaction type suivante :

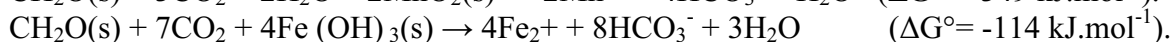


Dans les sédiments fluviaux, la dénitrification est souvent limitée aux centimètres supérieurs.

Le nitrate est complètement réduit dès les 2 à 3 premiers centimètres étant donné le faible flux du nitrate de la colonne d'eau vers le sédiment.

C- La réduction des hydroxydes de fer et de manganèse :

Sous la zone de réduction du nitrate, les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse sont les oxydants les plus puissants. Le fer et le manganèse sont présents dans le sédiment sous forme de minéraux composés d'un mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes. L'avancement de la décomposition de la matière organique induit un déséquilibre des oxydes de manganèse (III et IV) et de fer (III). Ces derniers sont réduits sous forme d'ions libres Mn^{+2} et Fe^{+2} , qui diffusent alors dans l'eau interstitielle. Il est à noter que les oxydes de fer jouent un rôle plus actif que celui joué par les oxydes de manganèse du fait de leur abondance dans le sédiment.



D- La réduction du sulfate :

Même à part la réduction à haute température dans les systèmes hydrothermaux, le sulfate est stable d'un point de vue thermodynamique. Il n'y a donc pas, ou pratiquement pas, de réduction purement chimique du sulfate dans le sédiment. Cette réduction est très majoritairement d'origine biologique, contrôlée par les bactéries sulfato-réductrices. Elle peut être formalisée par la réaction suivante :



La production de sulfure lors de la diagenèse précoce est souvent déterminante pour le devenir d'un certain nombre de métaux présents ou non à l'état de traces, comme Fe, Mn, Pb, Cd, Hg, Cu, As et Zn.

L'étude du cycle du soufre dans les sédiments est donc primordiale lorsque l'on s'intéresse à la répartition des ETM dans les eaux interstitielles et les particules, ainsi qu'à leur biodisponibilité.

E- La fermentation méthanique :

Ce processus ne se développe que suite à une catalyse biologique et dans des conditions géochimiques particulières dans le sédiment.

Le méthane apparaît dans les eaux interstitielles sous l'interface oxydante/anoxique.

La fermentation peut être décrite de la manière suivante :



Ces diverses zones d'oxydo-réduction ont des limites irrégulières et complexes et non pas strictement horizontales. Plusieurs réactions peuvent intervenir à une même profondeur dans le sédiment (Curtis, 1995). Dans les sédiments marins, les zones de réduction du sulfate et de méthanogènes sont les plus étendues, en raison de la concentration élevée du sulfate dans l'eau de mer (Claypool et Kaplan, 1974). Des bactéries sulfato-réductrices et méthanogènes ont ainsi été trouvées dans les sédiments de tous les océans du globe (D'Hondt et al, 2004), jusqu'à des profondeurs d'au moins 800 m pour ces dernières (Zink et al, 2003).

Par exemple, dans les estuaires, la zone oxydante ne représente que quelques centimètres alors que dans les océans elle peut dépasser 15 cm ou être absente (Schulz and Zabel, 2000).

Au fur et à mesure de l'enfouissement des sédiments l'activité bactérienne devient moins importante. La diagenèse des sédiments ralentit au point où les sédiments sont considérés comme inertes (Hendry, 2002 ; Potter et al, 2005).

1-4-1-2-3 Réactions secondaires

Ces différentes réactions diagénétiques engendrent de forts gradients redox dans la colonne sédimentaire qui induisent des flux diffusifs et des réactions secondaires d'oxydation réduction des produits des réactions de la dégradation de la matière organique. C'est le cas notamment de la réoxydation des espèces réduites produites dans les zones anoxiques lorsqu'elles diffusent vers la couche oxydante : l'ammonium libéré lors la réaction de dénitrification dans la phase dissoute peut diffuser vers la zone oxydante où il est réoxydé en NO_3^- ; les ions Mn^{+2} et Fe^{+2} , issus de la réduction des (hydr)oxydes de manganèse et de fer, qui diffusent vers la zone oxydante sont réoxydés et reprécipitent sous forme d'(hydr)oxydes ; les sulfures peuvent se ré-oxyder avec les nitrates ; les oxydes peuvent reprécipiter, à partir du moment où il y a apport d'électrons.

Les principales réactions secondaires impliquant les produits des réactions primaires sont les suivantes :

Production de nitrate par nitrification (Hyacinthe et al, 2001) :



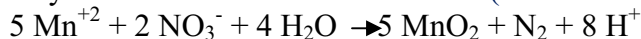
Oxydation de Fe^{2+} avec l'oxygène (Hyacinthe et al, 2001):



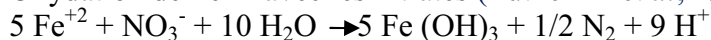
Oxydation de Mn^{2+} avec l'oxygène (Hyacinthe et al, 2001):



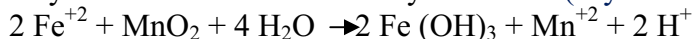
Oxydation de Mn^{2+} avec les nitrates (Luther III et al, 1997):



Oxydation de Fe^{2+} avec les nitrates (Luther III et al, 1997):



Oxydation de Fe^{2+} avec les oxydes de Mn (Myers and Nealson, 1988):



1-4-1-3 Les transformations chimiques des phases minérales :

De nombreuses transformations chimiques entrent en jeu au sein de la colonne sédimentaire et contribuent activement à sa dynamique et à son évolution. Ces processus induisent des réactions complexes entre la phase particulaire et la phase liquide (Lesven, 2008).

L'interface eau-sédiment sépare deux milieux aux propriétés radicalement différentes. Ce passage d'un milieu liquide à un milieu mi solide-mi liquide, qui limite les processus de diffusion, entraîne l'apparition de gradients de concentration importants qui sont liés à la production et à la consommation d'espèces chimiques de chaque côté de cette barrière (Clarisse, 2003). Les caractéristiques sédimentaires peuvent être modifiées par les réactions d'oxydoréduction détaillées précédemment ainsi que par des processus chimiques complexes entre les particules solides et les eaux interstitielles. Ces réactions vont jouer un rôle important dans la distribution et la biodisponibilité des espèces chimiques au sein du sédiment.

1-4-1-3-1 Les réactions de précipitation :

Ce processus correspond à la cristallisation de solides à partir d'éléments dissous dans les eaux interstitielles. Il requiert un apport suffisant d'ions en solution ainsi que des réactions de surface (adsorption, nucléation) et induit l'incorporation d'éléments dans le réseau cristallin. La composition de la surface est modifiée à la suite de l'apparition d'une nouvelle phase dont la composition varie continûment entre celle du solide original et celle du précipité du soluté de surface (Sigg *et al*, 2001). Un grand nombre de minéraux sont concernés par les réactions de précipitation dans le sédiment. On peut ainsi citer les carbonates (calcite, dolomite), les silicates, les minéraux argileux, les minéraux ferrifères (oxydes comme la sidérite et l'hématite, sulfures comme la pyrite).

1-4-1-3-2 La (co)précipitation :

Elle concerne les processus d'incorporation (ou de combinaison) de composés solubles présents dans l'environnement d'un cristal en formation (Krauskopf and Bird, 1995). La solution n'est alors pas saturée en espèce co-précipitée.

L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit la coprécipitation comme l'adsorption d'une espèce soluble à la surface d'un minéral en formation. Ce phénomène est très important pour les métaux à l'état de trace dans la colonne sédimentaire.

1-4-1-3-3 Les réactions de recristallisation :

Cette modification cristallographique d'un composé s'effectue sans changement dans la composition chimique et fait évoluer le minéral vers une structure plus stable. Il en est ainsi, par exemple, pour la recristallisation de l'aragonite (orthorhombique) en calcite (trigonale à réseau rhomboédrique).

1-4-1-3-4 Les réactions de dissolution :

Ce processus participe à la modification de la composition minéralogique des sédiments et contribue à la cristallisation de nouvelles phases grâce au renouvellement des espèces en solution. Les phases carbonatées et sulfurées sont particulièrement concernées par ce phénomène de dissolution.

1-4-2 La diagenèse tardive :

Enfin, la diagenèse ayant lieu à des températures supérieures à 70°C, que nous appelons « diagenèse tardive » (*mesodiagenesis* sensu Morad *et al*, 2000 ; *late diagenesis* sensu Hendry, 2002) correspond à la fenêtre à huile, zone où la température est suffisamment élevée pour générer des hydrocarbures par la maturation (décarboxylation) de la matière organique. En conséquence, elle a reçu beaucoup d'attention, principalement dans le cadre de l'étude de réservoirs d'hydrocarbures (Andrews-Speed *et al*, 1984 ; Curtis, 1987 ; Choquette et James, 1990 ; Hollis et Walkden, 1996 ; Heydari, 1997 ; Heasley *et al*, 2000 ; Esteban et Taberner, 2003 et Schneider *et al*, 2008).

En plus de la maturation de la matière organique, de nombreuses transformations minérales se déroulent dans ce domaine de température, telles que la transition illite/smectite (Potter *et al*, 2005), l'altération de feldspaths (Land *et al*, 1987 et Morad *et al*, 1990), où la dolomitisation à grande échelle des sédiments carbonatés (Warren, 2000).

Ces transformations physiques et chimiques complexes, qui commencent dès le dépôt des sédiments et continuent durant leur enfouissement, peuvent provoquer des modifications importantes de leur composition minéralogique (Bathurst, 1975 ; Curtis, 1995 et Potter *et al*, 2005). La composante diagénétique des sédiments marins fournit des informations sur les conditions physiques et chimiques subies après le dépôt. En revanche, elle tend à altérer les informations que les sédiments peuvent fournir sur les caractéristiques climatiques et tectoniques régionales (composants *allochtones*), sur l'environnement de fond ou la productivité organique (composants *autochtones*), au moment de leur dépôt (Curtis, 1995).

1-5 Evaluation de la qualité des sédiments:

La gestion de la qualité des milieux aquatiques et en particulier de leur phase sédimentaire est devenue une priorité pour de nombreux pays. Une première phase est l'identification des sources de pollutions et des zones contaminées. Il faut ensuite développer des stratégies d'évaluation de risques écotoxicologiques pour les endroits les plus impactés (McCauley *et al*, 2000).

Il est donc indispensable de posséder des outils, sensibles, fiables et rapides pour évaluer la toxicité des sédiments, ceci afin de cartographier la qualité des estuaires, des côtes et des baies et de développer des critères de qualité utilisables par la réglementation et la législation.

1-5-1 Les outils d'évaluation :

Différents outils, plus ou moins précis, rapides, coûteux et donnant des résultats faciles à interpréter, existent pour évaluer la qualité d'un sédiment.

Les critères de qualité relatifs aux sédiments constituent un des outils qui existent actuellement pour évaluer la qualité des sédiments. Ils permettent d'évaluer la contamination chimique des sédiments et de définir des seuils de gestion appropriés selon le degré de contamination. D'autres outils, dont les essais de toxicité et des études biologiques de terrain, peuvent également servir à évaluer la qualité des sédiments ou les effets de la contamination des sédiments sur les organismes aquatiques. Chacun de ces outils procure une information qui lui est propre, et il sera souvent nécessaire d'avoir recours à plusieurs d'entre eux pour obtenir des informations complémentaires qui permettent d'approfondir l'analyse de la situation. (Tableau 1, Annexe I).

Ces critères de toxicité n'ont pas pour but d'évaluer avec exactitude la qualité d'un sédiment ou de remplacer la réalisation de tests biologiques, mais ils ont été développés pour donner un outil pratique et relativement fiable aux gestionnaires afin qu'ils puissent déterminer quelles sont les zones côtières, estuariennes et portuaires les plus impactées par une pollution, les classer en fonction de leur contamination, identifier celles qui doivent être restaurées en priorité et supporter ou recommander le développement de programme de surveillance de la qualité des sédiments.

Les sédiments marins constituent un milieu complexe caractérisé par la présence de plusieurs phases géochimiques (argiles, carbonates, oxydes de Fe et de Mn, matières organiques, etc.) d'origine continentale et/ou biogène (Burdige, 2006).

Dans certaines conditions de dépôt, l'analyse des propriétés physiques, chimiques et biologiques des différentes couches sédimentaires qui se forment, au cours des années permet l'établissement des archives sur les aspects environnementaux qui régnaient dans un milieu aquatique donné par le passé (Brown *et al*, 1989).

1-5-1-1 Analyse chimique :

Les analyses chimiques sont les outils les plus utilisés pour détecter les problèmes de contamination dans les sédiments.

Elles sont utilisées dans la prévention de la pollution marine, notamment lors des opérations d'immersion de boues de dragage. En France, le groupe de travail G.E.O.D.E., créé en 1990, a déterminé des valeurs de références permettant de qualifier un sédiment uniquement à l'aide des données chimiques (Lamy Environnement, 1996).

L'utilisation de ces seuils de toxicité constitue des outils puissants pour évaluer la qualité d'un milieu lorsqu'ils sont couplés à des tests de toxicité, d'accumulation ou des études sur les communautés benthiques (Mac Donald *et al*, 2000).

Les paramètres analytiques retenus pour l'évaluation routinière de la qualité chimique des sédiments sont :

- Métaux et métalloïdes (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, zinc)
- Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
- Biphényles polychlorés.
- Carbone organique total
- Hydrocarbures pétroliers (C10 - C50).

Pour certains de ces paramètres, il n'existe actuellement aucun critère de qualité des sédiments. Les analyses sont néanmoins exigées pour faciliter l'interprétation des autres résultats et/ou pour vérifier, dans le cas d'une gestion en milieu terrestre, que les sédiments respectent les critères de qualité pour les sols (Beaulieu *et al*, 1999).

Pour étudier les tendances temporelles, la datation des dépôts s'avère très utile. Elle est effectuée par la mesure de l'activité des isotopes radioactifs de courte période en particulier le ^{210}Pb (période: ~ 23 ans). Le ^{137}Cs (période: ~ 30 ans) qui sert souvent pour caler cette datation en raison de la retombée maximale de cet isotope au début des années 1960 suite aux essais nucléaires dans l'atmosphère (Ferrand *et al*, 1999 et Smith *et al*, 1986).

La datation assure l'établissement du suivi chronologique des apports en contaminants à un milieu aquatique donné et permet par la suite d'identifier les périodes de forts apports en ETM.

1-5-1-2 Etudes écologiques, biologiques et biochimiques :

L'étude de modifications structurales des communautés benthiques permet d'évaluer l'impact des sédiments contaminés sur les organismes, ceci avec une très grande signification écologique. Swartz *et al*, (1986) et Chapman *et al*, (1991) ont mis en évidence des modifications de la structure des populations benthiques, en fonction du niveau de contamination des sédiments, notamment le long de gradients de pollution. Cependant, lors de contaminations modérées, il est souvent très difficile de séparer les effets biologiques liés aux facteurs environnementaux (structure du sédiment, saison, salinité, etc...) de ceux qui sont dus aux polluants (Stebbing, 1985; DeWitt *et al*, 1989; Moriarty, 1990 et Cripe *et al*, 2000). Plus récemment, l'impact des sédiments contaminés sur les populations benthiques a été abordé à partir de changements biologiques et biochimiques, tel que l'évaluation de la bioaccumulation et l'utilisation de biomarqueurs. Ces nouvelles approches sont plus sensibles, plus spécifiques et permettent de mettre en évidence des changements biologiques de façon plus précoce, cependant, elles sont encore peu utilisées et principalement en milieu dulçaquicole (Karouna-Reiner et Zehr, 1999 et Choi *et al*, 2000).

Les approches biologique et chimique sont deux méthodes essentielles et complémentaires pour évaluer la qualité d'un environnement et les effets à différents niveaux d'organisation biologique, de la cellule à la population (Chapman *et al*, 1987 et Woodruff *et al*, 1999).

1-6 Les contaminants sédimentaires :

Les dépôts sédimentaires marins et littoraux constituent un filtre pour les polluants et deviennent ainsi les réservoirs ultimes pour de nombreux composés chimiques connus ou inconnus (Chapman et Long, 1983). Les contaminants sont adsorbés sur les particules en suspension puis accumulés dans les sédiments, la majorité des contaminants se trouvent sur les argiles, les oxy/hydroxydes de Fe et de Mn, les carbonates, les substances organiques et les matériaux biologiques (Eggleton et Thomas, 2004).

Les contaminants chimiques sont d'origine très diverse (contamination atmosphérique, effluents urbains, rejets en mer, naufrages) résultant d'activités anthropiques présentes ou passées.

Dans de nombreux cas, bien que les apports aient cessé, les sédiments jouent toujours le rôle de source de contamination et l'impact sur les organismes vivants reste important (Power et Chapman, 1992 et Luoma et Ho, 1993).

Deux familles de polluants sont retrouvées : les polluants inorganiques ou métalliques et les polluants organiques.

Les éléments traces métalliques (ETM) sont les contaminants sédimentaires étudiés dans ce mémoire.

2- Les éléments traces métalliques « ETM »

2-1 Définition et classification des ETM :

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.

Le terme de métaux lourds est souvent employé pour désigner les métaux et métalloïdes associés à une contamination et un potentiel toxique et écotoxique. Cependant, ce terme est une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique. (Miquel, 2001).

Il n'a jamais été défini par un organisme tel que l'I.U.P.A.C. (Duffus, 2002).

En général, sont appelés métaux lourds les éléments ayant une densité supérieure à 5 g.cm^{-3} (Alloway et al, 1995), et précipitant avec les sulfures. Or, certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (ex : le zinc) alors que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (ex : l'arsenic). Ainsi, pour toutes ces 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).

Conventionnellement, en pédologie, Les éléments traces sont des constituants de la croûte terrestre, au nombre de 68, dont la concentration est pour chacun d'eux inférieure à 0,1% et ne représentent que 0,6% du total des éléments chimiques (Alloway, 1995 et Baize, 1997). Depuis la formation de la terre, Ils suivent un cycle géochimique qui conduit à une distribution hétérogène de leur concentration à la surface du globe (Garret, 2000).

Comme tous les composants chimiques de la croûte terrestre, les éléments traces participent aux grands cycles biogéochimiques (Nriagu et Pacyna, 1988 et Pacyna, 1986)

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles (Nriagu, 1979, 1991; Blackmore, 1998 et De Wolf et al, 2001 in El Namr et al, 2006) ; on dit que les métaux sont présents " en traces ". En dehors de ce contexte naturel, la présence de métaux à de fortes concentrations est liée généralement à des rejets provenant de l'activité humaine (Fox et al, 1993).

Dans la classification des éléments dite de Mendeleïev, tous les éléments du bloc s (sauf l'hydrogène et l'hélium), d et f sont des métaux ainsi que sept des éléments du bloc p.

De nombreux métaux possèdent deux propriétés chimiques caractéristiques (Shriver et Atkins, 2001) :

- la formation d'oxydes et d'hydroxydes basiques lorsque le métal est au degré d'oxydation I et II
- la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse acide.

Ces deux propriétés sont donc importantes pour connaître les formes sous lesquelles les ETM seront présents dans les sédiments et dans les sols (ex : formation d'oxydes, de sulfures métalliques...).

Suivant leur nécessité pour les organismes vivants, les ETM peuvent être classés en deux groupes : les éléments essentiels ou oligo-éléments (exp. Zn, Mn, Cu, Ni), Ils sont indispensables à faibles concentrations mais sont toxiques à fortes concentrations, et les éléments non nécessaires (Cd, Pb, Hg), sont des éléments pour lesquels aucune fonction physiologique n'a été identifiée à ce jour, et toxiques à de très faibles concentrations. (Bliefert et Perraud, 2001 et Sigg et al, 2001).

2-2 Origine :

Les ETM sont présents à l'état naturel dans les roches et minerais de la croûte terrestre, généralement sous la forme d'oxydes, de carbonates, de silicates ou de sulfures. Une partie des métaux présents dans les sédiments provient donc de l'altération de ces roches et de l'érosion du bassin versant. Ils constituent le « fond géochimique », c'est à dire la teneur naturelle en ETM dans le sédiment (Baize, 2002; Adler *et al*, 2001 et Feix et Tremel-Schaub, 2005).

D'autres phénomènes, tels que le volcanisme, les feux de biomasse et les sources thermales, contribuent au rejet de métaux dans l'environnement (Novotny, 1995 et Rocher, 2003). A ces apports naturels se sont ajoutés les métaux émis à la suite des activités anthropiques : exploitation des gisements et utilisation des métaux dans de nombreux secteurs d'activité (Tableau 1).

Tableau 1 : Sources principales des contaminants métalliques étudiés (d'après Adriano (2001); Boucheseiche *et al*, (2002) et Meybeck *et al*, (2007)).

ELEMENT METALLIQUE	ORIGINES ANTHROPIQUES
Arsenic (As)	Métallurgie, tannerie, coloration des verres et céramiques, pesticides, protection du bois, combustibles fossiles
Cadmium (Cd)	Métallurgie, traitement de surface, céramique, colorants, usure des pneumatiques, incinération des déchets, engrais phosphatés
Cuivre (Cu)	Métallurgie, électricité, photographie, traitement de surface, pigments, industrie textile, fongicide
Chrome (Cr)	Fabrication de l'acier, traitement de surface, industrie textile, céramique, verrerie, photographie, cimenterie
Mercure (Hg)	Piles, batteries, tubes fluorescents, industrie chimique du chlore, combustibles fossiles, incinération des déchets
Nickel (Ni)	Fabrication d'acier et d'alliages, dépôts chimiques et électrolytiques
Plomb (Pb)	Batteries, pigments, imprimerie, métallurgie, canalisations, raffinage
Zinc (Zn)	Galvanisation, imprimerie, teintures et pigments, insecticides, usure des pneumatiques, bâtiments et toitures

Durant des siècles, les teneurs en métaux dans le milieu naturel ont peu varié, mais avec l'avènement de l'ère industrielle, les activités humaines sont devenues une nouvelle source d'émission de métaux, les concentrant dans l'air (Nriagu, 1979), l'eau (Stumm et Morgan, 1996) et les sols (Kabata-Pendias et Pendias, 1992; Alloway, 1995 et Baize, 1997), et représentent un risque de contamination pour la faune et la flore.

Les principales sources anthropiques sont la métallurgie et la fonderie, l'incinération des déchets, la combustion des matériaux fossiles et des carburants et l'épandage de produits phytosanitaires et de fertilisants en agriculture (Quantin, 2001). Les contributions de ces différentes sources sont variables au cours du temps.

Dans les milieux aquatiques la contamination par les ETM survient à la suite de rejets ponctuels (industries, stations d'épuration, sites miniers ...) ou diffus (lessivage des sols et voiries contaminés, retombées des polluants émis initialement dans l'atmosphère ...) (Novotny, 1995).

Une fois rejetés dans l'environnement, les ETM se caractérisent par leur non-biodégradabilité, qui induit un pouvoir d'accumulation important dans la biosphère, ainsi que par leur faible volatilité (à l'exception de l'arsenic et du mercure).

2-3 Comportement et devenir des ETM dans l'environnement marin (cycle biogéochimique) :

Le compartiment sédimentaire et son interface avec la colonne d'eau sont le siège de nombreux processus biogéochimiques qui vont influencer le devenir des contaminants (spéciation, mobilité, dégradation ...). Ainsi, les mécanismes diagénétiques, qui affectent les particules sédimentaires dès leur dépôt, sont intensément étudiés car ils tendent à instaurer des conditions réductrices dans les sédiments et à influencer de manière importante le devenir des contaminants, notamment métalliques (Charriau, 2009).

Les ETM se présentent dans la colonne d'eau et le sédiment sous deux formes :

- Dissoute dans la colonne d'eau et l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire, c'est la forme la plus mobile et donc la plus biodisponible pour les populations aquatiques.
- Fixée sur les particules des sédiments ou en suspension dans la colonne d'eau. Sous cette dernière forme, les ETM peuvent s'accumuler dans le compartiment sédimentaire formant ainsi des stocks de polluants, potentiellement toxiques pour l'environnement.

Les ETM sont présents dans les sédiments sous des formes dissoutes dans l'eau interstitielle et des formes fixées sur les particules solides. Leur fractionnement et leur mobilité au sein de la colonne sédimentaire dépendent des couplages entre les processus d'échanges solides – liquide et des mécanismes de transferts spécifiques à chaque phase. Ainsi les formes dissoutes et colloïdales peuvent diffuser (diffusion interstitielle, bioturbation), être transportées (battement de nappe, tassement, bioturbation) et être érodées. (Devallois, 2009).

Les trois grands processus intervenant dans la remobilisation de ces polluants métalliques sont : l'érosion, la diffusion interstitielle et la bioturbation (Figure 5).

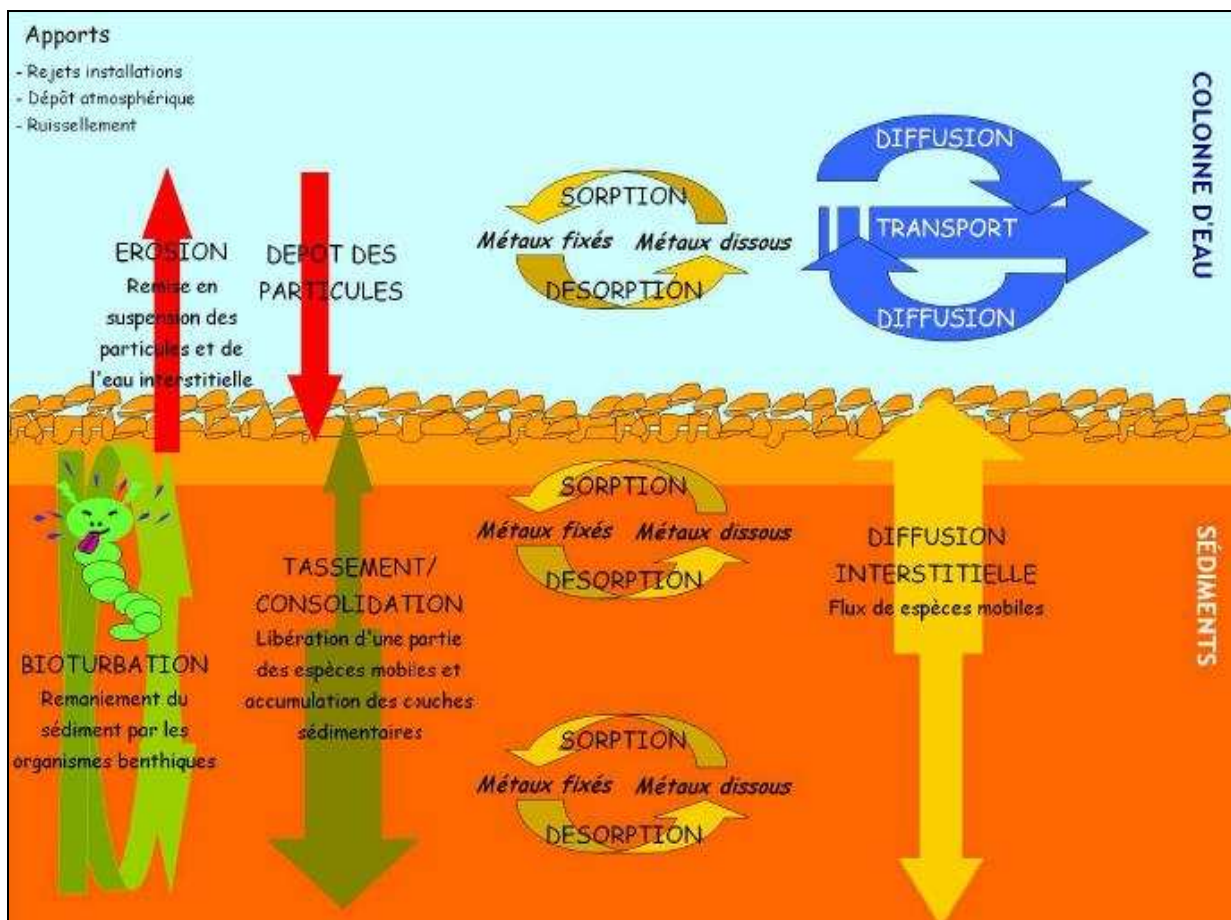


Figure 5: Schéma des différents transferts des ETM dans les milieux aquatiques et les processus régulant leurs échanges à l'interface eau/sédiment (Devallois, 2009).

2-3-1 Phases porteuses des ETM :

Les éléments traces métalliques se rencontrent dans le milieu aquatique sous différentes formes chimiques (Gambrell, 1994). Ils sont présents dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles, sous forme d'ions libres, de complexes inorganiques et organiques dissous ou sont liés aux matières particulaires en suspension. Dans les sédiments, les ETM peuvent être inclus dans le réseau ou adsorbés à la surface de différentes phases organiques ou minérales qui sont qualifiées de « porteuses » (Quantin, 2001 et Miller et Orbock Miller, 2007).

Les principales phases porteuses des ETM sont les silicates, les argiles, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, les phosphates, les carbonates, les sulfures et la matière organique (Figure 6).

Des études ont montré que les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que la matière organique sont les phases porteuses prédominantes en milieu oxique (Saulnier et Mucci, 2000 et Zoumis *et al*, 2001), tandis que la formation des sulfures prédomine dans les sédiments anoxiques (Di Toro *et al*, 1990 et Caetano *et al*, 2003).

2-3-1-1 Les argiles :

Les argiles correspondent en sédimentologie à l'ensemble des particules de taille inférieure à 2 μm . Les minéraux argileux sont principalement des silicates d'aluminium hydratés. Ils présentent une structure en forme de feuillets (phyllosilicates) qui, conjointement à la petite taille des particules, confèrent aux minéraux argileux une charge traces métalliques présentent une grande affinité pour les minéraux argileux (Farrah *et al*, 1980).

2-3-1-2 Les carbonates :

De nombreux métaux, comme Zn, Pb, Cd, Ca, Ba et Cu, présentent une affinité pour les carbonates et peuvent précipiter et / ou co-précipiter sous cette forme (Quantin, 2001).

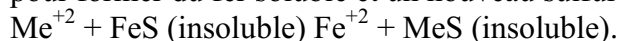
2-3-1-3 Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse :

Les oxydes de fer et de manganèse se présentent aussi bien sous forme de composés amorphes que de solides cristallisés tels que la goethite $\text{FeO}(\text{OH})$, la magnétite Fe_3O_4 ou le manganite $\text{MnO}(\text{OH})$ (Cornell et Schwertmann, 1996). Au sein de ces structures cristallines, le fer peut être substitué par différents cations métalliques comme Al, Ni, Mn, Co, Cr, Cu et Zn (Billon *et al*, 2002). L'accumulation de métaux traces sur les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse se produit également par adsorption et / ou co-précipitation (Miller et Orbock Miller, 2007). La surface spécifique de ces oxydes est en effet importante : généralement supérieure à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les oxydes de fer et comprises entre 30 et $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les oxydes de manganèse (Quantin, 2001).

2-3-1-4 Les sulfures :

Le soufre existe dans l'environnement à divers degrés d'oxydation, compris entre $-II$ et $+VI$, selon les conditions oxydo-réductrices du milieu.

La réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices lors de la diagenèse précoce conduit à la formation de sulfures (HS^- et H_2S). Dans les eaux interstitielles, les sulfures dissous sont susceptibles de précipiter avec de nombreux métaux traces et plus particulièrement avec le fer. Les sulfures sont fortement impliqués dans le piégeage des métaux divalents (Cd, Ni, Zn, Cu, Pb, Hg). En présence de ces ions métalliques (symbolisés par Me^{+2}), le sulfure de fer réagit pour former du fer soluble et un nouveau sulfure métallique selon l'équation.



L'affinité des métaux traces pour les ions sulfures a été classée par Di Toro *et al*, (1990) de la manière suivante : $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$. Les sulfures métalliques présents dans les sédiments sont généralement répartis en deux catégories selon la technique d'extraction utilisée pour les mettre en solution :

- les **AVS** (acid volatile sulphides) sont les sulfures peu stables et réactifs extraits à froid par une solution molaire à hexamolaire d'acide chlorhydrique. Ces sulfures sont principalement FeS amorphe, Fe₃S₄, FeS_{1-x} mais également PbS, CdS, MnS ... (Cooper et Morse, 1998).
- les **CRS** (chromium reducible sulphur) sont extraits à chaud après ajout d'un réducteur (Cr⁺²). Ces phases plus réfractaires sont la pyrite FeS₂ et le soufre élémentaire S⁰ (Billon, 2001).

La mobilité et la disponibilité des ETM peuvent donc être réduites de manière significative par la formation de ces précipités de sulfures métalliques, notamment dans des conditions anoxiques (Lesven, 2008 et Du Laing *et al*, 2008).

2-3-1-5 La matière organique :

Ce terme englobe un ensemble de composés organiques, aliphatiques et aromatiques, très hétérogène de par leur masse moléculaire et la nature de leurs groupements fonctionnels. Ces molécules sont produites par les organismes aquatiques, proviennent de l'érosion et du lessivage du bassin versant ou sont rejetées à la suite des activités anthropiques (Gourlay, 2004). On estime que la structure d'au moins 80% de ces composés n'est pas identifiée jusqu'au début des années 2000. (Garnier, 2004).

Parmi les composés identifiables, on relève principalement les acides aminés, les protéines, les sucres et les lipides. A l'opposé, les substances humiques (humines, acides fulviques et humiques) résultent de réactions de polymérisation et de condensation et sont difficilement caractérisables (MacCarthy, 1987). Ces substances humiques comportent de nombreux groupements fonctionnels parmi lesquels on compte principalement les carboxyles, les alcools, les phénols, les groupes aminés, les quinones, les carbonyles et les méthoxyles (Garnier, 2004). La matière organique se caractérise par une surface spécifique très importante (> 800 m².g⁻¹) ainsi que par la présence de charges généralement négatives à sa surface (MacCarthy, 1987 et Quantin, 2001).

La matière organique peut également être présente sous forme de revêtement sur les argiles et les oxydes métalliques, modifiant ainsi les propriétés de leur surface (Merdy *et al*, 2006). De par sa capacité à complexer et à adsorber les métaux, la matière organique joue un rôle prépondérant dans le devenir des ETM (Kramer et Allen, 1988 et Du Laing *et al*, 2008).

Les acides fulviques, relativement de faible poids moléculaire, ont une solubilité plus importante que les acides humiques et peuvent donc favoriser la mobilité des métaux traces sous forme de complexes organiques dissous (MacCarthy, 1987 et Miller et Orbock Miller, 2007).

L'affinité des métaux vis à vis de la matière organique est variable, notamment du fait de l'hétérogénéité très importante de la matière organique, et varie en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (Förstner et Wittman, 1983 ; Lin et Chen, 1998 et Miller et Orbock Miller, 2007).

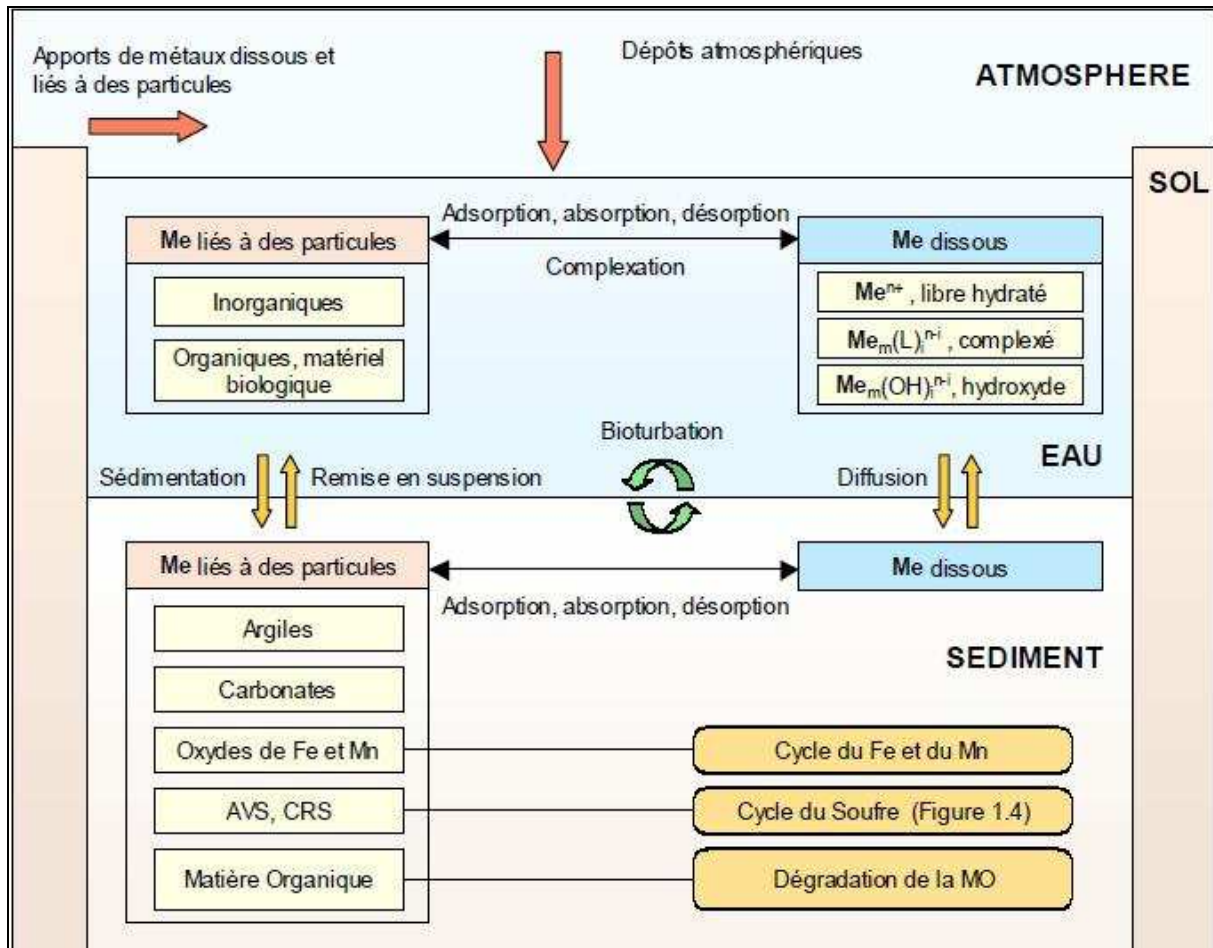


Figure 6 : Mécanismes principaux affectant le devenir des éléments traces métalliques (Me) dans le milieu aquatique (L : ligand) Garnier (2004) et Sigg (1992).

2-3-2 La mobilité et la spéciation des ETM :

La distribution des éléments entre la phase solide et dissoute à l'interface eau/sédiment est gouvernée par la compétition entre la précipitation ou l'adsorption dans des particules organiques, et la dissolution ou la formation de complexes solubles. Certains processus biogéochimiques conduisent aussi à la conversion entre différentes formes dissoutes de l'élément par des complexations, des oxydations ou des réductions.

2-3-2-1 Spéciation des métaux :

A la différence des substances organiques, dont l'état chimique est bien défini, les métaux comme tous les éléments chimiques présentent un polymorphisme chimique dépendant à la fois de leurs niveaux d'oxydation (par exemple chrome bivalent ou hexavalent) et du composé minéral ou organique dont ils sont incorporés (forme organométallique) (Ramade, 2002). La répartition d'un métal selon ces différentes formes est communément appelée spéciation (Stumm et Morgan, 1996). (Figure 7).

La spéciation a été définie par Ure et Davison (2002) comme la « description des différentes espèces, formes ou phases sous lesquelles un élément est présent ».

Dans la plupart des cas, la connaissance des équilibres thermodynamiques et de l'état d'oxydation/réduction du milieu permet de prédire ces réactions et la spéciation des éléments à cette interface. En effet ; les effets toxiques des ETM ainsi que leur comportement au sein du milieu aquatique (mobilité, biodisponibilité) vont dépendre en grande partie de leur spéciation (Newman et McIntosh, 1991; Ure et Davidson, 2002 et Du Laing *et al*, 2008).

L'activité des organismes aquatiques (micro-organismes, végétaux, invertébrés) a une influence notable sur les différents paramètres physico-chimiques qui influencent la mobilité des éléments traces métalliques (pH, potentiel rédox...etc.) et va donc avoir un impact direct ou indirect sur leur spéciation.

L'importance de la spéciation repose sur le fait de l'évaluation de la concentration totale n'est pas suffisante pour déterminer l'impact environnemental d'un métal. En effet l'utilisation de la concentration totale comme critère d'évaluation des effets potentiels des sédiments contaminés sous-entend que toutes les formes d'un élément ont le même impact sur l'environnement, ce qui n'est pas réellement le cas (Tessier, 1993).

La mobilité des métaux à l'état de traces ainsi que leur biodisponibilité, dépendent fortement de leur spéciation chimique dans les sédiments. En réalité, la détermination exacte de la spéciation chimique d'un métal est souvent difficile et dans la plupart des cas impossible à réaliser (Quevauviller *et al*, 1996).

Par conséquent, la détermination des formes plus larges, basées sur des extractions chimiques, se sont montrées comme un bon compromis pour fournir des informations sur la spéciation des métaux dans les sédiments et donc sur le risque de contamination de l'environnement.

La spéciation des métaux lourds peut être étudiée par :

- Des méthodes spectroscopiques : diffraction des rayons x, microsonde, spectrométrie infrarouge...etc.
- Des méthodes chimiques : l'extraction séquentielle consiste en la mise en solution des espèces chimiques présentes dans un échantillon de sol sous l'action de plusieurs réactifs qui sont ajoutés successivement au même aliquote de sédiment.

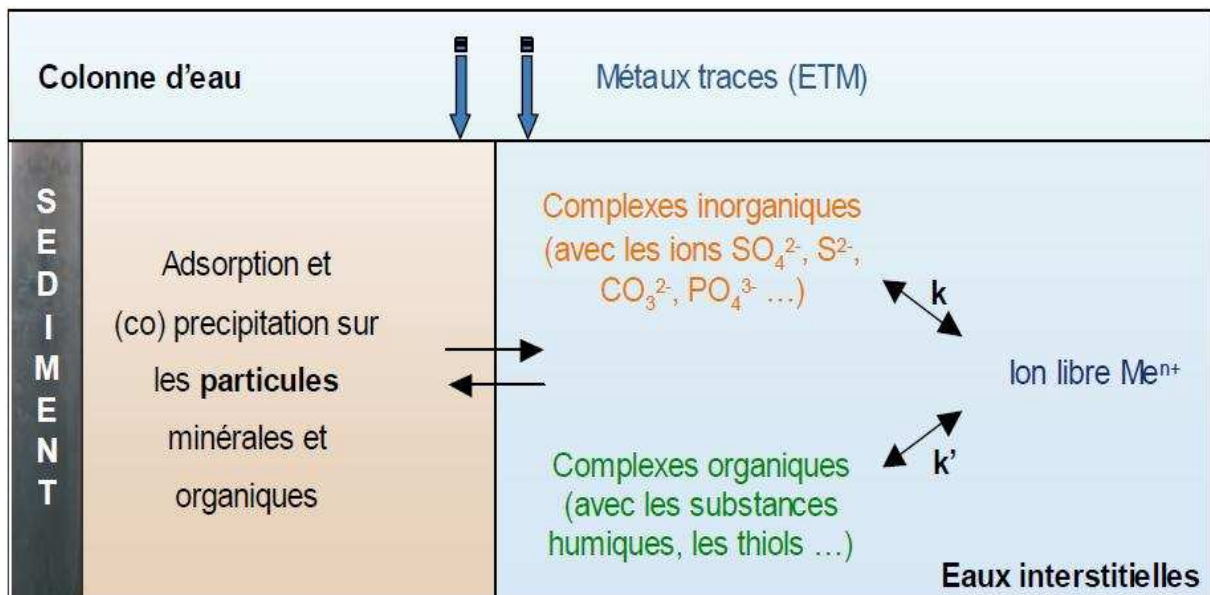


Figure 7: Représentation schématique de la spéciation des éléments traces dans les particules sédimentaires et les eaux interstitielles (k et k' représentent les constantes d'équilibre entre les formes libre et complexée d'un élément)

2-3-2-2 Mobilité des métaux dans les sédiments :

Les métaux subissent dans les eaux naturelles comme dans la solution du sol (solution se trouvant au niveau des pores formés par les sédiments constituant les sols) de nombreuses réactions biologiques et chimiques. De ce fait, ils existent sous plusieurs formes d'ions libres (hydratés) sous forme de divers complexes avec des ligands inorganiques sous forme adsorbée ou co-précipitée (Evans, 1989).

Les métaux peuvent s'associer aux différents constituants du sédiment par inclusion dans les réseaux cristallins, par adsorption sur les phases hydroxylées de Fe, Mg, Al, par complexation ou inclusion dans les macromolécules organiques, par échange ionique avec les surfaces des minéraux argileux et des matières organiques, ou par leur simple présence sous forme soluble colloïdale ou particulaire dans la solution du sol (Bielek, 1997 *in* Martinelli, 1999).

La plupart des auteurs s'accordent à dire que des facteurs tels que la teneur des sédiments en argile, la teneur et la qualité de l'humus, le pH, le potentiel redox sont des paramètres qui affectent la mobilité des métaux lourds (Bielek, 1998 *in* Blanchard 2000), en l'augmentant (complexation solubles) ou au contraire en participant à leur rétention (adsorption ou précipitation par les sédiments (Bourg, 1998 *in* Blanchard, 2000). C'est en cela que leurs variations peuvent représenter un sérieux problème de contamination de l'environnement (Bielek, 1998 *in* Martinelli 1999).

Les éléments traces contenus dans les sédiments sont sous la forme de débris organiques, de minéraux argileux, ou de précipités.

Les sédiments constituent des stocks importants d'éléments traces et sont donc des sources potentielles de contamination. Les échanges avec le sédiment sont donc un moyen de transfert important pour les éléments traces métalliques. Les principaux processus conduisant à des transformations physicochimiques ont été illustrés dans la (Figure 8) et tout particulièrement à l'interface eau/sédiment (schéma adapté de (Butcher *et al*, 1992)).

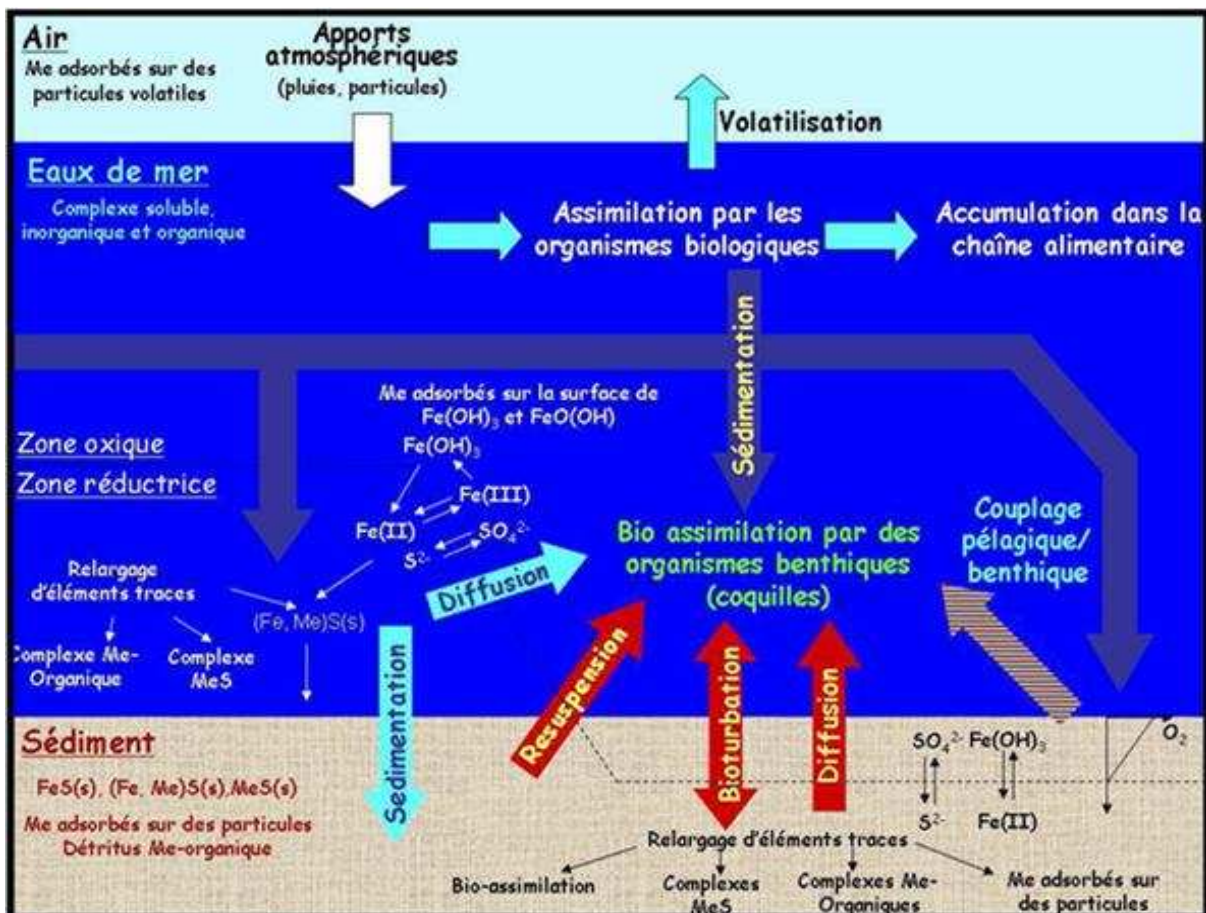


Figure 8 : Représentation schématique du cycle biogéochimique des éléments traces (la notation Me représentant l'élément ou métal) dans des environnements marins (adapté de (Butcher *et al*, 1992)).

2-3-2-1 Facteurs influençant la mobilité et la spéciation des ETM

Le devenir des ETM dans les milieux aquatique et sédimentaire est gouverné par de nombreux processus comme la sorption / désorption, la précipitation / dissolution, la complexation / décomplexation (Du Laing *et al*, 2008) (Figure 7). Ces échanges entre les formes dissoutes, ioniques et particulaires vont influencer de manière notable la biodisponibilité des ETM vis-à-vis des organismes aquatiques. De nombreux facteurs environnementaux, biotiques ou abiotiques, d'origine naturelle ou anthropique, vont conditionner la mobilité des éléments traces métalliques (Eggleton et Thomas, 2004).

A- Variations du pH :

Dans les sédiments, le pH est contrôlé à la fois par les activités biologiques et par la capacité tampon du système (équilibre $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$) (Bonnet, 2000).

Le pH a un rôle important sur la mobilité des polluants. En effet, une baisse de pH s'accompagne d'une dissolution des carbonates et donc d'une libération des ions métalliques.

Elle peut aussi entraîner directement la solubilisation des métaux. Au contraire, une augmentation du pH favorise l'immobilisation des métaux. Aussi, le rôle du pH est primordial pour le phénomène d'adsorption/désorption et il est généralement admis que l'adsorption augmente avec l'augmentation du pH (Robbe et Marchandise, 1982 et Robbe et al, 1985) et diminue avec sa diminution (Mc Duffie et al, 1976); ainsi (Farrah et Pickering 1980) ont constaté que les argiles fixent d'avantage les métaux lorsque le pH augmente et dépasse les limites de précipitation des hydroxydes métalliques.

L'acidification de la phase aqueuse se produit naturellement par la dissolution du CO_2 , l'oxydation de l'ammonium en nitrate, des sulfures en sulfates et la production d'acides organiques (Quantin, 2001).

Lors de la diagenèse précoce, les réactions de dégradation de la matière organique ainsi que certaines réactions secondaires peuvent également entraîner des variations de pH.

Les facteurs anthropiques entraînant des modifications du pH sont notamment les apports en fertilisants, les pluies acides, à proximité des zones industrielles, et le drainage des sites miniers (Quantin, 2001 ; Miller et Orbock Miller, 2007).

L'augmentation de l'activité des ions H^+ diminue les charges négatives à la surface de la matière organique, des particules d'argile et des oxydes de fer et de manganèse et augmente la solubilité des précipités tels que les sulfures (Quantin, 2001 ; Miller et Orbock Miller, 2007 ; Du Laing et al, 2008). Des processus de désorption ou de dissolution auront tendance à entraîner le relargage des cations métalliques depuis le sédiment vers la phase dissoute, lorsque le pH diminue. Inversement, une augmentation du pH conduit à la sorption des cations et à la désorption des anions et des métaux de transition et métalloïdes présents sous forme d'oxydations (Bourg et Loch, 1995; Bonnet, 2000; Quantin, 2001 et Miller et Orbock Miller, 2007).

Quantin (2001) note cependant que la dissolution de ces phases conduit à la consommation et à la neutralisation des protons. L'augmentation des concentrations en solution est alors favorable à la précipitation de nouvelles phases minérales sur lesquelles vont pouvoir s'adsorber les métaux traces.

B- Variations du potentiel d'oxydo-réduction ΔE :

Le potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox (Eh, exprimé généralement en millivolts) mesure l'aptitude à l'oxydation ou à la réduction d'une solution et permet de déterminer les possibilités de mise en solution ou de précipitation de divers composés minéraux présents dans les sédiments (Ramade, 1998 et Du Laing et al, 2008). Un apport important en nutriment, associé à un phénomène d'eutrophisation, peut entraîner des changements de potentiel. Sur des périodes de temps plus courtes, la remise en suspension du sédiment peut faire passer les particules d'un milieu sédimentaire (réduit) à la colonne d'eau (oxygénée) (Miller et Orbock Miller, 2007).

La dégradation de la matière organique par les bactéries lors de la diagenèse précoce entraîne une diminution du potentiel d'oxydo-réduction.

Le gradient d'oxydo-réduction est spécifique à chaque milieu et fonction du flux de matière organique arrivant sur le fond (Cossa et Lassus, 1989). Les effets d'un changement des conditions redox sur la mobilité d'un élément trace métallique sont complexes. Certains métaux comme le chrome ou le cuivre sont directement affectés par des changements de potentiel et voient leur degré d'oxydation évoluer (par exemple $\text{CrVI} / \text{CrIII}$ ou CuII / CuI) tandis que d'autres métaux ne le sont pas dans la gamme de potentiel redox observée communément dans le milieu naturel. Le devenir des ETM est cependant influencé de manière indirecte par la solubilisation des phases porteuses.

Ainsi, des conditions réductrices favorisent la solubilisation des oxydes de fer et de manganèse ($\text{FeIII} / \text{FeII}$ et de $\text{MnIV} / \text{MnII}$) et donc des métaux qui leur sont associés.

A l'inverse, une augmentation du potentiel rédox entraîne une oxydation des sulfures (AVS) et la libération des métaux associés vers la phase dissoute (Chapman *et al*, 1998 et Geffard, 2001). La capacité des métaux à se lier aux substances humiques peut également être affectée par des changements des conditions oxydo-réductrices (Du Laing *et al*, 2008).

Les cycles biogéochimiques des éléments traces sont généralement contrôlés par ces conditions redox dans le milieu. Le manganèse est un bon exemple.

Dans un milieu oxydant, le manganèse est sous une forme particulière $MnO_2(s)$ alors que dans un environnement réducteur, il est sous forme dissoute Mn^{+2} (Overnell *et al*, 2002; Roitz *et al*, 2002 et Rue *et al*, 1997).

C- Influence des agents complexants et de la salinité :

Les agents complexants peuvent être organiques (acides humiques et fulviques, NTA, EDTA, oxalate ...) ou inorganiques (Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- ...), et provenir de sources naturelles ou anthropiques. Ces ligands ont la capacité de former des complexes plus ou moins stables avec les métaux traces.

Lorsque ces ligands sont solubles dans l'eau, ils peuvent favoriser le passage ainsi que le maintien des métaux en solution (Quantin, 2001 et Ouddane *et al*, 2001).

Des variations de salinité importantes sont rencontrées dans les sédiments soumis à l'influence marine ou en cas d'apports anthropiques. Une augmentation de la salinité est associée à une augmentation des concentrations en solution des anions majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ...) et des cations majeurs (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) qui entrent ainsi en compétition avec les ETM pour les sites d'adsorption (Förstner et Wittman, 1983).

Les ETM libérés peuvent former des chloro-complexes solubles qui sont plus (par exemple Cu) ou moins (cas de Cd) biodisponibles que les formes libres (Förstner, 1989; Geffard, 2001 et Abbasse *et al*, 2003).

La salinité peut agir sur la vitesse de fixation et peut être légèrement sur la quantité fixée (Rezzoug, 2000).

Pour (Wright, (1977) et Sunda *et al*, (1978) in Abdelouheb, 1998), les salinités basses modifient la forme chimique des métaux qui sont rendus disponibles pour les organismes en raison de leurs mises en solution ou en suspension. Cela permet aux métaux de s'adsorber à la surface des organismes et de la matière organique inerte.

D- Variation de la température :

La température entraîne d'une façon générale une augmentation de l'activité physiologique des organismes, en augmentant les risques d'ingestion et de bioaccumulation des métaux.

Par ailleurs, la température peut avoir un effet indirect sur les réactions de sorption via l'activité biologique du sédiment. Ainsi elle influe sur l'activité des organismes susceptibles de catalyser différentes réactions redox, comme *Thiobacillus*.

L'action catalytique de ce genre de bactéries culmine aux saisons chaudes (pour des températures supérieures à 25°C) alors qu'elle est ralentie pendant les saisons froides (Serve *et al*, 1999).

Serpaud *et al*, (1994) ont montré qu'entre 10°C et 30°C, l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des sédiments n'est pas très significatif. Par contre, ils ont remarqué une diminution de l'adsorption entre 30°C et 40°C, surtout dans le cas de Cu, Zn et Cd. Compte tenu du caractère exothermique des réactions de sorption, une augmentation de la température entraînerait une diminution de l'adsorption.

Pourtant dans le cas du plomb, l'influence de la température dans cet intervalle (10 - 40°C) n'est pas significative (Tableau 2).

Tableau 2 : Effet de la température sur l'adsorption de Cu, Cd, Zn et Pb (Serpaud et al, 1994).

Température (°C)	% métal adsorbé			
	Cu	Cd	Zn	Pb
10	79,0	85,5	89,7	99,1
20	77,0	83,5	84,2	99,3
30	73,3	80,1	77,9	99,3
40	67,4	64,0	61,2	99,3

E- Influence de l'oxygène dissous :

La concentration en oxygène dissous ne semble pas influencer directement sur les polluants, mais elle accroît l'irrigation des surfaces respiratoires, exposant davantage les transferts de polluants au sein des organismes. De plus, on constate que le taux de production de méthylmercure augmente lorsque la teneur en oxygène diminue dans le milieu. De plus, l'eutrophisation des eaux entraîne une augmentation de la biomasse algale qui s'accumule dans les sédiments. Cet apport de matière organique permet l'augmentation de l'activité microbienne susceptible de modifier les conditions d'oxygénation des sédiments, mais aussi de favoriser la formation de méthylmercure, et la dissolution des métaux en général.

F- Rôle de la granulométrie :

Selon Aubert et al, (2004), 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.

Les métaux traces, comme de nombreux auteurs l'ont déjà montré (Martin et al, 1976 ; Forstner et Salomons, 1980; Charlou et Joanny, 1983; Span, 1984; Lick, 1994 et De Groot, 1995), sont surtout associés aux particules les plus fines.

L'aire et la composition de la surface des particules sédimentaires sont des facteurs très importants dans le contrôle de l'accumulation des ETM (Miller et Orbock Miller, 2007). Les grains fins possèdent, par unité de masse, une aire plus importante où vont pouvoir se produire les réactions. La surface des particules sédimentaires peut cependant être modifiée partiellement ou complètement par le dépôt de substance réactive. Les particules de sable, composées principalement de quartz et de minéraux siliceux, peuvent ainsi être recouvertes par des carbonates, des oxydes de fer et de manganèse et par de la matière organique (Horowitz et Loch, 1988).

Les concentrations métalliques observées dans la fraction fine des sédiments sont généralement plus élevées que dans la fraction grossière et peuvent être dues : à une aire spécifique plus grande, aux quantités plus importantes de substances actives (matière organique, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse) pour les particules argileuse ou limoneuse ainsi qu'à l'influence de la composition minéralogique des grains. A l'opposé des grains fins, la composition des particules sableuses est dominée par des minéraux moins réactifs comme le quartz, le feldspath ou d'autres silicates. Au cours des études, les particules sédimentaires sont le plus souvent caractérisées par rapport à leur distribution granulométrique plutôt que par rapport à leur aire spécifique (Miller et Orbock Miller, 2007).

G- La remise en suspension :

Les épisodes de remise en suspension du sédiment, induits aussi bien par des facteurs naturels (bioturbation, crues, courants, marées, tempêtes) qu'anthropiques (navigation, activités de pêche, dragage et dépôt du sédiment) peuvent conduire à des modifications importantes des propriétés chimiques du sédiment (Eggleton et Thomas, 2004).

De nombreuses études, menées le plus souvent en laboratoire (Bonnet *et al.*, 2000 ; Saulnier et Mucci, 2000; van den Berg *et al.*, 2001; Cantwell *et al.*, 2002 et Caetano *et al.*, 2003), ont porté sur l'impact de cette remise en suspension sur les équilibres physico-chimiques du sédiment et la mobilité des ETM. Dans les conditions où le pH et le potentiel rédox (Eh) n'évoluent pas dans des proportions importantes, c'est à dire dans le cas des sédiments oxiques régulièrement remis en suspension lors des marées, le relargage des métaux apparaît comme négligeable (Saulnier et Mucci, 2000 et Eggleton et Thomas, 2004). A l'inverse, les sédiments qui étaient initialement dans des conditions anoxiques et réductrices peuvent être réoxydés.

L'oxydation de ces sédiments conduit à une augmentation de l'activité microbienne et à une diminution du pH sédimentaire, principalement à la suite de l'oxydation des sulfures (Förstner, 1989 ; Petersen *et al.*, 1998).

Les ETM qui étaient co-précipités ou adsorbés sur les sulfures tels que FeS et MnS peuvent être relargués du fait de leur relative solubilité dans des conditions oxiques (Hg, Pb et Cu plus rapidement que Zn). A l'inverse, les métaux liés à des phases soufrées plus stables (notamment la pyrite) ne sont pas en mesure d'être oxydés du fait de leurs cinétiques d'oxydation plus lentes. Van den Berg *et al.* (2001) n'ont cependant pas observé d'augmentation des concentrations dissoutes en contaminants, l'augmentation de la teneur totale dans la colonne d'eau étant due à l'augmentation de la turbidité. En effet, le fer et le manganèse peuvent reprécipiter rapidement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes et former de nouveaux sites d'adsorption pour les ETM (Saulnier et Mucci, 2000 et Geffard, 2001).

2-3-3 Biodisponibilité et toxicité des ETM :

Le terme « biodisponible » se réfère à la « fraction de produit chimique présent dans le milieu environnemental qui est disponible pour être accumulée par les organismes ; L'environnement peut inclure l'eau, les sédiments, les particules en suspension et la nourriture » (Rand *et al.*, 1995 ; Gourlay, 2004).

Les formes dissoutes libres et ioniques des ETM sont généralement considérées comme les formes les plus facilement disponibles pour les organismes vivants (Garnier, 2004). Les formes particulières deviennent biodisponibles principalement via l'ingestion du sédiment (Förstner, 1989). Eggleton et Thomas (2004) précisent également que la toxicité est davantage en relation avec les concentrations en contaminants dans les eaux interstitielles qu'avec les concentrations sédimentaires.

La toxicité des métaux dépend de nombreux facteurs. En effet Wood (1974) *in* (Förstner et Wittmann, 1979) a classé différents métaux et métalloïdes en fonction de leur toxicité (action chez l'organisme vivant) et leur disponibilité dans l'environnement (Tableau 3).

Tableau 3 : Classification des métaux et des métalloïdes en fonction de leur toxicité et de leur disponibilité (Wood, 1974 *in* Förstner et Wittmann, 1979).

Pas toxiques			Toxiques, mais peu solubles ou rares		Très toxiques et relativement disponibles		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Ni	Te	Tl
Ca	S	Sr	W	Rh	Cu	Pb	Pb
H	Cl	Al	Nb	Ir	Zn	Ag	Bb
O	Br	Si	Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
N			Re	Ba		Pt	

Les plus dangereux sont le mercure et le cadmium qui ne possèdent aucune activité biologique favorable. Ils bloquent l'activité enzymatique indispensable au métabolisme (oxygénation, reproduction...). Viennent ensuite le plomb, le cuivre, le nickel, le chrome ou encore le zinc dont l'accumulation dans les organes cibles (foie, reins...) peut entraîner la mort (Bogusz, 1992).

2-4 Présentation des principaux ETM étudiés

2-4-1 Le plomb :

Il est très souvent associé au zinc dans les minerais mais aussi a de nombreux autres éléments (Fe, Cu, Cd, As...) qui sont en grande partie récupérés lors des opérations métallurgiques. Le principal minerai de plomb est la galène (PbS), très souvent associée à la blende (ZnS) et à la pyrite (FeS₂). Les apports de plomb au milieu aquatique se font majoritairement par voie atmosphérique, la source principale étant, à l'heure actuelle, la combustion des énergies fossiles. Le seuil de toxicité du plomb inorganique en milieu aquatique apparaît à partir de 0,5g.L⁻¹ (ou l'on observe par exemple un retard de croissance chez le phytoplancton). De nombreux auteurs ont mis en évidence une augmentation d'un facteur 20, au cours des deux derniers siècles, des concentrations en plomb dans les glaces polaires ayant intégré la retombée atmosphérique (Murozumi *et al*, 1969; Bourton et Patterson, 1986).

Les teneurs dans les eaux côtières sont à peine plus élevées qu'en zone océanique à cause de l'ampleur de l'enlèvement dans les zones où les concentrations en matières en suspension sont fortes. Des eaux côtières, dont les teneurs sont inférieures à 50 ng.L⁻¹ peuvent être considérées comme non contaminées. 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 (Marchand et Kantin, 1997).

De plus, les niveaux de bioaccumulation chez les organismes aquatiques engendrent, a terme, une plus forte toxicité pour l'homme (situé en bout de chaîne alimentaire). Absorbés par ce dernier, les ions Pb⁺² entrent en compétition avec les ions Ca⁺² pour la formation des os (saturnisme) (Chiffolleau, 2001 et Fairbrother *et al*, 2007).

2-4-2 Le cadmium :

Le cadmium est naturellement présent à l'état de traces dans les roches superficielles de l'écorce terrestre, ce qui en fait un élément plus rare que le mercure et le zinc. Il y a deux origines principales de présence de cadmium:

- le cadmium primaire est principalement associé au zinc dans les minerais de zinc (blende) (0,01 à 0,05%) et donc sous-produit de la métallurgie du zinc qui donne en moyenne 3 kg de cadmium par tonne de zinc. Le cadmium est également présent dans des minerais de plomb et de cuivre ainsi que dans des phosphates naturels (Jordanie, Tunisie). Les usages de cadmium se situent principalement en électricité (accumulateurs), en électronique, en métallurgie (traitement des surfaces par cadmiage) et dans l'industrie des matières plastiques (stabilisateur de polymères) (Ramade, 1992).

- le cadmium secondaire est produit par recyclage (accumulateurs Ni/Cd, alliages Cu/Cd, poussières d'aciéries, incinération d'ordures ménagères) représentant des causes de pollution de l'environnement. Il est également associé au minerai de zinc ou il représente un faible pourcentage (0,01 à 0,05%). Il n'existe pas de minerai de Cd en quantité suffisamment grande pour être exploitable.

Les activités métallurgiques, la combustion des produits pétroliers ainsi que la fabrication et l'épandage d'engrais phosphates sont à l'origine de la contamination des différentes matrices, principalement l'eau, le sol et les sédiments.

Le cadmium est un élément rencontré en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimiques (minérale ou organique). Un ensemble de variables physicochimiques du milieu (salinité, pH, potentiel redox, caractéristiques sédimentologique, nature géochimique des particules, concentration en chlorures) gouvernent les transformations du cadmium dans l'environnement (Gonzalez *et al*, 1999 et Chiffolleau *et al*, 2001). 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.

Le cadmium ne présente pas de toxicité aiguë vis-à-vis des organismes aquatiques aux concentrations susceptibles d'être rencontrées dans ce milieu.

En outre, pour des teneurs supérieures au Kg/L, des inhibitions de croissances peuvent être observées chez le phytoplancton. Chez l'homme, même à de faibles concentrations, il peut provoquer des dysfonctionnements urinaires (Chiffolleau, 2001).

2-4-3 Le cuivre :

Le cuivre existe à l'état natif et est extrait d'une grande variété de minerais. Il se rencontre surtout sous forme de sulfures CuS et Cu_2S dans la tétrahédrite et l'énargite, et sous forme d'oxydes. Il est extrait d'une grande variété de minerais d'une teneur de 0,7% à 2%. Les minerais sulfures [chalcopyrite(CuFeS_2), chalcosine (Cu_2S)] forment 80% de la production mondiale. L'industrie électrique et les peintures antisalissure (cuivre sous forme d'oxyde) constituent les sources principales de pollution de l'environnement aquatique (rivière, port et océan). Dans les milieux aqueux, le comportement du cuivre est influencé par de nombreux processus:

- complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes NH_2 et SH , et dans une moindre mesure sur le groupe OH) ou minéraux ;
- adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulaires,
- bioaccumulation, présence de cations de compétition (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}), présence des sels (OH^- , S_2^- , PO_4^{-3} , CO_3^{-2}) ;
- échange entre les sédiments et l'eau (ATSDR, 1990 et Dameron et Howe, 1998).

L'oxyde cuivreux Cu_2O est insoluble dans l'eau alors que les formes CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et CuCl_2 le sont. La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Dans l'eau, le cuivre particulaire représenterait de 40 à 90 % du cuivre (ATSDR, 1990). Après introduction du cuivre dans le milieu aquatique, l'équilibre chimique est généralement atteint en 24 heures.

La toxicité de ce métal pour les organismes aquatiques dépend de la forme chimique et de l'état d'oxydation dans lequel il se trouve. Néanmoins, la concentration létale apparaît pour certaines espèces à partir de 2Kg/L (larve d'huître par exemple) alors que des retards de croissance sont observés chez le phytoplancton au-delà de 4Kg/L (Fairbrother et al, 2007).

2-4-4 Le zinc :

Il est très souvent associé au plomb et au cadmium dans les minerais naturels ou il représente une teneur s'échelonnant de 4 à 20%. Le minerai principal est la blende (ZnS). L'apport en zinc dans le milieu aquatique est en partie dû à la métallurgie et à la combustion des énergies fossiles.

Dans les zones portuaires, le zinc est principalement introduit à partir de la dissolution d'anodes utilisées pour la protection des coques des navires. Le zinc existe dans l'eau de mer sous diverses formes: ion hydraté ($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2 + n$), zinc complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques) et zinc adsorbé sur de la matière solide.

Les sels de zinc sont moins toxiques pour les organismes marins que ceux présents en eau douce étant donné l'action protectrice que jouent les ions calcium en mer.

Le zinc est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments) ; en particulier comme coenzyme ; Sa toxicité pour les organismes aquatiques n'en fait pas un contaminant prioritaire, bien qu'il s'agisse, à de fortes concentrations, sur la reproduction des huîtres et la croissance des larves. Le zinc est un oligo-élément vital pour l'homme, sa déficience entraîne le nanisme (Chiffolleau, 2001 et Fairbrother et al, 2007).

2-4-5 Le nickel :

Le nickel est souvent associé à Fe, Cu, Cr et Co dans les minerais de zinc. On le retrouve particulièrement dans les minerais sulfures (65% de la production mondiale) extrait des sous sols (teneur en nickel de 0,7% à 3%) et dans les minéraux silicates se trouvant en surface. Couramment utilisé pour former des alliages de métaux solides et durables, on le retrouve dans de nombreux objets courants comme les casseroles inoxydables, les pièces de monnaie ou encore les piles rechargeables.

Les apports de nickel (essentiellement sous forme particulaire) au milieu aquatique proviennent de phénomènes naturels comme le volcanisme ou les incendies de forêt mais aussi de la combustion du pétrole et de l'industrie des métaux non ferreux. Le nickel à faible concentration est un élément essentiel pour les organismes aquatiques. Néanmoins, des effets sur la reproduction de certains bivalves ont été observés à des concentrations très élevées (rarement observées dans l'environnement), supérieures à 300g/L (Chiffolleau, 2001 et Fairbrother *et al*, 2007).

2-4-6 Le Chrome :

La majeure partie du chrome parvenant à l'océan, provient des fleuves, essentiellement particulaire et insoluble (Chester, 1990). Les teneurs en chrome dans les sédiments marins, sont de l'ordre de 60 à 100 µg/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 quelques µg/g dans le plancton comme chez les invertébrés et les poissons (Chiffolleau, 1994).

1- La baie de Bou-Ismaïl

1-1 Description géographique et présentation du site :

Notre site d'étude correspond à la baie de Bou-Ismaïl (ex : Golfe de Castiglione) se situe dans la partie centrale du littoral algérien, il se loge dans la wilaya de Tipaza à 30 Km à l'Ouest d'Alger. Cette baie est l'une des plus importantes de la côte algérienne. Elle est limitée à l'Est par le promontoire de Ras-Acrata et à l'Ouest par le cap du Mont Chenoua. Elle a une superficie de 509 Km², avec un linéaire côtier de plus de 60 km, et une ouverture de l'ordre de 48 Km, elle est orientée du sud Est au nord Est (Figure 9).

Dans ce vaste domaine maritime, se trouve incluse la baie d'El Djamila elle représente le quart oriental de la baie de Bou Ismaïl. C'est une baie relativement fermée, limitée à l'Ouest par la presqu'île de Sidi Fredj et à l'Est par Ras Acrata.

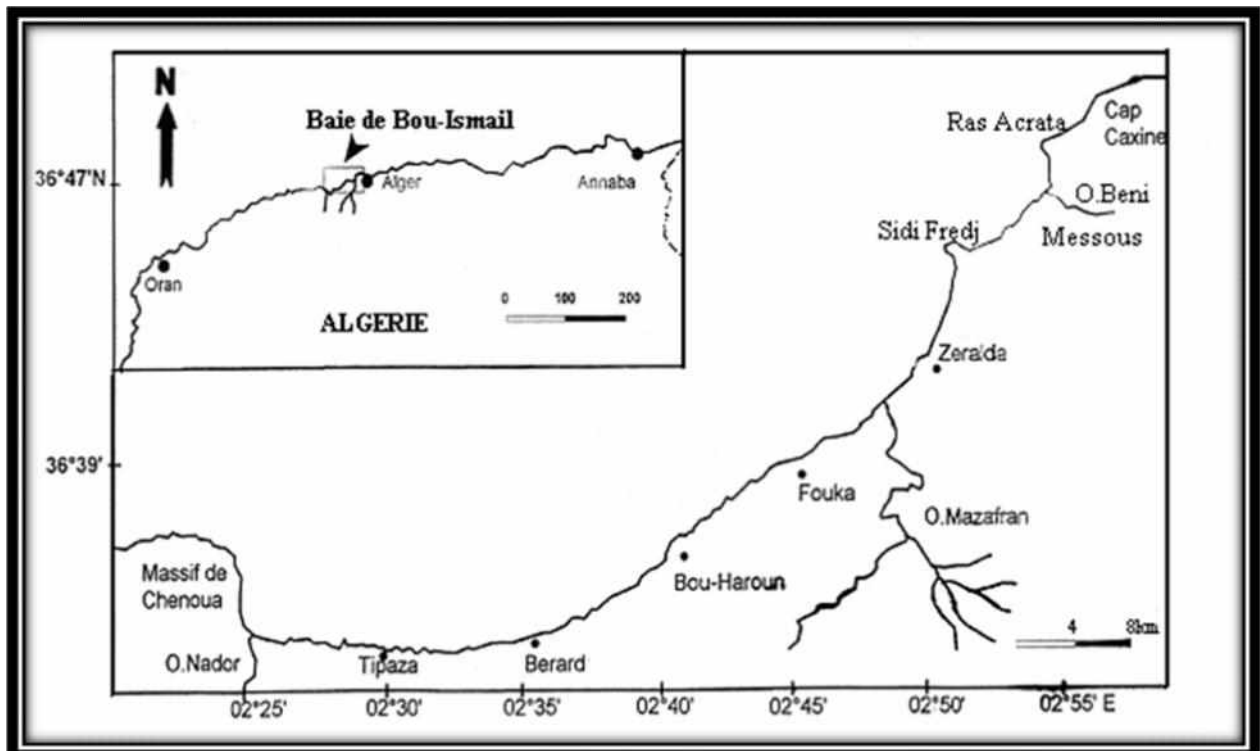


Figure 9 : Situation géographique et localisation de la baie de Bou-Ismaïl.

1.2. Morphologie côtière :

Le littoral de la baie de Bou-Ismaïl s'étend du Mont Chenoua jusqu'au cap Caxine (Ain Benian) sur un linéaire côtier d'environ 60 km est un paysage marqué par l'existence de belles plages. Elles constituent des potentialités importantes pour le tourisme balnéaire et aussi pour l'écotourisme. Ces plages sont alimentées par les matériaux provenant des bassins versants de l'oued Mazafran, l'oued Nador et l'oued Béni Messous.

La baie de Bou-Ismaïl est caractérisée par une morphologie côtière diversifiée composée des côtes rocheuses, de falaises, de plages et de dunes (P.A.C., 2004) :

- **Les falaises** : La falaise la plus importante dans la baie de Bou-Ismaïl est celle de Mont Chenoua qui est située à l'Ouest de la commune du chef lieu de Tipaza.
- **Les côtes rocheuses** : Il s'agit de formes rocheuses quelconques localisées entre Tipaza (les différentes anses) et Bou Haroun (rocher plat).

- **Les plages :** La baie de Bou-Ismaïl comprend 16 plages dont la plus développée est celle de Colonel Abbas (située dans la commune de Douaouda) qui s'étale sur une longueur de 3000 m. La granulométrie de ces plages est constituée de sable fin, moyen et de galets.
- **Les dunes :** C'est des formations qu'on retrouve immédiatement sur la continuité des plages puisqu'elles sont à l'origine de leur formation.

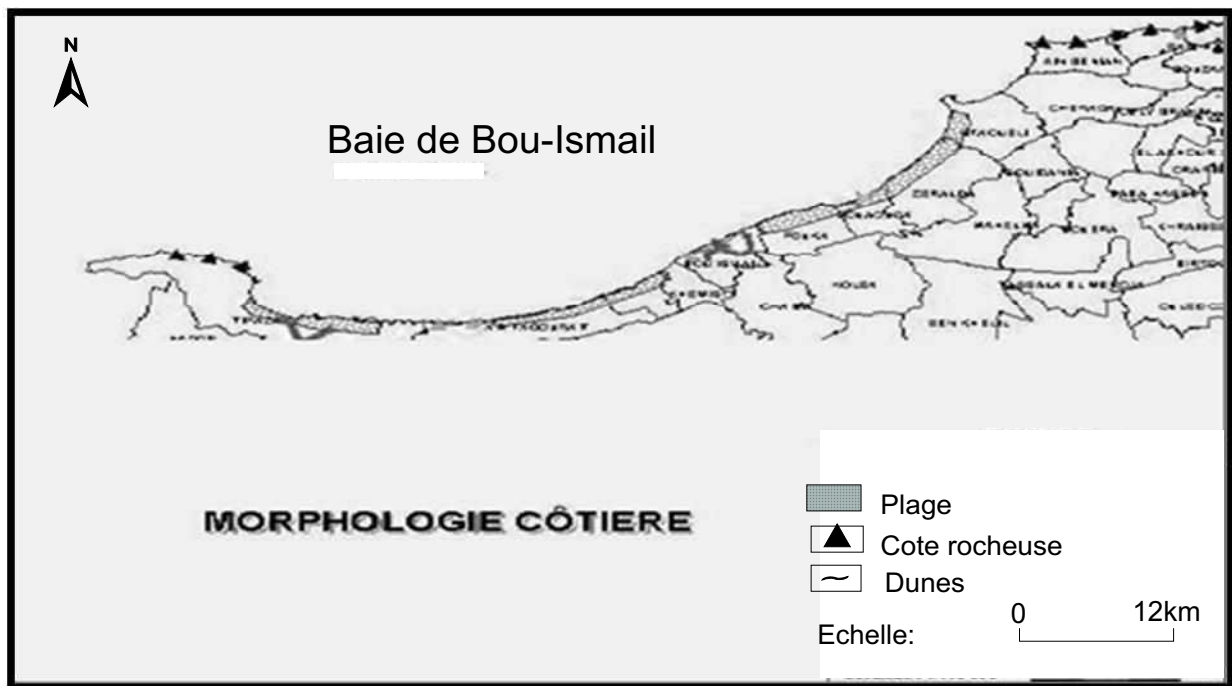


Figure 10 : Morphologie côtière de la baie de Bou-Ismaïl (P.A.C., 2004).

1-2-1 Le secteur Ouest :

Du Cap de Mont Chenoua jusqu'au complexe de Zéralda, la côte est formée par des falaises abruptes surplombant la mer, où il y a l'existence de grottes entaillées dans des roches tendres, de petites plages au pied de ces falaises, ainsi qu'une plage de 3 km de longueur traversée par l'Oued Nador qui débouche au centre de la plage de Chenoua.

Du Club Matarés au phare du port de Tipaza, la côte est formée de falaises gréseuses sur 1,4 km de longueur.

Du phare du port de Tipaza jusqu'au port de Bou Haroun, se dressent des falaises de grès dunaires sur 20 km interrompues par des micro-baies et criques abritant de petites plages dont celles de la Corne d'Or, Club CET, l'anse de Kouali et celle de Bou Haroun.

Sur 9 km de Bou Haroun à Fouka Marine, on note une alternance de plages et de côtes rocheuses dominées par un faciès gréseux. Entre Fouka et Douaouda Marine, sur 6,2 km de longueur s'étend une côte rocheuse de faible à moyenne dénivelée. La zone dunaire du Mazafran, cette portion de la côte située entre Douaouda Marine à l'ouest et Zéralda à l'Est, se prolonge vers l'intérieur sur une profondeur moyenne de 200 m à 500 m, elle est délimitée au sud par des terres agricoles. Cette zone dunaire s'intègre à la zone des plages et participe à leurs dynamiques. Cette dernière présente globalement une rupture de pente, qui se précise à une trentaine de mètres des limites supérieures des plages (Braik, 1989), où la plage du colonel Abbés s'étend sur 3 km environ et une largeur moyenne de 50 m, ce qui donne une superficie de 150000 m².

1-2-2 Le secteur Est :

Du complexe touristique de Zéralda jusqu'à la pointe de Sidi Fredj en passant par les plages de Palm Beach, on constate un phénomène d'érosion où le trait de côte a nettement reculé.

A l'Est de la jetée sud du port de Sidi Fredj, s'étale une zone de plages sableuses de granulométrie variable, parallèle à la côte qui se rétrécit vers le Sud-Est. A l'arrière de cette zone s'étendent des dunes littorales, qui peuvent atteindre une largeur de 100 m au niveau de la plage « Les Dunes » à l'Est de l'hôtel Sheraton.

De nombreux platiers rocheux affleurent au niveau de l'estran et se poursuivent sous l'eau jusqu'à des profondeurs de 4 à 5 m aux niveaux des plages de Moretti et Club des Pins.

Entre l'embouchure de l'Oued Béni-Messous et la pointe de Sidi Fredj on distingue un cordon dunaire de sable éolien limité par des plages plus ou moins grandes : Staoueli, Club des Pins et les Dunes. À l'Est de cette embouchure, le littoral est taillé en falaise par endroit qui domine la mer. Les dunes littorales de la baie d'El-Djamila constituent le prolongement oriental d'un cordon dunaire prenant naissance à l'embouchure de l'Oued Mazafran et continuant jusqu'à l'est de l'Oued Béni Messous. Le cordon atteint une largeur maximale sur les plages de Staoueli et Club des Pins.

1-3 Réseau hydrographique :

La baie de Bou-Ismaïl est le réceptacle d'oueds à régime irrégulier, avec un apport des particules dissoutes ou particulières très importantes d'origine terrigènes, trois oueds déversent dans cette baie :

1-3-1 L'oued Mazafran :

Il possède un bassin versant de 1850 km², c'est le plus important des oueds qui débouchent dans la baie (Braik, 1989). Son débit solide est estimé entre 1400 et 1800 t/km², tandis que son débit liquide est de l'ordre de 43,8 millions m³/an. Ces apports dépendent étroitement du régime hydrologique de l'oued marqué par un long étiage de Juin au début Décembre avec des débits représentant 17,38% du débit liquide annuel. Entre Décembre et Avril, les débits représentent 82,61% du débit liquide annuel.

L'oued Mazafran se débouche au niveau d'une plage sablonneuse entre Douaouda et Zéralda avec un débit moyen d'environ 7,566 m³/s. (A.N.R.H, 2003).

1-3-2 L'oued Nador :

Il a un bassin versant d'une superficie de 200 à 300 Km² (Braik, 1989). Son débit liquide est de 28 millions m³/an (0,89 m³/s). Il regroupe les oueds Bou Yersen, Bouharoun, et oued Merad, il débouche entre Djbel Chenoua et Tipaza. (A.N.R.H, 2003).

1-3-3 L'oued Béni Messous :

Il est situé entre El Djamila et club des Pins, traversant les communes de Béni Messous et de Chéraga au Nord avant de déboucher au niveau d'une plage appelée « les dunes » qui fait partie de la baie d'El Djamila (Braik, 1989). Son débit est faible par rapport aux débits des autres oueds débouchant dans la baie, il est estimé à 0,245 m³/s. (A.N.R.H, 2003).

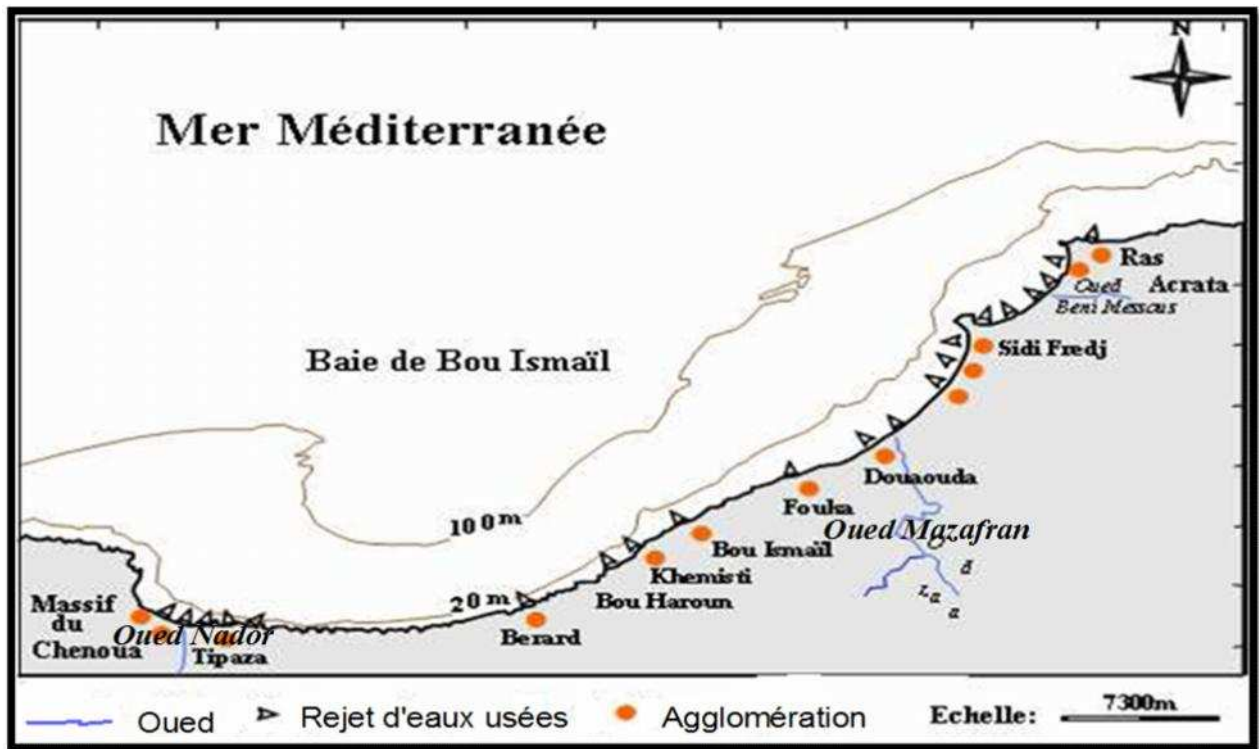


Figure 11 : Réseau hydrographique / rejets d'eaux usées dans la baie de Bou-Ismaïl (P.A.C., 2004).

1-4 Sédimentologie de la Baie de Bou-Ismaïl :

L'analyse des sédiments de la baie de Bou-Ismaïl a permis de mettre en évidence la grande diversité sur le plan sédimentaire des fonds de cette baie, neuf faciès identifiés : les sables fins, les sables fins envasés, les vases sableuses, les sables graveleux, les graviers envasés, les sables grossiers et fins graviers, les vases pures, le faciès rocheux (Figure I.10) (L.E.M, 1998).

Vers l'embouchure de oued Mazafran et jusqu'à une profondeur de 25 m, les sables grossiers caractérisent la baie. Au-delà de ce dépôt fluvi marin et jusqu'à une profondeur de 10 à 15 m, les sables moyens réapparaissent qu'au niveau de Khemisti sur une zone étroite continue jusqu'à Tipaza. Une bande de sable fin apparaît au large de Sidi-Fredj et Palm Beach à moins de 2 m de profondeur et tapisse le fond de 15 m à 25 m tout le long de la baie.

Parallèlement à ces faciès, les sables fins vaseux longent la côte entre 25 à 40 m de profondeur. Au large de Sidi-Fredj (2 à 3 Km), un dépôt de sable moyen et gravier. (L.E.M, 1998).

L'analyse des sédiments de la baie de Bous-Ismaïl a permis de mettre en évidence la grande diversité sur le plan sédimentaire des fonds de cette baie, neuf faciès, identifiés : les sables fins, les sables envasés, les vases sableuses, les sables graveleux, les graviers envasés, les sables grossiers et fins graviers, les vases pures et le faciès rocheux.

La répartition de ces faciès n'est pas identique, ainsi deux régions apparaissent : la région est ou orientale et la région ouest ou occidentale. Chaque région présente des caractéristiques sédimentologique propres, fut déjà signalée par Dagorne (1973). Les vases pures sont très développées dans la région Ouest et forment ainsi une importante vasière littorale, tandis que les graviers envasés sont dans la région est. Le faciès des sables grossiers et des fins graviers, le faciès des sables graveleux n'est présent que dans la région orientale ; les sables graveleux se limitent au secteur oriental. (L.E.M, 1998).

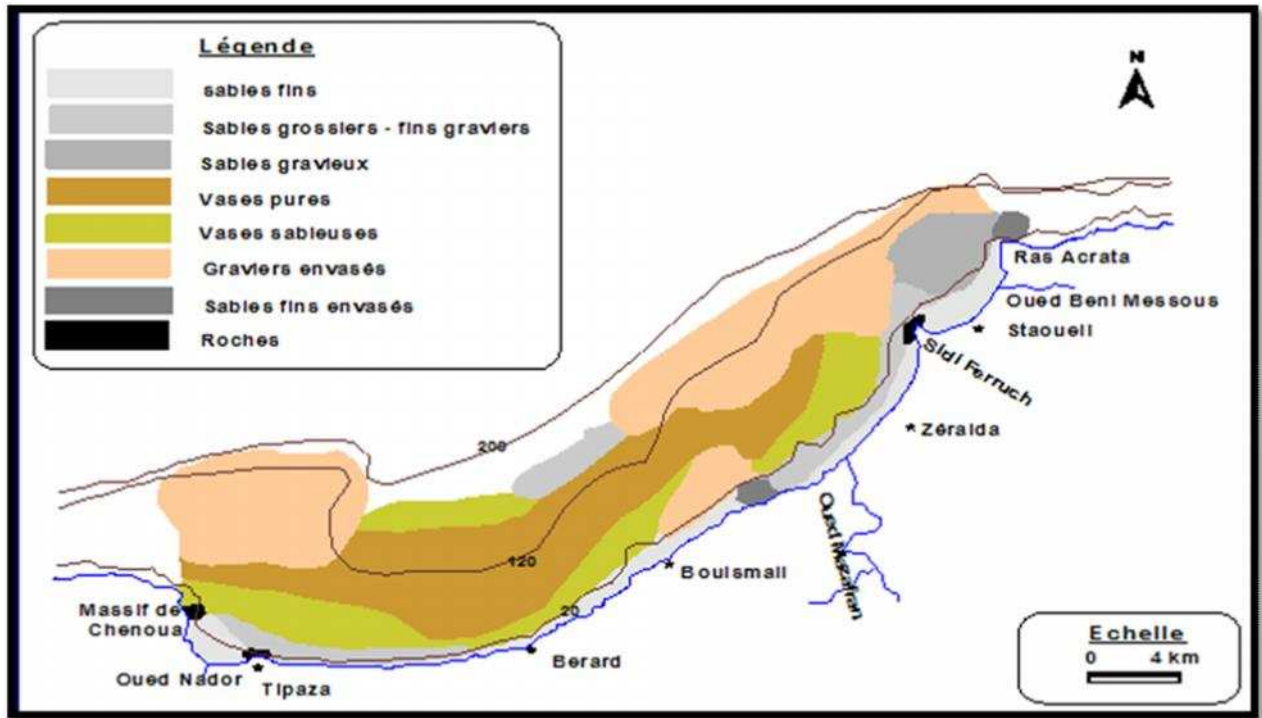


Figure 12 : Carte sédimentologique de la baie de Bou-Ismaïl (L.E.M., 1998).

1-5 Bathymétrie de la baie de Bou-Ismaïl :

Le plateau continental est, d'une manière générale, très étroit (Leclaire, 1972). La limite la plus extrême du plateau continental au niveau du mont Chenoua atteint 13 Km. Ainsi la surface du plateau continental de la baie de Bou-Ismaïl est de 509 Km² avec 70% de la surface chalutable (Chavance et Girardin, 1986). Le plateau continental est caractérisé par une faible déclinaison de l'ordre 1%, il représente une inflexion nette autour de l'isobathe 100 m (Figure 13).

Le plateau continental, étant très étroit, atteint un maximum de 13km au niveau du Mont Chenoua et un minimum de 3km entre Sidi Fredj et Alger. Il est caractérisé par une pente de l'ordre de 2 à 3% avec une ligne d'inflexion nette autour de l'isobathe 100m. Cette pente est perturbée par quelques pointements rocheux localisés au large du Mazafran et de Bou-Ismaïl. Sa déclivité augmente après la première rupture de pente (- 120 m), marquant la limite de ce plateau, au delà la décroissance est également régulière mais avec une pente moyenne (plus de 1%). Une nouvelle ligne d'inflexion à - 400 m apparaît, elle marque le début du talus continental en pente forte (10 %) menant aux plaines abyssales (- 2500 m) (Leclaire, 1972).

Au niveau de la baie de Bou Ismaïl, le rebord du plateau continental débute à environ 100 m de profondeur, qui surplomb un large méplat une entaille dans la pente continentale, l'isobathe 400m est ainsi rejeté à 14 km du rivage dans le Nord – Est du massif du Chenoua.

La courbe bathymétrique 200 m est considérée généralement comme la limite de la marge continentale algérienne et le domaine des plaines abyssales, sa largeur moyenne est de 24 km, elle atteint 55 km au maximum dans la baie de Bou-Ismaïl.

Leclaire (1972) distingue ainsi trois zones d'affleurement rocheux difficilement chalutables, qui sont comme suit:

1. Le prolongement du massif de Chenoua, lequel rejoint la vallée sous-marine du Ras-Nador depuis la côte jusqu'à l'isobathe 180 m en direction Nord Nord-Est.
2. Entre Bouharoun et Douaouda Marine, depuis la côte jusqu'à l'isobathe 100 m.
3. Depuis les fonds de 110 à 150 m au Nord de Bou-Ismaïl jusqu'à la hauteur de Sidi- Fredj.

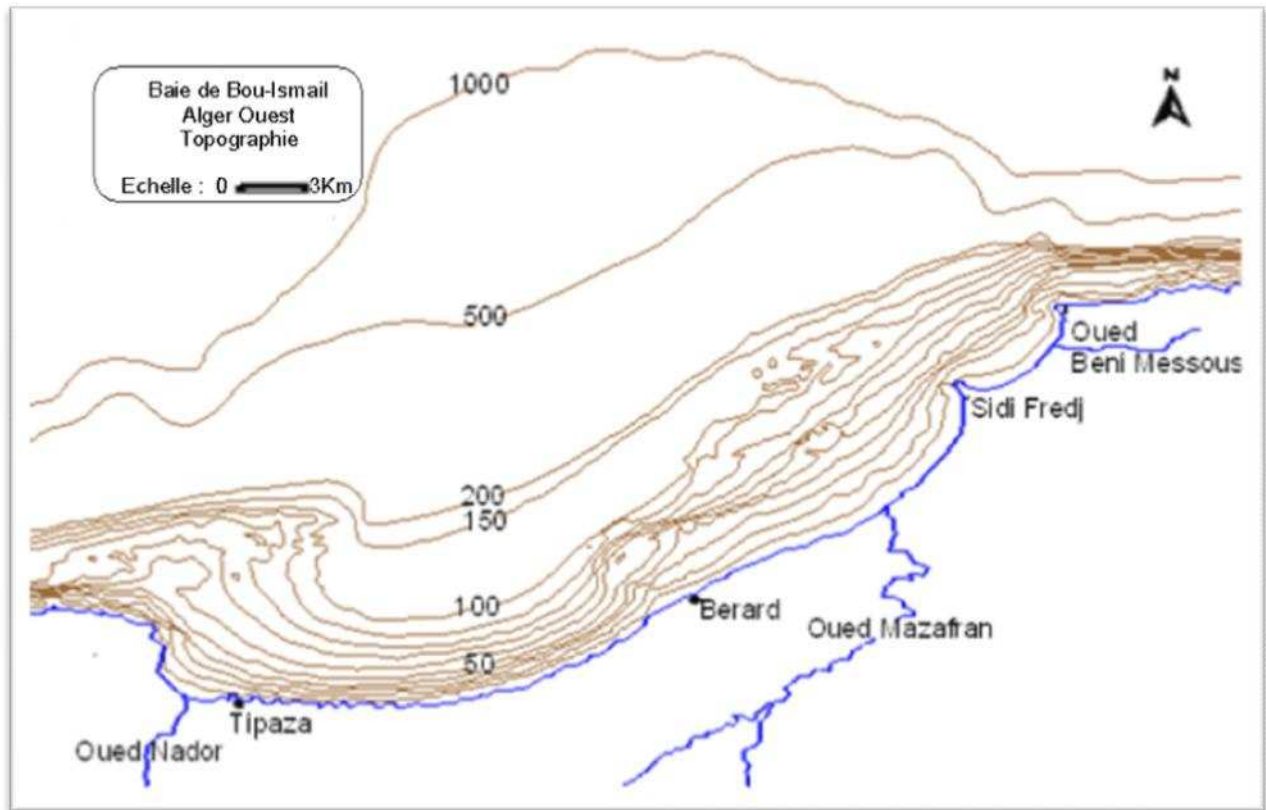


Figure 13: Topographie de la baie de Bou Ismaïl (Leclaire, 1972).

1-6 Climatologie

1-6-1 La température :

La température en baie de Bou-Ismaïl est marquée par deux périodes où les températures superficielles maximales se situent en été entre Août et Septembre, et les températures minimales en Janvier, Février et Mars.:

- Période chaude : Juin à Octobre : $20 < T (^{\circ}\text{C}) < 23,5$.
- Période froide : Novembre à Mars : $14,5 < T (^{\circ}\text{C}) < 16$.

Tableau 4 : les températures mensuelles moyennes de la baie de Bou-Ismaïl durant la période 1976 – 2005 (O.N.M., 2007).

Mois	Jan.	Fév.	Mar	Avr.	Mai	Juin	Juil.	Août	Sep.	Oct.	Nov.	Déc.
T (°C) Min	5,5	5,9	7,1	8,8	12,3	16,1	18,9	19,8	17,6	14,2	9,8	7,2
T (°C) Max	16,7	17,4	19,2	20,9	23,9	28,2	31,2	32,2	29,6	25,9	20,8	17,9

1-6-2 La pluviométrie :

La baie de Bou-Ismaïl est une région à pluviométrie relativement élevée. La moyenne des précipitations annuelles de 1970 à 2005 est de 509,25 mm. (O.N.M., 2007), Cette pluviométrie est très variable d'une saison à l'autre et présente les moyennes, les maxima et les minima suivants :

- Printemps : 37,1 mm < pluviométrie < 324,3 mm, avec une moyenne de 131,51 mm.
- Été : 0 mm < pluviométrie < 98,5 mm, avec une moyenne de 14,64 mm.
- Automne : 46,9 mm < pluviométrie < 438 mm, avec une moyenne de 155,61 mm.
- Hiver : 57,7 mm < pluviométrie < 454,1 mm, avec une moyenne de 209,13 mm.

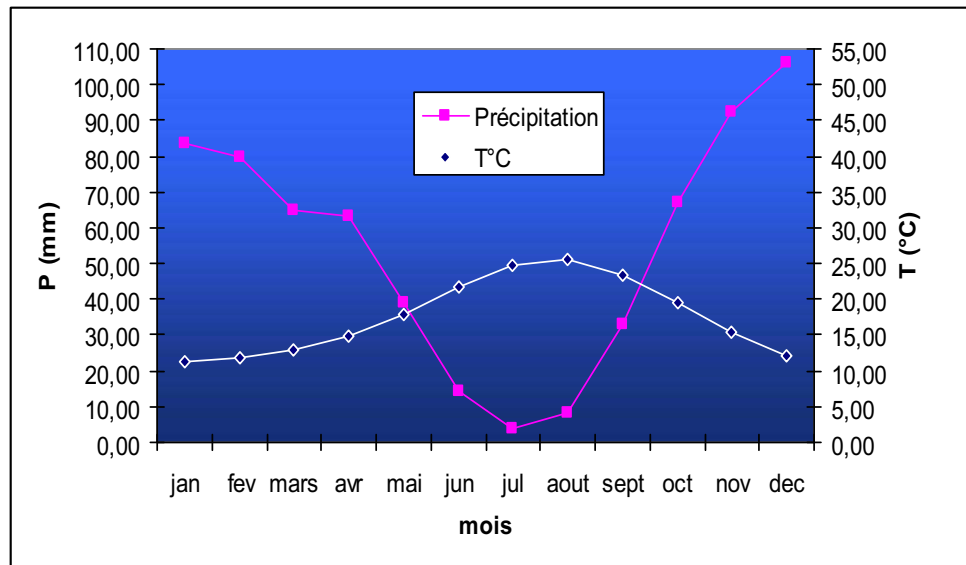


Figure 14 : Le diagramme ombrothermique de Gaussen (1993-2004) (O.N.M., 2007).

1-6-3 Les vents :

Au large de la baie de Bou-Ismaïl les vents soufflent environ 90 % du temps, considérés comme facteur déterminant affectant de manière significative le nombre et la durée des sorties en mer, de même que l'écologie des espèces (O.N.M., 2007).

La vitesse du vent moyen annuel à Alger estimée par l'O.N.M. (2007) sur une période allant de 1970 à 2005 est de 3,09 m/s.

En baie de Bou-Ismaïl, le vent d'Est souffle du mois de juin au mois de septembre. Il peut être violent, sa force peut atteindre entre 15 et 20 m/s durant 3 à 4 jours consécutifs (Lacomb, 1965). Les vents les plus violents soufflent de décembre à mars et proviennent de l'Ouest (Asso, 1982).

L'analyse globale des observations de cinq années (1956 – 1960) au niveau de la station météorologique de Bou-Ismaïl montre la prédominance des vents de secteur Nord-Nord-Ouest et Nord-Est à Est (Tableau 5).

- La station météo de cap Caxine : l'exploitation statistique des données de vent sur dix ans (1974 – 1984) montre une prédominance des vents de secteur Nord Est à Nord-Nord Est et Ouest.

- L'observation des vents au large (l'US. Naval. Weather Service Command) : les résultats de l'observation des vents effectuée au large des côtes algériennes montrent que pendant l'hiver (octobre – mars), les vents du secteur Ouest et Nord Ouest sont dominants. Les vents du secteur Est et Nord Est dominant au cours de l'été.

Tableau 5: Fréquence mensuelle (1 mois = 100%) par direction de houle, au large de la baie de Bou-Ismaïl (L.E.M., 2005).

Mois \ Directions	N	N-E	E	S-E	S	S-W	W	N-W
Janvier	8.1	12.9	18.2	5	6.5	13.2	28.8	7.3
Février	8.8	10.3	16.6	4	6.1	16.9	35.6	5.8
Mars	11.3	12.6	15.8	3.6	4.5	12.3	30.5	9.2
Avril	11.5	15.4	16	2	4.4	13.7	26.7	10.2
Mai	8.2	26.3	31.9	3	3.3	7.2	13.9	6.2
Juin	9.2	29.1	29.8	1.8	1.4	8.2	16.4	4.2
Juillet	5.9	32.5	35.1	1.4	1	5.9	16.3	2
Août	8.8	27.7	37.3	1.9	1.1	5	13.4	4.9
Septembre	6.7	26.4	40.5	2.2	2.3	4.6	14.8	2.5
Octobre	7.8	14.1	20.3	3.2	4.2	14.8	28.8	6.8
Novembre	5.5	5.8	10	5.1	8	15.9	40.4	9.4
Décembre	10.2	6.2	9.4	4.6	7.5	15	37.1	10
Moyenne	8.5	18.27	23.4	3.15	4.19	11.05	25.22	6.54

1-7 L'hydrodynamique marine

Les caractéristiques des vents, de la houle et des courants doivent être connues avec autant de détail que possible.

Certains mouvements de la mer notamment les houles dépendent exclusivement des vents car ils sont générateurs de vagues et de courants superficiels (Guilcher, 1972).

L'énergie déployée par la houle remanie et déplace les sédiments, d'où son rôle morphologique. (Moulin *et al*, 1978).

Les courants jouent un rôle très important dans le transport sédimentaire, ils participent dans l'évolution de la morphologie côtière en conduisant à des ensablements, des envasements et des érosions.

1-7-1 Les courants généraux :

La côte algérienne est traversée par un courant général dénommé courant algérien résultant d'un écoulement d'eau atlantique travers le détroit de Gibraltar, le courant Algérien pénètre sous forme de veine et circule d'ouest en est, et dès 1° et 2° Est, il donne naissance à des méandres et des tourbillons côtiers (50-100 km) associés à des upwellings (Millot *et al*, 1993), les jeunes tourbillons anticyclonique se déplacent le long de la côte algérienne à une vitesse de quelque km/j, ils acquerront des diamètres de plus en plus large au fur et à mesure de leur progression vers l'est, ils finiront par quitter la côte en direction de large ou leur diamètre ne cesse de s'agrandir jusqu'à leur disparition.

Pendant leurs séjours, ces tourbillons possèdent un rôle déterminant dans le bassin algérien (Taupier-letage et Millot 1988).

1-7-2 Les courants côtiers :

En absence de courant permanent ou de marée suffisamment importante, les courants induits par la houle au large ou à la côte sont à peu près les seuls à agir sur la sédimentation actuelle (Caulet, 1972).

A- Les Courants d'entraînements :

Sont provoqués par les mouvements des masses d'eaux dans le sens de propagation des houles, ils sont aussi à l'origine des apports sédimentaires lors de son déploiement à la côte notamment ceux en suspension, donc ils participent d'une façon active dans la sédimentation actuelle.

B- Le courant de retour :

Il participe activement à l'érosion côtière de la zone d'étude, c'est le courant compensateur sur le fond qui s'effectue en direction du large résultant du retour des masses d'eau déployées par la houle sur la côte. Leur effet est remarquable surtout par mauvais temps généralement en hiver.

1-7-3 Plans de la houle :

Certains mouvements de la mer notamment les houles dépendent exclusivement des vents car ils sont générateurs de vagues et de courants superficiels (Guilcher, 1972). L'énergie déployée par la houle remanie et déplace les sédiments, d'où son rôle morphologique. (Moulin *et al*, 1978).

Les houles sont de direction ouest et nord-ouest. Elles engendrent des courants de retour dès leurs arrivées perpendiculairement à la côte, ces courants prennent avec eux les sédiments côtiers vers le large

Les houles estivales sont de direction Nord-Est, et entraînent une dérive littorale de l'est vers le sud-ouest, dès leurs arrivées tangentiellement à la côte.

1-7-3-1 Les courants de la dérive littorale :

Lorsque la houle arrive à la côte avec une incidence oblique. Elle donne naissance à un courant de dérive littoral, la vitesse de celui-ci est maximale pour un angle d'incidence de 50° à 60° (L.E.M., 2005).

Ce courant parallèle au rivage, qui se manifeste dans la zone de déferlement des vagues, joue un rôle essentiel dans le déplacement des sédiments le long de la côte et dans l'alimentation des plages en sable et en galets.

Dans la baie de Bou-Ismaïl l'orientation des courants côtiers résulte de l'effet combiné des houles dominantes et de l'orientation de la côte (Figure 15) (L.E.M., 2005).

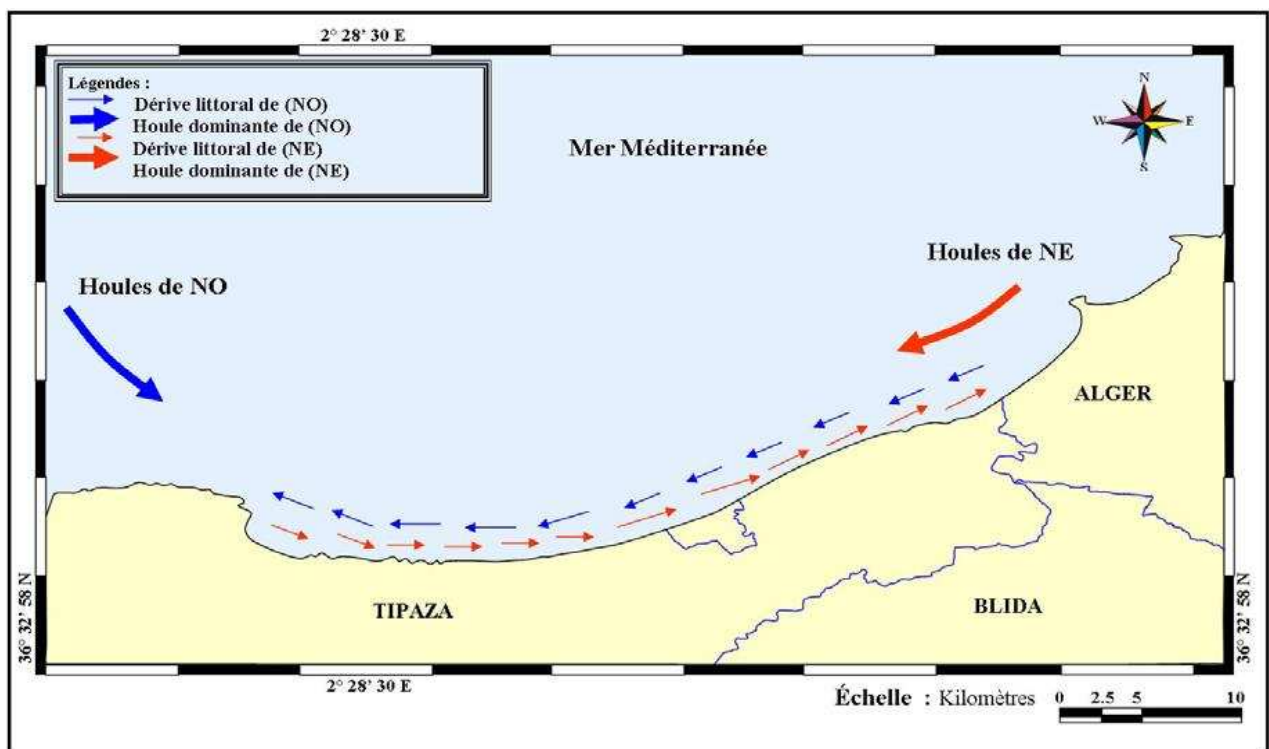


Figure 15 : Transit sédimentaire dans la baie de Bou-Ismaïl (L.E.M., 2005).

1-8 Géomorphologie

1-8-1 Le massif d'Alger

Il s'étend sur une longueur de 20 km suivant un axe Est-Ouest, sa largeur maximale est de 6 km, il est orienté vers le Nord. Ce relief est constitué de roches cristallophylliennes (gneiss, micaschistes, schistes). Sa topographie est très accidentée et son sommet qui culmine à 407m constitue le point le plus haut de la région. Les piémonts Nord et Est de ce massif formant la côte abrupte et déchiquetée est comprise entre Ain Benian et le port d'Alger. Ce massif côtier réapparaît à l'Est au cap de Tamanfoust.

1-8-2 Le Sahel d'Alger

Le Sahel d'Alger, anticlinal orienté Est-Ouest, à une largeur maximale de 6 km et s'étend sur une longueur de 20 km. Il comprend toute la zone située entre l'atlas au Sud et la mer Méditerranée au Nord et entre le mont de Chenoua à l'Ouest et le massif de Bouzeréa à l'Est.

Il représente tous les petits reliefs qui s'étendent entre le massif d'Alger au Nord et les rives gauches d'Oued El-Harrach au Sud et au Sud-Est et à droit de l'Oued Mazafran au Sud –Ouest, on y distingue (Figure 16):

A- La plaine de la Mitidja

Elle est allongée suivant un axe général Ouest-Sud-Ouest et Est-Nord-Est, limitée au Nord par le Sahel d'Alger et au Sud par l'Atlas de Blida. Cette plaine est couverte de dépôts Quaternaires continentaux d'argile et de graviers altéré. Elle est parcourue par Oued El-Harrach et Oued El-Hamiz et par quelques uns de leurs affleurements.

B- Le cordon littoral dunaire

Il s'agit d'une petite barrière sablo-gréseuse allongée parallèlement au rivage et des développements entre la rive droite de Oued El-Harrach et Bordj-El-Bahri, bordant au Nord la petite des zones basses septentrionales de la Mitidja.

C- Le massif de Chenoua :

Il culmine à 905 m d'altitude, témoin d'une activité tectonique ancienne qui se maintient une importance épaisse du Lumachelle se démarque sur le versant oriental (Saoudi, 1985).

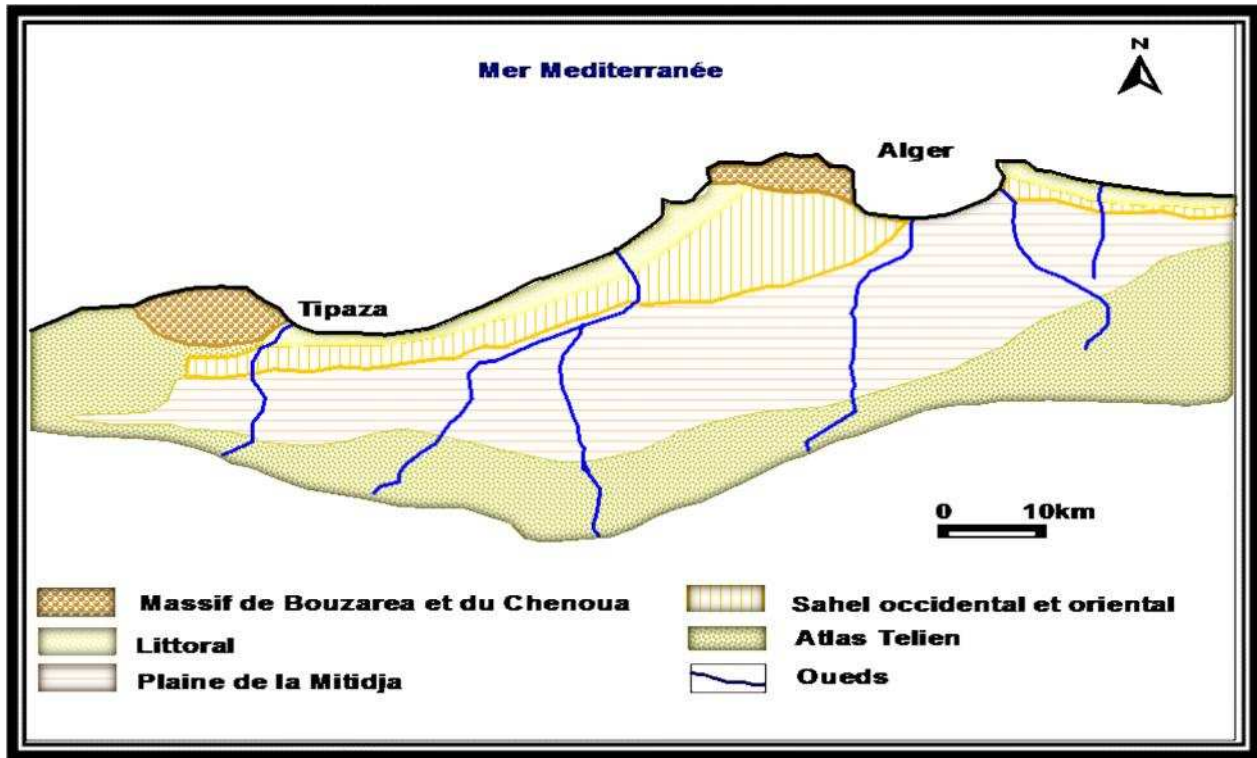


Figure 16: Carte géomorphologique de la baie de Bou Ismail (L.E.M, 1998).

1-9 Géologie régionale

Les terrasses marines pléistocènes dans le Sahel accusent de l'Ouest vers l'Est une importante variabilité altitudinale, ce qui rend ce critère fondamental pour une individualisation stratigraphique. Le Tyrrhénien correspond dans le Sahel à une lumachelle à pétoncle, il garde le long de littoral une grande homogénéité de faciès et de puissance (50 cm à 2 m d'épaisseur), il est en contact anormale sur les marnes bleues et grès du pliocène pour la raison que les formations calabriennes et siciliennes ont été soulevées.

La série lithologique synthétique établit par (Betrouni, 1983), correspond de haut en bas à (Figure 17) :

- Grès dunaires supérieurs.
- Limons rouges supérieurs.
- Grès dunaires moyens.
- Grès dunaires intermédiaires.
- Lumachelle à pétoncles rubéfiés.
- Grès dunaires inférieurs.
- Poudingue et grès coquilliers inférieurs.
- Substratum pliocène.

Nous sommes donc en présence d'un littoral dont les couches ne résistent pas souvent à l'impact des houles.

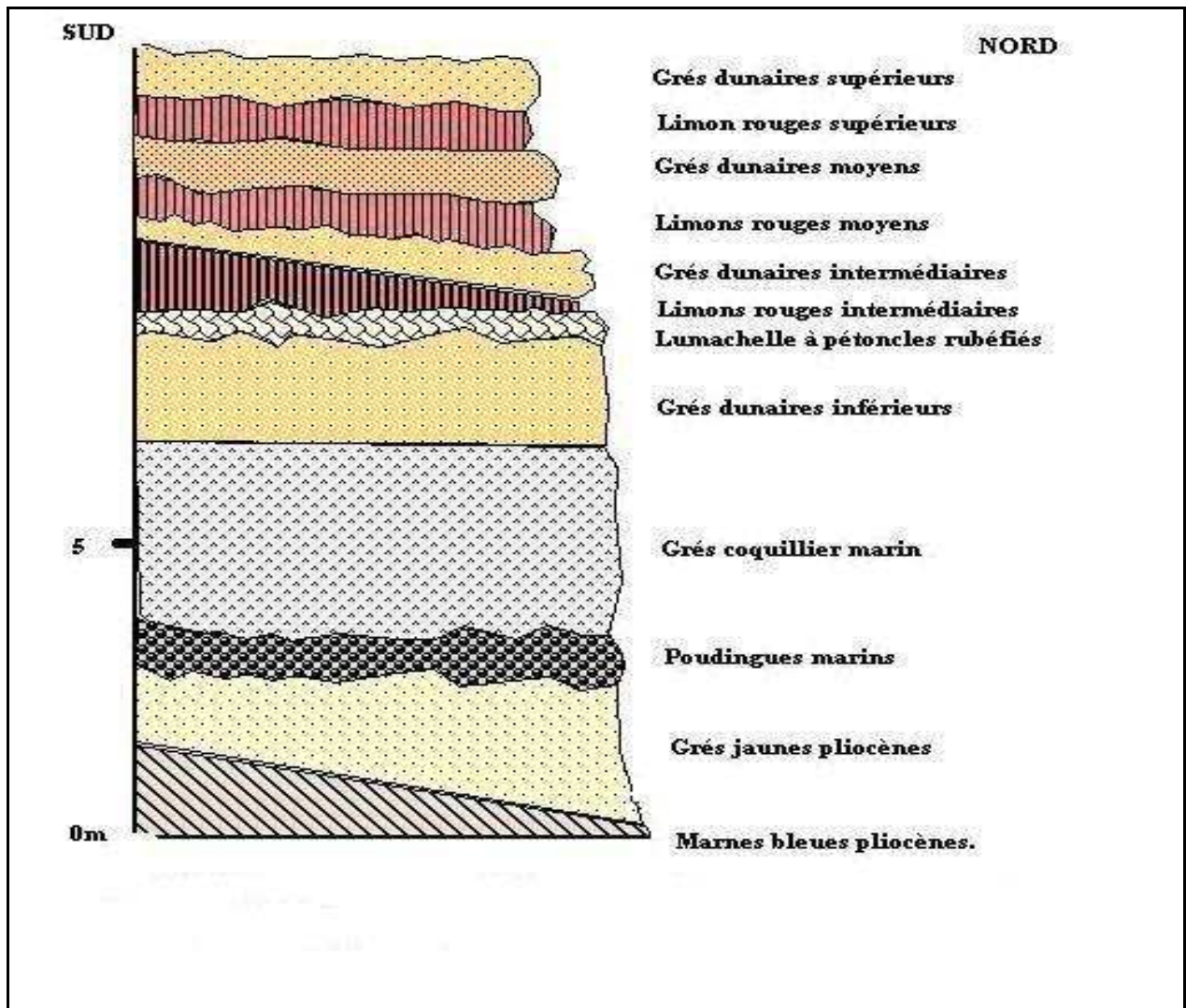


Figure 17 : Coupe stratigraphique synthétique du tyrrhénien dans la baie de Bou Ismail (Betrouni, 1983).

1-10 Les sources potentielles de pollution dans la baie de Bou-Ismaïl:

La région de Bou-Ismaïl est une zone à vocation touristique et agricole ; sa frange côtière est soumise principalement aux rejets domestiques des villes et des complexes touristiques qui se déversent directement dans le milieu naturel sans aucun traitement au préalable dans la plupart des cas s'accroissant en période estivale. Ajoutant à cela les rejets d'eaux usées véhiculées par les oueds qui traversent les centres urbains et qui se déversent en mer, drainant les eaux de ruissellement des terres agricoles, des effluents urbains et industriels (L.E.M., 1998).

L'intensification de l'agriculture, répondant aux besoins d'une densité de population de plus en plus croissante, accentue la pollution chimique par les engrais, très utilisés dans la région, en raison de son sol sableux à argilo-siliceux, dont 50% sont directement lessivés vers la mer selon la direction de l'agriculture. Il faut signaler aussi que la baie a été sujette à de nombreux aménagements côtiers qui causent de notables dégâts sur les herbiers et les communautés benthiques par les remblayages incessants et l'apport de matériaux et produits artificiels.

De plus, très peu inventoriée, la pollution biologique, notamment, par *Caulerpa racemosa* n'est plus à négliger puisque cette algue colonise de vastes espaces de l'étage infralittoral dans la baie.

La pollution en baie de Bou-Ismaïl a depuis longtemps été de type domestique car les eaux usées rejetées dans la baie provenaient principalement des agglomérations et des villes côtières ainsi que des complexes touristiques (surtout en période estivale). Cependant, avec le développement démographique et l'extension de l'urbanisation, de l'agriculture et surtout de l'industrie, ces dernières décennies, la charge polluante a tant augmenté en quantité qu'en qualité.

Fuyant de la saturation de la capitale, Alger, de nombreuses activités se sont donc installées dans la baie prisée pour son état, longtemps, considéré vierge.

De plus l'axe routier Alger-Tipaza (RN.11) a favorisé le développement économique et même touristique puisque la baie est devenue un véritable pôle d'attraction.

D'après des données communiquées par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 67 points de rejets d'eaux usées collectées par le réseau d'assainissement qui se déversent directement en mer sans aucun traitement. Ces rejets ont pour source 12 industriels (installés dans une zone d'activité située au Sud- Ouest du chef-lieu) sur un total de 24 pour toute la wilaya de Tipaza (Tableaux 6 et 7).

Tableau 6 : Débit des rejets d'eaux usées dans la wilaya de Tipaza (M.A.T.E., 2006).

Communes	Nombre de rejets	Débit m ³ /j	Lieu de rejet
Bou-Ismaïl	9	4000	Mer
Bou-Haroun	4	320	
Khemisti	6	400	Oued Khemisti et Mer
Fouka	5	3600	Mer
Douaouda	5	1600	Oued Mazafran et Mer
Tipaza	8	7140	Mer
Cherchell	8	3600	
Sidi Ghiles	2	480	
H.Ennous	2	160	
Meselmoun	3	1100	
Gouraya	3	900	
Larhat	3	312	
Damous	3	960	
Ain Tagourait	6	320	
Total	67	24 892	

Tableau 7: Les activités polluantes dans la baie de Bou-Ismaïl (M.A.T.E., 2006).

Dénomination de l'unité	Nature de l'activité	Nature de la pollution générée
SARL RESITECK	Production de peinture bâtiments	Apports importants de métaux lourds, huiles et lubrifiants
ALUFER	Métallurgie	Chutes d'Aluminium et poussières de Fer
ALUMINAL		
SARL PROCHIMAL	Fabrication des produits d'entretiens	Eaux usées chargées d'éléments chimiques, rejets de savons, agent de lavage et rinçage caractérisé par une teneur élevée en savons saponifiés et en DBO
PLASTRAM	Transformation Plastique	Eaux de nettoyage
PFIZER	Fabrication produits vétérinaires	Eaux usées chargées d'éléments chimiques
IMPRIMERIE SHELLIA	Utilisation importante d'encre	Déversement des encres avec les eaux domestiques
TONIC EMBALLAGE	Fabrication de boîte, gobelets, emballage de différentes dimensions	Rejet d'eaux usées domestiques, Chutes de cartons, Papiers, Colorants, Matières Plastiques
TERRA CERAMIQUE	Production céramiques et poteries	Lessivages d'argiles vers la mer
Autres unités :		
KN Mine Matelot	Eurl CCNBH	Sarl SAFCF Poterie
CPKD	La sahelienne	Sarl Fouka Emballage Touhami
ECOREP	Sarl SOAL BIC	Sarl Roxal
Sarl Irsal	Société Algérie Lumière	Sarl Castihygiene
Céréales d'or	Intrace	Céramique Hippocampe

A tous ça s'ajoute la pollution issue des ouvrages portuaires existants dans la baie : Port de Pêche de Bou Haroun, Port de Pêche de Khemisti, Port de plaisance et abris de pêche de Tipaza, Abris de pêche d'El-Djemila, Port de plaisance de Sidi Fredj, Port de plaisance de Palm Beach.

1-Travaux effectués en mer

1-1 Choix et localisation des stations :

A la suite d'une étude détaillée sur les éventuelles zones de concentration de l'activité humaine le long de la frange littorale de la baie de Bou-Ismaïl ainsi que de ses vecteurs vers la mer (cours d'eaux, émissaires,...), le choix est porté sur une radiale en face Oued Mazafran en allant vers le large le plus loin possible, 10 stations ont été sélectionnées pour le prélèvement du sédiment superficiel, deux stations parmi elles ont fait aussi l'objet d'un prélèvement des carottes sédimentaires. (Figure19).

Il est aussi nécessaire de connaître les caractéristiques granulométriques et bathymétriques du site ainsi que son hydrodynamisme pour identifier les zones propices à l'implantation d'une station de prélèvement, en rassemblant les informations disponibles sur la zone (vent dominant, courantologie, nature du substrat, taux de sédimentation,... etc.) (Tableaux 2 et 3, Annexe II).

Le prélèvement des sédiments superficiels a été effectué à bord du navire océanographique « M.S. Benyahia » (Figure1, Annexe II) lors d'une campagne en mer qui a été déroulée de 20 au 23 décembre 2010.

Les deux carottes sédimentaires ont été prélevées à bord de l'embarcation Baba Arroudj lors d'une sortie en mer le 13 Mai 2011.

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.

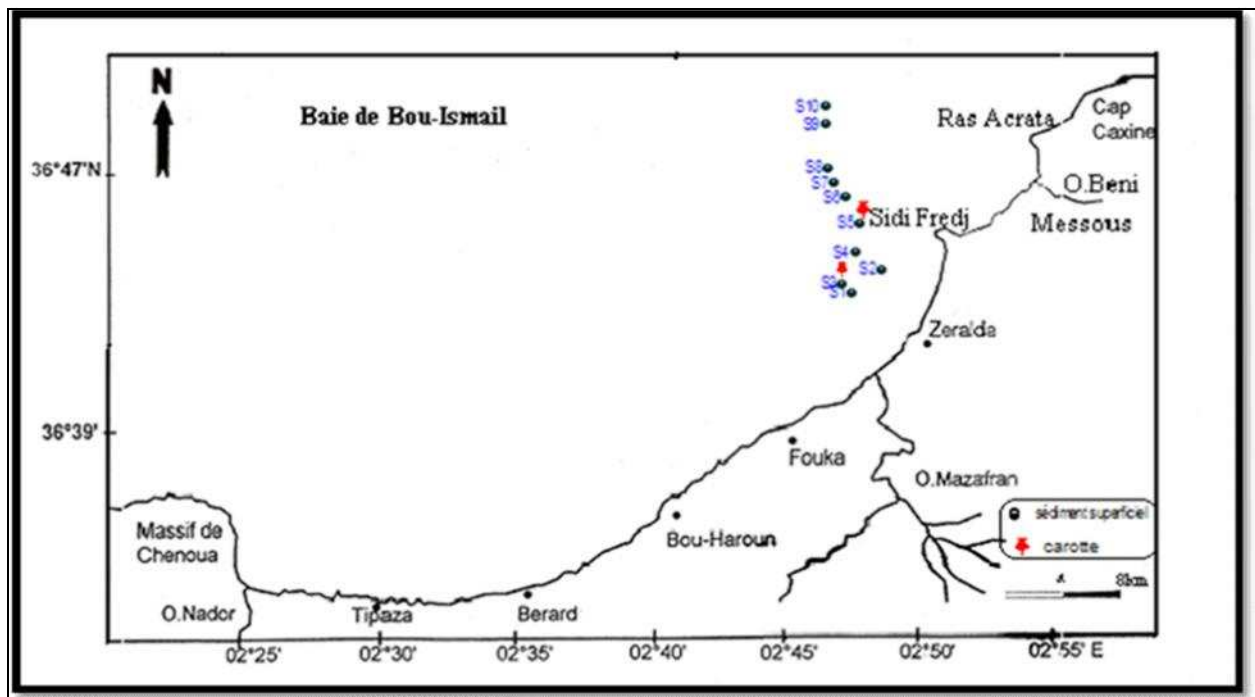


Figure 19 : Carte de positionnement des stations de prélèvement dans la baie de Bou-Ismaïl.

1-2 Prélèvement des échantillons

1-2-1 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 18 et 130 m. la benne est constitué d'acier inoxydable, a un poids d'environ 25 Kg et à une section d'impact de $0,19 \text{ m}^2$ (Figure 2, Annexe II).

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 de la benne.

Ils sont ensuite mis dans des sacs en plastiques sur lesquels sont inscrites les coordonnées de chaque station, la profondeur, la date et la zone d'étude.

1-2-2 Prélèvement et découpage des deux carottes :

Les prélèvements ont été effectués au moyen d'un carottier tube de type "Corer-coreschneider" à des profondeurs de 50 m et 30m. Ce carottier qui présente, par rapport à la benne preneuse, l'avantage de ne pas perturber la structure de l'échantillon a été mis à la disposition de la compagnie par le laboratoire de sédimentologie du centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA). 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 (Figure 3, Annexe II). 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. Les carottes sont ensuite découpées à l'aide d'un dispositif spécifique au sectionnement selon les épaisseurs de tranches de sédiments choisies pour mieux cerner la variation de la concentration des métaux en fonction de la profondeur (Tableau 4, Annexe II):

- > tranches de 0,5 cm d'épaisseur de la surface de la carotte jusqu'à 1 cm de profondeur ;
- > tranches de 1 cm d'épaisseur de 1 à 10 cm de profondeur ;
- > tranches de 2 cm de 10 cm à 18 cm ;
- > et tranches de 3cm de 18 jusqu'à la base de la carotte.

Les carottes permettent d'étudier la qualité chimique du sédiment superficiel mais également l'évaluation temporelle de la contamination.

Généralement, les carottiers permettent un bon prélèvement en limitant le lessivage et le mélange des différentes épaisseurs de sédiment (Andral *et al*, 2001).

1-3 Conservation des échantillons :

A bord du navire, les échantillons de sédiments marins, dans l'attente d'être traités au laboratoire, sont maintenus 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 ; P.A.M./P.N.U.E.,2007). Les échantillons destinés à la granulométrie ne doivent pas être congelés, ils sont conservés au réfrigérateur (4°C) (Andral *et al*, 2001).

2- Travaux effectués au laboratoire

2-1 Nettoyage des instruments :

Le dosage d'éléments métalliques en trace dans le milieu marin nécessite un contrôle rigoureux et permanent des différents étapes, pour éviter les risques de contamination des échantillons tant au moment du prélèvement qu'à celui du traitement et de l'analyse au laboratoire. Pour cela, un soin particulier a été apporté aux prélèvements et aux méthodes de dosage des métaux.

En outre, afin d'éviter les contaminations, tout instrument et verrerie utilisés sont minutieusement nettoyés et conditionnés selon le protocole suivant (A.I.E.A., 1998).

- 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 (les flacons) et en matière plastique (les sachets),
- Rinçage à l'eau acidulée (5%) ou (10%) préparée à partir d'acide nitrique (HNO₃) concentré à 69% pour analyse,
- Rinçage à l'eau bidistillée Séchage à l'étuve.

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

2-2 Traitement des sédiments :

Les échantillons de sédiment marin superficiel et profond, après une certaine durée de conservation (06 mois pour le sédiment superficiel et environ 01 mois pour le sédiment profond) ont subi une série de traitements consécutifs. (Figure 7, Annexe III).

2-2-1 Lyophilisation :

Les échantillons du sédiment congelés sont pesés avec une balance de type Mettler pc 4000 à plage de pesée allant de 0 à 1200g et d'une précision d'affichage de $\pm 0,10$ mg, avant de les passer au lyophilisateur de type CHRIST pendant 48 heures sous vide (10^{-1} bar) et à très basse température (-50 C° à -60 C°) (Figure 4, Annexe II).

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.

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

2-2-2 Broyage :

Les échantillons de sédiments lyophilisés sont broyés à l'aide d'un mortier en porcelaine jusqu'à l'obtention d'une poudre fine (Figure 5, Annexe II). Cette dernière est récupérée dans des piluliers en verre et stockée dans un dessiccateur en présence de gel de silice.

2-2-3 Homogénéisation :

Pour une répartition uniforme des éléments métalliques au sein des particules sédimentaires et de prélever ainsi une quantité de sédiment représentative de l'échantillon, les échantillons de sédiments sont homogénéisés par agitation manuelle ou/et par un agitateur électrique pendant quelques minutes.

2-3 Minéralisation (digestion) des échantillons de sédiments pour l'extraction des métaux lourds :

Dans la littérature (Added, 1981; Charlou et Joanny, 1983; Fernandez, 1984 et Rouibah, 1993.), de nombreuses méthodes de minéralisation sont proposées. Ils sont regroupés en deux classes : les méthodes d'extraction totale et les méthodes d'extraction sélectives (il s'agit pour la plupart d'extractions séquentielles (Gupta et Chen, 1975; Tessier et al, 1979; Forstner et Salomons,

1980; Meguellati, 1982; Welté et *al*, 1983; Leleyter et Beraud, 2005; et Rauret et *al*. 2000) et de façon plus rare, d'extractions parallèles (Serne, 1975 et Lara-Cazenave, 1994). Les schémas d'extraction diffèrent en fonction du réactif utilisé pour l'extraction de chaque fraction, des conditions opératoires et du type d'échantillon traité.

Ainsi, le protocole de Meguelatti (1982) est spécifique aux échantillons riches en matière organique, tandis que celui de Welté et *al*, (1983) semble plus approprié aux échantillons ayant des métaux liés essentiellement aux sulfures.

L'attaque acide est indispensable dans le traitement des sédiments car les acides forts permettent une extraction des métaux totaux particulaires (Flores-Rodriguez, 1992).

La digestion employant de l'acide fluorhydrique est reconnue comme étant celle qui permet de récupérer les métaux associés à la fraction argileuse ou siliceuse. Les concentrations obtenues par ce type d'extraction doivent normalement être les plus fortes (Bourcier et Sharma, 1980).

En effet dans notre étude dont l'objectif est d'évaluer la contamination métallique dans des échantillons de sédiments ; on a appliqué une méthode qui permet l'extraction du métal totale adsorbé à la surface des grains par une digestion partielle effectuée par une combinaison d'acide fluorhydrique (HF) et d'eau régale ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 1/3 V/V) Selon le protocole décrit par l'A.I.E.A. (2001).

2-3-1 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. Les échantillons de sédiment sont minéralisés dans des tubes en téflon fermés à l'aide d'une combinaison d'acide fluorhydrique (HF) et d'eau régale pour décomposer l'échantillon.

2-3-2 Le protocole expérimental

2-3-2-1 Minéralisation à blanc :

Avant d'utiliser les godets, on procède à une minéralisation à blanc. On met dans chaque godet à téflon 4 ml d'acide nitrique 69%. On ferme hermétiquement les godets. On laisse digérer pendant toute la nuit. Puis on réchauffe sur une 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 rince à l'eau bidistillée et on sèche dans l'étuve.

2-3-2-2 Minéralisation des échantillons :

Selon le protocole décrit par l'A.I.E.A. (2001), la minéralisation a lieu sous hotte aspirante dans un godet en téflon. On pèse environ 0,3 g de sédiment lyophilisé. On y ajoute 1 ml d'eau régale ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 1/3 V/V) et 6 ml d'acide fluorhydrique puis on ferme hermétiquement les godets. La digestion se fait d'abord à froid (quelques heures) puis on les met sur plaque chauffante à 120°C pendant 2h30min.

On pèse 2,7 g d'acide borique dans les tubes en polypropylène (50 ml), on ajoute 10 ml d'eau bidistillée et on mélange.

On laisse refroidir les échantillons avant d'ouvrir la soupape de sécurité doucement, puis on ouvre les godets et on transfère les minéralisates dans des tubes en polypropylène de 50 ml. On rince les godets avec l'eau bidistillée au moins 3 fois en récupérant les rinçages dans les tubes en polypropylène. On ajuste jusqu'au trait de jauge de 50 ml avec l'eau bidistillée.

A- Le blanc :

Un blanc est inséré avec chaque série de 20 échantillons. On met 1 ml d'eau régale ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 1/3 V/V) et 6 ml d'acide fluorhydrique.

B - Echantillon d'intercalibration :

Un échantillon d'intercalibration est inséré avec chaque série de 20 échantillons. On met 0,3g de l'échantillon standard de sédiment certifié codé (AIEA 433), 1 ml d'eau régale ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 1/3 V/V) et 6 ml d'acide fluorhydrique.

Après chaque extraction totale, les échantillons sont mis dans un bain marie à ultrason de marque (Transsonic 425/H Prolabo) à 60 °C pendant 30 minutes pour compléter la dissolution de l'acide borique.

Les séries sont conservées dans un réfrigérateur à 4 °C jusqu'au moment du dosage pour éviter toute perte et contamination (A.I.E.A., 2001).

2-4 Analyse des métaux lourds :

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressées depuis le développement de l'informatique et de l'électronique. Dans les premières études, on a employé des techniques gravimétriques, volumétriques et colorimétriques, les méthodes modernes emploient des méthodes électrochimiques ou des techniques apparentées au nucléaire tel que l'émission X induite par protons (PIXE), l'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA), la fluorescence X (XRF) et la spectrométrie de masse avec plasma induit par haute fréquence, mais la plupart de ces méthodes sont très coûteuses. C'est pour cette raison que la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) est de loin la méthode la plus couramment utilisée en Algérie pour le dosage des ETM.

2-4-1-La Spectrophotométrie d'Absorption Atomique :

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique d'analyse largement appliquée (Forstner et Salomons, 1980), bien adaptée (Boust, 1981) et recommandée, selon Asso (1982), par la consultation d'experts pour le dosage des métaux lourds. En outre, d'après Lajunen (1992); *in* (Alloway et Ayres, 1997), cette méthode est principalement utilisée pour déterminer les niveaux de concentration en métaux lourds dans l'environnement.

Les éléments métalliques adsorbés sur les sédiments marins sont analysés par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique de type Perkin Elmer® AAnalyst 700 (Figure 6, Annexe II), au Laboratoire Régional Centre (LRC) de l'ONEDD selon les protocoles expérimentaux décrits par Charlou et Joanny (1983) et U.N.E.P/I.A.E.A (1985 a et b et 1986).

Le principe, la description de la technique d'analyse et les éléments constitutifs du spectrophotomètre utilisé sont inspirés de Pinta (1979) et Perkin-Elmer (1982).

2-4-1-1 Principe de la Spectrométrie d'Absorption Atomique :

Le dosage d'élément par SAA repose sur le principe qu'un atome soumis à un rayonnement d'énergie E , peut passer d'un état fondamental à un état excité, caractérisé par des électrons à un niveau d'énergie plus élevé et instable : c'est le phénomène d'absorption. Le retour de l'atome à son état fondamental s'accompagne de l'émission d'un rayonnement photonique spécifique caractérisé par sa longueur d'onde λ .

Le principe de Boltzmann qui montre que le nombre N_1 d'atomes excités est relié à la température T et au nombre d'atomes N_0 à l'état fondamental par l'expression:

$$N_1 = N_0 e^{\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)} \quad (1)$$

Où:

- N_1/N_0 : La proportion d'atomes excités qui est fonction de la température.
- ΔE : Représente la différence d'énergie entre deux étapes.
- T : Température (K).
- K : Constante de Boltzmann

Donc, c'est le passage de la forme ionique (métal en solution) à la forme atomique qui 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) sous l'effet d'un faisceau de lumière monochromatique (source de radiation), de longueur d'onde (λ) spécifique de l'élément à doser et d'intensité incidente I_0 .

2-4-1-2 La 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 (Audigié et al, 1985).

$$I = I_0 e^{-\epsilon LC} \quad (2)$$

En pratique, l'absorbance A peut être appréhendée par la variation de l'intensité lumineuse à travers la chambre d'atomisation de l'élément à doser

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

$$A = D.O = \log(I_0/I) = \epsilon L.C \quad (3)$$

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).

Il suffit de tracer une courbe d'étalonnage à l'aide des solutions de concentrations connues de même élément, une simple interpolation permet de connaître C .

2-4-1-3 Appareillage :

L'appareil utilisé est un Perkin Elmer® AAnalyst 700 (Figure 6, Annexe II) constitué d'un générateur de photons destiné à fournir un flux de photons d'intensité constante dans le temps et de fréquence bien définie correspondant à l'élément à doser, des lampes à cathode creuse constituée du métal (ou des métaux) à doser qui est volatilisé et excité par décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à très basse pression, d'un générateur d'atomes, d'un monochromateur à double faisceaux destiné à la sélection de la longueur d'onde et dont l'un

des faisceaux atteint directement le récepteur sans traverser la flamme permet d'éliminer les fluctuations de la source et d'un récepteur constitué par un photomultiplicateur associé à un amplificateur linéaire et logarithmique.

Il est équipé d'un générateur d'hydrures, d'un four à graphite et un système par flamme avec injecteur automatique (AS 800 Perkin Elmer) piloté par le logiciel Winlab 32 pour absorption atomique qui permet de très hautes performances d'analyse.

Les parties les plus importantes du Spectrophotomètre d'Absorption Atomique sont (Figure 20) :

1. Source de radiation.
2. Dispositif de transformation de l'échantillon en atomes libres.
3. Un ensemble de mesure du degré d'absorption de la radiation.

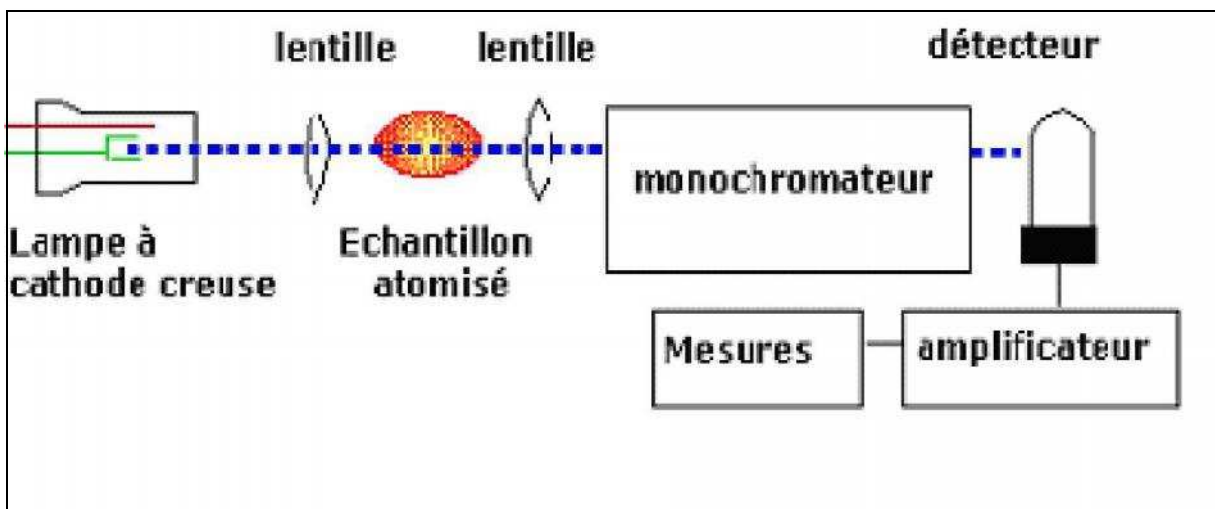


Figure 20 : Présentation schématique de l'appareil du spectromètre d'absorption atomique (Perkin Elmer® AAnalyst 700).

2-4-1-3-1 Source de radiation :

La lampe à cathode creuse est constituée d'une cathode composée de l'élément à analyser lui-même que l'on veut doser et qui fournit lors de son excitation électrique un spectre d'émission spécifique de l'élément à doser, ces lampes à cathodes sont interchangeables dans le SAA. (Figure 21).

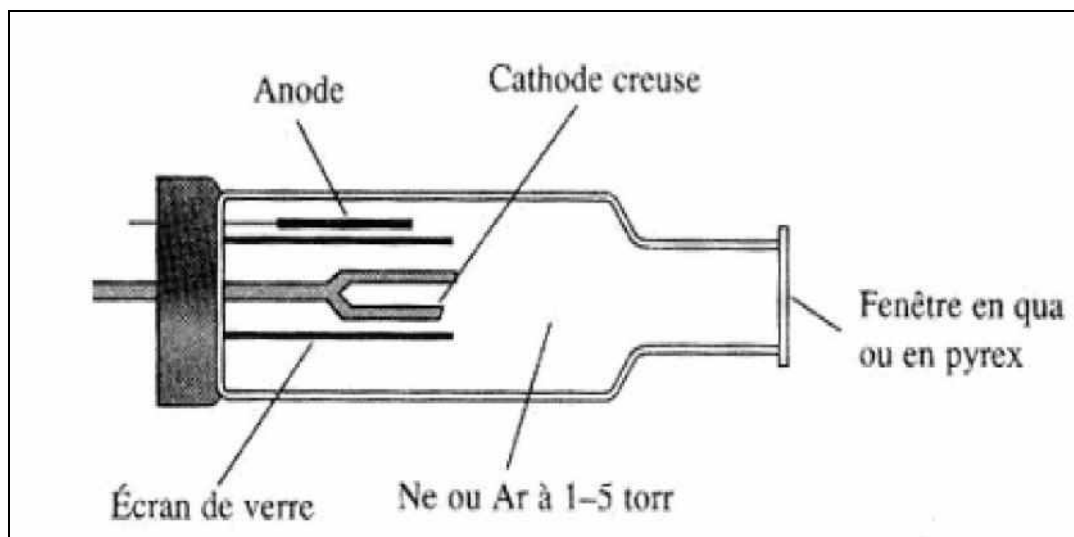


Figure 21: Schéma d'une lampe cathode (Perkin Elmer® AAnalyst 700).

2-4-1-3-1 Dispositif de transformation de l'échantillon en atomes libres**A-Système Flamme (Brûleur) :**

Les échantillons doivent être en solution. Il y a d'abord nébulisation (dispersion en un fin brouillard du liquide à analyser) à l'aide d'un nébuliseur pneumatique puis atomisation (dissociation en atomes du composé chimique introduit) à l'aide d'une flamme obtenue par combustion grâce aux combustibles soit l'Air - Acétylène ou le Protoxyde d'azote - Acétylène.

B-Système Electrothermique (Four graphite) :

Un volume connu de la solution (quelques microlitres) à analyser est introduit via un capillaire dans un tube en graphite (Four) par injection automatique du robot et maintenu dans une atmosphère inerte. Le tube est porté ensuite à de très hautes températures (2000 - 2800 °C) selon un programme de chauffage thermique comportant les étapes suivantes:

-Séchage - Minéralisation - Atomisation - Nettoyage.

L'absorption atomique électrothermique est 100 à 1000 fois plus sensible que la flamme. Elle est utilisée notamment pour la détermination de concentration très faible (traces). C'est le cas de Cd, Pb et Cu.

2-4-1-3-3 Un ensemble de mesure du degré d'absorption de la radiation**A -Monochromateur :**

Le monochromateur a un pouvoir de résolution important. Il sélectionne la raie la plus intense du spectre de l'élément à analyser.

B - Détecteur :

Le détecteur et le photomultiplicateur convertissent la lumière en signal électrique.

2-4-1-4 Les conditions spectrométriques**2-4-1-4-1 Limite de détection (L.D.) :**

La limite de détection (seuil de détection) est définie par la plus petite valeur de concentration mesurable, c'est-à-dire donnant une absorbance égale à deux fois la variation du bruit de fond de la solution d'analyse. (Pinta, 1979 et Perkin-Elmer, 1982).

En Spectrophotométrie d'Absorption Atomique, la littérature scientifique contient un ensemble de travaux concernant le seuil de détection dans la solution d'analyse, la sensibilité, le domaine des concentrations dosables et le type de flamme à utiliser. Dans notre cas on a limité aux conditions expérimentales réalisés et validés par le laboratoire régional centre de l'ONEDD et qui sont cités dans le tableau ci-dessus.

Tableau 8 : Données analytiques en absorption atomique (Perkin Elmer® AAnalyst 700).

Paramètres	Méthodes d'analyse	Unité	Valeurs limites	Domaine réalisé au laboratoire	Limite de quantification
Pb	AAS FLAMME	Mg/L	0.5	0.5- 7	0.2
Ni	AAS FLAMME	Mg/L	0.3	0.3 - 2	0.2
Cu	AAS FLAMME	Mg/L	0.5	0.5 - 5	0.1
Zn	AAS FLAMME	Mg/L	0.3	0.3 - 2 0	0.03
Cd	AAS FLAMME	Mg/L	0.2	0.2 - 2	0.03
Cr	AAS FLAMME	Mg/L	0.5	0.5 - 5	0.2

2-4-1-4-2 Etalonnage :

La méthode d'étalonnage utilisée est celle des standards seuls. La calibration du spectrophotomètre est réalisée à partir de cinq solutions standards (S1, S2, S3, S4 et S5) de concentrations croissantes (mg/l), susceptibles d'approcher les concentrations des différents analytes (Tableaux 5 et 6, Annexe III). Les absorbances de ces cinq solutions sont mesurées, ce qui permet de tracer la courbe d'étalonnage (Absorbance = f (concentrations)). Pour les faibles concentrations, c'est-à-dire pour les faibles absorbances, la courbe est quasi linéaire, donc de la forme : $Y = a X + b$ (4)

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 on peut déterminer les concentrations inconnues en métaux des échantillons de sédiments marins à analyser (Figures 22 et 23).

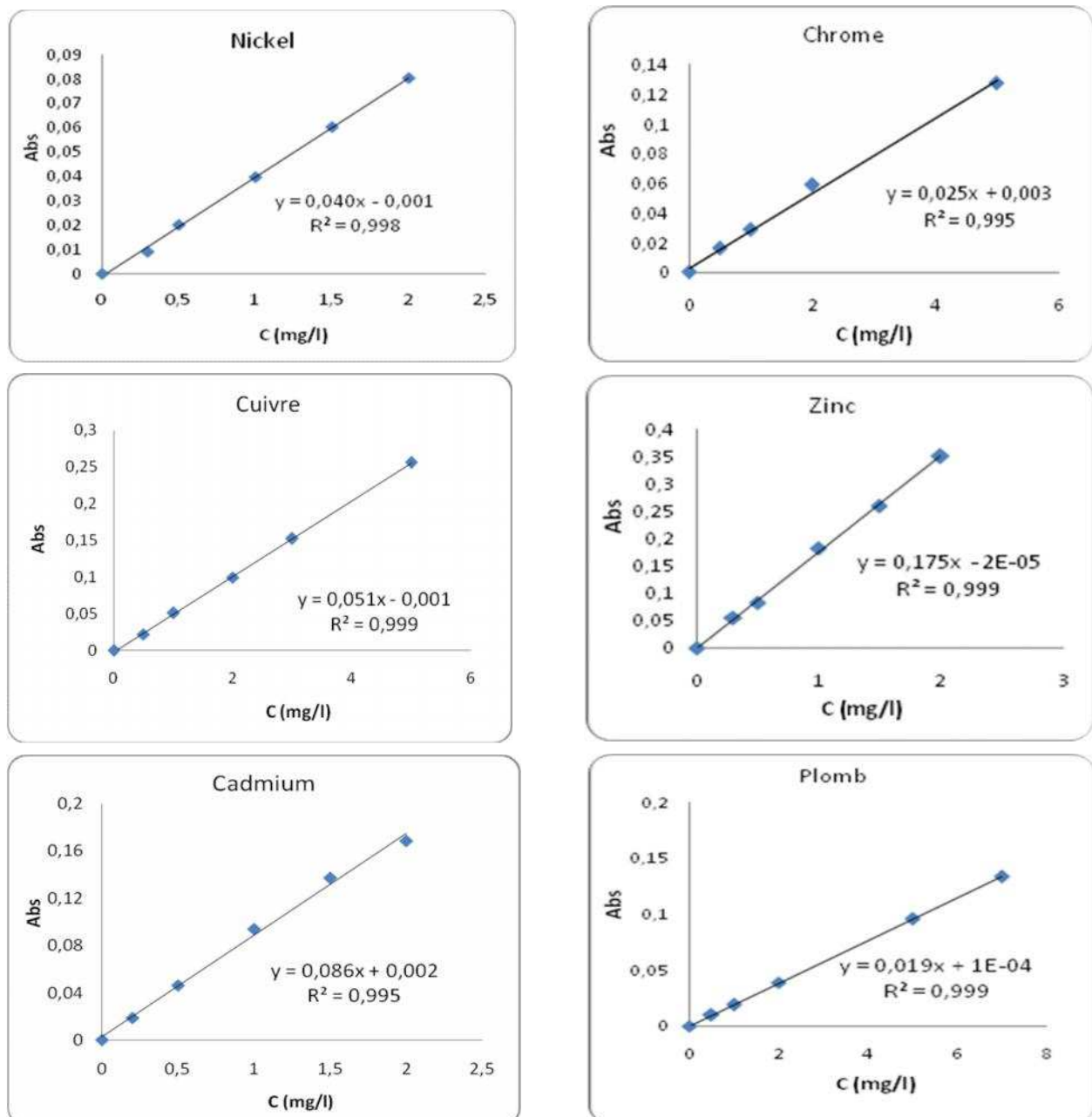


Figure 22 : Droites d'étalonnage des métaux traces analysés dans la carotte CI.

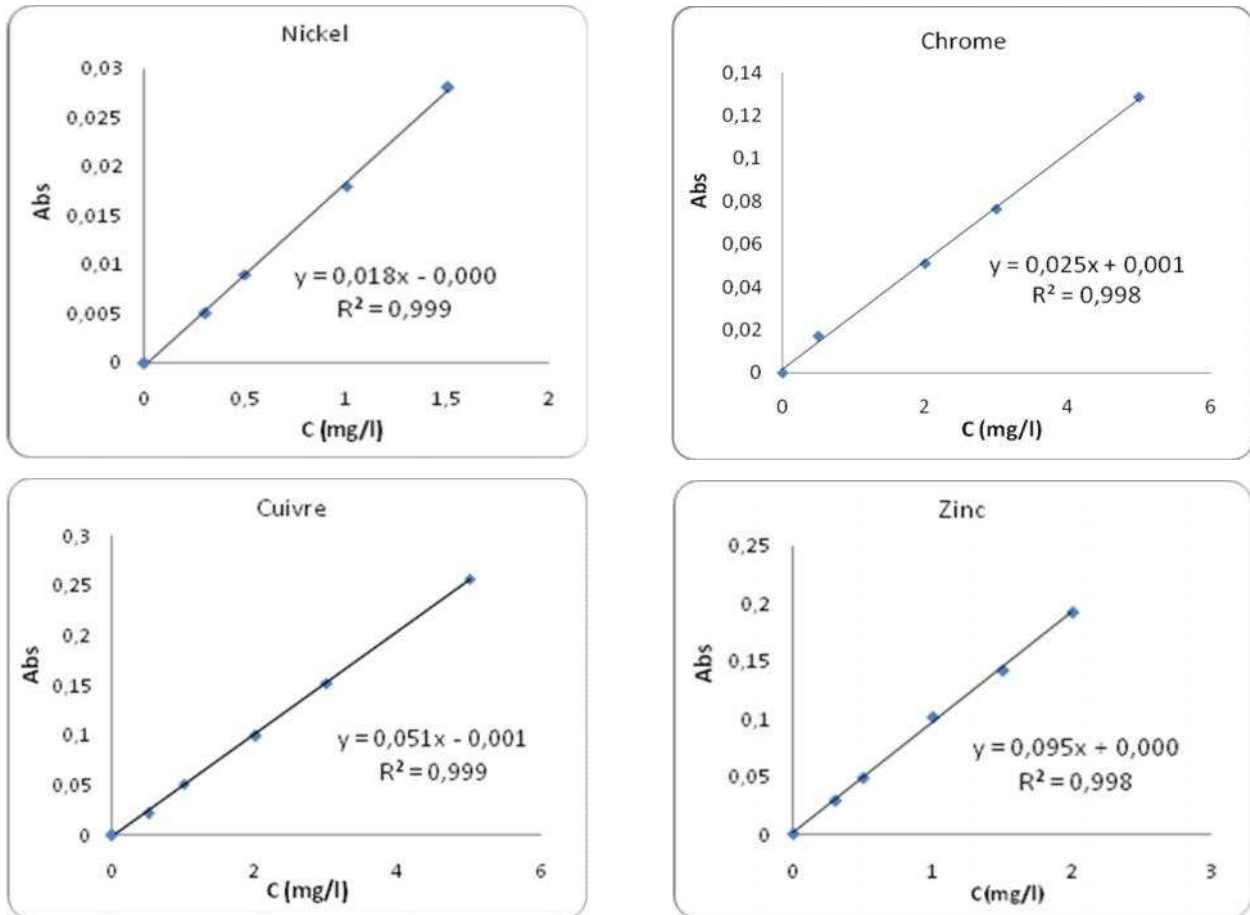


Figure 23 : Droites d'étalonnage des métaux traces analysés dans les sédiments superficiels et la carotte CII.

2-4-2 Calcul des concentrations :

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

A-Calcul du poids corrigé de l'échantillon

A-1 Calcul de taux d'humidité :

Le calcul se fait par l'application de la formule suivante (A.I.E.A., 2001)

$$A\% = ((P1-P2)/P1) \times 100 \quad (5)$$

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-2 Correction du poids du sédiment :

La correction se fait grâce à l'expression :

$$Pc = P - ((A\%/100) \times P) \quad (6)$$

Où :

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

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

A : Taux d'humidité (%).

B-Détermination de la concentration au niveau du sédiment :

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

$$C = (C_c) \cdot F_d \cdot V / P_c \quad (7)$$

Où

C : Concentration du métal dans la matrice sédimentaire ($\mu\text{g/g}$).

C_c : Concentration du métal présent dans l'analyte ($\mu\text{g/ml}$).

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.

2-5 Détermination du taux de la matière organique :

L'une des méthodes d'évaluation de la teneur de la matière organique dans le sédiment, est la perte au feu (Castel *et al*, 1990 et Rodier, 1996).

L'évaluation de la matière organique se fait par la méthode de perte au feu; le principe de la méthode repose sur l'incinération des échantillons de sédiment séché ou lyophilisé dans un four à moufle à 600°C pendant 2heures afin de bruler toute la matière organique.

2-5-1 Mode opératoire :

- Décongélation du sédiment.
- passer le sédiment au lyophilisateur pendant 48 heures sous vide (10^{-1} bar) et à très basse température (-50°C à -60°C).
- Pesée des échantillons de sédiment lyophilisé dans des creusets avec une balance de précision, on obtient alors le poids (P1).
- Mettre les échantillons pesés au four à moufle à 600°C pendant 2 heures.
- On effectue une deuxième pesée (P2) qui est le poids du sédiment calciné.
- La différence du poids entre P1 et P2 représente le poids de la matière organique contenu dans le sédiment.

$$\text{M.O (g)} = \text{P1-P2} \quad (8)$$

Ce taux est exprimé par la formule suivante :

$$\% \text{MO} = ((\text{P1-P2})/\text{P1}) * 100 \quad (9)$$

2-6 Détermination de la Fraction pélitique :

La détermination des teneurs en pélites s'effectue à partir de la différence du poids sec du sédiment estimé à l'analyse granulométrique, avant et après séparation par voie humide sur tamis de 40, 63, ou $80\mu\text{m}$ (Riviere, 1977).

Dans cette étude le choix est porté sur le tamis de $63\mu\text{m}$ afin de mettre en évidence la relation entre la concentration des métaux traces et le taux de la fraction fine exprimé généralement par le pourcentage des particules dont le diamètre est inférieur à $63\mu\text{m}$.

2-6-1 Mode opératoire :

Dans un premier temps, les échantillons mis dans des boites de pétries, sont placés à l'étuve pendant 24 heures ajustée à une température de 105°C .

Une fois le premier séchage achevé, on pèse la quantité de sédiment sèche dans chaque boite.

Afin d'éliminer la fraction pélitique, la quantité de sédiments a subi un rinçage dans un tamis de 63µm de diamètre, sous un filet d'eau, aidé par une agitation manuelle du tamis.

Une deuxième fois, après l'élimination de la fraction pélitique, les échantillons remis dans des boîtes de pétries subiront un autre séchage à l'étuve pendant 24 heures, également sous une température de 105°C.

Après ce deuxième séchage, chaque échantillon est pesé, la différence par rapport au poids initial représente la quantité de la fraction pélitique.

La quantité des pélites dans chaque échantillon est exprimée par la formule suivante :

$$P(g) = P1 - P2 \quad (10)$$

P1 : le poids initial sec a été mis dans des boîtes de pétri en gramme.

P2 : le poids final après rinçage et séchage en gramme.

P : poids des pélites en gramme.

Le pourcentage des pélites dans le sédiment est calculé par la formule suivante :

$$\%Pélites = (P1 - P2 / P1) * 100 \quad (11)$$

3- Evaluation du Niveau de la pollution :

L'évaluation du degré de contamination des sédiments comporte un problème quant au choix de la méthode à utiliser, bien que plusieurs ont été proposées (Pinat et Piccot, 1991; Rosso *et al*, 1993; Bennasser *et al*, 1996; Müller, 1981; A.B.R.M.C., 1998 et Andrews et Sutherland, 2004). Dans ce contexte on a essayé de présenter les indices de contamination les plus couramment utilisés pour la caractérisation de la pollution des sédiments.

3-1 Indice de geoaccumulation :

Cet indice se détermine à partir du niveau de base de la teneur en métaux dans le sédiment selon la formule suivante (Müller, 1981) :

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1,5 B_n) \quad (12)$$

Avec :

C_n : Concentration dans le sédiment pour l'élément n

B_n : Bruit de fond géochimique pour l'élément n

1,5 : Constante prenant en compte les fluctuations naturelles de la teneur d'une substance donnée dans un environnement ainsi que les influences anthropiques.

La répartition des métaux se fait de la classe 0 à la classe 6 de l'échelle de Müller (1981) (Tableau 9).

Tableau 9: Classification de Müller (1981).

Classe	Valeur	Intensité de pollution
0	$I_{geo} \leq 0$	Non pollué
1	$0 < I_{geo} < 1$	De non pollué à modérément pollué
2	$1 < I_{geo} < 2$	Modérément pollué
3	$2 < I_{geo} < 3$	De modérément pollué à sévèrement pollué
4	$3 < I_{geo} < 4$	Sévèrement pollué
5	$4 < I_{geo} < 5$	De sévèrement pollué à très sévèrement pollué
6	$5 < I_{geo}$	Très sévèrement pollué

3-2 Facteur d'enrichissement :

Le facteur d'enrichissement (noté FE) représente l'abondance relative d'un élément chimique en comparaison avec les teneurs normalisées observées dans un matériau de référence (Bur, 2005). Il permet d'estimer la contribution du fond géochimique et celle de la pollution.

Un facteur d'enrichissement est calculé par l'équation suivante :

$$FE = (Me/EN)_{ECH} / (Me/EN)_{MR} \quad (13)$$

Où EN représente l'élément normalisant (Le scandium (Sc) est plus généralement utilisé comme élément normalisant).

En l'absence d'enrichissement ou d'appauvrissement, ce rapport est égal à 1. S'il y a des apports anthropiques ce rapport augmente proportionnellement à l'intensité de la pollution.

Andrews et Sutherland (2004) ont établi un index de pollution comprenant 5 catégories, définies comme suit :

Tableau 10 : Classification d'Andrews et Sutherland (2004).

Valeur de FE	Intensité de pollution
FE < 2	pollution minime
2 < FE < 5	pollution modérée
5 < FE < 20	pollution significative
20 < FE < 40	pollution élevée
FE > 40	pollution extrême

3-3 Indice de contamination métallique :

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 référence (A.B.R.M.C ; 1988), soit :

$$IC = \frac{\text{Teneur observée}}{\text{Teneur de référence}} \quad (14)$$

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

Tableau 11 : Interprétation de l'état de pollution par l'IC (A.B.R.M.C ; 1988).

IC	Observations
IC < 3	Les sédiments correspondants sont considérés comme normaux.
3 < IC < 10	L'indice de contamination caractérise des sédiments pollués.
10 < IC	Les sédiments correspondants présentent des risques pour les écosystèmes marins.

En outre, l'interprétation et l'évaluation de la contamination métallique d'un sédiment sont tributaires d'une connaissance parfaite des teneurs de référence. Ces dernières sont difficiles à établir en raison de la grande hétérogénéité géochimique et lithologique des sédiments (Belamie et Phelippot 1982).

En absence des concentrations de bruit du fond géochimique et des teneurs normalisés pour les éléments métalliques analysés, seul l'indice de contamination (IC) a été retenu.

Dans la présente étude c'est les valeurs –seuil de l'arrêté de Juin 2000 (P.N.U.E., 2000) qui sont retenus en tant que valeurs de références.

Tableau 12 : valeurs –seuil des ETM dans les sédiments marins fixées par l'arrêté de Juin 2000 (P.N.U.E., 2000).

Valeurs – seuil*	Nikel	Cuivre	Zinc	Chrome	Plomb	Cadmium
Niveau N1 en ppm	37	45	276	90	100	1.2
Niveau N2 en ppm	74	90	552	180	200	2.4

- Si $C < N1$: l'impact potentiel du sédiment est jugé négligeable (concentrations normales).
- Si $N1 < C < N2$: impact potentiel du sédiment à considérer (niveau d'alerte).
- Si $C > N2$: impact potentiel du sédiment est élevé (niveau de pollution).

4- Performances de la méthode d'analyse :

La validation d'une méthode analytique est un procédé qui permet de démontrer que les résultats obtenus par cette méthode sont fiables, reproductible et que la méthode est adaptée à l'application prévue (Pinta, 1979 et Quevauviller, 2006).

En générale, la validation porte sur les caractéristiques suivantes selon Philippe Quevauviller (2006) :

- Exactitude, justesse,
- Reproductibilité,
- Limite de détection,
- Robustesse,
- Répétabilité,
- Précision,
- Limite de quantification.
- Spécificité, Sensibilité, et Linéarité.

Toutefois, selon Vidal (1994), elle est estimée généralement par deux critères :

- Fidélité ou Répétabilité : aptitude à donner le même résultat à chaque mesure nouvelle.
- Justesse ou Reproductibilité : aptitude à donner un résultat proche de la valeur réelle.
-

4-1 Fidélité ou Répétabilité :

Dans le but de déterminer la fidélité de la SAA aux conditions opératoires adoptées, des mesures successives ont été effectuées sur une matrice (sédiments), et dans les mêmes conditions expérimentales, par le même opérateur et le même jour.

Les résultats d'enregistrements successifs obtenus sur le minéralisat d'un échantillon de sédiment de concentrations moyennes sont indiqués dans le tableau suivant (tableau 13).

Tableau 13 : Moyennes et écarts types des tests d'analyses effectués pour les différents métaux dans le sédiment.

TEST	Analyse par flamme			
	Cr	Cu	Zn	Ni
1	118,28	38,48	144,74	41,81
2	123,61	44,55	146,98	41,35
Moyenne	120,94	41,52	145,86	41,58
Ecart type	2,58	3,03	1,12	0,23
Erreur relative (%)	2,13%	7,29%	0,76%	0,55%

Avec :

$$\text{Erreur relative} = (\text{Ecart type} / \text{Moyenne}) * 100. \quad (15)$$

Les lectures effectuées pour chaque métal sur un même échantillon ont montré une bonne répétabilité, avec de faibles écarts types, en particulier pour le chrome, le zinc et le cuivre. Par ailleurs, les valeurs du cuivre présentent entre elles une différence supérieure à 5% d'où l'obtention moins bonne reproductibilité. Ce cas pourrait être du au moment de prises d'essai à une répartition non homogène du cuivre au sein du sédiment initial, toutefois, et parce que l'homogénéité de l'échantillon utilisé dans ce test (**AIEA 433**) est vérifiée, et encore vu le résultat du taux de variation (Δ %) obtenu pour ce métal, cette moins bonne reproductibilité pourrait être due à une contamination plus ou moins importante selon les réplicats.

Bien que le nombre de tests soit insuffisant, dans l'ensemble, les résultats mettent en évidence une bonne répétabilité et précision de la technique d'analyse employée.

4-2 Justesse ou reproductibilité :

Afin de contrôler les conditions opératoires et de vérifier la validité des résultats obtenus, une analyse supplémentaire est effectuée pour chaque série sur un échantillon standard de sédiment certifié de l'A.I.E.A (**AIEA 433**).

La destination première de ces matériaux de référence est le contrôle des résultats (**Riandey, 1979**).

4-2-1 Résultat des analyses du matériau de référence certifié :

Afin de contrôler les conditions opératoires et de vérifier la validité des résultats obtenus, une analyse supplémentaire est effectuée pour chaque série sur un échantillon standard de sédiment certifié (**AIEA-433**).

Les résultats des analyses du matériau de référence certifiés **AIEA 433** obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau14 : Résultats des analyses du matériau de référence certifié (AIEA- 433).

	Teneurs certifiées	Teneurs mesurées au laboratoire	
Métaux	Moyenne	Moyenne (1)	Δ %
Cr (µg/g)	136,00	120,95	-11,06
Cu (µg/g)	30,80	41,51	34,77
Zn (µg/g)	101,00	145,86	44,41
Ni (µg/g)	39,40	41,58	5,53

(1) : les teneurs mesurées correspondent à la moyenne de 2 réplicats.

Δ % : Taux de variation (écart pour cent) qui correspond à la différence entre la valeur certifiée et celle mesurée d'où :

$$\Delta \% = ((\text{Valeur mesurée} - \text{valeur référence})/\text{valeur référence}) \times 100 \quad (16)$$

A chaque série d'analyse, la différence en pourcentage (Δ%), calculée pour chaque métal, nous permet de corriger si besoin, nos valeurs.

- Si Δ % < 10, un cas de perte
- Si Δ % > 10, un cas de contamination
- Si -10 < Δ % < 10 aucune correction n'est apportée,

Cependant, ces corrections n'ont été pas apportées en raison de nombre insuffisant des échantillons du matériau certifié analysés (02 échantillons).

Sur les mesures du standard certifié AIEA 433 (Tableau 14), on remarque que le taux de variation (Δ %) le plus élevé est obtenu pour le Zinc Néanmoins, le cuivre présente un taux de variation assez élevé, Celui du chrome est négatif, Tandis que celui du Nickel est inférieur à 10%, le même résultat a été trouvé pour cet élément par Athmani (2008) en appliquant le même protocole de traitement, ceci implique que cette méthode est très fiable pour le nickel,

De l'analyse de ces résultats, les hypothèses suivantes sont émises :

- les valeurs moyennes des métaux mesurés dans le standard AIEA 433 ne s'éloignent pas de valeurs moyennes certifiées, d'où le taux de variation normal (Tableau 14) à l'exception du zinc résulterait d'une contamination due :

- □ au transvasement des minéralisats dans des flacons en polyéthylène.
- □ à la durée de conservation, au réfrigérateur, des échantillons minéralisés dans l'attente de procéder aux analyses, bien que cette durée ne dépasse pas les 15jours.

- la valeur moyenne du chrome mesurée au niveau de AIEA 433 présente un écart négatif par rapport à la valeur moyenne certifiée , cet écart peut être du à une perte suite à la minéralisation des sédiments donc une récupération incomplète du métal du sédiment, Cette perte au niveau du chrome est observée aussi dans les travaux de Matmed (2004) , Rezzoug (2000) et Athmani (2008), Cela ne peut être expliqué que par l'application d'une autre méthode d'extraction avec l'utilisation d'acides plus forts pour le chrome.

- Pour le nickel on observe une moyenne mesuré au niveau du AIEA 433 proche de la moyenne certifiée avec ($\Delta\% = + 5,53$), Ceci implique que le taux de contamination est très faible, On note aussi que ce taux de variation est comparable au coefficient de variation calculé pour cet élément, donc approximativement à son erreur analytique, Le même résultat pour cet élément a été mis en évidence par Athmani (2008).

4-2-2 Appréciation de la justesse de la méthode d'analyse :

Afin de vérifier la justesse de la méthode analytique adoptée et de juger de la qualité des résultats obtenus, un test statistique a été appliqué, Ce test correspond à la méthode des séries appariées ou méthodes des couples (Schwartz, 1969),

Il consiste à comparer les moyennes des teneurs des deux séries appariées : celle du standard certifié (AIEA 433) fournie par l'AIEA et celle de nos mesures effectuées sur ce standard.

Ainsi, pour comparer les moyennes des deux séries appariées de faibles effectifs, on forme pour chaque paire la différence des deux mesures et on compare la moyenne des différences à zéro (0) par le rapport du t de Student (Schwartz, 1969) : (17)

$$t = \frac{m - 0}{\frac{\delta}{\sqrt{n}}}$$

Où m et δ désignent la moyenne et l'écart-type estimés sur l'échantillon des n différences.

Cette comparaison suppose la normalité de la distribution des n différences, un exemple est donné dans le tableau suivant pour le Nickel mesuré sur le standard AIEA 433:

Tableau 15 : Résultats d'analyse du nickel mesuré sur le standard AIEA 433 (test t de Student).

Série A (AIEA)	Série B (Présente étude)	Di = A - B	(Di) ²
38,7	41,81	-3,11	9,67
40,1	41,35	-1,25	1,56
n = 2		$\Sigma Di = T_1 = - 4,36$	$\Sigma (Di) ^2 = T_2 = 11,23$

La moyenne m est donnée par :

$$m = T_1/n = (-4,36/2) = -2,18.$$

La variance :

$$\delta^2 = (1/n-1) * |T_2 - ((T_1)^2/n)| = 1,73.$$

Avec $\delta = 1,31$.

$$t = \frac{m - 0}{\frac{\delta}{\sqrt{n}}} = 2,34.$$

Cette valeur t calculée est inférieure à celle du t lu dans la table qui est de 12,71 à un taux de risque $\alpha = 0,05$ avec un nombre de degré de liberté $ddl = n - 1 = 1$.

La moyenne obtenue sur les valeurs de l'A.I.E.A et celle obtenue par les mesures de notre série est presque identique, De ce fait, la justesse de la méthode d'analyse est donc vérifiée pour cet élément.

Le taux de variation moyen calculé ($\Delta \% = + 5,53$) confirme la validité de cette méthode pour cet élément (Nickel), la validité et la grande fiabilité de cette méthode pour le Nickel à été déjà vérifiée par Athmani (2008).

La justesse de la méthode d'analyse est aussi vérifiée pour le cuivre, avec une valeur de t inférieure à celle de la table de Student (Tableau 7, Annexe III).

Pour les deux autres métaux (Tableau 7, Annexe III) Zn et Cr, les valeurs des écarts type réduits calculés t sont supérieures à celles du t lu dans la table, donc les moyennes obtenues sur les valeurs de l'A.I.E.A et celles obtenues par les mesures de nos séries d'analyses diffèrent d'une manière significative.

La justesse de la méthode d'analyse n'est donc pas vérifiée. Ceci est dû en grande partie aux contaminations et aux pertes, vu les données de l'erreur de justesse obtenues pour ces deux éléments, et dont dépend la qualité des résultats.

La méthode d'analyse employée (SAA) est très fiable pour le Nickel et le Cuivre, donc cette technique apporte une grande précision de dosage (Asso, 1982) et donne de résultats corrects (Abdelouhab, 1998), tandis que pour le Chrome et le Zinc la fiabilité de cette méthode n'a pas été vérifiée.

4-3 Conclusion :

Les résultats des tests de fidélité ont montré que la spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique d'analyse fiable et précise.

Pour ce qui est de la reproductibilité, la qualité des résultats d'analyse du matériau de référence certifié, est en moitié satisfaisante. Cependant le protocole d'analyse a été correctement appliqué, en outre des mesures rigoureuses de propreté ont été prises du prélèvement jusqu'à l'analyse afin d'éviter sinon réduire les sources de contaminations possibles.

De plus la minéralisation a été effectuée dans des godets en téflon hermétiquement fermés, ce qui selon Chiffolleau et Truquet (1994) minimise les risques de contamination.

La vérification de la justesse de la méthode d'analyse par la méthode des couples s'avère exacte pour le nickel et en moins degré pour le chrome, pour ce qui des autres métaux, à savoir le cuivre et le zinc, il semblerait que les taux de variations observés sont dus en grande partie aux contaminations et aux pertes. Pour cela afin de minimiser ces dernières, la méthode d'attaque et d'analyse doit être choisie en fonction de l'élément à doser et de la nature de l'échantillon ; il est indispensable de libérer et de mettre en solution de façon quantitative et reproductible les différents métaux à doser (Belhomme et al, 1982).

En outre, dans le but de réduire la durée de conservation des échantillons minéralisés, ceux-ci doivent être analysés dans les meilleurs délais. Le transvasement des minéralisats et de surcroît dans des tubes en polyéthylène doit également être évité.

Il est à noter que le chrome malgré la bonne reproductibilité obtenue que se soit par le test de répétabilité ou l'analyse du matériau de référence certifié apparaît sous estimé, ce cas est déjà été observé par Chiffolleau et Truquet (1990), Rezzoug (2000), Matmed (2004) et Athmani (2008). Ces résultats confirment que la méthode d'attaque ou d'analyse appliquée n'est pas adéquate.

En conclusion, la SAA par flamme utilisée pour l'analyse des métaux (Cr, Ni, Cu et Zn), principalement dans les sédiments marins donne des résultats fiables, précis et reproductibles.

1-Le sédiment superficiel :**1-1 Analyse paramétrique :**

Les résultats des analyses de la matière organique, du taux des pélites et des teneurs en métaux traces (Cr, Ni, Cu, et Zn) des sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl sont résumées dans le tableau ci-dessous sous forme de valeurs moyennes et extrêmes.

Tableau 16 : les valeurs moyennes et extrêmes de la matière organique, de taux des pélites, et des teneurs en métaux traces des sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl. (n=10).

Paramètres	Taux MO	Taux Pélites	Chrome	Nickel	Cuivre	Zinc
Unité	%		µg/g			
Max.	8,6	49,69	53,6	38,46	28,66	143,37
Min.	3,9	6,25	7,24	18,75	17,96	62,90
Moy.	7,10	26,05	33,62	26,02	24,29	109,10
Ecart type	1,55	15,95	15,83	7,04	3,16	23,58

1-1-1 Le taux de la matière organique :

Le taux de la matière organique dans les sédiments superficiels (Tableau 16) varie dans une étroite gamme entre un minimum de 3,9% au niveau de la station 2 située directement en face l'oued Mazafran et un maximum de 8,6% au niveau de la station 10 située le plus loin vers le large. Ces teneurs sont très élevées selon Chamley (1987) qui considère que des teneurs dépassant 1% comme élevées pour la mer Méditerranée.

1-1-2 Le taux des pélites :

Le taux des pélites dans les sédiments superficiels (Tableau 16) varie entre un minimum de 6,25% au niveau de la station 10 située le plus loin vers le large et un maximum de 49,69% révélé dans la station 5 située au centre de la radiale. Ces résultats évoquent la grande stabilité des sédiments au niveau de la station 5.

1-1-3 Les teneurs en métaux traces :**1-1-3-1 Le Chrome :**

Les teneurs en chrome dans les sédiments superficiels (Tableau 16) varient entre un minimum de 7,24µg/g révélé dans la station 10 situé le plus loin vers le large et un maximum de 53,6µg/g au niveau de la station 1 situé directement en face l'oued Mazafran, avec une moyenne de 33,62µg/g et un écart type important de l'ordre de 15,83µg/g. Cet écart type montre que les concentrations du chrome manifestent une grande variation.

1-1-3-2 Le Nickel :

Les teneurs en Nickel dans les sédiments superficiels (Tableau 16) varient entre un minimum de 18,75µg/g révélé dans la station 6 située au milieu de la radiale et un maximum de 38,46µg/g dans la station 8 avec une moyenne de 26,02µg/g et un écart type de l'ordre de 7,04µg/g.

1-1-3-3 Le Cuivre :

Les teneurs en Cuivre dans les sédiments superficiels (Tableau 16) varient dans un intervalle assez étroit entre un minimum de 17,96µg/g révélé dans la station 1 située en face l'oued Mazafran et un maximum de 28,66µg/g dans la station 7 avec une moyenne de 24,29µg/g et un écart type de l'ordre de 3,16µg/g.

1-1-3-4 Le Zinc :

Les teneurs en Zinc dans les sédiments superficiels (Tableau 16) varient dans une large gamme entre un minimum de 62,90 $\mu\text{g/g}$ révélé dans la station 10 située le plus loin vers le large et un maximum de 143,37 $\mu\text{g/g}$ dans la station 1 situé en face l'oued Mazafran , avec une moyenne de 109,10 $\mu\text{g/g}$ et un écart type de l'ordre de 23,58 $\mu\text{g/g}$.

1-2 Répartitions spatiales :

1-2-1 La répartition de la matière organique:

La matière organique se déposant dans un environnement aquatique est souvent constituée d'un mélange complexe de bio-polymères naturels (tels que les lipides, les polysaccharides, les protéines, les particules de lignine et des spores), de géo-polymères (tels que les substances humiques et la matière organique résiduelle) et de bio-monomères comprenant les produits de décomposition microbiennes des bio-polymères (Meyerset *al*, 1993 et Aksu, 1999).

Ces composés peuvent avoir une origine autochtone et à un degré plus variable, une origine allochtone. Comme c'est le milieu marin côtier, une fraction faible à modérée de cette matière organique peut être dégradée par les processus chimiques et biologiques dans la colonne d'eau. Cependant une quantité plus significative (10 à 60 %) arrive à la surface des sédiments (Kappleret *al*, 2001) où elle sera soumise à d'autres transformations chimiques et biologiques. Une dernière fraction, la plus stable, sera enfouie (Belin, 1992).

L'étude de la matière organique peut fournir des informations complémentaires dans la compréhension des problèmes de pollution. Elle constitue, en effet, le vecteur principal de l'activité anthropique par sa capacité de complexer et de concentrer les métaux lourds (Span, 1984).

La répartition du taux de la matière organique dans les sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl (Figure 24) suit un gradient croissant côte – large. Les teneurs élevées sont révélés dans les stations situés les plus loin vers le large (S7, S8, S9 et S10). Bien que ces teneurs élevées dans les stations du large sont relatives, ces résultats peuvent mettre en évidence l'origine autochtone de cette matière organique et évoque la faiblesse de la contribution de l'apport anthropique en cette dernière, soit la matière organique d'origine anthropique qui arrive par le biais de l'oued Mazafran et par d'autres émissaires d'eaux ne suit pas la direction de la radiale choisie dans cette étude et/ou elle a été dégradée dans la colonne d'eau.

Le caractère naturel de la matière organique déposée sur les fonds de ces stations est un facteur clé. Il peut avoir une influence directe sur la répartition des éléments métalliques. Cette répartition qui suit un gradient croissant côte – large à été mise en évidence dans les travaux de Rezzoug (2000) dans les golfs de Béjaïa et de Skikda, ce qui confirme le rôle important de la bathymétrie dans le contrôle de la répartition de la matière organique.

Par conséquent, la matière organique des sédiments profonds aurait un aspect différent de celles des zones les plus littorales (Leclaire, 1972). En effet, Ringot (1980 et 1982) a constaté au niveau de la baie de Cannes qu'à la côte, la matière organique est constituée de débris végétaux stables, peu évolués (fragments de posidonies), et en profondeur, elle est plus fine et généralement plus évoluée (décomposée) pouvant donner lieu à des phénomènes de sorption plus intenses. Ces différents états peuvent être dus :

- Dans le premier cas à la dégradation d'une faible fraction de la matière organique en raison de son temps de résidence très court dans la colonne d'eau (Rouibah, 1993). En effet, le taux de sédimentation est généralement plus élevé en milieu côtier qu'en milieu profond,

▪ Dans le deuxième cas, au contraire, au temps plus long de résidence de la matière organique dans la colonne d'eau. Aussi, avant l'enfouissement dans les sédiments profonds, une quantité importante de celle-ci subit dans la colonne d'eau des réactions biogéochimiques qui conduisent à la minéralisation d'une grande partie de cette matière (Cossa, 1987; Rouibah, 1993; et Wakebam *et al*, 1997). Il devrait en résulter de faibles quantités de matière organique dans les sédiments.

Les niveaux élevés de matière organique des sédiments vers le large seraient alors rapportés aux blooms planctoniques qui se produisent principalement au printemps (Fernex *et al*, 2001). Ainsi, les détritiques phytoplanctoniques et zooplanctoniques et les excréments d'organismes constituent la principale source d'apport de matière organique naturelle en mer (Riley et Chester, 1971 et Cauwet et Faguet, 1981).

Le transit vertical de la matière organique particulaire (MOP) produite dans les eaux de surface dues aux péloletes fécales représente un processus majeur de la sédimentation de la matière organique (Bailey *et al*, 1987) par le biais des agrégats (Rouibah, 1993).

L'appauvrissement en matière organique des sédiments superficiels côtiers (Figure 24) pourrait s'expliquer par :

- L'oxydation plus rapide de la matière organique dans les zones littorales brassées que dans les zones plus profondes.
- Une remobilisation induite par les conditions hydrodynamiques intenses dans les eaux peu profondes.
- La granulométrie des sédiments côtiers généralement de nature grossière (de sable fin jusqu'au grossier) par rapport à celles des stations du large (vase sableuse et vase).

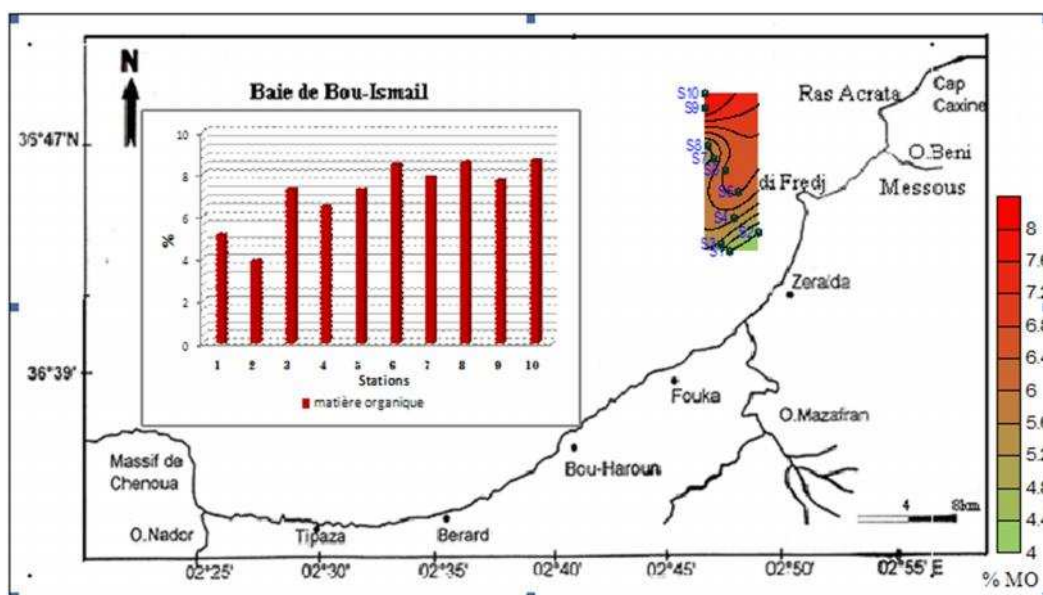


Figure 24: carte de la répartition de la matière organique dans les sédiments superficiels.

1-2-2 La répartition des pérites:

Un sédiment fin est doté d'une capacité d'adsorption supérieure à un sédiment grossier de même origine, Il est donc plus apte à fixer les contaminants. En effet, les métaux traces comme de nombreux auteurs l'ont déjà montré (Forstner et Salomons, 1980, Charlou et Joanny, 1983, Span, 1984, et Boust *et al*, 1981) sont surtout associés aux particules les plus fines.

La carte de répartition du taux des pélites dans les sédiments superficiels (Figure 25) montre que les stations S9 et S10 situées plus loin vers le large et qui ont des profondeurs de l'ordre de 100m et 128m respectivement sont caractérisées par des taux faibles en pélites. La nature des sédiments est quasi biogène ; ils sont riches en débris calcaires. Ce caractère confirme l'origine autochtone de ces sédiments. Pour les sédiments des autres stations, bien qu'ils ont une granulométrie différente (allant de la vase jusqu'au sable moyen), ils sont de même nature.

La station 5 située au centre de la radiale est caractérisée par un taux élevé en pélites. Le fond de cette station est stable. Elle peut être considérée comme une zone type de sédimentation, la carotte prélevée au niveau de cette station devrait être représentative de la radiale.

De la côte jusqu'au fond de la station S5, un grano-classement croissant peut être établi. Il est assuré, probablement, par des courants transversaux, qui déposent, lors du déferlement, les particules grossières près de la côte et au niveau de la plage sous-marine peu profonde. Les particules fines sont transportées par les courants de retour vers le fond de la station 5. En absence de ces courants de retour, ce grano-classement pourrait s'étendre jusqu'aux fonds des stations S9 et S10. La localisation de la station 5 près de la presque île de Sidi Fredj peut accentuer le phénomène de transport des particules fines par les courants de retour vers le fond de cette dernière.

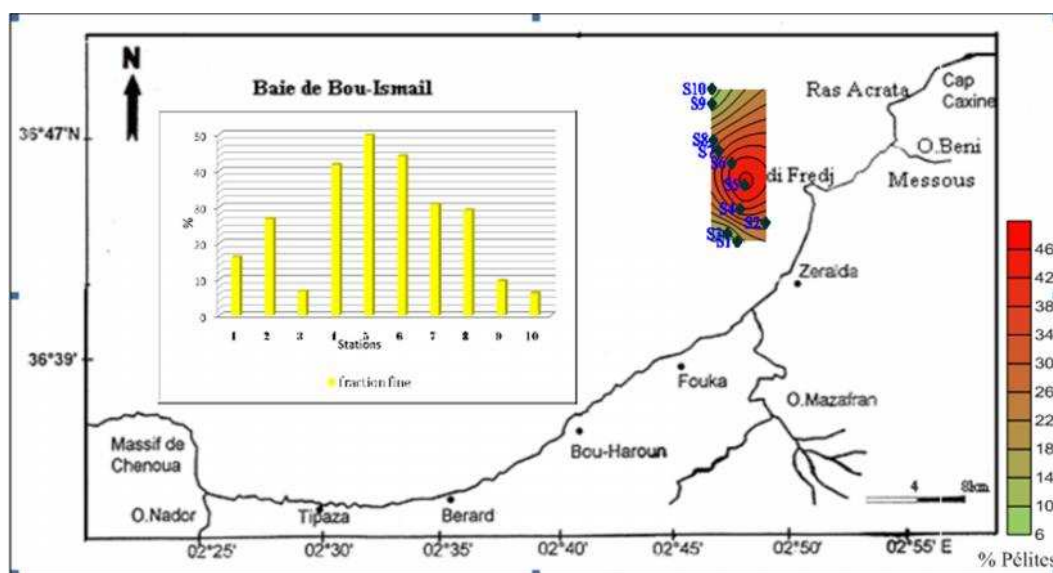


Figure 25: carte de la répartition de taux des pélites dans les sédiments superficiels.

1-2-3 La répartition des métaux lourds:

1-2-3-1 La répartition du Chrome :

La répartition spatiale des teneurs du Chrome (figure 26) suit un gradient décroissant de la côte vers le large, avec des teneurs importantes dans les stations côtières (S1, S2, S3, et S4) qui diminuent en allant vers les stations situés le plus loin vers le large (S9 et S10). L'exception se trouve au niveau de la station S8 qui montre des teneurs presque similaires à celles des stations côtières, la cause peut être un événement isolé dans le temps et dans l'espace.

Les fortes teneurs en chrome dans les stations côtières semblent provenir principalement des apports directs de l'oued Mazafran. Cependant, la faible profondeur, le faible taux de la matière organique et la granulométrie relativement fine (vase à sable fin) dans ces stations, auraient favorisé la rétention du chromer que sa remise en suspension.

En effet, d'après Chiffolleau (1994), le chrome provenant de rejets directs est très rapidement piégé par les sédiments au voisinage des sources.

En ce qui concerne la forte teneur en chrome de la station 8 située un peu plus loin vers le large, elle pourrait provenir en partie de l'érosion de roches relativement riches en chrome par exemple les serpentines qui pourraient être présentes dans les massifs plus ou moins lointains. Des rejets atmosphériques des zones industrielles de l'algérois et des aérosols terrigènes d'origine naturelle représentent peut être une autre source du chrome. Cet élément peut être adsorbé ou ingéré par les organismes vivants. En effet, Kastner (1981) *in* Chiffolleau (1994) a trouvé des concentrations de l'ordre de 8mg/kg dans des tests siliceux de diatomées.

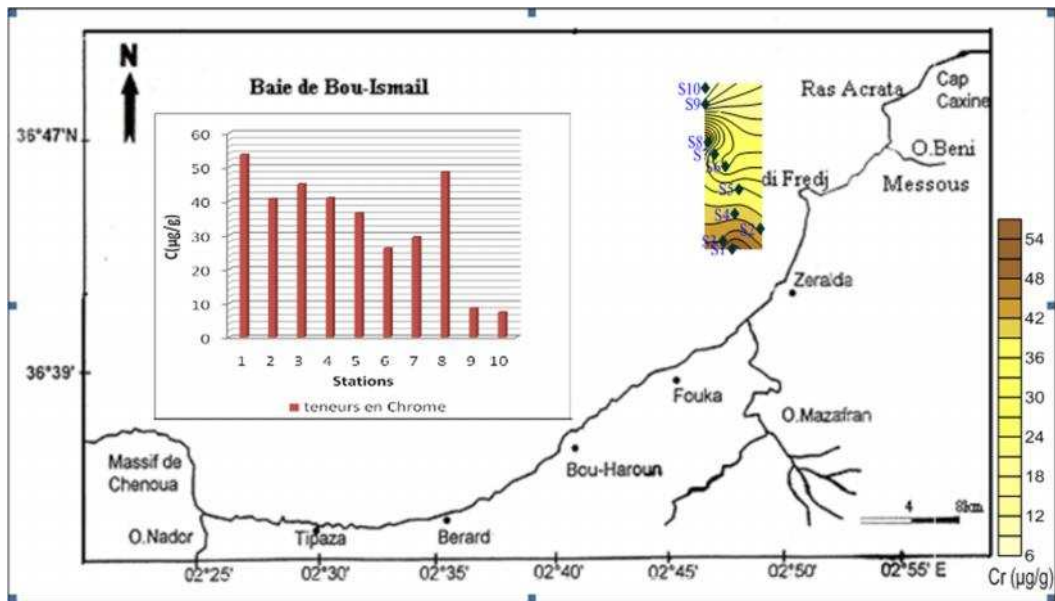


Figure 26: carte de la répartition des teneurs en Chrome dans les sédiments superficiels.

1-2-3-2 La répartition du Nickel:

La répartition spatiale des teneurs du Nickel dans les sédiments superficiels (figure 27) suit un gradient décroissant de la côte vers le large, avec des teneurs importantes dans les stations côtières (S1, S2, et S3) qui diminuent en allant vers les stations situés le plus loin vers le large (S5, S6, S9 et S10). En effet, cette répartition pourrait être contrôlée par la contribution des apports anthropiques qui arrivent en premier lieu aux fonds des stations côtières via l'oued Mazafran et les autres émissaires d'eaux usées, avant de continuer vers les stations du large. En plus, la nature de la matière organique déposée dans les fonds des stations du large (S9 et S10) qui paraît en état précoce d'évolution, ne contribuent pas à l'enrichissement des sédiments de ces stations en nickel.

Par ailleurs, comme c'était dans le cas du chrome, l'exception se trouve au niveau de la station S8 qui montre des teneurs similaires à celles des stations côtières, la cause peut être similaire à celle du chrome par un événement isolé dans le temps et dans l'espace et/ou un transport par les courants du fond du matériel présent au niveau de la couche néphéloïde du fond des stations côtières vers la station S8 qui reste à vérifier.

Toutefois, malgré la proximité des sources de pollution, les teneurs en nickel de ces stations ne sont pas excessives. Une remise en suspension du nickel par brassage du sédiment superficiel en ces zones peu profondes en serait une cause probable.. En outre, l'éventualité d'une exportation de cet élément par les courants de surface vers d'autres stations n'est pas à exclure.

D'une manière générale, les teneurs en nickel trouvées dans les sédiments superficiels ont des ordres de grandeurs plus ou moins comparables à celles des teneurs naturelles des sédiments marins.

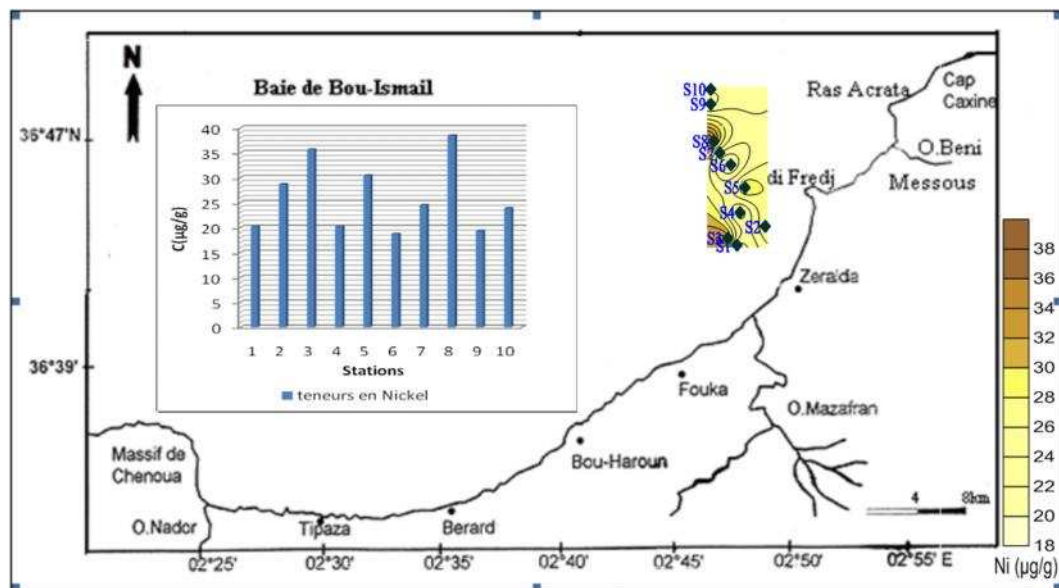


Figure 27: carte de la répartition des teneurs en Nickel dans les sédiments superficiels.

1-2-3-3 La répartition du Cuivre:

La répartition spatiale des teneurs du Cuivre (figure 28) montre une distribution qui varie dans le sens côte –large, Ouest –Est, avec des teneurs élevées dans les stations situées près de la côte et dans la partie Ouest de la radiale à celles des autres stations. Cette distribution ne reflète que l'effet de la bathymétrie qui suit le même sens de variation.

Le lessivage des terres agricoles aurait contribué de façon importante à l'enrichissement du sédiment des stations côtières en cuivre. Cette hypothèse semble probable étant donné que les engrais et les biocides sont fréquemment à base de cuivre (Span, 1984).

Par ailleurs, les organismes vivants qui auraient adsorbé ou assimilé le cuivre présent dans l'eau de mer principalement sous forme de complexes organiques (Gnassia-Barelli *et al*, 1978) et qui est indispensable à leurs développements (Cosson, 1978) auraient, par transport vertical également, contribué à enrichir les sédiments profonds en cuivre particulière.

En effet, il a été démontré que le plancton était responsable des processus d'assimilation et de transfert des métaux traces des couches superficielles océaniques aux sédiments en raison de son aptitude à accumuler les métaux en quantités relativement élevées (Hadjeri *et al*, 1995).

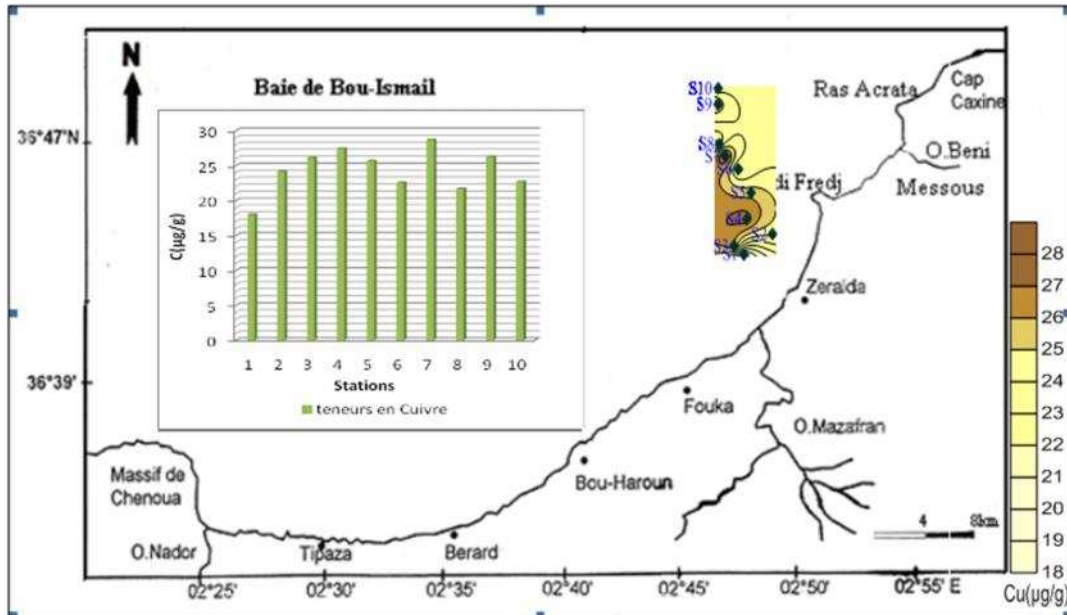


Figure 28: carte de la répartition des teneurs en Cuivre dans les sédiments superficiels.

1-2-3-4 La répartition du Zinc:

La répartition spatiale des teneurs en Zinc dans les sédiments superficiels (figure 29) montre un gradient décroissant de la côte vers le large, le même cas de figure que celui du chrome, du nickel, et du cuivre est donc retrouvé.

Les teneurs élevées en zinc présentes au niveau des stations côtières résulteraient très probablement d'une légère contamination due aux rejets urbains et industriels. En effet, le maximum en zinc rencontré à la station S1 la plus proche de la côte résulterait, comme dans le cas du chrome, d'apports anthropiques déversés en mer par les mêmes sources qui auraient contaminés les stations côtières en chrome et en cuivre.

Les sédiments des stations S9 et S10 situées le plus loin vers le large sont caractérisés par un taux faible en fraction fine, ne favorisent pas la rétention et l'adsorption des métaux traces. De ce fait, ces stations montrent des teneurs faibles en métaux y compris le zinc.

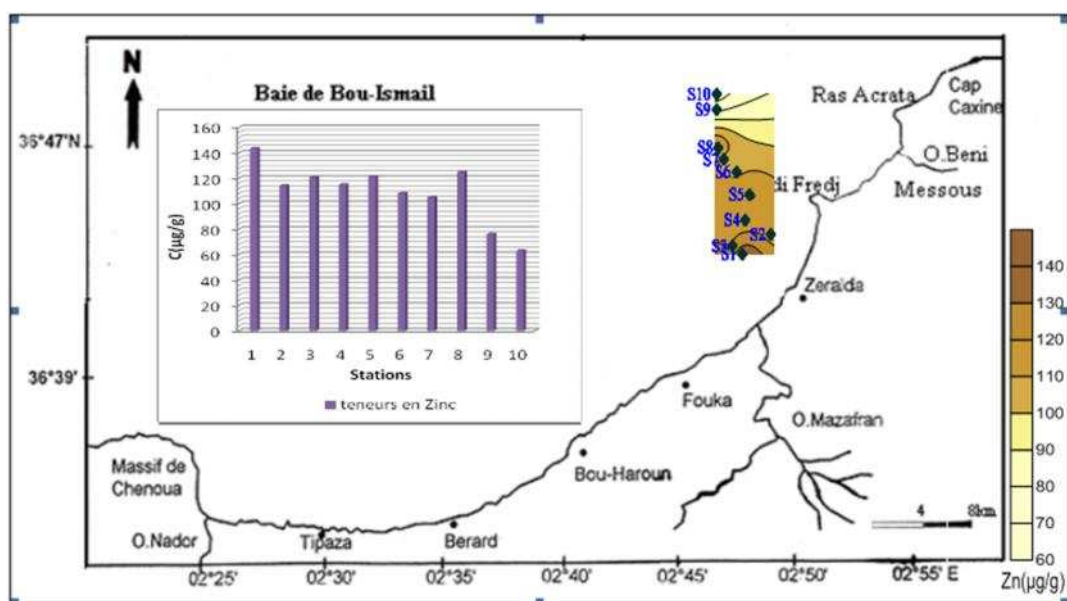


Figure 29: carte de la répartition des teneurs en Zinc dans les sédiments superficiels.

1-2-4 Evolution spatiale des teneurs en métaux traces dans les sédiments superficiels:

Les résultats des analyses des éléments métalliques des sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl (Figure 30), rapportés aux poids sec, révèlent des teneurs moyennes pour les quatre métaux analysés (Cr, Ni, Cu, et Zn).

Afin de mieux visualiser et interpréter ces résultats, une cartographie sous forme de courbes d'isoconcentrations a été effectuée pour chaque métal. Les cartes montrent que, pour les quatre métaux analysés, les concentrations les plus élevées se localisent en zone côtière au droit de l'embouchure de l'oued Mazafran. Ces teneurs proviendraient, en plus des apports continentaux d'origine naturelle, telle l'érosion côtière, des apports de l'oued Mazafran et d'autres émissaires d'eaux, des rejets d'eaux usées urbaines et des complexes touristiques implantés dans la zone, de lessivage des terres agricoles chargés en engrais, et des activités du port de loisir de Sidi Fredj.

L'exception dans cette répartition qui varie selon un gradient décroissant côte - large, se manifeste dans la station S8 pour le chrome et le nickel, où les teneurs sont similaires à celles des stations côtières. La cause peut être un événement isolé dans le temps et dans l'espace (rejet ponctuel) et/ou un transport par les courants du fond du matériel présent au niveau de la couche néphéloïde du fond des stations côtières vers la station S8 qui reste à vérifier.

Les stations S9 et S10, situées le plus loin vers le large, sont caractérisées par des teneurs faibles en métaux traces. La localisation de ces deux stations loin des apports anthropiques et la granulométrie relativement grossière paraissent les facteurs les plus importants qui gouvernent cette répartition. En outre, la richesse relative des fonds de ces deux stations en matière organique d'origine naturelle (débris calcaires) peut influencer aussi sur la rétention des métaux traces par les particules sédimentaires.

En générale, le niveau des teneurs des sédiments superficiels en métaux traces analysées ne s'éloignent pas beaucoup des moyennes naturelles. De ce fait, la contribution des apports anthropiques devrait être minimale.

Dans cette situation, l'enrichissement des sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl en métaux traces par les processus naturelles tel que l'érosion des roches, et la dégradation de la matière organique n'est pas à négliger.

En examinant l'illustration ci-dessous, les stations peuvent être divisées en deux types : celles qui présentent des teneurs assez importantes pour les quatre éléments métalliques analysés, qui sont les stations (S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, et S8), et celles qui montrent des teneurs relativement plus faibles par rapport aux autres stations, qui sont les stations (S9, et S10).

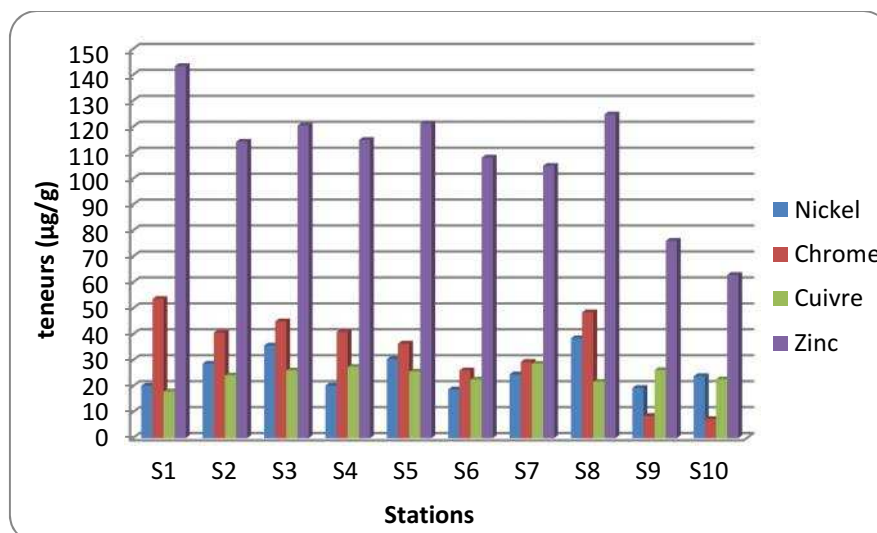


Figure 30 : Variation des concentrations en métaux traces dans les sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl.

2- Les carottes sédimentaires :

2-1 La carotte sédimentaire CI:

2-1-1 Analyse paramétrique :

Les résultats des analyses de la matière organique et des teneurs en métaux traces (Cr, Ni, Cu, Cd et Zn) dans les couches sédimentaires de la carotte CI sont résumées dans le tableau ci-dessous, sous forme de valeurs moyennes et extrêmes.

Tableau 17 : les valeurs moyennes et extrêmes de la matière organique et des teneurs en métaux traces dans la carotte CI. (n=17).

Paramètres	Taux MO	Chrome	Nickel	Cuivre	Zinc	Cadmium
Unité	%	µg/g				
Max.	10,12	83,93	29,08	28,33	143,17	<0,2
Min.	7,9	50,25	16,82	24,78	108,74	/
Moy.	9	61,87	25,68	26,89	123,46	/
Ec.typ.	0.7	7.45	2,02	1,44	5,2	/

2-1-1-1 Le taux de la matière organique :

La matière organique dans la carotte sédimentaire CI (Tableau 17) varie entre un minimum de 7,9% à la base de la carotte [21-24] cm et un maximum de 10,12% entre [3 - 4] cm de profondeur, avec une moyenne d'environ 9% et un écart type faible de l'ordre de 0,7%.

2-1-1-2 Les concentrations des métaux traces :

2-1-1-2-1 Le Chrome :

Les concentrations de chrome (Tableau 17) se trouvent dans l'intervalle [50,25-83,93] µg/g avec une moyenne de 61,87µg/g et un écart type de l'ordre de 7.45µg/g. Le minimum et le maximum se trouvent respectivement dans les niveaux [0,5-1] et [12-14] cm de la carotte.

2-1-1-2-2 Le Nickel :

Les teneurs en nickel dans les sédiments de la carotte CI (Tableau 17) sont comprises entre 16,82 et 29,08 µg/g avec une moyenne de 25,68µg/g et un écart type de l'ordre de 2,02 µg/g. Le minimum et le maximum sont respectivement observés au niveau des profondeurs de [5-6] cm et [16-18] cm.

2-1-1-2-3 Le Cuivre :

Les concentrations en cuivre dans la carotte sédimentaire CI (Tableau 17) varient entre un minimum de 24,78µg/g observé à [1-2] cm et un maximum de 28,33µg/g observé à [12-14] cm. La moyenne de cette répartition homogène est de l'ordre de 26,89µg/g avec un écart type de l'ordre 1,44 µg/g. Dans l'ensemble, les teneurs en cuivre sont assez stationnaires et très peu dispersées par rapport à la moyenne. Ainsi, elles manifestent une distribution assez stable en fonction de la profondeur du sédiment.

2-1-1-2-4 Le Zinc :

Les concentrations obtenues pour le zinc dans la carotte CI (Tableau 17) varient dans l'intervalle [108,74 – 143,17] µg/g avec une moyenne de 123,46 µg/g et un écart type de l'ordre de 5,2 µg/g. La teneur la plus faible se trouve à [1-2] cm de la surface de la carotte et la plus forte concentration est détectée à [12-14] cm.

2-1-1-2-5 Le cadmium :

Les teneurs en cadmium dans les sédiments de la carotte CI (Tableau 17) sont tous en dessous à la limite de détection ($0,2\mu\text{g/g}$). La méthode d'analyse (par flamme) n'a pas permis d'aller au-delà de cette concentration. Nous essayerons de les analyser ultérieurement par une technique plus sensible (four à graphite).

2-1-1-2-6 Le plomb :

Les absorbances données par nos échantillons pour cet élément sont négatifs, mêmes celles des standards préparés avec une combinaison d'acide fluorhydrique et d'eau régale. Tandis que les standards préparés seulement à partir de l'eau régale, ont données un signal fort et des absorbances positifs. On suppose l'existence d'une interférence entre l'acide fluorhydrique et le plomb.

2-1-2 Distribution verticale :**2-1-2-1 La distribution verticale du taux de la matière organique :**

La sédimentation organique en milieu marin montre que l'accumulation de la matière organique est le résultat d'un concours favorable de diverses actions : une productivité primaire élevée, modulée de manière complexe par le taux de sédimentation (diminution du temps de résidence du matériel dans la colonne d'eau, nature des phases minérales (détritique et biogénique) dans le sédiment, profondeur de la colonne d'eau, distance de la côte, etc.) (Bertrand *et al.*, 2003; Huc *et al.*, 2001; Tissot et Pellet, 1981 et Pellet, 1981), peut créer de bonnes conditions de préservation de la MO au sein de son environnement de dépôt.

Le profil de la matière organique dans la carotte CI (figure 31) montre que les couches supérieures ont des teneurs supérieures à celles des couches inférieures, à l'exception d'une valeur similaire à celles de la base de la carotte et qui se trouve dans la couche de surface. Ceci peut être dû à l'importance de l'activité biologique dans cette couche de surface qui dégrade la matière organique (bioturbation). En dessous de cette couche le taux de la matière organique re-augmente pour atteindre son maximum dans la couche [3 - 4] cm, en dessous les valeurs de la matière organique montrent une légère diminution plus ou moins perturbée et qui se stabilise au fur et à mesure que la matière organique s'enfouisse en profondeur jusqu'à la base de la carotte.

En effet, les principaux facteurs de préservation de la matière organique reconnus, jusque dans les années 1980, étaient le développement de conditions anoxiques dans les eaux de fond (Demaison et Moore, 1980), et l'épaisseur de la tranche d'eau (Suess, 1980). Malgré que l'importance de l'anoxie pour la préservation de la MO sédimentaire partage la communauté scientifique, entre ceux qui la perçoivent comme un mécanisme majeur de préservation (Demaison et Moore, 1980; Heinrichs et Reeburg, 1987; Candfield, 1989; Ingall *et al.*, 1993), et ceux qui ne la considèrent pas aussi déterminante (Calvert et Pedersen, 1992; Bertrand et Lallier-Vergès, 1993; Bertrand *et al.*, 1994; Lallier-Vergès *et al.*, 1995; Disnar et Ramanampisoa, 1995; Boussafir *et al.*, 1995 et Ganeshram *et al.*, 1999), et avancent d'autres types de contrôle, comme la productivité en surface, les flux vers le sédiment, la granulométrie de ce dernier... etc.

Les valeurs du taux de la matière organique dans les couches inférieures de la carotte ne s'éloignent pas de celles des couches supérieures, elles sont relativement importantes à ce niveau.

Ce profil a mis en évidence l'origine anthropique de la matière organique qui s'enfouisse dans les couches de la carotte CI. En effet, le caractère particulier de la matière organique issue des effluents anthropiques est sa réactivité très limitée vis à vis des processus de biodégradation du fait de sa richesse, généralement, en complexes organo-minéraux (Ouertani *et al*, 2006).

Cependant, d'une manière générale, le profil de la distribution verticale de la MO montre l'existence de deux couches plus ou moins distinctes. Une couche relativement riche en matière comprise entre 2 et 16 cm de profondeur. Cette couche présente des fluctuations plus ou moins importantes dans la teneur en matière organique et où se déroulent d'une manière importante les processus diagénétique, notamment d'oxydoréduction. Une deuxième couche en dessous de 16 cm de profondeur où le profil de distribution est lissé dénotant la stabilisation de l'évolution diagénétique des matières organiques enfouillées. Notons que la base de la première couche peut représenter un passage progressif vers la deuxième couche.

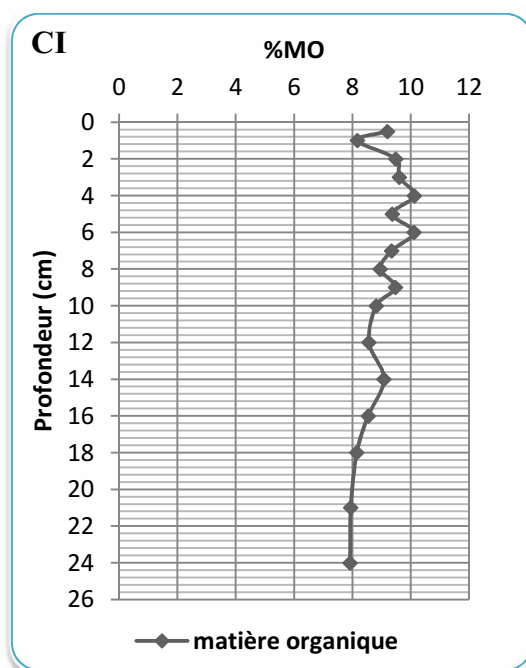


Figure 31 : Profil de la matière organique dans la carotte sédimentaire CI.

2-1-2-2 La Distribution verticale des concentrations des métaux traces:

2-1-2-2-1 Profil du Cuivre :

Le profil du cuivre dans la carotte CI (Figure 32) montre une distribution plus ou moins stable en fonction de la profondeur avec deux pics qui s'observent entre [2 - 3] cm, et [12 - 14] cm de la surface de la carotte avec des concentrations respectives de 28,27 $\mu\text{g/g}$, et 28,33 $\mu\text{g/g}$.

Les teneurs en cuivre des deux pics sont presque identiques. Dans ce cas, l'hypothèse d'une anomalie géochimique affectant le comportement du cuivre dans les couches sédimentaires n'est pas à écarter. La contribution anthropique par les rejets industriels pourrait être, aussi, en partie à l'origine de ces pics. En effet, cet élément est rejeté des centres industriels (Martin et Whitfield, 1981) mais semble aussi caractériser le milieu marin.

Il est considéré comme un élément organophile naturellement incorporé dans les cycles biogéochimiques marins (Bowser *et al*, 1979 et Rapin *et al*, 1982). Alors les flux en cuivre peuvent être liés en partie à des variations du taux de la matière organique. En effet, Certains éléments tels que le cuivre et le plomb se lie de manière importante à la matière organique. Cette affinité a été mise en évidence par Balistriero et Blank (2008) et par Mayer *et al*, (2008) même si certaines études expérimentales semblent modérer ces associations métal – matière organique. Ainsi, des études réalisées à l'aide de sondes DGT (*Diffusive gradient in thin films: Gradient de Diffusion en Couche Mince*) (Lesven, 2008) ont montré que le cuivre présente une fraction labile importante. Il est totalement complexé par les substances humiques.

2-1-2-2-2 Profil du 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, 1982). Le zinc montre à la fois des affinités pour les argiles, les oxydes de fer et manganèse et la matière organique (Cauwet, 1985), De plus, le zinc peut co-précipiter avec la matière organique et les minéraux argileux.

Les teneurs en zinc dans la carotte CI (Figure 32) augmentent de la surface jusqu'à la profondeur [12 - 14] cm où elles rédiminuent très légèrement avec un écart type assez faible révélant une homogénéité dans la variation verticale du zinc. L'exception se trouve à 2cm de la surface de la carotte avec l'apparition d'une teneur assez faible.

Le pic qui présente la concentration la plus élevée se trouve à 14 cm. Cette concentration anormale peut représenter un événement exceptionnel dans le passé. Ce pic coïncide aussi avec celui du chrome au même niveau de profondeur (fig. 33). On peut même nuancer un très léger pic au même niveau pour le cuivre (fig. 32). Au même niveau de profondeur, on remarque aussi une concentration significativement élevée en matière organique (fig. 31). L'origine peut être anthropique (pollution) ou naturelle (anomalie géochimique) probablement par l'oued Mazafran.

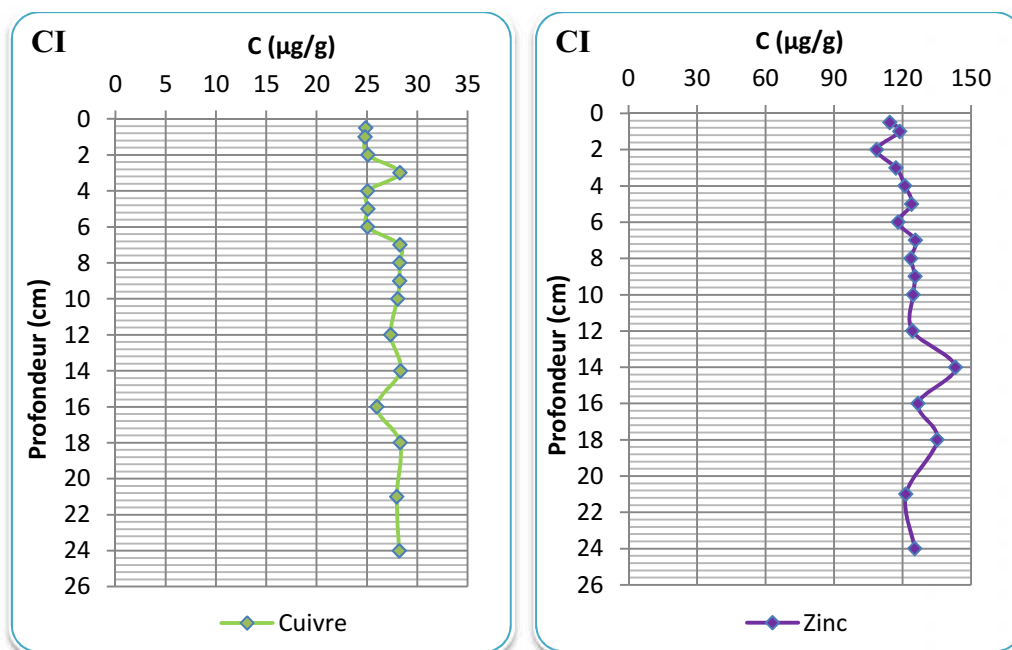


Figure 32: profils du cuivre et du zinc dans la carotte sédimentaire CI.

2-1-2-2-3 Profil du 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 provoque un enrichissement des eaux de fond.

Le profil du chrome dans la carotte CI (Figure 33) montre une distribution verticale très perturbée avec des fluctuations très importantes. Cette situation s'observe en dessous de la couche de surface entre [0-3] cm qui paraît très stable. Cette dernière reflète les conditions de sédimentation actuelle, dont les apports en chrome sont les moins importants par rapport à des périodes précédentes.

La couche de maximum en chrome [12-14]cm abrite aussi les maximums en zinc et en cuivre. Ce qui explique que les concentrations anormales de ces trois éléments peuvent avoir la même origine qui peut être anthropique (pollution) ou naturelle constituant, ainsi, une anomalie géochimique.

2-1-2-2-4 Profil du 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 oxisque ou bien à la matière organique, généralement riche dans les eaux de la marge continentale.

Dans le profil du nickel, il est difficile de parler de l'anomalie observée par les métaux précédents (Figure 33). Comme dans le cas du chrome, les perturbations dans le profil du nickel sont en dessous de la couche de surface entre [0-3] cm qui paraît très stable. Les fluctuations dans les concentrations du nickel sont faibles à modérée, à l'exception de celle de la couche entre [5-6] cm qui montre une teneur très faible, elle ne reflète que les conditions de sa période de sédimentation.

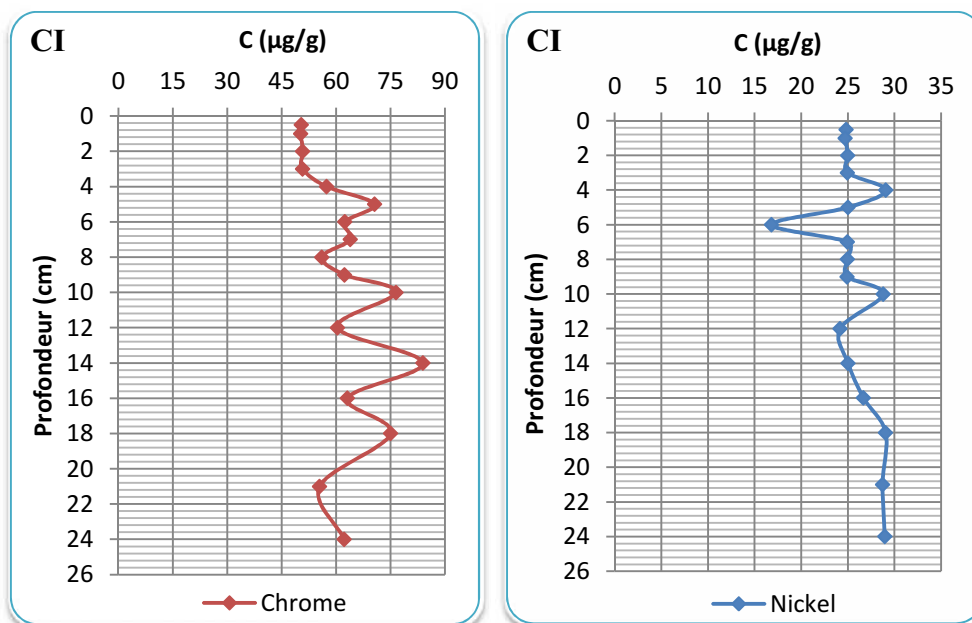


Figure 33: profils du nickel et du chrome dans la carote sédimentaire CI.

2-1-3 Evolution verticale des concentrations dans la carotte CI:

L'examen des profils des métaux traces analysés dans la carotte CI (Figure 34) montre que le cuivre et le nickel évoluent d'une manière plus ou moins stable en fonction de la profondeur de la carotte, tandis que les deux autres métaux, à savoir le zinc et le chrome présentent des fluctuations plus ou moins importantes. Les teneurs en chrome et en nickel dans la carotte CI sont stables dans la couche de surface entre [0-3] cm, celles de cuivre sont stables entre [0-2] cm. Par contre, les teneurs en zinc montrent des fluctuations importantes dès les premières couches de la carotte. Les variations des teneurs en nickel sont différentes de celles de chrome et de zinc. Elles sont beaucoup plus similaires à celles de cuivre.

Les teneurs maximales en ces deux éléments métalliques en plus de celle du cuivre sont révélées dans la couche située entre [12-14] cm de la surface de la carotte. Ces concentrations anormales peuvent caractériser un événement/phénomène dans le passé. Il serait important de déterminer la période de l'événement pour essayer d'expliquer l'origine. Un apport significatif par l'oued Mazafran n'est pas à écarter, surtout que le même signale est trouvée dans la carotte CII en face cet oued (voir plus loin). Il pourrait s'agir aussi d'une anomalie géochimique qui peut représenter un événement/phénomène régionale. En effet, ce signale d'une manière plus significative a été observé par Taieb Errahmani (2009) (communication personnel) en face l'oued El Harrach.

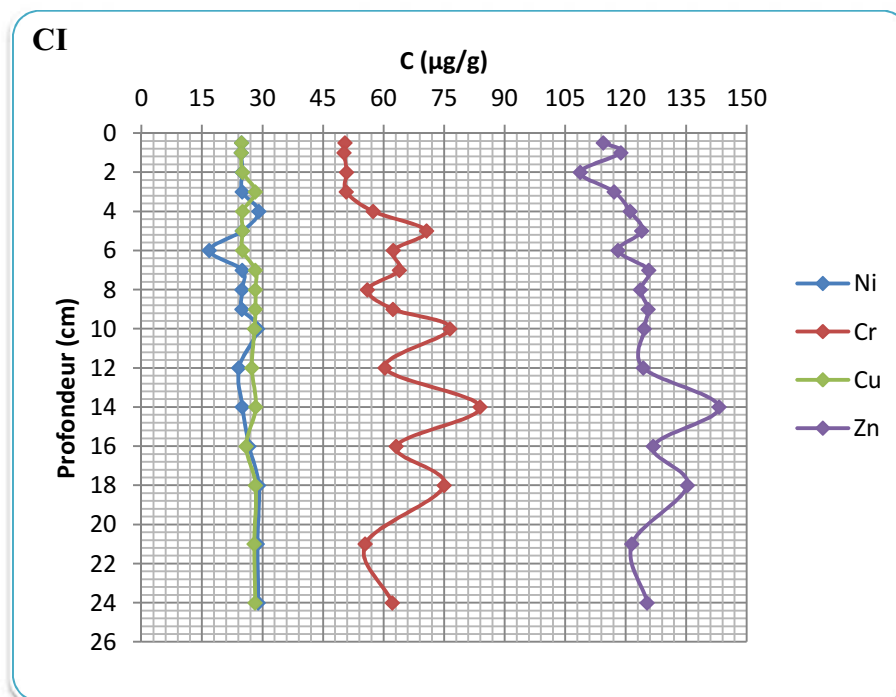


Figure 34: profils des métaux étudiés dans la carotte sédimentaire CI.

2-2 La carotte sédimentaire CII :

2-2-1 Analyse paramétrique :

Les résultats des analyses de la matière organique et des teneurs en métaux traces (Cr, Ni, Cu, et Zn) dans les couches sédimentaires de la carotte CII sont résumées dans le tableau ci-dessous, sous forme de valeurs moyennes et extrêmes.

Tableau 18 : les valeurs moyennes et extrêmes de la matière organique et des teneurs en métaux traces dans la carotte CII. (n=16).

Paramètres	Taux MO	Chrome	Nickel	Cuivre	Zinc
Unité	%	µg/g			
Max.	8,95	106,27	74,28	21,42	121,56
Min.	6,07	68,04	20,92	8,78	101,47
Moy.	7,37	84,49	44,51	14,38	112,95
Ec.typ.	0,83	11,87	14,05	3,48	5,46

2-2-1-1 Le taux de la matière organique :

La matière organique dans la carotte sédimentaire CII (Tableau 18) varie entre un minimum de 6,07% à 2cm de la surface de la carotte, et un maximum de 8,95% révélé dans la couche entre [10-12] cm de profondeur avec une moyenne de 7,37% et un écart type de l'ordre de 0,83%.

2-2-1-2 Les concentrations des métaux traces :**2-2-1-2-1 Le Chrome :**

Les concentrations en chrome dans la carotte sédimentaire CII (Tableau 18) varient entre un minimum de 68,04µg/g observé à [3-4] cm et un maximum de 106,27µg/g observé à [14-16] cm, La moyenne de cette répartition est de l'ordre de 84,49 avec un écart type de l'ordre 11,87µg/g.

2-2-1-2-2 Le Nickel :

Les concentrations en nickel dans la carotte sédimentaire CII (Tableau 18) varient entre un minimum de 20,92µg/g observé à la base de la carotte et un maximum de 74,28µg/g observé à [1-2] cm. La moyenne de cette répartition est de 44,51 µg/g avec un écart type de 14,05µg/g.

2-2-1-2-3 Le Cuivre :

Les concentrations en cuivre dans la carotte sédimentaire CII (Tableau 18) varient entre un minimum de 8,78µg/g observé à [2-3] cm et un maximum de 21,42µg/g observé à [14-16] cm. La moyenne de cette répartition est de 14,38µg/g avec un écart type de 3,48µg/g. A l'inverse des teneurs révélées dans la carotte CI, les teneurs en cuivre dans la carotte CII sont dispersées par rapport à la moyenne, et présentent une variation verticale assez perturbée.

2-2-1-2-4 Le Zinc :

Les concentrations en zinc dans la carotte sédimentaire CII (Tableau 18) varient entre un minimum de 101,47µg/g observé à la base de la carotte [18-21] cm et un maximum de 121,56µg/g observé à [14-16] cm. La moyenne de cette répartition homogène est de 112,95µg/g avec un écart type de 5,46µg/g.

2-2-2 Variations verticales :**2-2-2-1 La variation verticale du taux de la matière organique :**

Après avoir franchi l'interface entre la colonne d'eau et les sédiments, la matière organique subit l'ensemble des processus physiques, biologiques et chimiques qui transforment les sédiments superficiels : la diagénèse.

Les variations du taux de la matière organique dans la carotte CII sont représentées par le profil illustré dans la figure (35). Ce profil montre une nette diminution de la concentration de la matière organique de la surface jusqu'à 2cm de profondeur.

La dégradation de la matière organique par l'activité biologique est intense dans cette couche, ça peut correspondre, au moins en partie, à la couche de bioturbation. En dessous les valeurs de taux de la matière organique augmentent pour atteindre le maximum dans la couche entre [10-12] cm de profondeur. En dessous de cette couche, les valeurs rediminuent une autre fois et finissent par se stabiliser à la base de la carotte. En effet, la consommation de la matière organique sédimentaire initie une série de réactions d'oxydo-réduction opérée par les micro-organismes benthiques. Ces réactions dites diagénétiques attaquent d'abord la matière organique dissoute, plus fragile puis la matière particulaire, plus complexe. Ainsi, ne seront préservés que quelques rares débris réfractaires de matière organique (Lallier-Vergès et Albéric, 1990).

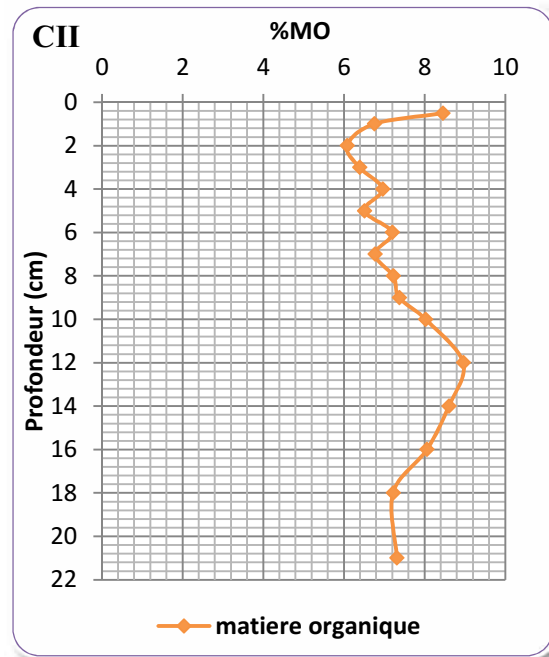


Figure 35: Profil de la matière organique dans la carotte sédimentaire CII.

2-2-2-2 Profils des métaux lourds :

2-2-2-2-1 Profil du Cuivre :

Le profil du cuivre dans la carotte CII (Figure 36) montre une distribution perturbée avec une succession de fluctuations plus ou moins importantes jusqu'à l'apparition d'un pic de maximum à [14 - 16] cm. Ce pic peut caractériser un événement isolé dans le passé.

En effet, la teneur révélée au niveau de ce pic est plus importante par rapport à celles révélées dans d'autres couches de la carotte, ceci implique qu'elle est due en grande partie, à la contribution anthropique importante dans cette période de sédimentation, cette contribution pourrait être soit un lessivage des terres agricoles environnantes et qui sont généralement chargées en engrais chimiques, soit des eaux usées urbaines ou industrielles et qui sont déversées en quantité importante sans un traitement préalable directement vers la mer.

2-2-2-2-2 Profil du Zinc :

Le profil du zinc (Figure 36) montre une variation plus ou moins stable jusqu'à 16 cm où apparaît un léger pic représenté par la concentration maximale. En dessous de cette profondeur les concentrations commencent à diminuer jusqu'au minimum à la base de la carotte.

Cependant, les concentrations diminuent légèrement dans la couche de surface entre [0- 2] cm, avant de se stabiliser jusqu'à l'apparition du pic de maximum entre [14 - 16] cm de la surface de la carotte, ceci implique que l'influence des conditions sédimentaires actuelles sur les concentrations du zinc est similaire à celui d'une période de sédimentation ultérieure qui correspond à la profondeur d'apparition du pic, et ne diffère pas d'une façon importante à l'influence des autres périodes sédimentaires.

Les teneurs en zinc sont assez stationnaires dans l'ensemble et sont très peu dispersées par rapport à la moyenne. Elles présentent aussi une variation assez stable en fonction de la profondeur du sédiment.

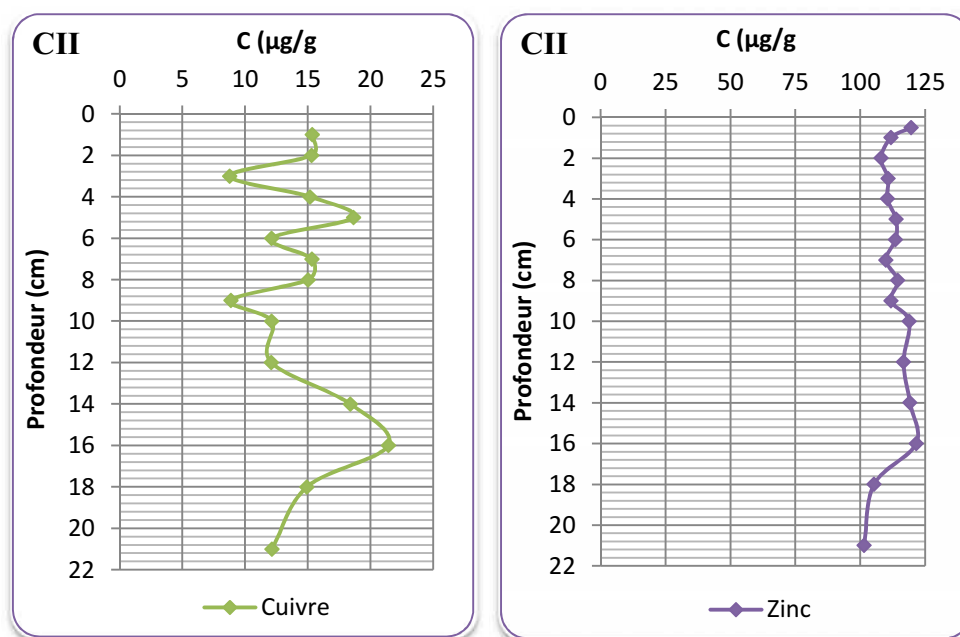


Figure 36 : profils du cuivre et du zinc dans la carotte sédimentaire CII.

2-2-2-2-3 Profil du Chrome :

Les variations verticales des teneurs en chrome dans la carotte CII (Figure 37) sont plus ou moins stables dans les couches supérieures jusqu'à une profondeur de 9 cm de la surface de la carotte. En dessous de cette profondeur, les teneurs de chrome augmentent et atteignent leur maximum dans la couche entre [14 - 16] cm. Au-delà, les teneurs rediminuent et finissent par se stabiliser à la base de la carotte.

2-2-2-2-4 Profil du Nickel :

Le profil du nickel dans la carotte CII (Figure 37) montre des fluctuations très importantes. En effet, la distribution de cet élément est affectée par des variations verticales sous forme d'une succession de cinq pics qui apparaissent successivement dans les couches [1 - 2] cm, [5 - 6] cm, [7 - 8] cm, [10 - 12] cm, et [14 - 16] cm. Ce profil est très perturbé le long de toute la carotte sédimentaire.

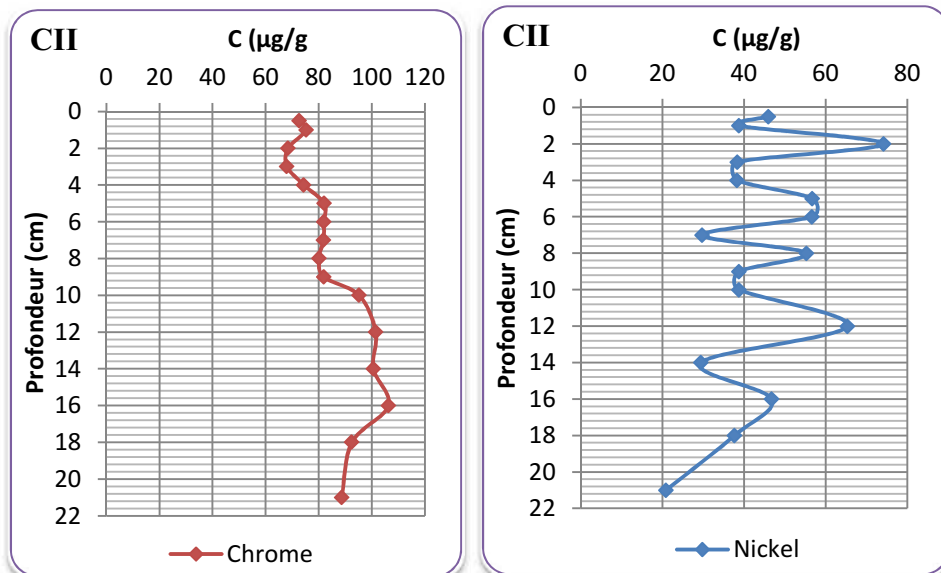


Figure 37: profils du nickel et du chrome dans la carotte sédimentaire CII.

2-2-3 Evolution verticale des concentrations dans la carotte CII :

Le sédiment est un milieu adapté à l'étude de l'évolution temporelle de la contamination. Un des moyens de décrire cette évolution des concentrations en métaux dans le sédiment est d'étudier leur répartition dans les couches profondes du sédiment prélevées par carottage. Si les dépôts n'ont pas été trop perturbés et si les contaminants n'ont pas migré en phase dissoute sous l'action des processus diagénétiques, les profils obtenus rendent compte de l'enregistrement de la contamination/anomalie géochimique et son évolution au cours du temps.

En effet, dans ce contexte la couche entre [14 - 16] cm de la carotte CII renferme les concentrations maximales en zinc, en cuivre, en chrome et même un pic à concentration modérée pour le nickel et peut apporter des informations importantes sur l'évolution temporelle des concentrations de ces métaux. Ces pics peuvent être dus à des apports significatifs en zinc, en cuivre, en chrome et relativement en nickel dans cette période de sédimentation ou à une anomalie géochimique dans l'évolution et le comportement de ces métaux traces. Ce signal est observé aussi dans la carotte CI à une profondeur de 14 cm.

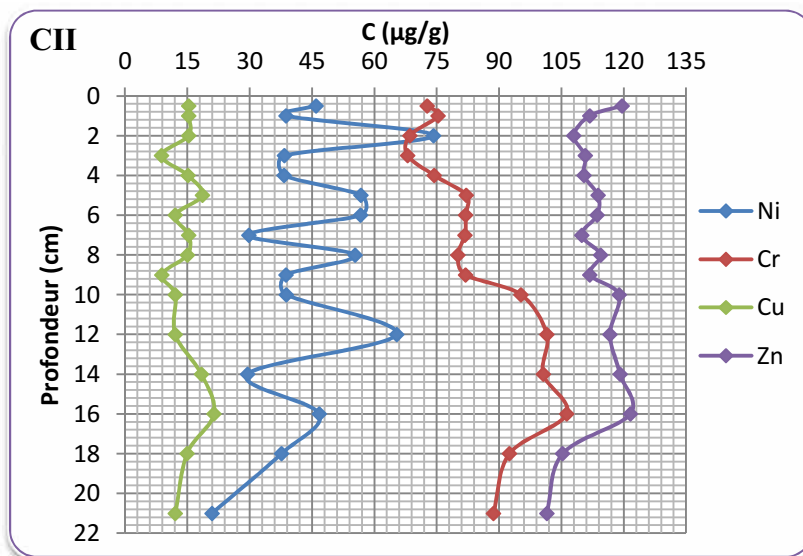


Figure 38 : profils des métaux étudiés dans la carotte sédimentaire CII.

2-3 Comparaison entre les deux carottes sédimentaires :

La comparaison des concentrations des éléments métalliques (Zn, Cu, Cr, et Ni) entre les deux carottes permet de constater qu'elles évoluent de la même manière, sauf pour le Nickel où on remarque que les concentrations évoluent d'une manière assez différente entre les deux carottes. En effet, les teneurs du Ni dans la carotte sédimentaire CII présente une évolution verticale très perturbée avec des successions de grandes fluctuations sous forme de pics de concentrations importantes jusqu'à la base de la carotte. Ceci peut être en rapport avec la proximité de l'embouchure de l'oued Mazafran et les fluctuations de ses apports (en nickel) d'une période à une autre. Les concentrations des autres éléments métalliques (Zn, Cu, et Cr) suivent la même évolution verticale dans les deux carottes.

Les grandeurs des teneurs en chrome et nickel sont importantes dans la carotte CII situé en face l'embouchure de l'oued Mazafran, ceci implique que la contribution anthropique en ces deux éléments est importante tandis que celles du cuivre et zinc sont importantes dans la carotte CI.

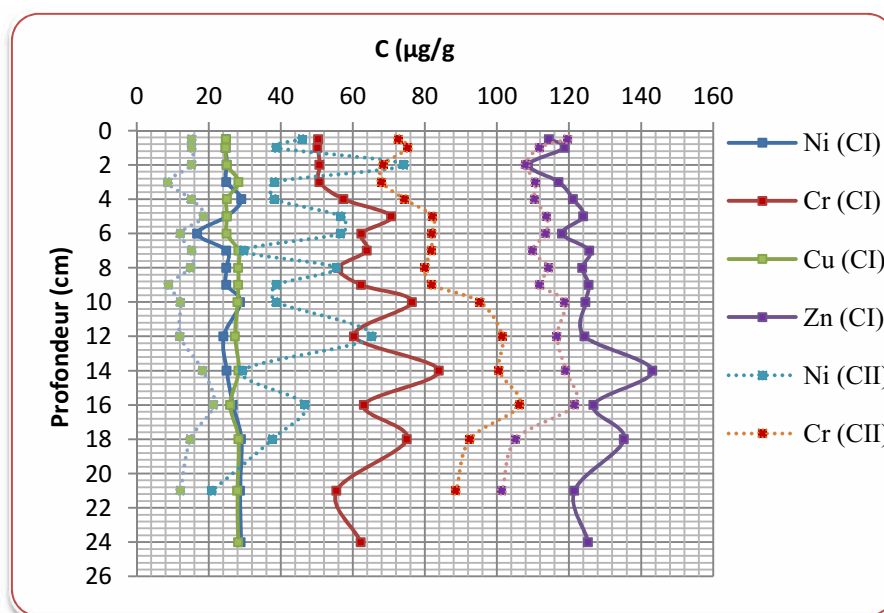


Figure 39 : profils des métaux étudiés dans les deux carottes sédimentaires.

Les profils de la matière organique dans les deux carottes sédimentaires montrent des allures différentes, l'environnement de dépôt des deux carottes est différent, il est directement soumis à l'influence des apports anthropiques dans la carotte CII, tandis qu'il est presque au large dans la carotte CI. Donc, la matière organique déposée au niveau des sédiments de ces carottes peut être de qualité différente. En effet, la qualité et la quantité de la matière organique des sédiments marins dépendent des processus de préservation/dégradation de ses divers composants dans l'environnement de dépôt (Mollenhauer et al, 2002). Ainsi, le taux moyen de la matière organique dans la carotte CI situé vers le large est supérieur à celui dans la carotte CII localisé en face l'embouchure de l'oued Mazafran.

Cependant, les grandeurs des taux de la matière organique dans les deux carottes sont très importantes, il varie entre 6% et 10%, alors que les valeurs moyennes des zones océaniques varient entre 0,2% et 0,4% (Müller et Suess, 1979).

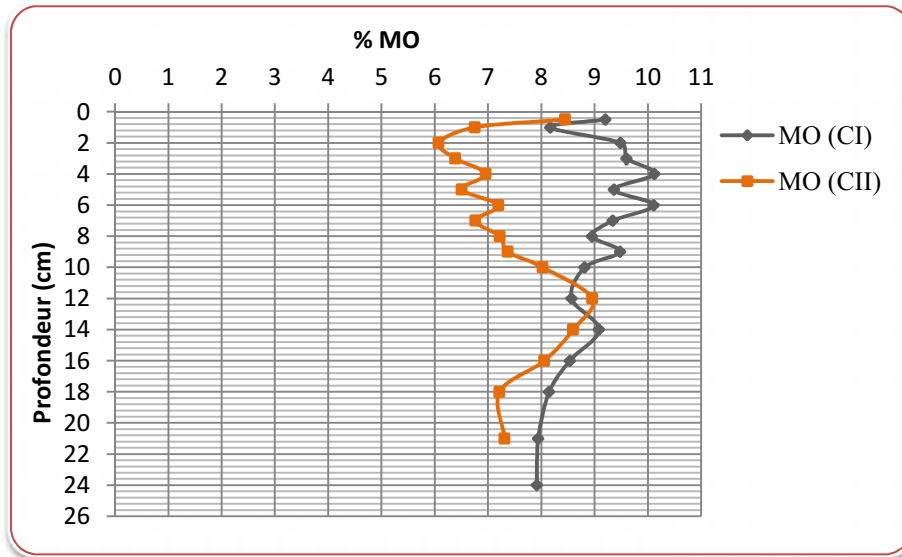


Figure 40 : profils de la matière organique dans les deux carottes sédimentaires.

3- Applications statistiques :

3-1- Analyses binaires :

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(1) est obtenue par la méthode des moindres carrés.

$$Y = a X + b(1)$$

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 considérées. Cependant, au préalable, ces coefficients sont validés au moyen d'un test statistique, le test du coefficient de corrélation (r) qui s'exprime comme suit (Schwartz, 1969) :

$$|t| = |r| \sqrt{(n-2) / (1-r^2)}$$

Où :

r : Coefficient de corrélation

n : Effectif des variables

|t| : valeur calculée comparée à |t| de la table de Student pour un degré de liberté (ddl) égale à n-2 avec, pour cette étude, une précision de 95% (a = 5%).

Toutefois, seul le taux de risque a = 5% est considéré. Car en statistique, en général, une erreur de 5% peut raisonnablement affirmer l'existence de différences entre deux populations (Guitton, 1967 et Kamoun, 1977).

Si |tc| > |t|, la corrélation entre les deux variables est significative.

Si |tc| < |t|, la corrélation entre les deux variables n'est pas significative.

3-1-1 Le sédiment superficiel :

3-1-1-1 Corrélation inter métaux dans le sédiment superficiel :

Les résultats obtenus sur dix échantillons (Tableau 19) révèlent pour les quatre métaux analysés une seule corrélation significative entre le chrome et le zinc (Figure 41). Ce coefficient de corrélation important ($r = 0,96$) signifie que ces deux éléments évoluent dans le même sens et peuvent avoir la même origine.

En effet, les concentrations en chrome et zinc dans les sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl montrent un gradient décroissant de la côte vers le large. Néanmoins, ce qui expliquerait la corrélation positive entre ces deux éléments est que les teneurs les plus élevées en chrome comme en zinc sont retrouvées dans les sédiments côtiers. Ces résultats suggèrent que ces deux métaux proviendraient des mêmes sources de contamination. Aussi, la présence de ces éléments dans le sédiment peut être d'origine naturelle (Anagnostou et al, 1998 et Bogner et al, 1998 in cossa et al, 1989). Ces deux éléments peuvent être ingérés par les organismes vivants (Claisse et al, 1995). En effet, Kastner (1981) a trouvé des concentrations en chrome de $8 \mu\text{g/g}$ dans des tests siliceux de diatomées.

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

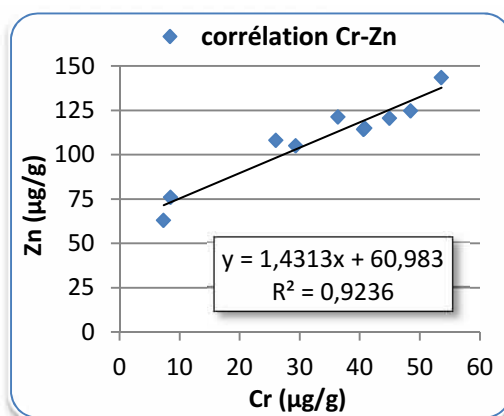


Figure 41 : Corrélation significative Cr-Zn dans le sédiment superficiel.

Tableau 19 : Corrélation inter métaux dans le sédiment superficiel (n=10).

Corrélation	r^2	r	$\frac{t_{\text{calculé}}}{t_{\text{critique}}}$	$\frac{t_{\text{calculé}}}{t_{\text{critique}}}$ Student	conclusion
Cr-Ni	0,203	0,45	1,427	2,31	corrélation non significative
Cr-Cu	0,083	0,288	0,85	2,31	corrélation non significative
Cr-Zn	0,923	0,96	9,792	2,31	corrélation significative
Ni-Cu	0	0	0	2,31	corrélation non significative
Ni-Zn	0	0	0	2,31	corrélation non significative
Cu-Zn	0,096	0,309	0,921	2,31	corrélation non significative

3-1-1-2 Corrélation métaux traces – taux des pélites dans le sédiment superficiel :

Les particules fines sont très cohésives. Elles sont chargées négativement et leur surface de contact est importante ; ces caractéristiques leur donnent un grand pouvoir adsorbant vis à vis des contaminants métalliques.

Dans une région occupée par des sédiments de même origine mais de granulométrie différente, les concentrations en métaux sont donc proportionnelles au pourcentage de particules fines, et la relation entre ces deux paramètres est représentée par une droite. Un point extérieur au nuage de points représentant cette relation traduit une anomalie, c'est-à-dire le plus souvent une contamination si cette anomalie est positive.

Les résultats obtenus (Tableau 20) montrent qu'ils n'existent aucune corrélation significative entre le taux des pélites et les teneurs en métaux traces dans les sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl. Cette situation peut être expliquée en dépit de la période de prélèvement (plein hiver) caractérisée par un remaniement important des sédiments superficiels. En effet, il ressort des travaux de *Srarfi et al, (2010)* que le comportement des métaux lourds et leurs affinités dépendent des variations saisonnières.

Tableau 20 : Corrélation métaux traces – taux des pélites dans le sédiment superficiel (n=10).

Corrélation	r ²	R	calculé	Student	conclusion
Pélites-Cr	0,067	0,258	0,757	2,31	corrélation non significative
Pélites-Ni	0,003	0,054	0,155	2,31	corrélation non significative
Pélites-Cu	0,038	0,194	0,562	2,31	corrélation non significative
Pélites-Zn	0,145	0,38	1,164	2,31	corrélation non significative

3-1-1-3 Corrélation métaux traces – matière organique dans le sédiment superficiel :

La relation entre la matière organique et les métaux traces est connue depuis longtemps (*Lyngby et Brix, 1986*). La matière organique est considérée aujourd'hui comme étant le plus important processus de transport des métaux (*Mataura, 1981 in Cauwet et Faguet, 1982*). Cette interaction (métaux lourds – matière organique) est démontrée dans plusieurs cas et pour différents éléments (*Added et al, 1982; Benaim et al, 1987 et Maouche, 1987*).

L'étude des corrélations linéaires entre les teneurs en éléments métalliques et les taux de matière organique dans le sédiment superficiel (Tableau 21), révèle des corrélations significatives négatives pour les deux couples matière organique- chrome et matière organique – nickel. (Figure 42). Cela signifie que ces deux métaux évoluent ou se comportent d'une manière inverse à l'évolution ou au comportement de la matière organique dans le milieu naturel. Leurs coefficients de corrélation successivement de -0,8 et de -0,69 permettent de constater que les apports naturels en chrome et en nickel dans les sédiments superficiels, en partie, ne dépendent pas de la contribution de la matière organique.

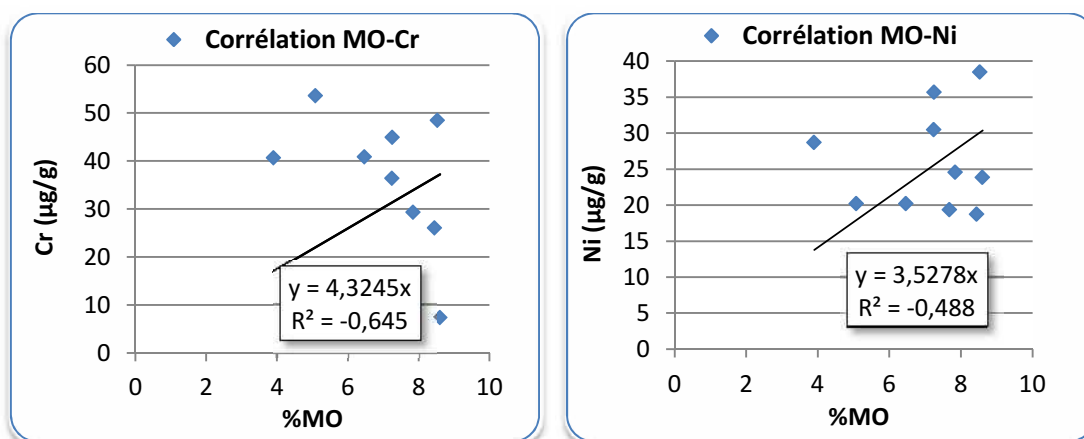


Figure 42 : Corrélations significatives %MO- Cr et %MO-Ni dans le sédiment superficiel.

Tandis que les teneurs des deux autres éléments métalliques à savoir le cuivre et le zinc, ne présentent aucune corrélation significative avec le taux de la matière organique. Ceci laisserait apparaître que ces deux éléments évoluent indépendamment de l'influence de la matière organique.

Tableau 21 : Corrélation métaux traces – matière organique dans le sédiment superficiel (n=10).

Corrélation	r ²	r	t _{calc} calculé	t _{tab} Student	conclusion
MO-Cr	0,64	-0,8	3,77	2,31	corrélation significative
MO-Ni	0,48	-0,69	2,71	2,31	corrélation significative
MO-Cu	0,028	0,167	0,48	2,31	corrélation non significative
MO-Zn	0,225	0,474	1,524	2,31	corrélation non significative

3-1-1-4 Corrélation matière organique – taux des pélites dans le sédiment superficiel :

L'enrichissement des sédiments en matière organique peut résulter en partie du phénomène d'adsorption et/ou floculation lors de la sédimentation des minéraux argileux (Cawet, 1985 et Ruibah, 1993), auxquels la matière organique semble présenter une certaine affinité.

En effet, il ressort des travaux de Harding et Brown (1976) in Crecelius et al, (1991) et Etchber et al,(1979), que les teneurs en carbone organique des sédiments sont liées à l'abondance de la fraction fine.

Ainsi, la concentration de la matière organique dans les sédiments marins est très variable. Alors qu'elle est faible dans les sédiments marins déposés en océan ouvert, sa concentration augmente et atteint des pourcentages élevés dans les sédiments à grain fin déposés sur la plate forme continentale (Calvert, 1987).

Bien que selon Boust et al (1981), il existe souvent une bonne corrélation matière organique particulière –fraction fine et que la matière organique paraît préférentiellement liée aux minéraux fins (Saliot et Boussuge, 1978 in Foudil- Bouras, 1993), le coefficient de corrélation très faible entre le taux de la matière organique et celui de la fraction fine dans les sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl (Tableau 22) ne peut être expliqué qu'en dépit de la période de prélèvement caractérisée par une activité hydrodynamique importante. Cette dernière influence la répartition des particules les plus fines dans les fonds côtiers. La corrélation non significative entre le taux des pélites et les teneurs en métaux traces confirme cette hypothèse.

Tableau 22 : Corrélation matière organique– taux des pélites dans le sédiment superficiel (n=10).

Corrélation	r ²	r	t _{calc} calculé	t _{tab} Student	conclusion
MO- Pélites	3E-05	0,005	0,015	2,31	corrélation non significative

3-1-2 La carotte sédimentaire CI :

3-1-2-1 Corrélation inter métaux dans la carotte sédimentaire CI :

Les résultats obtenus sur dix-sept échantillons révèlent que la moitié des six couples de métaux montrent des corrélations positives, il s'agit des couples Cu-Cr, Zn-Cu, et Zn-Cr.(Figure 43).

Les corrélations significatives entre les métaux signifieraient que ces éléments évoluent dans le même sens des variations des concentrations dans la carotte. Cela peut être expliqué par la provenance de ces éléments d'une même source de contamination proche de la zone d'étude.

La corrélation significative entre le zinc et les autres métaux à savoir le chrome et le cuivre a été mise en évidence par Athmani (2007) et Matmed (2004). Cette dépendance du zinc aux autres métaux ne peut être expliquée que par l'influence anthropique, sachant que la plupart des industries utilisent ces trois métaux en alliages complémentaires.

Dans les mêmes travaux l'indépendance des variations des concentrations du nickel en fonction de la profondeur en dépit des autres métaux a été signalée comme c'est le cas dans notre étude. Les couples d'éléments Zn-Cu, et Zn-Cr montrent, par rapport aux autres couples, les coefficients de corrélation les plus significatifs respectivement de l'ordre de 0,57 et 0,85. Cette corrélation signifie que pour les deux couples, les éléments sont gouvernés par les mêmes facteurs (chimiques, géochimiques et/ou anthropique ... etc.).

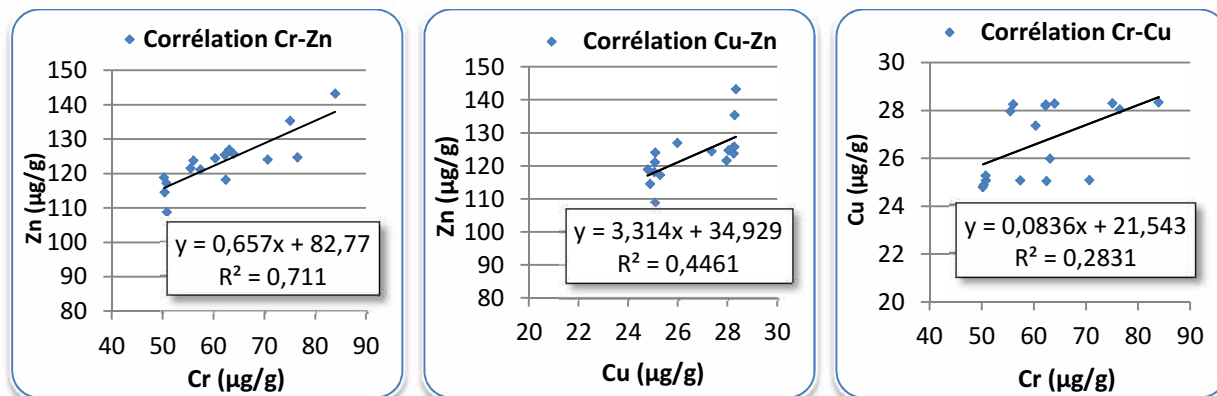


Figure 43 : Corrélations significatives Cr-Zn, Cr-Cu et Cu-Zn dans la carotte sédimentaire CI.

Les corrélations non significatives entre les couples d'éléments métalliques tels que Zn - Ni, Cu - Ni et Cr - Ni impliqueraient que ces métaux ne proviennent pas des mêmes sources naturelles et/ou anthropiques et qu'ils n'ont pas les mêmes affinités et les mêmes comportements chimiques et géochimiques dans l'environnement naturel.

Le couple Ni-Cr montre un coefficient de corrélation très faible (0,13), Ceci laisserait penser que ces deux éléments évoluent indépendamment l'un de l'autre et ayant probablement des sources différentes et des apports non réguliers (Tableau 23).

Tableau 23 : Corrélation inter-métaux dans la carotte sédimentaire CI (n=17).

Corrélation	r ²	r	$\frac{t_{calc}}{t_{crit}}$	$\frac{t_{calc}}{t_{crit}}$ Student	Conclusion
Cr-Ni	0,016	0,126	0,493	2,12	corrélation non significative
Cr-Cu	0,283	0,53	2,43	2,12	corrélation significative
Cr-Zn	0,723	0,850	6,257	2,12	corrélation significative
Ni-Cu	0,122	0,349	1,44	2,12	corrélation non significative
Ni-Zn	0,068	0,260	1,046	2,12	corrélation non significative
Cu-Zn	0,325	0,570	2,687	2,12	corrélation significative

3-1-2-2 Corrélation métaux traces – matière organique dans la carotte sédimentaire CI :

Les résultats obtenus pour dix-sept échantillons de la carotte sédimentaire CI (Tableau 24) montrent qu'à part la corrélation significative entre le taux de la matière organique et les concentrations du nickel (Figure 44), les teneurs des autres métaux ne présentent aucune corrélation significative avec le taux de la matière organique. Ceci impliquerait en partie pour le cuivre et le zinc que leurs évolutions géochimiques temporelles en plus de leurs évolutions spatiales ne dépendent pas des variations horizontales ou verticales de la matière organique. La corrélation non significative entre les concentrations en chrome et le taux de la matière organique peut être due aux variations verticales perturbées du taux de la matière organique en fonction de la profondeur dans la carotte CI.

La corrélation significative entre les concentrations du nickel qui montrent un profil très perturbé en fonction de la profondeur et le taux de la matière organique corrobore cette hypothèse.

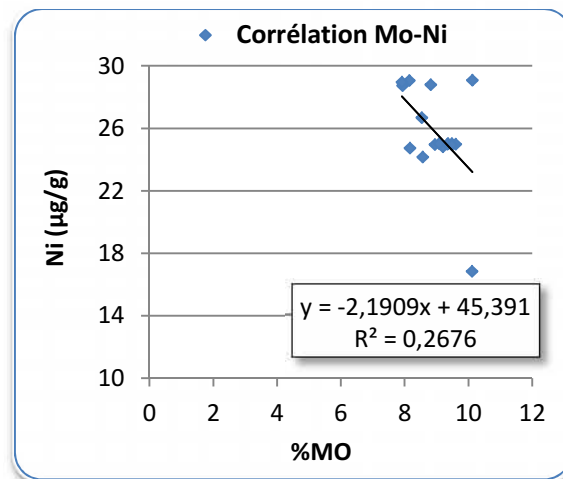


Figure 44 : Corrélation significative %MO-Ni dans la carotte sédimentaire CI.

Tableau 24:Corrélation métaux traces-matière organique dans la carotte sédimentaire CI (n=17).

Corrélation	r ²	r	$\frac{t_{\text{calc}}}{t_{\text{crit}}}$ calculé	$\frac{t_{\text{calc}}}{t_{\text{crit}}}$ Student	conclusion
MO-Cr	0,008	0,089	0,347	2,12	corrélation non significative
MO-Ni	0,267	0,516	2,337	2,12	corrélation significative
MO-Cu	0,12	0,346	1,43	2,12	corrélation non significative
MO-Zn	0,092	0,303	1,232	2,12	corrélation non significative

3-1-3La carotte sédimentaire CII :

3-1-3-1 Corrélation inter-métaux dans la carotte sédimentaire CII :

Les résultats obtenus pour seize échantillons (Tableau 25) révèlent deux corrélations significatives pour les couples Cr-Zn et Zn-Cu (Figure 45). Ces deux corrélations significatives ont été déjà observées dans la carotte sédimentaire CI. La corrélation significative entre le Zinc et les deux métaux à savoir le chrome et le cuivre a été mise en évidence par Athmani (2007) et Matmed (2004). Cette dépendance du zinc aux autres métaux peut être expliquée par l'influence anthropique, sachant que la plupart des industries utilisent ces trois métaux en alliages complémentaires. De même, ces trois éléments métalliques peuvent aussi subir la même évolution géochimique en fonction de la profondeur de la carotte et en fonction de temps.

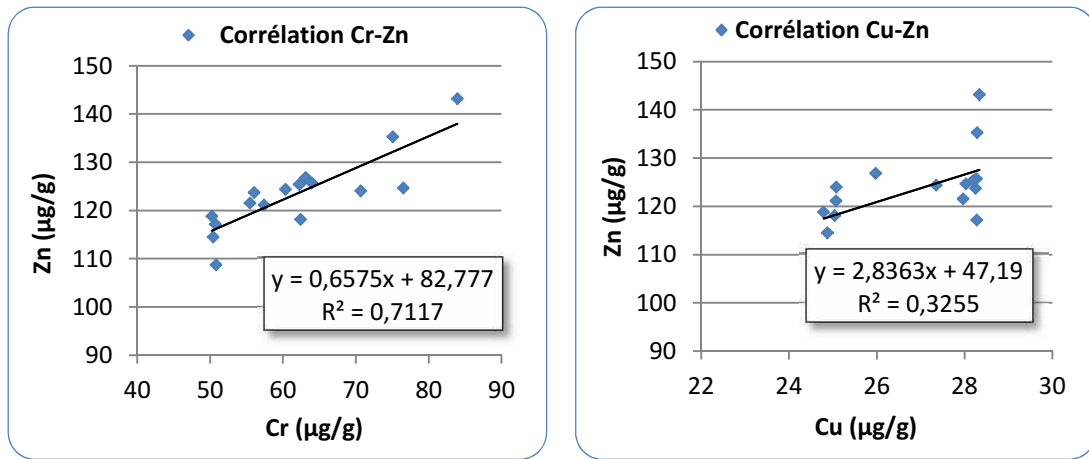


Figure 45 : Corrélations significatives Cr-Zn et Cu-Zn dans la carotte sédimentaire CII.

L'indépendance des variations des concentrations du nickel en fonction de la profondeur de la carotte CII avec les autres métaux a été trouvée dans la carotte CI, et observée par d'autres auteurs (Athmani, 2007 et Matmed, 2004). Cela laisserait apparaître que cet élément métallique a subi une évolution géochimique différente de celle des autres métaux, et que ses apports peuvent être non réguliers en fonction de temps.

Tableau 25: Corrélation inter-métaux dans la carotte sédimentaire CII (n=16).

Corrélation	r ²	r	$\left \frac{r}{r_c} \right $ calculé	$\left \frac{r}{r_c} \right $ Student	conclusion
Cr-Ni	0,023	0,151	0,574	2,14	corrélation non significative
Cr-Cu	0,157	0,396	1,614	2,14	corrélation non significative
Cr-Zn	0,711	0,843	5,868	2,14	corrélation significative
Ni-Cu	0,01	0,1	0,376	2,14	corrélation non significative
Ni-Zn	0,058	0,240	0,928	2,14	corrélation non significative
Cu-Zn	0,325	0,570	2,596	2,14	corrélation significative

3-1-2-2 Corrélation métaux traces – matière organique dans la carotte sédimentaire C II:

L'analyse des résultats des corrélations entre le taux de la matière organique et les concentrations en éléments métalliques dans la carotte CII (Tableau 26), révèlent que les deux éléments, zinc et chrome qui ont une corrélation significative entre eux (Tableau 25) montrent des corrélations significatives avec le taux de la matière organique (Figure 46). Cette dépendance des concentrations en zinc et en chrome aux variations verticales du taux de la matière organique indique, vraisemblablement, que l'enrichissement du sédiment en ces deux métaux est dû, au moins partiellement, à la matière organique. En effet, ces deux métaux sont des oligo-éléments, donc ils sont des constituants mineurs des matières organiques autochtones végétales et animales des milieux pélagiques et benthiques. Autrement, ils peuvent être aussi dû à un enrichissement naturel et/ou par contamination de la matière organique importée par des apports flux externes. En effet, les bactéries contribuent largement dans la distribution des métaux par la dégradation de la matière organique, rendant ainsi possible la dissolution des phases porteuses des métaux. Leurs actions peuvent aller dans le sens de la solubilisation (dissolution et oxydation/régénération de la matière organique ...) ou de l'fixation/complexations/précipitations (formation et précipitation des complexes sulfures métalliques insolubles, bioaccumulation et biosorption par les micro-organismes) des métaux lourds (Deschamps et al, 2006). De plus, le zinc montre, généralement, des affinités à la fois pour les argiles et la matière organique (Maouche, 1987).

Le nickel ne présente aucune corrélation significative avec les autres métaux dans la carotte CII. L'évolution stable du taux de la matière organique en fonction de la profondeur de la carotte pourrait être la cause, sachant que les variations verticales du nickel comme c'était le cas dans la carotte CI montrent des fluctuations importantes.

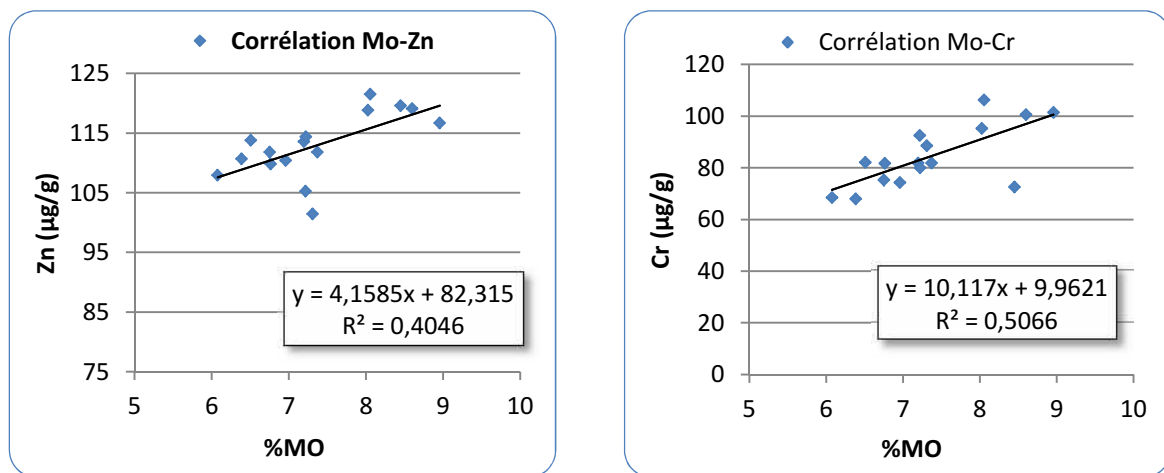


Figure 46 : Corrélations significatives %MO-Zn et %MO-Cr dans la carotte sédimentaire CII.

Tableau 26:Corrélation métaux traces-matière organique dans la carotte sédimentaire CII (n=16).

Corrélation	r ²	r	$\frac{t_{\text{calculé}}}{t_{\text{table}}}$	Student	Conclusion
MO-Cr	0,506	0,711	3,786	2,14	corrélation significative
MO-Ni	0,007	0,083	0,314	2,14	corrélation non significative
MO-Cu	0,014	0,118	0,445	2,14	corrélation non significative
MO-Zn	0,404	0,635	3,08	2,14	corrélation significative

4- Estimation du niveau de contamination:

L'estimation du niveau de contamination par les ETM étudiés (Zn, Cu, Ni, et Cr) des sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl, et des deux carottes sédimentaires prélevées au niveau de la même baie à 30m et 50m de profondeur est réalisée par :

- Comparaison des teneurs en métaux traces avec celles obtenues dans des sédiments superficiels et des carottes sédimentaires d'autres sites dans le bassin algérien, et à des teneurs en métaux traces obtenues par des études extra littoral, en méditerranée ou ailleurs dans les autres mers et océans.
- Calcul de l'indice de contamination.

4-1 Comparaison des teneurs en métaux traces avec celles obtenues dans d'autres études au niveau de la côte algérienne et d'autres sites :

4-1-1 Comparaison des teneurs en métaux traces des sédiments superficiels :

Les concentrations en métaux des sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl sont comparées à celles des sédiments superficiels du centre à savoir, les baies d'Alger (Maouche, 1987; Boudjellal et al, 1993 et Rouibah et al, 2005) et de Bou-Ismaïl (Boudjellal et al, 1995), des côtes orientales à savoir les golfes de Béjaïa et de Skikda (Rezzoug, 2000) et des côtes occidentales (Boulaïdid et al, 1992) de la côte algérienne.

Les teneurs en éléments métalliques dans la baie de Bou-Ismaïl (présente étude) ont été déterminées dans la fraction totale, tandis que pour les autres travaux, les teneurs ont été déterminées dans la fraction fine du sédiment, fraction inférieure à $63\mu\text{m}$ ($F < 40\mu\text{m}$ pour la baie d'Alger (Maouche, 1987)) par spectrophotométrie d'absorption atomique. Cette comparaison reste fiable étant donné que les métaux traces comme de nombreux auteurs l'ont déjà montré (Forstner et Salmons, 1980; Charlou et Joanny, 1983; Span, 1984 et Boust et al, 1981) sont surtout associés aux particules les plus fines.

Les résultats de cette comparaison sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 27: Comparaison des teneurs moyennes en métaux lourds du sédiment superficiel de la baie de Bou-Ismaïl avec celles du sédiment superficiel d'autres sites de la côte algérienne.

Sites d'études	Métaux			
	Zn ($\mu\text{g/g}$)	Ni ($\mu\text{g/g}$)	Cr ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)
Baie de Bou-Ismaïl Présente Etude	62,9 - 143,37 109,1 ± 23,58	18,75 - 38,46 26,02 ± 7,04	7,34 - 53,6 33,61 ± 15,83	17,97 - 28,66 24,29 ± 3,16
Baie de Bou-Ismaïl (Boudjellal et al, 1995)	91 ± 20,8	-	76,71 ± 1,12	25,07 ± 11,79
Baie d'Alger (Maouche, 1987)	145,2 ± 26	-	-	34,16 ± 6,8
Baie d'Alger (Boudjellal et al, 1993)	60,25-255,93	-	14,19-62,71	23,47-78,52
Littoral Algérois (Rouibah et al, 2005)	36,77-156,8	-	-	6,08-32,65
Golf de Béjaïa (Rezzoug, 2000)	97,8 ± 9,5	-	23,69 ± 3,85	19,07 ± 7,59
Golf de Skikda (Rezzoug, 2000)	78,4 ± 22	-	14,8 ± 5,39	10,27 ± 3,45
Côtes occidentales (Boulaïdid et al, 1992)	102,9 ± 42,9	-	17,25 ± 9,65	12,5 ± 4,08

L'analyse des données révèle, qu'en générale, les concentrations les plus élevées en métaux traces sont celles des sédiments de la région centrale de la côte algérienne (les baies d'Alger et de Bou-Ismaïl).

Les concentrations élevées de certains métaux peuvent être liées simplement à la structure géologique et la minéralogie de la région (Yücesoy et Ergin, 1992). Les activités anthropiques peuvent également influencer sur les concentrations de métaux dans les sédiments marins côtiers (Maanan, 2008). En effet, les fortes concentrations en métaux de la baie d'Alger proviendraient d'une multitude sources de pollution. Celles-ci correspondraient aux rejets d'effluents des industries implantées sur la frange côtière, au port d'Alger par ses activités, et les eaux usées de la ville qu'il reçoit par un nombre considérable d'égouts (27) (Sellali, 1996), ainsi qu'aux apports d'eaux usées domestiques et industrielles par les oueds El-Harrach et Hamiz. Alors, selon Maouche (1987), les teneurs les plus élevées en ces métaux sont retrouvées à proximité du port et au droit des embouchures des oueds El-Harrach et Hamiz.

Quant aux teneurs élevées en chrome des sédiments de la baie de Bou-Ismaïl, elles résultent peut être de rejets de la ville, de rejets d'eaux usées domestiques, des rejets des complexes touristiques qu'elle abrite, des apports des oueds Mazafran, Nador et Beni Messous et éventuellement des petits ports de pêche (Bouharoun, Tipaza et EL-Djamila) et l'importante activité agricole de cette zone (Boudjellal et al, 1995).

La côte occidentale présente une concentration en zinc pratiquement aussi élevée que celles de la baie d'Alger, celle-ci localise entre Béni-Saf et Ghazaouet serait due aux rejets de l'unité de l'électrolyse de zinc de Ghazaouet.

En ce qui concerne les teneurs représentant la côte orientale, à savoir les golfs de Béjaïa et de Skikda, sont comparables et inférieures à celles du sédiment des autres sites de la côte algérienne (Rezzoug, 2000).

D'une manière générale, les concentrations en métaux traces dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl (présente étude) montrent des différences significatives à celles de la baie de Bou-Ismaïl (Boudjellal *et al*, 1995), et d'autres sites de la cote algérienne. En effet, la teneur moyenne en zinc est supérieure à celle révélée dans la baie de Bou-Ismaïl et dans les golfs de Béjaïa et de Skikda, tandis qu'elle est à peine inférieure à celle de la baie d'Alger. Quant au chrome, la teneur moyenne est largement inférieure à celles de la région centre, y compris celle de la baie de Bou-Ismaïl. Inversement, cette teneur est largement supérieure à celles des côtes orientales (les golfs de Béjaïa et de Skikda) et occidentales.

La teneur moyenne en cuivre dans les sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl (présente étude) est similaire à celle de la baie de Bou-Ismaïl (Boudjellal *et al*, 1995), et toujours inférieure à celle de la baie d'Alger, comme c'était le cas des autres métaux, tandis qu'elle est relativement supérieure à celle des côtes orientales et occidentales.

En ce qui concerne la comparaison par rapport à des travaux extra littoral, l'échelle de la méditerranée et ailleurs dans les autres mers et océans, il apparait que les concentrations du sédiment superficiel de la baie de Bou-Ismaïl sont beaucoup plus importantes que les valeurs de la littérature (Golfe d'Aden (Mostapha *et al*, 2009) ; Mer de Marmara (Topcuoğlu *et al*, 2004) et Golfe de Suez (Hamed *et Emara*, 2006)). Toutefois, selon le métal, des teneurs similaires ou supérieures peuvent être observées (Sud de la mer Noire (Yücesoy *et Ergin*, 1992); Sud de la cote de la Turquie (Doğan *et Kumbur*, 2009); Lagune Ebrié(Yao Koffi *et al*, 2009) et Golf de Lion (Roussiez *et al*, 2006)).

4-1-2 Comparaison des teneurs en métaux traces des deux carottes sédimentaires :

Les teneurs en métaux traces dans les deux carottes sédimentaires (CI (50m de profondeur) et CII (30m de profondeur)) prélevées au niveau de la baie de Bou-Ismaïl, sont comparées à celles de trois carottes prélevées au niveau du bassin algérien, à savoir les carottes de la baie d'Alger (960m de profondeur) et de la région de Jijel (270m de profondeur) dans les travaux de Matmed (2004), et la carotte de la région d'Annaba (520m) pour les travaux de Athmani (2007). Les sites de prélèvements pour les deux études antérieures se trouveraient beaucoup plus loin de la côte et donc moins sujets à des apports anthropiques.

La concentration moyenne du zinc dans la carotte CI est supérieure à celle de la carotte CII et à celles trouvées dans les trois sites. Il apparait que la teneur moyenne en zinc des deux carottes de la baie de Bou-Ismaïl est comparable à celle de la carotte de la baie d'Alger et supérieure à celles des deux autres carottes des régions de Jijel et d'Annaba.

La concentration moyenne du Cr dans la carotte CI est la plus faible parmi les cinq carottes. Celle de la carotte CII ne diffère pas beaucoup de celles de la baie d'Alger (Matmed, 2004) et de la région d'Annaba (Athmani, 2007), tandis que la teneur moyenne en chrome de la carotte de la région de Jijel apparait la plus importante.

En générale les teneurs en chrome dans les cinq carottes sédimentaires sont de l'ordre de 60 à 100 µg/g. Elles sont similaires à celle de la croûte terrestre, ce qui reflète le caractère lithogénique de cet élément (Chester et Murphy, 1990).

Pour le nickel, c'est toujours la carotte CI qui montre la moyenne la plus faible. Ceci peut être dû à la vocation non industrielle de la frange littorale de la baie de Bou-Ismaïl, sachant que ce métal est le plus souvent lié à plusieurs industries (Faibrother et al, 2007). Cette zone (station 5) se trouve éloignée de toutes sources de pollution en raison de sa localisation déviée par rapport au sens des effluents de l'embouchure de l'oued Mazafran.

Les teneurs qui apparaissent dans la même gamme sont celles du cuivre dans la carotte CI, et dans les deux carottes de la baie d'Alger et de la région de Jijel (Matmed, 2004)

Bien que les profondeurs de prélèvement des deux carottes de la baie de Bou-Ismaïl (30 et 50m) sont faibles par rapport à celles des trois autres carottes prélevées à 270m dans la région de Jijel, à 520m dans la région d'Annaba, et à 960m dans la baie d'Alger, les teneurs moyennes des métaux analysés apparaissent plus ou moins similaires, et même inférieures dans le cas de certains métaux comme le cuivre dans la carotte CII, et le chrome et nickel dans la carotte CI.

En ce qui concerne la comparaison par rapport à d'autres carottes prélevées en dehors du bassin algérien, soit dans la méditerranée, soit ailleurs dans les autres mers et océans, il apparaît que les concentrations des quatre métaux analysés dans les deux carottes de la baie de Bou-Ismaïl sont plus importantes que celles des valeurs moyennes d'une carotte profonde prélevée au large de la région de Virginie (USA) (Strobel et al, 1995), et que celles des valeurs moyennes des cinq carottes sédimentaires prélevées au large de Hong Kong (Chine) (Li et al, 2003). Cependant, les teneurs en chrome, nickel, et cuivre sont similaires à celles trouvées dans une carotte prélevée à 1500m de profondeur au sud de la Sardaigne (Athmani, 2007). Toutefois, selon le métal, des valeurs plus importantes que celles des deux carottes de la baie de Bou-Ismaïl peuvent être observées. C'est le cas des valeurs moyennes d'une carotte prélevée au niveau d'un site de référence dans l'océan pacifique (Long et al, 1995), considérées très élevées. Elles sont dues à la présence des eaux les plus âgées riches en éléments minéraux.

Tableau 28 : Tableau comparatif des résultats en métaux traces des deux carottes avec certaines régions de la côte algérienne.

Métaux (µg/g)	Présente étude		Matmed	(2004)	Athmani (2007)
	Baie de Bou-Ismaïl CII (30m)	Baie de Bou-Ismaïl CI (50m)	Baie d'Alger (960m)	Région du Jijel (270m)	Région d'Annaba (520m)
Zn	101.47-121.56 (112,95)	108.74-143.17 (123,45)	102,14-114,89 (109,38)	88,74 -105,34 (97,11)	75,90-99,09 (84,28)
Ni	20.93-74.28 (44,51)	16.82-29.08 (25,68)	35,06-50,10 (40,20)	26,47-66,25 (38,16)	39,54-51,48 (44,94)
Cr	68.04-106.26 (84,48)	50.25-83.93 (61,87)	30,73-119,54 (82,31)	46,69-143,13 (92,05)	70,06-97,3 (83,99)
Cu	8.78-21.42 (14,38)	24.78-28.33 (26,89)	23,74-30,27 (26,37)	21,90-34,15 (26,49)	17,56-21,10 (18,92)
Cd	-	<0,2	0,09	0,11	0,032

4-2-Calcul des indices de contamination :

Afin de déterminer le niveau de contamination des sédiments superficiels et deux carottes sédimentaire par les métaux traces analysés dans cette étude, les concentrations en ces éléments métalliques sont comparées à des normes considérées comme valeurs de références par le calcul de l'indice de contamination (A.B.R.M.C, 1988).

Dans la présente étude, c'est les valeurs –seuil de l'arrêté de Juin 2000 (PNUE, 2000) qui sont retenus en tant que valeurs de références.

4-2-1 L'indice de contamination dans le sédiment superficiel :

Les résultats du calcul des indices de contamination, d'après la méthode de l'A.B.R.M.C. (1988) montrent que les teneurs de tous les métaux déterminés dans les sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl sont considérées comme normales (Tableau 29).

Tableau 29 : Résultats des indices de contamination métallique dans le sédiment superficiel.

Métaux	Intervalles des IC	Moyenne (n=10)	Interprétation
Zn	0,22-0,51	0,39	Concentrations normales dans toutes les stations (IC<3).
Cu	0,39-0,60	0,54	Concentrations normales dans toutes les stations (IC<3).
Ni	0,54-1,03	0,7	Concentrations normales dans toutes les stations (IC<3).
Cr	0,08-0,59	0,37	Concentrations normales dans toutes les stations (IC<3).

Cependant, en comparant les teneurs des quatre métaux analysés aux valeurs- seuil de l'arrêté de Juin 2000 (PNUE, 2000), seule la concentration du nickel révélée dans la station S8pourrait représenter un risque (niveau d'alerte pour le nickel), car elle est supérieure à la valeur-seuil. Les sédiments des autres stations ne présentent aucun risque potentiel de pollution pour tous les métaux analysés.

4-2-2 L'indice de contamination dans la carotte sédimentaire CI :

Les résultats du calcul des indices de contamination pour les métaux analysés dans la carotte sédimentaire CI, montrent que toutes les indice et pour tous les métaux sont inférieures à 3(IC<3), ce qui implique que les concentrations révélées dans les couches de la carotte sédimentaire CI sont normales, ainsi ces concentrations sont tous inférieures aux valeurs-seuil (N1) retenus comme valeurs de références, donc l'impact potentiel des sédiments de la carotte CI est jugé négligeable pour le chrome, le nickel, le cuivre, et le zinc.

Tableau 30 : Résultats des indices de contamination métallique dans la carotte sédimentaire CI.

Métaux	Intervalles des IC	Moyenne (n=17)	Interprétation
Zn	0,39-0,51	0,46	Concentrations normales dans toutes les couches de la carotte sédimentaire (IC<3).
Cu	0,55-0,63	0,59	Concentrations normales dans toutes les couches de la carotte sédimentaire (IC<3).
Ni	0,45-0,79	0,70	Concentrations normales dans toutes les couches de la carotte sédimentaire (IC<3).
Cr	0,48-0,83	0,64	Concentrations normales dans toutes les couches de la carotte sédimentaire (IC<3).

4-2-3 L'indice de contamination dans la carotte sédimentaire CII :

Les résultats du calcul des indices de contamination pour les métaux analysés dans la carotte sédimentaire CII, montrent que tous les indices et pour tous les métaux sont inférieures à 3 ($IC < 3$). Ce qui implique que les concentrations révélées dans les couches de la carotte sédimentaire CII sont normales. Cependant, en comparant les teneurs des quatre métaux analysés aux valeurs-seuil de l'arrêté de Juin 2000 (PNUE, 2000), on constate que les couches inférieures de la carotte CII présentent un impact potentiel de pollution par le chrome, et que la majorité des couches sédimentaires de la carotte présentent un impact potentiel de pollution par le nickel. Inversement au nickel, les teneurs du cuivre et de zinc ne dépassent pas les valeurs-seuil pour toutes les couches de la carotte sédimentaire CII.

Tableau 31 : Résultats des indices de contamination métallique dans la carotte sédimentaire CII.

Métaux	Intervalles des IC	Moyenne (n=16)	Interprétation
Zn	0,36-0,44	0,4	Concentrations normales dans toutes les couches de la carotte sédimentaire ($IC < 3$).
Cu	0,19-0,47	0,32	Concentrations normales dans toutes les couches de la carotte sédimentaire ($IC < 3$).
Ni	0,56-1,53	1,2	Concentrations normales dans toutes les couches de la carotte sédimentaire ($IC < 3$).
Cr	0,80-1,18	0,94	Concentrations normales dans toutes les couches de la carotte sédimentaire ($IC < 3$).

Il est souvent difficile de conclure un mémoire, l'inachèvement étant un parfum courant dans le domaine de la recherche, à cause de nouveaux questionnements générés par les résultats obtenus. Nous essayons donc de dresser l'ensemble des conclusions que l'on peut tirer de ce travail.

La présente étude nous a permis de déterminer les concentrations de quatre métaux par une méthode qui permet l'extraction du métal totale adsorbé à la surface des grains dans dix échantillons de sédiment superficiel réparties le long d'une radiale en face l'embouchure de l'oued Mazafran dans la baie de Bou-Ismaïl, et au niveau de deux carottes sédimentaires prélevées ainsi le long de cette radiale.

Le dosage des métaux lourds a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à flamme de type Perkin Elmer® AAnalyst 700. Le protocole expérimental a été vérifié par l'utilisation d'un matériau de référence certifié à concentrations connues fournies par l'A.I.E.A. sous le code (AIEA 433).

Le taux de la matière organique dans les échantillons de sédiment superficiel et les deux carottes, ainsi que le taux de la fraction péloïtique ($<63\mu\text{m}$) dans les échantillons de sédiment superficiel ont été déterminés selon des méthodes fiables et universellement connues.

Les résultats obtenus de l'analyse chimique des métaux traces par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA), sont assez cohérents. En effet, la fiabilité de la méthode est reconnue. L'utilisation d'un échantillon d'inter calibration régionale (AIEA 433) a permis de révéler que le taux de variation ($\Delta \%$) le plus élevé est celui du zinc, suivi par celui de chrome et cuivre et en fin celui du nickel le plus faible ($(\Delta \% < 10\%)$). Donc, les résultats de ce dernier sont les plus fiables.

Les résultats d'analyse du taux de la matière organique dans les sédiments superficiels indiquent la richesse relative de la zone d'étude (de 4% à 9%), cette richesse est due en grande partie à la contribution des apports anthropiques de l'oued Mazafran.

Le taux des péloïtes le plus élevé (49%) est révélé dans la station 5 située au centre de la radiale, elle peut être considérée comme une zone de sédimentation.

Deux pics en Zn, Cu, et Cr ont été révélés entre [12-14] cm dans la carotte CI, et entre [14-16] cm dans la carotte CII. Ils peuvent être le résultat des apports anthropiques riches en ces trois éléments métalliques correspondants à ces périodes de sédimentation, ou des anomalies géochimiques affectant l'évolution de ces mêmes éléments dans ces couches de sédimentation.

Pour le sédiment superficiel, les résultats montrent que pour les quatre métaux analysés les concentrations les plus élevées se localisent en zone côtière au droit de l'embouchure de l'oued Mazafran. Cependant, les grandeurs de ces teneurs ne s'éloignent pas beaucoup des moyennes naturelles, la contribution des apports anthropiques doit être minimale. Dans cette situation, l'enrichissement des sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl en ces métaux traces par les processus naturels tel que l'érosion des roches, et la dégradation de la matière organique n'est pas à négliger.

Les concentrations en métaux traces dans les sédiments de la baie de Bou-Ismaïl (présente étude) montrent des différences significatives à celles de la baie de Bou-Ismaïl (1995) et d'autres sites de la côte algérienne. En effet, selon le métal, des teneurs similaires inférieures ou supérieures peuvent être observées.

Bien que les profondeurs de prélèvement des deux carottes de la baie de Bou-Ismaïl (30 et 50m) soient faibles par rapport à celles des trois carottes prélevées à 270m dans la région de Jijel, à 520m dans la région d'Annaba, et à 960m dans la baie d'Alger, les teneurs moyennes des métaux analysés apparaissent plus ou moins similaires, et même inférieures dans le cas de certains métaux

Pour les absorbances négatifs données par l'appareil (SAA) dans le cas du plomb, l'hypothèse du phénomène d'interférence entre l'acide fluorhydrique et le plomb est supposée.

Afin de mieux appréhender le comportement et l'évolution des contaminants métalliques dans les sédiments, certains paramètres tels que le soufre, le carbone, l'aspect granulométrique et minéralogique, ainsi que la géochimie des eaux interstitielles devraient donc être caractérisés.

A l'heure actuelle, l'évaluation de la qualité chimique des sédiments marins se base sur les concentrations totales. Dans le cas des éléments traces métalliques, des associations importantes entre ces contaminants et certains ligands tels que les sulfures ou la matière organique ont été démontrées. Donc les valeurs guides sédimentaires qui seront utilisées à l'avenir devront tenir compte de ces éventuelles associations qui peuvent limiter la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métalliques.

En plus de cette évaluation chimique, un diagnostic fiable de la contamination devra s'accompagner de l'évaluation des concentrations bioaccumulées par les organismes marins, et de l'examen de certaines réponses et indicateurs biologiques tels que les biomarqueurs.

Références bibliographiques

- Abbase G., Ouddane B., and Fischer J.C., 2003.** Determination of trace metal complexes by natural organic and inorganic ligands in coastal seawater; *Analytical Sciences*, **19**, pp.529-535.
- Abdelouheb, N., 1998.** Détermination de la teneur de quelques métaux lourds dans deux espèces de moules de la région d'Alger ; *Mémoire de magister en océanologie biologique, ISMAL*, 85p.
- 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.
- Added, A., Cenciarini, J., Fernex, F., Serra, C., et Span, D., 1982.** La situation des métaux dans les sédiments marins en des zones plus ou moins polluées de méditerranée Nord-Occidentale; *VI^{èmes} journées Etud. Pollutions, Cannes, C.I.E.S.M.*, pp. 337-383.
- Adler, M., Hensen, C., Wenzhofer, F., Pfeifer, K., and Schulz, H.D., 2001.** Modeling of calcite dissolution by oxic respiration in suprasooclinal deep-sea sediments; *Marine Geology*, **177**, pp.167-189.
- Adriano, D.C., 2001.** Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals; Springer Berlin, Allemagne.
- A.I.E.A., 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.** Training workshop on the analysis of trace metals in biological and sediment samples; *Laboratory Procedure Book*, 45p.
- Aller R.C., 1994.** The sedimentary Mn cycle in long Island Sound: Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂, and C_{org} flux on diagenetic reaction balances, *Journal of Marine Research* **52**, pp.259-295.
- Alloway, B.J., 1995.** Heavy metals in soils. *Second Edition, London*, 368 p.
- A.N.R.H., 2003.** Agence National des Ressources Hydrauliques.
- Aksu A.E., Abrajano T., Mudie P.J., et Yasar D., 1999.** Organic geochemical and palynological evidence for terrigenous origin of the organic matter in Aegean Sea sapropel S1; *Marine Geology*, **153**, pp.303-318.
- Alagarsamy, R., Wolff, G.A., and Chester, R., 2005.** Partitioning and speciation of trace metal diagenesis in differing depositional environments in the sediments of the Oman Margin; *Aquatic Geochemistry*, **11**, pp.195-213.
- Alexandre Gauthier, 2009.** Caractérisation avancée des métaux lourds et du phosphore dans les eaux et les sédiments du lac aylmer *Maîtrise en génie civil/technologies environnementales, Université Laval Canada*, 60p.

Références bibliographiques

- Alloway, B.J., et Ayres, D.C., 1997.** Chemical principles of environmental pollution;*Second Edition*, 395p.
- Alzieu,C.,Michel, P., Chiffolleau, J.F.,Boutier,B., et Abarnou, A., 1999.** Dragage et environnement marin. État des connaissances. *IFREMER*, 209p.
- Andral, B.,Alzieu,C., Boissery,P., Bertrandy, M.C., Dauré, S., Rebouillon, P., Thébault, H., 2001.**Les guides méthodologiques du RLM : Evaluation de la contamination chimique etradiologique du sédiment,*Rapport Ifremer*, 43p.
- Andrews-Speed, C.P., Oxburgh, E.R., Cooper, B.A., 1984.** Temperatures and depthdependent heat flow in the Western North Sea; *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **68**, pp.1764-1781.
- Andrews S., Sutherland RA.,2004.**Cu, Pb and Zn contamination in Nuuanu watershed, Oahu, Hawaii; *The Science of the Total Environment*, **324**, pp.173-182.
- Antonio Curtosi, 2002.** Surveillance des métaux lourds dans les sédiments marins superficiels de l'anse potter, ile 25 de mayo (shetland du sud), antarctique;*2nd International Symposium on Contaminated Sediments,Argentina*, 4p.
- Aoua,C.,Sylvain,M.,Valérie, A.W.,et Kouamé, A., 2010.** Dynamique des éléments traces métalliques dansles Sédiments des Baies D'Abidjan (baie du Bancoet Rade Portuaire); *European Journal of Scientific Research* ,12p.
- Arndt, S., Brumsack, H.J., et Wirtz, K.W., 2006.** Cretaceous black shales as active bioreactors: A biogeochemical model for the deep biosphere encountered during ODP Leg 207 (Demerara Rise). *Geochimica et Cosmochimica Acta*,**70**, pp.408-425.
- Arndt, S., Hetzel, A., et Brumsack H.J., 2009.** Evolution of organic matter degradation in Cretaceous black shales inferred from authigenic barite: A reaction-transport model; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, pp. 2000-2022.
- Asso, A., 1982.** Contribution à l'étude des polluants métalliques chez la moule *Perna Perna*(L), dans la région d'Alger. *Mémoire de Magister en Océanologie Biologique, Université d'Aix-Marseille II*, 138 p.
- ATSDR, 1990.**Toxicological profiles for copper. Agency for toxic substances and disease registry, Atlanta, GA: *US department of Health and Human Services, Public Health Services*.
- Athmani, H., 2008.**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.
- Aubert, D., Probst, A. et Stille, P., 2004.**Distribution and origin of major and trace elements (particularlyREE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France).*Applied Geochemistry*,**19**: pp.899-916.
- Audigie, C., Dupont, G., et Zonszain, F., 1985.** Principes des méthodes d'analyse biochimique; *EditionsDOIN, Tomel*, 190p.

Références bibliographiques

Baily, F., Ianni, C., Soggia, F., Abdelmoshi, M.L., Tucci, S., et Frache, R., 1987. Caractéristiques du zooplancton (compagnes Ecomarges Aout 85-Mai 86). Contribution au matériel particulaire récolté par pièges; *Co.ll.Intern.Ocean.-Perpignan, C.I.E.S.M.*, 50p.

Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols; *INRA Editions*. 409 p.

Baize, D., 2002. Les éléments traces métalliques dans les sols. *INRA Editions*.

Banta, G.T., and Andersen O., 2003. Bioturbation and the fate of sediment pollutants; *Vie Milieu*, **53**, pp.233-248.

Barbier, F., 1999. Rétention du plomb II et du cadmium II par une barrière argileuse. Transfert métalliques et influence de la complexation; *Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon I.*, 129p.

Bathurst, R. G., 1975. Carbonate sediments and their diagenesis: Developments in Sedimentology. *Elsevier, New-York*, 658p.

Beaulieu, M., Drouin R., et Vézina P., 1999. Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. *Publications du Québec*, 124 p.

Belamie, R., et Phelippot, S., 1982. Etude du niveau de contamination des sédiments de plusieurs cours d'eau du bassin Parisien (France) par les métaux et les composés Organochlorés; Rapport N°16, société Hydrotechnique de France, *XVIIème journée de l'hydraulique*, Nantes, 7 p.

Belhomme, J.M., Erb, F., Dequidt, J., et Philippo, A., 1982. Détermination de quelques éléments métalliques dans les sédiments marins. *Revue Française des Sciences de l'Eau*, N°3, pp. 205-214.

Belin, S., 1992. Distribution microscopique de la matière organique disséminée dans les roches mères : technique d'étude, interprétation des conditions de dépôt et de diagenèse. *Thèse de doctorat de l'Université d'Orsay*, 371 pp.

Bellair, P., Pomerol, C., 1977. Eléments de géologie. *Armand Colin, Paris*, 528p.

Benaim, J., Fernex, F., Fernandez, L.V., Menargues, L., Span, D., et Richou, M., 1987. Critères pour évaluer l'importance de la pollution des fonds marins au voisinage d'eaux urbaines usées (Cote d'Azur, Méditerranée Nord-Occidentale); *Rev. Int. Oceanogr. Méd., Nice. Tomes IXXXV- IXXXVI*, pp.123-126.

Bennasser, L., Fekhaoui, M., Bouachrine, M., 1996. Utilisation d'un nouvel indice dans l'évaluation de la contamination métallique des sédiments d'un cours d'eau pollué : le bas Sebou (Maroc); *Bull. Inst. Sci. Rabat* 20, pp.142-145.

Benoit G., Nieder, W., Levandowsky, M., Breslin, V.T., 1999. Sources and history of heavy metal contamination and sediment deposition in Tivoli south bay, Hudson river, New York. *Estuaries*, Vol 22, N°2, pp.167-173.

Berner, R.A., 1980. Early diagenesis: a theoretical approach. *Princeton University Press, Princetown*. 241p.

Betrouni, M., 1983. Le pléistocène supérieur du littoral Ouest-Algérois; *Thèse de 3^{ème} cycle, Aix-Marseille- Luminy II*, 202p.

Références bibliographiques

- Bianchi, A., Tholosan, O., Garcin, J., Polychronaki, T., Tselepidis, A., Buscail, R., and Duineveld, G., 2003.** Microbial activities at the benthic boundary layer in the Aegean Sea. *Progress in Oceanography*, **57**, 219-236.
- Billon G. 2001.** Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- Billon G., Ouddane, B., Recourt, P., and Boughriet, A., 2002.** Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France); *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **55**, pp.167-181.
- Blanchard, C., 2000.** Caractérisation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 241p.
- Bliefert et Perraud, 2001.** Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets, *DeBoeck*, 478 p.
- Bloundi Mohamed Karim , 2005.** Etude géochimique de la lagune de Nador (Maroc oriental): Impacts des facteurs anthropiques. *Thèse de Doctorat, Université Mohamed V- Agdal*, 238p.
- Boetius, A., Ferdelman, T. and Lochte, K., 2000.** Bacterial activity in sediments of the deep Arabian Sea in relation to vertical flux. *Deep-Sea Research II*, **47**: pp.2835-2875.
- Bogusz, D., 1992.** Toxicités et substances toxiques - Colloque – La restauration des rivières et des canaux – 24/25 -09-1992, *Bouvines –chapitre 1*, 16p.
- Bonnet, C., 2000.** Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. *Thèse, Université de Metz, Metz, France*, 309 p.
- Bothner, M.H., Gill, P.W., Boothman, W.S., Taylor, B.B., Karl, H.A., 1998.** Chemical gradients in sediment cores from an EPA reference site off the Farallon Islands-Assessing chemical indicators of dredged material disposal in the deep sea, *Marine Pollution Bulletin*, vol.36, N°6, pp.443-457.
- Boucheseiche, C., Cremille, E., Pelte, T., Pojer, K., 2002.** Bassin Rhône – Méditerranée – Corse. Guide technique n°7, Pollution toxique et écotoxicologie : notion de base. Lyon, *Agence de l'Eau Rhône – Méditerranée - Corse*, 83p.
- Bouden, S., 2004.** Caractérisation géochimique des sédiments superficiels de la lagune de Korba (Cap Bon, Nord-Est de la Tunisie), *Geo-Eco-Trop*.
- Boudjellal, Y., Sellali, B., Benoud, D. et Mallem, M.T., 1993.** Métaux lourds dans le sédiment superficiel de la baie d'Algerin Chouikhi, A., et al. (Eds) : circulation des eaux et pollution des côtes méditerranéennes du Maghreb. *INOC, Izmir*, p 153-156.
- Boudjellal, Y., Ferhat, N., Djillali, M., et Azzouz, M., 1995.** Heavy metals in the superficial sediments of Bouismail Bay., *XXXIVth congres-planary assembly, C.I.E.S.M., Malte*, 2p.
- Boudouresque, C.F. (1996).** Impact de l'homme et conservation du milieu marin en Méditerranée, 2^e édition. *GIS Posidonie publ., Fr*, pp.1-243.
- Boulahdid, M., Khatib., Rezzoug, S., Azzouz, M. et Boudjellal, Y., 1992.** Les métaux lourds dans les sédiments des côtes occidentales d'Algérie. *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, pp.33-197.

Références bibliographiques

- Bourcier, P., Sharma, R.P., 1980.** Heavy metals and their relationship to solids in urban runoff, *Intern. Environ. Anal. Chem*, 7, pp. 273-283.
- Bourg, A.C.M. and Loch, J.P.G., 1995.** Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In: *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments*, (Salomons, B., Editors), Springer, Berlin, Allemagne; pp.87–102.
- Bourton, C.F., et Patterson, C.C., 1986.** Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature* (323); pp.222-225.
- Boust, D., 1981.** Diagenèse organique de sédiments deltaïques (Delta de la Mahakam, Indonésie). *Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orléans*, 187p.
- 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.
- Boust, D., Jouanneau, J.M., et Latouche, C., 1981.** Méthodologies d'interprétation de teneurs totales en métaux traces contenues dans les sédiments estuariens et littoraux. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux, N°30*, pp.71-86.
- Braïk, D., 1989.** Etude de la dynamique sédimentaire devant Bou-Ismaïl– Sédimentologie – Morphologie – Problèmes d'érosion du littoral – Aménagement. *Thèse de Magister en Géologie, USTHB, 174p*
- Brown, E., Colling, A., James, R., Park, D., Philips, J., Rothery, D. et Wright, J., 1989.** Marine biogeochemical cycles. (ed. The Open University, Walton Hall), Milton Keynes, MK7 6AA, England. 122p.
- Bur T., 2005.** Distribution et origines du plomb dans les roches mères molassiques et les sédiments de petit cours d'eau drainant des bassins versants sous cultures et sous forêts en région Midi-Pyrénées. *Rapport de DAA de l'ENSAT*, 50 p.
- Burdige, J.D., 2006.** Geochemistry of marine sediments. *Princeton university press. Princeton and Oxford*. 609 p.
- Burton, GA, 1992.** Sediment toxicity assessment. Lewis Publishers, London, 211p. Burton GA. 1992b. Sediment Collection and Processing: Factors Affecting. In *Burton, GAJ (Eds). Sediment Toxicity Assessment, Lewis, Chelsea, MI, USA*. 37-54.
- Butcher, S. S., Charlson, R. J., Orians, G. H. and Wolfe, G. V., 1992.** Global Biogeochemical cycles. *Harcourt Brace and Company*.
- Caetano, M., Madureira, M.J. and Vale, C., 2003.** Metal Remobilisation during Resuspension of Anoxic Contaminated Sediment: Short-Term Laboratory Study. *Water, Air, and Soil Pollution*; pp.143 ; 23-40.
- Cantwell, M.G., Burgess, R.M. and Kester, D.R., 2002.** Release and Phase Partitioning of Metals from Anoxic Estuarine Sediments during Periods of Simulated Resuspension. *Environmental Science and Technology*; 36; pp.5328-5334.
- Carine Abi Ghanem, 2008 .** Spéciation des trois éléments traces mercure, plomb et cadmium dans les sédiments marins des zones côtières libanaises. *Thèse de Doctorat, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech)*, 313p.

Références bibliographiques

- Castel, J., Labourg, P.J., Escravage, V., et Thimel, A., 1990.** Distribution quantitative du méo- et macro-benthos dans des lagunes mixohalines, influence du confinement sur le partage des ressources, *Oceanologia Acta*, 13 (3), pp. 349-359.
- Caulet, J., 1972.** Les sédiments organogènes du précontinent algérien. *Mém. Mus. Hist. Nat., Nlle série*, 25, 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) : pp.151-154.
- Cauwet, G., et Faguet, G., 1982.** Condition de sédimentation des éléments métalliques dans un milieu lagunaire : exemple du zinc et manganèse. *Rapp. Com. Int. Mer. Méd.* 27(9), pp.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 3ème cycle en Océanologie, Université de Perpignan*, 178p.
- Chamley, H. 1987.** Sedimentologie, *Dunod, Paris*, 175 p.
- Chamley, H., 2000 :** Bases de Sédimentologie, 2^e édition, *Ed, Dunod*, 178p.
- Chapman, P.M., Dexter, R.N. et Long, E.R., 1987.** Synoptic measures of sediment contamination, toxicity and infaunal community composition (the Sediment Quality Triad) in San Francisco Bay. *Mar Ecol Prog Ser* 37, pp.75-96.
- Chapman, P.M. et Long, E.R., 1983.** The use of bioassays as part of a comprehensive approach to marine pollution assessment. *Mar Pollut Bull* 14, pp.81-84.
- Chapman, P.M., Power, E.A., Dexter, R.N. et Andersen, H.B., 1991.** Evaluation of effects associated with an oil platform using the sediment quality triad. *Environ Toxicol Chem* 1, pp.407-424.
- Chapman, P.M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G. and Allen, H.E., 1998.** Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* ; 55 ; 2212-2243.
- 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., Chaussepied, M. (Ed) : Manuel des analyses chimiques en milieu marin. 285-295.
- Charriau, A., 2009.** Etude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments du District Hydrographique International de l'Escaut, *Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille* 1, 241p.
- Chavance, P. et Girardin, M., 1986.** Niveau d'exploitation en 1982 et potentialité régionale de la pêche chalutière algérienne. Application d'un modèle de production composite. *FAO. fish. rep.* (347). 113-134.
- Chester, R., 1990.** Marine Geochemistry. *Unwin Hyman, London*. 698 pp.

Références bibliographiques

- Chiffolleau, J.F., Truquet, I., 1990.** Méthodes de dosage de Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Fe dans les sédiments et les matières en suspension . *Direction des recherches océanographiques Ifremer*, 8p + Annexes.
- Chiffolleau, J.F., 1994.** Le chrome en milieu marin. *Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER*, N°08, 49p.
- Chiffolleau, J.F., 2001.** La contamination métallique. In: IFREMER, editor, pp. 39.
- Chiffolleau, J.F., Claisse, D., Cossa, D., Ficht, A., Gonzalez, J.L., Guyot, T., Michel, P., Miramand, P., Oger C. et Petit F., 2001.** La contamination métallique. Programme Seine-Aval, *fascicule N°8. Editions IFREMER. Plouzané (France)*, 39p.
- Choi, J., Roche, H. et Caquet, T., 2000.** Effects of physical (hypoxia, hyperoxia) and chemical (potassium dichromate, fenitrothion) stress on antioxidant enzyme activities in *Chironomus riparius* Meigen (Diptera, Chironomidae) larvae: potential biomarkers. *Environ Toxicol Chem* 19, pp.495- 500.
- Choquette, P.W. et James, N.P., 1990.** Limestones-the burial diagenetic environment. In: McIlreath, I.A. et Morrow, D.W. (Eds.), Diagenesis. *Geoscience Canada Reprint Series, vol. 4. Geological Association of Canada, St. John's*, pp. 75-112.
- Chouti Waris, Mama Daouda, Changotade Odilon, Alapini François et BOUKARI Moussa, 2010.** Étude des éléments traces métalliques contenus dans les sédiments de la lagune de Porto-Novu (Sud Bénin), *Journal of Applied Biosciences ISSN 1997-5902* , 12p.
- Clarisse, O., 2003.** Approche géochimique du fonctionnement et de la dynamique des vasières de l'estuaire de la Seine. *Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France*.
- Claypool, L.E. et Kaplan, I.R., 1974.** The origin and distribution of methane in marine sediments. in *Kaplan, I.R (Ed.)*, Natural Gases in marine sediments, *Plenum Press*.
- Cojan, I. et Renard, M., 1999.** Sédimentoogie, *Ed, Dunod*, 418p.
- Cooper, D.C. and Morse, J.W., 1998.** Extractibility of metal sulfide minerals in acidic solutions application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science and Technology*; 32; pp.1076-1078.
- Cornell R.M. and Schwertmann U. 1996.** The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and use, Weinheim, Allemagne.
- Cossa, D., 1987.** Le cadmium et le mercure en milieu côtier : Biogéochimie et utilisation du genre *Mytilus* comme indicateur quantitatif. *Thèse de Doctorat d'Etat en Sciences Naturelles. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI*, 383p.
- Cossa, D. et Lassus, P., 1989.** Le Cadmium en milieu marin Biogéochimie et écotoxicologie. *Rapport Scientifiques et Technique de l'IFREMER*, 76p.
- Cosson, R., 1978.** Etude de la toxicité du cuivre vis-à-vis des œufs de Bar : *Dicentrarchus Labrax* in LE GAL Y. (Eds, CNRS), les métaux en milieu marin, phosphore et dérivés phosphorés. *Groupement pour l'avancement de la biochimie marine, la Rochelle*, pp.103-116.

Références bibliographiques

- Creclius, E.A., Trefry, J.H., Steinhauer, M.S. et Boehm, P.D., 1991.** Trace metals in sediments from the inner continental shelf of the western Beaufort Sea. *Environ. Geol. Water Sci.*, vol.18, N°1, pp.71-79.
- Cripe, G.M., Carr, R.S., Foss, S.S., Harris, P.S., Stanley, R.S., 2000.** Effects of whole sediment from Corpus Christy Bay on survival, growth and reproduction of the mysid *Americamysis bahia* (formerly *Mysidopsis bahia*). *Bull Environ Contam Toxicol* 64(3), pp.426-433.
- Curtis, C.D., 1987.** Inorganic geochemistry and petroleum exploration. In: Brooks, J. et Welte, D. (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry*, vol. 2. *Academic Press, London*, pp. 91-141.
- Curtis, C.D., 1995.** Post-depositional evolution of mudstones I: early days and parental influences. *Journal of the Geological Society, London*, 152, 577-586. *Developing Remedial Options. Hydrobiologia* 149, pp.221-246.
- Dagorne, A., 1973.** Sédimentologie et bionomie benthiques en Baie de Bou-Ismaïl. *Pelagos*. 4 (2): 40-53.
- Dameron, C. et Howe, P. D., 1998.** Copper Environmental Health criteria n°200. *Geneva, World Health Organization*.
- De Carlo, E.H., et Green, W.J., 2001.** Rare earth elements in water column of lake damc murdo dry valleys Antarctica. *Water resources*, Vol.140., 13p.
- De Groot, A.J., 1973.** Occurrence and behaviour of heavy metals in river deltas with special reference to the Rhine and Ems rivers. In: *North Sea science*, 308-325 E.D. Goldberg editor, M.I.T. press Cambridge, Mass., 500 p.
- DeGroot, A.J., 1995.** Metals and sediments: a global perspective in Herbert, E.A.(Ed): *Metal Contaminated. Aquatic Sediments*, Ann. Arbor Press, pp. 1-20.
- Devallois, V., 2009 :** transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydro systèmes continentaux , *Thèse de doctorat Université de Provence*. 262p.
- DeWitt, T.H., Swartz, R.C., Lamberson, J.O., 1989.** Measuring the acute toxicity of estuarine sediments. *Environ Toxicol Chem* 8, pp.1035-1048.
- D'Hondt, S., et al., 2004.** Distributions of Microbial Activities in Deep Subseafloor Sediments, *Science*, 306, pp.2216-2221.
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, M.B., Mayr, S.M. and Redmond, M.S., 1990.** Toxicity of cadmium in sediments : the role of Acid Volatile Sulfide. *Environmental Toxicity and Chemistry* ; 9 ; 1487-1502.
- Doğan-Sağlamtimur, N. et Kumbur, H., 2009.** Metals (Hg, Pb, Cu, and Zn) Bioaccumulation in Sediment, Fish, and Human Scalp Hair: A Case Study from the City of Mersin Along the Southern Coast of Turkey. *Biol Trace Elem Res*.
- Dueri, S., 2003.** Évaluation de l'efficacité d'une couche de recouvrement par modélisation numérique : application au cas du Fjord du Saguenay. *Thèse de Doctorat Université Laval Faculté de Sciences et Génie*. 170p.

Références bibliographiques

- Duffus, J.H., 2002.** Heavy metals – A meaningless term; *Pure and Applied Chemistry*, **74**, pp.793-807.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E. and Tack, F.M.G., 2008.** Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: *A review. Science of the Total Environment, scitotenv.2008.*
- Duport, E.,2006.** Quantification de la bioturbation dans les écosystèmes marins côtiers : caractérisation des groupes fonctionnels responsables du remaniement sédimentaire. *Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, France.*
- Eggleton, J. and Thomas, K.V., 2004.** A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *EnvironmentInternational,30* , 973-980.
- 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*;pp.89-112.
- Ennouri,R.,Chouba, L., Magni, P. etKraiem, M., 2009.**Spatial distribution of trace metals (Cd, Pb, Hg, Cu, Zn,Fe and Mn) and oligo-elements (Mg, Ca, Na and K)in surface sediments of the Gulf of Tunis(Northern Tunisia),*Environ.Monit.Assess.* 11p.
- Esteban, M. et Taberner, C., 2003.**Secondary porosity development during late burial in carbonate reservoirs as a result of mixing and/or cooling of brines;*Journal of Geochemical Exploration* 78-79, pp.355-359.
- Etcheber, H., Jouanneau, J.M., Latouche, C., Azoef, P., Caillot, A. et Hoslin, R., 1980.** l'expérience « double marquage de vase enGironde ».Contribution à la connaissance du devenir d'une pollution métallique enestuaire. *Oceanologica Acta, vol3, N°4*, pp.477-486.
- Evans, L.J., 1989.** Chemistry of metal retention by soils.*Environmental Science and technology* 23: 1046-1056.
- Fairbrother,A., Wenstel,R., Sappington,K., Wood,W.,2007.** Framework for Metals Risk Assessment,*Ecotoxicology and Environmental Safety* 68; 145–227
- Farrah, H., Hatton,D. and Pickering, W.F.,1980.**The affinity of metal ions for clay surfaces.*Chemical Geology* ; 28 ; 55-68.
- Feix, I. et Tremel-Schaub, A., 2005.** Contamination des sols, Transfert des sols vers les plantes,pp.9-64.
- 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 3ème cycle en Océanologie, Université de Perpignan*, 233p.
- Fernex, F.E., Migon, C. etChisholm, J.R.M., 2001.** Entrapment of pollutants in mediterranean sediments and biogeochemical indicators of their impact.*Hydrobiologia* 450 (2001) pp.31–46.
- Ferrand, J., Hamelin, B. et Monaco, A., 1999.**Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean sea). *Cont. Shelf Res.*, 19, 23-47.
- Flores-Rodriguez, J., 1992.** Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain : caractéristiques physicochimiques, Thèse de Doctorat, Université Paris XII- Val de Marne, 229p.

Références bibliographiques

Forstner, U., 1987. Sediment-Associated Contaminants – An overview of Scientific Bases for distribution of humic substances in profundal sediments of Lake Constance. *Organic Geochemistry*, 32; pp.3-10.

Förstner, U., 1989. Contaminated Sediments: Lectures on Environmental Aspects of Particle-Associated Chemicals in Aquatic Systems, Berlin, Allemagne.

Forstner, U., and Salomons, W., 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*, vol.1, pp.494-505.

Förstner, U., and Wittmann, G.T.W., 1979. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, New-York. pp 475.

Förstner, U., and Wittman G., 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer Verlag, Berlin, Allemagne.

Foucault, A. et Raoult, J.F., 1980. "Dictionnaire de géologie", Editions Masson, Paris, ISBN 2-225-65461-1, ISSN 0338-2672.

Foudil-Bouras, A.E., 1993. Etude géochimique organique des sédiments marins superficiels du golfe d'Arzew (Ouest Algérien). *Thèse de Magister en Géologie marine, USTHB*, 175p.

Fox, R.G., Dennis-Flagler, D., Cowgil, D.C., Garbaciak, S.J., Tuchman, M.L., Crecelius, E.A., Ingersoll, C., et Burton, G.A., 1993. Integrated sediment assessment approach of the U.S assessment and remediation of contaminated sediments (ARCS) program - CATS II Congress –Antwerp, 15-17 November 1993, Session 2: pp.2-14.

Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A. Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B. et Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the equatorial Atlantic: *suboxic diagenesis*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, N° 43, pp.1075-1090.

Gambrell, R.P., 1994. Trace and Toxic Metals in Wetlands A Review. *Journal of Environmental Quality*; 23 ; 883-891.

Garnier, C., 2004. Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. *Thèse de Doctorat, Université du Sud, Toulon, France*.

Geffard, O., 2001. Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants étudiés. *Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France*.

Gieskes, J.M., 1975. Chemistry of interstitial waters of marine sediments. *Annual Reviews of Earth and Planetary Science*, 3, pp.433-453.

Gnassia-barelli, M., Pesando, D. et Laumond, F., 1978. Recherche de complexants naturels des métaux traces, en particuliers du cuivre provenant du phytoplancton : Etude de leur influence sur la toxicité des métaux. *Groupement pour l'avancement de la biochimie marine, la Rochelle*, pp. 89-102.

Références bibliographiques

- Gonzalez, J. L., Chiffolleau, J. F., Miramand, P. et Thouvenin, B., 1999.** Le cadmium: comportement d'un contaminant métallique en estuaire, Programme scientifique Seine Aval, *Editions Ifremer, Plouzané, France*: 31p.
- Gourlay, C., 2004.** Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropique. *Thèse de Doctorat, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Paris, France.*
- Gouzy, A., 2004.** Etude du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoces des sédiments marins: applications à deux environnements marins marqués par les rejets issus d'usines de retraitement de combustibles usés. *Thèse de Doctorat, Université de Caen, France.*
- Guilcher., 1972.** Précis d'hydrologie marine et continentale. Ed MASSON. Paris. 200p.
- Guilhem, H., 2009 :** Relations sulfates/carbonates pendant la diagenèse des sédiments marins: étude sédimentologique du delta éocène du Sobrarbe (Espagne) et modélisation thermodynamique des données op/iodp, *Thèse de doctorat Université Toulouse III.*
- Guitton, H., 1967.** Statistique. Précis Dalloz, 1ère année de licence ès Sciences Economiques, 346p.
- Gupta, S.K., et Chen, K.Y., 1975.** Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments, *Env. Letters, N° 10*, pp 129-158.
- Hadjeri, E., Storelli, M.M., De Natale, G., et Marcotriagiano, G.O. , 1995.** Seasonal variations of metals in zoo PK in the coastal waters of the south Adriatic sea, *Rapp. Comm. Int. Mer Médit. 34*, 138p.
- Hamed, M. A., et Emar, A. M., 2006.** Marine molluscs as biomonitors for heavy metal levels in the Gulf of Suez, Red Sea. *Journal of Marine System, N°60*, pp.220–234.
- Heasley, E.C., Worden, R.H. et Hendry, J.P., 2000.** Cement distribution in a carbonate reservoir: recognition of a palaeo oil-water contact and its relationship to reservoir quality in the Humbly Grove field, onshore UK. *Marine and Petroleum Geology, 17*, pp.639-645.
- Hendry, J.P., 2002.** Geochemical trends and palaeohydrological significance of shallow burial calcite and ankerite cements in Middle Jurassic strata on the East Midlands Shelf (onshore UK). *Sedimentary Geology, 151*, pp.149-176.
- Heydari, E., 1997.** The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H₂S accumulation, Upper Jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin, N°81*, pp.26-45.
- Hollis, C. et Walkden, G., 1996.** The use of burial diagenetic calcite cements to determine the controls upon hydrocarbon emplacement and mineralization on a carbonate platform, Derbyshire, England. In **Strogen, P., Somerville, I.D. et Jones, G.L. (Eds.), Recent Advances in Lower Carboniferous Geology. Geological Society Special Publication, vol. 107. Geological Society, London**, pp.35- 49.
- Horowitz, A.J. and Loch, J.P.G., 1988.** Interpretation of bed sediment trace metal data: methods for dealing with the grain size effect. In: Chemical and biological characterization of sludges, sediments, dredge spoils, and drilling muds, 976, (Ed. by W. A. Lichrenberg JJ, Weber CI, Fradkin L (eds)), *American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication, Philadelphia, Etats-Unis*; pp.114-128.

Références bibliographiques

Hyacinthe, C., Anschutz, P., Carbonel, P., Jouanneau, J.-M. and Jorissen, F.J., 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology*, **177**: 111-128.

Ifremer, 1998. Surveillance du Milieu Marin, Travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin, Edition 1998.

Ifremer, 2005. Surveillance du Milieu Marin, Travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin, Edition 2005.

Irwin, H., Curtis, C. et Coleman, M., 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature* N°269, pp.209-213.

Johansson, K. J., 1989. Metals in sediment of lake in northern Sweden. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol 46, pp.442-455.

Jørgensen, B. B., 2000. Bacteria and Marine Biogeochemistry. In Schulz, H. D. et Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, pp.173-207.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1992. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2nd Edition, 209 p.

Kappler, A., Schink b. et Brune A., 2001. Dynamics in composition and size-class distribution of humic substances in profundal sediments of Lake Constance. *Organic Geochemistry*, N°32 ; pp. 3-10

Karouna-Renier, N.K., Zehr, J.P., 1999. Ecological implications of molecular biomarkers: assaying sub-lethal stress in the midge *Chironomus tentans* using heat shock protein 70 (HSP-70) expression. *Hydrobiologia* 401; pp.255-264.

Kennish, M. J., 2001. Practical Handbook of Marine Science, 3rd Ed., CRC Press, Boca Raton. 896 p.

Kramer J.R. and Allen H.E., 1988. Metal Speciation: Theory, Analysis and Application. Lewis Publishers, Chelsea, Etats-Unis.

Krauskopf, K.B. and Bird, D.K., 1995. Surface chemistry: the solution-mineral interface. In: *Introduction to geochemistry* (Ed M.G.-H.I. Editions) Mc Graw-Hill International Editions edn, *Earth Sciences and Geology Series*, **ch.6**, pp. 135-163.

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.* N°14 ; pp.213-225.

Lacomb, H., 1965. Cours d'océanographie physique : Théorie de la circulation générale, houles et vagues. *Gautier-Villard-Paris*.

Lamy Environnement, 1996. Eaux marines – Pollutions par immersion, Section II : Dispositions prises sur le plan national, Sous Section II : Normes de rejets. – 53062 – L'eau - ©Lamy S.A. – Décembre 1996.

Land, L.S., Milliken, K.L. et Mc Bride, E.F., 1987. Diagenetic evolution of Cenozoic sandstones, Gulf of Mexico sedimentary basin. *Journal of Sedimentary Research*, 50, pp.195-225.

Langston, W.J., Burt, G.R. and Pope, N.D., 1999. Bioavailability of metals in sediments of the Dogger Bank (central North Sea): a mesocosm study. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **48**: pp.519-540.

Références bibliographiques

- Lara-Cazenave, M.B., 1994.** Spéciation de métaux lourds (cadmium, cuivre, plomb et zinc) dans les eaux de ruissellement, *Thèse de Doctorat, Université de Pau et Pays de l'Adour*, 138p.
- Larsen, B., et Jensen, A., 1989.** Evaluation of the sensitivity on sediment monitoring stations in pollution monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, N°20, pp.556–560.
- 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.
- Legeleux, F., Reyss, J.L., Floris, S., 1995.** Entraînement des métaux vers les sédiments sur les marges continentales de l'atlantique Est. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.*, Paris., t **320, série IIa.**, pp.1195-1202.
- Leleyter, L. et Baraud, F., 2005.** Evaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles. *C.R. Geoscience*, N°337 : pp 571-579.
- L.E.M., 1998.** Etude de délimitation d'une zone d'extraction de sable en baie d'Alger. 22p.
- L.E.M., 2005.** Laboratoire d'Etude Maritime. Dragage et aménagement du port de Bouharoun. 20p.
- Lesven, L., 2008.** Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. *Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France*.
- Li, X.D., Wang, D.C., Wai, O.W.H., Li, Y.S., Liu, W.X., Shen, Z.G., 2003.** Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River estuary. *Environmental Pollution*, N°121, pp.377-388.
- Libes, S.M., 1992.** Introduction to marine biogeochemistry. Eds. Jhon and Sons, 734 pp.
- Lick, W., 1994.** The Flocculation, Deposition and Resuspension of fine-grained sediments in Depinto et al., (Eds): Transport and Transformation of Contaminants Near the Sediment Water Interface. *LEWIS Publishers*, pp. 35-57.
- Lin, J.G. and Chen, S.Y., 1998.** The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International*; 24; pp.345-352.
- Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., et Calder, F.D., 1995.** Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentration in marine and estuarine sediment. *Environmental Management*, 19(1), pp. 81-97.
- Luoma, S.N., 1993.** Appropriate uses of marine and estuarine sediment bioassays. In *Handbook of Ecotoxicology* 1:193-226, P Calows (ed.), Blackwell, Oxford.
- Luther III, G.W., Sunby, B., Lewis, B.L., Brendel, P.J. and Silverberg, N., 1997.** Interactions of manganese with nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: pp.4043-4052.
- Lyngby, E.R., et Brix, H., 1986.** Monitoring of heavy metal contamination in the Limfjord, Denmark, using biological indicators and sediment. *The Science of the Total Environment*, 64(1987).pp. 239-252.

Références bibliographiques

- Maanan, M., 2008.** Heavy metal concentrations in marine molluscs from the Moroccan coastal region. *Environmental Pollution*, 153, 176–183.
- MacCarthy, P., 1987.** Aquatic Humic Substances. Influence on Fate and Treatment of Pollutants. American Chemical Society, Washington DC, Unites States, 193rd National Meeting of the American Chemical Society (Denver, Etats-Unis).
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., etBerge, T.A., 2000.**Development and Evaluation of Consensus Based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems.*Arch Environ ContamToxicol*39 ; pp.20- 31.
- Maouche,S., 1987.** Mécanisme hydro sédimentaires en baie d’Alger (Algérie) : approche sédimentologiste, géochimique et traitement statistiques. *Thèse de Doctorat en Oceanologie,Univeristé de Perpignan*, 214p.
- Marchand, M. et R. Kantin, 1997.** Les métaux traces en milieu aquatique. *Océanis* 23(4): pp.595-629.
- Marcio Henrique, 2008.** La sédimentation organique associée à deux systèmes d’upwelling en Amérique du Sud tropicale : implications paléocéanographiques et paléoclimatiques au cours de l’Holocène; *Thèse de Doctorat en Environnements et paléoenvironnements océaniques, Université d’Orléans*, 242p.
- Martin, J.M., Meybeck, M., Salvadori, F et Thomas, A., 1976.** Pollution chimique des estuaires. *Rapp. Sc. & Tech.*, N°22, 286p.
- Martinelli, I., 1999.** Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain, vers une approche globale et pluridisciplinaire, *Thèse de Doctorat INSA Lyon*, 207p.
- M.A.T.E., 2006.**Etude d’aménagement du littorale de la Wilaya de Tipaza, synthèse-bilan et diagnostic.
- Matmed, A., 2004.** Contribution à l’étude de métaux lourds et du carbone dans le sédiment profond au large d’Alger et de Jijel. *Mémoire de Magister en Environnement Littoral et Ressources Vivantes. Université Badji-Mokhtar-Annaba*.120p.
- Meguellati N., Robbe D., Marchandise P. etAstruc, M.,1982.** Intérêt des minéralisations sélectives pour le suivi des pollutions métalliques associées aux sédiments. *J.Fr. Hydrol.*, 13 (3) : 275–287.
- McCauley, D.J., DeGraeve, G.M. et Linton, T.K., 2000.** Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science and Policy* ; 3 ; pp.133-144.
- Mc Duffie, B., EL-Barbary.I., Hollod, G.J. etTibrio, R.D., 1976.**Trace metals in rivers-speciaton, transport and role of sediment.*Trace Substances andEnvironmental Health*, 10 pp.85-95.
- Merdy, P., Huclier, S. and Koopal, L.K.,2006.** Modeling Metal–Particle Interactions With an Emphasis on Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology* ; 40 ; pp.7459–7466.
- Meybeck, M., Lestel,L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., De Pontevès, C., Grosbois, C. and Thévenot, D., R. 2007.** Historical perspective of heavymetals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following aDPSIR approach (1950–2005).*Science of the Total Environment*,375, pp.204-231.

Références bibliographiques

- Meyers, P. et Ishiwatari, R., 1993.** Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.* N°20; pp.867-900.
- Meyer-Reil, L.A. and Koster, M., 2000.** Eutrophication of Marine Waters: Effects on Benthic Microbial Communities. *Marine Pollution Bulletin*, **41**: pp.255-263.
- Middelburg, J.J., 1991.** Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **55**: 815-828.
- Miller, J. and Orbock Miller, S., 2007.** Sediment-Trace Metal Interactions. *in: Contaminated Rivers: an overview*, pp. 33-67.
- Millot, C., 1993.** La circulation générale en Méditerranée occidentale. Workshop sur la circulation des eaux et pollution des côtes Méditerranéennes du Maghreb. 9-11 novembre 1992, *INOC*. 29-30.
- 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.
- Morad, S., Bergen, M., Knarud, R. et Nystuen, J.P., 1990.** Albitization of detrital plagioclase in Triassic reservoir sandstones from the Snorre field, Norwegian North Sea. *Journal of Sedimentary Petrology*, N°60, pp.411-425.
- Morad, S., Ketzer, J.M. et De Ros, L.F., 2000.** Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, N°47, pp.95-120.
- Moriarty, F., 1990.** Ecotoxicology. The study of pollutants in Ecosystems. Academic Press, London, 289p.
- Mostafa, A. R., Al-Alimi, A. K. A., et Barakat, A. O., 2009.** Metals in surface sediments and marine bivalves of the Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. *Marine Pollution Bulletin*, N°58, pp.308-311.
- Moulin, J. et Clause, R., 1978.** Météo – Vent – Nuage – Tempêtes. *Edition maritime d'autre mer*. 150 p.
- Müller, G., 1981.** Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chemiker Zeitung*, N°105, pp.157-164.
- Murozuni, M., Chow, T.J., et Patterson, C.C., 1969.** Chemical concentration of pollutant lead aerosols, terrestrial dust and sea salts in Gorenland and Arctic strata. *Geochim. Cosmochim. Acta* (33); pp.1247-1294.
- Myers, C.R. and Nealson, K.H., 1988.** Microbial reduction of manganese oxides: Interactions with iron and sulphur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**: 2727-2732.
- Newman, M.C. and McIntosh, A.W., 1991.** Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications. Lewis Publishers, Chelsea, Etats-Unis.
- Novotny, V., 1995.** Diffuse Sources of Pollution by Toxic Metals and Impact on receiving Waters. In: Heavy Metals, (Ed. by S. Verlag), Berlin, Allemagne, pp. 33-52.

Références bibliographiques

- Nriagu, J.O., 1979.** Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to atmosphere. *Nature*, 279: 404-411.
- Nriagu, J.O., 1991.** Human influence on the global cycling of trace metals. In: J.D. Farmer (Ed.), Heavy Metals in the Environment. *CEP Consultants, Edinburgh*, pp. 1-5.
- Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M., 1988.** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134-139.
- O.N.M., 2007.** Office National de la Météorologie. Relève météorologique 1993- 2004.
- Ouddane, B., Boust, D., Martin, E., Fischer, J. and Wartel, M., 2001.** The post-depositional reactivity of iron and manganese in the sediments of a macrotidal estuarine system. *Estuaries and Coasts* ; 24 ; 1015-1028.
- Ouertani N, Hamouda R. et Belayouni H., 2006.** Etude de la matière organique dans les sédiments superficiels d'un système aquatique confiné anoxique évoluant en milieu urbain : cas du Lac sud de Tunis , *Geo-Eco-Trop*, 2006, 15p.
- Overnell, J., Brand, T., Bourgeois, W. and Statham, P.J., 2002.** Manganese dynamics in the water column of the upper basin of Loch Etive, a Scottish fjord. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **55**: pp.481-492.
- Pacyna, J.M., 1986.** Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 17: 33-52.
- P.A.M./P.N.U.E., 2007.** Manuel d'échantillonnage et d'analyse des sédiments, Réunion chargée d'examiner les activités MED POL de surveillance continue et l'utilisation des indicateurs Athènes, décembre 2007, 29p.
- Perkin Elmer, 1982.** Analytical methods for Atomic Absorption Spectrometry. *Chap. 9, 8p.*
- Petersen, K., Kristensen, E. and Bjerregaard, P., 1998.** Influence of bioturbating animals on flux of cadmium into estuarine sediment. *Mar. Environ. Res.*, N°45, pp.403-405.
- Pinat, G, Piccot, B., 1991.** Métaux traces dans les sédiments d'une lagune méditerranéenne : l'étang de Thau (France). *Océanologica Acta* N°14 ; pp.459-472.
- Pinta, M., 1979.** Spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'analyse chimique. Masson O.R.S.T.O.M. Ed., Tome 1, 2ème édition, 262p.
- P.N.U.E., 2000.** [Circulaire, 2000] Circulaire n° 2000-62 du 14 juin 2000 relative aux conditions d'utilisation durable de qualité des sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire défini par l'arrêté interministériel [en ligne]. N° 2000-6 juin, 2000. Disponible sur : http://www2.equipement.gouv.fr/bulletin_officiel/fiches/Bo200016/A0160055.htm.
- Potter, P.E, Maynard, J.B. et Depetris, P.J, 2005.** Mud and Mudstones, Springer, Berlin, 297p.
- Power, E.A. et Chapman, P.M., 1992.** Assessing sediment quality. In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, Chelsea, MI, USA. 1-18.

Références bibliographiques

- Programme d'Aménagement Côtier Algérois (PAC), 2004.** Protection des sites sensibles naturels marins du secteur Cap Djinet au Mont Chenoa. Bilan et diagnostic, partie I caractéristiques physiques, *Projet PAC/MATE-PAM/CAR ASP*, 64p
- Quantin, C., 2001.** Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickelifère et un sédiment de rivière. Thèse de Doctorat, Université Henry Poincaré - Nancy I, France.
- Quevauviller, P., 2001.** Métrologie en chimie de l'environnement. TEC & DOC., Paris., 253p.
- Quevauviller, P., 2006.** Métrologie en chimie de l'environnement, 2eme édition mars 2006, 277p.
- Quevauvillier, P., Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Rubio, R., Ure, A. and Muntau, H., 1996.** The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure - CRM 601. *European Commission. BCR information series* ; 59p.
- Rais, M., 1999.** Géochimie des métaux lourds (Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Ni, et Cd) dans les eaux de surface du golfe de Tunis. Mobilité et Impact des activités anthropiques. *Thèse de Doctorat, Université de Tunis II*, 211p.
- Ramade, F., 1992.** Précis d'écotoxicologie. Paris.
- Ramade, F., 1998.** Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience Paris, France. 785p.
- Ramade, F., 2002.** Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement. *Dunod, Paris*, 1075 pp.
- Rand, G.M., Wells, P.G. and McCarthy, L.S., 1995.** Introduction to Aquatic Toxicology. In: *Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment*, (Ed. by G. M. Rand). Taylor & Francis, Etats-Unis.
- 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. *VIème Journées Etud. Pollutions, Cannes, C.I.E.S.M.* p.107-114.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.-F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Luck, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H. et Quevauviller, P., 2000.** Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*, N° 2, pp.228-233.
- 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 N°9*; Pp.697-704.
- Rezzoug, S., 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 Béjaia et de Skikda. *Mémoire de Magister en Océanologie Biologique, ISMAL*, 244p.

Références bibliographiques

- Riandey, E., 1979.** Les perturbations in PITAM M (Ed.) : Spectrométrie d'absorption atomique. Application à l'analyse chimique. *Masson – O.R.S.T.O.M. Ed, Tome 1, 2^{ème} édition, pp.82-177.*
- Riley, J.P. and Chester, R., 1971.** Introduction to Marine Chemistry. *Academic Press, New York, 465 p.*
- Ringot, J.P., 1980.** Dynamique et répartition des substances nutritive et des métaux lourds dans les sédiments superficiels de la baie de Cannes et du Delta du Rhône: utilisation de l'analyse des correspondances et de la classification ascendante hiérarchique, *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle en sédimentologie, Université Paris-Sud Centre d'Orsay, 282p.*
- Ringot, J.P., 1982.** Etude de la répartition et de l'origine de la contamination des sédiments de la baie de Cannes- La Napoule par les métaux lourds, *VI^{èmes} journées Etud. Pollutions, Cannes, C.I.E.S.M., pp.283-292.*
- Rivière, A., 1977.** Méthode granulométrique, technique et interprétation. *Techniques et méthodes de sédimentologie. Édition MASSON(Paris) 170p.*
- Robbe, D., et Marchandise, P., 1978.** Qualité des eaux superficielles : l'eau, les matières en suspension, les sédiments" – *Bull. Liaison Labo. P. et Ch. – juil.- août – Réf. 2209. pp.49-59.*
- Robbe, D., Marchandise, P., et Gouleau, D., 1985.** Métaux lourds dans les sédiments de l'estuaire de la Loire. *Water Res., vol.19, N° 12, pp.1555-1563*
- Rocher, V., 2003.** Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. *Thèse de Doctorat, Université Paris XII - Val de Marne, France*
- Rodier, J., 1996.** L'analyse de l'eau [8^{ème} édition] eaux naturelles, eaux résiduelles, eau de mer. *Edition: DUNOT (Paris). pp.385- 401.*
- Roitz, J. S., Flegal, A. R. and Bruland, K. W., 2002.** The biogeochemical cycling of manganese in San Francisco Bay: temporal and spatial variations in surface water Concentrations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science 54: pp.227-239.*
- Rosso, A., Lafont, M., et Exinger, A., 1993.** Etude des métaux lourds sur le peuplement d'oligochètes de l'Ill et de ses effluents (haut Rhin, France). *Annls. Limnol. N°29, pp.295–305.*
- Rouibah, M., 1993.** Relations entre la composition chimique des eaux interstitielles et les caractéristiques des dépôts récents sur la marge Rhodanienne (golfe de Lion). Mécanisme de diagénèse de la matière organique. *Thèse de Doctorat en Océanologie, Université de Perpignan, 151p.*
- Rouibah, M., Boulahdid, M., Boudejellal, B., Eddalia, N. et Ounadi, F., 2005.** Etude de la pollution du littoral Algérois et du lac de Reghaia, *contrat ISMAL-APPL, 73p.*
- Roussiez, V., Ludwig, W., Monaco, A.L., Probst, J., Boulouassi, I., Buscail, R. et Saragoni, G., 2006.** Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): *A multi-tracer approach. N°26, pp.1843-1857.*
- Rue, E.L., Smith, G.J. Cutter, G.A. and Bruland, K.W., 1997.** The response of trace element redox couples to suboxic conditions in the water column. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 44: pp.113-134.*
- Saoudi, N., 1985.** Pliocène et pléistocène inférieur et moyen de Sahel occidental d'Alger. 174p.

Références bibliographiques

- Saulnier, I. and Mucci, A.,2000.** Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* ; 15 ; 191-210.
- Schneider, G, 2001.** Boues de curage des cours d'eau. Le courrier de l'Environnement de l'INRA (43) ; pp.146-147.
- Schneider, J., Bakker, R.J., Bechstädt, T. et Littke, R., 2008.** Fluid evolution during burial diagenesis and subsequent orogenic uplift: *the Lavid group*.
- Schultz, P. et Urban, N. R., 2008:** Effects of bacterial dynamics on organic matter decomposition and nutrient release from sediments, *Ecological Modelling*N°210,pp.1-14.
- Schulz, H.D. and Zabel, M.,2000.** Marine geochemistry,*SpringerVerlag Berlin Heidelberg New York*, 455p.
- Schwartz, D., 1969.** Méthodes statistiques à l'usage des médecins et des biologistes. 3ème édition, *Ed. Flammarion, Médecine- Sciences*, 318p.
- Sébastien Delmotte, 2007.** Rôle de la bioturbation dans le fonctionnement biogéochimique de l'interface eau-sédiment : Modélisation de la diversité des transports biologiques et effets sur la diagenèse précoce des sédiments d'une retenue. *Thèse doctorat, Université Toulouse III*, 282p.
- Sellali, B., 1996.** La pollution par les hydrocarbures pétroliers en Méditerranée Sud- occidentale ; contamination de l'eau et du sédiment superficiel des régions littorales Centre et Ouest de l'Algérie. *Thèse de magistère en Océanologie Biologique, Option Pollution marine I.S.M.A.L.* 118p.
- Saulnier, I. and Mucci,A.,2000.** Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* ;15 ; pp.191-210.
- Serne, R.J., 1975.** Geochemical distribution of selected metals in San Francisco bay sediments, water and waste management section, Behelle, Pacific North West Laboratories, Richland, Washington.
- Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. and Matejka,G.,1994.** Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'eau*, 7: pp.343-365.
- Serve, L., Gadel, F., Liberia, J.L. and Blazi, J.L.,1999.** Caractères biogéochimiques de la matière organique dans la colonne d'eau et les sédiments d'un écosystème saumâtre: l'étang de Thau-Variations saisonnières. *Revue des Sciences de l'eau*, 12: pp.619-642.
- Shriver, D.F. et Atkins, P.W., 2001.** Chimie inorganique, *De Boeck Université*. 763 p.
- Sigg, L., Stumm, W. and Behra, P., 1992.** Chimie des eaux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. *Masson, France*.
- Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W., 2001.** Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. *Dunod, Paris*, 567 pp.

Références bibliographiques

- Smith, J.N., Boudreau, B.P. and Noshkin, V., 1986.** Plutonium and ²¹⁰Pb distributions in northeast Atlantic sediments: subsurface anomalies caused by non-local mixing. *Earth Planet.Sci. Letters*, **81**, pp.15-28.
- Soster, F.M., Harvey, D.T., Troksa, M.R. and Grooms, T., 1992.** The effect of tubificidoligochaetes on the uptake of zinc by Lake Erie sediment. *Hydrobiologia*, **248**, 249-348.
- Spain*). *Journal of Sedimentary Research*, N°78, pp. 282-300.
- 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 3ème cycle, Université Pierre et Marie Curie, ParisVI*. 252p.
- Srarfi, F., Tagouri, M.A., Tig, S. et SlimShimi, N., 2010.** Influence de la séparation granulométrique sur la composition des sédiments en métaux lourds de la lagune de Bizerte (Tunisie), *Communication Science & technologie*, pp. 95-103.
- Stebbing, A.R.D., 1985.** Bioassay. In *The effects of stress and pollution on marine animals*, Praeger Publishers, New York., p133-140.
- Stellio CASAS, 2005.** Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (hg, cd, pb, cu et zn) chez la moule, *mytilusgalloprovincialis*, en milieu méditerranéen, *Thèse de Doctorat, Université du sud Toulon Var*, 363p.
- Strobel, C.J., Buffum, H.W., Benyi, S.J., Petrocelli, E.A., Reifsteck, D.R. et Keith, D.J., 1995.** Statistical summary: EMAP- estuaries Virginian Province- 1990 to 1993. *US Environmental Protection Agency, National Health and Environmental Effect Research Laboratory. Atlantic ecology division, Narragansett, RI, EPA/620/R-94/026*.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996.** Aquatic chemistry. *John Wiley and sons, Inc., New York*, 1022p.
- Swartz, R.C., Cole, F.A., Schults, D.W., DeBen, W.A., 1986.** Ecological changes in the Southern California bight near a large sewage outfall benthic conditions in 1980 and 1983. *Mar EcolProgSer* N°31, pp.1-13.
- Taupier-letage, I., et Millot, C., 1988.** Surface circulation in the Algerian basin during, 1984. *Océanographie pélagiques méditerranéennes. Edition H.J.MINAS et P.NIVAL*, p79-85.
- Tessier, A., 1993.** Sorption of trace elements on natural particles in oxic environments. In *Environmental Particles*, 2: 425-453.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. et Bisson, M., 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51, pp.844-851.
- Topcuoğlu, S., Kirba-soglu, Ç., et Yilmaz, Y. Z., 2004.** Heavy metal levels in biota and sediments in the northern coast of the Marmara Sea. *Environmental Monitoring and Assessment*, N°96, pp.183-189.
- 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.

Références bibliographiques

- U.N.E.P/I.A.E.A., 1986** . 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., Kirbaşoğlu C., et Yilmaz, Y., 2008**. Heavy metal pollution in surface sediment and mussel samples in the Gulf of Gemlik. *Environ MonitAsses,s* pp.144-169.
- Ure, A.M. and Davidson, C.M., 2002**. Chemical Speciation in the Environment.Blackwell Publishing, Oxford, Royaume-Uni.
- Van den Berg, G.A., Meijers, G.G.A., van der Heijdt,L.M. and Zwolsman, J.J.G.,2001**. Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in The Netherlands. *WaterResearch* ; 35 ; pp.1979-1986.
- Vidal, P., 1994**. *Géochimie. Collection Géosciences. Dunod Ed., 190p.*
- Wakeham, S.G., Lee,C., Hedges, J.I., Hernes, P.J., etPeterson, M.L., 1997**. Molecular indicator of digenetic status in marine organic matter.*Geochimica.Acta.*, vol.6, N°24, pp.285-305.
- Warren, J.K., 2000**. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, 52,pp.1-81.
- Welte, B., Blés, N. et Montiel, A., 1983**. Etudes des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments, *Environmental Technology Letters*,4, pp.79-88.
- Woodruff, S.L., House, W.A., Callow, M.E. and Leadbeater, B.S.C.,1999**.The effects of a developing biofilm on chemical changes across the sediment-water interface in a freshwater environment.*International Review of Hydrobiology* ; 84 ; 509-532.
- Wyse, E.J., Azemard, S. and de Mora, S.J., 2004**.World-wide intercomparison exercise for the determination of trace elements and methylmercury in marine sediment IAEA-433; *International Atomic Energy Agency Marine Environment Laboratory* ; Monaco.113p.
- YaoKoffi,M., SoroMétongo, B., Albert, T., et Bokra,Y., 2009**.Assessment of Sediments Contamination by Heavy Metals in aTropical Lagoon Urban Area (Ebrié Lagoon, Côte d'Ivoire),*European Journal of Scientific Research* ,10p.
- Yücesoy, F., et Ergin, M., 1992**. Heavy metal geochemistry of surface sediments from the southern Black Sea shelf and upper slope. *ChemicalGeology*, 99, pp.265–287.
- Zhou,Y.,2009**. Evaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments. *Rapport d'étude. Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université des Sciences et Technologies de Lille I ,UMRGéosystèmes*, 33 p.
- Zink, K.G., Wilkes, H., Disko, U., Elvert, M.,et Horsfield, B., 2003**.Intact phospholipids microbial “life markers” in marine deep subsurface sediments;*Organic Geochemistry*, 34, pp.755-769.
- Zoumis,T., Schmidt, A., Grigorova, L. and Calmano, W.,2001**. Contaminants in sediments: Remobilisation and demobilisation;*The Science of the Total Environment*, 266,pp.195-202.

Annexe I

Tableau 1 : Critères pour l'évaluation de la qualité des sédiments au Québec.

Outils	Portée	Limites
Critères de qualité chimiques propres à chaque substance	<ul style="list-style-type: none"> • Couvrent un large éventail d'espèces et d'effets pour un même contaminant. • Identifient les substances problématiques. • Orientent les mesures de mitigation puisqu'une ou des substances sont identifiées. • Permettent de définir des seuils de gestion (ex. : seuil de restauration, limite de rejet en eau libre). • Peuvent servir à prévenir la contamination à un site donné. • Tiennent partiellement compte de la biodisponibilité des contaminants puisque plusieurs données proviennent du milieu. • Ne coûtent pas cher lorsque peu de contaminants doivent être analysés. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tiennent compte uniquement des contaminants qui sont connus et qui ont été recherchés. • Ne tiennent pas compte entièrement de la biodisponibilité des contaminants présents dans les sédiments à l'étude. • Ne tiennent pas compte de la bioaccumulation et de la contamination des organismes pour la consommation humaine ou la faune piscivore. • N'intègrent pas systématiquement les effets toxiques combinés de la présence de plusieurs substances. • Entraînent des coûts importants si de nombreux contaminants doivent être analysés
Essais de toxicité sur sédiments	<ul style="list-style-type: none"> • Intègrent les effets toxiques de plusieurs substances à la fois. • Mesurent aussi les effets des contaminants inconnus. • Mesurent les effets des contaminants pour lesquels il n'y a pas de critère chimique. • Tiennent compte de la biodisponibilité des contaminants des sédiments à l'étude. • Mesurent la toxicité réelle des sédiments testés. • Peuvent tenir compte de la bioaccumulation et prévenir la contamination des organismes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Représentent un patron toxicologique restreint (seuls quelques espèces et quelques effets sont testés). • N'orientent pas directement les mesures de mitigation, telles les technologies de traitement, puisqu'ils n'identifient pas la ou les substances en cause. • Ne procurent pas d'information sur la cause de la contamination.
Études biologiques de terrain	<ul style="list-style-type: none"> • Mesurent les effets présents dans le milieu. • Intègrent les effets qui ont eu lieu sur une longue période et permettent d'établir des tendances dans le temps. • Intègrent les effets de toutes les sources, incluant les sources inconnues. • Intègrent les effets liés aux substances toxiques et ceux liés à toute autre agression (dégradation du milieu physique, parasitisme, etc.). 	<ul style="list-style-type: none"> • N'évaluent pas les effets sur de courtes durées. • Ne cernent pas une cause unique pour l'effet observé. • Ne distinguent pas toujours les sources. • Mesurent les effets une fois qu'ils ont eu lieu (ne sont pas préventives). • Nécessitent des budgets importants pour obtenir un bon niveau de discrimination.

Annexe II

Tableau 2 : Positionnement des stations de prélèvement de sédiment superficiel.

code station	Longitude		Latitude		Prof. Station (m)	Caractéristiques de sédiment
	°Minutes	°Déc.	°Minutes	°Déc.		
S1	E2° 48.038	2.8006	N36° 43.283	36.7214	23.5	Sable fin.
S2	E2° 49.145	2.8190	N36° 43.885	36.7314	18	Sable fin.
S3	E2° 47.688	2.7948	N36° 43.518	36.7253	31	Vase sableuse.
S4	E2° 48.168	2.8028	N36° 44.342	36.7390	37.5	Sable vaseux.
S5	E2° 48.345	2.8057	N36° 45.13	36.7522	49	Vase.
S6	E2° 47.823	2.7970	N36° 45.830	36.7638	65	Vase.
S7	E2° 47.378	2.7896	N36° 46.208	36.7701	76.5	Sable fin.
S8	E2° 47.150	2.7858	N36° 46.60	36.7766	87.6	Sable fin.
S9	E2° 47.059	2.7843	N36° 47.77	36.7962	100.3	Sable moyen riche en débris calcaires.
S10	E2° 47.06	2.7843	N36° 48.24	36.8040	128.7	Sable moyen à grossier riche en débris.

Tableau 3 : Positionnement des stations de prélèvement des deux carottes sédimentaires.

N° Carotte	Longitude	Latitude	Prof.de prélèvement (m)	Caractéristiques de sédiment
Carotte CI	2.8057	36.7522	50	Vase.
Carotte CII	2.7948	36.7253	30	Vase sableuse.

Tableau 4 : Nombres et épaisseurs des couches sédimentaires dans les deux carottes.

Carotte CI (24cm)		Carotte CII (21cm)	
N° Couche	Epaisseur (cm)	N° Couche	Epaisseur (cm)
C1	0-----0.5	C1	0-----0.5
C2	0.5-----1	C2	0.5-----1
C3	1-----2	C3	1-----2
C4	2-----3	C4	2-----3
C5	3-----4	C5	3-----4
C6	4-----5	C6	4-----5
C7	5-----6	C7	5-----6
C8	6-----7	C8	6-----7
C9	7-----8	C9	7-----8
C10	8-----9	C10	8-----9
C11	9-----10	C11	9-----10
C12	10-----12	C12	10-----12
C13	12-----14	C13	12-----14
C14	14-----16	C14	14-----16
C15	16-----18	C15	16-----18
C16	18-----21	C16	18-----21
C17	21-----24	/	/



Figure1: Le navire océanographique « M.S.BENYAHIA ».

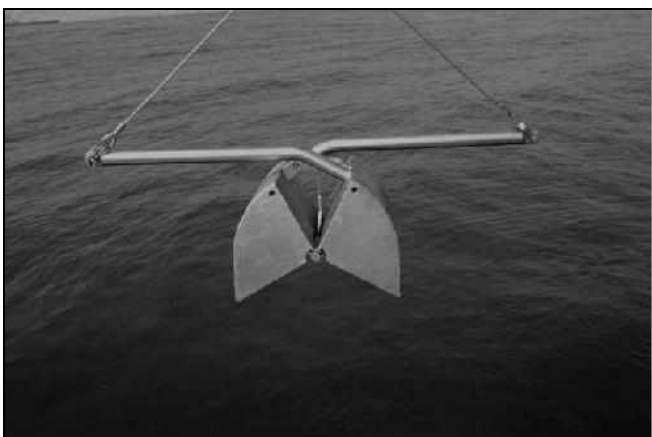


Figure.2 : Benne preneuse « Van-Veen ».

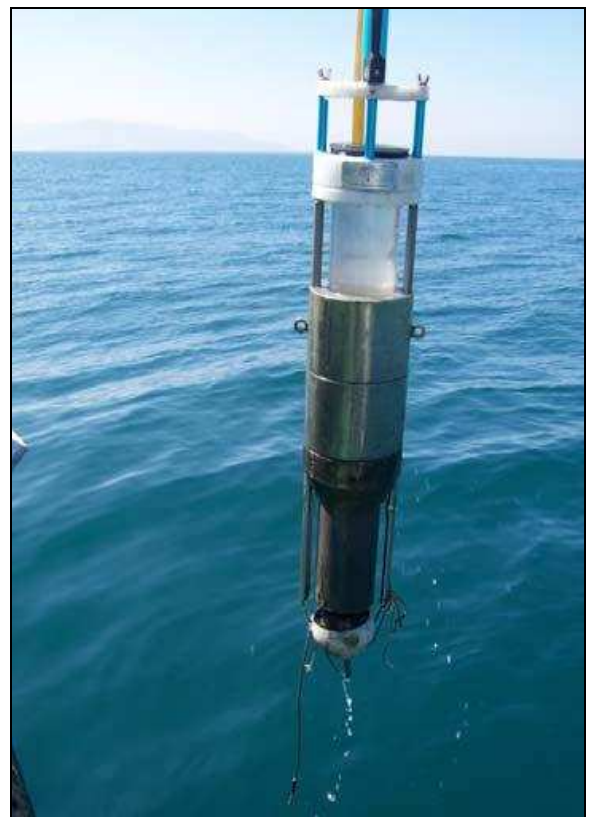


Figure 3: Carottier « Corer-coreschneider ».



Figure 4 : Lyophilisateur (modèle CHRIST).



Figure5 : Mortier en porcelaine.



Figure 6 : Spectrophotométrie d’Absorption Atomique Perkin Elmer® AAnalys 700.

Annexe III

Tableau 5 : Gammes- étalons des métaux traces analysés dans la carotte sédimentaire CII :

Standards	[Cr] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,5	0,0145
Stand. n° 2	1	0,0327
Stand. n° 3	2	0,0633
Stand. n° 4	3	0,0993
Stand. n° 5	5	0,1543

Standards	[Cu] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,5	0,0145
Stand. n° 2	1	0,0327
Stand. n° 3	2	0,0633
Stand. n° 4	3	0,0993
Stand. n° 5	5	0,1543

Standards	[Ni] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,3	0,0145
Stand. n° 2	0.5	0,0327
Stand. n° 3	1	0,0633
Stand. n° 4	1.5	0,0993
Stand. n° 5	2	0,1543

Standards	[Zn] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,3	0,0449
Stand. n° 2	0,5	0,0716
Stand. n° 3	1	0,1376
Stand. n° 4	1,5	0,2004
Stand. n° 5	2	0,2615

Standards	[Cd] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,2	0,0145
Stand. n° 2	0.5	0,0327
Stand. n° 3	1	0,0633
Stand. n° 4	1.5	0,0993
Stand. n° 5	2	0,1543

Standards	[Pb] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,5	0,0145
Stand. n° 2	1	0,0327
Stand. n° 3	2	0,0633
Stand. n° 4	5	0,0993
Stand. n° 5	7	0,1543

Tableau 6 : Gammes- étalons des métaux traces analysés dans le sédiment superficiel et la carotte sédimentaire CII :

Standards	[Cr] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,5	0,0172
Stand. n° 2	2	0,051
Stand. n° 3	3	0,0764
Stand. n° 4	5	0,1286

Standards	[Ni] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,3	0,005
Stand. n° 2	0,5	0,009
Stand. n° 3	1	0,018
Stand. n° 4	1,5	0,028

Standards	[Cu] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,5	0,0221
Stand. n° 2	1	0,0512
Stand. n° 3	2	0,0995
Stand. n° 4	3	0,1524
Stand. n° 5	5	0,2565

Standards	[Zn] (mg/l)	Absorbance (u.a)
Stand. n° 1	0,3	0,0289
Stand. n° 2	0,5	0,0486
Stand. n° 3	1	0,1012
Stand. n° 4	1,5	0,1419
Stand. n° 5	2	0,1924

u.a : unité arbitraire.

Tableau 7 : Résultats de la justesse de la méthode d'analyse (test t de Student).

Métaux	Série A (AIEA)	Série B (étude)	$D_i = A - B$	$(D_i)^2$	m	$((T1)2/n)$	δ^2	δ	$ t $ Calculé	$ t $ Student
Ni	38,7	41,81	-3,11	9,67						
	40,1	41,35	-1,25	1,56						
$\sum D_i$			-4,36	11,23	2,18	9,5	1,72	1,31	2,344	12,71
Cr	134	118,28	15,72	247,11						
	138	123,61	14,39	207,07						
$\sum D_i$			30,11	454,19	15,05	453,3	0,88	0,94	22,63	12,71
Cu	30,2	38,48	-8,28	68,55						
	31,4	44,55	-13,15	172,92						
$\sum D_i$			-21,43	241,48	10,71	229,62	11,85	3,44	4,4	12,71
Zn	99	144,74	-45,74	2092,14						
	103	146,98	-43,98	1934,24						
$\sum D_i$			-89,72	4026,38	44,86	4024,83	1,54	1,24	50,97	12,71

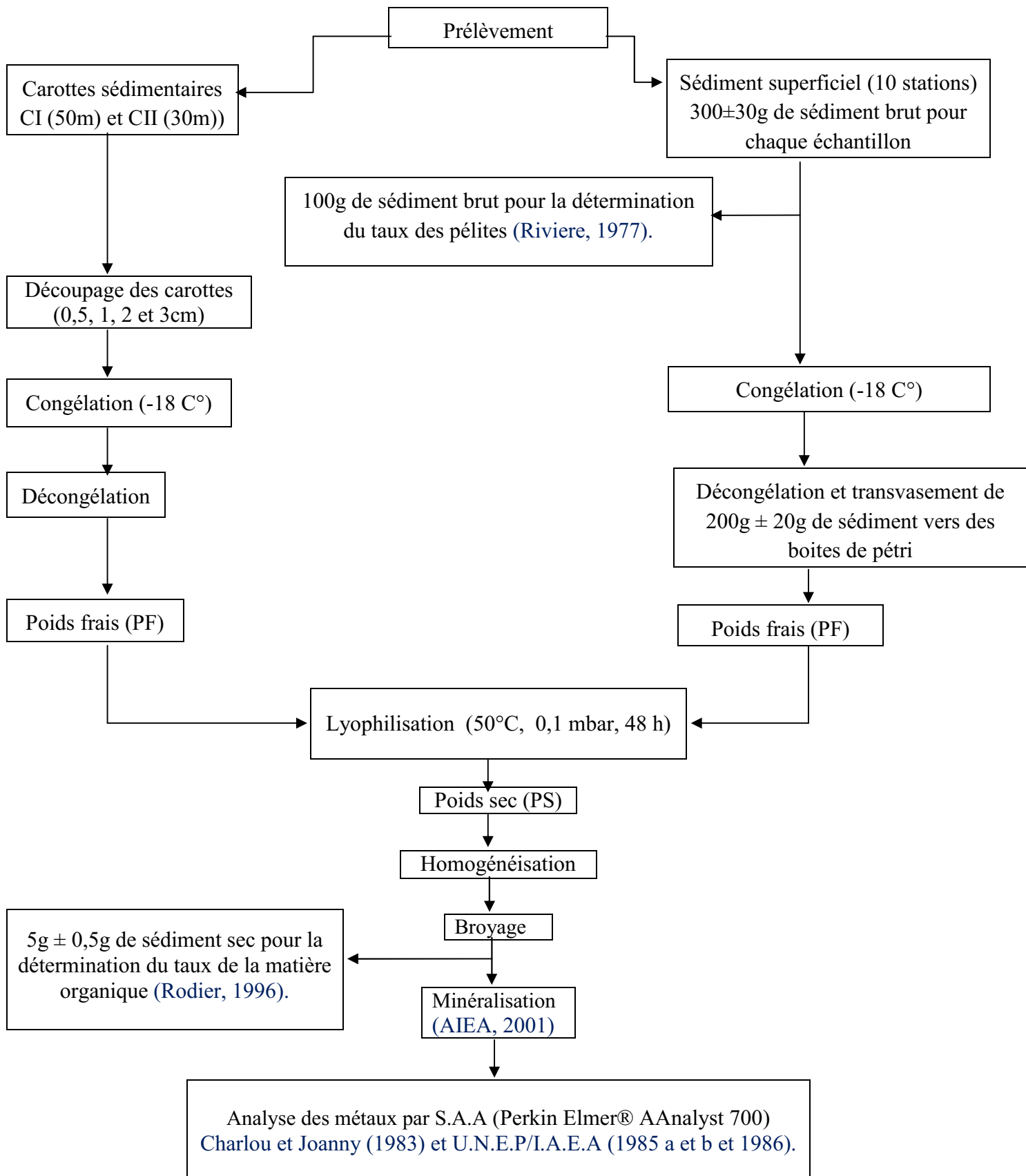


Figure 7 : Présentation schématique des différentes phases de traitement du sédiment superficiel et profond.

Résumé :

Dans le but d'évaluer le niveau de contamination métallique des sédiments de la baie de Bou-Ismaïl, 10 échantillons de sédiment superficiel et deux carottes à 30 et 50m de profondeur ont été prélevées. Ces prélèvements ont été effectués le long d'une radiale côte-large en face l'embouchure de l'oued Mazafran.

La minéralisation des échantillons de sédiment superficiel et profond a été effectuée par une attaque acide avec une combinaison d'acide fluorhydrique (HF) et d'eau régale ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 1/3 V/V) selon le protocole décrit par l'A.I.E.A. (2001). Chaque série d'analyse a été contrôlée par un échantillon d'intercalibration de sédiment certifié (AIEA-433). Le dosage des ETM étudiés a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) à flamme de type Perkin Elmer® AAnalyst 700.

Les teneurs les plus élevées pour les quatre métaux (Cr, Ni, Cu et Zn) analysés dans le sédiment superficiel se localisent en zone côtière. Ces teneurs proviendraient en plus des apports de l'oued Mazafran et d'autres émissaires d'eaux, des rejets des complexes touristiques implantés dans la zone, de lessivage des terres agricoles chargés en engrais, et des activités du port de loisir de Sidi Fredj. Ainsi, deux pics en Zn, Cu, et Cr ont été révélés entre [12-14] cm dans la carotte CI, et entre [14-16] cm dans la carotte CII. Les sédiments de la radiale sont relativement riches en matière organique, cette richesse est due en grande partie aux apports anthropiques de l'oued Mazafran. Le taux des pélites (fraction < 63 μm) le plus élevé (49%) est révélé dans la station 5 située au centre de la radiale, elle peut être considérée comme une zone de sédimentation.

Mots clés : Les ETM, matière organique, taux des pélites, sédiment superficiel, carottes sédimentaires.

الملخص:

لغرض تقييم نسبة التلوث المعدني لرواسب خليج بو سماعيل قمنا بانتقاء عشرة عينات من الرسوبيات السطحية وجزرتين رسوبيتين، هذه العينات جمعت على امتداد طولي انطلاقاً من مصب واد مزفران.

تم تحليل المعادن الثقيلة المدروسة عن طريق آلة طيف الامتصاص الذري (SAA) باستخدام الشعلة من نوع (Perkin Elmer® AAnalyst 700) التراكيز العالية للمعادن الثقيلة (Zn,Cu,Cr et Ni) في الرواسب السطحية وجدت في المنطقة الساحلية، هذه التراكيز العالية قد تكون وصلت إلى البحر عن طريق مصب واد مزفران والمصبات المائية الأخرى، المنتجات السياحية المنتشرة في المنطقة، جرف أتربة الأراضي الفلاحية الغنية بالأسمدة وكذلك عن طريق الميناء السياحي لسيدي فرج.

سجلنا أيضاً مستويين عاليين من تراكيز المعادن الثقيلة (Zn,Cu et Cr) بين [12-14] سم في الجزيرة الرسوبية CI، وبين [14-16] سم في الجزيرة الرسوبية CII.

رواسب المنطقة المدروسة غنية بالمادة العضوية، مياه مصب واد مزفران تمثل أكبر جزء من مصادر هذه المادة. أعلى نسبة من الجزئيات الدقيقة (الأقل من 63 ميكرومتر) في الرواسب السطحية سجلت على مستوى المنطقة رقم 5، هذه المنطقة يمكن أن تعتبر منطقة ترسب.

كلمات مفتاحية: المعادن الثقيلة، المادة العضوية، نسبة الجزئيات الدقيقة، الرسوبيات السطحية، الجزرات الرسوبية.

Abstract:

With an aim of evaluating the metal level of contamination in the sediments of Bou-Ismaïl bay, 10 samples of surface sediment and two carrots with 30 and 50 m of depth were taken. These taking away were carried out along radial coast-broad opposite the mouth of Mazafran Oued.

The mineralization of the samples surface and deep sediment was carried out by an acid attack with a combination of hydrofluoric acid (HF) and of water ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 1/3 V/V) According to the protocol describes by A.I.E.A. (2001). each series of analysis was controlled by sample intercalibration certified sediment (IAEA-433). The proportioning of the studied ETM was carried out by atomic absorption spectrophotometry (AAS) to flame (Perkin Elmer® AAnalyst 700).

Contents highest for the four metals (Cr, Ni, Cu and Zn) analyzed in the surface sediment locate in coastal zone. These contents would come in addition to the contributions of the Mazafran Oued and other water emissary, rejections of the tourist complexes located in the zone, scrubbing of the arable lands charged in manure, and the activities of the wearing leisure of SidiFredj.

Thus, two Zn, Cu, and Cr peaks were revealed between [12-14] cm in the carrot CI, and between [14-16] cm in carrot CII. The sediments of radial are relatively rich in organic matter; this richness is had mainly with the contributions anthropic of the Mazafran Oued. The rate of the pelits (fraction < 63 μm) highest (49%) is revealed in station 5 located at the center of radial, it can be regarded as a zone of sedimentation.

Key words: The ETM, organic matter, rate of the pélites, surface sediment, sedimentary carrots.