

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : génie civil et hydraulique
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:.....

Mémoire présenté en vue de l'obtention
du diplôme de
Magister en hydraulique

Option : Hydraulique Urbaine

**Contribution a l'étude des éléments chimiques en traces dans
les eaux souterraines profondes de la wilaya de Biskra- Cas
du cuivre et du zinc**

Présenté par :

Mohamed Haddoud

Soutenu publiquement le

Devant le jury composé de :

Dr. Achour Ahmed	Président.	Université de Biskra
Dr. Bouziane M^{ed} tawfik.	Directeur de mémoire	Université de Biskra
Dr. Debabeche Mahmoud.	Examineur	Université de Biskra
Dr. Benkhaled Abdelkader	Examineur	Université de Biskra

SOMMAIRE

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

CHAPITRE I : LES ELEMENTS TRACES

I.1	INTRODUCTION	5
I.2	LA COMPOSITION CHIMIQUE D'UNE EAU	5
I.2.1	Les matières minérales	5
I.2.2	Les matières organiques	6
I.3	LES ELEMENTS EN TRACE.....	6
I.3.1	Origine des éléments traces dans les milieux aquatiques.....	8
I.3.1.1	Apports diffus.....	8
I.3.1.2	Altération de la roche mère.....	9
I.3.1.3	Apports ponctuels.....	10
I.3.2	L'eau et les métaux lourds	10
I.3.3	Les difficultés d'analyse	11
I.3.3.1	Les difficultés de mesure.....	11
I.3.3.2	Les difficultés d'analyse.....	11
I.4	EFFETS DES ELEMENTS EN TRACES SUR LA SANTE	12
I.4.1	Effets des éléments en traces sur la vie aquatique	13
I.4.2	Valeurs réglementaires et recommandations de l'OMS.....	14
I.5	METHODE D'ANALYSE DES ELEMENTS EN TRACES DANS LES EAUX.....	14
I.5.1	Echantillonnage.....	14
I.5.2	Mesure de terrain.....	15
I.5.2.1	L'objet d'un étalonnage ou calibrage au laboratoire.....	15
I.5.2.2	Les paramètres physico-chimiques.....	15
I.5.3	Dosage des éléments en trace.....	19
I.5.4	Spectrophotométrie d'absorption moléculaire (colorimétrie).....	19
I.5.4.1	Principe.....	19
I.5.4.2	Matériel.....	19
I.5.4.3	Erreurs et précaution à prendre pour les éviter.....	20
I.5.5	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction	21
I.5.5.1	Domaine d'application.....	21
I.5.5.2	Principe.....	21
I.5.5.3	Appareillages et matériels utilisés.....	22
I.5.5.4	Mode opératoire.....	22
I.5.5.5	Calcul.....	23
I.5.6	La méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme.....	23
I.5.6.1	Principe.....	24
I.5.6.2	Matériel.....	24

I.5.6.3	Caractéristiques.....	29
I.5.6.4	Avantages et inconvénients de la méthode.....	30
I.5.6.5	Sécurité.....	30
I.6	CONCLUSION.....	30

CHAPITRE II : LE CUIVRE ET LE ZINC

II.1	INTRODUCTION.....	32
II.2	LE CUIVRE.....	32
II.2.1	Propriétés du cuivre.....	33
II.2.1.1	Propriétés physiques.....	33
II.2.1.2	Propriétés chimiques.....	34
II.2.1.3	Propriétés biologiques.....	36
II.2.2	Utilisation.....	36
II.2.3	Composés du cuivre.....	36
II.2.3.1	Cuivre (I).....	36
II.2.3.2	Cuivre (II).....	37
II.2.3.3	Cuivre (III) et cuivre (IV).....	37
II.2.4	Présence dans l'eau.....	38
II.2.5	Présence dans l'environnement.....	39
II.2.6	Impact sur l'environnement.....	40
II.2.7	Effets sur la santé.....	41
II.3	LE ZINC.....	42
II.3.1	Source.....	43
II.3.2	Propriétés du zinc.....	44
II.3.2.1	Propriétés physiques.....	44
II.3.2.2	Propriétés chimiques.....	45
II.3.2.3	Propriété biologique.....	45
II.3.3	Utilisation du Zn.....	46
II.3.4	Composé du zinc.....	47
II.3.4.1	Oxyde de zinc.....	47
II.3.4.2	Hydroxyde de zinc (Zn(OH) ₂).....	47
II.3.4.3	Chlorure de zinc ZnCl ₂	47
II.3.4.4	Sulfure de zinc ZnS.....	47
II.3.4.5	Carbonate de zinc.....	47
II.3.5	Présence dans l'eau.....	48
II.3.6	Impact sur l'environnement.....	49
II.3.7	L'importance du zinc pour la croissance des plantes et des animaux.....	50
II.3.8	effets sur la santé.....	50
II.3.9	Effets toxique.....	51
II.4	METHODE D'ANALYSE.....	52

II.5	CONCLUSION	52
------	------------------	----

CHAPITRE III : APERÇU HYDROGEOLOGIQUE ET GEOLOGIQUE

III.1	INTRODUCTION	54
III.2	CADRE GEOGRAPHIQUE	54
III.3	HYDROCLIMATOLOGIE	55
III.3.1	Hydrographie et ressources en eau de surface	55
III.3.2	Climatologie	56
III.4	GEOLOGIE	56
III.4.1	Quaternaire	58
III.4.2	Miocène supérieur (Pontien)	58
III.4.3	Pliocène	58
III.4.4	Eocène moyen (Lutétien)	58
III.4.5	Eocène inférieur	58
III.4.6	Sénonien supérieur	59
III.4.7	Sénonien inférieur	59
III.4.8	Turonien	59
III.4.9	Cénomaniens	59
III.4.10	Albien	59
III.4.11	Aptien	60
III.4.12	Barrémien	60
III.5	HYDROGEOLOGIE	62
III.5.1	La nappe du Quaternaire	62
III.5.2	La nappe des sables du Mio-Pliocène	62
III.5.3	La nappe des calcaires du Sénono-Eocène	63
III.5.4	La nappe du Continental Intercalaire	64
III.6	LE CONTINENTAL INTERCALAIRE	66
III.6.1	Piézométrie du Continental Intercalaire	68
III.6.2	Alimentation du Continental Intercalaire	69
III.6.3	Caractéristiques hydrauliques du Continental Intercalaire	70
III.6.4	Exploitation du Continental Intercalaire	71
III.7	RESSOURCES EN EAU DE LA WILAYA	71
III.7.1	Nombre de forages recensés par daïra	72
III.7.2	Répartition par nappe du nombre des points d'eau	73
III.7.3	Nappe de l'Albo-Barrémien	73
III.8	CONCLUSION	74

CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE

IV.1	INTRODUCTION	76
IV.2	LES FORAGES ALBIEN	76
IV.2.1	Réalisation des forages	76
IV.2.2	Caractéristiques de quelques forages albiens de la région	78
IV.3	MATERIEL SERVANT A L'ANALYSE	80
IV.3.1	Echantillonnage	80
IV.3.2	Appareillage	80
IV.3.3	Déminéraliseur (osmoseur)	83
IV.3.4	Multi 340i	84
IV.3.4.1	Thermomètre	87
IV.3.4.2	Autre matériel utilisé	88
IV.4	METHODES UTILISEES	88
IV.4.1	Réactifs	88
IV.4.2	Préparation du matériel	88
IV.4.3	Préparation des solutions	89
IV.4.3.1	Préparation de solution mère (mixte) de cuivre et de zinc	89
IV.4.3.2	Préparation des solutions filles	89
IV.4.3.3	Préparation des solutions	90
IV.5	METHODES DE DOSAGE DU CUIVRE ET DU ZINC	90
IV.5.1	La méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme	90
IV.5.1.1	Principe	90
IV.5.1.2	Matériel spécial	91
IV.5.1.3	Mode opératoire	91
IV.5.1.4	Etablissement de la courbe d'étalonnage	91
IV.6	RESULTATS ET DISCUSSION	93
IV.6.1	Les analyses physico-chimiques	93
IV.6.1.1	La température	93
IV.6.1.2	Potentiel d'Hydrogène	94
IV.6.1.3	La conductivité électrique	95
IV.6.2	Résultats relatifs au dosage du zinc	96
IV.6.2.1	Relation entre la teneur du zinc et la profondeur des forages	97
IV.6.2.2	Relation entre la teneur du zinc et la température de l'eau	98
IV.6.2.3	Répartition géographique du zinc	99
IV.6.3	Résultats relatifs au dosage du cuivre	100
IV.6.3.1	Relation entre la teneur de cuivre et la profondeur	101
IV.6.3.2	Relation entre la teneur de cuivre et la température des eaux	102
IV.6.3.3	Variation spatiale du cuivre	103
IV.7	CONCLUSION	104

CONCLUSION GENERALE	105
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.....	107
GLOSSAIRE.....	110
ANNEXE	

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau I.1 : Classification périodique de Mendeleïev avec identification des éléments traces étudiés</u>	7
<u>Tableau I.2 : Teneurs moyennes ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en éléments traces de différentes roches de la croûte terrestre (Kabata-Pendias et Pendias, 1992)</u>	9
<u>Tableau I.3 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d'une eau potable (OMS, 2004)</u>	14
<u>Tableau II.1 : Propriété physique du Cuivre</u>	34
<u>Tableau II.2 : Propriété chimique du cuivre</u>	35
<u>Tableau II.3 : Propriétés physiques du zinc</u>	44
<u>Tableau II.4 : Propriétés chimiques du Zinc</u>	45
<u>Tableau III.1 : Quelques détails des principaux oueds qui traversent le Zab</u>	55
<u>Tableau III.2 : Caractéristiques par Daïras des nappes captées à travers la wilaya</u>	64
<u>Tableau IV.1 : Les forages albiens de la région de Biskra</u>	77
<u>Tableau IV.2 : Concentrations des solutions étalons Cu, Zn</u>	90

LISTE DES FIGURES

<u>Figure I.1 : Description schématique du cycle des éléments traces dans l'environnement</u> ...	8
<u>Figure I.2 : Lampe à cathode creuse</u>	25
<u>Figure I.3 : Ensemble Nébuliseur-brûleur</u>	27
<u>Figure I.4 : Un brûleur allumé</u>	27
<u>Figure I.5 : Four en graphite</u>	28
<u>Figure III.1 : Situation géographique de la Wilaya de Biskra</u>	55
<u>Figure III.2 : Carte géologique de la wilaya de Biskra (d'après Busson)</u>	57
<u>Figure III.3 : Position des nappes « log-sratigraphique » type de la région de Biskra –Source : ANRH, 1973</u>	61
<u>Figure III.4 : Coupe hydrogéologique nappe de calcaire</u>	64
<u>Figure III.5 : Carte hydrogéologique de Biskra</u>	66
<u>Figure III.6 : Carte piézométrique du Continental Intercalaire (OSS, 2003)</u>	68
<u>Figure III.7 : Répartition des points d'eau par daïra</u>	72
<u>Figure IV.1 : Spectrophotomètre d'Absorption Atomique de type Shimadzu AA 6200</u>	81
<u>Figure IV.2 : Bouteille de gaz acétylène</u>	82
<u>Figure IV.3 : Compresseur d'air</u>	82
<u>Figure IV.4 : Déminéralisateur</u>	84
<u>Figure IV.5 : Multi 340i de marque WTW</u>	85
<u>Figure IV.6 : Instrument de mesure Multi 340i</u>	86
<u>Figure IV.7 : Thermomètre de liquide</u>	87
<u>Figure IV.8 : Droite d'étalonnage du zinc</u>	92
<u>Figure IV.9 : Droite d'étalonnage du cuivre</u>	92
<u>Figure IV.10 : Valeurs de la température des eaux albiennes</u>	94
<u>Figure IV.11 : Valeurs du pH des eaux des forages albiens</u>	95
<u>Figure IV.12 : Variations de la conductivité électrique des eaux albiennes</u>	96

<u>Figure IV.13 : Teneurs en zinc dans les eaux des forages albiens de Biskra</u>	96
<u>Figure IV.14 : Relation entre la teneur de zinc et la profondeur</u>	98
<u>Figure IV.15 : La relation entre la teneur de zinc et la température</u>	99
<u>Figure IV.16 : Répartition spatiale du zinc</u>	100
<u>Figure IV.17 : Teneurs du cuivre dans les eaux albiennes de Biskra</u>	101
<u>Figure IV.18 : Relation entre la teneur du cuivre et la profondeur des forages</u>	102
<u>Figure IV.19 : Relation entre la teneur du cuivre et la température</u>	103
<u>Figure IV.20 : Variation spatiale du cuivre</u>	104

INTRODUCTION GENERALE

Par ses propriétés et son étendue (environ deux tiers de la surface de la Terre), l'eau joue un rôle primordial et irremplaçable dans le développement de la vie humaine, animale et végétale ainsi que dans l'évolution des sociétés. L'eau est le constituant majeur de toute matière vivante. Elle est le milieu dans lequel s'effectuent de multiples réactions métaboliques chez les organismes vivants terrestres ou aquatiques. Au delà de ces caractéristiques physiologiques, l'eau a également des usages domestiques, agricoles et industriels. Elle est utilisée dans le transport, la pêche, le tourisme, les loisirs ou encore dans la production de l'énergie.

L'homme, par ses activités agricoles, minières et industrielles, produit des déchets chargés en éléments traces métalliques (ETM). L'accumulation de ces éléments dans les formations superficielles (sols et sédiments) en teneurs excessives, représente un risque, d'une part, pour les systèmes sol (altération de la qualité des cultures), et d'autre part, pour le système eau (par mobilité et par migration des ETM vers les Unités hydrogéologiques (nappes).

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (par exemple le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde). Ce terme générique désigne donc indistinctement des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appellation «éléments traces métalliques» -ETM- ou par extension «éléments traces» est préférable à celle de métaux lourds.

Les substances inorganiques ont une place importante parmi les substances chimiques naturellement présentes dans les sols, les roches et dans les eaux.

Ainsi, la consommation de métaux a augmenté de 300 % dans les cinquante dernières années et les relargages anthropogéniques d'éléments métalliques tels que Pb, Hg, Zn, Cd, Cu et Cr ont été multipliés par trois, depuis le début de l'ère industrielle.

De plus, une liste de 9 éléments traces à risques pour la santé humaine (teneurs moyennes dans les sols inférieures à 1g/kg) a été proposée. Ces éléments sont Cd, Pb, Hg, As, Ni, Cr, Cu, Zn, et Se.

Dans l'eau, les éléments traces métalliques peuvent se diviser en deux groupes :

- Cations (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+}).
- Anions (AsO_4^{3-} / AsO_3^{3-} , SeO_4^{2-} / SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-}).

Plus le caractère métallique d'un élément est marqué, plus il a tendance à exister sous forme de cation en solution, en effet ces éléments peuvent former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations (ions positifs).

Le présent travail traite les éléments traces dans les eaux de l'aquifère albien dans la région de Biskra, particulièrement le zinc et le cuivre. Ce choix est dicté par le fait qu'il n'existe, à notre connaissance, aucune étude ni aucune analyse en rapport à ces deux éléments.

Pour ce faire, nous avons choisi les forages de la wilaya de Biskra captant les eaux profondes dites albiennes. Notre étude est subdivisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre est un rappel de certaines considérations sur les éléments traces, leurs caractéristiques générales, leurs sources et les effets des ces éléments sur la santé et sur la vie aquatique. Nous donnons une description des méthodes d'analyse et du dosage des éléments en traces dans les eaux ainsi que les paramètres physico-chimiques.

Le second chapitre donne un aperçu global sur les deux éléments sujet de notre mémoire, à savoir, le cuivre et le zinc. Les propriétés physique, chimique et biologique, et la présence dans l'eau et dans l'environnement ainsi que les méthodes de dosage de ces deux éléments ont été abordées. Une attention particulière à été donnée à la méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme.

Le troisième chapitre est la partie du mémoire consacrée à la reconnaissance géologique de la région et à l'identification hydrogéologique de l'aquifère, principal source d'alimentation de nos points d'échantillonnage et qui est le Continental Intercalaire.

Le chapitre quatre, et après un bref aperçu sur les forages albiens de la wilaya de Biskra, est consacré à l'étude expérimentale. Ainsi, sont exposés le matériel et les méthodes utilisées pour le dosage des deux éléments traces qui sont le cuivre et le zinc, et les résultats des analyses des eaux souterraines dites « albiennes ».

Notre étude se termine par une conclusion générale et nous espérons que cette étude servira de manuel utile pour enrichir la bibliothèque ainsi que la documentation pour les promotions futur.

Chapitre I

Les éléments traces

I.1 INTRODUCTION

L'eau, au contact des terrains qu'elle rencontre, se charge en divers éléments qui vont influencer sur sa qualité. Certains de ces éléments sont présents naturellement dans le sol, et vont définir la qualité «naturelle» de l'eau brute. Ainsi, l'eau à l'état naturel peut contenir :

- des matières organiques,
- des matières dissoutes provenant des terrains traversés (calcium, magnésium, sodium, potassium, bicarbonates, sulfates, chlorures....),
- et des particules en suspension.

D'autres éléments sont d'origine anthropique. La qualité des eaux continentales est dépendante d'un certain nombre de paramètres, dont la quantité en présence (concentration en éléments traces) va définir l'état de la qualité de l'eau.

I.2 LA COMPOSITION CHIMIQUE D'UNE EAU

L'eau contient des gaz dissous essentiellement de l'oxygène et du gaz carbonique mais aussi de l'azote ou encore du méthane. Tous n'ont pas la même solubilité dans l'eau et celle-ci décroît quand la température augmente.

Elle contient aussi, sous forme dissoute ou en suspension, des substances minérales et organiques. Si les substances minérales sont limitées à une centaine de composés, les substances organiques sont innombrables (plusieurs centaines de mille voire plusieurs millions) et leur identification individuelle très difficile.

I.2.1 Les matières minérales

L'eau contient beaucoup d'ions dissous dont les principaux sont le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le sodium (Na^+), le potassium (K^+), les carbonates (CO_3^{2-}), les bicarbonates (HCO_3^-), les sulfates (SO_4^{2-}), les chlorures (Cl^-) et les nitrates (NO_3^-). Elle peut varier du milligramme par litre au gramme par litre pour les eaux les plus salées.

En moins grande concentration (du microgramme au milligramme par litre), l'eau contient aussi des éléments nutritifs, ou nutriments, que sont l'azote (contenu dans l'ammoniac, les nitrites et les nitrates), le phosphore (contenu dans les phosphates) et la silice, mais aussi le fer et le manganèse.

D'autres éléments ne sont présents qu'à l'état de trace (de 0,1 à 100 microgrammes par litre), comme l'arsenic, le cuivre, le cadmium, le manganèse, le fer, le zinc, le cobalt, le plomb... Ils proviennent des roches mais aussi parfois des activités industrielles et domestiques.

L'eau contient aussi des matières minérales en suspension (matériaux argileux, limons, etc).

I.2.2 Les matières organiques

Les matières organiques peuvent être présentes sous forme dissoute (carbohydrates, acides humiques, pigments et composés d'origine artificielle comme les hydrocarbures, les solvants chlorés, ou les pesticides), ou en suspension (déchets végétaux, plancton...). Elles proviennent pour l'essentiel de la dégradation de la matière organique présente dans le milieu ou dans les sols lessivés par les pluies (décomposition des plantes et des animaux), mais aussi de composés issus de l'activité humaine. Leur concentration, infime dans les eaux profondes, peut atteindre quelques dizaines de milligrammes par litre dans les eaux de surface.

I.3 LES ELÉMENTS EN TRACE

Le terme "élément en trace" est utilisé dans la littérature d'une manière vague et son sens varie selon les différentes disciplines scientifiques. Souvent, il désigne un groupe d'éléments qui sont présents en petites concentrations. En sciences de la terre, un élément en trace ne fait pas partie des 8 éléments courants constituant la charpente d'une roche (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg ; Adriano 1986). Par analogie, les éléments majeurs et mineurs en hydrochimie sont (HCO_3 , Ca, Mg, Na, K, Si, Sr, SO_4 , Cl, NO_3 et F). Pour la présente étude, nous considérons un élément comme trace dès qu'il est présent à un niveau inférieur à 0.1%. Ceci est le cas dans nos eaux souterraines, où l'ensemble des éléments en trace représentent en moyenne 0.03% des substances dissoutes par rapport à la minéralisation globale. Leur ordre de grandeur est de quelques $\mu\text{g/l}$.

D'autre part, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation « éléments en traces métalliques » -ETM- ou par extension « éléments traces ».

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». Ils sont aussi « la trace » du passé géologique et de l'activité de l'homme.

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple).

Parmi ces métaux, nous avons décidé de considérer le cuivre (Cu), le zinc (Zn), en raison de leur toxicité potentielle dans l'environnement et/ou de leur capacité à contraindre les sources naturelles ou anthropiques. Comme tous les composants chimiques de la croûte terrestre, les éléments traces participent aux grands cycles biogéochimiques (Nriagu et Pacyna, 1988). Ces cycles comprennent de grands réservoirs : l'Atmosphère, l'Océan, les Continents (figure I.1). Au sein des réservoirs terrestres on les retrouve notamment dans les roches mères, les sédiments et les volcans.

Tableau I.1 : Classification périodique de Mendeleïev avec identification des éléments traces étudiés.

H																	He
Li	Be	Éléments étudiés										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

*Lanthanides	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**Actinides	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Nd	No	Lr

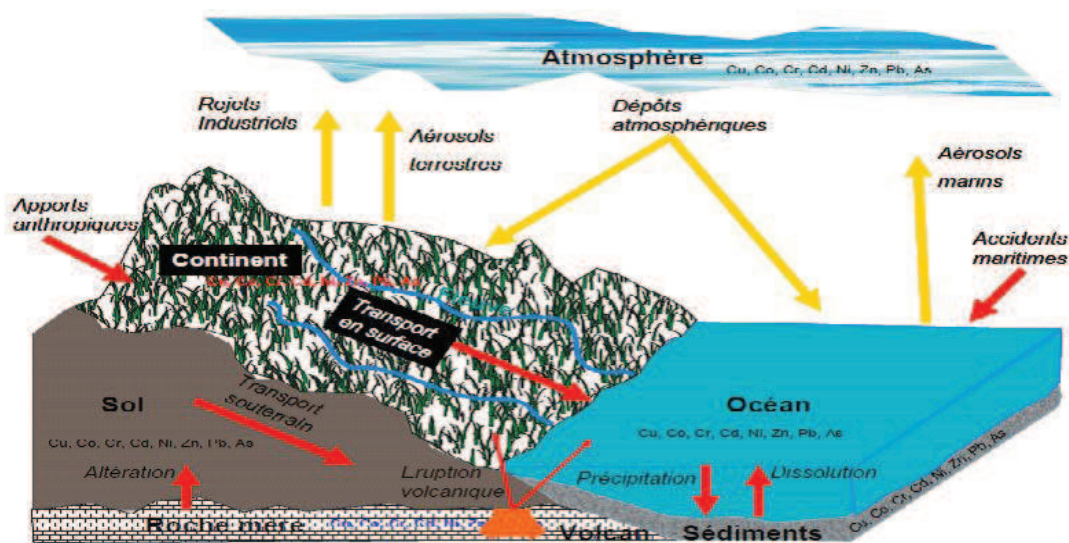


Figure I.1 : Description schématique du cycle des éléments traces dans l'environnement

I.3.1 Origine des éléments traces dans les milieux aquatiques

I.3.1.1 Apports diffus

Ces apports concernent d'une part les éléments traces émis dans l'atmosphère par les processus naturels et anthropogéniques, qui peuvent ensuite se déposer au niveau terrestre (sol, végétation et milieu aquatique) grâce aux processus de dépôts et d'interception (Sposito et Page, 1984) :

- les gouttes de pluies, flocons de neige, grêlons et poussières grossières se déposent sous l'effet de la gravité (précipitations humides ou sèches)
- les gouttelettes de brouillard, les poussières fines et les gaz en suspension dans l'air, sont interceptés et déposés au contact des feuilles et des aiguilles des arbres, des murs et toitures des maisons.

Et d'autre par les éléments libérés dans le sol par l'altération des minéraux des roches, par les activités anthropiques et par les dépôts atmosphériques, qui vont être dispersés dans les systèmes aquatiques grâce à l'érosion hydrique dont l'intensité dépend de l'héritage minéralogique, des processus pédogénétiques, de la dynamique propre de l'élément chimique, des précipitations et de la pente des Versants (Baize, 1997). Les conséquences

environnementales de ces processus sont non seulement les pertes en éléments nutritifs des sols, mais également le transport vers les cours d'eau des polluants fixés sur les particules solides (Robert, 1996) [1].

I.3.1.2 Altération de la roche mère

Selon Brahic et al. (1999) une roche mère est toute roche affleurant à la surface de la terre, qu'elle soit d'origine magmatique, métamorphique ou sédimentaire, et soumise à des conditions physico-chimiques différentes de son milieu de formation conduisant à sa transformation. Naturellement chacune de ces roches contient une certaine concentration d'éléments traces liée aux conditions qui régnaient lors de sa formation (Tableau.I.2). Parmi les roches magmatiques, les plus basiques contiennent davantage d'éléments traces que celles qui sont acides et riches en silice, alors que dans les roches sédimentaires, la teneur en éléments traces est d'autant plus importante que la roche a une composition plus argileuse ou schisteuse (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Tableau I.2 : Teneurs moyennes ($\mu\text{g.g}^{-1}$) en éléments traces de différentes roches de la croûte terrestre (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Eléments (mg/kg)	Roches magmatiques			Roches sédimentaires		
	Roches basiques	Roches intermédiaires	Roches acides	Roches sédimentaires argileuses et sableuses	Grès	Carbonates
Cd	0,13-0,22	0,13	0,09-0,20	0,22-0,30	0,05	0,035
Co	35-50	1,0	1-7	11-20	0,3-10	0,1-3,0
Cr	170-200	15-50	4-25	60-100	20-40	5-16
Cu	60-120	15-80	10-30	40	5-30	2-10
Hg	0,10	0,09	0,08	0,18-0,40	0,04-0,10	0,04-0,05
Mn	1200-2000	500-1200	350-600	500-850	100-500	200-1000
Mo	1,0-1,5	0,6-1,0	1-2	0,7-2,6	0,2-0,8	0,16-0,40
Ni	Ni 130-160	5-55	5-15	50-70	5-20	7-20
Pb	Pb 3-8	12-15	15-24	18-25	5-10	3-10
Zn	80-120	40-100	40-60	80-120	15-30	10-25

Sous l'action des processus d'altération, les composantes chimiques de ces roches mères vont être libérées, principalement au niveau des sols, ensuite par l'infiltration vers les eaux souterraines (Campy et Macaire, 2003).

I.3.1.3 Apports ponctuels

L'eau joue de multiples rôles dans le monde industriel. On l'utilise souvent pour l'extraction et le transport des matières premières. Elle intervient directement dans les procédés de fabrication, comme solvant ou milieu réactionnel. Elle peut aussi servir dans divers circuits de refroidissement, ainsi que pour le dépoussiérage des différents gaz. Dans l'industrie du ciment l'eau est utilisée pour la mise en suspension des matières premières. Enfin elle sert surtout à l'évacuation des déchets industriels. (Ramade, 2001). A chacune de ces étapes industrielles, des teneurs plus ou moins élevées en éléments traces peuvent se retrouver dans le système aquatique [1].

D'autres facteurs socio-professionnels de pollution tels que les déchets médicaux fréquemment retrouvés dans les décharges publiques concourent à alimenter l'environnement en éléments traces.

I.3.2 L'eau et les métaux lourds

Les éléments traces, présents sous une forme particulière dans les sols apparaissent sous l'effet de l'érosion. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation... Les milieux aquatiques sont très sensibles aux éléments en traces par la coexistence de deux phénomènes de bioaccumulation et de biomagnification : les éléments en traces se concentrent au fur et à mesure des absorptions dans la chaîne alimentaire (eau plancton poisson herbivore poisson carnivore homme...).

Les métaux lourds sont des micros polluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles (leur toxicité se développe par bioaccumulation).

D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par un effet volume compte tenu de l'importance des débits d'eau.

L'industrie est responsable du quasi totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus discutée [2].

I.3.3 Les difficultés d'analyse

L'analyse des métaux lourds dans les eaux se heurte cependant à deux difficultés.

I.3.3.1 Les difficultés de mesure

Les métaux lourds dans les eaux sont encore peu étudiés, et sont beaucoup moins surveillés que l'azote et le phosphore par exemple. On observera par exemple que dans l'ancien système de classement de la qualité des eaux (classement allant de 1 à 4, le niveau 1 étant le niveau le moins pollué, le niveau 3 par exemple correspondant à des eaux pouvant poser des problèmes quant à la survie des poissons et seulement utilisables pour les usages industriels), les métaux lourds n'étaient pas systématiquement pris en compte.

La deuxième difficulté est d'ordre technique. La mesure de la qualité des eaux ne permet pas toujours de déceler des contaminants en traces car ces derniers se retrouvent moins dans l'eau que dans les sédiments car ils ont tendance à s'adsorber. C'est pourquoi les mesures s'orientent aujourd'hui vers les sédiments qui concentrent bien davantage que les eaux.

I.3.3.2 Les difficultés d'analyse

La présence et la mesure d'un contaminant est en elle-même insuffisante. Les variables déterminantes sont la solubilité du métal et sa faculté à être assimilé qui dépendent toutes deux de la forme chimique du métal et des conditions trouvées dans l'eau, ce qui permet de distinguer trois étapes d'analyse :

La solubilité :

Le comportement d'un micro polluant est conditionné par sa forme physico chimique. Les éléments en trace vont être plus ou moins mobiles, plus ou moins solubles. Dans l'eau, les métaux sont présents sous forme d'oxydes ou de sels, selon les métaux d'origine. Les composés de plomb sont peu solubles, sauf les chlorures. Le chlorure, le nitrate et le sulfate de cadmium sont solubles dans l'eau, tandis que les sulfures et l'oxyde de cadmium sont pratiquement insolubles. Les composés insolubles sont de préférence absorbés par les sédiments, d'où la présence parfois très forte de cadmium dans les vases de certaines rivières, les lacs et les canaux.

Les lieux d'accumulation :

Les éléments en traces qui s'adsorbent préférentiellement sur les particules solides peuvent s'accumuler dans certaines zones favorables à la sédimentation ou à la concentration de particules. Ces zones d'accumulation sont des sources potentielles de pollution. Les particules qui y sont stockées peuvent être remises en suspension à l'occasion de crues. Les rejets peuvent être sous forme particulaire dans l'eau douce, mais ils peuvent être rendus solubles en présence d'eau saline (estuaire de la Gironde par exemple). La concentration en cadmium des eaux de mer est deux fois plus faible que celle des eaux douces.

La biodisponibilité et le changement de forme du contaminant :

L'exemple typique de ce phénomène concerne le mercure : le mercure déposé sur la couche sédimentaire est en général rejeté sous forme inorganique, mais il peut prendre une forme organique et se transformer en méthylmercure (qui est la forme la plus toxique pour l'homme) sous certaines conditions. C'est notamment le cas lorsque l'eau est immobile, peu oxygénée et associée à des matières organiques en décomposition.

I.4 EFFETS DES ÉLÉMENTS EN TRACES SUR LA SANTÉ

La toxicité d'un métal peut être influencée par un certain nombre de facteurs. Parmi ces facteurs, on a ceux qui sont liés au contaminant (ou facteurs extrinsèques) tel que la nature du

métal, spéciation chimique, organotropisme, biodisponibilité, etc., ces métaux peuvent agir en se liant à divers ligands contenant des groupements thiols ce qui peut conduire au blocage des groupes fonctionnels des molécules importantes tel que les enzymes, les polynucléotides, ils peuvent entraîner en outre la substitution des métaux essentiels.

A ces facteurs, s'ajoutent des facteurs intrinsèques liés à l'âge, le sexe, l'état nutritionnel, les conditions d'expositions et la variabilité génétique, etc. (Kakkar *et al.*, 2005).

L'ensemble de ces facteurs peut influencés sur la charge corporelle d'un métal, sa distribution tissulaire et ses effets nocifs.

La toxicité des métaux varie aussi selon la dose et la durée d'exposition. Une exposition de courte durée à des concentrations élevées cause des syndromes aigus, alors que l'exposition de longues durées à de faibles concentrations provoque des troubles chroniques. La gastroentérite, la pneumonie et l'insuffisance rénale et hépatique sont les troubles les plus fréquemment observés en cas d'exposition de longue durée à un certain nombre de métaux (cadmium, cuivre, plomb, zinc). L'exposition à des métaux pourrait également causer le cancer [3].

I.4.1 Effets des éléments en traces sur la vie aquatique

Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants, y compris de l'homme. Mais des effets toxiques peuvent survenir lorsque ces organismes sont exposés à des niveaux de concentrations supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques.

La contamination de l'environnement aquatique par des métaux peut avoir des effets toxiques aigus ou chroniques, sur la vie aquatique [4].

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques

supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés (Biney *et al*, 1991).

I.4.2 Valeurs réglementaires et recommandations de l’OMS

Le Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l’exclusion des eaux minérales naturelles, impose des concentrations inférieures ou égales aux limites de qualité définies dans le tableau (I.3).

Ce tableau présente également les teneurs limites recommandées par l’Organisation Mondiale de la Santé.

Tableau I.3 : Concentrations en métaux et métalloïdes définissant les limites de qualité d’une eau potable (OMS,2004)

Elément	Recommandations OMS
As	10 µg/l
Cd	3,0 µg/l
Cr	50 µg/l (<i>chrome total</i>)
Cu	2,0 mg/l
Hg	1,0 µg/l (<i>mercure total</i>)
Ni	20 µg/l
Pb	10 µg/l
Se	10 µg/l
Zn	5,0 mg/l

I.5 MÉTHODE D'ANALYSE DES ÉLÉMENTS EN TRACES DANS LES EAUX

I.5.1 Echantillonnage

L’échantillonnage se définit comme une procédure dans laquelle une portion de substance, de matériau ou de produit est prélevée pour fournir un échantillon représentatif de l’ensemble pour les besoins de l’analyse. Cet échantillon peut se décrire selon son état physique (gazeux, liquide ou solide), et d’après sa composition (homogène, par exemple une solution, ou

hétérogène, par exemple un sol contaminé). L'échantillonnage ayant en général un but bien précis, la stratégie de prélèvement doit toujours être adaptée aux objectifs de l'étude.

I.5.2 Mesure de terrain

Un certain nombre de données concernant la nature physique et chimique de l'eau ne peuvent être acquises que sur le terrain car les valeurs peuvent évoluer très rapidement dans les échantillons prélevés. Les principales mesures de terrain sont passées en revue ci-après, dans l'ordre correspondant à leur acquisition. Les mesures seront effectuées selon les normes en vigueur.

I.5.2.1 L'objet d'un étalonnage ou calibrage au laboratoire.

Il est recommandé de tracer sur une fiche de vie toute opération de maintenance concernant chaque appareil de mesure : étalonnage, entretien, réparation et changement des piles...

I.5.2.2 Les paramètres physico-chimiques

- ***Température de l'eau***

La mesure de la température, lors d'un suivi de qualité d'une eau, a plusieurs objectifs :

- contrôler la validité des mesures d'oxygène dissous, sachant que la saturation de l'eau en oxygène dissous est fonction de la température et de la pression atmosphérique,
- évaluer la dissociation gazeuse de l'azote ammoniacal NH_4^+ en ammoniac toxique NH_3 , sachant que cet équilibre est conditionné à la fois par le pH et la température,
- évaluer certains aspects des cycles biologiques ou comportementaux.

La température est l'exemple même du paramètre qui évolue très vite après le prélèvement, en particulier quand l'écart avec la température de l'air est important. Par ailleurs, la nécessité de transporter les échantillons à basse température rend obligatoire la mesure sur site.

Mode opératoire

La température de l'eau sera prise au niveau même du prélèvement de l'échantillon. L'immersion dans le milieu à étudier devra être d'une durée suffisante pour que la valeur affichée soit stabilisée.

En cas d'impossibilité de mesure au sein même du forage, on prélèvera l'eau dans un seau de 5 à 10 litres de capacité et on y plongera immédiatement l'appareil de mesure soigneusement étalonné. On procédera à la lecture de la température, dès que la stabilisation est observée, en laissant la sonde dans l'eau.

- ***Température de l'air***

La température de l'air sera mesurée à l'aide d'un thermomètre à fronde muni d'une cordelette de 0,8 m de longueur.

Le thermomètre étant rigoureusement sec, le faire tourner face au vent et à l'ombre durant une à deux minutes. Faire rapidement deux mesures successives qui ne différeront pas de plus de 0,2 °C. Prendre la moyenne des deux mesures.

- ***Pression atmosphérique***

La pression atmosphérique intervient dans la solubilité de l'oxygène dans l'eau. La pression atmosphérique, qui varie pour un même point avec l'état de l'atmosphère, est fonction de l'altitude.

La lecture de la pression atmosphérique et de la température permet de déterminer la concentration théorique de l'oxygène dissous dans l'eau.

Pour cela, le préleveur se reportera aux tables de solubilité de l'oxygène dans l'eau. Ces tables définissent la concentration théorique de l'oxygène en mg/l en fonction de la température et de la pression atmosphérique de 5 en 5 mBar entre 890 et 1 100 mBar.

- ***Oxygène dissous***

L'oxygène dissous est un des paramètres essentiels à suivre dans le cadre de l'étude de la chimie des eaux. Le taux d'oxygène dissous dans l'eau conditionne en effet la vie de la faune aquatique. La teneur d'une eau en oxygène dissous dépendant de sa température, les mesures de l'oxygène dissous doivent impérativement s'effectuer sur site.

La mesure de l'oxygène dissous peut être réalisée par :

- la méthode électrochimique à la sonde, la plus commune à ce jour (NF EN 25814 mars 1993),
- la méthode chimique, dite de « Winkler » (NF EN 25813 mars 1993) [4].

- ***Conductivité***

La mesure de la conductivité permet d'avoir une image de la charge de l'eau en sels ionisés. C'est également un moyen de détecter certaines pollutions très importantes par des éléments non analysés par ailleurs.

La conductivité correspond à l'inverse de la résistivité électrique. La résistivité électrique étant définie comme le quotient du champ électrique par la densité de courant quand il n'y a pas de force électromotrice dans le conducteur. La détermination de la conductivité électrique consiste en une mesure de la conductance électrique d'une colonne d'eau délimitée par deux électrodes de platine (ou recouvertes de noir de platine) maintenues parallèles (norme NF EN 27888 janvier 1994).

La conductivité de l'eau est généralement exprimée en siemens par centimètre (S/cm) ou en microsiemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

La conductivité (ou la résistivité) varie avec la température. La température de référence pour l'expression de la conductivité est de 25 °C.

Mode opératoire

Avant d'effectuer la mesure de conductivité, la sonde (propre) doit être rincée à plusieurs reprises avec de l'eau déminéralisée puis deux fois au moins avec l'eau à examiner.

La sonde du conductimètre est agitée dans l'échantillon d'eau brute jusqu'à stabilisation de la conductivité. Sur de l'eau très chargée, il semble que la stabilisation soit assez difficile à obtenir compte tenu de l'influence des particules solides plus ou moins conductrices.

Il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas de bulles de gaz emprisonnées dans la sonde, notamment en contact avec les électrodes.

Si la lecture de la conductivité s'éloigne fortement de la conductivité naturelle, il convient de vérifier l'étalonnage ou la bonne marche de l'appareil. En cas de panne d'appareil, il conviendra de prendre un échantillon d'eau dans un flacon bouché hermétiquement en ayant pris soin de n'introduire aucune bulle d'air. Conservé à l'obscurité et au froid, la conductivité sera mesurée dès le retour au laboratoire.

- ***Le potentiel d'hydrogène (PH)***

Le pH est en relation étroite avec la concentration des ions hydrogène H^+ présents dans l'eau ou les solutions. Sa mesure permet d'évaluer le caractère acide ou basique d'une eau.

Le pH :

- conditionne de nombreux équilibres chimiques et notamment la dissociation de l'azote ammoniacal dans l'eau,
- est un indicateur de l'activité biologique et plus particulièrement photosynthétique du milieu.

Parmi tous les paramètres physico-chimiques analysés sur le terrain, c'est un des plus délicats à mesurer correctement. Il est recommandé de déterminer le pH des eaux in situ de façon à ne pas modifier les équilibres ioniques par suite d'un transport ou d'un séjour plus ou moins prolongé des échantillons d'eau dans des flacons.

Le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 6,5 et 8.

I.5.3 Dosage des éléments en trace

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, l'analyse par activation neutronique instrumentale, la fluorescence X 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 est de loin la méthode la plus couramment utilisée en Afrique pour le dosage des éléments en trace

I.5.4 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire (colorimétrie)

I.5.4.1 Principe

Lorsqu'un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée traverse une solution colorée, une fraction de la lumière incidente est absorbée en fonction de la concentration du composé coloré.

I.5.4.2 Matériel

D'une façon générale, un spectrophotomètre se compose :

- d'une source de lumière d'intensité variable (lampe à filament de tungstène, à décharge de mercure, etc.),
- d'un dispositif optique pour focalisation et orientation de la lumière,
- d'un dispositif permettant séparation et l'isolement des différentes radiations (écrans colorés, réseaux prisme de Féry),
- d'un dispositif de mesure de l'énergie lumineuse à l'entrée,
- d'un dispositif de mesure de l'énergie lumineuse à la sortie.

La gamme d'appareils susceptibles d'être rencontrés dans le commerce est très étendue et les prix varient en fonction de la complexité du système. Les matériels les plus simples sont constitués par des tubes calibrés et les plus complexes utilisent des photomultiplicateurs et des circuits électroniques élaborés.

- Appareils à comparaison visuelle.
- Appareils à détecteurs photoélectriques.
- Appareils à filtres.
- Appareils à monochromateur.
- Cellules photoélectriques.
- Photomultiplicateurs.
- Appareils à monofaisceau.

1.5.4.3 Erreurs et précaution à prendre pour les éviter

La méthode spectrophotométrie d'absorption moléculaire comporte certaines possibilités d'erreurs liées au matériel utilisé, à la solution examinée, à des facteurs humains et à des conditions opératoires mal adaptées.

Nous attirons l'attention sur quelques points d'une certaine importance :

- nécessité d'une propreté rigoureuse des cuves qui seront convenablement lavée, rincées et séchées puis conservées à l'abri de la poussière a évitant les empreintes des doigts sur les surfaces ;
- proscrire l'utilisation de liquide de lavage trop agressif ou donnant naissance à des fixations sur le verre (mélange sulfochromique par exemple) ;
- ne pas omettre de faire un «essai à blanc» qui permettra de tenir compte de l'absorption de la lumière par la cuve.

On retranchera donc la densité optique de la cuve et du solvant de la densité optique globale. Si les densités optiques sont additives, on pourra éliminer l'absorption due

aux substances étrangères en substituant le solvant dans l'essai à blanc par une solution contenant ces produits à des concentrations identiques ;

- placer la cuve toujours exactement dans la même position dans son logement car l'épaisseur traversée par la lumière pourrait être différente ;
- choisir le filtre et la longueur d'onde de façon judicieuse ; si l'on connaît les courbes d'absorption des substances en présence, il pourra, dans certains cas, être possible de choisir une longueur d'onde avec laquelle les ions gênants n'auront qu'une influence négligeable sur la mesure.

I.5.5 Spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP)

I.5.5.1 Domaine d'application

Méthode pour le dosage d'éléments extraits à l'eau par spectrométrie d'émission atomique. Les éléments concernés sont les suivants : aluminium, antimoine, argent, arsenic, baryum, béryllium, bismuth, bore, cadmium, calcium, chrome, cobalt, cuivre, étain, fer, lithium, magnésium, manganèse, molybdène, nickel, phosphore, plomb, potassium, sélénium, silicium, sodium, strontium, soufre, titane, tungstène, vanadium, zinc et zirconium.

I.5.5.2 Principe

L'échantillon préalablement extrait suivant la méthode Spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction est soumis à l'analyse. Cette méthode consiste à mesurer l'émission de lumière par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission caractéristiques sont produits par un plasma à couplage inductif par haute fréquence (ICP). Les spectres sont dispersés par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies est évaluée par un détecteur. Les signaux du (des) détecteur(s) sont traités et contrôlés par un système informatique.

Lors du dosage des éléments à l'état de traces, une correction appropriée du bruit de fond est utilisée pour compenser les variations des contributions du bruit de fond.

Les limites de détection réelles de travail dépendent du type d'instrumentation, du dispositif de détection et du système d'introduction des échantillons utilisé, ainsi que de la matrice de

l'échantillon. Par conséquent, les limites de détection peuvent varier entre différents instruments.

1.5.5.3 Appareillages et matériels utilisés

- Spectromètre d'émission atomique avec plasma à couplage inductif comportant un spectromètre d'émission atomique contrôlé par ordinateur avec correction du bruit de fond, un générateur de hautes fréquences et une alimentation gazeuse en argon (de pureté suffisante, par exemple > 99.95 %).
- Flacons de conservation des solutions : 100 ml ou 250 ml de capacité, en matière plastique (Polyéthylène). Les récipients doivent être rincés préalablement avec de l'eau ultrapure.
- Verrerie de laboratoire : usage exclusivement réservé à la préparation des solutions. Toute la verrerie doit être nettoyée soigneusement avant utilisation en la rinçant avec de l'acide nitrique dilué (par ex. HNO₃ 10 %) puis plusieurs fois avec de l'eau ultrapure.

1.5.5.4 Mode opératoire

- Avant de commencer l'analyse, laisser l'appareil atteindre une certaine stabilité thermique (voir fiche technique de l'appareil).
- Lancer la configuration de fonctionnement appropriée de l'ordinateur.
- Régler et étalonner l'instrument à l'aide des solutions d'étalonnages. Rincer le système avec la solution de blanc réactif entre chaque étalon.
- Avant d'analyser les échantillons, analyser la solution de contrôle comme s'il s'agissait d'un échantillon. La valeur doit se situer dans les limites de contrôle établies pour 2 écarts-types de valeur moyenne. Si ce n'est pas le cas, répéter l'analyse 2 fois et calculer la moyenne des 3 résultats. Si la moyenne n'est pas correcte, terminer l'analyse, remédier au problème et réétalonner l'instrument.

- Commencer l'analyse de l'échantillon en rinçant le système avec la solution de blanc réactif, puis entre chaque échantillon. Analyser la solution contrôle tous les 10 échantillons.
- Essai à blanc : Procéder à l'analyse de l'essai à blanc obtenu à partir de l'extraction du sable de quartz
- Analyse du MRC : Analyser le MRC comme échantillon inconnu.

I.5.5.5 Calcul

Par référence à la courbe d'étalonnage (utilisation d'un algorithme), l'appareil détermine la concentration des différents éléments présents dans l'échantillon.

Soustraire les valeurs des blancs réactifs de tous les échantillons. Si des dilutions ont été effectuées, appliquer le facteur approprié aux valeurs de l'échantillon.

$$w (M) = [(p_1 - p_0)/m] * f * V \quad (I.1)$$

avec $w (M)$ est la teneur en élément de l'échantillon (mg/kg);

p_1 est la concentration en élément M (mg/l), dans l'échantillon;

p_0 est la concentration en élément M (mg/l), dans l'essai à blanc;

m est la masse de l'échantillon (kg), corrigé de sa teneur en eau;

V est le volume (l), de la prise d'essai adoptée pour l'analyse;

f est le facteur de dilution de la solution d'essai diluée (si applicable).

I.5.6 La méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme

La méthode de spectrophotométrie d'absorption est une technique qui s'est largement développée ces dernières années mais dont le phénomène de base était connu depuis très longtemps.

D'une façon générale, pour éviter les risques de contamination, les échantillons d'eaux sont recueillis dans des bouteilles en polyéthylène traitées à l'acide chlorhydrique et rincées soigneusement à l'eau permutée. Au moment du prélèvement, introduire préalablement dans le flacon 2 ml d'acide chlorhydrique ou nitrique. Cette précaution permet d'éviter l'adsorption des ions métallique sur les parois du récipient, ainsi que certaines précipitations.

1.5.6.1 Principe

Le dosage d'élément par spectrophotométrie d'absorption atomique 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 .

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.

$$A = \lg (\Phi_0 / \Phi_T) \quad (I.2)$$

Φ_0 : Flux incident.

Φ_T : Flux transmis.

Par ailleurs, la loi de Beer-Lambert établit une relation directe entre l'absorbance d'un échantillon et sa concentration de l'élément recherché.

$$A = k.l.C \quad (I.3)$$

Avec :

k : coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser.

l : trajet optique (cm).

C : concentration (mole.L⁻¹).

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.

1.5.6.2 Matériel

Une source de lumière

Deux types de sources sont couramment utilisés :

- **Lampes à décharge électrique dans une vapeur métallique**

Une charge électrique est produite dans une ampoule contenant un gaz rare (argon ou néon) sous faible pression et une petite quantité d'un élément métallique qui est vaporisé puis excité dans la chaleur de la lampe. Le retour des électrons sur l'état fondamental s'accompagne d'une émission de radiations contenant en grande proportion les raies de résonance de l'élément métallique. L'une de ces raies est choisie pour doser le même élément dans la flamme. Mais les raies émises sont plus larges qu'avec les lampes à cathode creuse, ce qui est un inconvénient.

- **Lampes à cathode creuse**

Elles sont formées d'un tube en verre ou en quartz rempli d'un gaz rare sous faible pression et muni de deux électrodes. L'anode est un simple fil en tungstène alors que la cathode est un petit cylindre creux réalisé dans (ou recouvert par) le même élément que celui qu'on recherche à doser dans l'échantillon.

Le spectrophotomètre d'absorption atomique de type Shimadzu est constitué de ce type de lampe (figure I.2).

La lampe a pour rôle de produire une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser, l'application d'une tension entre anode et cathode produit une ionisation du gaz rare (argon). Les cations (Ar^+) ainsi formés bombardent la cathode creuse et les atomes métalliques qui la composent sont arrachés et excités (Me^*). Leurs désexcitations se font par émission de photons spécifiques formant le spectre de raies de l'élément excité. Ces photons pourront être absorbés par des atomes du même élément, à l'état fondamental, dans la vapeur atomique (Péré, 1999).



Figure I.2 : Lampe à cathode creuse

Un système de modulation du rayonnement émis par la source

Deux types de modulation existent :

- Une modulation mécanique peut être obtenue par un disque perforé tournant qui hache avec une grande régularité le rayonnement émis entre la source et la vapeur atomique.
- Une modulation électrique est obtenue par une alimentation électrique intermittente de la source qui entraîne une émission discontinue.

- **Atomiseur**

Le rôle de l'atomiseur est de produire des atomes, ces derniers doivent se trouver à l'état fondamental pour pouvoir absorber les photons provenant de la source. Deux dispositifs d'atomisation existent : le nébuliseur-brûleur [la flamme (figure.I.3)] ou le dispositif électrothermique (le four graphite).

En spectrophotomètre d'absorption atomique dite en flamme, on utilise le premier dispositif, l'échantillon est aspiré à travers un fin capillaire, cette aspiration s'effectue à l'aide d'un gaz (l'air) ou Comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. Le nébulisât est mélangé avec un complément d'air et avec le combustible le plus souvent de l'acétylène dans une chambre de pré mélange. C'est ce mélange qui va arriver à la base du brûleur (très allongé) (figure I.4) et pénétrer ensuite dans la flamme laminaire où s'effectuera l'atomisation.

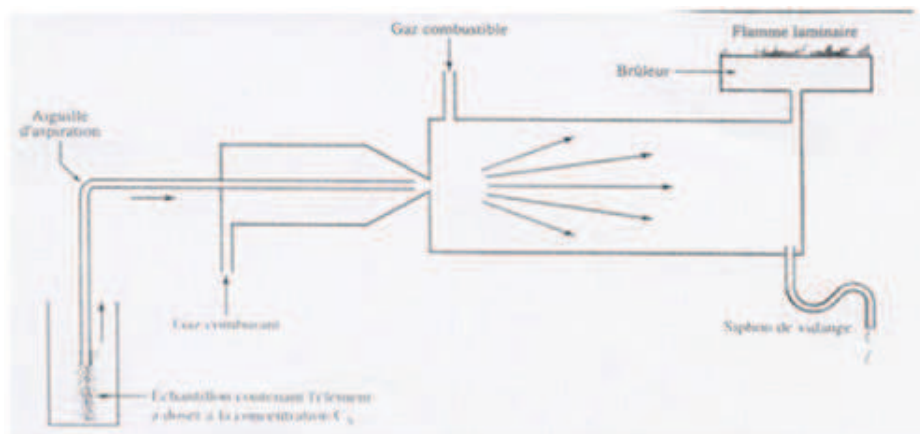


Figure I.3 : Ensemble Nébuleuse-brûleur (Péré, 1999)

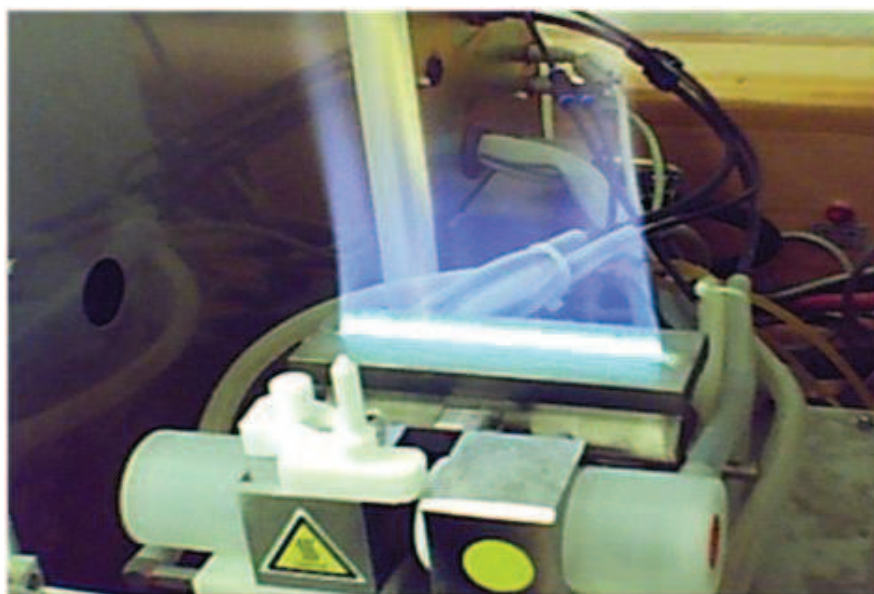


Figure I.4 : Un brûleur allumé

Dans la Flamme se produit l'évaporation du solvant, la fusion puis l'évaporation des composés métalliques, et enfin une dissociation moléculaire libérant les atomes qui peuvent alors absorber (Péré, 1999).

La forme laminaire de la flamme permet d'allonger le chemin optique au travers de l'atomiseur, la plus couramment utilisée est la flamme air -acétylène (2500K).

Cependant, la durée du passage de l'échantillon dans la flamme est très courte ou seule une fraction de celui ci est atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode. La limite de

détection en spectrophotomètre d'absorption atomique en flamme est de l'ordre de la partie par million (ppm).

En spectrophotomètre d'absorption atomique dite en four, on utilise le deuxième dispositif. Le four est constitué par un petit cylindre creux en graphite de quelques centimètres de longueur. Il est chauffé par effet joule et traversé par le rayonnement issu de la source (figure.I.5).

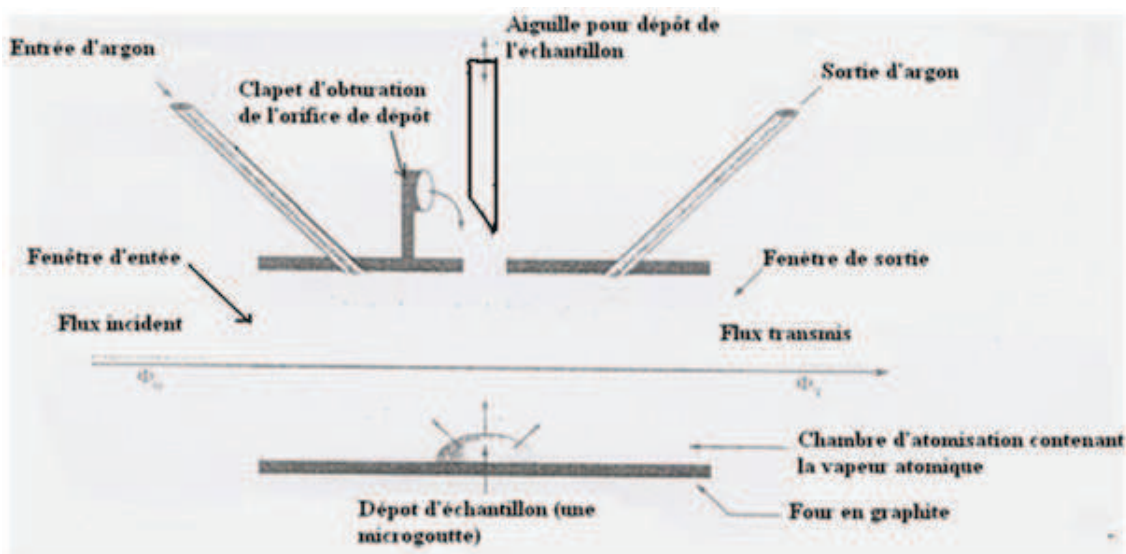


Figure I.5 : Four en graphite (Péré, 1999)

Pour éviter le contact entre le graphite chauffé et l'oxygène (l'air), le four est parcouru par un courant d'argon lors de la montée en température. Ce courant gazeux emporte les vapeurs de solvants et les éventuelles fumées avant que la température d'atomisation de l'élément à doser soit atteinte (Péré, 1999).

Le four en graphite reçoit l'échantillon introduit par un injecteur automatique, après l'introduction de l'échantillon à l'intérieur du tube celui-ci est chauffé suivant un programme thermique qui se déroule en plusieurs étapes :

Désolvatation (ou séchage) : Il s'agit de l'évaporation de la phase liquide, cette étape doit être effectuée lentement mais ne prend que 20 à 40 secondes environ.

Minéralisation par formation d'oxydes : A une température dépendant de la nature des métaux présents (20 à 40 secondes environ).

Production de la vapeur atomique par réduction des oxydes (ou atomisation) : A une température comprise entre 200 et 2600°C (quelques secondes). Il faut veiller à ne pas dépasser une température au-delà de laquelle une ionisation excessive des atomes diminuerait le nombre de ceux qui peuvent absorber. La photo 4 montre le four graphite en phase d'atomisation.

Purge du système : Par un courant d'argon à une température à 2000°C (maximum 3000°C).

Refroidissement : Par circulation d'eau autour du four.

Bien qu'étant beaucoup plus sensible et moins exigeante sur la taille de l'échantillon que les atomiseurs de flamme, la durée de l'expérimentation est relativement longue, c'est pourquoi, on restreint généralement l'emploi du four en graphite à la détection d'ultra traces. La limite de détection pour le spectrophotomètre d'absorption atomique (four en graphite) est de l'ordre la partie par billion (ppb).

Un monochromateur : Il sert à éliminer toutes les radiations qui ne correspondent pas à la longueur d'onde choisie.

Un photomultiplicateur : Ce photomultiplicateur permet d'obtenir à partir d'un faisceau lumineux un courant électrique proportionnel à l'intensité de ce faisceau.

Un enregistreur : Le courant électrique fourni par le photomultiplicateur est visualisé par un pic proportionnel à l'absorbance de la solution. Cet affichage se fait sur un écran d'affichage digital, ou plutôt actuellement sur l'écran du micro-ordinateur intégré au spectrophotomètre.

1.5.6.3 Caractéristiques

- Température d'analyse (2000 à 3000°C) appelée température de flamme.
- Toutes les liaisons chimiques sont rompues.
- L'échantillon est analysé à l'état de vapeur atomique.

- Concerne les variations de l'énergie des transitions électroniques entre le niveau fondamental et le niveau excité supérieur.

Cette méthode est rapide et sensible, sa grande spécificité de l'élément à doser rend cette technique encore plus précise. Elle est fondée sur la construction d'une courbe d'étalonnage, avec laquelle on déduit la concentration inconnue de la solution.

1.5.6.4 Avantages et inconvénients de la méthode

Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire, facilité de préparation des solutions étalons et faible coût de l'instrumentation. Cependant, elle présente une certaine limite : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux.

1.5.6.5 Sécurité

Port obligatoire de gants, lunettes de sécurité et tablier de laboratoire lors de la manipulation d'acides et ce sous hotte.

Chaque composé chimique utilisé doit être traité comme présentant un danger potentiel pour la santé, il est donc recommandé de réduire au minimum les temps d'exposition à ces composés.

Les gaz d'échappement du plasma doivent être évacués par un système efficace d'extraction des gaz.

I.6 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse sur les éléments traces en mettant l'action sur la présence de ces éléments dans les eaux et surtout les eaux souterraine. Les normes de l'organisation mondiale de la santé (OMS) sont de plus en plus exigeantes et les scientifiques n'ont cessé de développer des méthodes d'analyse essentiellement spectrophotométrique et des appareils de plus en plus performants.

Chapitre II

Le Cuivre et le Zinc

II.1 INTRODUCTION

Le cuivre et le zinc sont deux minéraux présents dans la croûte terrestre avec des teneurs qui varient en fonction de la nature et l'origine de la roche. Leur concentration est plus ou moins faible dans les eaux souterraines issues de roches sédimentaires. Cette situation leur confère le caractère « éléments en trace ».

II.2 LE CUIVRE

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleure conductivité électrique (Hurlbut Jr. et Klein, 1982 ; Mahan, 1987). Sa couleur rougeâtre le diffère au même titre que l'or par la couleur généralement grise des métaux. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible (Hurlbut Jr. et Klein, 1982).

Le cuivre est un des métaux les plus anciennement connus. Sa métallurgie remonterait au 9^e millénaire et l'on peut parler d'un âge du cuivre antérieur à l'âge du bronze. Le cuivre occupe une quantité modeste dans la composition de la croûte terrestre : 0,01% environ, où il se présente essentiellement sous forme de minerais sulfurés (80% du cuivre extrait), oxydés (15%) et à l'état natif (seulement 5% de toute la production actuelle de cuivre).

Parmi les plus importantes il faut mentionner :

- La Chalcopirite, CuFeS_2 .
- La Bornite, Cu_3FeS_3
- La Chalcosite, CuS
- La Cuprite (pyrite cupifère), Cu_2O

Les carbonates basiques, malachite : CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Azurite: $2\text{CuCO}_3\text{-Cu}(\text{OH})_2$ sont exploités comme pierres d'ornement ou semi-précieuses.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc).

Rarement exploité seul, le cuivre dans la plupart des gisements, s'associe au fer, au nickel, au zinc, au plomb, à l'étain, au molybdène. L'or, l'argent et le platine sont souvent extraits comme sous-produits de certains gisements.

II.2.1 Propriétés du cuivre

II.2.1.1 Propriétés physiques

Le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbitale S occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies, ce qui permet la formation de liaisons métalliques (configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$). Comme l'argent et l'or, le cuivre se travaille facilement, étant ductile et malléable. La facilité avec laquelle on peut lui donner la forme de fils, ainsi que son excellente conductivité électrique le rendent très utile en électricité. On trouve usuellement le cuivre, comme la plupart des métaux à usage industriel ou commercial, sous une forme polycristalline à grains fins. Les métaux polycristallins présentent une meilleure solidité que ceux sous forme monocristalline, et plus les grains sont petits, et plus cette différence est importante [6]

La couleur caractéristique du cuivre résulte de sa structure électronique : le cuivre constitue une exception à la loi de Madelung, n'ayant qu'un électron dans la sous-couche 4s au lieu de deux.

L'énergie d'un photon de lumière bleue ou violette est suffisante pour qu'un électron de la couche *d* l'absorbe et effectue une transition vers la couche s qui n'est qu'à demi occupée. Ainsi, la lumière réfléchiée par le cuivre ne comporte pas certaines longueurs d'ondes bleue/violette et apparaît rouge. Ce phénomène est également présent pour l'or, qui présente une structure correspondante 5s/4d [7]. Le cuivre liquide apparaît verdâtre, une caractéristique qu'il partage avec l'or lorsque la luminosité est faible.

Le tableau suivant représente les propriétés physiques de cuivre [8]

Tableau II.1 : Propriétés physiques du Cuivre

Elément	Propriétés physiques
Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> - Poids atomique : 63,54 - Structure électronique $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$ - Isotopes : Cu ⁶³ (69,2 %) ; Cu ⁶⁵ (30,8 %) - Densité : 8,92 (selon une autre source 8,86 à 15° C et 8,36 à 1100°C) - Température de fusion : 1084°C - Température ébullition : 2305 à Patm. - Résistivité : 1,7347 micro ohm par cm³ à 20°C - Potentiel électrode : Cu cristallisé – 0,3472 V à 25°C - Potentiel électrode : Cu finement divisé – 0,3452 V à 25°C - Coefficient de Poisson 0,34 à 20°C - Solubilité dans l'eau à 30°C après 6 jours : 170.10⁻⁶ g/l - Solubilité dans l'eau à 30°C après 29 jours : 180.10⁻⁶ g/l

II.2.1.2 Propriétés chimiques

La réaction du cuivre est caractérisée par un transfert d'électrons entre un oxydant, capable de capter des électrons, et un réducteur, capable de céder des électrons. Ces derniers n'existent pas libres en solution aqueuse, donc il faut que tout électron perdu par un réducteur soit capté par un oxydant. Les oxydants et les réducteurs peuvent être des atomes, des ions ou des molécules. Les ions cuivre sont de très bons oxydants. Par exemple, en plongeant une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre CuSO₄ un dépôt rouge de cuivre métallique pur se forme sur la lame de zinc.

Les ions cuivre ont réagi : $\text{Cu}^{+2} \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$.

En captant deux électrons, les ions cuivre jouent le rôle d'oxydant, ils subissent une réduction (gain d'électrons). Le cuivre ne réagit pas avec l'eau, mais réagit lentement avec l'oxygène de l'air en formant une couche d'oxyde de cuivre brun-noir. Contrairement à l'oxydation du fer par une atmosphère humide, cette couche d'oxyde empêche toute corrosion en masse.

Une couche verte de carbonate de cuivre, appelée vert-de-gris, se remarque souvent sur les constructions anciennes en cuivre, telles que la statue de la Liberté.

Le cuivre réagit avec le sulfure d'hydrogène et toutes les solutions contenant des sulfures, formant divers sulfures de cuivre à sa surface. Dans des solutions contenant des sulfures, le cuivre, présentant un avilissement de potentiel par rapport à l'hydrogène, se corrodera. On peut observer ceci dans la vie de tous les jours, où les surfaces des objets en cuivre se ternissent après exposition à l'air contenant des sulfures.

Le cuivre se dissout lentement dans les solutions aqueuses d'ammoniaque contenant de l'oxygène, parce que l'ammoniaque forme avec le cuivre des composés hydrosolubles. Le cuivre réagit en présence d'une association d'oxygène et d'acide chlorhydrique pour former toute une série de chlorures de cuivre. Le chlorure de cuivre(II) bleu/vert, lorsqu'il est porté à ébullition en présence de cuivre métallique, subit une réaction de rétrodismutation produisant un chlorure de cuivre(I) blanc.

Lorsque le cuivre est en contact avec des métaux présentant un potentiel électrochimique différent (par exemple le fer), en particulier en présence d'humidité, la fermeture d'un circuit électrique fera que la jonction se comportera comme une pile électrochimique. Dans le cas par exemple d'une canalisation en cuivre raccordée à une canalisation en fer, la réaction électrochimique entraîne la transformation du fer en d'autres composés et peut éventuellement endommager le raccord.

Le Tableau II.2 représente les propriétés chimiques de cuivre

Tableau II.2 : Propriété chimique du cuivre [9]

	Cuivre (²⁹Cu)
Symbole chimique	Cu
Numéro atomique	29
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Abondance naturelle	92.23%
Masse atomique (g/mol)	63,546
Rayon atomique (nm)	0,128
Rayon ionique (nm)	0,096 (+1) ; 0,069 (+3)
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique (en g.cm ⁻³)	8,9
Température de fusion (°C)	1083
Température d'ébullition (°C)	2595

II.2.1.3 Propriétés biologiques

A très faible dose, Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal, impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure (OMS ICPS, 1998). Il a une importance capitale dans l'entretien des processus biologiques.

II.2.2 Utilisation

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et de sa conductibilité électrique et thermique.

A l'état métal, le cuivre est principalement employé en électricité, en métallurgie pour la composition d'alliage.

Sous forme de sels cuivreux ou cuivrique, on l'utilise dans l'industrie, en agriculture ou enfin en pharmacutique (Lamand, 1992 cité par Cassereau, 2001) dans le domaine industriel, le cuivre peut servir de catalyseur, comme stabilisant chimique ou en électrolyse, il peut entrer dans la composition de pigments, sert en photographie, enfin, il peut être un agent antirouille ou de préservation du bois. En agriculture, le cuivre entre dans la composition de produits tel que les fongicides ou insecticides avec par exemple la bouillie bordelaise utilisée pour le traitement des vignes. Enfin il peut être utilisé comme antiseptique externe.

II.2.3 Composés du cuivre

La plupart des composés de cuivre présentent deux états d'oxydation : cuivre(I) et cuivre(II), qui sont souvent nommés cuivreux, et pour le cuivre (II) cuivrique.

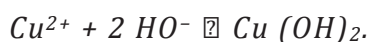
II.2.3.1 Cuivre (I)

Le cuivre (I) est la principale forme que l'on rencontre dans ses gîtes. Les halogénures cuivreux sont bien connus, sauf le fluorure : CuCl , CuBr , CuI . On détecte souvent les sucres

grâce à leur capacité à convertir les composés de cuivre(II) bleus en composés d'oxyde de cuivre(I) (Cu₂O).

II.2.3.2 Cuivre (II)

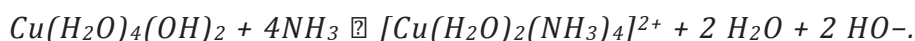
Le cuivre (II) se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours. Le carbonate de cuivre (II) constitue le dépôt vert qui donne leur aspect spécifique aux toits ou coupoles recouverts de cuivre des bâtiments anciens. Le sulfate de cuivre (II) est constitué d'un pentahydrate bleu cristallin qui est peut-être le composé de cuivre le plus commun au laboratoire. On s'en sert de fongicide, sous le nom de bouillie bordelaise [11]. En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre (II), bleu, solide. L'équation simplifiée de la réaction est :



Une équation plus complexe montre que la réaction fait intervenir deux ions hydroxyde avec déprotonisation du composé de cuivre (II) 6-hydraté :



Une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (NH₄⁺ + HO⁻) provoque la formation du même précipité. Lorsqu'on ajoute un excès de cette solution, le précipité se redissout, formant un composé d'ammoniaque bleu foncé, le cuivre (II) tétraamine:



Ce composé était jadis important dans le traitement de la cellulose. D'autres composés bien connus de cuivre (II) comprennent l'acétate de cuivre (II), le carbonate de cuivre (II), le chlorure de cuivre (II), le nitrate de cuivre (II) et l'oxyde de cuivre (II). Il existe de nombreuses méthodes de détection des ions cuivre, l'une faisant intervenir le ferrocyanure de potassium, qui donne un précipité brun et des sels de cuivre.

II.2.3.3 Cuivre (III) et cuivre (IV)

Un composé représentatif du cuivre (III) est le [CuF₆]³⁻. Les composés de cuivre (III) sont peu courants mais sont impliqués dans une grande variété de réactions en biochimie non organique

et en catalyse homogène. Les cuprates supraconducteurs contiennent du cuivre (III), e.g. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Les composés de cuivre (IV) sont très rares, par exemple les sels de $[\text{CuF}_6]^{2-}$.

II.2.4 Présence dans l'eau

Dans le milieu aquatique le cuivre existe sous forme particulaire, colloïdale et dissoute. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) est insoluble dans l'eau (Dameron et Howe, 1998 cités par Bisson et al., 2005). En revanche, le cuivre est légèrement soluble dans l'acide dilué et lentement soluble dans l'eau ammoniacale. Les formes CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et CuCl_2 sont solubles dans l'eau (Dameron et Howe, 1998 cités par Bisson *et al.*, 2005).

Il a tendance à former des complexes avec des bases fortes telles que carbonates, nitrates, sulfates, chlorures. Le cuivre est introduit sous forme particulaire dans les océans. Etant rapidement adsorbé sur les sédiments riches en ligands, tels qu'hydroxydes de fer et de manganèse, les niveaux de présence peuvent atteindre des valeurs très élevées dans les zones sous influence des apports.

Le cuivre est naturellement présent dans tous les environnements aquatiques : ruisseaux, rivières, mers et océans. Il provient de l'eau de pluie, mais aussi de l'érosion des sols et des rivages, de l'activité volcanique aérienne ou sous-marine, des activités humaines et agricoles qui libèrent du cuivre dans l'eau et l'atmosphère.

Le cuivre ainsi véhiculé rejoint ensuite pour une fraction les cours d'eau où il se dépose et se fixe partiellement, le reste atteignant les mers et les océans.

La quantité totale de cuivre qui est libérée annuellement dans les environnements aquatiques à la suite de ces processus naturels est environ quatre fois celle produite par l'homme.

En milieu aquatique, la plupart des organismes disposent de mécanismes qui leur permettent de réguler efficacement l'absorption du cuivre et de l'utiliser au mieux. A l'heure où les eaux constituent un des secteurs environnementaux les plus fragiles et les plus exposés, des recherches scientifiques s'attachent à étudier le comportement chimique du cuivre et de ses composés dans l'écosystème aquatique. Ces études ont pour but de prévoir le comportement du cuivre en différentes situations environnementales et donc d'en évaluer l'impact éventuel pour le milieu. Cet impact dépend essentiellement d'un facteur que l'on appelle la biodisponibilité.

Il s'agit de la partie soluble d'un élément qui est susceptible d'exercer des effets d'ordre biologique sur les organismes vivants (plante, animal, être humain) avec lesquels cet élément est en contact.

La biodisponibilité du cuivre est bien inférieure à sa concentration totale dans le milieu aquatique. Quelle que soit sa nature, le cuivre présent dans l'eau interagit en effet avec l'environnement aquatique pour former des composés dans lesquels le cuivre n'est pas biodisponible [15].

La concentration de cuivre médiane dans l'eau distribuée dans les pays occidentaux s'élevait à 271 µg/l (étendue de <10 à 900 µg/l) pour des sources d'approvisionnement de pH acide ou neutre (pH de 5,3 à 7,5 dans 90 pour cent des cas [16]. En général, le rapport des concentrations de cuivre dans l'eau distribuée et dans l'eau traitée était d'environ 10 sur 1.

L'eau distribuée contient considérablement plus de cuivre que l'eau provenant de la source originale à cause de la dissolution de la tuyauterie en cuivre dont l'utilisation est très répandue en plomberie domestique.

Les eaux douces de faible pH, de faible alcalinité et de faible conductivité sont souvent plus corrosives que les eaux dures.

Toutefois, ces seuls facteurs ne peuvent être utilisés pour prévoir le degré de mobilisation du métal. Onze variables relatives à la chimie de l'eau (potassium, sodium, calcium, magnésium, manganèse, chlorure, nitrate, hydrogène, sulfate, oxygène dissous et conductivité) sont toutes liées à la concentration plus ou moins élevée de cuivre dans l'eau. Parce que le temps de séjour de l'eau dans le tuyau est aussi important, les données les plus pertinentes pour déterminer l'apport réel de cuivre sont les concentrations de cuivre dans l'eau consommée [17].

II.2.5 Présence dans l'environnement

Le cuivre peut se présenter sous forme de métal, sous deux états d'oxydation : le cuivre (I) et le cuivre (II). Il existe également une forme instable du cuivre (III).

En solution aqueuse, le cuivre se trouve surtout sous la forme de l'ion cuivre (II), selon le pH, la température, la présence de bicarbonate et de sulfure et la possibilité de former des ligands

avec des espèces organiques comme les acides humiques, fulviques et aminés, certains polypeptides et des détergents [11].

L'ion cuivre(I) à l'état libre peut exister en solution aqueuse seulement en concentrations extrêmement faibles et les seuls autres composés du cuivre(I) qui sont stables dans l'eau sont ceux qui sont très insolubles comme le chlorure ou le cyanure [12]. Certains sels de cuivre (II), notamment le chlorure, le nitrate et le sulfate, sont solubles à un pH faible, dans des conditions oxydantes. Le carbonate, l'hydroxyde, l'oxyde et le sulfure sont moins solubles, en particulier à un pH égal ou supérieur à 7. Dans les eaux alcalines à forte teneur en gaz carbonique, le cuivre peut précipiter sous forme de carbonate de cuivre [13].

Les concentrations de cuivre dans divers produits alimentaires, comme les mollusques (particulièrement les huîtres), les abats, les noix, les haricots secs, la vigne séchée et les fruits à noyau, ainsi que le cacao sont particulièrement riches en cuivre. La teneur en cuivre de ces aliments peut varier de 20 à 400 µg/kg [14].

II.2.6 Impact sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui basiquement signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples: l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates.

Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure.

Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des micro-organismes et des vers de terre [19].

II.2.7 Effets sur la santé

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air.

A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la

santé humaine. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près de fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition. L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort.

II.3 LE ZINC

Le zinc est un élément chimique, de symbole Zn et de numéro atomique 30. Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène (Mahan, 1987). L'état d'oxydation unique du zinc est +2 (appelé ion zincique).

Le zinc est l'un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre. Il est présent dans l'air, le sol et l'eau et est présent dans tous les aliments. Le zinc en poudre est explosive et peut prendre feu si il est stocké dans des endroits humides. Le zinc métallique a de nombreux usages dans l'industrie. Une utilisation commune du zinc et du fer ainsi que d'autres métaux peut être utilisée pour prévenir la rouille et la corrosion, ce processus est appelée galvanisation.

Le zinc métallique est aussi mélangé avec d'autres métaux pour former des alliages tels que laiton et le bronze. Le zinc métallique est aussi utilisé pour faire des piles sèches. Il peut également se combiner avec d'autres éléments, tels que le chlore, l'oxygène et de soufre, pour former des composés de zinc. Les composés du zinc qui peuvent être trouvés sur les sites de déchets dangereux sont le chlorure de zinc, l'oxyde de zinc, le sulfate de zinc et le sulfure de zinc.

Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). Ce sulfure le plus répandu dans la lithosphère cristallise dans le système cubique. Il peut contenir des impuretés métalliques, telles que du fer (blendes foncées) : la marmatite, $(Zn,Fe)S$, contient jusqu'à 14 % de fer (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). Dans la nature, la sphalérite est associée à d'autres sulfures, comme la galène (sulfure de plomb, PbS). La wurtzite a la même composition chimique mais cristallise dans le système hexagonal : c'est le polymorphe de haute température de ZnS (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). L'altération des sulfures par oxydation produit la libération de l'ion zincique.

II.3.1 Source

Bien que le zinc soit présent à l'état naturel, les principales sources de ce métal dans l'eau potable sont artificielles.

Les revêtements intérieurs, les raccords ou les tuyaux en métal galvanisés qui sont enduits de zinc, lesquels sont présents dans les vieux puits et les anciennes tuyauteries, peuvent relâcher du zinc dans l'eau potable.

L'eau de puits peut être également contaminée à partir des sources suivantes :

- Mines
- Fonderies (plomb et zinc)
- Production de fer
- Combustion de charbon
- Élimination des déchets dangereux

Les sources naturelles de zinc dans l'environnement sont l'altération de roches (56%), le volcanisme (22%) et la végétation (Lantzy et Mc Kenzie, 1979 ; Phelan et al., 1982 ; Horowitz, 1985).

Cependant, Nriagu (1991 ; 1996) a calculé que ces sources naturelles ne représentent qu'environ 7% des émissions totales de cet élément dans l'environnement, étant donné que la production et le traitement de minerai et les activités industrielles représenteraient 75% et 18% respectivement, des émissions du Zn dans le milieu naturel.

II.3.2 Propriétés physico-chimiques du zinc

II.3.2.1 Propriétés physiques

Le zinc est un métal gris-bleu recouvert d'une couche de protection transparente de carbonate de base dans l'air. Une feuille de zinc ressemble beaucoup à une feuille d'aluminium, mais il est deux fois plus lourd, et ne se plie pas facilement. Le zinc n'est pas très ductile ou malléable, surtout lorsqu'il est pur. Son numéro atomique est 30, poids atomique 65,37. Ses isotopes naturels sont 64 (49%), 66 (28%), 67 (4%), 68 (19%) et 70 (0,6%). Sa densité est de 7,14 g/cc, la résistivité électrique 6,16 $\mu\Omega$ -cm, capacité thermique 0,0925 cal / gK et conductivité thermique 0,268 cal / cm-SK.

Son coefficient de dilatation linéaire est de $40,0 \times 10^{-6}$ par K. zinc fond à 419,5 ° C et bout à 907 °C.

La chaleur de fusion est de 24,09 cal/g. Dans le formulaire de fonte, sa résistance à la traction est seulement de 4 à 12 ksi, mais le travail à froid du laminage donne 28-36 ksi. Écroui dur de zinc a une force d'environ 10 ksi. Le module d'Young est de $12,4 \times 10^6$ psi. Zinc, à 2,5 Mohs, est plus dur que l'étain ou le cadmium. Sa forme cristalline est hexagonale emballés. Le rayon ionique de Zn^{++} est 0,074 nm. Les potentiels d'ionisation de zinc sont 9.36V et 17.89V [20].

Tableau II.3 : Les propriétés physiques du zinc

Elément	Paramètre	Valeur
Zinc	Poids atomique	65.37
	Aspect	blanc bleuté
	Etat à 20°C	Solide
	Point de fusion	419.58°C
	Point d'ébullition	907°C
	Densité	7.14 g/cc
	Résistivité électrique	6,16 $\mu\Omega$ -cm
	Vitesse du son	3700 m·s ⁻¹ à 20 °C
	Capacité thermique	0,0925 cal / gK
	Conductivité thermique	0,268 cal / cm-SK.

II.3.2.2 Propriétés chimiques

La configuration électronique du zinc est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, Le zinc pur ne montre pratiquement aucune réaction avec l'eau ou les acides dilués, à cause de la formation d'une fine couche de gaz d'hydrogène à sa surface, ou «polarisation». Impure, le zinc en présence de cuivre ou de platine, réagit facilement avec l'évolution de l'hydrogène. Le zinc arsenical est utilisé pour fabriquer de l'hydrogène dans le laboratoire de chimie. Le potentiel de réduction du zinc est $-0.76V$, donc il est relativement réactif. Le zinc forme un hydroxyde, $Zn(OH)_2$ qui peut se déshydrater pour former l'oxyde anhydre ZnO , sous forme Zn^{++} sels en solution acide, ou zincates, ZnO_2^- dans une solution alcaline.

Le zinc est amphotère, comme l'aluminium, ZnO ne se dissolvent pas dans l'eau pour former de l'hydroxyde, mais se dissout dans les acides pour former des sels de zinc. En présence d'ions ammonium, le zinc forme un complexe tetrammino, $Zn(NH_3)_4^+$.

Tableau II.4 : Propriétés chimiques du Zinc

	Zinc (^{30}Zn)
Symbole chimique	Zn
Numéro atomique	30
Configuration électronique	$[Ar] 3d^{10} 4s^2$
Densité à 20 ° (C g.cm ⁻³)	7,11
Masse atomique (g/mol)	65,37
Rayon de Van der Waals (nm)	0,138
Rayon ionique (nm)	0.074
Electronégativité de Pauling	1,6
Potentiel standard (V)	0,763
Température de fusion (°C)	1083
Température d'ébullition (°C)	2595

II.3.2.3 Propriété biologique

Le zinc est un élément essentiel d'oligo-éléments, nécessaires pour les plantes, les animaux et les microorganismes. Le zinc se trouve dans près de 100 enzymes [21] (d'autres sources disent 300. Après le fer, il est le seul métal qui apparaît dans toutes les classes d'enzymes [22]. Dans les protéines, les ions Zn sont souvent coordonnés avec les chaînes latérales d'acides aminés de l'acide aspartique, acide glutamique, la cystéine et l'histidine. La description théorique et

computationnelle de cette liaison du zinc en protéines (ainsi que celle des autres métaux de transition) est difficile.

II.3.3 Utilisation du Zn

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion (Anonyme, 2007). La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels, etc. Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain, auquel on ajoute parfois du zinc consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc, tel le zamac, pour pièces moulées (automobile, équipements ménagers, pièces industrielles...) représentent 14 % de sa consommation, les produits chimiques, 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture), 11 % (Anonyme, 2007).

Il est aussi utilisé en agriculture (Anonyme, 2007), comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. La culture la plus sensible à la carence ou l'insuffisance en zinc est probablement le maïs. Des symptômes d'insuffisance apparaissent aussi sur la plupart des arbres fruitiers. Les apports, préventifs ou curatifs, se font sur le sol ou par pulvérisation foliaire. Pour exemple, les besoins annuels pour le maïs se situent autour de 300 à 500 grammes de zinc par hectare (Anonyme, 2007).

Le Zn est présent dans plusieurs centaines d'enzymes, et participe aux échanges oxygène-gaz carbonique par les globules rouges. Le zinc semble également intervenir dans les processus immunologiques (Anonyme, 2007). L'apport de cet oligo-élément diminue significativement la survenue de certaines infections (essentiellement pneumonie et diarrhée) chez les enfants des pays en voie de développement (Black, 2003), ce qui peut se traduire en terme de gain d'espérance de vie (Bhutta et al., 1999).

Cependant, comme tout oligo-élément, l'incorporation du Zn en quantité trop importante peut entraîner un phénomène de toxicité. En effet, le caractère phytotoxique de Zn a été montré par de nombreuses études qui ont souligné une diminution de la production de biomasse dans des sols amendés avec des boues riches en Zn (Giordano *et al.*, 1975 ; Hinesly et al., 1977 ; Koomen et al., 1990 ; Chang et al., 1992). Même si les végétaux arrivent à se développer sur sols pollués en Zn, les végétaux ayant poussé dans des sites contaminés présentent des

concentrations importantes, certaines dépassant des normes internationales de qualité alimentaire (Liu et al., 2005).

II.3.4 Composé du zinc

II.3.4.1 Oxyde de zinc

De couleur blanche insoluble dans l'eau, on le prépare par action direct du zinc sur l'oxygène (oxydation du zinc)

II.3.4.2 Hydroxyde de zinc (Zn(OH)₂)

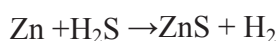
On l'obtient par précipitation des sels par des alcalis c'est un précipité blanc soluble dans les acides dans l'ammoniaque et dans les bases.

II.3.4.3 Chlorure de zinc ZnCl₂

Il est soluble dans l'eau dans l'éther l'alcool et l'acétone, on l'obtient par action du zinc sur l'acide chlorhydrique.

II.3.4.4 Sulfure de zinc ZnS

On l'obtient par action d'hydrogène sulfuré sur le zinc



C'est un précipité blanc très peu soluble dans l'eau, soluble dans les acides forts.

II.3.4.5 Carbonate de zinc

C'est un précipité blanc peu soluble dans l'eau.

II.3.5 Présence dans l'eau

Le zinc existe dans l'eau sous diverses formes : ion hydraté ($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2^+$), zinc complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques), zinc adsorbé sur de la matière solide, oxydes de zinc, etc. La concentration moyenne en zinc est de 0,6 à 5 ppb dans l'eau de mer. Les cours d'eau contiennent généralement entre 5 et 10 ppb de zinc. Les algues contiennent de 20 à 700 ppm.

L'Organisation mondiale de la Santé a indiqué une limite légale de 5 mg / l.

La spéciation du zinc dans le compartiment aquatique est un phénomène très complexe qui dépend de nombreux facteurs abiotiques tels que le pH, la quantité de matière organique dissoute, le potentiel redox etc.

Le chlorure de zinc et le sulfate de zinc sont très solubles dans l'eau, mais peuvent s'hydrolyser en solution pour former un précipité d'hydroxyde de zinc, sous conditions réductrices. Un pH faible est nécessaire pour maintenir le zinc en solution.

Le zinc n'est pas considéré comme un élément dangereux. Cependant, certains composés du zinc, comme l'arséniate de zinc et le cyanure de zinc, peuvent être extrêmement dangereux.

Le cation libre Zn^{2+} peut être présent dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous 8, tandis que l'espèce neutre ZnCO_3 (smithsonite) est abondante dans les eaux à pH supérieur à 8 (Hem, 1972 ; Stumm et Morgan, 1996).

En outre, quand les eaux sont acides, Zn va être complexé avec les sulfates (SO_4^{2-}). Si les conditions environnementales sont extrêmes en acidité ou en évapotranspiration, elles peuvent provoquer la précipitation de sels sulfatés (Nordstrom et Alpers, 1999 ; Jambor et al., 2000 ; Swedlund et Webster, 2001 ; Callender, 2003 ; Hammarstrom et al., 2005).

La plus grande partie du zinc dans les eaux usées ne provient pas de sources ponctuelles. Elle découle des eaux de surface plus grande contenant l'élément.

Lorsque des mesures de sécurité inadéquates sont prises, le zinc peut être émis par les décharges de déchets chimiques et des décharges, ou du mortier de dragage.

Dans les boues d'épuration des eaux usées appliquées dans l'agriculture, l'horticulture et la sylviculture, les concentrations de zinc peut dépasser les 3 g/kg.

Dans les eaux de surface naturelles, la concentration de zinc est habituellement inférieure à 10 mg / litre, et dans les eaux souterraines, 10 - 40 ug / litre [24]. Dans l'eau du robinet, la concentration de zinc peut être beaucoup plus élevée en raison de la lixiviation du zinc à partir de tuyaux et raccords [25].

Les eaux les plus corrosifs sont ceux de faible pH, haute teneur en dioxyde de carbone et à faible teneur en sels minéraux.

L'apport nutritionnel recommandé pour les hommes adultes est fixé à 15 mg / jour, pour les femmes adultes de 12 mg / jour, pour les nourrissons de 5 mg / jour, et pour les enfants préadolescents de 10 mg / jour [27].

II.3.6 Impact sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol, les concentrations de façon non naturelle sont le fait du rejet de zinc par les activités humaines surtout industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

En effet, la production mondiale de zinc n'a cessé d'augmenter, ce qui basiquement signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement.

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau.

Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut aussi contaminer les eaux souterraines.

Le zinc n'est pas seulement une menace pour les animaux, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que

leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait.

II.3.7 L'importance du zinc pour la croissance des plantes et des animaux

Au cours de leur évolution, tous les organismes vivants ont puisé le zinc disponible dans leur environnement et l'ont utilisé pour des fonctions spécifiques de leur métabolisme. Par conséquent, tous les organismes vivants sont conditionnés par les concentrations en zinc biodisponibles dans leur environnement naturel, concentrations qui ne sont en outre pas constantes mais soumises à des variations saisonnières.

Pour faire face à ces fluctuations, les organismes vivants ont développé un mécanisme (homéostasie) leur permettant de réguler leur consommation en zinc dans certaines limites. Le dépassement des limites fixées par ce mécanisme de régulation peut entraîner des effets défavorables pour l'organisme concerné.

Etant donné les teneurs en zinc dans la nature, le phénomène de carence n'est pas très répandu. Une carence en zinc apparaît généralement dans des conditions non naturelles, par exemple en agriculture moderne, où du zinc supplémentaire doit être apporté à cause d'une diminution de la biodisponibilité de cet élément, de façon à obtenir une croissance optimale des récoltes et du bétail.

II.3.8 Effets sur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau

peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances. Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires.

Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait.

II.3.9 Effet toxique

Aucune toxicité n'a été signalée pour le zinc d'origine alimentaire, bien que l'exposition professionnelle ou les interventions pharmacologiques puissent produire des symptômes. Des effets tératogènes ont été signalés chez le mouton [31] .ainsi qu'une rupture du métabolisme du cholestérol chez l'homme [32] ; ces deux manifestations seraient attribuables aux effets nocifs de fortes concentrations de zinc sur le métabolisme du cuivre. Le bilan du cuivre devrait donc être surveillé chez les personnes ayant une alimentation riche en zinc. On a signalé que les réactions immunitaires seraient altérées chez l'homme par l'absorption de trop grandes quantités de zinc [33].

II.4 MÉTHODE D'ANALYSE

Il est possible de déterminer la quantité du zinc et du cuivre présente dans l'eau par la méthode de spectrophotométrie d'absorption moléculaire, la méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme, la méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique, ou par la méthode de spectrophotométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP). Par ailleurs, on peut également mesurer de faibles concentrations par chélation avec du dithiocarbamate de pyrrolidine d'ammonium, par extraction dans du méthylisobutylcétone et aspiration par une flamme air-acétylène.

Dans notre thèse on a utilisé la méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (cf chapitre I).

II.5 CONCLUSION

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse par des phénomènes naturels. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air.

Certains sels de cuivre (II), notamment le chlorure, le nitrate et le sulfate, sont solubles à un pH faible, dans des conditions oxydantes. Le carbonate, l'hydroxyde, l'oxyde et le sulfure sont moins solubles, en particulier à un pH égal ou supérieur à 7. Dans les eaux alcalines à forte teneur en gaz carbonique, le cuivre peut précipiter sous forme de carbonate de cuivre.

En ce qui concerne le zinc, celui-ci existe dans l'eau sous diverses formes : ion hydraté, zinc complexé, zinc adsorbé, oxydes de zinc, etc. Les cours d'eau contiennent généralement entre 5 et 10 ppb de zinc.

Chapitre III

Aperçu hydrogéologique et géologique

III.1 INTRODUCTION

D'un point de vue géologique, la région de Biskra se présente comme un pays de transition structural et sédimentaire entre deux domaines; atlasique au Nord et saharien au Sud. Par sa position géographique privilégiée, la wilaya de Biskra se caractérise par une vocation de type sylvo-agro-pastoral dont l'agriculture se distingue par une importante superficie en palmiers dattiers (phoeniculture). La superficie irriguée dans la wilaya peut dépasser les 65.000 ha et consomme plus de 600 millions de m³ d'eau par an, provenant principalement de nappes souterraines à partir de plus de 11.000 forages et puits paysans en exploitation (inventaire ANRH/année 2000).

Les études géologiques (Cornet, 1964; Busson, 1971; ERESS, 1972 Fabre, 1974;) et hydrogéologiques ont permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs réservoirs aquifères différents suivants leur constitution lithologique, leur structure géologique et les facilités d'exploitation qu'ils présentent. Ces aquifères appartiennent au Quaternaire, au Mio-Pliocène, à l'Eocène inférieur, le Sénonien supérieur (Maestrichtien) et à l'Albien. L'aquifère Albien appelé aussi nappe du continental intercalaire est de loin le réservoir le plus important dans la région puisqu'il couvre la majeure partie du Sahara septentrional. Le bassin ayant approximativement une superficie de 600.000 Km² avec une capacité en eau de l'ordre de 50.000 Milliards de mètres cube (ANRH, 1996).

III.2 CADRE GEOGRAPHIQUE

La région des Ziban s'étend sur les piémonts de l'Atlas saharien qui se partage en trois massifs montagneux : du Zab, des Aurès et des Néménchas, juste à la flexure de contact entre le bouclier saharien rigide et tabulaire et les plissements très marqués de l'Atlas.

La wilaya de Biskra se situe au Nord-Est du Sahara septentrional, elle s'étend sur une superficie de 21671 km², et compte une population de plus de 570.000 habitants.



Figure III.1 : Situation géographique de la Wilaya de Biskra

Elle est limitée au Nord par la wilaya de Batna, au Nord Est par la wilaya de Khenchela, au Nord Ouest par la wilaya de M'sila, à l'Est par la wilaya de Tébessa, à l'Ouest par la wilaya de Djelfa, au Sud par la Wilaya d'El Oued et Ouargla.

III.3 HYDROCLIMATOLOGIE

III.3.1 Hydrographie et ressources en eau de surface

Comme étant l'exutoire de l'ensemble des eaux de surfaces dans le bassin de Melghir, le chott reçoit les eaux des principaux oueds suivants : A l'Est, oued El Arab, principal oued de la zone, avec ses 5 affluents, et Oued El Haguef, au Nord, Oueds El Abiod et Biskra qui se jettent dans l'Oued Djeddi au lieu dit Sâada, à l'Ouest, Oued Djeddi avec ses 6 affluents.

Tableau III.1 : Quelques détails des principaux oueds qui traversent le Zab

Oueds	Longueur (Km)	Apport Interannuel (m ³ /an)	Type d'écoulement
Oued Djedi	380	32,70	Temporaire
Oued El Hai	22,5	13,21	-
Oued Labiod	80	11,20	Temporaire
Oued Biskra	57	6,05	Permanent

III.3.2 Climatologie

Caractérisée par un climat aride et sec, avec des hivers froids et secs et des étés chauds et secs ; la température moyenne annuelle à Biskra est de l'ordre de 22,3 °C, avec un minimum de 11,4 °C en janvier et un maximum de 34,2 °C en juillet. Quant aux précipitations, à l'exception des montagnes septentrionales, leurs fréquences atteignent leur maximum en novembre et en mars, et ne dépasse guère les 200 mm de pluie par an, sauf année exceptionnelle.

Les données climatologiques consultées montrent un taux d'humidité élevé pendant les mois de Novembre, Janvier et Février, respectivement de l'ordre de 54.7 %, 57.8 %, 55.4%, 50.02%, tandis que le plus faible est remarqué au mois de Juin (28.4%).

En été, et durant la période des températures maximales arrivent des Siroccos Sud-Est. En période hivernal, il ya une prédominance des vents Nord-Ouest amenant l'humidité de l'Atlantique du Nord. Le maximum des forces des vents est enregistré en hiver et en printemps, les vents de sable sont fréquents en Mars, Avril et Mai.

III.4 GEOLOGIE

La région de Biskra représente un pays de transition structurale et sédimentaires, au Nord c'est un pays montagneux, tandis qu'au Sud c'est un pays effondré, qui fait partie du Sahara Septentrional. Le passage entre ces deux domaines distincts se fait par l'intermédiaire d'un ensemble de flexures, de plis-failles et de failles d'orientation Est Ouest appelé □ Accident Sud Atlasique □.

Cet accident s'est développé lors de la phase paroxysmale pliocène et post-pliocène de la surrection de l'Aurès. Cette phase orogénique est responsable de toutes les déformations majeures de l'ensemble du continental Néogène (Mio-Pliocène).

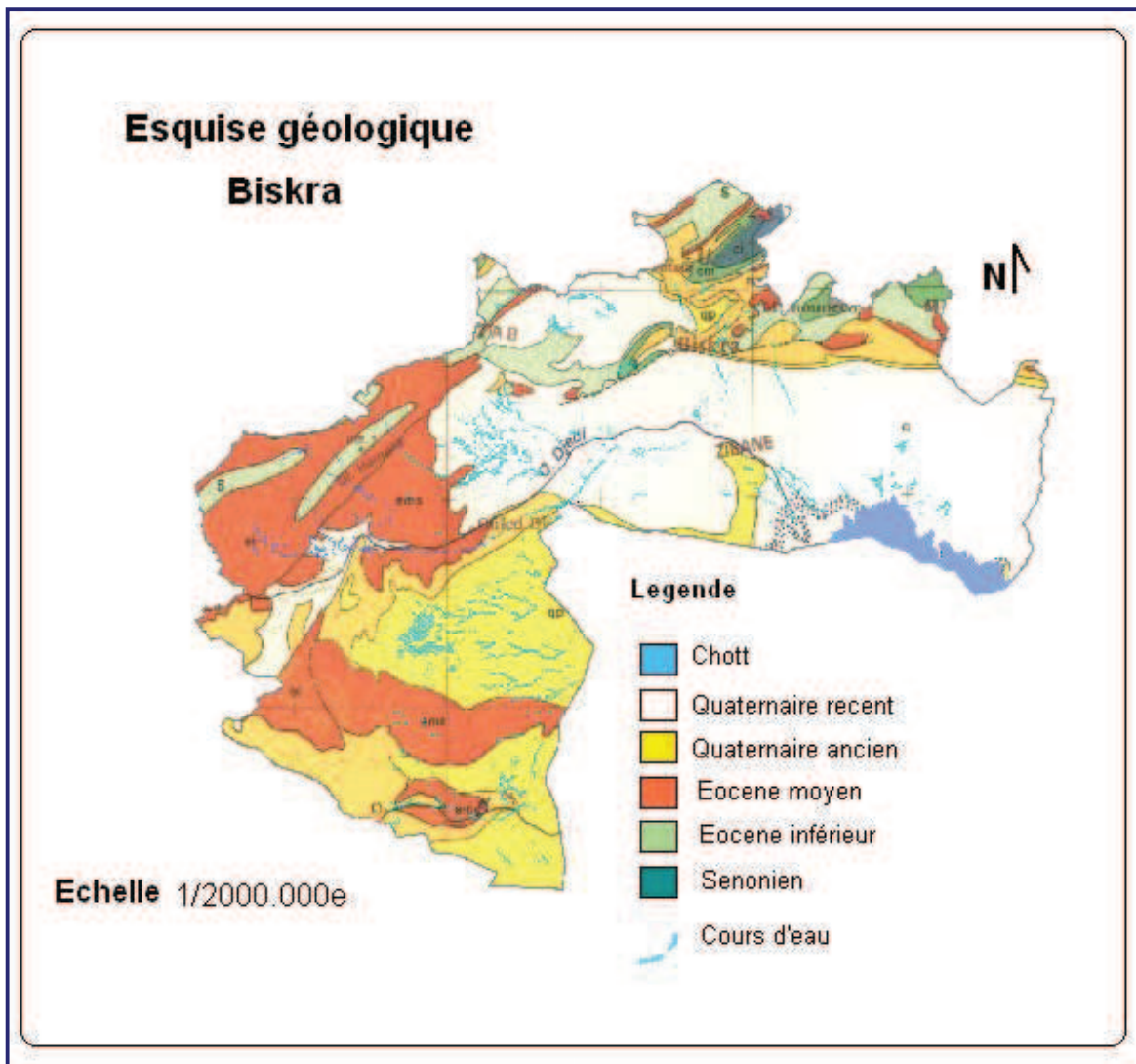


Figure III.2 : Carte géologique de la wilaya de Biskra (d'après Busson).

La région de Biskra se caractérise par des terrains sédimentaires, allant du Quaternaire au sommet jusqu'au Barrémien à la base.

III.4.1 Quaternaire

Il s'étend largement dans la plaine en couvrant les dépressions, les vallées, il est caractérisé par une érosion des dépôts pliocènes ainsi que par alluvionnement important (sables et argiles) dans les grandes plaines.

III.4.2 Miocène supérieur (Pontien)

Il affleure seulement dans la dépression (combe) de l'anticlinal du Djebel Bou Rhezal. Il est représenté par des argiles et marnes multicolores souvent très sableuses. C'est un dépôt continental détritique : argiles, sables, graviers et marnes.

III.4.3 Pliocène

Il est représenté par des poudingues, des bancs de grés et d'argiles sableuses à proximité des massifs (Chetma, Chaïba et Ouled Djellal) passant à des couches rouges sableuses et gypseuses dans la plaine.

Il est également représenté par la croûte calcaro-gypseuse englobant souvent des masses de poudingues, des sables et des graviers dans le sud de l'Oued Djedi.

III.4.4 Eocène moyen (Lutétien)

C'est un dépôt exclusivement lagunaire représenté par des argiles, du gypse en couches épaisses,

des anhydrites et des calcaires dolomitiques. Les couches gypseuses et calcaires sont très développées dans la région de Ouled Djellal.

III.4.5 Eocène inférieur

Sa puissance varie entre 150 et 200 mètres. Ce sont des calcaires blancs riches en silex noirs ; ils affleurent au Nord de Tolga.

III.4.6 Sénonien supérieur

Il est représenté par des calcaires cristallins et dolomitiques en couches très épaisses, des intercalations lagunaires marneuses et gypseuses très nombreuses à l'Ouest (Djebel Gouara et sur le flanc Nord du Djebel Bou Rhezal). Ce sont des calcaires maestrichtiens reposant sur les marnes noirâtres du campanien (à Dalaat el hamra).

III.4.7 Sénonien inférieur

Il affleure sur le flanc Nord de djebel Bou Rhezal, sa puissance est de 300 à 400m. Ce sont des calcaires gris ou blancs alternant régulièrement avec des marnes grisâtres, parfois gypseuses.

III.4.8 Turonien

Il est représenté uniformément dans toute la zone montagneuse par un épais niveau de 200 à 300m d'épaisseur composé de calcaire cristallin de calcaire marneux et de calcaire dolomitique.

III.4.9 Cénomanién

Cet étage affleure aux deux extrémités de la région de Biskra, surtout au niveau de la combe du Djebel Bou Rhezal et au nord est du Borj Chaïba, sa puissance est de 500 m. Ce sont des calcaires marneux avec intercalations marneuses et gypseuses.

III.4.10 Albien

Il affleure dans la combe de l'anticlinal du Djebel Bou Rhezal et au nord de Chaïba. Il est constitué en majeure partie par des grès rouges ou gris avec intercalation d'argile rouge, sa puissance est d'environ 250 m.

III.4.11 Aptien

Cette couche est visible seulement vers Chaïba, elle présente un faciès lagunaire avec intercalation marine, il est constitué par des argiles et des marnes multicolores, des anhydrites, des calcaires dolomitiques et des dolomies. L'épaisseur de ce dépôt est d'environ 60 m

III.4.12 Barrémien

Cette couche affleure uniquement vers Chaïba. Elle est constituée par les grès rouges avec quelques intercalations argileuses.

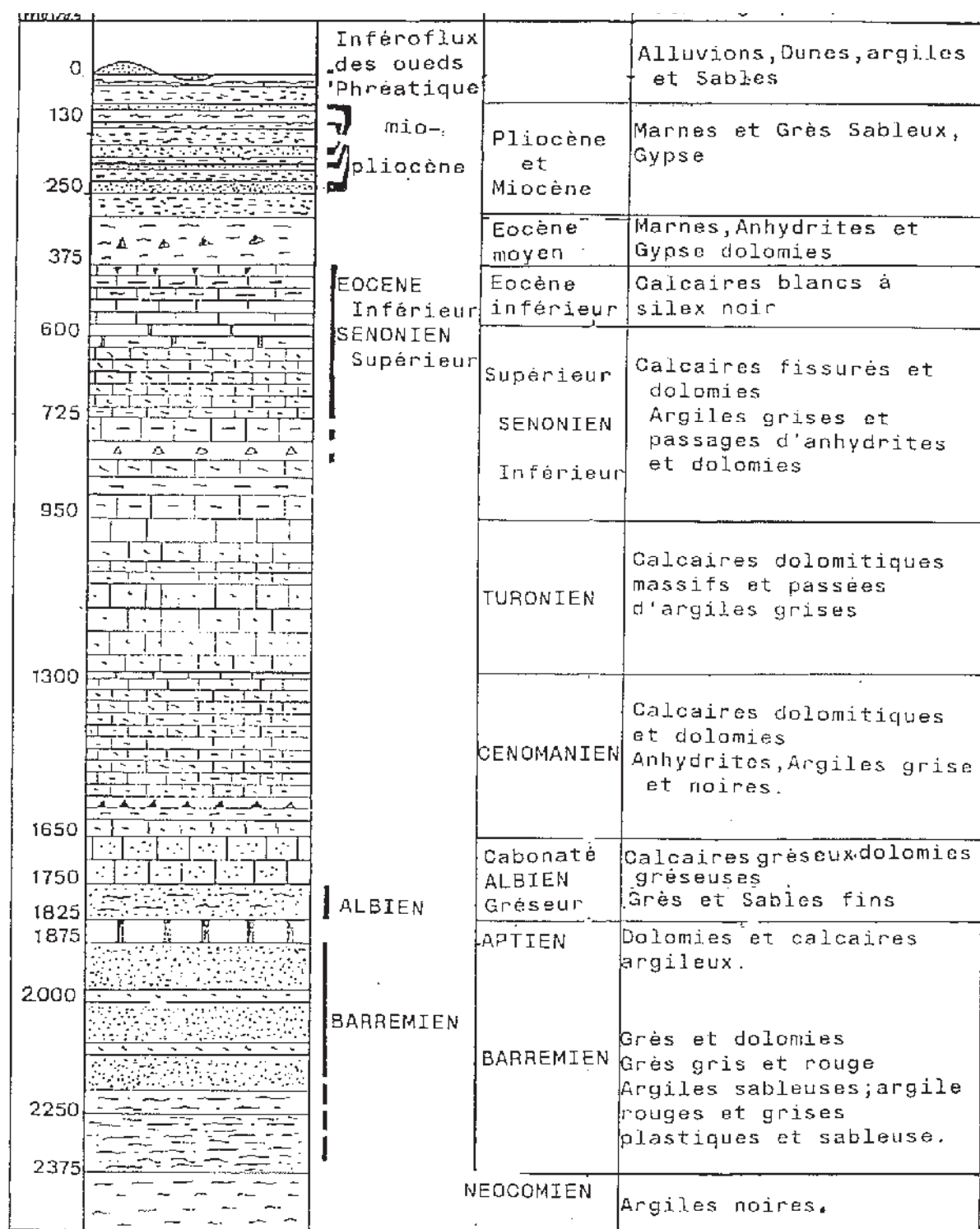


Figure III.3 : Position des nappes « log-stratigraphique » type de la région de Biskra –Source : ANRH, 1973

III.5 HYDROGEOLOGIE

Les limites des eaux souterraines dépassent de loin celles de la wilaya de Biskra du fait que les unités aquifères existantes ont une très grande extension et débordent largement la zone étudiée.

La wilaya de Biskra présente des ressources en eau souterraines importantes, représentées par quatre unités aquifères et sont respectivement :

- Nappe phréatique du Quaternaire.
- Nappe des sables du Mio-pliocène.
- Nappe des calcaires de l'Eocène inférieur et du Sénonien.
- Et nappe des grès du continental Intercalaire.

III.5.1 La nappe du Quaternaire

Cette nappe se localise généralement dans les accumulations alluvionnaires, elle est alimentée essentiellement par les eaux d'infiltration des Oueds. Les plus importantes dans la wilaya sont celles de l'Oued Biskra et de l'Oued Djeddi.

Cette nappe qui présente l'unique ressource des régions d'Ouled Djellal, Sidi Khaled et la ville de Biskra, est trop sollicitée vu sa faible profondeur et sa bonne qualité chimique, pour cette raison elle est utilisée pour l'alimentation en eau potable.

La profondeur de cette nappe est comprise entre 20 et 150 m avec un débit oscillant entre 05 et 20 l/s et une qualité chimique qui se situe de bonne à mauvaise selon les zones.

III.5.2 La nappe des sables du Mio-Pliocène

Constituée par une alternance de niveaux d'argile, de sable, et de cailloutis d'âge Mio-pliocène, elle couvre une grande superficie de la wilaya. Cette nappe est fortement exploitée dans la partie Est de la Wilaya et surtout dans la zone de M'Zirâa.

Du point de vue hydrodynamique cette nappe présente un système très hétérogène car elle est constituée par des couches de diverses perméabilités. La profondeur de cette nappe varie de 100 à 300 m, avec un débit moyen de 15 l/s.

A l'Est de la wilaya de Biskra cette nappe se subdivise en deux aquifères séparés par une épaisse couche d'argile et d'argile sableuse, l'un profond désigné sous le nom du Pontien et l'autre moyennement profond qui est la nappe du Mio-pliocène connue dans cette région, le sens d'écoulement principale de la nappe des sables se dirige vers la zone de Chott Melrhir.

III.5.3 La nappe des calcaires du Sénono-Eocène

Cette nappe est constituée essentiellement de calcaires fissurés d'âge Eocène inférieur, elle est la plus sollicitée dans les palmeraies des Zibans, cette dernière est appelée « Nappe de Tolga ». La profondeur de cette nappe varie de 100 m dans la zone de Tolga à 500 m dans la zone de Lioua, le débit de cette nappe varie de 10 l/s par pompage jusqu'à 30 l/s jaillissant dans les zones d'Ourlal et Lioua

Les différents sondages réalisés dans cette région montrent qu'il existe un contact hydraulique entre la nappe de l'Eocène inférieur et celle du Sénonien Supérieur sous-jacente, sont par fois elles se séparent par une mince couche de marne et de marno-calcaire dans la zone d'Oumache et M'lili où la profondeur atteint 900 m.

Au Nord et au Nord Est de la wilaya cette nappe est représentée par un aquifère très important qui est le Maestrichtien et le Campanien d'une profondeur comprise entre 200 et 900m et d'une bonne qualité chimique d'eau. On note par ailleurs l'existence de la nappe du Turonien qui n'est pas exploitée.

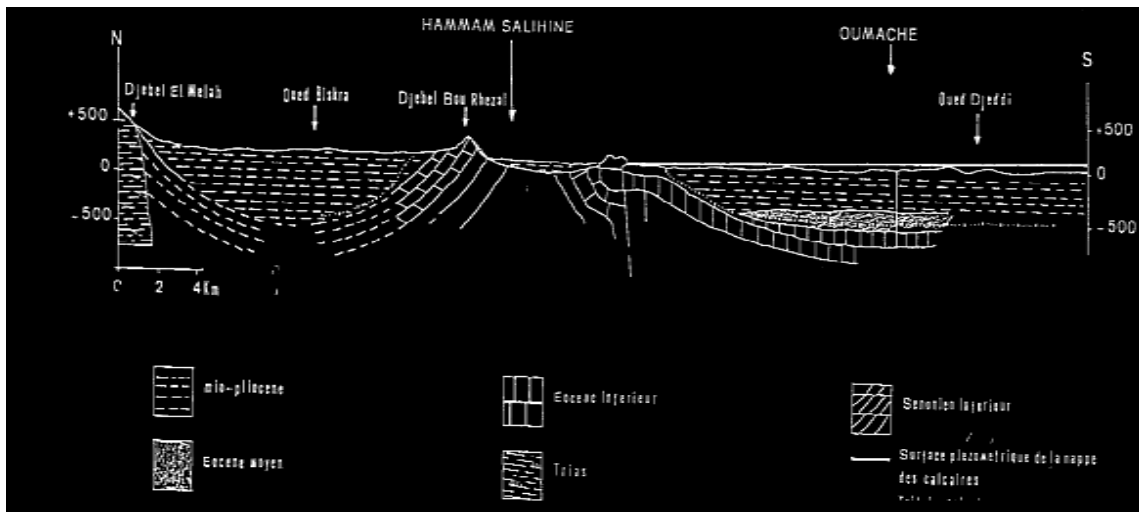


Figure III.4 : Coupe hydrogéologique nappe de calcaire

III.5.4 La nappe du Continental Intercalaire

C'est un réservoir très important constitué essentiellement de Grés et de marne d'âge Albien et Barrémien, d'une profondeur entre 1600 et 2500m et un débit moyen de 80 l/s jaillissant, la température de l'eau peut dépasser les 60° C. Cette nappe est exploitée dans la Wilaya par 19 forages.

L'écoulement des eaux de cette nappe se fait dans la partie occidentale du Nord vers le Sud et dans sa partie orientale de l'Ouest vers l'Est (Tunisie) et du Sud vers le Nord.

Le tableau suivant montre les caractéristiques des points d'eaux par nappes et par Daïra

Tableau III.2 : Caractéristiques par Daïras des nappes captées à travers la wilaya

Daïra	Nappe	Prof (m)	Q (l/s)	N.S (m)	R.S (g/l)
Zribet El oued	Mio-Pliocène	90 – 250	5 - 15	16 - 88	2 – 4
	Pontien	500 – 900	20 - 30	Art	2
	Phréatique	20-60	1-3	19-21	2-4
Sidi Okba	Mio-Pliocène	90 – 250	5 - 15	04 - 46	2 – 4
	Pontien	500 – 900	20 - 30	Art	2

	Phréatique	20-60	1-3	03-37	2-4
Ouled Djellal	Phréatique	20 – 60	1 - 4	03 - 10	2 - 4
	Mio-Pliocène	90 – 250	5 - 15	10 - 20	2 - 4
	Eocène Inf	90 – 500	5 - 40	10 - 50	0,5 - 4
	Albien	1700 - 2600	60 - 120	Art	2 – 3
Sidi Khaled	Phréatique	20 – 60	1 - 3	03 - 10	2 – 4
	Eocène Inf	90 – 500	5 - 40	90 - 120	0,5 – 4
	Albien	1500-2500	40 - 120	Art	3
Biskra	Phréatique	20 – 60	1 - 3	03 - 10	2 - 4
	Mio-Pliocène	90 – 250	5 - 15	10 - 15	2 - 4
	Eocène Inf	90 – 500	5 - 40	20 - 50	0,5 - 4
	Albien	2500	25	Art	3
Tolga	Phréatique	20 – 60	1 - 3	02 - 05	2 - 4
	Eocène Inf	90 – 500	5 - 40	20 - 50	0,5 - 4
	Albien	1700 - 2600	60 - 120	Art	2 - 3
Foughala	Phréatique	20 – 60	1 - 3	03 - 05	2 - 4
	Mio-Pliocène	90 – 250	5 - 15	07 - 10	2 - 4
	Eocène Inf	90 – 500	5 - 40	20 - 50	0,5 - 4
	Albien	1700 - 2600	60 - 120	Art	2 - 3
Ourlal	Phréatique	20 – 60	1 - 3	02 - 05	2 - 4
	Mio-Pliocène	90 – 250	5 - 15	06 - 10	2 - 4
	Senono- Eocène	90 – 500	5 - 40	Art	0,5 - 4
	Albien	2500	25	Art	3
El Outaya	Phréatique	15 – 20	2	10	3
	Mio-Pliocène	90 – 250	5 - 15	20	2 - 4
El Kantra	Phréatique	15 – 20	2	10	1 - 2
	Marstrichtien	200-800	20	20	1
Djemorah	Mio-Pliocène	150	10	10	2 - 4
	Marstrichtien	100-350	10	20	1 - 2
Mchouneche	Mio-Pliocène	80 – 200	3 - 5	32 - 43	3 - 4
	Marstrichtien	150 – 500	8 - 30	Art	1

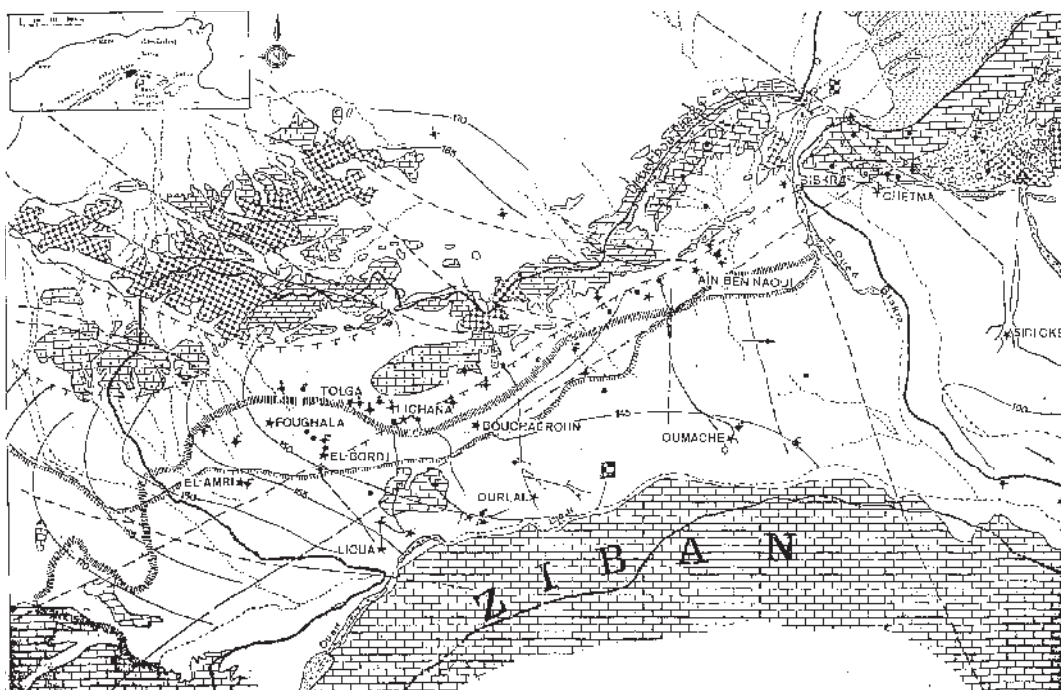


Figure III.5 : Carte hydrogéologique de Biskra

III.6 LE CONTINENTAL INTERCALAIRE

Cette formation occupe pratiquement la totalité du Sahara algérien septentrional. Elle s'étend sur une superficie d'environ 600 000 Km². Elle s'étend d'Ouest en Est, depuis la ligne des monts de Béchar, au Touat jusqu'en Libye et du Nord au Sud, depuis l'accident Sud atlasique, au pied de l'Atlas saharien jusqu'aux affleurements des formations primaires et du socle, au bassin d'Illizi et Tidikelt. La dorsale du M'zab (orientée Nord-Sud) divise la plate-forme en deux bassins : le bassin oriental et le bassin occidental.

Notre zone d'étude étant située au nord du bassin oriental, nous n'aborderont, de ce fait, que la région de Biskra.

Cette nappe a environ une épaisseur de 500 mètres (secteur d'Ouled Djellal) et est constituée par le complexe Albien, Aptien et Barrémien.

Le toit du Continental Intercalaire correspond aux formations argileuses et évaporitiques du Cénomaniens. La profondeur de ce toit, dans le secteur d'Ouled Djellal et de Sidi Khaled se situe à environ 2000 mètres. Le mur est mal défini et correspond aux formations comprises entre la discordance hercynienne et le Barrémien. Dans la région des Zibans, il correspond au Néocomien.

Le Continental Intercalaire n'est pas seulement constitué d'horizons perméables. Il englobe d'importants volumes sédimentaires d'origine lagunaire ou marine. Le pourcentage d'argile peut être très important, par conséquent, il est nécessaire de faire une distinction entre le réservoir total et le réservoir utile à savoir les formations clastiques (argilo-gréseuses) susceptibles de former un aquifère homogène.

En général (cornet, 1964 ; Castany, 1982) le Continental Intercalaire est constitué d'une formation argilo-sablo-gréseuse d'origine continentale avec des incursions marines ou lagunaires parfois très importantes (les formations de l'Aptien).

En outre l'horizon aptien semble être imperméable d'après le faciès, mais les mesures de charge au niveau des deux horizons, Albien et Barrémien, donnent, en gros, les mêmes valeurs, ce qui nous permet de les regrouper en une seule nappe, malgré, l'écran aptien.

Les forages effectués à Sidi Khaled et Ouled Djellal ont traversé les formations suivantes :

- Le Barrémien, 540 m. à Sidi khaled et 420 m. à Ouled Djellal où le forage a été arrêté avant d'atteindre le mur. Il s'agit d'une épaisse série argilo-sableuse avec alternance de sable et de grès fins ; argiles sableuses ; quelques dolomies microcristallines aptiennes, 50 m de dolomies et de calcaires argileux à Sidi Khaled, mais rien d'équivalent à Ouled Djellal où l'on a pu noter une absence totale des faciès carbonatées entre le Barrémien et l'Albien qui sont gréseux, Il peut s'agir ici d'un changement latéral de faciès ou d'une lacune de sédimentation.
- L'Albien, 150 à 200 m. A la base de la série, les formations sont gréseuses (50 à 100 m.) : grès fins à ciment calcaire beige gris à Ouled Djellal. Au sommet, les formations sont plus carbonatées (environ 100 m) : calcaire gris et marnes gris noires à Sidi Khaled ; calcaire blancs à gris et argiles grises à vertes à Ouled Djellal [34].

III.6.1 Piézométrie du Continental Intercalaire

Des cartes piézométriques ont été établies par Cornet (1964), ERESS (1972), OSS (2003) et font apparaître deux grands bassins sahariens séparés par la dorsale du M'Zab.

Sur la carte établie en 2003 (Figure III.6) par l'OSS (2003), il en ressort 3 domaines hydrogéologiques : le bas Sahara à écoulement d'Ouest en Est ; le grand erg occidental, le Touat-Gourara et le Tidikelt à écoulement du Nord vers le Sud et le Sud-ouest.

Dans le bassin oriental, bassin en général artésien, avec des pressions d'artésianisme très fortes comprise entre 5 et 25 bars (Guendouz, 1997), le sens d'écoulement semble être du Nord-Ouest vers le Sud-Est pour être repris ensuite par un sens d'écoulement du Sud vers le Nord-est. Les eaux convergent vers l'exutoire tunisien par la faille de Mednine.

Dans le NE de la carte les isopièzes donnent un gradient hydraulique d'environ 2.10^{-3} . Après l'implantation du forage d'Ouled Djellal, on a enregistré une baisse de pression équivalente à environ 10 mètres entre Sidi Khaled et Ouled Djellal distants l'un de l'autre de 8 Km, ce qui donne environ un gradient hydraulique local de l'ordre de 10^{-3} .

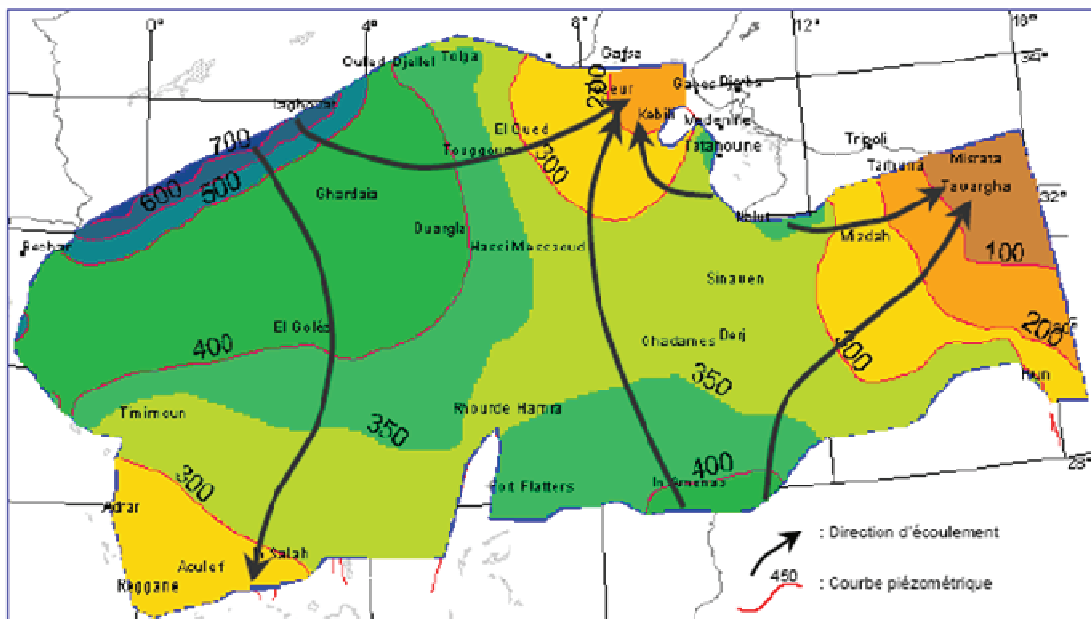


Figure III.6 : Carte piézométrique du Continental Intercalaire (OSS, 2003)

III.6.2 Alimentation du Continental Intercalaire

Plusieurs hypothèses ont été émises concernant la recharge des aquifères sahariens, notamment celui du Continental Intercalaire qui a été longtemps considéré comme étant une nappe fossile d'où la notion de paléorecharge.

La plupart des études ERESS (1972), Guendouz (1985), Guendouz et al. (1997), Edmunds et al. (2003), OSS (2003) confirment que la partie la plus importante des réserves du Continental Intercalaire a été emmagasinée durant les périodes pluvieuses notamment à la fin du Pléistocène. Il s'agit donc de recharge paléoclimatique.

Cependant, il est de plus en plus admis, qu'en plus de ces réserves générées pendant les derniers humides, il existe des apports continus à partir des limites du bassin. Tout d'abord, c'est grâce à l'étude des gradients hydrauliques et à la géochimie, et plus spécialement, la géochimie isotopique qu'on a pu dresser un schéma général d'écoulement. Les cartes piézométriques font ressortir les zones d'alimentation et les zones de vidange, alors que les résultats des analyses isotopiques traduisent la répartition spatiale des âges des eaux. C'est ainsi que les eaux les plus récentes, considérées comme provenant d'une alimentation actuelles (500 ans au C14) sont localisées aux limites du système aquifère (Guendouz, Kassir).

Au cours des précipitations exceptionnelles, les eaux s'infiltrent directement plus au Sud, au niveau du plateau de Tadmait, Tinhert, Tidikelt pour ensuite alimenter la nappe.

Dans l'erg occidental la nappe est parfois subaffleurante (Kassir, 1983) et reçoit directement les eaux de pluie surtout au cours des épisodes pluvieux exceptionnels, ainsi qu'à partir de la région Nord-Ouest, provenant des ruissellements des oueds. Cette eau après infiltration s'écoule ensuite vers le Sahara et ceci est facilité par l'absence des formations imperméables séparant le Continental Intercalaire du Complexe Terminal existant dans l'erg oriental.

Dans l'ensemble, ces formations sont faiblement alimentées : environ 1 milliard m³/an au total (Besbes and All, 2003) essentiellement aux piémonts de l'Atlas Saharien en Algérie. Les résultats du modèle ont permis d'estimer la réalimentation à partir de l'Atlas saharien à environ 7 Mm³/s. Ces valeurs ont été revues à la baisse depuis l'étude réalisée par l'UNESCO (1972 et 1983) donnant une réalimentation de 8.49 Mm³/s. Cornet les a estimés (1964) à 25

Mm³/s. Il faut noter, cependant que les apports proviennent, principalement, de la partie occidentale de l'Atlas saharien. La limite nord orientale a été imposée comme limite étanche.

Contrairement à ce qui se passe dans le secteur occidental, le système aquifère du Sahara située dans notre secteur d'étude et, plus précisément, la zone de Biskra ne peut bénéficier d'une alimentation directe à partir des infiltrations. Ces nappes sont situées, en grande partie, à des profondeurs très importantes et sous d'épaisses couvertures. Ceci les soustrait, automatiquement, des apports directs des précipitations et des phénomènes d'évaporation.

Cependant au Nord d'Ouled Djellal, au niveau de bordj Chaïba, dans les derniers chaînons de l'Atlas saharien, le continental Intercalaire affleure sur une petite étendue. Une infiltration se fait directement par cette zone. Un tel impluvium très restreint ne peut en aucun cas expliquer le grand volume de recharge du Continental Intercalaire. En outre, les résultats obtenus lors des tests pétroliers effectués au forage d'Ouled Mellah (OUM1) ont montré (ERESS, 1972) que les formations crétacées sont envahies d'eau à très forte salinité (88 à 111 g/l). Cette zone qui est située dans le sillon Sud aurésien se comporte, par conséquent, comme zone morte. Ce qui laisse à croire que l'accident Sud atlasique se comporte comme un écran empêchant la communication entre le domaine atlasique et le continental intercalaire. Ce ci est confirmé lors du calage du modèle en imposant la limite nord (la flexure sud atlasique) comme limite étanche.

III.6.3 Caractéristiques hydrauliques du Continental Intercalaire

C'est bien lors du calage du modèle numérique qu'est apparue la grande difficulté à répartir les valeurs. La plupart des pompages d'essai sont effectués dans des forages ne traversant pas totalement les formations. En outre, comme on l'a déjà signalé, l'aquifère utile est de loin, inférieur à l'épaisseur totale, du fait de l'intercalation de couches et de lentilles imperméables. Des corrections ont été apportées grâce à l'interprétation des diagraphies donnant des séquences avec les épaisseurs et les perméabilités. Il reste que pour une région aussi vaste, le nombre limité de points de mesure ne peut faire l'objet d'une extrapolation. De ce fait, les résultats des pompages d'essai ne sont représentatifs que du secteur environnant.

La porosité établie à l'aide des diagraphies a donné des valeurs variant entre 22.6 % et 28.7%.

L'étude du BURGEAP et celle de ERESS ont donné comme valeurs pour le forage de Sidi Khaled : une transmissivité de 2.10^{-3} m²/s et une perméabilité de $2. 10^{-5}$ m/s.

III.6.4 Exploitation du Continental Intercalaire

La première mesure a été effectuée en 1974. Une deuxième mesure de niveau sur le même forage d'Ouled Djellal a été effectuée en 1982 et le rabattement a été trouvé égal à 35.70m.

Le Continental Intercalaire est exploité (Algérie) par, près, de 3500 points d'eau constitués de forages et de sources. Soit 1.33 milliard m³/an en Algérie (concernant les deux complexes), 2.2 milliard de m³/an sur tout le Continental Intercalaire. Dans la région de Biskra on extrait 43 Hm³/an à partir de 13 forages artésiens.

III.7 RESSOURCES EN EAU DE LA WILAYA

L'agence nationale des ressources hydrique (ANRH) a entrepris en 2000 une campagne, à travers tout le territoire de la wilaya de Biskra, qui a pour buts.

- l'inventaire des points d'eau.
- L'estimation des débits extraits.
- L'analyse de la qualité physico-chimique des eaux.
- L'évaluation des ressources en eau de la wilaya.

Il est à noter tout d'abord que l'actuel inventaire est l'unique inventaire représentatif du point de vue données, fiabilité et durabilité des travaux de terrains. Ces travaux ont concerné l'ensemble des forages existants dans tout le territoire de la wilaya et qui ont fait l'objet de mesures de débits, de positionnement par GPS et de prise d'échantillons d'eau pour analyses au laboratoire, le nombre total inventorié à la fin du mois de Mars 2008 est de 9908 points d'eau (forages, piezomètres et sources) dont 6660 forages en services y compris 02 sources.

III.7.1 Nombre de forages recensés par daïra

Par daïra, la répartition totale des points d'eau (exploités et à l'arrêt) captant ainsi les 08 nappes à savoir (le Quaternaire, le Miopliocène, l'Eocène inférieur, le Pontien, le Sénonien, le Maestrichien, le Turonien et l'Albo-Barrémien) peut être exposé comme suit (voir figure ci-dessous) (ANRH2008) :

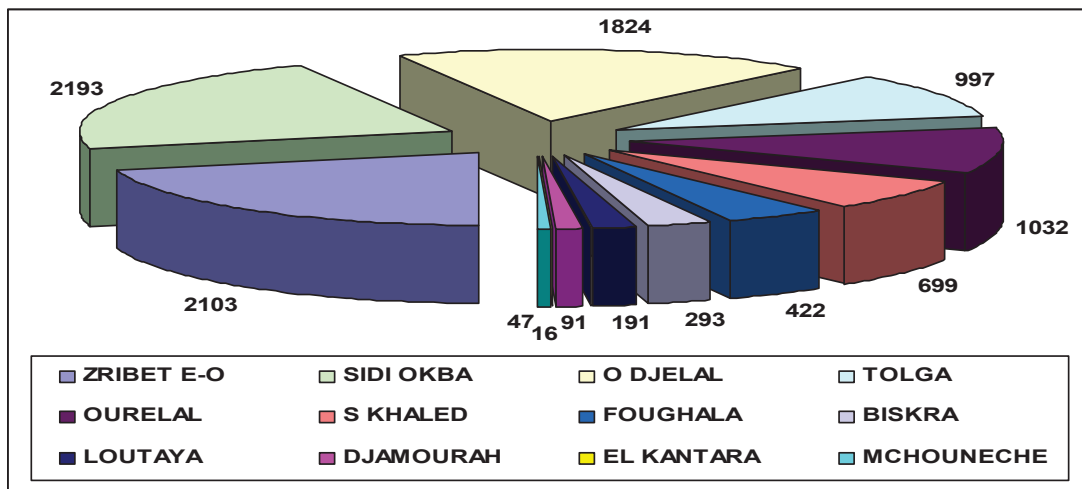


Figure (3.8) Répartition des points d'eau par daïra
Figure III.7 : Répartition des points d'eau par daïra

- Zribet El Oued : 2103 points d'eau, soit 22% du nombre total
- Sidi Okba : 2193 points d'eau, soit 23%
- Ouled Djelal : 1824, soit 18%
- Tolga : 997 points d'eau, soit 10%
- Ourlal : 1032 points d'eau, soit 10%
- Sidi Khaled : 699 points d'eau, soit 07%
- Foughala : 422 points d'eau, soit 04%
- Biskra : 293, soit 03%
- Loutaya : 191, soit 02%
- M'Chouneche : 47 points d'eau, soit moins de 01%
- El Kantara : 16 points d'eau, soit moins de 01%

- Djemourah : 91 points d'eau, soit 01%

III.7.2 Répartition par nappe du nombre des points d'eau (forages, sources et piézomètres)

	Quaternaire	Mio-pliocène	Pontien	Eocène-inf	Sénonien	Maestrichien	Turonien	Albo-Barrémien
Irrigation	862	3851	19	1702	22	12	06	07
AEP	36	51	13	39	01	19	00	12
Industrielle	00	05	00	03	00	00	00	0
Piézomètre	00	14	01	06	01	01	00	0
A l'arrêt.	431	1099	19	371	21	27	15	0
Abondons.	206	706	04	137	01	03	02	0
Bouchée.	01	179	00	01	01	00	01	0
Total	1536	5905	56	2259	47	62	24	19
Totaux	9908 points d'eau							

III.7.3 Nappe de l'Albo-Barrémien

Cette nappe exploitée principalement dans : (Biskra, Ouled Djellal, Tolga, Foughala, Sidi Khaled et Doucen). L'actuel inventaire à ressorti au total 19 forages tous en services dont 12 pour AEP et 07 pour (IRR). Leurs répartition par daïra est comme suit :

- Biskra : 01 forage IRR, soit 05%.
- Ouled Djellal : 04 forages (03 AEP et 01 IRR), soit 21%.
- Tolga : 02 forages pour l'IRR, soit 11%.
- Sidi Khaled : 09 forages pour l'AEP, soit 47%.
- Foughala : 02 forages pour l'IRR, soit 11%.
- Ourellal (Mlili) : 01 forage AEP, soit 05%.

III.8 CONCLUSION

Les principaux aquifères de la région de Biskra sont contenus dans deux grands complexes sédimentaires : le Continental Intercalaire et le Complexe Terminal. Le CI regroupe les formations continentales du Barrémien et de l'Albien. Dans la région de Biskra le CI se situe à une profondeur de plus de 2000m et a une épaisseur d'environ 500m. Le CT est constitué d'une nappe de calcaire contenue dans les formations sénono-éocènes et de nappes à matériel continental appartenant à l'étage mio-plio-quadernaire. L'écoulement général des deux systèmes se fait des zones d'alimentation situées dans l'Atlas saharien (en grande partie oriental) vers la zone des chotts.

Chapitre IV

ETUDE EXPERIMENTALE

IV.1 INTRODUCTION

Du fait de la spécificité des caractéristiques physico-chimiques des eaux, leur analyse s'avère un outil nécessaire à l'hydrogéologie. En effet, ce sont la température, le Ph, la conductivité et les teneurs en éléments chimiques dissous qui vont donner aux eaux leurs caractères spécifiques.

Les caractères physico-chimiques des eaux, ayant été acquis au cours de leur transfert dans l'aquifère, seront fonction, aussi bien, de la nature lithologique des formations traversées, que du temps de transit et de la profondeur de la nappe.

Certains de ces paramètres physico-chimiques ont fait l'objet de mesures sur le terrain : il s'agit de la température et de la conductivité électrique. L'apport de l'analyse des éléments traces tel que le cuivre et le zinc sert à identifier l'influence des roches sédimentaires.

Dans le cadre de cette étude, nous avons effectué au mois de Mars de l'année 2011, un échantillonnage et des mesures in situ des paramètres physico-chimiques au niveau des forages albiens de la wilaya de Biskra. Cette opération a concerné 17 forages car nous n'avons pu, pour des raisons d'éloignement et de difficultés du trajet routier, atteindre les forages de Ras el Miad.

Les analyses spectrophotométriques ont été effectuées dans le laboratoire du département d'Agronomie de l'université de Biskra.

IV.2 LES FORAGES ALBIEN

IV.2.1 Réalisation des forages

La wilaya de Biskra a connu la réalisation de son premier forage en 1956 à Sidi Khaled. Le second forage a été réalisé en 1974 à Ouled Djellal dans le cadre du programme spécial Aurès et suite aux échecs des tentatives de forage entreprises par la mission soviétique entre les années 69 et 72. Ce forage d'une profondeur de 2138 m et d'un débit de 104 l/s devait alimenter en eau potable la ville de Ouled Djellal (30 l/s) et irriguer la palmeraie (74l/s). Mais avec l'ampleur que prenait la ville tout le débit a été détourné vers la consommation domestique.

A partir de 1978 il a été décidé la réalisation de forages profonds en commençant par les zones les plus critiques soit la partie extrême sud-ouest de la wilaya (Ouled Sassi, Ouled Harkate, Sidi khaled, Ouled Djellal et Doucen).

En 1984 et devant les résultats obtenus principalement dans les palmeraies de Ouled Djellal et Sidi-Khaled, l'opération a été généralisée à l'ensemble des palmeraies, notamment ceux de Tolga, d'El Hadjeb, de Bouchagroune, de M'lili, de Oumache et de Foughala.

L'ensemble des forages à travers la wilaya ont été réalisés par la SONATRACH et les entreprises issues de sa restructuration (ENTP, ALGEO, ENSP) qui ont toutes participé à ces opérations chacune dans sa spécialité.


Les points d'eaux représentatifs de la nappe profonde dans la région de Biskra sont représentés sur Le tableau (IV.1) [36].


Tableau IV.1 : Les forages albiens de la région de Biskra


Commune	Lieu dit	Année Real	Prof (m)	Débit (l/s)	Propre	Pression initiale	Usage	Obs
Ras Miad	Ras Miad	1983	1741	60	APC	3.8 bars	-	Non Exp
Ras Miad	Hassi Berkham	1984	1641	60	APC	14 bars	AEP+IRR	Exp
Ras Miad	Hassi smara	1983	1740	50	APC	14 bars	AEP+IRR	Exp
Besbès	El houba	1984	1912	60	APC	-	AEP	Exp
Besbès	Besbès	1982	1933	50	APC	3.8 bars	AEP	Exp
Besbès	Ras El Djader	1981	2729	70	APC	14 bars	AEP	Exp
Sidi khaled	S. khaled "C.Karkar"	1956	2500	100	APC	16 bars	AEP	Exp
Sidi khaled	S.khaled "A.Hamoula	1982	2150	80	APC	11 bars	AEP	Exp
Sidi khaled	S.khaled "L Moussa"	1983	2040	80	APC	12 bars	AEP	Exp
Ouled djellal	O.djellal "Difel"	1983	2170	80	APC	15 bars	AEP	Exp
Ouled djellal	O.djellal "C Ville"	1974	2138	80	APC	14 bars	AEP	Exp
Ouled djellal	O.djellal" Laassel"	1982	2200	80	APC	13 bars	AEP	Exp
Doucen	Doucen	1979	2200	80	APC	15 bars	AEP	Exp


El Ghrous	APC El Ghrous	1981	2309	60	APC	14 bars	IRR	Exp
Foughala	APC Foughala	1989	2250	80	APC	-	IRR	Exp
Tolga	APC Tolga	1984	2081	120	APC	17 bars	IRR	Exp
Bouchagroune	APC Bouchagroune	1988	2381	120	APC	-	IRR	Exp
El Hadjeb	APC El Hadjeb	1986	2333	120	APC	-	AEP	Exp
M'Lili	APC M'Lili	1987	2413	35	APC	24 bars	IRR	Exp

IV.2.2 Caractéristiques de quelques forages albiens de la région [37]

Forage d'El-Hadjeb		
Année de réalisation	1986	
Profondeur	2333m	
Débit	120(l/s)	
Pression initiale	14 bars	

Forage de Bouchagroun		
Année de réalisation	1988	
Profondeur	2381m	
Débit	120(l/s)	
Pression initiale	-	

Forage de Tolga		
Année de réalisation	1984	
Profondeur	2081 m	
Débit	120(l/s)	
Pression initiale	17 bars	

Forage de Foughala		
Année de réalisation	1989	
Profondeur	2250 m	
Débit	80 (l/s)	
Pression initiale	-	

IV.3 MATERIEL SERVANT A L'ANALYSE

IV.3.1 Echantillonnage

Les prélèvements d'échantillons sont effectués dans des flacons en polyéthylène de 1500 ml de capacité. Le flacon est rincé au préalable avec l'eau à prélever. Lorsqu'il s'agit d'un forage d'irrigation, l'échantillon est pris directement à la tête de celui-ci. Dans le cas d'un château d'eau, le prélèvement est effectué après suspension du processus de javellisation et vidange complète de la conduite afin que l'échantillon soit réellement représentatif de l'eau du forage.

La conductivité, la température et le pH ont été mesurés in situ chaque fois qu'il a été possible. L'échantillon doit toujours être parfaitement identifié et porter le code du forage, la date, et si possible la profondeur et le niveau aquifère.

IV.3.2 Appareillage

Le dosage des éléments traces métalliques (cuivre, zinc) a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique bifaisceau de type Shimadzu AA 6800 (figure IV.1). Les principaux

composants de cet appareil sont indiqués dans cette figure dont la description et le fonctionnement de chaque composant a fait l'objet du chapitre 1.

- 1) Position de la lampe.
- 2) Passeur automatique d'échantillon pour le dosage au four graphite.
- 3) Position des échantillons pour le dosage à flamme.
- 4) Atomiseur (Flamme ou four graphite).
- 5) Un micro-ordinateur équipé d'un logiciel pilotant le SAA, traitement de données et enregistrement.



Figure IV.1 : Spectrophotomètre d'Absorption Atomique de type Shimadzu AA 6200



Figure IV.2 : Bouteille de gaz acétylène



Figure IV.3 : Compresseur d'air

IV.3.3 Déminéraliseur (osmoseur)

Le déminéraliseur est composé de :

Pré filtration à sédiment

L'eau traverse tout d'abord un filtre à sédiment qui retient les particules en suspension jusqu'à 5 microns (sable, algues, boues, poussières...).

Pré filtration au charbon active

L'eau passe au travers de la cartouche de filtre au charbon actif qui retient les chlores, les chlorines, odeurs, pesticides.....etc.

Pré filtration à sédiment

L'eau traverse ensuite un filtre à sédiment qui retient les particules en suspension jusqu'à 1 microns (sable, algues, boues, poussières...).

Filtration par osmose inverse

L'eau traverse au cœur du système, la membrane de l'osmose inverse (0.0001 microns 8000 fois plus petit qu'un cheveu) qui supprimera 99% des matières indésirables tel que : plomb, cuivre, baryum, chrome,....etc.

Filtration par poste charbon

En dernier lieu, l'eau traverse un filtre de polissage qui retient l'odeur du réservoir et les impuretés résiduelles qui rendent cette eau claire avant d'être utilisé.



Figure IV.4 : Déminéralisateur

IV.3.4 Multi 340i

Cet instrument est composé des éléments suivants :

- 1) Instrument de mesure Multi 340i, sangle avec 2 clips, armature
- 2) Godet pH
- 3) Godet LF/Oxi avec clip de godet
- 4) Statif
- 5) Solutions de conservation pour chaînes de mesure du pH, conductivité, oxygène.
- 6) Têtes de membrane de rechange WP 90/3 pour sondes à oxygène
- 7) Feuille abrasive SF 300 pour sondes à oxygène
- 8) Cellule de mesure de la conductivité
- 9) Chaîne de mesure du pH à une tige
- 10) Sonde à oxygène



Figure IV.5 : Multi 340i de marque WTW

L'appareil de poche de précision Multi 340i nous permet d'effectuer des mesures de pH, de teneur en oxygène, de conductivité, de la salinité et de la température sur le terrain et en laboratoire de manière rapide et fiable.



Figure IV.6 : Instrument de mesure Multi 340i

1- Clavier

2- Visuel

3- Connexions

4- Choisir le mode de mesure <M>:(pH, Concentration d'oxygène, Conductivité)

Exemple de calcul le pH

Lorsque nous désirons effectuer des mesures, nous effectuons les préparatifs suivants :

Une fois l'électrode de mesure du pH raccordé à l'appareil de mesure, celui-ci la détecte automatiquement. Le cas échéant, on appuis sur <M> aussi souvent que nécessaire jusqu'à ce que l'affichage d'état affiche pH (mesure de pH), ensuite il faut calibrer l'électrode avec les solutions tampons ou solutions pour essai. Il ne reste qu'à plonger celle-ci dans la solution de mesure, et voir le résultat dans le visuel.

IV.3.4.1 Thermomètre

Les thermomètres de liquide sont des thermomètres électroniques permettant des mesures de température des liquides, ils ont également la possibilité de mémoriser des valeurs avec une alarme et la lecture est facilitée grâce à un écran.



Figure IV.7 : Thermomètre de liquide

IV.3.4.2 Autre matériel utilisé

- Fioles de (100 ml) pour conserver les étalons.
- Pipette (10 ml).
- Micropipette (20 à 100 μ L).
- Bicher de 50 ml.
- Agitateur magnétique.
- Balance de précision à 0.1mg.
- Flacons pour conserver les échantillons.

IV.4 METHODES UTILISEE**IV.4.1 Réactifs**

Pour les besoins des analyses, nous avons aussi besoin des produits chimiques suivants :

- Acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.6715g
- Acétate de cuivre dihydraté ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.6285g
- eau déminéralisée ayant conductivité inférieure à 0.5mS/cm.

IV.4.2 Préparation du matériel

Le matériel utilisé (fioles, pipettes,...etc) doit être lavé après chaque usage avec l'eau distillée et séché dans l'étuve.

La maintenance du matériel est une partie intégrante de l'analyse, considérant qu'une absence de soin à ce niveau peut avoir des répercussions sur le résultat final (erreurs due à une fiole endommagée, mal calibrée, contamination, etc.).

IV.4.3 Préparation des solutions

IV.4.3.1 Préparation de solution mère (mixtes) de cuivre et de zinc 2 g/L

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 25 ml d'eau déminéralisée, nous avons dissous 0.6285g d'acétate de cuivre et 0.6715g d'acétate de zinc, ensuite nous avons ajusté au volume, enfin on a homogénéisé avec un agitateur magnétique pendant 30 minutes.

Le flacon de couleur brunâtre est à conserver à l'abri de la lumière, au réfrigérateur.

IV.4.3.2 Préparation des solutions filles

Phase 1

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau déminéralisée, nous avons versé 5 ml de la solution mère de cuivre et de zinc et nous avons ajusté au volume, ensuite nous avons homogénéisé. Nous avons obtenu une solution fille (1) à 100 mg/l de cuivre et de zinc.

Dans des fioles jaugées de 100 ml contenant 50 ml d'eau déminéralisée, et à l'aide d'une pipette graduée de 10 ml, nous avons versé 0, 0.1, 0.20, 0.50, 1.0 et 2.0 ml de la solution fille (1).

Remarque

Les concentrations du cuivre et du zinc à l'aide de cette première préparation étant négatives, nous avons été amenés à préparer des solutions filles avec d'autres concentrations, suivant le protocole de la phase 2.

Phase 2

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 50 ml d'eau déminéralisée, nous avons versé 5 ml de la solution fille (1), ensuite nous avons ajusté au volume et homogénéisé. Enfin nous avons obtenu une solution fille (2) à 5 mg/l de cuivre et de zinc.

IV.4.3.3 Préparation des solutions étalons

Dans des fioles jaugées de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau déminéralisée, et à l'aide d'une micropipette et d'une pipette graduée de 10 ml, nous avons versé 0.010, 0.02, 0.10, 0.20, 1, 2, 10 et 20 ml de la solution fille(2). Après l'ajustage au volume, et l'homogénéisation avec un agitateur magnétique pendant 15 minutes, nous obtenons les solutions étalons (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Concentrations des solutions étalons Cu, Zn

Solution étalon ml/ 100 ml	Concentration de cuivre et zinc (mg/l)
0.01	0.0005
0.02	0.001
0.10	0.005
0.20	0.01
1	0.05
2	0.1
10	0.5
20	1.0

IV.5 METHODES DE DOSAGE DU CUIVRE ET DU ZINC**IV.5.1 La méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme****IV.5.1.1 Principe**

Cette méthode utilise la propriété qu'on les atomes neutres d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum. Pour plus de précision, voir dosage des éléments en trace dans le chapitre I.

IV.5.1.2 Matériel spécial

Spectrophotomètre à absorption atomique de type Shimadzu AA 6800, équipée d'une lampe à cathode creuse de cuivre et de zinc et d'un ensemble nébuliseur- brûleur air-acétylène.

IV.5.1.3 Mode opératoire

Après le réglage du spectrophotomètre à absorption atomique, nous avons passé successivement les solutions étalons, ainsi que successivement les 17 échantillons des eaux des forages albiens que nous avons préparé.

Le dosage du cuivre et du zinc doit se faire en utilisant les longueurs d'onde suivantes :

- Cu = 324.7 nm ;
- Zn = 213.9 nm.

Les résultats sont exprimés en milligramme par litre.

IV.5.1.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les concentrations choisies pour les solutions étalons sont :

0.0005, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 mg/l de cuivre et de zinc.

Les courbes d'étalonnage du Cuivre et du Zinc sont représentées dans les figures (IV.8), (IV.9).

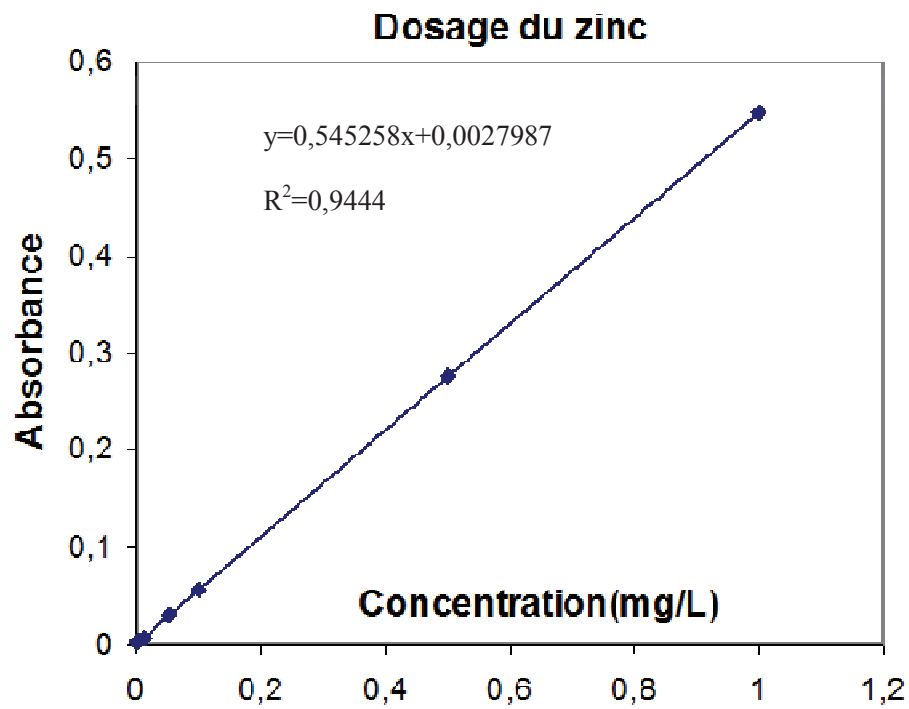


Figure IV.8 : Droite d'étalonnage du zinc

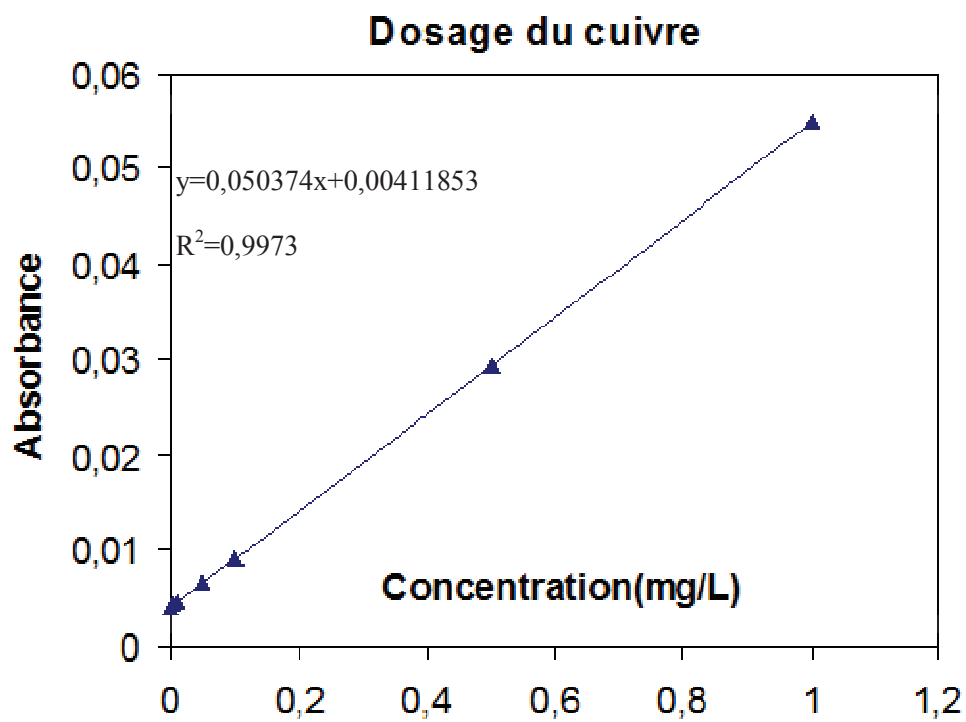


Figure IV.9 : Droite d'étalonnage du cuivre

Pour le zinc, la zone de linéarité est comprise entre 0.0005 et 1 mg/l, le coefficient de corrélation est de 0.9444 ; Absorbance (Zn) = 0.545285concentration + 0.00279871

Pour le cuivre, la zone de linéarité est comprise entre 0.0005 et 1 mg/l, le coefficient de corrélation est de 0.9973 et l'absorbance (Cu) = 0.050734concentration + 0.00411853

■ Analyse statistique

L'analyse a été effectuée grâce aux logiciels WizAArd, Excel et Surfer.

IV.6 RESULTATS ET DISCUSSION

IV.6.1 Les analyses physico-chimiques

IV.6.1.1 La température

Les eaux des forages albiens sont à classer dans la catégorie des eaux géothermales qui regroupent les eaux dont les températures se situent entre 30 et 50°C.

Si nous admettons qu'une perte thermique pendant l'ascension des eaux jusqu'à la surface est fort probable et que la circulation d'eaux froides dans les 500 premiers mètres peut jouer le rôle d'un « réfrigérant », la température doit être plus élevée à l'intérieur du réservoir que celle que nous avons enregistrée à l'exutoire.

Les valeurs des températures obtenues pour les différents forages oscillent entre 36° à 69°.

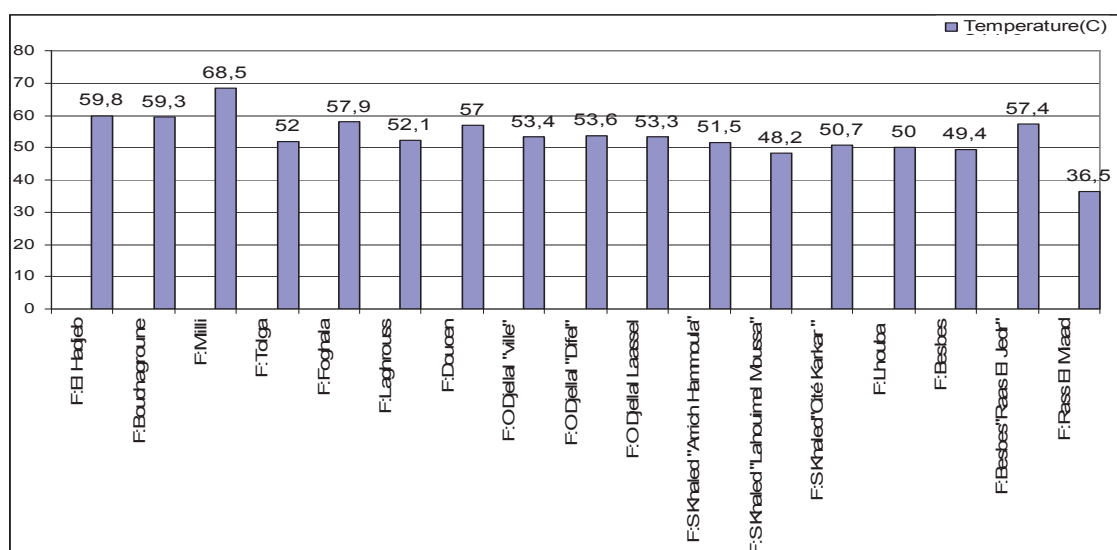


Figure IV.10 : Valeurs de la température des eaux albiennes

IV.6.1.2 Potentiel d'Hydrogène

Le pH est une mesure de l'activité des ions hydrogènes (H^+) dans une solution aqueuse exprimée en moles /litre. L'échelle des pH s'étend en pratique de 0 (très acide) à 14 (très alcaline). La valeur médiane 7 correspond à une solution neutre.

Les valeurs du pH obtenues pour les différents forages oscillent entre 6.8 à 7.6. Ce sont des valeurs assez proches de la neutralité.

D'après l'OMS; on déduit que la plupart des échantillons des eaux de la nappe albiennne de la zone d'étude sont alcalines.

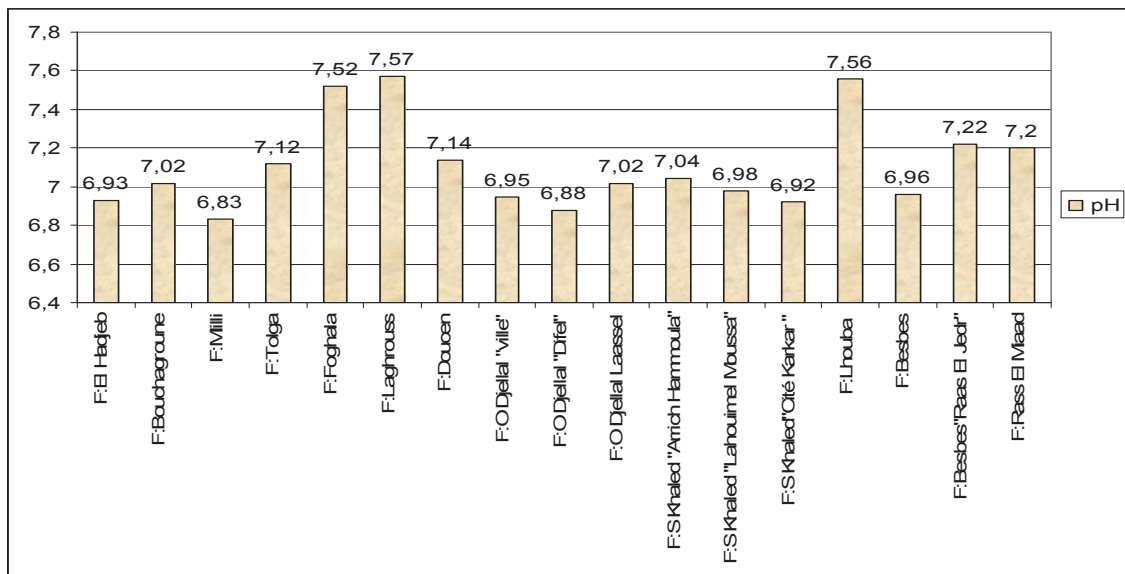


Figure IV.11 : Valeurs du pH des eaux des forages albiens

IV.6.1.3 La conductivité électrique

La conductivité électrique est une mesure qui permet un contrôle simple et rapide de la minéralisation des solutions. Elle dépend de la force ionique de l'eau et augmente en fonction de la teneur en ions dissous, de la nature des différentes substances dissoutes, à leurs concentrations réelles et relatives et à la température à laquelle elle est mesurée.

Les mesures de la conductivité pendant le mois de février montrent un dépassement de la norme recommandée pour les eaux d'alimentation en eau potable. Elle varie entre 1154 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 3980 $\mu\text{S}/\text{cm}$, toutes les valeurs mesurées de la conductivité indiquent une minéralisation élevée car elles sont toutes globalement supérieures à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. De plus, elles correspondent à des valeurs de minéralisation totale dépassant les normes de l'O.M.S.

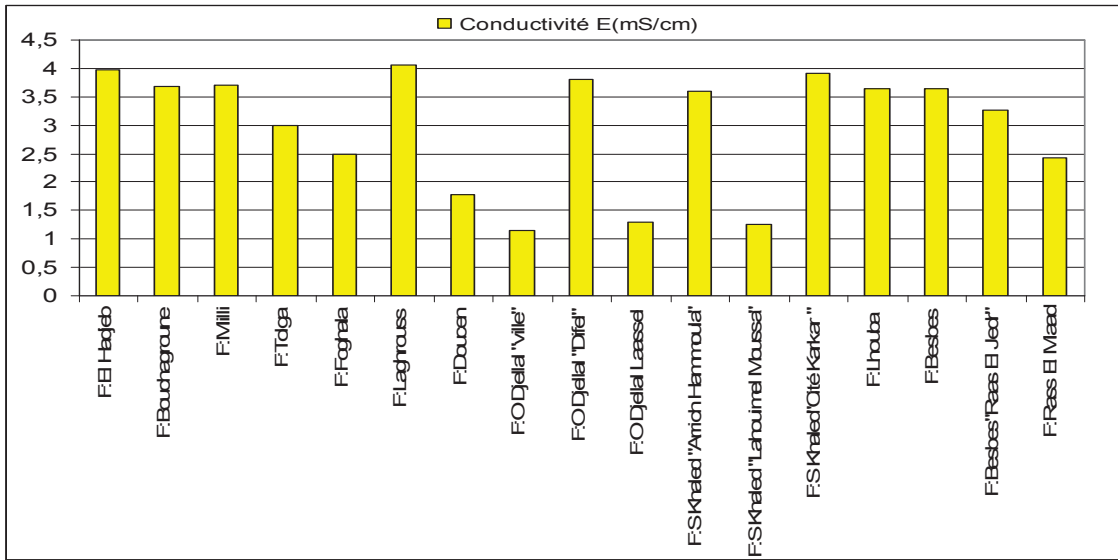


Figure IV.12 : Variations de la conductivité électrique des eaux albiennes

IV.6.2 Résultats relatifs au dosage du zinc

Le dosage du zinc a été effectué par spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme. La figure (IV.13) représente la teneur en zinc dans 17 forages albiens autour des territoires de la wilaya.

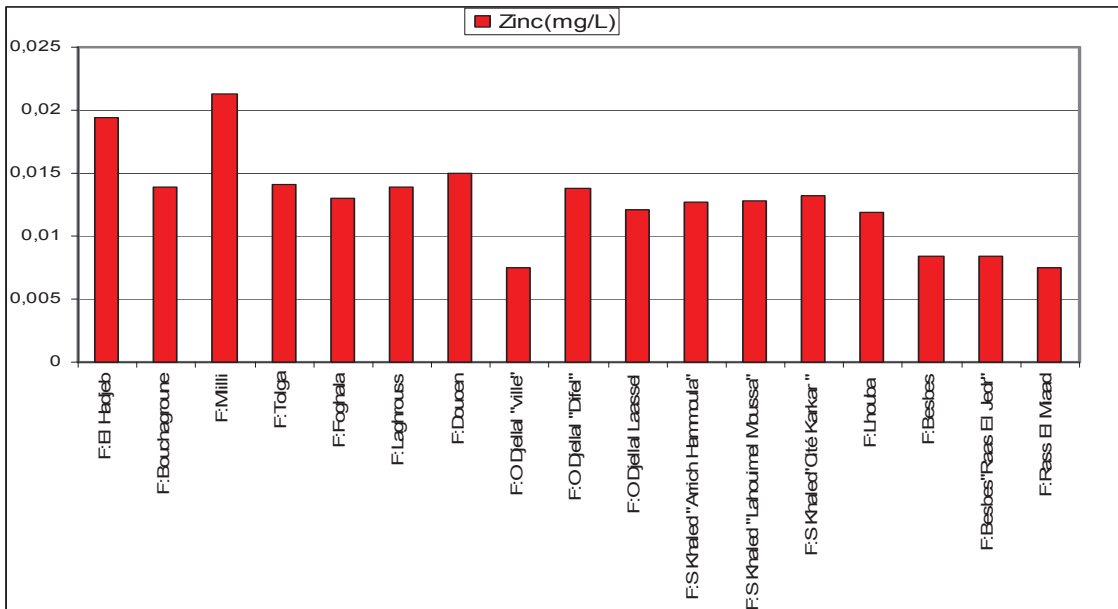


Figure IV.13 : Teneurs en zinc dans les eaux des forages albiens de Biskra

Les valeurs du zinc obtenues pour les différents forages oscillent entre 0.0075mg/l (forage Millili) à 0.021mg/l (forage Ouled Djellal □□ centre ville □□).

La figure (IV.13) montre que les valeurs du zinc de la majorité des forages sont proches entre eux avec une concentration presque de 0.013mg/l. Il montre aussi qu'il y a une variation sur le teneur de zinc dans les forages de la même région comme le cas d'Ouled djellal.

Les résultats obtenus dans tous les forages très inférieurs des seuils de toxicité citée par l'OMS qui est 5 mg/l pour le zinc.

IV.6.2.1 Relation entre la teneur du zinc et la profondeur des forages

Nous avons essayé de faire plusieurs courbes de tendance pour évaluer les valeurs du coefficient de corrélation R.

- pour la courbe de tendance linéaire, le coefficient de corrélation est de 0.41.
- pour la courbe de tendance exponentielle, le coefficient de corrélation est de 0.47
- pour la courbe de tendance logarithmique, le coefficient de corrélation est de 0.40

On a constaté que les valeurs du coefficient de corrélation sont inférieures à 0.9, ce qui signifie que la relation entre la teneur en zinc et la profondeur des forages est relativement faible (figure IV.14).

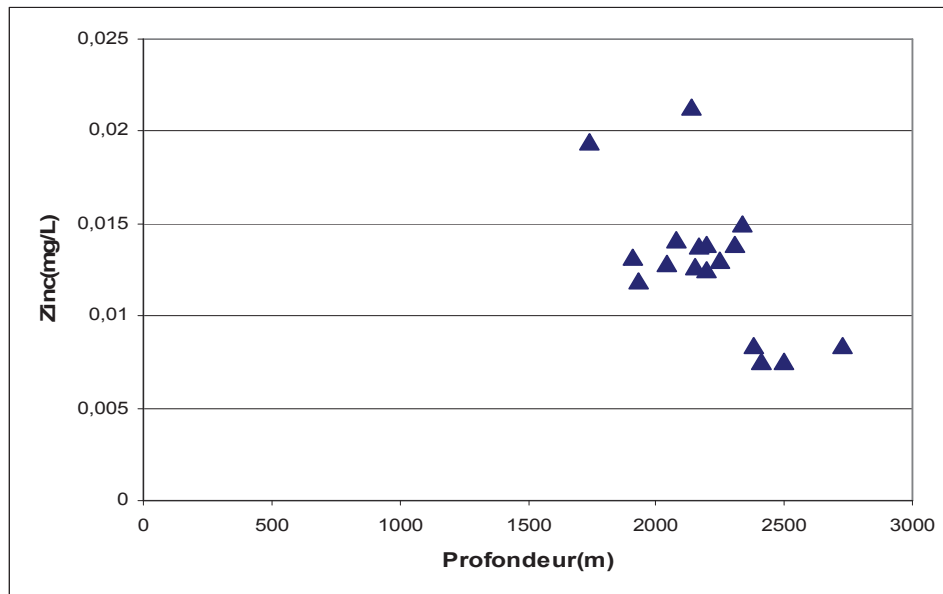


Figure IV.14 : Relation entre la teneur de zinc et la profondeur

IV.6.2.2 Relation entre la teneur du zinc et la température de l'eau

La même chose pour la reconnaissance de la relation entre la teneur du zinc et la température.

- la courbe de tendance linéaire: le coefficient de corrélation égale à 0.26.
- pour la courbe de tendance exponentielle: le coefficient de corrélation est de 0.27
- pour la courbe de tendance logarithmique: le coefficient de corrélation est de 0.265

Les valeurs du coefficient de corrélation sont inférieures à 0.9 qui indiquent qu'il n'y a aucune relation apparente entre la teneur du zinc et la température (figure IV.15).

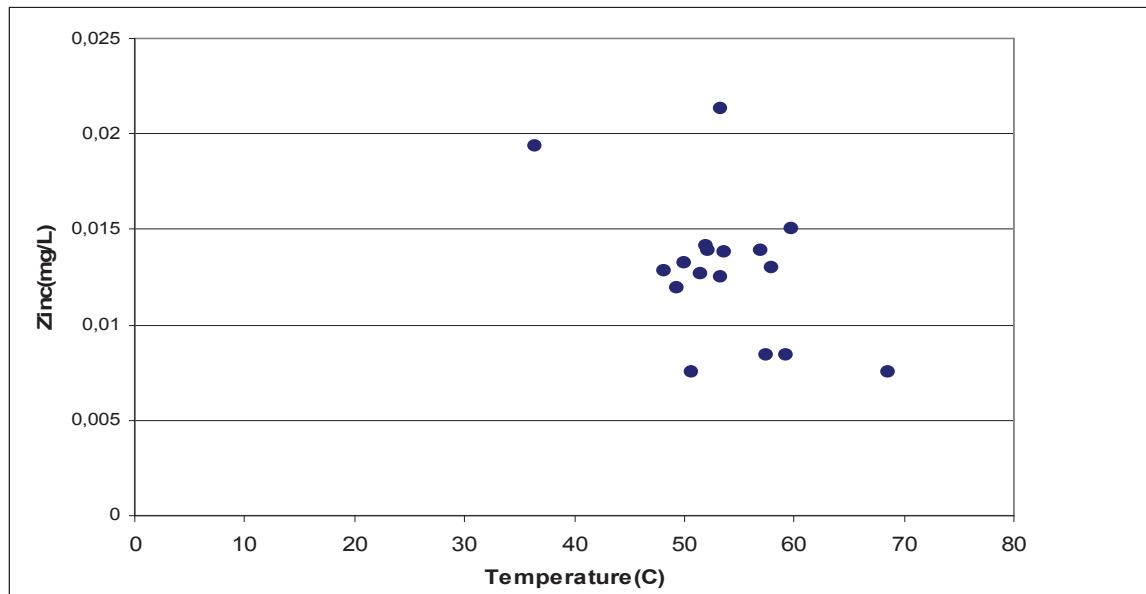


Figure IV.15 : La relation entre la teneur de zinc et la température

IV.6.2.3 Répartition géographique du zinc

D'après les mesures qu'on a effectuées sur les échantillons d'eau prélevées, la concentration du zinc du forage de Mlili, a la valeur la plus faible qui est de 0.0075mg/l, et la valeur maximale de 0.0213 enregistrée dans la forge de Ouled Djelal "centre ville".

La figure (IV.16) fait ressortir clairement la répartition géographique des teneurs en zinc.

Nous pouvons constater que deux directions d'augmentation de la concentration en zinc s'individualisent:

- la première à partir du forage de Ras Eljader vers le Nord, jusqu'à El Hadjeb
- et la seconde depuis le forage de Besbes" " vers le Ouest, jusqu'à Ras l'miaad .

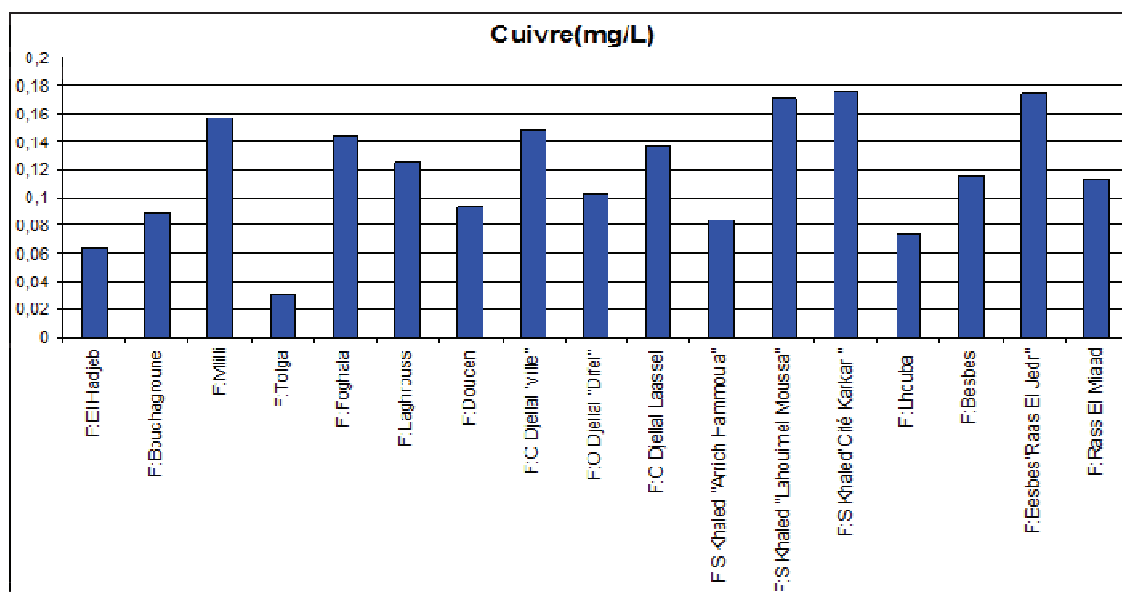


Figure IV.17 : Teneurs du cuivre dans les eaux albiennes de Biskra

IV.6.3.1 Relation entre la teneur de cuivre et la profondeur

Nous avons essayé de faire plusieurs courbes de tendance pour évaluer les valeurs du coefficient de corrélation R.

- pour la courbe de tendance linéaire, le coefficient de corrélation égale à 0.24.
- pour la courbe de tendance exponentielle, le coefficient de corrélation est de 0.22
- pour la courbe de tendance logarithmique, le coefficient de corrélation est de 0.19

On a constaté que les valeurs du coefficient de corrélation sont inférieures à 0.9, ce signifié qu'il n'y a aucune relation entre la teneur du cuivre et la profondeur (figure IV.18).

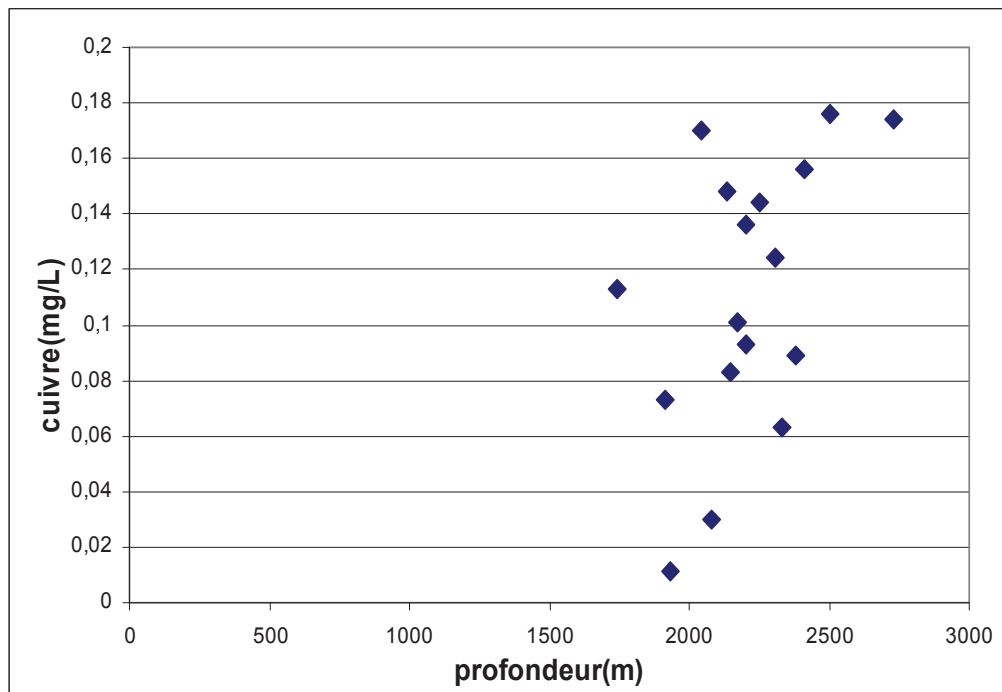


Figure IV.18 : Relation entre la teneur de cuivre et la profondeur des forages

IV.6.3.2 Relation entre la teneur de cuivre et la température des eaux

On a fait plusieurs courbes de tendance, nous trouvons les valeurs du coefficient de corrélation R suivantes :

- pour la courbe de tendance linéaire, le coefficient de corrélation égale à 0.020.
- pour la courbe de tendance exponentielle, le coefficient de corrélation est de 0.025
- pour la courbe de tendance logarithmique, le coefficient de corrélation est de 0.014

On a constaté que les valeurs du coefficient de corrélation sont inférieures très faibles, ce qui signifié qu'il n'y a aucune relation entre la teneur du cuivre et la profondeur des forages (figure IV.19).

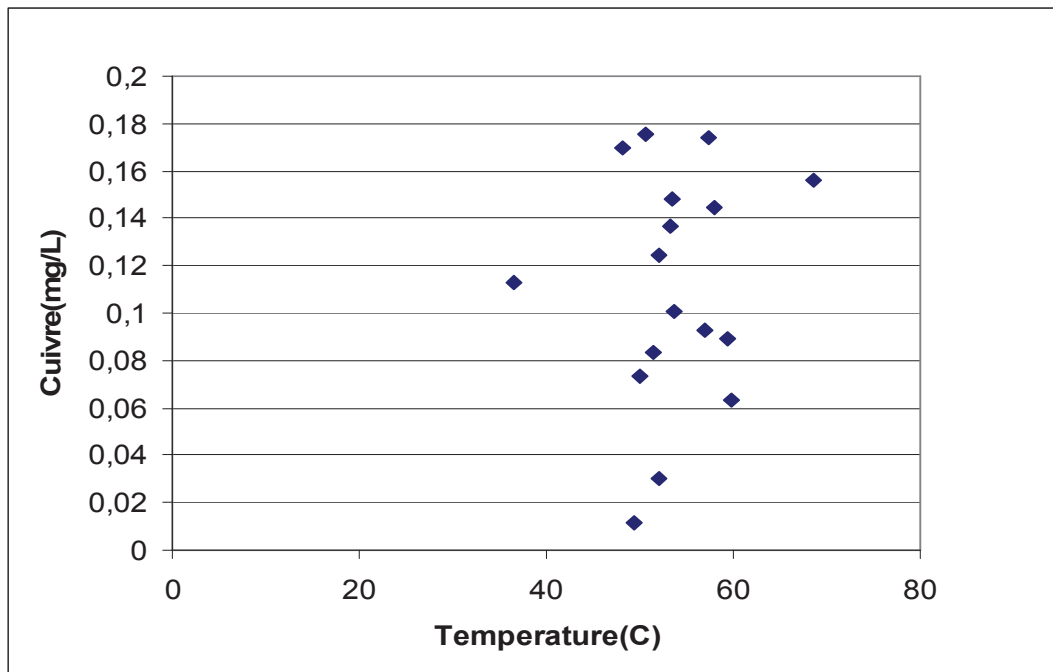


Figure IV.19 : Relation entre la teneur de cuivre et la température

IV.6.3.3 Variation spatiale du cuivre

La figure (IV.20) représente la répartition géographique des teneurs en cuivre dans les différents forages.

La teneur du cuivre obtenu au niveau du forage de Cité Karkar est la valeur maximale de l'ordre de 0.1758 mg/l, pendant que la valeur minimale est enregistrée dans la forage de Tolga.

Nous pouvons constater de la répartition géographique des teneurs en cuivre (figure IV.20), qu'il y a une direction de réduction de la concentration en cuivre à partir du forage de Ras Eljader vers le Nord, jusqu'au forage de Tolga.

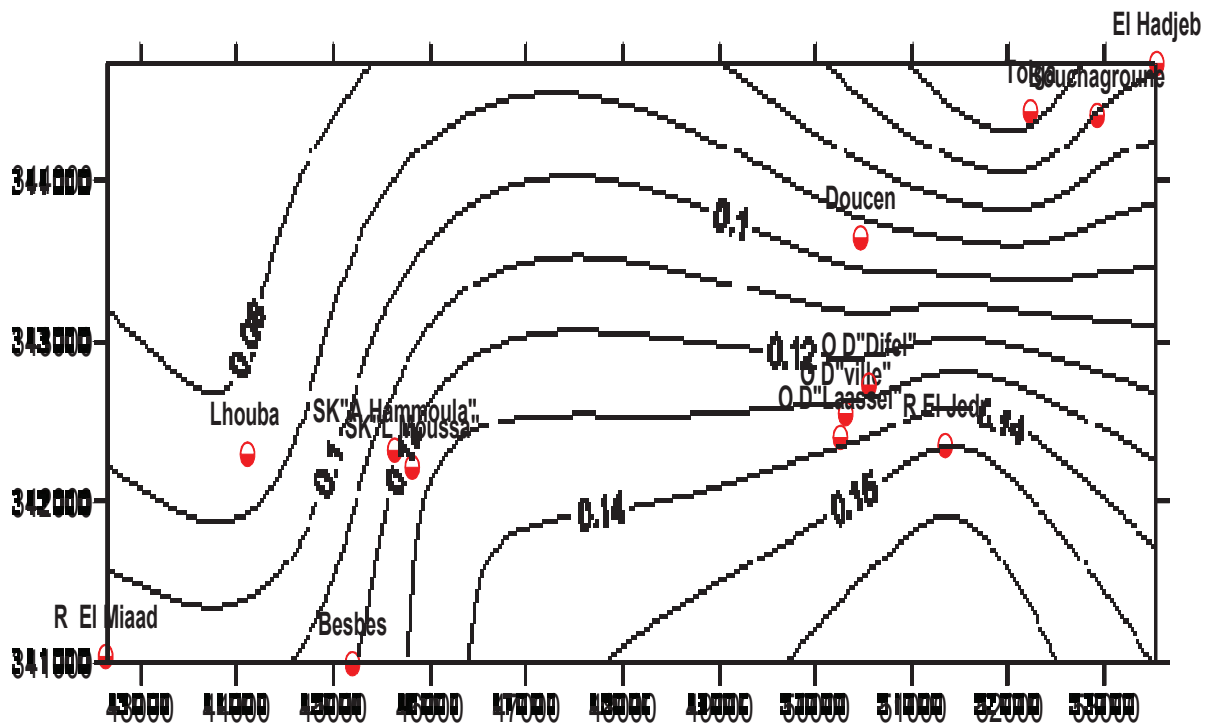


Figure IV.20 : Variation spatiale du cuivre

IV.7 CONCLUSION

On a constaté, et après l'utilisation de méthode de spectrométrie d'absorption atomique avec flamme que le cuivre et le zinc sont présent dans les eaux souterraines albiennes de la région de Biskra. Les concentrations sont de l'ordre de 0.0634 à 0.1738 mg/l pour le cuivre et de 0.0075 à 0.0213 mg/l pour le zinc. Ces teneurs restent très inférieures aux normes fixées par l'organisation mondiale de la santé.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude a pour objectif principal la mise en évidence des éléments traces dans les eaux souterraines de l'aquifère Albien.

La région, située sur la bordure septentrionale du Sahara au pied de l'Atlas saharien, est caractérisée par un climat aride à pluviométrie faible (comprise entre 100 et 200 mm) avec des températures très élevées durant la période estivale (supérieure à 40°). Ce déficit en eaux de surface est largement compensé par l'existence des nappes souterraines importantes.

D'un point de vue géologique, la région de Biskra se présente comme un pays de transition structural et sédimentaire entre deux domaines; atlasique au Nord et saharien au Sud. Les études géologiques et hydrogéologiques ont permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs réservoirs aquifères d'importance bien distincte de part leur constitution lithologique. Ces aquifères appartiennent au Quaternaire, au Mio-Pliocène, à l'Eocène inférieur et le Sénonien supérieur (Maestrichtien) et à l'Albien (continental intercalaire).

Le Continental Intercalaire est constitué d'une formation argilo-sablo-gréseuse d'origine continentale avec des incursions marines ou lagunaires parfois très importantes. C'est un réservoir très important constitué essentiellement de Grès et de marne d'âge Albien et Barrémien, d'une profondeur entre 1600 et 2500m et un débit moyen de 80 l/s jaillissant, la température de l'eau peut dépasser les 60° C. Cette nappe est exploitée dans la Wilaya par 19 forages.

L'objectif de notre travail a été de mesurer les concentrations du cuivre et du zinc dans les forages albiens, par la méthode de spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme. Les expériences ont été réalisées dans le laboratoire d'agronomie de l'université de Biskra, après les prélèvements des échantillons de 17 forages albiens à travers la zone de Biskra.

L'étude expérimentale que nous avons réalisée nous a permis de constater que les eaux des forages albiens contiennent du cuivre et du zinc et avec des quantités variables.

Les essais montrent qu'il n'y avait aucune relation entre les teneurs du cuivre et du zinc et la variation de la température, le pH et les profondeurs des forages.

La répartition géographique des teneurs en zinc nous a permis de constater qu'il y a une augmentation de la concentration à partir du forage de Ras Eljader vers le Nord-Est, jusqu'à El Hadjeb, et un autre pour le cuivre à partir du forage de Ras Eljader vers le Nord, jusqu'au le forage de Tolga.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne, Ecole Doctorale: Sciences Ecologiques, Vétérinaires, Agronomiques, Bio ingénieries (SEVAB), décembre 2008.
- [2] Belkhiri Lazhar, Thème Étude de la pollution des eaux souterraines : cas de la plaine d'Ain Azel - Est Algérien, 2011.
- [3] rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, par M. Gérard MIQUEL, Sénateur 2001.
- [4] Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrométrie d'absorbtion atomique, Par : Mme. NAKIB LYDIA, 2009.
- [5] Le prélèvement d'échantillons en rivière, piloté par l'agence de l'eau Loire-Bretagne, Novembre 2006.
- [6] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, TF-CRC, 2006, 87e édition. (ISBN 0849304873), p. 10-202.
- [7] William F. Smith, Javad Hashemi (2003). Foundations of Materials Science and Engineering. McGraw-Hill Professional. p. 223. ISBN 0-07-292194-3.
- [8] Razeghi, M. (2006).Fundamentals of Solid State Engineering. Birkhäuser. p. 154–156. ISBN 0-387-28152-5.
- [9] www.futura-sciences.com/fr/doc/t/geologie/d/le-cuivre-premier-metal-travaille-par-lhomme_779/c3/221/p2/.
- [10] <http://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm>
- [11] bordelaiseWiley-Vch, (2007-04-02). "Nonsystematic (Contact) Fungicides". Ullmann's Agrochemicals. p. 623. ISBN 978-3-527-31604-5
- [12] Stiff, M.J. The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis for differentiating them. Water Res., 5: 585 (1971).

- [13] Cotton, F.A. et Wilkinson, G. *Advanced inorganic chemistry*. 3e édition. Wiley-Interscience, Toronto (1972)
- [14] National Academy of Sciences. *Drinking water and health*. Vol. 1. Washington, DC (1977).
- [15] Schroeder, H.A., Nason, A.P., Tipton, I.H. et Balassa, J.J. Essential trace elements in man. *Copper. J. Chronic Dis.*, 19: 1007 (1966).
- [16] Méranger, J.C., Subramanian, K. et Chalifoux, C. A national survey for cadmium, chromium, copper, lead, zinc, calcium and magnesium in Canadian drinking water supplies. *Environ. Sci. Technol.*, 13(6): 707 (1979)
- [17] Méranger, J.C., Subramanian, K. et Chalifoux, C. Survey for cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead, zinc, calcium, and magnesium in Canadian drinking water supplies. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 64: 44 (1981).
- [18] Proctor and Redfern Consulting Engineers. Rapport non publié, préparé pour le compte du ministère de l'Environnement de l'Ontario (Hugh Graham) (1989)
- [19] Une noblesse inconnue, (E. Grilli / S. Notarcola / F.Sarrabia Blanco / A.Sbrana / A.Zanini, éditions KME – SMI Group,) 2002.
- [20] <http://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm>
- [21] C. Kittell, *Introduction to Solid State Physics*, 3rd ed. (New York: John Wiley & Sons, 1966). Direct and reciprocal lattices, Brillouin zones, energy bands, Fermi levels, first- and second-order transitions, alloys and much else. Alloys: pp 576-586. The best solid-state text
- [22] Bitanihirwe BK, Cunningham MG (2009). "Zinc: The brain's dark horse". *Synapse* 63 (11): 1029. doi:10.1002/syn.20683. PMID 19623531
- [23] "Derwent Estuary – Water Quality Improvement Plan for Heavy Metals". Derwent Estuary Program. June 2007. Retrieved 2009-07-11.
- [24] http://translate.googleusercontent.com/translate_c?hl=fr&langpair=en%7Cfr&rurl=translate.google.com&u=http://www.lenntech.com/periodic/water/zinc/zinc-and-water.htm
- [25] Elinder CG. Zinc. Dans: Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB, éd *Manuel sur la toxicologie des métaux*, 2e éd. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1986:664-679.

- [26] Nriagu JO, éd. Zinc dans l'environnement. Partie I, le vélo écologique. New York, NY, John Wiley, 1980.
- [27] Hiisvirta L et al. [Les métaux dans l'eau potable.] Vatten, 1986, 42:201.
- [28] Elinder CG. Zinc. Dans: Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB, éd Manuel sur la toxicologie des métaux, 2e éd. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1986:664-679.
- [29] Cousins RJ, Hempe JM. Zinc. Dans: ML Brown, éd connaissances actuelles en nutrition. Washington, DC, International Life Sciences Institute, 1990.
- [30]<http://translate.google.com/usercontent.com/translate.google.com=http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>
- [31] Campbell, J.K. et Mills, C.F. Toxicity of zinc to pregnant sheep. Environ. Res., 20:1.1979.
- [32] Klevay, L.M. Interactions of copper and zinc in cardiovascular disease. Ann. N.Y. Acad. Sci., 355: 140 1980.
- [33] Chandra, R.K. Excessive intake of zinc impairs immune responses. J. Am. Med. Assoc., 252: 1443.1984.
- [34] C.Nabil, Thème Hydrogéologie des domaines de transition entre l'Atlas saharien et la plateforme saharienne à l'Est de l'Algérie...2006.
- [35] ZINE Brahim, Thème La remontée des eaux souterraines en surface: mécanisme et l'impact sur l'environnement, Cas de Oued Souf.....2009.
- [36] M.T. Bouziane, A. Labadi, Les Eaux Profondes de la Région de Biskra (Algérie) European Journal of Scientific Research ISSN 1450-216X Vol.25 No.4 (2009), pp.526-537.
- [37] A. Messaoudene, Diagnostic des 19 forages profonds de la W. Biskra, ANRH...2003.

GLOSSAIRE

Acides fulviques : Les acides fulviques constituent une des fractions les plus importantes de l'humus. Ils sont des composés organiques des sols, solubles dans une solution alcaline et une solution acide.

Acides humiques : Substance organique complexe, constituante de l'humus, provenant de la décomposition des débris végétaux, qui donne à l'eau de certaines rivières une coloration jaune brun en même temps qu'une acidité pouvant aller jusqu'à pH 4.

Aigue : Variété commune de béryl, d'un vert bleuâtre très pâle.

Anthropiques : anthropologies est la branche des sciences qui étudie l'être humain sous tous ses aspects.

Calamine : une poudre rosâtre ou un liquide rosâtre qui est un mélange d'oxyde de zinc et d'oxyde ferrique.

Déprotonation : La déprotonation est une réaction chimique au cours de laquelle un proton H^+ est retiré d'une molécule, qui va former sa base conjuguée.

Eaux mésothermales : Se dit des eaux de sources dont la température d'émergence est comprise entre 25 et 42 °C.

Fertilisants : Engrais.

Hémimorphite : L'hémimorphite est une espèce minérale du groupe des silicates, sous groupe des sorosilicates de formule chimique $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot (H_2O)$.

Hémocyanine : est une protéine oligomérique servant au transport de l'oxygène chez certains invertébrés, comme les arthropodes et les mollusques. Le site actif de la molécule contient deux atomes de cuivre. C'est ce cuivre sous forme oxydée qui donne au sang de ces animaux une couleur bleue/vert.

Isopièzes : Se dit d'une courbe joignant les points où une nappe aquifère est à la même altitude.

Ligand : est un atome, ion ou molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux. Le terme de ligand est le plus souvent utilisé en chimie de coordination et en chimie organométallique (branches de la chimie inorganique).

Méthode iodométrique : dosage de l'iode libre par emploi d'une liqueur titrée de thiosulfate de sodium, l'empois d'amidon servant d'indicateur de fin de réaction.

Organotropisme : désigne le processus par lequel certaines molécules, qui peuvent être des contaminants, des toxiques, des radionucléides ou de simples oligo-éléments (comme l'iode vers la thyroïde) sont dirigés et éventuellement durablement stockés par certains organes, de manière préférentielle,

Pédogénétiques : Relatif à la formation des sols. (les facteurs pédogénétiques sont la roche mère, le climat et la végétation, la topographie et parfois l'homme.)

Pentahydrate : Un hydrate cristallin qui a cinq moles d'eau par mole de composé.

Plancton : est l'ensemble des petits organismes vivant dans les eaux douces, saumâtres et salées, le plus souvent en suspension et apparemment passivement

Polynucléotide : st une enzyme utilisée en biologie moléculaire pour transférer un groupement phosphate γ provenant d'une molécule ATP sur l'extrémité 5'-OH d'une molécule polynucléotidique.

Potentiel redox : Le potentiel d'oxydo-réduction, ou potentiel redox, est une grandeur empirique exprimée en volt et notée E. Ce potentiel est exprimé par rapport à une référence, souvent mesurée par une électrode normale à hydrogène. Cette mesure est appliquée aux couples d'oxydo-réduction pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles.

Relargages : Le relargage est une technique qui consiste à séparer une substance en solution de son solvant en introduisant une autre substance plus soluble qui prend sa place. Le relargage peut être suivi d'une distillation.

Seq-eau : Le Système d'Evaluation de la Qualité des cours d'eau.

Sic :Le carbure de silicium est un minéral presque exclusivement artificiel qui peut être considéré comme un semi-conducteur lorsqu'il est monocristallin ou comme une céramique lorsqu'il est polycristallin.

Thiol : est un composé organique comportant un groupement thiol -SH (groupement sulfhydryle) attaché à un atome de carbone. Ce sont en général des composés à forte odeur.

Wurtzite : un minéral, polytype du sulfure de zinc.

Zone de tourbière : Une tourbière est une zone humide caractérisée par l'accumulation progressive de la tourbe.