

x50376
1999
385

N° ordre :

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE LILLE I
E.U.D.I.L.

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE I

Discipline : Instrumentation et analyses avancées

Présentée et soutenue publiquement par
Karine VALLEE

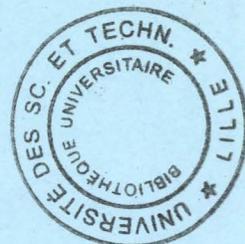
Le 27 Octobre 1999

LE NICKEL DANS LES EAUX ALIMENTAIRES APPLICATION À DES CHAMPS CAPTANTS DU BASSIN ARTOIS-PICARDIE.

Directeur de thèse : M Henri MAILLOT, Professeur

JURY

- M P. LEGRAND, Président
MM I. SHAHROUR, Directeur de la recherche à l'EUDIL
H. MAILLOT, Professeur à l'EUDIL
M. DENIS, Directeur du laboratoire de la CIBE à Bruxelles
G. BRIAND, Ingénieur en chef à la SEN
D. BERNARD, Chef de la mission ressources en eau à l'AEAP



REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une convention CIFRE établie entre la Société des Eaux du Nord (S.E.N) à Lille, et le laboratoire Cycle Urbain et Pollution des Eaux de l'Ecole Universitaire Des Ingénieurs de Lille.

La direction de la thèse a été assurée par Monsieur le Professeur Henri MAILLOT, de l'EUDIL, que je remercie tout particulièrement pour son soutien et pour la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Gilles BRIAND, Ingénieur en chef à la Société des Eaux du Nord, qui a permis la concrétisation de ce projet et mon accueil au sein de la S.EN.

Je tiens également à remercier Monsieur Daniel BERNARD, chef de la mission eau potable à l'Agence de l'Eau Artois-Picardie pour ses conseils scientifiques et sa motivation.

J'exprime ma gratitude à Messieurs les professeurs Gérard DORANGE, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes et Jacky MANIA de l'Université de France Comté à Besançon pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie Monsieur Pierre LEGRAND, Directeur de l'EUDIL, Monsieur SHAROOR, Professeur à l'EUDIL, Monsieur Michel DENIS de la Compagnie Intercommunale Bruxelloise des Eaux pour leur participation à ce jury.

J'aimerais aussi transmettre mes remerciements aux personnes, qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail.

- M Bernard CONTE, Ingénieur en chef à la Société des Eaux du Nord.
- Une mention particulière à Monsieur Philippe CACHEUX, qui m'a accueillie dans son bureau malgré le manque de place, m'a aidée tout au long de ces trois ans, m'a accompagnée sur le terrain dans toutes les conditions, et a rendu ce travail très agréable.
- Les membres du groupe de travail "micropolluants minéraux des eaux de consommation humaine" pour les réunions intéressantes que nous avons eues et pour les éléments qu'ils ont apporté à ce rapport.
- Le personnel du laboratoire de la Société des Eaux du Nord et en particulier Mme Michèle RIZET, M Christophe BOULLENGER, responsable qualité, et M Alain HIPPOLITE qui m'a formée aux techniques d'analyse des métaux.
- La cellule qualité et police des eaux des Voies Navigables de France pour nous avoir emmené sur "l'Unique" afin de prélever les échantillons de sédiments.
- M Patrick CHARBONNIER du BRGM et Mlle Isabelle BOUEXIERE d'ANTEA pour leurs précieux conseils et leur amitié.
- La promotion 1997 du Mastère Génie de l'Eau et Gestion des Déchets de l'EUDIL pour les bons moments passés avec eux (ils se reconnaîtront) ainsi que Olivier PEGURRI de la promotion 1999.

Un grand merci à tous ceux, trop nombreux pour être nommés, qui m'ont apporté leur soutien technique ou moral lors de la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	2
TABLE DES MATIÈRES.....	3
LISTE DES FIGURES.....	7
LISTE DES TABLEAUX.....	8
LISTE DES ANNEXES.....	9
INTRODUCTION.....	10
1^{ÈRE} PARTIE : L'ARSENIC ET LE NICKEL DANS LA RESSOURCE EN EAU.....	13
INTRODUCTION	13
A - L'ARSENIC EN MILIEU AQUEUX.....	14
I. <i>Origines et formes dans l'environnement</i>	14
I.1 Propriétés physico-chimiques de l'arsenic	14
I.1.1 Propriétés générales.....	14
I.1.2 Equilibres chimiques de l'arsenic dans l'eau.....	15
I.2 Origine de l'arsenic dans l'environnement.....	17
I.2.1 Sources naturelles.....	17
I.2.2 Sources anthropiques.....	18
I.2.3 Production et utilisations	19
I.3 Distribution de l'arsenic.....	20
II. <i>Rappels toxicologiques</i>	21
II.1 Métabolisme de l'arsenic.....	21
II.2 Impact sur la santé de l'homme	21
II.2.1 Toxicité aiguë	21
II.2.2 Toxicité chronique.....	21
II.3 Relation dose-réponse.....	22
II.4 Etablissement de la C.M.A.	22
II.5 Conclusion partielle	23
III. <i>Méthodes d'analyses</i>	24
III.1 Analyse de l'arsenic total	24
III.1.1 Méthodes.....	24
III.1.2 Essais interlaboratoires.....	29
I.2 Analyse des formes de l'arsenic	31
IV. <i>Etat des lieux en france</i>	32
IV.1 Concentrations dans la Ressource en eau	32
IV.1.1 Exploitation de la base de données Lyonnaise des Eaux sur l'arsenic.....	32
IV.1.2 Données provenant des DDASS	33
IV.1.3 Synthèse des données et conclusions	35
V. <i>Les procedes d'élimination de l'arsenic dans l'eau</i>	36
V.1 Traitements de coprécipitation.....	36
V.1.1 Coprécipitation avec les sels de fer.....	36
V.1.2 Coprécipitation avec les sels d'aluminium.....	38
V.2 Décarbonatation à la chaux	40
V.3 Traitements par oxydation	41
V.4 Elimination de l'arsenic par adsorption	42
V.4.1 Adsorption sur colonne d'alumine activée.....	42
V.4.2 Adsorption sur colonne d'oxyde de fer.....	44
V.4.3 Adsorption sur sulfure de fer.....	44
V.4.4 Autres adsorbants	44
V.5 Elimination par utilisation de membranes	45

B - LE NICKEL EN MILIEU AQUEUX	47
<i>I. Origines et formes dans l'environnement.....</i>	<i>47</i>
I.1. Propriétés physico-chimiques du nickel	47
I.1.1. Propriétés générales.....	47
I.1.2. Equilibres chimiques du nickel dans l'eau	48
I.2. Origine du nickel dans l'environnement	51
I.2.1. Sources naturelles.....	51
I.2.2. Origine naturelle du nickel dans les eaux souterraines.....	51
I.2.3. Sources anthropiques.....	54
I.2.4. Étude isotopique.....	55
I.3. Production et utilisations.....	56
<i>II. Rappels toxicologiques.....</i>	<i>58</i>
II.1. Occurrence du nickel	58
II.2. Exposition	58
II.3. Toxicité	59
II.4. Calcul de la nouvelle C.M.A. en nickel	60
<i>III. Méthodes d'analyses</i>	<i>62</i>
III.1. Analyse du nickel total	62
III.1.1. Méthodes.....	62
III.1.2. Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique	64
III.1.3. La spectrométrie d'Emission avec Plasma.....	66
III.1.4. La spectrométrie d'Emission avec Plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS).....	67
III.2. Essais interlaboratoires.....	68
<i>IV. Etat des lieux en france</i>	<i>71</i>
IV.1. Concentrations en nickel dans la ressource	71
IV.1.1. Exploitation de la base de données Lyonnaise des Eaux entre 1982 et 1995.....	71
IV.1.2. Concentrations en nickel dans la ressource en eau du bassin Artois-Picardie	75
<i>V. Procédes d'élimination du nickel de l'eau.....</i>	<i>79</i>
V.1. Elimination par coagulation – floculation – décantation	79
V.2. Elimination par décarbonatation	80
V.3. Elimination par échange d'ions – Adsorption.....	80
V.3.1. Adsorption sur des argiles	80
V.3.2. Elimination du nickel par biosorption.....	84
V.3.3. Elimination du nickel par coprécipitation – adsorption	85
V.4. Membranes.....	85
V.4.1. Microfiltration.....	86
V.4.2. Nanofiltration	87
V.5. Conclusion	87
SYNTHESE DE LA PREMIÈRE PARTIE	88

2^{ÈME} PARTIE LES MÉTAUX PIEGES DANS LES SÉDIMENTS.....	89
INTRODUCTION.....	89
I. <i>Nature et composition des sédiments.....</i>	90
I.1 Définition.....	90
I.2 Composition des sédiments.....	91
II. <i>Pollution des sédiments.....</i>	92
II.1 Les contaminants	92
II.2 Origine des métaux dans les sédiments.....	92
II.3 Définition des teneurs naturelles (fond géochimique)	93
III. <i>Méthodes d'étude des sédiments.....</i>	95
III.1 Échantillonnage.....	95
III.1.1 Choix des sites.....	95
III.1.2 Période et fréquence de prélèvement.....	95
III.1.3 Matériel (Robbe, 1981)	96
III.1.4 Conditionnement et transport	99
III.2 Analyses.....	100
III.2.1 Traitement sur le terrain et au laboratoire	100
III.2.2 Caractérisation du sédiment	101
III.2.3 Analyse des métaux.....	102
III.2.4 Autres analyses.....	102
IV. <i>Mobilité et biodisponibilité des métaux.....</i>	103
IV.1 Mobilité.....	103
IV.2 Biodisponibilité.....	104
IV.3 Méthodes de spéciation des métaux	104
IV.3.1 Spéciation des métaux dans la phase liquide.....	104
IV.3.2 Spéciation des métaux dans les sédiments	105
V. <i>Interactions eau – sédiments.....</i>	109
V.1 Types de réactions de surface	110
V.1.1 Adsorption.....	110
V.1.2 Désorption	110
V.1.3 Précipitation – coprécipitation	111
V.2 Autres réactions	111
V.2.1 Complexation de la matière organique.....	111
V.2.2 Association au réseau cristallin	113
V.2.3 Oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse.....	114
V.3 Facteurs influençant l'adsorption et la désorption des métaux des sédiments	115
V.3.1 Influence du pH.....	115
V.3.2 Influence du potentiel redox (Salomons et Förstner, 1984)	116
VI. <i>Comportement du nickel Dans les sédiments.....</i>	118
SYNTHESE DE LA DEUXIÈME PARTIE.....	122

3^{ÈME} PARTIE : APPLICATIONS REGIONALES	123
A - LE CHAMP CAPTANT DES ANSEREUILLES.....	125
I. Introduction.....	125
II. Investigations.....	126
II.1 Précédents.....	126
II.2 Domaines d'investigations.....	128
II.3 Méthodes d'interprétation.....	128
III. Description du champ captant.....	129
III.1 Géologie du site.....	129
III.2 Hydrogéologie.....	129
III.3 Caractéristiques de l'eau de la craie.....	132
III.3.1 Analyses chimiques.....	132
III.3.2 Spéciation des métaux.....	132
III.3.3 Etude de la relation Nickel - Sulfates.....	136
IV. Résultats des investigations.....	143
IV.1 Le canal de la Deûle.....	143
IV.1.1 Qualité de l'eau de la Deûle.....	143
IV.1.2 Etude horizontale des sédiments de la Deûle de l'amont à l'aval.....	150
IV.1.3 Migration verticale des métaux dans les sédiments de la Deûle.....	168
IV.1.4 Synthèse sur le canal de la Deûle.....	195
IV.2 Etude de l'impact de la Tortue.....	197
IV.2.1 Introduction.....	197
IV.2.2 Résultats.....	199
IV.3 Le dépôt de boues de curage du canal.....	202
V. Synthèse des données sur le champ captant des ansereuilles.....	205
B- LE CHAMP CAPTANT DE FLERS EN ESCREBIEUX.....	208
I. INTRODUCTION.....	208
I.1 Contexte géologique.....	210
I.2 Contexte hydrogéologique.....	210
I.3 Problématique.....	212
II. INVESTIGATIONS.....	212
II.1 Recherche de la source d'apport.....	212
II.1.1 1 ^{ère} étape :.....	212
II.1.2 2 ^{ème} étape.....	213
II.1.3 3 ^{ème} étape.....	217
II.2 Recherche du mécanisme d'apparition du nickel sur les forages.....	220
II.2.1 Relation entre le nickel et les nitrates.....	221
II.2.2 Relation entre le nickel et les sulfates.....	222
II.2.3 Relation entre les nitrates et les sulfates.....	223
II.2.4 Interprétation.....	223
III. SYNTHÈSE DES DONNÉES SUR LE CHAMP CAPTANT DE FLERS-EN-ESCREBIEUX.....	227
CONCLUSION.....	230
BIBLIOGRAPHIE.....	233
ANNEXES.....	248

LISTE DES FIGURES

Figure I-A- 1 :	Diagramme Eh-pH du système As-O-H (d'après Brookins, 1978).	16
Figure I-A- 2 :	Répétabilité r et reproductibilité R en fonction du niveau de concentration	30
Figure I-A- 3 :	Coefficients de variation CV_r et CV_R en fonction du niveau de concentration	30
Figure I-A- 4 :	Cartographie de l'arsenic.	34
Figure I-A- 5 :	Diagramme Eh-pH du système As—Ba—H₂O	40
Figure I-A- 6 :	Effet du pH sur l'adsorption de l'arsenic	42
Figure I-A- 7 :	Effet de la teneur en sulfates et chlorures sur l'adsorption de l'arsenic	43
Figure I-A- 8 :	Efficacité des différentes membranes pour l'élimination de l'arsenic	45
Figure I-A- 9 :	Avantage de la filtration membranaire sur la filtration classique pour l'élimination de l'arsenic après coagulation-floculation-décantation	46
Figure I-B-1 :	Diagramme Eh-pH du système Ni-O-H : $a_{Ni} = 10^4$ ou 10^6 (Brookins, 1988).	49
Figure I-B-2 :	Diagramme Eh-pH du système Ni-O-H-S (Brookins, 1988).	50
Figure I-B-3 :	Structure de FeS contenant des atomes de Co ou de Ni en remplacement du fer	52
Figure I-B-4 :	Schéma du relargage du nickel par la pyrite.	53
Figure I-B-5 :	Répartition du nickel primaire en 1992 selon les différentes productions	56
Figure I-B-6 :	Utilisations du nickel, répartition en 1992.	57
Figure I-B-7 :	Schéma du programme électrothermique.	65
Figure I-B-8 :	Cartographie du nickel.	73
Figure I-B-9 :	Contamination des eaux de surface par le nickel.	74
Figure I-B-10 :	Répartition des échantillons par gamme de concentrations pour le Nord.	75
Figure I-B-11 :	Carte de la répartition des teneurs en nickel dans le bassin Artois-Picardie.	76
Figure I-B-12 :	Elimination du nickel en % de la concentration initiale en fonction du pH.	80
Figure I-B-13 :	Isothermes de l'adsorption du nickel sur une argile en fonction du pH.	81
Figure I-B-14 :	Effet du temps et de la concentration sur l'élimination du Ni(II) par l'adsorption sur la wollastonite.	82
Figure I-B-15 :	Pourcentage d'élimination du Nickel (II) par adsorption sur la wollastonite	82
Figure I-B-16 :	Elimination du nickel sur une argile traitée avec du chlorure de sodium	84
Figure I-B-17 :	Elimination du nickel sur une argile traitée avec du nitrate d'ammonium.	84
Figure I-B-18 :	Rejet de métaux (R) en fonction du pH. Polymère : PEI.	87
Figure II- 1 :	Charges diverses apportées à un cours d'eau	90
Figure II- 2 :	Granulométrie : classification selon différents auteurs	91
Figure II- 3 :	Drague à main	97
Figure II- 4 :	Bennes	98
Figure II- 5 :	Carottiers	98
Figure II- 6 :	Mobilité et biodisponibilité des éléments en trace du sol	103
Figure II- 7 :	Schéma d'un système d'échange eau-sédiment.	109
Figure II- 8 :	Structure d'acides humiques	112
Figure II- 9 :	Structure d'acides fulviques	113
Figure II- 10 :	Schéma en perspective de la structure d'une argile de type smectite	114
Figure II- 11 :	Evolution de la solubilité des métaux en fonction du pH et du Eh	117
Figure II- 12 :	Isothermes d'adsorption de Ni sur : MnO₂, Fe(OH)₃, montmorillonite, acide humique	119
Figure II- 13 :	Isothermes d'adsorption linéarisés	120
Figure II- 14 :	Influence du pH sur l'adsorption du nickel sur l'oxyde de fer et de manganèse.	121

Figure III - A-1 :	<i>Carte de localisation du champ captant des Ansereuilles</i>	124
Figure III - A-2 :	<i>Champ captant des Ansereuilles : implantation des forages AEP</i>	125
Figure III - A-3 :	<i>Courbes isovaleurs des teneurs en nickel sur les Ansereuilles</i>	126
Figure III - A-4 :	<i>Schéma des relations Deule-alluvions-craie</i>	127
Figure III - A-5 :	<i>Coupe géologique au niveau du champ captant des Ansereuilles</i>	130
Figure III - A-6 :	<i>Carte géologique du champ captant des Ansereuilles</i>	131
Figure III - A-7 :	<i>Situation de l'eau étudiée sur le diagramme Eh-pH du nickel</i>	135
Figure III - A-8 :	<i>Schéma d'un nodule de marcassite</i>	136
Figure III - A-9 :	<i>Photographie d'une marcassite</i>	136
Figure III - A-10 :	<i>Relation entre le nickel et les sulfates dans les eaux de Belgique</i>	138
Figure III - A-11 :	<i>Relation entre le nickel et les sulfates dans la craie en Belgique</i>	139
Figure III - A-12 :	<i>Relation entre le nickel et les sulfates dans les calcaires en Belgique</i>	139
Figure III - A-13 :	<i>Relation entre le nickel et les sulfates dans l'eau des forages des Ansereuilles</i>	140
Figure III - A-14 :	<i>Relation entre le nickel et les sulfates sur les forages long de la Deûle</i>	141
Figure III - A-15 :	<i>Relation entre le fer et les sulfates sur les forages des Ansereuilles</i>	141
Figure III - A-16 :	<i>Comparaison des concentrations en nickel dans l'eau et les sédiments</i>	144
Figure III - A-17 :	<i>Sonde multiparamètre</i>	145
Figure III - A-18 :	<i>Points de mesure des paramètres d'oxydo-réduction dans la Deûle</i>	145
Figure III - A-19 :	<i>Représentation des eaux de la Deûle sur le diagramme Eh pH du nickel</i>	147
Figure III - A-20 :	<i>Schéma de fonctionnement du carottier à piston</i>	150
Figure III - A-21 :	<i>Localisation des points de prélèvement des sédiments</i>	152
Figure III - A-22 :	<i>Evolution des métaux dans les sédiments de la Deûle et du canal d'Aire</i>	158
Figure III - A-23 :	<i>Projection dans le plan 1-2 du nuage de points</i>	163
Figure III - A-24 :	<i>Localisation des points échantillonnés en 1984</i>	165
Figure III - A-25 :	<i>Emplacement des points de prélèvement</i>	169
Figure III - A-26 :	<i>Evolution des teneurs en métaux dans les différents types d'eau</i>	170
Figure III - A-27 :	<i>Répartition granulométrique</i>	172
Figure III - A-28 :	<i>Evolution des teneurs en métaux dans les sédiments avec la profondeur</i>	178
Figure III - A-29 :	<i>Répartition du Nickel</i>	182
Figure III - A-30 :	<i>Répartition du cadmium</i>	184
Figure III - A-31 :	<i>Répartition du cuivre</i>	185
Figure III - A-32 :	<i>Répartition du zinc</i>	186
Figure III - A-33 :	<i>Répartition du plomb</i>	187
Figure III - A-34 :	<i>Récapitulatif des différentes eaux sur le diagramme Eh-pH du nickel</i>	196
Figure III - A-35 :	<i>Schéma des rigoles d'assèchement du marais de la Deûle</i>	198
Figure III - A-36 :	<i>Plan d'implantation des dépôts de boues de curage</i>	201
Figure III - A-37 :	<i>Plan du dépôt avec implantation des piézomètres Pz14 et Pz14a</i>	204
Figure III - B- 1 :	<i>Carte du PIG de l'Escrebieux</i>	207
Figure III - B- 2 :	<i>Carte géologique</i>	209
Figure III - B- 3 :	<i>Graphique de l'évolution des nitrates dans l'espace, de l'ouest vers l'est</i>	211
Figure III - B- 4 :	<i>Implantation des forages du champ captant de Flers en Escrebieux</i>	212
Figure III - B- 5 :	<i>Implantation des sondages géologiques et des piézomètres</i>	215
Figure III - B- 6 :	<i>Carte de localisation du recouvrement argileux</i>	216
Figure III - B- 7 :	<i>Situation des différents types d'eau sur le diagramme Eh-pH du nickel</i>	219
Figure III - B- 8 :	<i>Relation entre les concentrations en nickel et en nitrates sur les forages de Flers en Escrebieux et d'Esquerchin</i>	221
Figure III - B- 9 :	<i>Etude de la relation entre le nickel et les sulfates sur les forages de Flers en Escrebieux</i>	222
Figure III - B- 10 :	<i>Etude de la relation entre les nitrates et les sulfates sur le champ captant de Flers en Escrebieux</i>	223
Figure III - B- 11 :	<i>Etude de la relation entre le fer dissous et les sulfates sur le champ captant de Flers en Escrebieux</i>	224
Figure III - B- 12 :	<i>Etude de la relation Fe/NO₃ sur le champs captant de Flers en Escrebieux</i>	225

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I-A- 1 : Production d'arsenic dans le monde exprimée en tonnes.....</i>	19
<i>Tableau I-A- 2 : Dosage de l'arsenic : récapitulatif des méthodes les plus utilisées.....</i>	28
<i>Tableau I-A- 3 : Valeurs de fidélité observées.....</i>	29
<i>Tableau I-A- 4 : Méthodes utilisées par les laboratoires (25 à 45 laboratoires).....</i>	29
<i>Tableau I-A- 5 : Résultats sur l'arsenic. Base de données Lyonnaise des Eaux entre 1982 et 1995.....</i>	33
<i>Tableau I-A- 6 : Produits de solubilité de différents composés arsenicaux (Arsenic V).....</i>	36
<i>Tableau I-A- 7 : Influence de la quantité de fer ajouté sur l'élimination de l'arsenic.....</i>	37
<i>Tableau I-A- 8 : Influence de la concentration en arsenic sur le pourcentage d'élimination.....</i>	37
<i>Tableau I-A- 9 : Pourcentages d'élimination de l'arsenic par les sels de fer et d'aluminium.....</i>	39
<i>Tableau I-A- 10 : Influence du sel d'aluminium utilisé sur l'élimination de l'arsenic V.....</i>	39
<i>Tableau I-A- 11 : Paramètres d'adsorption de AsV en fonction du pH.....</i>	45
<i>Tableau I-B-1 Récapitulatif des méthodes analytiques.....</i>	63
<i>Tableau I-B-2 Programme électrothermique pour le dosage du nickel.....</i>	65
<i>Tableau I-B-3 Résultats des essais interlaboratoires sur le nickel.....</i>	69
<i>Tableau I-B-4 Résultats sur le nickel. Base de données Lyonnaise des Eaux (CIRSEE).....</i>	71
<i>Tableau I-B-5 Coût d'élimination du nickel (d'après Hawash et al, 1994).....</i>	83
<i>Tableau II-1 : Concentrations moyennes en métaux dans les sédiments fluviaux et marins.....</i>	94
<i>Tableau II-2 : Procédure d'attaque sélective.....</i>	106
<i>Tableau II-3 : Capacité d'échange cationique de solides types.....</i>	115
<i>Tableau II-4 : Influences possibles de l'acidification sur le comportement des métaux traces.....</i>	116
<i>Tableau III-A-1 : Comparaison de modèles géochimiques.....</i>	133
<i>Tableau III-A-2 : Spéciation des métaux dans l'eau de la craie du forage A11 des Ansereuilles)....</i>	134
<i>Tableau III-A-3 : Concentrations en nickel près d'une mine de marcassite en Belgique.....</i>	137
<i>Tableau III-A-4 : Teneurs en nickel dans l'eau pour des marcassites contenant 400 ppm de nickel.....</i>	137
<i>Tableau III-A-5 : Comparaison des teneurs en métaux dans l'eau et les M.E.S. de la Deûle.....</i>	143
<i>Tableau III-A-6 : Valeurs de pH, Eh, O₂ dissous et température mesurées dans la Deûle.....</i>	146
<i>Tableau III-A-7 : Analyses de sédiments prélevés dans la Deûle et dans le canal d'Aire.....</i>	154
<i>Tableau III-A-8 : Matrice des corrélations.....</i>	161
<i>Tableau III-A-9 : Concentrations en métaux dans les sédiments de la Deûle en 1984.....</i>	164
<i>Tableau III-A-10 : Comparaison des différents types d'eau en 1984 et 1997.....</i>	171
<i>Tableau III-A-11 : Composition minéralogique des sédiments.....</i>	175
<i>Tableau III-A-12 : Teneurs en éléments dans les sédiments prélevés face aux Ansereuilles.....</i>	176
<i>Tableau III-A-13 : Schéma de spéciation utilisé pour les sédiments de la Deûle.....</i>	181
<i>Tableau III-A-14 : Essai avec eau de la Deûle : rapport des concentrations finales/initiales.....</i>	189
<i>Tableau III-A-15 : Matrice des corrélations lamise en solution avec l'eau de la Deûle.....</i>	190
<i>Tableau III-A-16 : Essai avec de l'EDTA: rapport des concentrations finales/initiales.....</i>	191
<i>Tableau III-A-17 : Matrice des corrélations.....</i>	191
<i>Tableau III-A-18 : Coefficients de partage solide/liquide pour les différents horizons (Rd en l/g).....</i>	192
<i>Tableau III-A-19 : Rd calculé pour l'expérience de mise en solution avec l'eau du canal.....</i>	192
<i>Tableau III-A-20 : Rd calculé pour l'expérience de mise en solution avec ajout d'EDTA.....</i>	193
<i>Tableau III-A-21 : Analyses d'échantillons d'eau de la Tortue.....</i>	199
<i>Tableau III-A-22 : Analyses physico-chimiques de l'eau (in situ avec sonde multiparamètre).....</i>	199
<i>Tableau III-A-23 : Analyses de sédiments.....</i>	200
<i>Tableau III-A-24 : Mesures de pH, Eh, T et O₂ dissous dans le Pz14 des Ansereuilles.....</i>	202
<i>Tableau III- B- 1 : Teneurs moyennes en nickel et débits des forages.....</i>	213
<i>Tableau III- B- 2 : Analyses de nickel sur des échantillons de sols à Flers en Escrebieux.....</i>	217
<i>Tableau III- B- 3 : Analyses de nickel sur les eaux échantillonnées.....</i>	218
<i>Tableau III- B- 4 : Teneurs en nitrates, nickel, sulfates, fer, pH et Eh au passage en captivité.....</i>	220
<i>Tableau III- B- 5 : Processus redox dans un aquifère clos classés par potentiels décroissants.....</i>	224

INTRODUCTION

Les éléments minéraux sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement, notamment dans les eaux. Parmi eux, les métaux peuvent être responsables de graves nuisances ; en effet, bien que certains, à l'état de traces, soient indispensables à la vie, leurs formes biodisponibles sont toxiques si elles sont absorbées à des doses importantes. Dans certains cas cette toxicité peut être grave (mercure, cadmium, plomb) et se manifeste à court ou à long terme chez l'homme et l'animal susceptibles d'être contaminés par consommation d'eau ou d'aliments pollués directement ou par l'intermédiaire des chaînes alimentaires.

La présence de métaux dans les différents compartiments de l'environnement a une origine naturelle (fond géochimique, érosion des sols, éruptions volcaniques, retombées atmosphériques) et également humaine par l'émission de nombreux dérivés métalliques sous forme de déchets solides, d'effluents ou d'émissions atmosphériques.

Parmi les cellules de l'environnement, celui auquel l'homme est directement soumis est l'eau potable mais sa qualité est directement liée à celle des sols, des sédiments et de l'air.

L'eau potable fait l'objet de normes strictes recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.) et fixées par une Directive Européenne et des lois nationales. Ces normes concernent tous les paramètres, organoleptiques, physico-chimiques, microbiologiques.

La Directive Européenne 80/778/CEE du 15/07/1980 a été révisée et un nouveau texte est paru en Novembre 1998. Cette nouvelle Directive n° 98/83/CEE du 3/11/1998 qui doit être transcrite en droit français avant Novembre 2000, prévoit des abaissements de normes sur plusieurs paramètres dont des métaux comme le plomb, l'arsenic et le nickel.

Le plomb n'est généralement pas détecté dans la ressource en eau et sa présence est essentiellement liée aux réseaux de distribution.

L'arsenic et le nickel peuvent être présents en quantité importante dans la ressource au regard de la nouvelle Directive et ceci de façon naturelle, surtout pour l'arsenic, ou anthropique.

Depuis déjà quelques années, la présence de nickel et d'arsenic a été observée sur plusieurs captages et champs captants servant à l'alimentation en eau potable. L'abaissement de la Concentration Maximale Admissible (C.M.A.) sur ces éléments va rendre difficile l'exploitation de certains secteurs.

Un groupe de travail de l'Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux (A.G.H.T.M.) a été créé en octobre 1996 afin de dresser un bilan sur l'occurrence et la connaissance de ces deux éléments dans l'eau de distribution et d'évaluer l'impact du changement de norme.

Le présent travail a pour origine la présence de nickel sur un champ captant important situé au Sud de l'agglomération lilloise. Certains forages contiennent des quantités de nickel supérieures à la norme actuelle et à fortiori future. Avant d'adopter une solution de traitement il serait plus judicieux de trouver la cause et le mécanisme de pollution afin de pouvoir stopper son évolution. Le sujet de cette thèse est donc d'étudier la migration des micropolluants minéraux, en particulier du nickel, vers la nappe de la craie. Le but étant d'élucider la présence de nickel dans l'eau de la craie en déterminant l'origine de la pollution et la façon dont se fait le transfert de l'élément.

La première partie de cette étude sera consacrée à l'arsenic et au nickel dans les eaux naturelles au regard de la nouvelle Directive Européenne avec des données chimiques, toxicologiques, analytiques et les moyens de traitement.

La seconde décrit l'accumulation des métaux dans les sédiments ainsi que les différentes réactions et les facteurs d'influence qui régissent les interactions métaux – sédiments. Outre le comportement général des métaux, on s'intéressera plus particulièrement à l'arsenic et au nickel.

La troisième partie est une application des problèmes posés par le nickel dans l'eau potable avec les différentes recherches menées sur deux champs captants contenant du nickel. On présentera les différentes hypothèses concernant la source d'apport en nickel et pour chacune on tentera d'expliquer le phénomène impliqué en s'appuyant sur les analyses et les études sur le terrain.

1^{ERE} PARTIE : L'ARSENIC ET LE NICKEL DANS

LA RESSOURCE EN EAU

INTRODUCTION

Cette première partie fait la synthèse des données rassemblées par un groupe de travail de la Commission d'Hydrologie Appliquée de l'A.G.H.T.M.¹ intitulé « les micropolluants minéraux dans les eaux de distribution » dont j'ai assuré le suivi et l'organisation en assistant le Pr Maillot.

Ce groupe de travail a été créé en 1996 afin de tenter de répondre aux nombreuses interrogations quant au bien fondé des seuils proposés dans la nouvelle Directive européenne sur l'eau potable.

Le groupe de travail s'est focalisé sur deux éléments minéraux susceptibles de poser des problèmes, l'arsenic et le nickel dont les seuils vont être abaissés respectivement à 10 µg/L et 20 µg/L.

Les objectifs du groupe de travail ont été successivement :

- d'examiner une évaluation plus réaliste des risques concernant le consommateur en tenant compte de différentes voies d'exposition et des autres sources de contamination,
- de vérifier la fiabilité des méthodes d'analyse actuellement recommandées ou en cours de mise au point,
- de réaliser l'inventaire des niveaux de contamination des ressources utilisées pour la production d'eaux destinées à la consommation en s'interrogeant notamment sur la nature et l'origine des formes présentes,
- de répertorier les technologies de traitement applicables ou en cours de développement permettant d'être en accord avec les exigences de la Directive, tout en tenant compte des enjeux financiers en résultant.

Deux chapitres distincts ont été faits pour plus de clarté, l'un sur l'arsenic et l'autre sur le nickel.

Le chapitre sur le nickel dans les eaux de distribution permet de placer les applications régionales traitées en troisième partie dans un contexte plus général et de présenter les particularités de cet élément dans l'eau.

¹ A.G.H.T.M. : Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux

A - L'ARSENIC EN MILIEU AQUEUX

I. ORIGINES ET FORMES DANS L'ENVIRONNEMENT

I.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ARSENIC

I.1.1 PROPRIETES GENERALES

L'arsenic appartient au groupe Va de la classification périodique : ses propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des métalloïdes. Son numéro atomique est 33 et sa masse atomique 74.9216.

74.92
33 **As**

On connaît 8 isotopes de l'arsenic, mais seul l'isotope ^{75}As est stable et possède de ce fait une abondance de 100%. Les autres isotopes ont une durée de vie relativement brève comme le montrent les durées de demi vie $T_{1/2}$: ^{71}As ($T_{1/2} = 2,7$ jours), ^{72}As ($T_{1/2} = 26$ jours), ^{73}As ($T_{1/2} = 80.3$ jours), ^{74}As ($T_{1/2} = 17.8$ jours) ^{75}As (stable), ^{76}As ($T_{1/2} = 26.3$ jours), ^{77}As ($T_{1/2} = 39.0$ heures), ^{79}As ($T_{1/2} = 9.0$ minutes). (Emsley, 1993)

Sa configuration électronique externe est : $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$. Le degré d'oxydation des espèces de l'arsenic varie de -3 à +5 dans les systèmes aqueux. L'hydrogène arsénié (l'arsine, AsH_3) est un gaz neutre, incolore, extrêmement toxique ayant une odeur alliagée. L'arsine est un puissant agent réducteur même pour des éléments très faiblement oxydants. L'arsenic est également au degré d'oxydation -3 dans les composés suivants : Na_3As , Ca_3As_2 , Zn_3As_2 ou AlAs . A l'état d'oxydation +3, l'arsenic peut exister en solution sous la forme d'un cation, d'un hydroxyde ou d'un oxyanion. L'arsenic forme des halogénures avec les éléments du groupe VII (AsF_3 , AsCl_3 , AsBr_3 , AsI_3) lesquels sont facilement hydrolysés en acide arsénieux, le trichlorure d'arsenic AsCl_3 est le plus important des halogénures ainsi formés. Les arsénites sont aussi des composés trivalents de l'arsenic.

Le pentoxyde d'arsenic (As_2O_5), le pentasulfure d'arsenic (As_2S_5), le pentasélénure (As_2Se_5) et plus précisément les arséniates forment les composés de l'arsenic au degré d'oxydation +5.

Les dérivés inorganiques et organiques de l'arsenic sont généralement classés en deux groupes:

Groupe I : R_3As , R_2AsX , $RAsX_2$, AsX_3

Groupe II : R_3AsX_2 , R_2AsX_3 , $RAsX_4$, AsX_5

R représente les atomes d'hydrogène ou les radicaux aliphatiques ou aromatiques

X représente un atome ou radical électronégatif (F, Cl, Br, OH...).

L'acide arsénieux est le composé le plus oxydé des éléments du groupe I parmi lesquels on retrouve, comme dérivés, les composés tétraalkylés, les dérivés cacodyles et les esters de l'acide arsénieux. L'acide arsénique est le composé le plus oxydé des éléments du groupe II et l'oxyde de triméthyle arsine $(CH_3)_3AsO$ est un des composés les plus réduits. (Léonard, 1991).

L'arsenic était connu des anciens, il aurait été découvert par un certain Albertus Magnus qui l'avait sans doute obtenu à l'état élémentaire vers 1250 par chauffage de son oxyde, l'arsenic « blanc » As_2O_3 , avec du savon. L'origine du nom arsenic en français provient des mots grec $\alpha\rho\sigma\eta\nu$, qui signifiait mâle et $\nu\iota\chi\alpha\nu$, tuer, vaincre. Cette étymologie (conservée dans l'*Arsen* des Allemands) se rattacherait alors à d'anciennes idées philosophiques (Dolique, 1968).

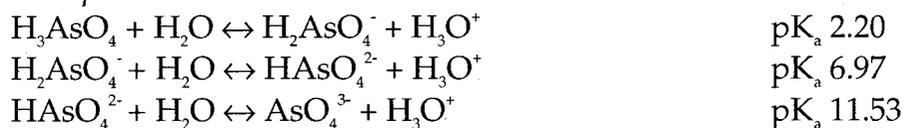
L'arsenic natif existe sous trois formes allotropiques: jaune (α) ; noire (β) et grise (γ). Cette dernière, qui est la forme la plus stable et la plus commune, cristallise dans le système rhomboédrique. L'arsenic, dans ce cas apparaît sous un aspect gris métallique, assez cassant. Sa densité est de $5.73 \text{ (g/cm}^3\text{)}$, son point de fusion est de 1090 (K) et son point de sublimation de 887 (K) , l'arsenic est un mauvais conducteur de l'électricité et de la chaleur (Emsley, 1993).

I.1.2 EQUILIBRES CHIMIQUES DE L'ARSENIC DANS L'EAU

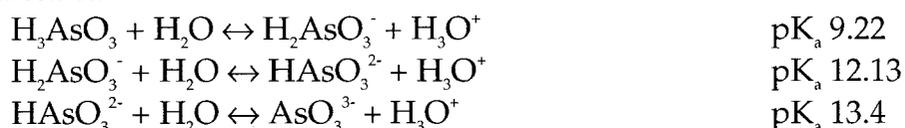
L'anhydride arsénieux et le pentoxyde d'arsenic mis en solution aqueuse sont hydrolysés et forment respectivement l'acide arsénieux et l'acide arsénique en même temps que les formes ionisées correspondantes.

Les équilibres en solution aqueuse de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique sont les suivants (O'Neill, 1995) :

Acide arsénique :



Acide arsénieux :



Les valeurs de pK_a indiquent que les espèces thermodynamiquement stables dans une gamme de pH allant de 6,5 à 8,5 classiquement rencontrée dans les eaux, sont les

suivantes : H_3AsO_3 , H_2AsO_4^- (domaine de stabilité entre pH 2 et pH 7) et HAsO_4^{2-} (thermodynamiquement stable pour des pH > 7). Il faut noter que l'arsenic à l'état d'oxydation +3 est présent en solution sous forme non dissociée, contrairement à l'arsenic +5 qui est essentiellement rencontré sous la forme anionique.

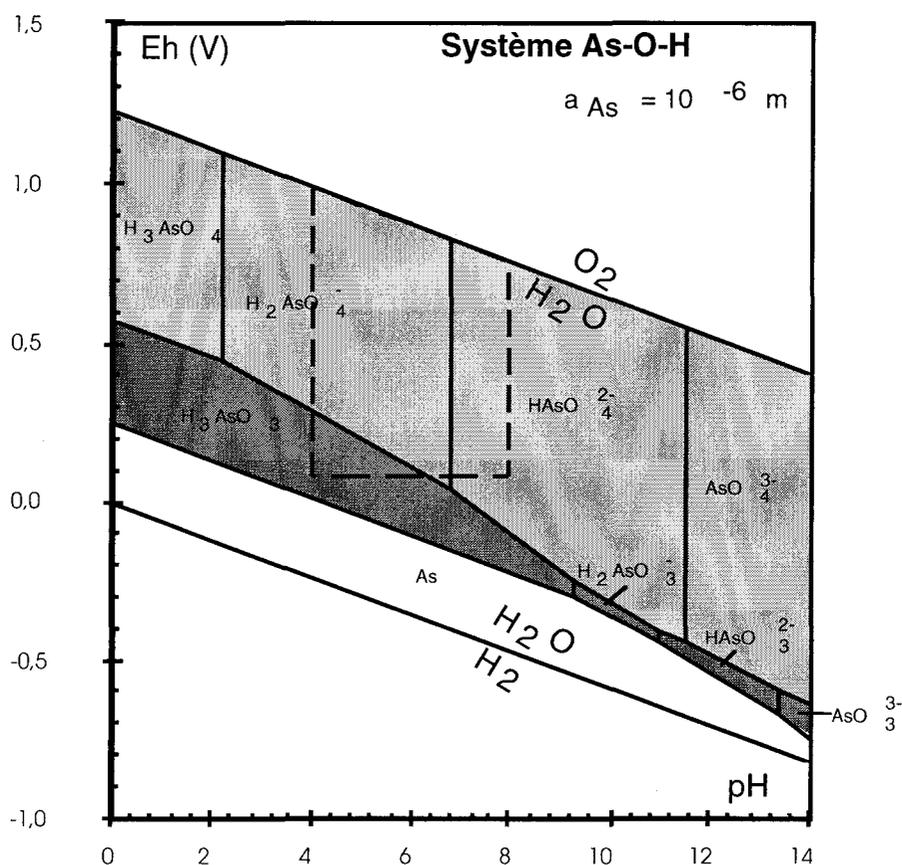


Figure I-A- 1 : Diagramme Eh-pH du système As-O-H (d'après Brookins, 1978). (Gris clair: espèces d'As(V); gris foncé: espèces d'As(III); blanc: As natif)

Nous reportons ci-dessus (cf. figure I-a-1) le diagramme des différentes formes solubles d'arsenic en fonction des valeurs d'Eh et de pH du milieu, ceci pour une concentration totale d'arsenic donnée correspondant à une activité ($a_{\text{As}} = 10^{-6} \text{ M}$).

Dans ce diagramme, le quadrilatère en pointillés correspond aux domaines des eaux naturelles (rivière, océan, eau de mines, marécages). L'augmentation de l'activité a_{As} tend à diminuer le champ de stabilité de As^0 . Dans cette gamme de Eh-pH typique des eaux naturelles les espèces aqueuses H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} sont dominantes. L'espèce H_3AsO_3 peut être dominante dans des eaux plutôt réductrices.

Dans les eaux oxygénées, ayant de fortes valeurs d'Eh, les formes d'acides arséniques sont stables (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ et AsO_4^{3-}). Pour des valeurs d'Eh caractéristiques de conditions modérément réductrices, les formes d'acides arsénieux deviennent stables (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- et HAsO_3^{2-}). Aucun des oxydes d'arsenic, As_2O_5 et As_2O_3 , n'est suffisamment insoluble pour apparaître sur le diagramme. Les

composés AsS et As_2S_3 sont stables à l'état solide pour des valeurs de pH inférieures à 5,5 et des valeurs d'Eh aux alentours de 0. Le composé HAsS_2 (aq) est la forme prédominante pour de faibles pH en présence de sulfure. La forme AsS_2^- est prédominante pour des Eh légèrement négatifs et pour des valeurs de pH supérieures à 5,5. Pour des valeurs d'Eh encore plus faibles, l'arsenic métal est thermodynamiquement stable. A de très faibles valeurs de Eh, l'arsine, AsH_3 , peut se former, celui-ci étant très peu soluble dans l'eau (Levesque, 1984).

I.2 ORIGINE DE L'ARSENIC DANS L'ENVIRONNEMENT

I.2.1 SOURCES NATURELLES

L'arsenic (As) est le 33^{ème} élément en terme d'abondance de la croûte terrestre (Emsley, 1993), sa concentration moyenne est d'environ 1,5 mg/kg. Il est présent en plus forte concentration dans les roches sédimentaires : 13 mg/kg en moyenne dans les marnes et les schistes. Cette concentration dépend également du type de roches ; les roches sédimentaires contenant des quantités en arsenic supérieures aux roches ignées et métamorphiques . On le retrouve également en proportion plus considérable dans certains minerais de cuivre, de zinc et de plomb chez lesquels il est associé sous forme de sulfures. 99% de l'arsenic total présent dans l'environnement est contenu dans les roches (Bhumbla et Keefer, 1994). La forte concentration en arsenic dans certaines roches provient de la facilité avec laquelle cet élément se substitue à la silice, à l'aluminium ou encore au fer dans les réseaux cristallins des minéraux silicatés. Plus de 245 minéraux contenant de l'arsenic ont été identifiés suivant la répartition suivante (O'Neill, 1995) :

- 60% arsénates,
- 20% sulfures et sulphosels,
- 20% arsénides, arsénites, oxydes et arsenic élémentaire.

La capacité de l'arsenic à établir des liaisons avec les ligands soufrés explique son affinité pour les minéraux soufrés. Par exemple, sous des conditions réductrices, la présence de soufre et de fer induira la formation de minéraux de fer soufrés qui vont ensuite coprécipiter avec l'arsenic pour former de l'arsénopyrite (FeAsS).

Les principaux minerais d'arsenic sont deux sulfures, le réalgar et l'orpiment fréquemment juxtaposés au sein des matériaux accompagnateurs. Le réalgar, ou bisulfure, correspond à l'entité chimique (As_2S_2) ; Il contient environ 70% d'arsenic ; il est rouge, tandis que l'orpiment ou trisulfure, correspondant à l'entité (As_2S_3), riche de 61 % d'arsenic, est jaune d'or. On cite également une longue liste d'arséniures divers contenant de 16 à 79 % d'arsenic. (Dolique, 1968). Parmi les sources naturelles, il faut tenir compte du flux d'arsenic atmosphérique qui est également important. Les causes principales sont l'érosion éolienne, l'activité volcanique et la volatilisation de l'arsenic après méthylation par les végétaux ou les bactéries dans les sols (Chilvers, 1987).

1.2.2 SOURCES ANTHROPIQUES

A) DANS L'EAU

Par érosion des sols, lessivage et désagrégation de la roche mère, l'arsenic se retrouve dans les eaux de surface sous forme dissoute ou particulaire. Dans les matières en suspension transportées par certaines rivières, les teneurs sont de l'ordre de 5 mg/kg (Reimann, 1998). La teneur en arsenic dissous dans les eaux océaniques se situe entre 0.5 et 2 µg/L (Michel, 1993). Certaines eaux issues de sols volcaniques peuvent contenir jusqu'à 400 µg/L d'arsenic (Irwin, 1997). Plus généralement, l'arsenic dissous dans les eaux superficielles se trouve à des concentrations inférieures à 10 µg/L (Levesque, 1984). Les apports d'arsenic dans les eaux en provenance des activités humaines sont liés, d'une part, à la production et à l'usage de cet élément ou de produits chimiques dérivés, d'autre part, au fait que l'arsenic constitue l'un des sous produits majeurs de la métallurgie des métaux non ferreux tels que le cuivre, le zinc, le plomb, l'or et le cobalt. Des concentrations comprises entre 45 et 140 µg/L d'arsenic ont été observées au Canada dans les eaux de surface qui se trouvent près des mines d'or ou des installations de grillage de minerai (Gouvernement du Canada, 1993). A cette activité liée aux métaux non ferreux, il convient d'ajouter ce qui résulte de l'utilisation des combustibles fossiles tels que le charbon et le pétrole, ainsi que la production et le traitement des phosphates naturels qui contiennent de l'arsenic à l'état de trace. Les composés arséniés ont été largement utilisés (comme agents thérapeutiques, toxiques, pesticides) et le sont encore actuellement, en micro-électronique et pour la protection du bois. Néanmoins, les sources d'arsenic les plus importantes semblent découler de l'usage de ces dérivés en agriculture (ces derniers sont, toutefois, et sauf exception actuellement interdits en Europe). Une étude récente réalisée au Réseau National de Santé Publique en 1997 donne un état de la contamination des eaux de consommation par l'arsenic en France (Ledrans et Grossier, 1998).

B) DANS L'ATMOSPHERE

Dans l'air, le grillage du minerai de cuivre et son raffinage ultérieur fournirait la contribution la plus importante à la pollution atmosphérique avec un flux d'arsenic de 12 080 tonnes/an. Le grillage des minerais de plomb et de zinc apporte aussi une contribution non négligeable de 2 210 tonnes/an (Chilvers et Peterson, 1987), sans commune mesure avec celle du cuivre. La production d'acier, bien que 200 fois supérieure à celle du cuivre en tonnage, ne contribue que pour une part très insignifiante au rejet atmosphérique global. L'arsenic est principalement présent sous la forme de particules de trioxyde d'arsenic, avec un niveau de fond de l'ordre de 0.5 à 1 ng/m³ en zone rurale et de 1,5 à 190 ng/m³ en zone urbaine (Reimann, 1998). Cependant, près des fonderies ou des installations d'incinération (charbon, déchets, etc.), les niveaux peuvent atteindre et même dépasser les 1000 ng/m³. Même si la plus grande partie de l'arsenic atmosphérique est associée à de petites particules (diamètre < 1µm), une proportion de 1 à 5% peut se retrouver dans la phase vapeur (Walsh, 1979a). L'arsenic est éliminé de l'atmosphère soit par dépôt sec, soit par la

pluie ; les vitesses de dépôts sont en général les plus élevées à proximité immédiate des sources. Le temps de résidence moyen de l'arsenic dans l'atmosphère a été estimé à environ 9 jours (Walsh, 1979b).

I.2.3 PRODUCTION ET UTILISATIONS

A) PRODUCTION

La production mondiale d'arsenic exprimée en anhydride arsénieux (As_2O_3) en 1995 était estimée à 43 000 tonnes. Le tableau I-A-1 suivant donne une indication concernant les principaux pays producteurs. Les Etats-Unis, ne produisent plus d'arsenic depuis 1985 et importent la totalité de leurs besoins sous la forme d'arsenic métal et de trioxyde d'arsenic soit environ 7 700 tonnes d'As et 28 000 tonnes d' As_2O_3 pour l'année 1990. La France dans les années 60 tenait une place importante comme producteur d'arsenic. La présence de minerais et leur éventuelle exploitation est signalée dans les départements suivants : Aude (dans la concession de Salsigne, le minerai est exploité en outre pour sa teneur en or, en bismuth et en plomb), Creuse, Haute Vienne (Saint - Yriex), Maine et Loire (gisement de la Bellière), Mayenne (gisement de la Lucette), Pyrénées - Orientales (flanc nord du Canigou), Vosges (région de Sainte - Marie - aux - Mines) et Corse. (Dolique, 1968).

Tableau I-A- 1 : Production d'arsenic dans le monde exprimée en tonnes. Le trioxyde d'arsenic contient 75.7% d'arsenic en poids. (Mineral Commodity Summaries).

Pays producteur	Production (As_2O_3)
Belgique	2 000
Chili	6 300
Chine	13 000
France	6 000
Ghana	500
Kazakhstan	1 500
Mexique	4 400
Namibie	2 300
philippines	2 000
Russie	1 500
Autres pays	3 500
Total	43 000

B) UTILISATIONS

Les activités suivantes sont particulièrement connues du fait de leur usage de produits à base d'arsenic :

- l'industrie chimique, pharmaceutique et phytosanitaire.
- L'industrie du verre,

- La sidérurgie, en tant que sous-produit dans les fonderies,
- L'industrie des peintures (vert de Schweinfurt ou vert de Paris) : acéto arsénite de cuivre,
- L'industrie du cuir (tanneries),
- L'industrie de l'armement (alliages avec le plomb...),
- L'industrie du bois (traitement du bois par les formulations à base de cuivre, chrome et arsenic appelées « CCA compounds »),
- L'industrie minière, en tant que résidus miniers (stérils et haldes),

I.3 DISTRIBUTION DE L'ARSENIC

Composés principaux de l'arsenic

As_2O_3 : anhydride arsénieux

As_2O_5 : anhydride arsénique

NaAsO_2 : arsénite de sodium

$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})_2$: acide méthylarsonique

$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$: acide diméthylarsinique (acide cacodylique)

Les espèces arséniées présentes dans les eaux naturelles sont les arséniates H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} , les arsénites H_3AsO_3 et les espèces méthylées MMAA (acide méthylarsonique) et DMAA (acide diméthylarsinique). La forme sous laquelle l'arsenic peut se trouver dans l'eau est contrôlée par les paramètres suivants : le pH, le Eh et l'activité bactérienne. Lorsque l' As_2O_3 se dépose directement sur l'eau de surface aérobie, il est hydrolysé en espèces As(III), surtout en arsénite (H_3AsO_3). L'arsénite, qui est thermodynamiquement instable, a tendance à s'oxyder en espèces As(V) dissoutes, principalement en HAsO_4^{2-} et H_2AsO_4^- (arséniates). Cette oxydation est relativement lente mais peut toutefois être accélérée par des oxydants chimiques tels que les oxyhydroxydes de fer et de manganèse (De vitre et al., 1991) ou par l'action de certaines bactéries (Cullen et Reimer, 1989). Dans des conditions anaérobies comme celles qui prévalent dans certaines eaux lacustres ou marines profondes comme les eaux souterraines, les arséniates subissent une réduction chimique en arsénite (Masscheleyn et al., 1991). Des réactions biochimiques associées aux proliférations phytoplanctoniques dans les eaux de surface oxygénées peuvent également mener à la réduction des arséniates en arsénites et à la production de petites quantités de composés arsénicaux méthylés.

II. RAPPELS TOXICOLOGIQUES

II.1 METABOLISME DE L'ARSENIC

Seul l'arsenic ingéré sera pris en compte en excluant l'inhalation et la voie cutanée qui pour l'eau de boisson sont des voies mineures.

Plus de 90% de l'arsenic inorganique contenu dans l'eau de boisson est absorbé par voie gastro-intestinale. Il est ensuite transporté par le sang dans différents organes, principalement sous forme d'acide diméthylarsinique après avoir subi un processus de méthylation primaire au niveau du foie (Fowle et al., 1991).

L'arsenic inorganique ingéré est excrété en grande partie dans l'urine sous forme inorganique ou méthylée (acide méthylarsonique et diméthylarsinique). Les autres voies d'excrétion sont les cheveux et les ongles. Sa demi-vie biologique est comprise entre 2 et 40 jours (OMS, 1981; Smith et al., 1992).

II.2 IMPACT SUR LA SANTE DE L'HOMME

II.2.1 TOXICITE AIGUË

De longue date, l'arsenic est connu pour être un poison. L'ingestion d'une dose massive d'arsenic se traduit par des troubles digestifs parfois graves : vomissements, douleurs abdominales, diarrhées hémorragiques. Ces troubles peuvent parfois être associés à une chute tensionnelle ou un état de choc (INRS, 1992).

La dose létale pour l'homme est comprise entre 70 et 180 mg de trioxyde d'arsenic. Les composés organiques sont moins toxiques que les composés minéraux. L'homme est beaucoup plus sensible que les animaux de laboratoire à l'arsenic (IARC, 1980).

II.2.2 TOXICITE CHRONIQUE

L'exposition chronique à l'arsenic entraîne des troubles cutanés de type hyperkératose palmaire et plantaire et de pigmentation noirâtre des plantes de pieds (mélanodermie plantaire) encore appelé "maladie des pieds noirs" ou "black foot disease" (BFD). Cette maladie est en fait une maladie des petites artères périphériques entraînant une gangrène "sèche" des extrémités (IARC, 1980).

Les autres signes d'une intoxication chronique sont un état de fatigue général, des atteintes cutanées, des neuropathies périphériques, des atteintes cardio-vasculaires (tachycardie, troubles circulatoires).

Plusieurs études épidémiologiques ont mis en évidence une association entre l'ingestion d'arsenic inorganique et les cancers de la peau. Ces cancers se développent après 2 à 20 ans d'exposition. Il existe aussi une association entre l'ingestion d'arsenic inorganique et l'augmentation des incidences de cancers internes (foie, rein, vessie, poumon) (Tsuda et al., 1995).

L'arsenic a donc été classé dans le groupe I "agent cancérigène pour l'homme" par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer).

II.3 RELATION DOSE-REPONSE

L'étude d'évaluation de risque de cancer de la peau associé à l'ingestion d'arsenic menée par L'US EPA en 1988 repose sur l'étude de la prévalence de cancers de la peau (hormis mélanomes) dans la région d'endémie du sud-ouest Taiwanais, étude réalisée par Tseng et al., 1968.

Les auteurs ont trouvé que parmi le groupe des exposés, la prévalence de cancer de la peau augmentait à la fois avec l'âge et avec la concentration, c'est à dire la dose cumulée d'arsenic ingéré. L'application par l'EPA d'un modèle multi-étapes linéarisé a permis d'estimer à 1,75 pour 1000 l'excès de risque de survenue de cancer cutané pour une exposition par ingestion de 1 µg/kg/jour sur une vie entière (70 ans d'exposition). Les hypothèses suivantes ont été retenues : exposition constante depuis la naissance, consommation d'eau de 3,5 l/j pour les hommes et de 2l/j pour les femmes.

En 1992, Smith a estimé, d'après les études réalisées à Taiwan par Tseng et al (1968 et 1977) à 13 pour 1000 l'excès de risque global de mourir d'un cancer du foie, du poumon, du rein ou de la vessie pour une consommation à vie d'un litre d'eau contenant 50 µg/L d'arsenic. Le risque le plus conséquent étant l'apparition de cancer du poumon avec 7 cas pour 1000.

II.4 ETABLISSEMENT DE LA C.M.A.

Les valeurs guides, pour les substances cancérigènes génotoxiques, sont présentées comme étant la concentration dans l'eau de boisson associée à un risque additionnel de cancer de 10^{-5} pour la vie entière (un cas de cancer supplémentaire pour 100 000 personnes dans une population qui consommerait pendant 70 ans une eau de boisson contenant la substance en question à une concentration égale à la valeur guide). L'OMS se base généralement sur une consommation d'eau quotidienne de 2 litres pour une personne de 60 kg.

L'OMS a réévalué sa valeur guide concernant l'arsenic dans l'eau de consommation de 50 à 10 µg/L. Cette réévaluation fait suite à la publication des évaluations de survenue de cancers cutanés et de décès par cancers internes (Smith, 1992) après exposition à de l'arsenic d'origine hydrique.

Lors de la révision de la valeur guide, l'OMS ne disposait pas de données suffisantes sur l'association entre les cancers internes et l'ingestion d'arsenic dans l'eau de boisson pour évaluer quantitativement le risque. D'après les observations effectuées à Taïwan, la concentration associée à un risque additionnel de cancer cutané de 10^{-5} pour la vie entière a été évalué à $0.17 \mu\text{g/L}$ (OMS, 1994). Toutefois en 1993, cette étude d'évaluation des risques était suspectée de surestimer le risque réel de survenue de cancers cutanés. En plus, la limite pratique du dosage de l'arsenic n'était que de $10 \mu\text{g/L}$. **L'OMS a donc retenu comme valeur guide provisoire pour l'arsenic dans l'eau de consommation $10 \mu\text{g/L}$. Le risque additionnel de cancer cutané pour la vie entière associé à cette concentration a été évalué à 6×10^{-4} .**

II.5 CONCLUSION PARTIELLE

La CMA en arsenic dans l'eau de boisson est fixée à $50 \mu\text{g/L}$ par le décret modifié n°89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles. Compte tenu des connaissances actuelles sur les risques de survenue de cancers cutanés ou de cancers d'origine interne (poumon, foie, vessie, rein) liés à une exposition à de l'arsenic d'origine hydrique, la CMA ne garantit pas un niveau de protection satisfaisant : une consommation quotidienne sur la vie entière de 2 litres d'eau à $50 \mu\text{g/L}$ d'arsenic est associée à un excès de risque de survenue de cancers cutanés de 3 pour 1000 et à un excès de risque de décès par cancers d'origine interne (poumon, foie, vessie, rein) de 26 pour 1000 (OMS, 1994; Smith et al., 1992).

D'un point de vue strictement sanitaire, la révision de la CMA de l'arsenic dans l'eau de boisson de 50 à $10 \mu\text{g/L}$, prévue au niveau européen, se justifie donc pleinement. (Ledrans et Grossier, 1997)

III. METHODES D'ANALYSES

III.1 ANALYSE DE L'ARSENIC TOTAL

III.1.1 METHODES

Il existe environ dix méthodes qui permettent un dosage de l'arsenic total. Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux méthodes les plus couramment utilisées dans le domaine de l'analyse de l'eau. Parmi l'ensemble des méthodes recensées, il est possible de citer la colorimétrie, la spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme (FAAS) ou avec atomisation électrothermique (ETAAS) ou encore la génération d'hydrures suivie d'une détection par spectrométrie d'absorption atomique (HG-AAS) ou par fluorescence atomique (HG-AFS), la spectrométrie d'émission atomique dans un plasma d'argon (ICP-AES), la spectrométrie de masse dans un plasma d'argon (ICP-MS), la polarographie (DPASV), la fluorescence des rayons X (XRF) et l'activation neutronique instrumentale (INAA).

- La **spectrométrie d'absorption moléculaire ou colorimétrie** repose sur l'absorption de lumière d'un composé coloré. La première norme française publiée en mars 1967 et révisée en décembre 1975 reposait sur la description de deux méthodes colorimétriques. L'une sur papier, connue sous le nom de méthode Cribier, basée sur la réaction entre l'hydrure d'arsenic et une bandelette de papier imprégnée de chlorure mercurique. L'autre par mesure spectrophotométrique à 535 nm du complexe de coloration rouge formé par la réaction entre l'hydrure d'arsenic et le diéthylthiocarbamate d'argent. Cette dernière méthode ayant fait l'objet d'une publication au niveau de l'ISO en octobre 1992, elle a donc, de ce fait, remplacé la norme française de 1975 et est actuellement disponible à l'AFNOR sous la référence NF EN 2695. Le domaine de dosage est compris entre 0,001 et 0,1 mg/L d'arsenic pour une prise d'essai de 350 mL. La norme ne précise pas la limite de détection.

- La **spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme** ne permet pas d'analyser directement des concentrations inférieures à 1 mg/L d'arsenic aux deux longueurs d'onde utilisables (193.7 et 197.2 nm) dont le domaine optimum de travail se situe entre 50 et 250 mg/L et les sensibilités sont respectivement de 0.78 et 1.2 mg/L. Le fascicule de documentation AFNOR, FDT 90-112 révisé en 1996 ne reprend pas l'élément arsenic compte-tenu de son manque de sensibilité et des interférences sévères qui se produisent lors de son dosage. Pour mesurer des concentrations faibles, il est absolument nécessaire d'utiliser des techniques de préconcentration comme l'extraction par solvant après complexation (APDC/MIBK) ou la concentration sur résine : dans ces conditions, il est alors possible de mesurer des concentrations d'arsenic de l'ordre de 0.05 mg/L.

- La **spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique** est bien adaptée au dosage de l'arsenic (Vendegas et al, 1997), sa masse

caractéristique est de l'ordre de 10 pg en hauteur et de 20 pg en surface de pic (Hoenig et al., 1990). De plus, sa détermination ne nécessite qu'un très faible volume de solution (de l'ordre de 5 à 20 µL). Selon le fascicule de documentation AFNOR, FDT 90-119 révisé en 1996, le domaine de travail se situe entre 5 et 50 µg/L. Pour obtenir des résultats satisfaisants par la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (longueur d'onde 193.7 nm, bande passante 1 nm), l'utilisation d'un modificateur de matrice est indispensable : les plus utilisés sont les suivants (Lobinski, 1996) : Ni(NO₃)₂ ; Ni – acide ascorbique ; Ni – Mg(NO₃)₂ ; Pd ; Pd(NO₃) – Mg(NO₃) et PdCl₂ – K₂S₂O₈. L'utilisation d'une plate-forme de L'vov pour l'atomisation de cet élément est fortement recommandée et les interférences spectrales (fond structuré) dues aux phosphates de Ca et de Mg ne sont efficacement corrigées que par l'utilisation d'un système de correction des absorptions non spécifiques par effet Zeeman. Dans certains cas extrêmes (faibles concentrations en phosphates, il est également possible d'utiliser une correction de fond par arc deutérium ou un système Smith-Hieftje. Dans le cas d'une correction deutérium, des interférences spectrales de raies se manifestent cependant en présence d'Al et de Pt (Hoenig et al., 1990). La limite de détection est de l'ordre du µg /L ; elle peut être abaissée en augmentant le volume injecté dans la mesure de l'efficacité des moyens utilisés pour corriger les effets de matrice qui augmentent dans ce cas.

- **La spectrométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrures** a été utilisée depuis 1972, avec comme atomiseur, un tube chauffé par effet Joule ou à l'aide d'une flamme argon-hydrogène, pour décomposer l'arsine formée. L'utilisation du borohydrure de sodium comme agent réducteur remonte à 1974 (Thompson et al., 1974). Il a remplacé le chlorure d'étain II qui était utilisé également pour ce dosage. Dans le cas de la génération d'hydrures, il est indispensable de procéder à une étape de réduction préalable, à l'aide d'une solution d'iodure de potassium, pour faire passer de l'état d'oxydation As (V) en As (III), l'arsine ne se formant quantitativement qu'en présence d'arsenic trivalent. Pour cette méthode, la gamme dynamique de mesure reste faible, généralement comprise entre 0 et 30 µg/L. La limite de détection de l'arsenic dépend bien évidemment des performances des systèmes utilisés ; il est habituellement possible de mesurer des concentrations de l'ordre de 0.5µg/L. La norme NF EN ISO 11969 de 1996 fait référence à la détermination de l'arsenic par la méthode des hydrures. Elle décrit une méthode pour le dosage de l'arsenic et de ses dérivés organiques dans les eaux à des concentrations comprises entre 1 et 10 µg/L. Les coefficients de répétabilité (CV_r) et de reproductibilité (CV_R) pour une concentration testée de 1.40 µg/L sont respectivement 6,0 et 19 d'après la norme.

- **La spectrométrie de fluorescence atomique après génération d'hydrure** est également bien adaptée au dosage de l'arsenic : elle ne diffère de la méthode précédente que par le système de détection final qui utilise, dans ce cas, un spectromètre de fluorescence atomique. Cette technique décrite en 1978 par Thomson and Reynolds, a été depuis développée par Stockwell (Stockwell, 1992) et commercialisée par la suite. Comparée à la détection par absorption atomique, elle offre une meilleure sensibilité et une gamme dynamique plus étendue (0 à 100 µg/L) tout en étant moins sensible aux interférences. La limite de détection est également

plus faible, de l'ordre de 0.05 µg/L. Cette méthode a été inscrite très récemment au programme du groupe de travail CEN/TC230/WG1.

- **La spectrométrie d'émission atomique avec plasma d'argon** permet de doser simultanément plusieurs éléments à des seuils de concentration assez bas avec une dynamique importante (Lajunen et al., 1992). L'arsenic possède les raies d'émission suivantes : 189,042 ; 193,696 ; 197,197 et 228,812 nm. Les deux raies plus sensibles se trouvent en dessous de 200 nm, domaine dans lequel il est nécessaire de travailler sous vide ou sous balayage d'argon ou d'azote afin d'obtenir une sensibilité intéressante. Cependant selon Thompson et al., 1990, ces raies d'émission sont interférées par des raies de nombreux éléments (Al, Fe, Cr, Co, V, Cd). Ce type d'interférences peut être supprimé en utilisant un générateur d'hydrures à la place du système classique d'introduction de l'échantillon. Dans ces conditions, la limite de détection peut être abaissée à 0.2 µg/L. La norme NF EN ISO 11885 de mars 1998 (NFT 90-136) "Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction" indique une limite de détection de 0.08 mg/L pour la raie As 189.042 nm en utilisant une nébulisation pneumatique. Actuellement, en nébulisation pneumatique, certains constructeurs obtiennent une limite de détection de l'ordre de 1.2 µg/L et si l'on utilise un nébuliseur ultrasonique, il est même possible d'atteindre une limite de détection de 0.8 µg/L pour la raie à 193.696 nm avec une configuration radiale de la torche.

- **La spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon** permet de doser simultanément plusieurs isotopes à des niveaux de concentration très faibles (Thomas et al., 1997). Cependant, pour l'arsenic qui ne possède qu'un seul isotope utilisable avec une abondance de 100% pour la masse $m/z = 75$, la limite de détection observée dépend fortement de l'appareil utilisé. Dans le cas de l'utilisation d'un détecteur quadripolaire, l'ion chlorure est l'interfèrent majeur par la formation de la combinaison polyatomique $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ à la masse $m/z = 75$, car la résolution du système ne dépasse pas 0.5 U AM. Pour doser l'arsenic en présence de fortes concentrations de chlorures, il est nécessaire d'utiliser un spectromètre de haute résolution à secteur magnétique. Actuellement, avec les appareils disponibles sur le marché et pour une configuration standard il est possible de doser l'arsenic au niveau du µg/L en utilisant des formules de correction des interférences (Thomas et al., 1997). Cette limite peut encore être abaissée par l'utilisation d'un nébuliseur ultrasonique. Des progrès technologiques récents nous montrent que, grâce à l'utilisation d'une chambre de collision avant le quadripôle ou d'un système Hexapole, il est possible d'éliminer les ions gênants et d'améliorer le dosage de certains éléments dont notamment l'arsenic. En effet par l'apport d'un gaz comme l'hélium, il est possible de mesurer des concentrations inférieures au µg/L. L'utilisation d'une membrane de désolvatation avant le nébuliseur ultrasonique permet également d'atténuer l'interférence par volatilisation des ions chlorures mais n'autorise pas le dosage des composés organiques volatils de l'arsenic (DMA).

- **La polarographie** est une méthode électrochimique basée sur l'utilisation du mercure qui forme soit un amalgame, soit une adsorption sous forme de complexe avec le métal. Les concentrations détectées sont de l'ordre du ng /L. On mesure l'intensité en fonction du potentiel, celle-ci étant proportionnelle à la concentration

de l'arsenic présent dans l'échantillon. L'arsenic est déterminé par polarographie à impulsions surimposées en milieu HCl 0.1M (Pointeau et al., 1970), le potentiel caractéristique de son pic est de -0.4 V ; il est donc situé sensiblement au même potentiel que le plomb. Il est alors nécessaire d'éliminer celui-ci avant de doser l'arsenic. Cette méthode électrochimique n'est actuellement plus utilisée pour doser l'arsenic et n'a jamais fait l'objet de travaux normatifs.

- **La fluorescence aux rayons X** peut être utilisée pour le dosage de l'arsenic, mais comme la précédente, elle nécessite un appareillage lourd et très coûteux qui ne peut être utilisé en routine. Par ailleurs, la réalisation d'un étalonnage correct est l'une des difficultés essentielles rencontrées. De plus, la détermination quantitative de l'arsenic est rendue très difficile en raison de l'interférence du brome.

L'activation neutronique instrumentale est une méthode qualitative et quantitative d'analyse par radioactivation : elle consiste à identifier et à doser les nucléides contenus dans une substance en les transformant en isotopes radioactifs. L'échantillon est soumis pendant un temps déterminé à un bombardement de particules ou de rayonnements électromagnétiques. La nature et l'énergie des rayonnements émis par les isotopes induits permettent de les identifier, alors que l'intensité de ces rayonnements autorise leur analyse quantitative. Dans le cas de l'arsenic, la détermination est basée sur le comptage du rayonnement γ de l'isotope ^{76}As ($t_{1/2} = 26.4$ h). Une limite de détection de l'ordre du ng/L peut être obtenue en l'absence d'effets matrice importants. Dans le cas contraire il faut procéder à une séparation radio-chimique en utilisant par exemple une technique d'échanges d'ions, d'extraction ou de précipitation (Ray et al., 1972). Cette technique de référence présente une contrainte majeure dans le fait qu'il faut avoir accès à un réacteur nucléaire, ce qui limite le nombre d'utilisateurs.

Les méthodes les plus utilisées pour le dosage de l'arsenic dans les eaux souterraines par les laboratoires travaillant dans le domaine de l'environnement sont : la spectrométrie d'émission atomique avec torche à plasma, la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique et la spectrométrie d'absorption atomique ou de fluorescence atomique avec génération d'hydrure. Ces méthodes sont regroupées dans le tableau I-A-2 ci-après.

III.1.2 ESSAIS INTERLABORATOIRES

Les données ci-après nous ont été aimablement fournies par l'association AGLAE². Le tableau I-A-3 suivant reprend les valeurs de fidélité observées lors des différentes campagnes menées sur le dosage d'arsenic dans les eaux ces quatre dernières années.

Tableau I-A-3 : Valeurs de fidélité observées

Niveau de concentration en $\mu\text{g.L}^{-1}$	Répétabilité r en $\mu\text{g.L}^{-1}$	Reproductibilité R en $\mu\text{g.L}^{-1}$	Coefficient de variation de la répétabilité CV_r en %	Coefficient de variation de la reproductibilité CV_R en %
9,68	1,0	6,4	3,5	23,5
10,06	0,8	6,3	3	22,5
10,11	0,9	2,9	3	10,5
10,37	1,4	2,5	5	8,5
23,08	1,3	7,8	2	12
25,01	1,7	11,3	2,5	16
25,55	1,3	7,9	2	11
25,62	1,8	9,6	2,5	13,5
33,21	1,9	11,3	2	12
46,80	4,0	10,7	3	8
48,42	3,2	10,1	2,5	7,5

Le tableau I-A-4 suivant recense les méthodes utilisées par les laboratoires qui ont participé à ces différents essais.

Tableau I-A-4 : Méthodes utilisées par les laboratoires (25 à 45 laboratoires).

Méthode	Pourcentage de laboratoires ayant mis en œuvre la méthode
Absorption atomique four (FD T 90-119)	65 % des laboratoires
ICP-AES (NF EN ISO 11885)	5 à 10 % des laboratoires
ICP-MS	moins de 5 % des laboratoires
Absorption atomique –technique des hydrures (NF EN ISO 11969)	10 à 20% des laboratoires
Spectrophotométrie au diéthylldithiocarbamate d'argent (NF EN ISO 26595)	aucun laboratoire n'a déclaré avoir mis en œuvre cette méthode
Autres méthodes non identifiées	5% des laboratoires

² A.G.L.A.E. : Association Générale des Laboratoires d'Analyses de l'Environnement.

Les figures I-A-2 et I-A-3 représentent respectivement l'évolution des paramètres répétabilité et reproductibilité en fonction des concentrations en arsenic mesurées, ainsi que l'évolution des coefficients de variation de ces mêmes paramètres.

Figure I-A- 2 : Répétabilité r et reproductibilité R en fonction du niveau de concentration

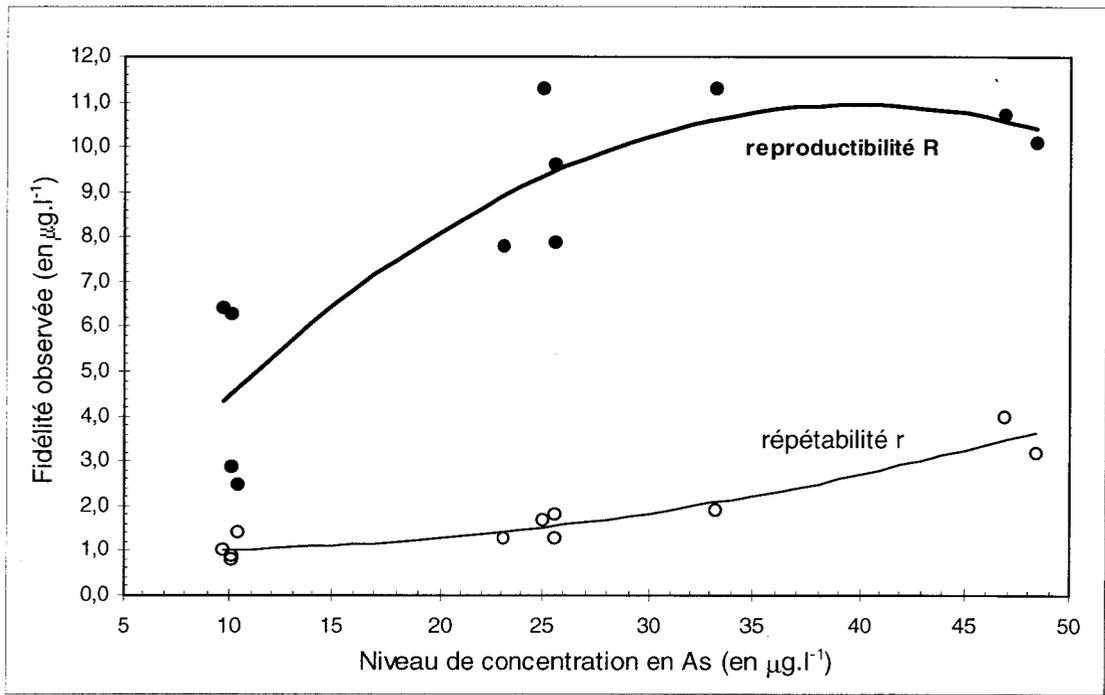
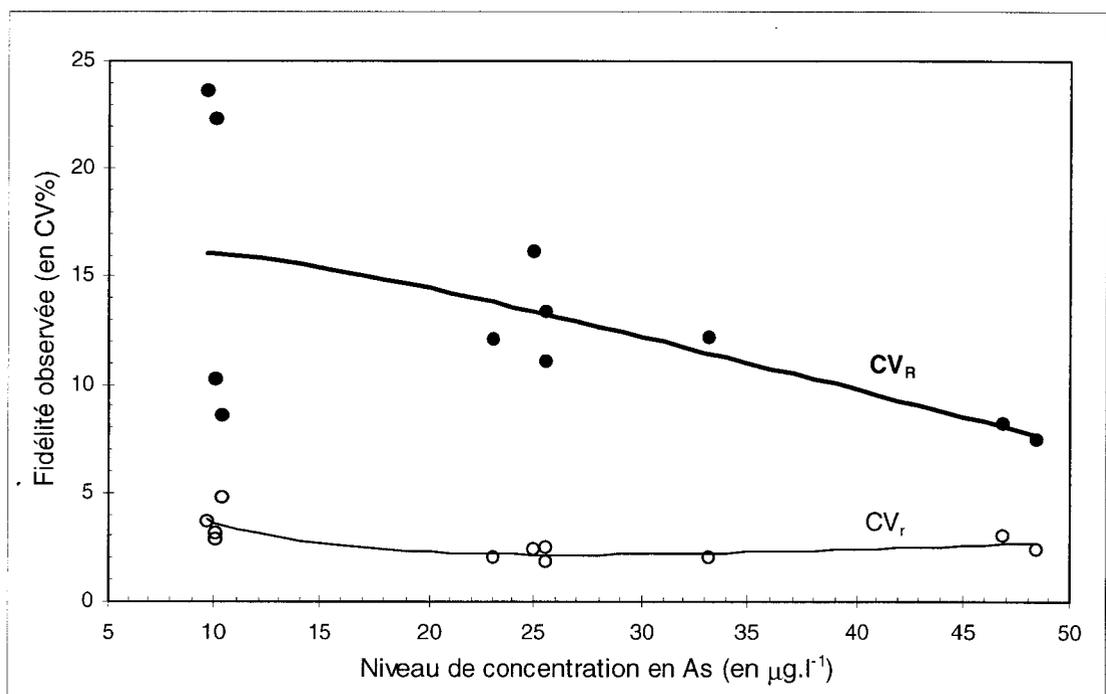


Figure I-A- 3 : Coefficients de variation CV_r et CV_R en fonction du niveau de concentration



III.2 ANALYSE DES FORMES DE L'ARSENIC

Contrairement à ce que l'on observe pour la plupart des autres éléments tels que le mercure, le plomb, le cadmium, l'étain..., les formes minérales de l'arsenic sont plus toxiques que ses formes organiques. En effet, l'arsine présente pour le rat une dose létale 50 (DL50) de 3 mg, l'arsénite de 14 mg et l'arséniate de 20 mg. La strychnine est un poison violent à une dose létale de 16 ng (Leonard et al., 1991 ; Pershagen, 1985 ; Nriagu, 1994). Les acides mono- et diméthylés ne sont pas plus toxiques que l'aspirine. L'arsénobétaine et l'arsénocholine peuvent, quant à eux, être considérés comme non toxiques. La différence de toxicité de ces formes de l'arsenic a conduit les analystes à mettre au point des techniques de séparation de ces composés. La première méthode développée par Grabinski en 1981 était basée sur une séparation par chromatographie sur colonne échangeuse d'ions suivie de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique des fractions collectées. Il fallait utiliser trois réactifs différents pour différencier l'arsénite, l'arséniate, le mono- et le diméthylarséniate. La limite de détection était de l'ordre de 10 µg/L pour chacune des formes d'arsenic.

Avec les développements importants dans le domaine de l'instrumentation de mesure à la disposition de l'analyste, un certain nombre de méthodes analytiques ont été développées au cours des dix dernières années (Martin-Lecuyer et al., 1997 ; Thomas et al., 1995 ; Larsen et al., 1993 ; Larsen, 1998). La séparation des composés est effectuée généralement par chromatographie en phase gazeuse ou liquide et la détection par des détecteurs élémentaires performants (ICP-AES, ICP-MS, QFAAF (Four quartz), éventuellement après minéralisation par UV des formes organiques (arsénocholine et arsénobétaine) dans le cas de la génération d'hydrures. Les premières méthodes de couplage entre la chromatographie liquide haute performance (HPLC) et l'ICP-MS remontent aux années 1989 (Jarvis et al., 1992), les échantillons étudiés étaient des milieux biologiques et des organismes marins. En effet, en raison des concentrations importantes en arsenic total retrouvées chez certains crustacés, il était nécessaire de pouvoir identifier si l'arsenic était majoritairement présent sous forme organique non toxique ou sous forme minérale toxique. Peu de travaux ont été réalisés dans le domaine de l'analyse de l'eau comparativement au nombre de ceux réalisés dans le domaine marin et alimentaire. Récemment, certains auteurs (Thomas et al., 1995, 1997a et 1997b ; Hall et al., 1999) ont utilisé les différentes techniques de couplage pour étudier les formes de l'arsenic dans des eaux de nature variée (rivière, forage, réseau...). Les limites de détection atteintes sont de l'ordre ou inférieures au µg/L aussi bien pour les formes minérales As(III), As(V) que pour les formes méthylées (MMA, DMA).

- IV. ETAT DES LIEUX EN FRANCE

IV.1 CONCENTRATIONS DANS LA RESSOURCE EN EAU

Les régions connues les plus touchées en France par la pollution géologique de l'arsenic sont le sud-ouest (nappe des calcaires gréseux du miocène inférieur dans les Landes et une partie de la Gironde et du Lot-et-Garonne) avec le plus souvent des concentrations entre 10 et 50 µg/L et parfois de plus de 200 µg/L ainsi qu'une partie du Loiret (15 à 25 µg/L). Des cas isolés ont été observés dans les Vosges (jusqu'à 100 µg/L), le Haut-Rhin, en Meurthe et Moselle, dans le Limousin et la Haute-Marne.

IV.1.1 EXPLOITATION DE LA BASE DE DONNEES LYONNAISE DES EAUX SUR L'ARSENIC

Cette extraction de données est faite sur 1229 échantillons d'eaux brutes prélevés entre 1982 et 1995. Les résultats sont synthétisés dans le tableau I-A-5.

Pour les eaux brutes souterraines les résultats des 941 analyses donnent une concentration moyenne en arsenic de 6,5 µg/l. De plus, 2,3 % des valeurs sont supérieures à la norme actuelle sur l'eau traitée de 50 µg/L et 7,4 % des valeurs sont supérieures au projet de norme de 10 µg/L.

Pour les eaux brutes de surface les résultats des 269 analyses donnent une concentration moyenne en arsenic de 6,2 µg/l. De plus, 2,2 % des valeurs sont supérieures à la norme actuelle sur l'eau traitée et 4,1 % des valeurs sont supérieures au projet de norme.

Les valeurs maximales obtenues dans les eaux brutes souterraines sont significativement plus élevées d'un facteur 4,6 par rapport à celles obtenues dans les eaux brutes de surface. Ce résultat est en accord avec une pollution essentiellement d'origine hydrogéologique, comme on l'a vu dans la bibliographie.

Tableau I-A- 5 : Résultats sur l'arsenic. Base de données Lyonnaise des Eaux (CIRSEE) entre 1982 et 1995.

	Effectif (Nombre mesures)	% > 50 µg/L (Norme Européenne)	% > 10 µg/L (Projet de Norme)
Eaux brutes Souterraines	941	2,3	7,4
Eaux brutes Surface	269	2,2	4,1
Eaux brutes Mélanges	19	0	10,5

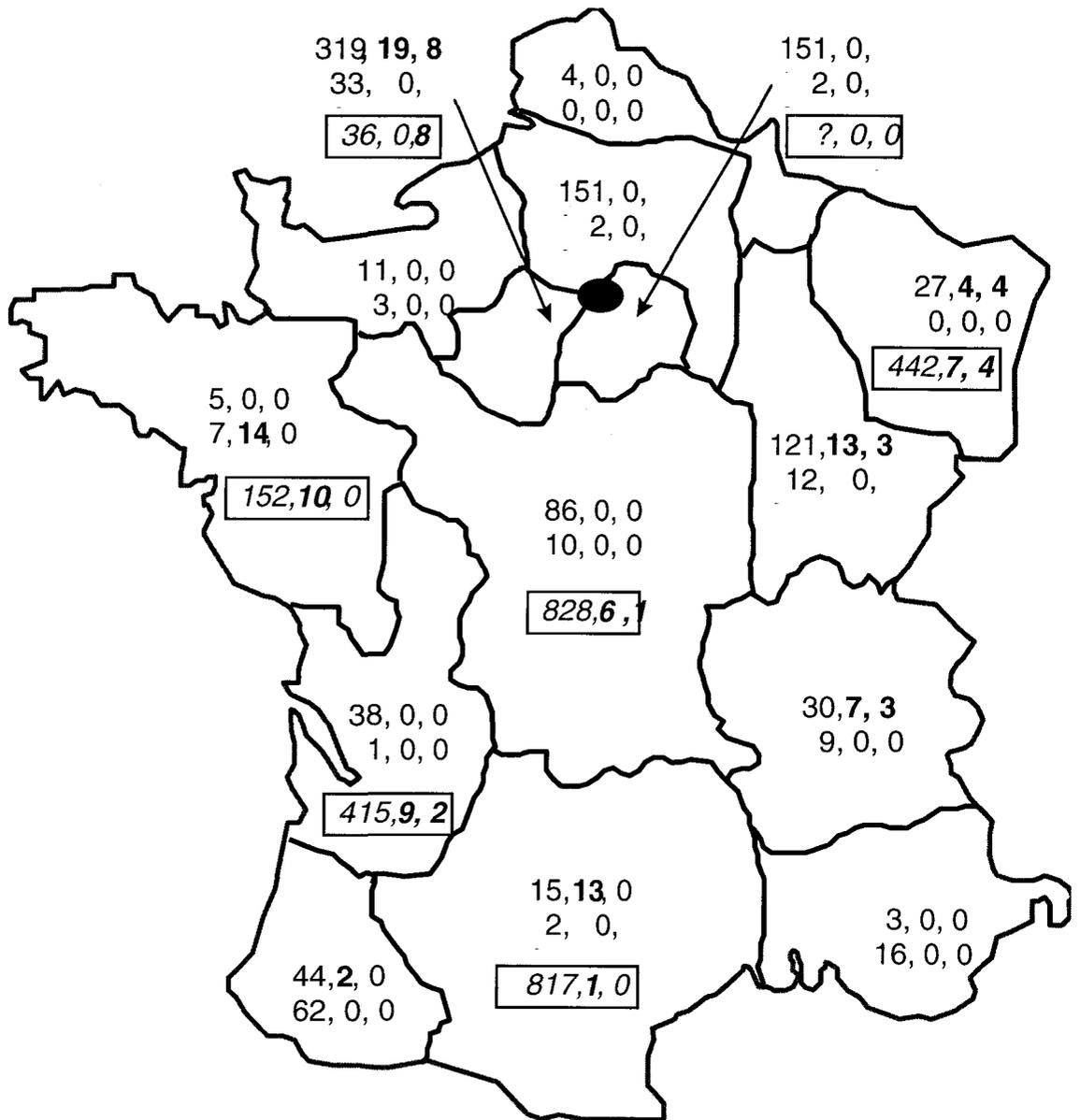
IV.1.2 DONNEES PROVENANT DES DDASS³

Ces résultats proviennent d'une enquête lancée auprès des DDASS en décembre 1997 sur l'arsenic, le nickel et le chrome. A ce jour seuls les résultats concernant l'arsenic sont exploitables sans discernement du type de ressource (eaux de surface ou eaux souterraines). Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau I-A-5 en complément des résultats obtenus par les laboratoires de la Lyonnaise des Eaux.

Un traitement informatique de ces données permet de répartir géographiquement les résultats obtenus sur l'ensemble de la France. Il est alors possible d'établir une cartographie par type de ressource (eau de surface ou eau souterraine) qui indique le nombre total d'analyses, le pourcentage de résultats supérieurs à la norme actuelle et le pourcentage de résultats supérieurs au projet de norme pour l'arsenic (figure I-A-4).

³ DDASS : Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales

Figure I-A- 4 : Cartographie de l'arsenic. Données de la Société Lyonnaise des Eaux (CIRSEE) et enquête auprès des DDASS.



Légende de la carte

319, 18, 8 : 319 : nombre d'analyses
 19 : % d'analyses > 10 µg/l
 8 : % d'analyses > 50 µg/l

: analyses DDASS
 pas d'encadré : analyses Lyonnaise des Eaux

IV.1.3 SYNTHÈSE DES DONNÉES ET CONCLUSIONS

Les résultats montrent que les eaux brutes de surface ne semblent pas concernées puisque seule la région ouest présente 14% de résultats supérieurs à 10µg/L.

Dans les eaux brutes souterraines (figure I-A-4) la région parisienne ouest présente 19% de résultats supérieurs à 10µg/L et 8% supérieurs à 50µg/L, en particulier dans le département des Hauts de Seine. La situation en aval de l'agglomération parisienne laisse penser à des pollutions d'origine industrielle. Les autres régions concernées sont l'est de la France et en particulier le département des Vosges avec 17% de résultats supérieurs à 10µg/L et 10% supérieurs à 50µg/L et les régions Centre-Est et Rhône-Alpes avec 3% de résultats supérieurs à 50µg/L. Comme il est mentionné dans la bibliographie on retrouve de l'arsenic également dans la région Aquitaine avec 3% de résultats supérieurs à 50µg/L dans le département de la Dordogne et 1% dans le département de la Gironde. Enfin, la région Côte Basque-Pyrénées présente 2% de résultats supérieurs à 10µg/L.

La région centre semble peu concernée excepté le département de l'Allier où 16% des résultats sont supérieurs à 10µg/L et 3% supérieurs à 50µg/L.

V. LES PROCEDES D'ELIMINATION DE L'ARSENIC DANS L'EAU

V.1 TRAITEMENTS DE COPRECIPITATION

L'arsenic peut donner avec certains éléments des composés insolubles qui peuvent être coprécipités lors de certaines étapes de traitement.

Le tableau I-A-6 suivant donne les différents produits de solubilité des molécules pouvant être mises en jeu.

Tableau I-A-6 : Produits de solubilité de différents composés arsenicaux (Arsenic V) (Wagemann, 1978).

Composé	Produit de solubilité Ks
AlAsO ₄	1.6 x 10 ⁻¹⁶
Ba ₃ (AsO ₄) ₂	7.7 x 10 ⁻⁵¹
Ca ₃ (AsO ₄) ₂	6.8 x 10 ⁻¹⁹
Cd ₃ (AsO ₄) ₂	2.2 x 10 ⁻³³
Co ₃ (AsO ₄) ₂	7.6 x 10 ⁻²⁹
Cu ₃ (AsO ₄) ₂	7.6 x 10 ⁻³⁶
Cr(AsO ₄)	7.8 x 10 ⁻²¹
Fe(AsO ₄)	5.7 x 10 ⁻²¹
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	2.1 x 10 ⁻²⁰
Mn ₃ (AsO ₄) ₂	1.9 x 10 ⁻²⁹
Ni ₃ (AsO ₄) ₂	3.1 x 10 ⁻²⁶
Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4.1 x 10 ⁻³⁶
Sr ₃ (AsO ₄) ₂	8.1 x 10 ⁻¹⁹
Zn ₃ (AsO ₄) ₂	4.0 x 10 ⁻²⁸

De ce tableau I-A-6, il est possible de voir que certains traitements permettront une bonne élimination de l'arsenic (Nenov et al., 1994).

V.1.1 COPRECIPITATION AVEC LES SELS DE FER

De nombreux travaux ont mentionné la possibilité d'éliminer l'arsenic par les sels de fer lors de la clarification des eaux (Anonyme, 1988 ; Dherbomez et al., 1994 ; Gottschalk et al., 1992 ; Gupta et al., 1978 ; Hering, 1995a et 1995b ; Merrill et al., 1987 ; Montiel et al., 1984 ; Nenov et al., 1994 ; Peng et al., 1994 ; Ramberg et al., 1995 ; Scott et al., 1995a).

L'élimination durant l'étape de coagulation fait intervenir différents phénomènes :

- adsorption
- occlusion (formation d'une solution solide)
- précipitation

La surface du floc est assimilée à un polymère oxo-acide. Les ions H^+ et OH^- sont assimilables à des réactions acide-base et les adsorptions à des réactions de complexation (Hering, 1995a).

Toutes les études publiées s'accordent pour préciser que l'arsenic à la valence V s'élimine très bien durant cette étape de traitement.

Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- **1. La valence de l'arsenic**

L'arsenic à la valence V est éliminé à plus de 90%. L'arsenic à la valence III n'est éliminé qu'à 50 ou 60%. Certains auteurs ont même expliqué cette bonne élimination par une oxydation de l'arsenic III par le fer trivalent (Hering, 1995b ; Mandl et al., 1994).

- **2. La quantité de fer ajouté**

Le tableau I-A-7 suivant montre que plus la quantité de fer ajouté est importante, meilleure est l'élimination de l'arsenic V (Ramberg et al., 1995).

Tableau I-A- 7 : Influence de la quantité de fer ajouté sur l'élimination de l'arsenic

Dose de fer (en mg/L de Fe^{+++})	% d'élimination de l'arsenic
1	30
2	50
3	75
5	80
10	> 90

- **3. La quantité d'arsenic à éliminer**

A la dose optimale de coagulation, la quantité d'arsenic éliminée en % augmente avec la concentration initiale d'arsenic (Montiel et al., 1984) (cf. figure I-A-8).

Tableau I-A- 8 : Influence de la concentration en arsenic à éliminer sur le pourcentage d'élimination

Concentration en arsenic ($\mu g/L$ AsV)	% d'élimination de l'arsenic
50	90
100	95
250	96

Plus la norme à atteindre est basse, plus il est nécessaire d'ajouter de coagulant (Chang et al., 1995).

- **4. Le sel de fer utilisé**

Suivant les auteurs, l'utilisation des différents sels de fer : FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{FeCl}(\text{SO}_4)$ peuvent avoir ou ne pas avoir d'influence lorsque l'on utilise des sels de fer trivalents. En général, les sulfates conduisent à des résultats légèrement inférieurs (Gupta and Chen, 1978). Par contre, la présence de manganèse en quantité importante (> 1500 ppm) permet d'augmenter les rendements (Montiel et al., 1984 ; Ramberg et al., 1995).

Les sels ferreux (FeSO_4), quant à eux, conduisent à des éliminations bien plus faibles, de l'ordre de 25% (Scott et al., 1995b).

- **5. Influence du pH**

Le pH de l'eau peut jouer un rôle important dans l'élimination de l'arsenic. En général, le rendement ne diminue pas jusqu'à pH 7,7 (Dherbomez et al., 1994) et devient mauvais pour des pH > 8,5 (Nenov et al., 1994). A pH entre 5 et 6, l'élimination est supérieure à 99% (Peng and Di, 1994).

- **6. Influence de la teneur en matières organiques**

La présence de matières organiques dans les eaux influence l'élimination de l'arsenic. Plus la coagulation permet une bonne élimination de la matière organique, meilleure est l'élimination de l'arsenic (Chang et al., 1995 ; Chowdhury et al., 1995 ; Hering, 1995b).

V.1.2 COPRECIPITATION AVEC LES SELS D'ALUMINIUM

Tous les travaux publiés sur le sujet s'accordent pour dire que les sels d'aluminium conduisent à de moins bons résultats que les sels de fer (Dherbomez et al., 1994 ; Gupta and Chen, 1978 ; Hering, 1995a ; Hering, 1995b ; Montiel et al., 1984 ; Scott et al., 1995).

Comme pour le fer, nous allons passer en revue les principaux éléments ayant une influence sur l'élimination de l'arsenic :

- **1. La valence de l'élément**

L'arsenic à la valence V est éliminé entre 60 et 80%. Par contre, l'arsenic III n'est éliminé qu'au niveau de 10%

- **2. La quantité d'aluminium utilisée**

Comme pour le fer, l'élimination de l'arsenic augmente avec la quantité d'aluminium. Par contre, même à des doses importantes, l'élimination est inférieure à celle obtenue avec les sels de fer (Scott et al., 1995) (cf. figure I-A-9).

Tableau I-A- 9 : Comparaison des pourcentages d'élimination de l'arsenic par les sels de fer et d'aluminium

Dose de réactif (mg/L fer)	3	4	5	6.5	10
% Elimination AsV	82	86	89	94	96
Dose de réactif (mg/L Al)	6	10	20		
% Elimination AsV	23	45	69		

● **3. La quantité d'arsenic à éliminer**

Comme pour les sels de fer, à la dose de coagulation optimale, la quantité d'arsenic éliminée est fonction de la quantité initiale.

● **4 Le sel d'aluminium utilisé**

Les traitements de coagulation par les sels d'aluminium peuvent mettre en jeu soit des formes monomères : $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, soit des formes prépolymérisées. Les formes prépolymérisées sont en fait des complexes hydroxydes de l'aluminium avec des rapports OH/Al pouvant varier de 1,5 à 2,7 pour les coagulants préparés in situ ou de l'ordre de 2 à 2,1 pour les formes commercialisées.

Le tableau I-A-10 montre que ces composés conduisent à des résultats moins bons que les formes non polymérisées. Plus la complexation avec les ions OH⁻ est importante, plus l'élimination est faible. Pour un même rapport OH/Al, plus le temps de réaction est important, plus l'élimination est faible (Montiel et al., 1984).

Tableau I-A- 10 : Influence du sel d'aluminium utilisé sur l'élimination de l'arsenic V.

Coagulant Utilisé	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	$AlCl_3$	WAC	SAB	PCBA OH/Al				
					1.5	1.7	2.2	2.5	2.7
% d'élimination de AsV	75	75	35	30	75	75	75	70	55

● **5. Influence du pH**

Comme pour le fer, le pH de l'eau joue un rôle très important. Le pH doit être inférieur à 7 (Anonyme, 1988).

● **6. Influence de la teneur en matières organiques**

Comme pour le fer, l'élimination maximale de l'arsenic correspond à la meilleure élimination des matières organiques de l'eau (Hering, 1995b).

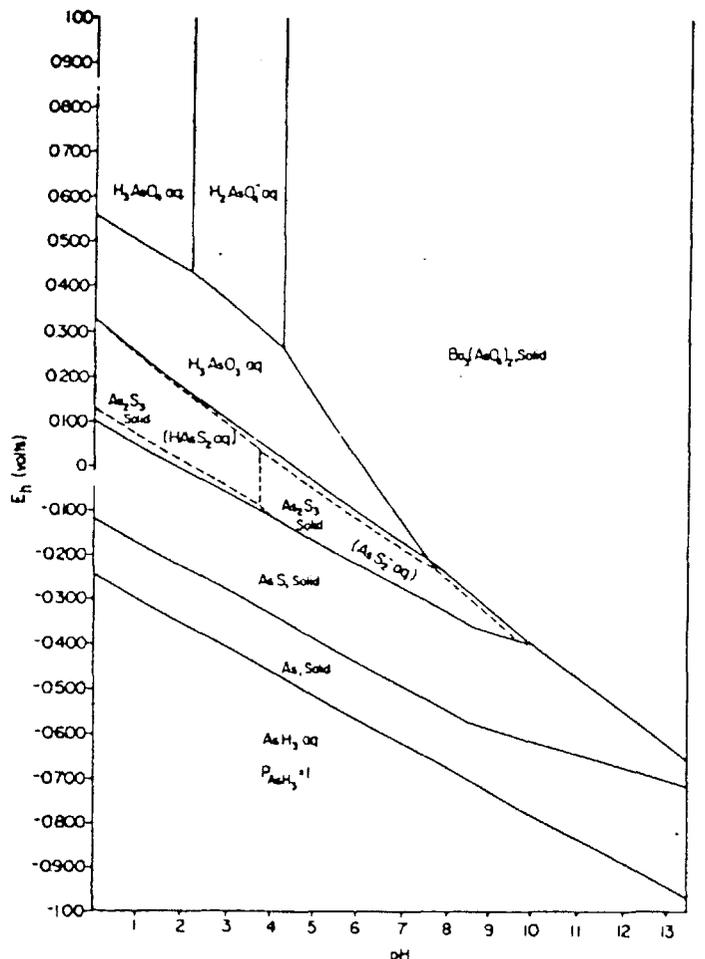
V.2 DECARBONATATION A LA CHAUX

Comme le calcium peut former des composés insolubles avec l'arsenic V, il a donc été évalué les performances de cette étape (Anonyme, 1988 ; Dutta et al., 1995 ; Gupta et al., 1978 ; Scott et al., 1995a ; Wagemann, 1978).

Comme pour les sels de fer et d'aluminium, l'arsenic V est mieux éliminé que l'arsenic III (Dutta et al., 1995). Le pH joue un rôle très important puisqu'à pH 8,5 - 9, l'élimination ne se situe qu'au niveau de 20% (Scott et al., 1995a). Des rendements bien plus importants ont été signalés pour des pH > 10,5 (Dutta et al., 1995) et peuvent atteindre 90% (Gupta et Chen, 1978).

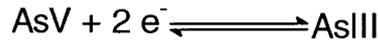
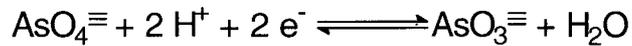
En réalité, ce n'est plus le calcium qui régit la solubilité de l'arsenic V mais le magnésium. On a donc d'une part formation de $Mg_3(AsO_4)_2$ et d'autre part, adsorption sur $Mg(OH)_2$ (Anonyme, 1988). Le baryum peut aussi jouer ce rôle (Wagemann, 1978) (cf. figure I-A-5).

Figure I-A-5 : Diagramme Eh-pH du système As—Ba—H₂O



V.3 TRAITEMENTS PAR OXYDATION

L'arsenic III étant très mal éliminé par les traitements de coagulation, il est nécessaire d'oxyder tout l'arsenic à la valence V (Drihaus, 1995).



$$E = E_0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{AsO}_4^{\equiv}] [\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{\equiv}]}$$

$$E_0 = 0,56 \text{ V}$$

$$E = 0,06 \text{ V pour As}^{3+} = 99\%$$

$$E = 0,23 \text{ V pour As}^{5+} = 99\% \text{ à pH} = 7$$

L'arsenic III n'est pas oxydé rapidement par l'oxygène de l'air (Hambusch et al., 1995). L'oxydation de l'arsenic III est donc tout à fait possible par oxydation chimique : chlore, bioxyde de chlore, permanganate de potassium, ozone.

Des études ont été faites afin d'obtenir cette oxydation sans ajout d'oxydants chimiques. Les études effectuées sur l'oxydation catalytique en présence d'oxyde de cuivre avec du charbon actif et des rayonnements UV ont montré qu'avec des lampes à vapeur de mercure basse pression, aucune oxydation n'était obtenue. Par contre, avec les lampes haute pression, l'oxydation était fonction d'une part de la quantité de charbon actif utilisée et d'autre part de la racine carré de la concentration en OH. Cette réaction bien que possible nécessite des temps de réaction très longs (Gottschalk et al., 1992).

Des chercheurs se sont donc orientés vers d'autres réactions. Le dioxyde de manganèse permet cette oxydation :



$$E = 0,67 \text{ V}$$



$$E = 0,95 \text{ V (Drihaus et al., 1995)}$$

Il peut se former ensuite $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$. Cette réaction se fait par adsorption de AsIII sur MnO_2 . Elle décroît dès que le pH est supérieur à 5 (Ramana et al., 1992 ; Scott et al., 1995b).

Il a aussi été mis en évidence l'oxydation biologique de l'arsenic lors de la l'oxydation du fer (pyrite) par Thiobacillus ferrooxidans. La taille des particules de pyrite joue dans ce cas un rôle très important (Hambusch et al., 1995 ; Mandl et al., 1994). Cette oxydation est possible avec seulement 1 à 2 mg/L d'O₂. Cela explique que, dans les systèmes d'élimination du fer dans le sol (système Viredox) l'eau soit aussi épurée en arsenic.

V.4 ELIMINATION DE L'ARSENIC PAR ADSORPTION

Une autre voie d'élimination de l'arsenic a été l'adsorption sur colonnes. Le matériau le plus utilisé et étudié est l'alumine activée (Cox et al., 1994 ; Hodi et al., 1995 ; Rosenblum et al., 1984 ; Rubel et al., 1980 ; Russo et al., 1994 ; Stover et al., 1992 ; Xu et al., 1988 ; Yadava et al., 1988). On peut aussi utiliser des oxydes de fer (Cox et al., 1994 ; Dherbomez et al., 1994 ; Hlavay et al., 1987 ; Hodi et al., 1995 ; Hsia et al., 1992 ; Paige et al., 1994 ; Singh et al., 1988 ; Xu et al., 1988) ou des sulfures de fer (Zouboulis et al., 1993). Enfin, d'autres matériaux peuvent être préparés pour obtenir une spécificité vis à vis de l'arsenic.

V.4.1 ADSORPTION SUR COLONNE D'ALUMINE ACTIVEE

L'alumine activée permet une bonne rétention de l'arsenic à la valence III et IV. On note cependant un effet très net du pH. En effet, si le pH augmente, l'adsorption de l'arsenic V diminue tandis que celle de l'arsenic III augmente (Russo et al., 1994) (cf. figure I-A-6)

Figure I-A- 6 : Effet du pH sur l'adsorption de l'arsenic

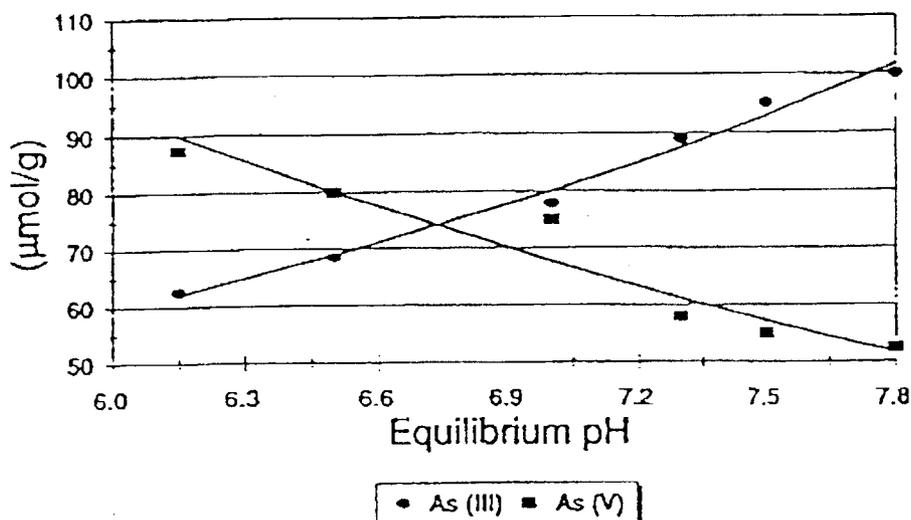
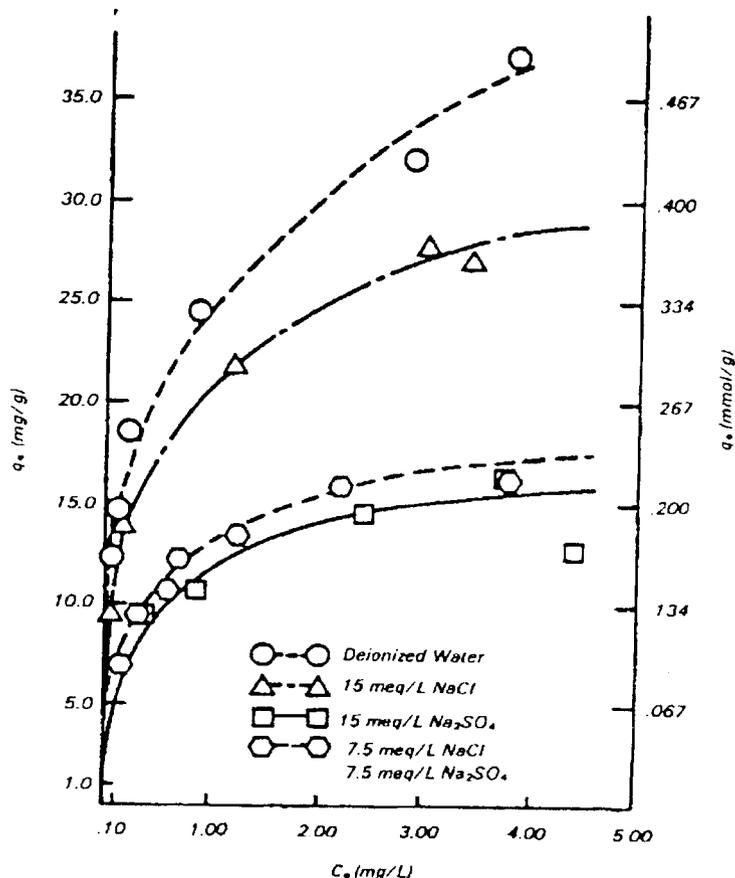


Figure I-A-7 : Effet de la teneur en sulfates et chlorures sur l'adsorption de l'arsenic



On note un net effet de compétition avec les ions chlorures et sulfates. On note une réduction de 16% avec 15 meq de Cl⁻ (530 mg/L) et 50% avec 15 meq de SO₄⁼ (720 mg/L). La figure I-A-7 montre cet effet (Rosenblum et al., 1984).

L'effet des sulfates est d'autant plus important que le pH est inférieur à 7 (Xu et al., 1988).

Les acides humiques réduisent aussi les capacités d'adsorption lorsque l'on veut éliminer les fluorures et l'arsenic. Normalement l'alumine activée peut être utilisée pour ces deux éléments, mais, comme les régénérations doivent être effectuées avec des concentrations différentes en soude, il a été montré qu'il était préférable d'utiliser dans ce cas deux colonnes différentes (Rubel et al., 1980).

L'arsenic sous forme organique, méthyl ou diméthyl arsenic, est bien éliminé sur les colonnes d'alumine activée. L'adsorption décroît si le pH croît. La force ionique ne joue aucun rôle.

Des études ont aussi été effectuées sur les argiles qui permettent une bonne rétention de l'arsenic (Yadava et al., 1988).

La régénération nécessite l'utilisation de soude caustique à forte concentration. L'arsenic V est récupéré à 80 - 90% tandis que l'arsenic III n'est récupéré qu'à 50 - 70% (Russo et al., 1994).

V.4.2 ADSORPTION SUR COLONNE D'OXYDE DE FER

La goethite, l'hématite ont aussi été utilisées pour la rétention de l'arsenic (Hlavay et al., 1987 ; Paige et al., 1994 ; Singh et al., 1988). D'autres études ont été effectuées sur de l'oxyde de fer amorphe (Hsia et al., 1992).

On peut mentionner que les phosphates (Paige et al., 1994) et les acides humiques (Hlavay et al., 1987) gênent cette adsorption. Le pH optimum se situe aux environs de pH 7 (Hsia et al., 1992 ; Singh et al., 1984).

Les oxydes de fer ont aussi été utilisés dans la préparation de matériaux adsorbants : sable vert, sable + Fe_2O_3 , anthracite + Fe_2O_3 (Ramberg et al., 1995). Les meilleurs résultats obtenus ont été sur anthracite + Fe_2O_3 (61%) alors que le sable + Fe_2O_3 n'éliminait que 50% de l'arsenic.

On a aussi utilisé du charbon actif avec dépôt de fer ferreux ou ferrique (Huang et Vane, 1989 ; Jubinka et al., 1992). Il semble que le fer ferreux donne de meilleurs résultats que le fer ferrique (Huang et Vane, 1989).

V.4.3 ADSORPTION SUR SULFURE DE FER

Le sulfure de fer (FeS) ou la pyrite (FeS_2) ont été utilisés pour l'élimination de l'arsenic III et l'arsenic V. L'adsorption est bien meilleure qu'avec les colonnes à alumine activée. A pH 8, l'adsorption est meilleure qu'à pH 3,5 (Zouboulis et al., 1993).

V.4.4 AUTRES ADSORBANTS

On a utilisé le manganèse et notamment MnO_2 : sable + MnO_2 (Ramberg et al., 1995), le charbon actif avec différents éléments : Ag, Mg, Al, Fe, Cu (Jubinka et al., 1992), Ba, Cu, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr (Huang et Vane, 1989).

Les oxydes de titane : TiO_2 ou TiO_2 (80%) + Al_2O_3 (20%) ont montré que de pH 6,5 à 8, AsIII et AsV pouvaient être retenus, l'adsorption de AsIII augmentant avec le pH alors que pour AsV elle diminue (Hlavay et al., 1987).

Des cendres volantes ont été utilisées. Là encore, le rôle du pH est très important (Diamadopoulos et al., 1993). Pour l'arsenic V, il a été donné les paramètres d'adsorption de Freundlich en fonction du pH.

Tableau I-A- 11 : Paramètres d'adsorption de AsV en fonction du pH (Diamadopoulos et al., 1993)
(K en mg/L et n en g d'adsorbant)

pH	K	n
4	0.92	0.263
7	1.69	0.389
10	4.06	0.209

Des résines chélatantes chargées en cuivre ont aussi été utilisées pour la rétention de l'arsenic. Elles prennent en compte le très faible produit de solubilité de $Cu_3(AsO_4)_2$ (Ramana et Sengupta, 1992) $K_s = 7,6 \times 10^{-36}$.

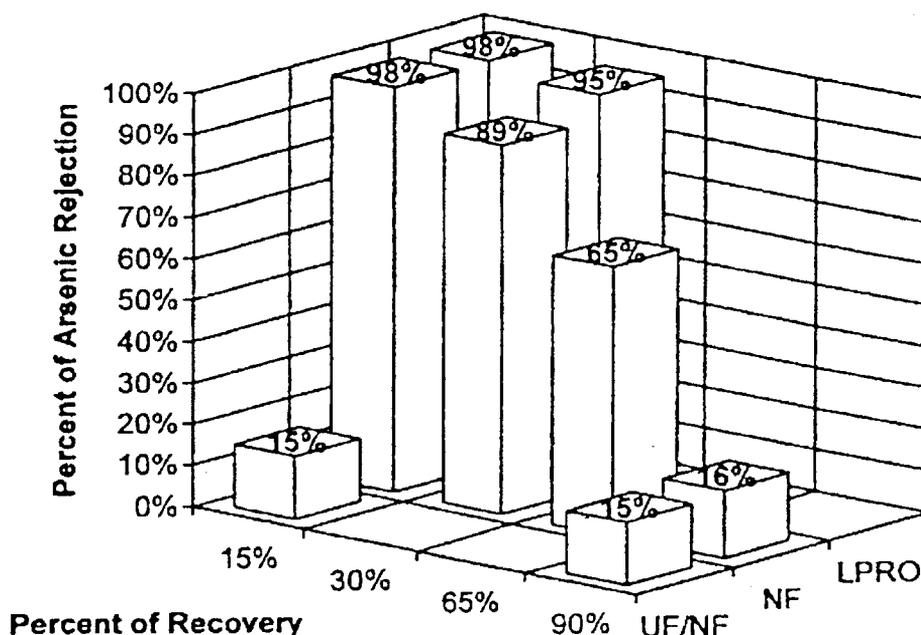
V.5 ELIMINATION PAR UTILISATION DE MEMBRANES

Les procédés membranaires qui conduisent à une déminéralisation des eaux peuvent aussi être utilisés.

L'osmose inverse avec un taux de récupération de 15 à 30% permet une rétention de l'ordre de 98% de l'arsenic (Chang et al., 1995). Si l'arsenic est à la valence III, l'élimination sera de l'ordre de 60% (Schneitter et Middlebrooks, 1983).

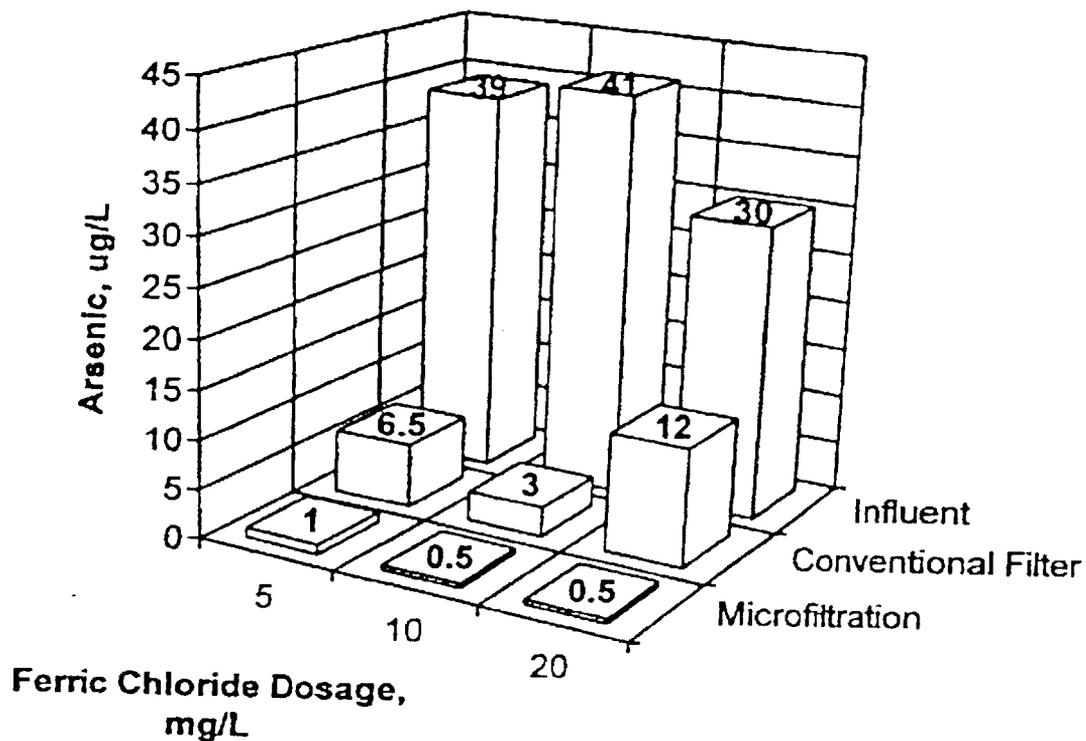
La nanofiltration, comme l'osmose inverse, permet avec un taux de récupération de 15% d'obtenir des éliminations de plus de 95% de l'arsenic. Par contre, dès que le pourcentage de récupération est supérieur, l'élimination devient moins bonne, voire mauvaise (Chang et al., 1995 ; Waypa et al., 1995). La figure I-A-8 met en évidence cela.

Figure I-A- 8 : Efficacité des différentes membranes pour l'élimination de l'arsenic



La microfiltration quant à elle n'a pas directement d'effet sur l'élimination de l'arsenic mais elle améliore l'élimination après une étape de coagulation avec des sels de fer par exemple.

Figure I-A-9 : *Avantage de la filtration membranaire sur la filtration classique pour l'élimination de l'arsenic après coagulation-floculation-décantation*



B - LE NICKEL EN MILIEU AQUEUX

I. ORIGINES ET FORMES DANS L'ENVIRONNEMENT

I.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU NICKEL

I.1.1. PROPRIETES GENERALES

Le nickel appartient au groupe VIII de la classification périodique : c'est un métal. Son numéro atomique est 28 et sa masse atomique 58.71.



On connaît 5 isotopes stables du nickel : ^{58}Ni (68.27%), ^{60}Ni (26.10%), ^{61}Ni (1.13%), ^{62}Ni (3.59%) et ^{64}Ni (0.91%). () abondances naturelles.

Sa configuration électronique externe est : $3d^8 4s^2$. Le degré d'oxydation des espèces nickélicifères varie de -1 à +4 dans les systèmes aqueux; cependant Ni^{2+} est l'état d'oxydation prédominant dans les eaux naturelles. Ni^{2+} a une coordination octaédrique $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Le nickel forme des composés avec les sulfates, les chlorures, les nitrates, les carbonates, les oxydes, les hydroxydes et les ligands organiques.

Le nickel est un élément qui a été découvert en 1751 par Axel Cronstedt. Il peut se présenter sous forme d'un solide gris blanc, rendu brillant par polissage, ou sous forme d'une poudre grise.

Le nickel est un bon conducteur électrique et thermique, doué de propriétés magnétiques. Il possède aussi la propriété de fixer les gaz et notamment l'hydrogène. Sa température de fusion est 1455°C et sa température d'ébullition est de 2900°C . La densité du nickel varie de 8.5 à 8.9 selon le mode de préparation du métal (Cotton et Wilkinson, 1988).

Les propriétés qui lui donnent sa valeur commerciale sont sa résistance à la corrosion, sa haute ductilité, sa bonne conductivité thermique et électrique, ses caractéristiques magnétiques et ses propriétés catalytiques. L'acier inoxydable est

particulièrement intéressant pour ses propriétés hygiéniques en milieu hospitalier et en accessoires de cuisine (Nipera, 1999).

I.1.2. EQUILIBRES CHIMIQUES DU NICKEL DANS L'EAU

Principaux composés du nickel

NiO : oxyde de nickel

Ni(OH)₂, Ni(OH)₃ : hydroxyde de nickel

Ni₃S₂ : sulfure de nickel

NiSO₄ : sulfate de nickel

NiCl₂ : chlorure de nickel

Ni(CO)₄ : nickel carbonyle

L'ion Ni²⁺ hydraté Ni(H₂O)₆²⁺ est la forme la plus courante dans les solutions mais sa concentration décroît quand le pH augmente et que les activités des différents ligands disponibles pour former des complexes augmentent.

Les carbonates, phosphates, sulfates et halides sont trop solubles pour précipiter dans les sols. Les composés du nickel les plus solubles dans l'eau sont le dichlorure de nickel hexahydraté (2500g/l), le sulfate de nickel hexahydraté (660 g/l), le sulfate de nickel heptahydraté (760 g/l) et le dinitrate de nickel hexahydraté (2400g/l) (Gouvernement du Canada, 1994).

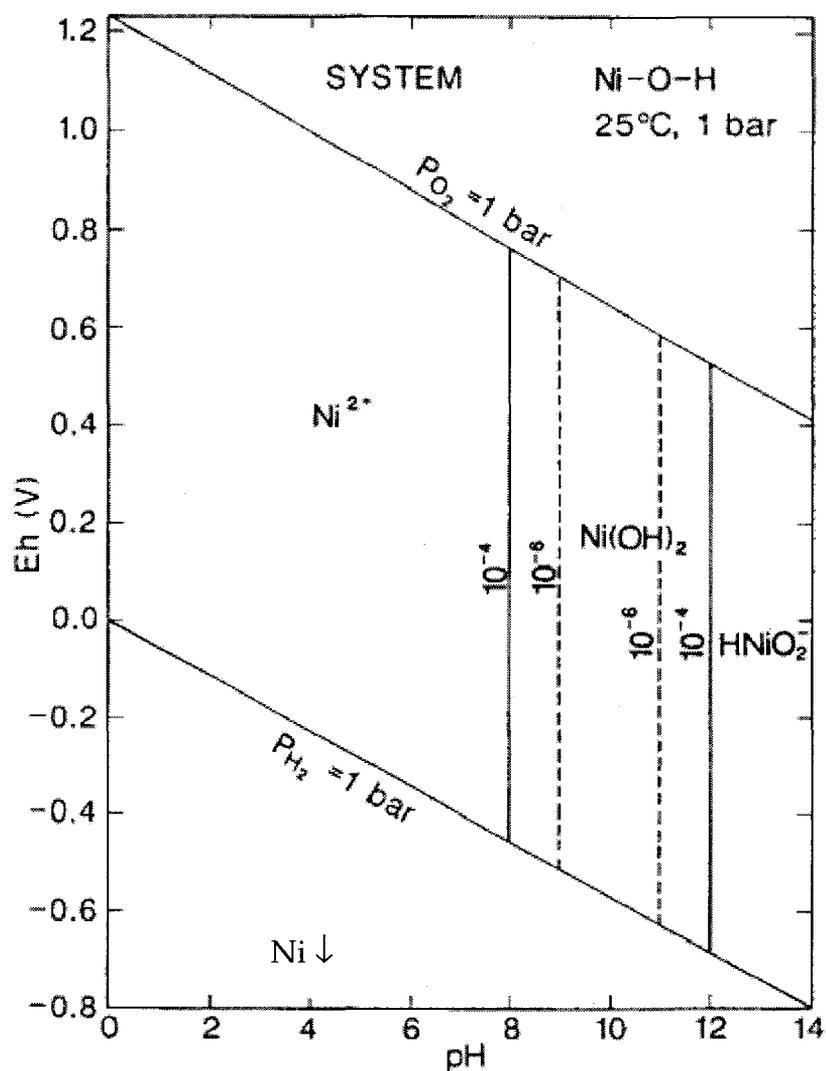
Les composés les moins solubles du nickel sont le dinitrate d'hexaamine nickel (45g/l), le dihydroxyde de nickel (0.13g/l) et le carbonate de nickel (0.09 µg/l). Le disulfure de trinickel et le monoxyde de nickel sont considérés comme insolubles dans l'eau mais ils sont solubles dans l'acide. (Cotton et Wilkinson, 1980)

Dans l'eau le nickel est transporté sous forme de particules et sous forme dissoute. Le pH, le potentiel redox, la force ionique, le type et la concentration des ligands organiques et inorganiques (acides humiques et fulviques) et la présence de surfaces solides pour l'adsorption (oxydes de fer et de manganèse hydratés) sont les paramètres qui peuvent influencer sur le transport, le devenir et la biodisponibilité du nickel.

La forme ionique la plus stable du nickel est Ni²⁺. Cette forme est majoritaire à des pH inférieurs à 7 où il tend à exister sous forme hydratée Ni(H₂O)₆²⁺ (Uren, 1992). Cependant sa prédominance diminue quand le pH augmente (cf. figure I-B-1).

A pH supérieur ou égal à 7 une grande partie peut être complexée, essentiellement avec OH⁻ ou avec des complexants solubles organiques ou inorganiques formant ainsi des précipités (Ni(OH)₂) ou des complexes solubles (acides organiques, carbonates, sulfates)

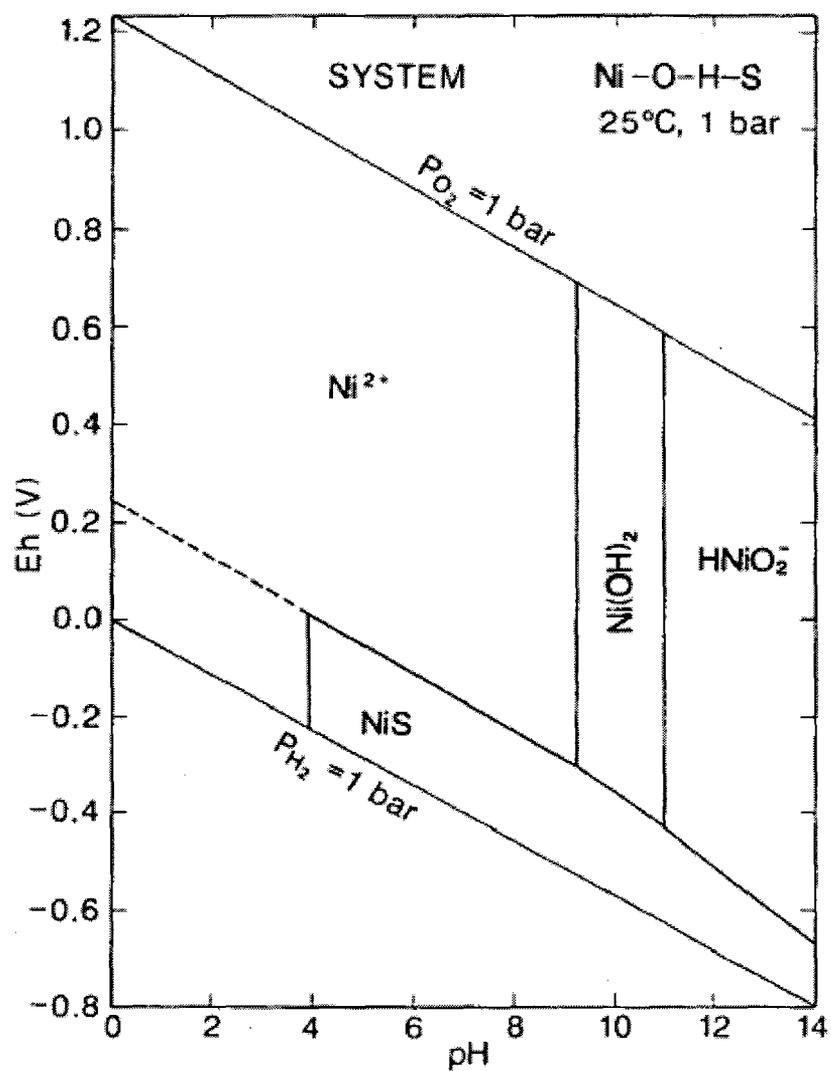
Figure I-B-1 : Diagramme Eh-pH du système Ni-O-H : $a_{Ni} = 10^{-4}$ ou 10^{-6} (Brookins, 1988)



Constantes de solubilité

$Ni(OH)_2(S)$	\Leftrightarrow	$Ni^{2+} + 2 OH^-$	$pKs0 = -14.7$
$Ni(OH)_2(S)$	\Leftrightarrow	$Ni^+ + OH^-$	$pKs1 = -11.3$
$Ni(OH)_2(S)$	\Leftrightarrow	$Ni(OH)_2^0$	$pKs2 = -5.3$
$Ni(OH)_2(S) + OH^-$	\Leftrightarrow	$Ni(OH)_3^-$	$pKs3 = -4.6$
$Ni(OH)_2(S) + 2OH^-$	\Leftrightarrow	$Ni(OH)_4^{2-}$	$pKs4 = -4.9$
$NiCO_3$	\Leftrightarrow	$Ni^{2+} + CO_3^{2-}$	$pKs = -8.2$
NiS	\Leftrightarrow	$Ni^{2+} + S^{2-}$	$pKs = 26.6$

Figure I-B-2 : Diagramme Eh-pH du système Ni-O-H-S (Brookins, 1988)



Le soufre est souvent associé au nickel comme le montre le diagramme NiOHS où une large zone de millérite (NiS) apparaît (cf. figure I-B-2).

I.2. ORIGINE DU NICKEL DANS L'ENVIRONNEMENT

I.2.1. SOURCES NATURELLES

Le nickel est le vingt-quatrième élément le plus abondant de la croûte terrestre, sa concentration moyenne étant d'environ 75 mg/kg. Il est présent dans la nature en tant que constituant trace d'une grande variété de minéraux, particulièrement ceux qui contiennent beaucoup de fer et de magnésium comme l'olivine et les pyroxènes. Dans les minéraux il est le plus souvent en combinaison avec le soufre, l'arsenic et l'antimoine. (Gouvernement du Canada, 1994).

Sa concentration varie de 1mg/kg dans le grès (roche sédimentaire), à 160mg/kg dans le basalte. La plupart du nickel provient de minerais sulfurés comme la pentlandite ((Fe,Ni)₉S₈) dans lesquels on le retrouve surtout avec du fer et du cuivre. D'autres gisements nickélifères renferment des minerais d'oxyde, comme la garniérite ((Ni,Mg)₆[(OH)₆Si₄O₁₁]H₂O) et la limonite ((Ni, Fe)O(OH).nH₂O). Les autres minerais contenant du nickel sont nombreux et on peut citer : NiS (millérite), NiAs (niccolite), NiAs₂ (chloanthite), NiAsS (gersdorfite). La pyrite (FeS₂) peut contenir un certain nombre de métaux dont une part non négligeable de nickel et peut être à l'origine d'un enrichissement de l'eau souterraine en nickel comme nous le verrons à la fin de cette partie.

Le gisement de Sudbury (Ontario) est l'un des plus importants gisements nickélifères au monde et renferme de la pentlandite. En Nouvelle-Calédonie, le minerai est la garniérite qui est un silicate hydraté de nickel et de magnésium.

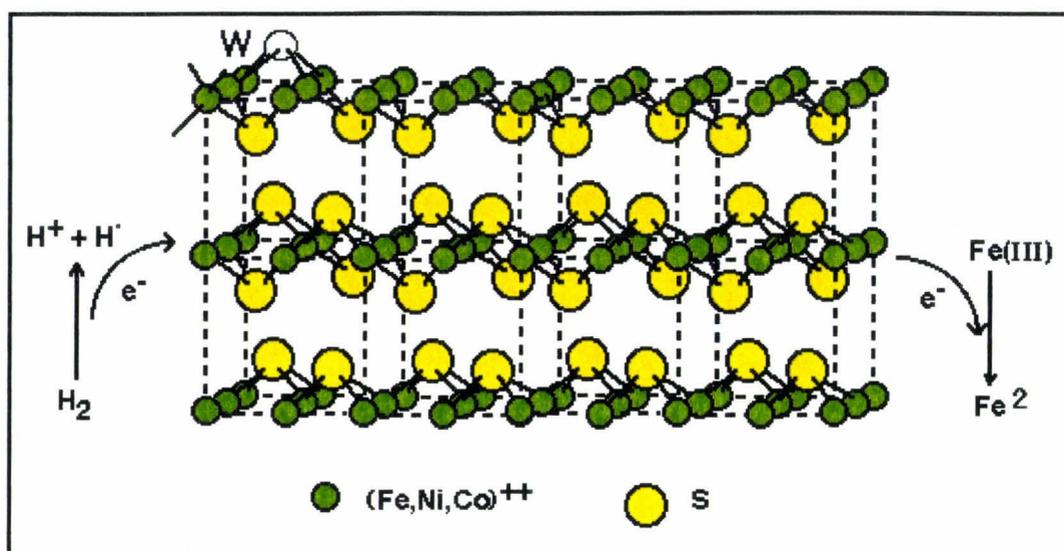
I.2.2. ORIGINE NATURELLE DU NICKEL DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Dans les eaux souterraines, une origine naturelle du nickel n'est pas à exclure. En effet, au Danemark par exemple, le nickel et l'arsenic apparaissent naturellement dans l'eau souterraine (Nielsen et al, 1996) (Aktor et al, 1996).

Les concentrations en nickel peuvent dépasser les 200µg/l mais des concentrations en arsenic supérieures à 20µg/l n'apparaissent pas.

Dans ce cas le nickel d'origine naturelle dans le sous-sol est relargué dans l'eau souterraine comme le résultat de l'oxydation de la pyrite (FeS₂) qui contient de 0.1 à 1 mole de nickel pour 100 moles, probablement sous forme de substitution isomorphique de l'ion ferreux (cf. figure I-B-3). Cette oxydation peut avoir lieu soit du fait de la baisse du niveau de la nappe ce qui entraîne une oxydation par l'O₂ atmosphérique, soit par percolation d'eau polluée en nitrates.

Figure I-B-3 : Structure de FeS qui peut contenir des atomes de Co ou de Ni en remplacement du fer



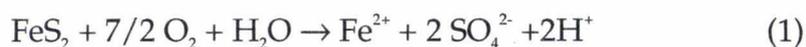
MÉCANISME DE RELARGAGE DU NICKEL PAR LA PYRITE

La pyrite contient beaucoup de métaux lourds comme As, Zn, Pb, Cu et Co. Si l'oxydation de la pyrite est complète, la plupart des autres composants de cette pyrite (Pb, Cu, As) vont être immobilisés du fait des propriétés fortement adsorbantes de l'hydroxyde de fer précipité. Par contre l'adsorption du nickel sur l'hydroxyde de fer est relativement faible et des concentrations résultantes supérieures à 200 µg/l sont souvent observées même dans une zone de pH neutre.

Le premier effet de l'oxydation de la pyrite dans les aquifères est une augmentation de la concentration en sulfates qui peut dépasser la recommandation OMS de 250 mg/l.

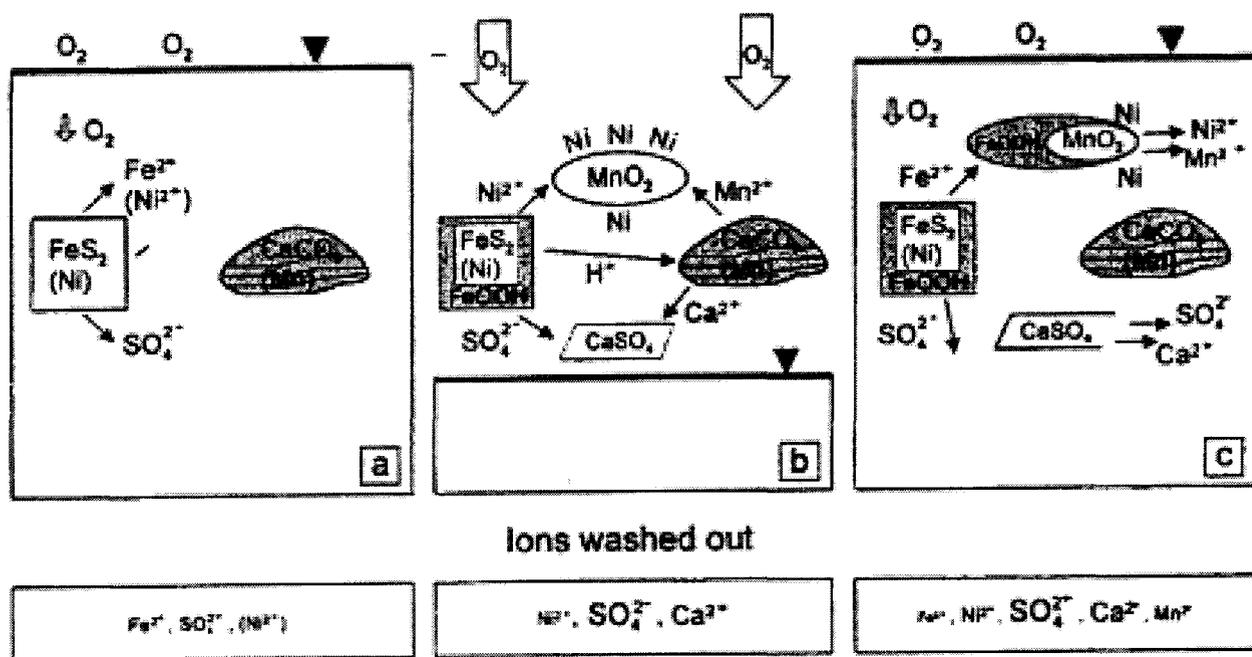
Le problème associé est le relargage de traces de métaux lourds (Ni, Zn, Co, As) contenus dans la pyrite.

Les réactions mises en jeu sont :



Le scénario suivant peut être établi pour le comportement du nickel pendant l'oxydation de la pyrite (cf. figure I-B-4)

Figure I-B-4 : Schéma du relargage du nickel par la pyrite



a) Avant la baisse du niveau de nappe, l'oxydation de la pyrite est causée par le transport advectif de l' O_2 dissous et de NO_3^- dans le sédiment pyritique. Du fait de la disponibilité limitée des accepteurs d'électrons, l'oxydation de la pyrite va se produire sans oxydation complète de Fe^{2+} . La chimie de l'eau résultante va contenir des concentrations modérées en Fe^{2+} , SO_4^{2-} et Ni^{2+} .

b) Une baisse du niveau de la nappe permet l'accès de l' O_2 atmosphérique aux couches pyritiques et comme le transport gazeux est rapide, l'oxydation de la pyrite est considérablement intensifiée. Du fait de l'abondance d'oxygène tout le fer précipite sous forme d'oxyde de fer.

La production de protons cause une dissolution de $CaCO_3$ et si l'infiltration est lente, Ca^{2+} et SO_4^{2-} vont s'accumuler dans l'eau interstitielle et du gypse peut précipiter.

L'eau infiltrée à travers cette zone non saturée pourra être enrichie en SO_4^{2-} , Ca^{2+} et Ni^{2+} . Des traces de Mn^{2+} probablement contenues dans $CaCO_3$ ou dans la pyrite sont relarguées et peuvent précipiter sous forme de MnO_2 sur lequel Ni^{2+} peut s'adsorber.

c) Si le niveau d'eau remonte par la suite, l'alimentation en O_2 est à nouveau limitée au transport advectif et l'oxydation de la pyrite se produit à nouveau avec une oxydation incomplète de Fe^{2+} .

Le Fe^{2+} peut réduire l'oxyde de Mn et le Ni^{2+} est désorbé du sédiment quand le MnO_2 disparaît.

Dans les expériences en colonnes, une libération soudaine du nickel liée à la réduction de MnO_2 par Fe^{2+} a été observé. Le gypse accumulé peut se dissoudre par une réaction simultanée, ce qui donne de fortes concentrations en SO_4 dans le haut de la zone non saturée.

L'absence de Ni^{2+} dans les parties les plus profondes de la zone saturée où les concentrations élevées en sulfates reflètent l'influence de l'oxydation de la pyrite, suggère un retrait de Ni^{2+} de l'eau par sorption. Inversement, les fortes concentrations en Ni^{2+} dans la partie la plus élevée de la zone saturée semblent indiquer une forte mobilité de Ni^{2+} .

I.2.3. SOURCES ANTHROPIQUES

A) DANS L'EAU

Le milieu aquatique peut recevoir du nickel dissous ou particulaire par l'intermédiaire d'effluents et de lixiviats ainsi que par dépôt à partir de l'atmosphère. Les effluents contenant le plus de nickel sont ceux qui proviennent de l'extraction, de la fonte et de l'affinage du nickel, du revêtement électrolytique des métaux, de l'extraction de l'or et du traitement du fer et de l'acier. Dans les mines d'or les effluents contiennent de 50 à 500 $\mu\text{g}/\text{l}$ de nickel car la cyanuration extrait le nickel en même temps que l'or. Dans les mines de cuivre et de plomb-zinc, les effluents contiennent moins de 50 $\mu\text{g}/\text{l}$ de nickel.

Pour extraire l'uranium de son minerai, on utilise de l'acide sulfurique ce qui entraîne une concentration en nickel dans les effluents qui peut atteindre 180 $\mu\text{g}/\text{l}$ (Environnement Canada, 1992). Les effluents des aciéries et de l'industrie du revêtement électrolytique contiennent du nickel.

B) DANS L'ATMOSPHERE

Dans l'air, la première source anthropique de nickel est la production des métaux de première fusion. Les poussières de cheminées contiennent de 5 à 10 % de nickel et celui-ci se trouve généralement sous forme de sulfate de nickel, de disulfure de trinickel et de monoxyde de nickel. Une étude canadienne sur les poussières d'une fonderie de nickel-cuivre dans la région de Sudbury montre que 77% du nickel particulaire se trouve sous des formes solubles dans l'eau (Cox et Hutchinson, 1981).

La seconde source de nickel dans l'air est la combustion des combustibles fossiles, pétrole, charbon et coke. Le nickel libéré est principalement sous forme soluble dans l'eau, la forme principale de nickel étant le sulfate de nickel, le reste étant sous forme de monoxyde.

Les autres sources de nickel dans l'atmosphère sont beaucoup plus faibles mais on peut néanmoins citer :

- l'industrie de la production des alliages lors du revêtement électrolytique des métaux, du meulage, du polissage ou du découpage de produits finis.
- l'incinération des ordures ménagères produit du nickel sous forme de composés solubles (39 à 58 %), sulfurés (moins de 10 %) et oxygénés (40 à 61 %)

- la fabrication de ciment émet du nickel contenu dans les argiles, calcaires et schistes utilisés comme matière première. Ce nickel est sous forme d'oxydes se formant à haute température dans les fours.
- les fours à coke émettent du nickel sous forme de sulfures (Ni_3S_2 et NiS) en raison de l'atmosphère très réductrice de ces fours.
- l'extraction et le broyage de l'amiante rejettent du nickel sous forme de minéraux silicatés.

Dans l'atmosphère, le nickel pénètre généralement sous forme de particules. On observe que les particules de source anthropique sont plus petites que celles d'origine naturelle et n'ont pas la même composition. Celles de source anthropique ont un diamètre de 0.1 à 2 μm alors que celles provenant des poussières du sol, des embruns marins et des émissions volcaniques ont un diamètre compris entre 2 et 10 μm . Mais lorsque l'aérosol vieillit des processus secondaires comme la coagulation et la condensation peuvent faire varier la distribution granulométrique.

Les particules fines (1-10 μm) séjournent plus longtemps dans l'atmosphère et sont transportées plus loin que les grosses particules (>10 μm). Le temps de séjour dans l'atmosphère des particules de nickel est estimé à 5 à 8 jours (Schmidt et Andren, 1980). Elles sont éliminées par dépôt sec et humide.

I.2.4. ÉTUDE ISOTOPIQUE

La détermination de l'origine d'un élément parmi différentes sources a déjà pu être faite par l'utilisation des isotopes ; c'est le cas par exemple pour le plomb ou le bore. Par similitude avec ce qui a été fait sur ces deux éléments, une méthode basée sur les isotopes du nickel a été envisagée pour distinguer une origine naturelle d'une origine anthropique du nickel dans les sols et les eaux souterraines.

Le nickel a 5 isotopes stables ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni , ^{64}Ni d'abondances relatives 68.08%, 26.22%, 1.14%, 3.63% et 0.93% respectivement.

Des essais de mesure des rapports isotopiques sur les eaux de la nappe de la craie du champ captant des Ansereuilles ont été effectués avec succès par le CNRS à Lyon. Les rapports isotopiques suivants ont été trouvés :

$$\text{Ni}^{60}/\text{Ni}^{61} = 22.84$$

$$\text{Ni}^{60}/\text{Ni}^{62} = 7.14$$

$$\text{Ni}^{62}/\text{Ni}^{61} = 3.21$$

Gramlich et al, 1989 ont calculé ces mêmes rapports isotopiques pour un échantillon de référence (Matériau standard de référence 986) et obtiennent :

$$^{60}\text{Ni}/^{61}\text{Ni} = 23.005$$

$$^{60}\text{Ni}/^{62}\text{Ni} = 7.215$$

Nous nous sommes renseignés sur la pertinence de cette méthode en cherchant des valeurs de rapports isotopiques pour le nickel dans la littérature.

Gramlich et al. (1989) ont analysé 29 échantillons provenant de sources différentes dans le monde entier, les ont comparé avec un échantillon certifié et ont conclu que la composition isotopique du nickel ne varie pas dans la nature.

Néanmoins des échantillons ayant subi une combustion (dans les haut fourneaux par exemple) pourraient présenter des variations isotopiques et permettraient de les différencier d'une origine naturelle.

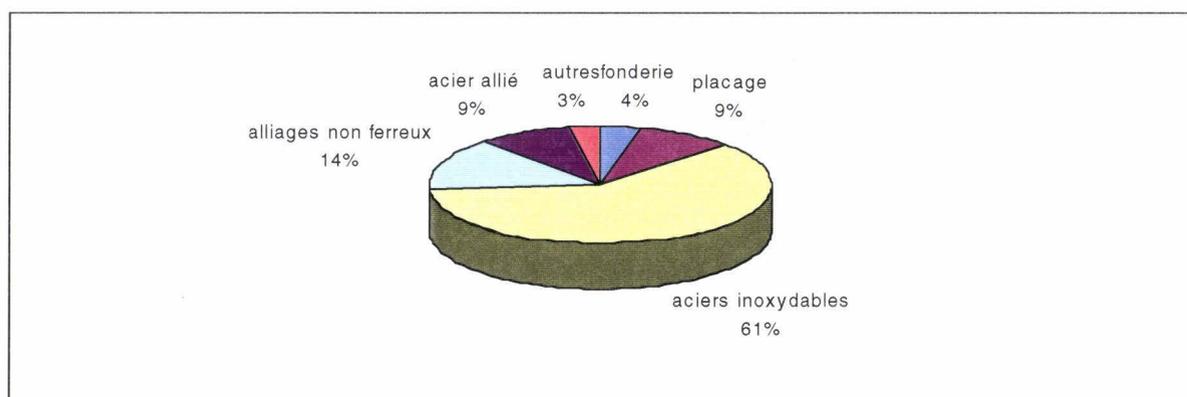
L'idée était donc de prélever des échantillons de sol et d'eau à différents endroits des champs captants, d'analyser les rapports isotopiques et de les comparer entre eux ainsi qu'à des échantillons provenant de différentes sources potentielles (canal, rejets industriels, terrils...).

I.3. PRODUCTION ET UTILISATIONS

A) PRODUCTION

Les principaux producteurs de nickel sont le Canada et la Nouvelle-Calédonie. La capacité annuelle de production pour le monde dans les années 1990 était de 1240 kilotonnes dont 485 provenaient des pays soviétiques et du bloc de l'Est. Récemment la production annuelle a été de 900 kilotonnes. Les produits de nickel primaires sont répartis en deux catégories : la classe I et la classe II. La classe I contient au moins 99.8 % de nickel. Les produits de classe II ont une teneur variable en nickel.

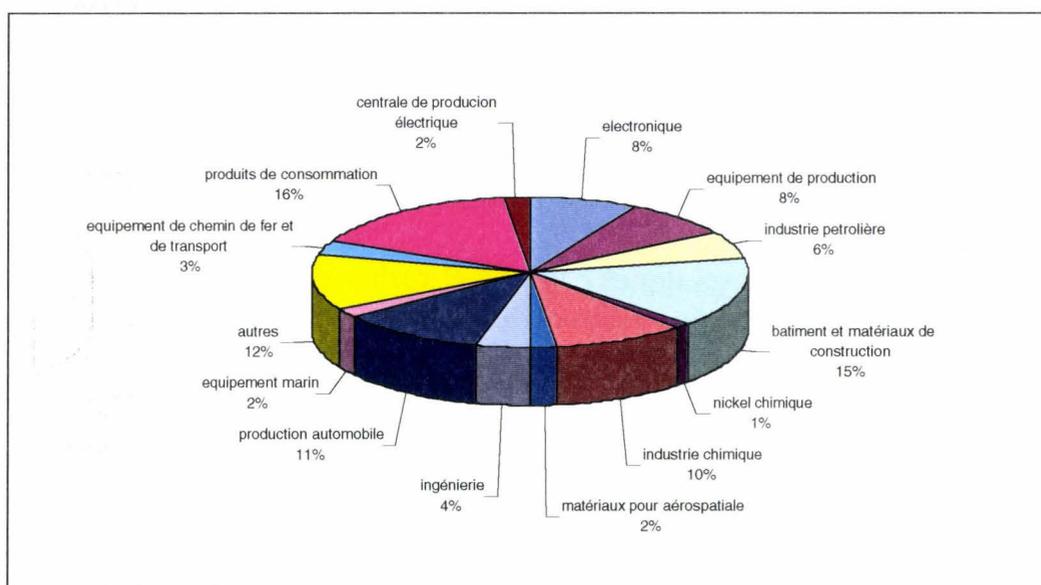
Figure I-B-5 : Répartition du nickel primaire en 1992 selon les différentes productions (Source Internet, site www.nipera.org)



B) UTILISATIONS

Le nickel sert principalement à la fabrication d'acier inoxydable, au nickelage et à la préparation d'alliages riches en nickel. Ces derniers sont utilisés dans les industries chimiques, navales, électriques, nucléaires et aérospatiale. Le nickel est aussi utilisé comme catalyseur dans un grand nombre de réactions de chimie organique : hydrogénation, déshydrogénation, décomposition, oxydation, condensation, polymérisation, cyclisation et isomérisation cf. figure I-B-6).

Figure I-B-6 : Utilisations du nickel , répartition en 1992 (Source Internet : site www.nipera.org)



II. RAPPELS TOXICOLOGIQUES

II.1. OCCURRENCE DU NICKEL

Le nickel est un métal dur et pratiquement inoxydable à l'air. Il existe sous différentes formes (Testud, 1993) :

- Nickel élémentaire : sert à faire des alliages avec le fer (aciers inoxydables), le cuivre, le chrome, l'aluminium.
- Les composés minéraux : oxydes (NiO , NiO_2 , NiO_3), carbonates, chlorure (NiCl_2), nitrate de nickel (NiNO_3) sont utilisés comme pigments dans les verres et céramiques, comme catalyseurs en pétrochimie et fabrication d'huiles et de graisses alimentaires, et dans les batteries et accumulateurs (Ni/Cd).
- Les composés organiques : le nickel carbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est un liquide très volatil utilisé comme catalyseur en synthèse organique.

On retrouve le nickel dans la fumée de tabac (0,5 à 2 μg par cigarette), dans le ciment, les huiles de coupe, les détergents. De plus de nombreux aliments contiennent du nickel : les petits-pois, les huîtres, les haricots verts, les poires, le thé, le cacao et toutes les formes de graines (cacahuètes...).

II.2. EXPOSITION

L'ingestion quotidienne de nickel à partir de l'alimentation et de l'eau de boisson est estimée entre 200 et 900 $\mu\text{g}/\text{jour}$ pour un adulte. L'exposition par l'eau ne dépasse pas normalement les 10 à 20 μg par jour soit moins de 10 %. Mais le nickel sous forme aqueuse a une absorption intestinale plus grande que celui lié aux protéines des aliments : la biodisponibilité n'est pas la même. De plus seulement 1% du nickel des aliments est absorbé par le sang alors qu'environ 27% du nickel de l'eau est absorbé. Les formes solubles du nickel sont donc plus fortement absorbées et plus toxiques que les autres.(Haguenoer, 1996)

La pénétration intracellulaire est faible et le nickel est non cumulatif. L'élimination est rapide (demi-vie 15 à 40 heures), essentiellement urinaire et accessoirement digestive et sudorale.

L'exposition percutanée est très faible en ce qui concerne l'eau. En effet les temps de contact lors de la douche et même du bain sont courts et la pénétration est infime. En revanche le contact avec des objets contenant du nickel tels que bijoux, boutons de jeans et même prothèses dentaires ou orthopédiques peut engendrer une pénétration.

L'autre voie d'exposition est respiratoire et concerne surtout les personnes travaillant dans le nickelage électrolytique. Dans l'air d'une zone urbanisée la concentration peut varier de 17 à 25 ng/m³

II.3. TOXICITE

⇒ D'après l'Institut National de la Recherche Scientifique (I.N.R.S., 1988) le nickel est depuis longtemps l'allergène le plus courant pour la peau. Son contact entraîne le corps à fabriquer des antigènes qui vont réagir à la provocation future de la substance. Cette sensibilisation primaire est favorisée par la chaleur et l'humidité et par le contact journalier avec des objets usuels (bijoux fantaisie, boutons de jeans, boucles de montres, pièces de monnaie...). La sueur solubilise les alliages de nickel ce qui provoque des dermatites de contact.

Le professeur Haguenoer indique que l'eczéma est une réaction secondaire au nickel qui apparaît lors de son absorption par voie orale ou percutanée et lors de l'inhalation. En effet les aliments contiennent une quantité non négligeable de nickel et participent à entretenir l'allergie. En diminuant la consommation d'aliments riches en nickel, on observe une régression de l'eczéma après 1 à 2 mois (Haguenoer, 1996).

En considérant que l'apport en nickel par l'eau de boisson est faible en comparaison de celui des aliments et des accessoires nickelés (bijoux, ustensiles de cuisine, casseroles inox...) la future norme paraît sévère. Mais le problème du nickel réside essentiellement chez les sujets allergiques. En effet la réactivation de l'eczéma est qualitative et ne dépend pas de la quantité ingérée : il n'existe pas de relation linéaire à partir du moment où le sujet est sensibilisé.

La DJA (Dose Journalière Admissible) est par conséquent difficile à fixer. D'un côté il y a les personnes non sensibles pour qui un changement de 50 µg/l à 20 µg/l n'aura pas de conséquence vu la faible part apportée par l'eau de boisson dans l'alimentation, et de l'autre les sujets sensibles pour qui il faudrait quasiment réduire à zéro la concentration dans l'eau. Dans ce cas la norme à 20 µg/l est basée sur le principe de précaution et est un compromis entre ces deux extrêmes.

Dans la population générale, environ 10% des femmes et 1 à 3% des hommes sont présensibilisés. Or 40 à 50% des personnes sensibles au nickel développent, par contact répété avec le métal et ses composés, des dermatoses eczématiformes.(I.N.R.S., 1988). Entre 1948 et 1973, la proportion de personnes sensibles au nickel a doublé, le problème est donc croissant (Nielsen, 1990).

⇒ Les autres effets du nickel sont liés à son inhalation et se manifestent par de l'asthme. De nombreux cas sont liés à une exposition à des composés solubles du nickel, les crises pouvant apparaître dans les minutes qui suivent l'exposition ou bien plusieurs heures après. En milieu professionnel, cet asthme, qui peut être associé à une dermatose de contact, à une urticaire ou à une rhinite, est rencontré dans les

opérations de nickelage ou de soudage sur acier inoxydable ou dans la production de catalyseurs à base de nickel.

A forte dose, le nickel a des effets cancérogènes au niveau des poumons et des voies respiratoires (par diminution de la catalase et de la peroxydase) et des effets mutagènes en augmentant le taux d'aberrations chromosomiques.

II.4. CALCUL DE LA NOUVELLE C.M.A. EN NICKEL

Pour calculer les valeurs guides, l'O.M.S. se base généralement sur des études de toxicité effectuées sur des animaux de laboratoire. Les résultats sont ensuite extrapolés aux faibles doses auxquelles les populations humaines sont exposées. (O.M.S., 1994)

A partir de ces études, un certain nombre de paramètres sont déterminés et utilisés pour le calcul de la valeur guide:

- détermination de la **DSEIO (Dose Sans Effet Indésirable Observé)** ou de la **DMEIO (Dose Minimale ayant un Effet Indésirable Observé)**.
- détermination de la **DJT (Dose Journalière Tolérable)** qui est une estimation de la quantité d'une substance présente dans les aliments ou l'eau de boisson qui peut être ingérée quotidiennement pendant toute la vie sans risque appréciable pour la santé. Elle est exprimée en µg par kg de poids corporel.

$$DJT = \frac{DSEIO \text{ ou } DMEIO}{FI}$$

avec **FI = Facteur d'incertitude.**

Sources d'incertitude

- Variation interspécifique (de l'animal à l'homme) : 1-10
 - Variation intraspécifique (d'un individu à l'autre) : 1-10
 - Adéquation des études ou de la base de données : 1-10
 - Nature et gravité de l'effet : 1-10
- La valeur guide de l'O.M.S. est alors :

$$VG = \frac{DJT \times pc \times P}{C}$$

pc = poids corporel (60kg pour un adulte, 10 kg pour un enfant, 5 kg pour un nourrisson)

P = proportion de la DJT attribuée à l'eau de boisson

C = consommation journalière d'eau de boisson (2 litres pour un adulte, 1 litre pour un enfant, 0.75 litre pour un nourrisson)

➤ Pour le nickel un rapport faisant état d'une « modification du poids relatif des organes par rapport au poids corporel » chez le rat a conduit à fixer la DSEIO à

5mg/kg de poids corporel par jour. En appliquant un facteur d'incertitude de 1000 on obtient une DJT de 5µg/kg de poids corporel par jour. (FI = 1000 : 100 pour les variations inter et intra spécifiques et 10 pour compenser le manque d'études à long terme et de données sur la cancérogénicité).

La part de l'eau de boisson dans la DJT étant prise à 10% on obtient une valeur guide de 0.02 mg/litre soit 20 µg/l.

$$VG = \frac{5 \mu\text{g/kg} \times 60 \text{ kg} \times 10\%}{2 \text{ litres}} = 15 \mu\text{g/l} \text{ arrondi à } 20 \mu\text{g/l}$$

III. METHODES D'ANALYSES

III.1. ANALYSE DU NICKEL TOTAL

III.1.1. METHODES

Il existe six méthodes principales qui permettent un dosage du nickel : la colorimétrie, la polarographie, la spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme ou avec atomisation électrothermique et la spectrométrie d'émission atomique utilisant la torche à plasma seule (ICP-AES) ou couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS) (tableau I-B-1).

- La **spectrométrie d'absorption moléculaire ou colorimétrie** repose sur l'absorption de lumière par un composé coloré. Par ajout de furil- α -dioxime, le nickel forme un complexe extractible par le chloroforme, susceptible d'un dosage spectrométrique. Lorsqu'un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée (435 nm) traverse une solution colorée, une fraction de lumière incidente, fonction de la concentration du composé coloré, est absorbée (loi de Beer-Lambert). Elle permet une détection limite de 0.3 μ g/L. Cependant elle présente des problèmes d'interférences avec le fer et le cuivre même à de faibles concentrations (100 à 200 ppb) et elle nécessite beaucoup de manipulations (Rodier J, 1984).
- La **polarographie** est une méthode électrochimique basée sur l'utilisation du mercure qui forme un amalgame avec le métal ou une adsorption sous forme de complexe. On mesure l'intensité en fonction du potentiel, l'intensité étant proportionnelle à la concentration de l'échantillon. Cette méthode permet de descendre à de très faibles concentrations mais elle est lourde à mettre en oeuvre et nécessite beaucoup de temps d'analyse (Zheng-Qi Zhang et al, 1991).
- La **spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme** ne permet pas d'analyser directement des concentrations inférieures à 0.1mg/L et nécessite souvent une préconcentration des échantillons (A.F.N.O.R, norme NT 90-112, 1996).
- La **spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique** est bien adaptée au dosage des éléments trace et nécessite un très faible volume de solution (A.F.N.O.R., norme NT 90-119, 1996).
- La **spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma** permet de doser simultanément plusieurs éléments à des seuils de concentration assez bas. Pour le nickel la limite de détection donnée par la norme T90-136 ou NF EN ISO 11885 de Mars 1998 est de 5 μ g/l.

- **La spectrométrie d'émission atomique couplée à un spectromètre de masse.** Cette technique est basée sur le couplage d'une torche à plasma ICP permettant de générer des cations monovalents et d'un spectromètre de masse quadripolaire qui réalise la séparation et la détection de ces cations en fonction de leur rapport charge/masse (m/z). (LHRSP).

Ces trois dernières méthodes sont les plus utilisées et les plus fiables pour le dosage du nickel et font l'objet d'une description plus complète.

Tableau I-B-1 *Récapitulatif des méthodes analytiques.*

METHODE	PRINCIPE	DETECTION LIMITE (µg/l)	REFERENCE normative
Colorimétrie	Mesure d'absorbance (après formation de complexe coloré)	0.3	Rodier J, 1984
Polarographie	Courbe intensité-potentiel	0.1	Zheng-Qi Zhang, 1991
Spectrométrie d'Absorption Atomique dans la flamme	Mesure d'absorbance	100 (nécessité de préconcentration)	A.F.N.O.R, 1996 T90-112
Spectrométrie d'Absorption Atomique avec atomisation électrothermique (SAAE)	Mesure d'absorbance	1	AFNOR, 1998 T90-119
Emission Atomique (ICP-AES)	Mesure de l'intensité d'émission	5	AFNOR, 1998 T90-136
Emission atomique couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS)	Mesure du nombre d'ions collectés par unité de temps	1	Projet CEN en cours

III.1.2. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE

A) PRINCIPE.

Le principe repose sur l'absorption de l'énergie lumineuse par les atomes à la longueur d'onde caractéristique de l'élément. La quantité d'énergie lumineuse absorbée est proportionnelle à la concentration des atomes selon la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Abs} = K.c.l$$

K : coefficient d'absorption
c : concentration
l : longueur du four.

La SAAE consiste à transformer l'élément à doser en atomes dans l'état fondamental par l'intermédiaire d'un atomiseur chauffé électriquement par effet Joule. Ces atomes absorbent alors le rayonnement caractéristique de l'élément fourni par une lampe à cathode creuse spécifique à l'élément. Le chauffage électrique est assuré par un programme électrothermique qu'il faut adapter à chaque élément à doser. L'échantillon (2 à 50µL) est injecté, éventuellement en présence d'un modificateur de matrice, dans le four d'un spectromètre d'absorption atomique équipé d'une source d'atomisation électrothermique.

B) PROGRAMME ELECTROTHERMIQUE.

Il comporte trois étapes :
-le séchage.
-la pyrolyse.
-l'atomisation

Le séchage est effectué à 120°C pour permettre l'évacuation du solvant, ici l'eau.

La pyrolyse : on recherche la Température Optimale de Pyrolyse (T.O.P.) qui permet d'éliminer le maximum de matrice sans perdre d'analyte. Pour cela on fait varier la température de pyrolyse de 500 à 1400 °C. La Température Optimale de Pyrolyse choisie est de 900°C.

L'atomisation : de la même façon on détermine la Température Optimale d'Atomisation (T.O.A.) qui permet de réaliser l'atomisation complète. On fixe la T.O.P. à 900°C et on fait varier la température d'atomisation. Pendant l'atomisation le flux d'argon est coupé pour éviter de perdre des atomes par entraînement. La Température Optimale d'Atomisation choisie est de 2400°C.

Le nettoyage : il se fait à 2700°C à la fin du programme pour éviter des éventuels effets de mémoire dans le four.

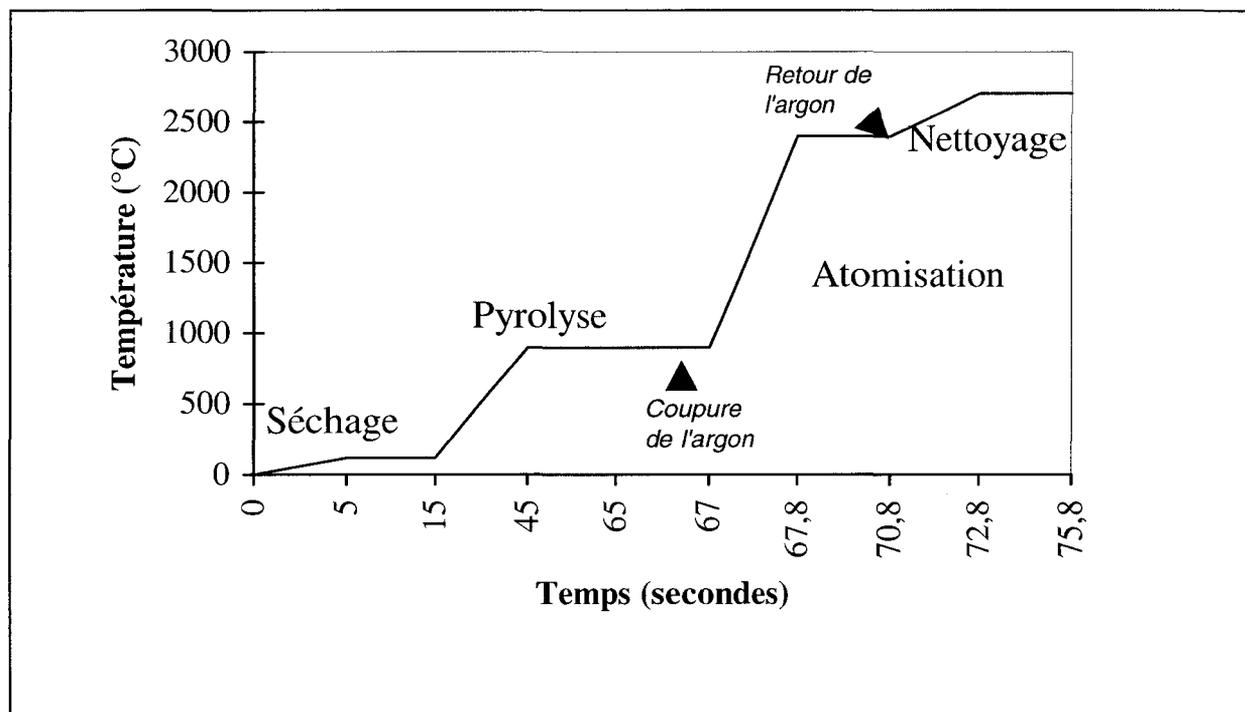
Le tableau I-B-2 et la figure I-B-7 présentent le programme électrothermique pour le dosage du nickel.

Tableau I-B-2 Programme électrothermique pour le dosage du nickel

	Etape	Température (°C)	Temps (s)	Flux d'argon (L/min)	Lecture
Séchage	1	120	5	3.0	non
	2	120	10	3.0	non
Pyrolyse	3	900	30	3.0	non
	4	900	20	3.0	non
	5	900	2	0.0	non
Atomisation	6	2400	0*	0.0	oui
	7	2400	3	0.0	oui
Nettoyage	8	2700	2	3.0	non
	9	2700	3	3.0	non

*: limité par les conditions opératoires. En réalité 0.8s.

Figure I-B-7 : Schéma du programme électrothermique.



N.B. : Chaque étape du programme (séchage, pyrolyse...) se compose de deux phases: la montée en température et le maintien.

C) MISE AU POINT.

Le résultat des mesures de l'appareil est une absorbance or on veut connaître la concentration en nickel des échantillons. Pour cela on effectue une calibration en mesurant l'absorbance de standards de nickel de concentration connue.

La courbe de calibration ainsi obtenue est linéaire dans la gamme de travail 0-30µg/L, gamme dans laquelle se situe la plupart des échantillons.

Conditions opératoires recommandées : Longueur d'onde de 232 nm.

Largeur de raie : 0.2 nm.

Intensité de la lampe : 4 mA.

Absorbance maximum : 1

T.O.P : 900°C

T.O.A : 2400°C

Type de four : four en graphite à recouvrement pyrolytique avec plate-forme.

Gaz vecteur : **argon**. Il est utilisé pour trois raisons principales :

-c'est un **gaz inerte** qui empêche l'oxygène d'être en contact avec le nickel et de former des oxydes.

-c'est un **gaz de refroidissement** qui permet un refroidissement rapide si nécessaire (quelques dixièmes de secondes).

-c'est un **gaz d'entraînement** qui permet, lors du nettoyage notamment, d'évacuer les résidus.

Pour augmenter la sensibilité on peut jouer sur le volume injecté ou faire une injection multiple. Nous avons obtenu le meilleur compromis avec un volume de 30µL.

L'utilisation d'un modificateur de matrice n'est pas nécessaire car l'eau souterraine n'a pas une matrice complexe.

III.1.3. LA SPECTROMETRIE D'EMISSION AVEC PLASMA

Référence à la norme NF EN ISO 11885 de Mars 1998 (NFT 90-136) "Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction.

A) PRINCIPE.

Cette méthode est basée sur le spectre d'émission. Ainsi, les atomes portés à haute température (limitée par la dissociation du solvant) émettent, avant de retomber dans leur état fondamental, un rayonnement dont le spectre caractéristique comporte des raies utilisables en analyse quantitative.

La solution à doser est introduite dans la torche sous forme d'aérosol par un nébuliseur pneumatique (type Meinhard). L'aérosol est atomisé grâce aux hautes températures atteintes avec un plasma à argon.

L'observation de l'aérosol se fait de façon latérale ce qui crée une perte de sensibilité de l'appareil car on ne mesure que sur une partie du faisceau. Ainsi la détection limite observée pour le nickel dans l'eau souterraine est de 20µg/L.

Depuis peu une nouvelle génération de torches à plasma est apparue sur le marché, à observation axiale, ce qui diminue la limite de détection d'un facteur 10 à 20 ainsi que des torches à plasma couplées avec un spectromètre de masse (détection de l'ordre du ppt).

B) CONDITIONS OPERATOIRES.

Dans le programme analytique, trois longueurs d'onde sont proposées pour le dosage du nickel : 231.604 nm, 221.647nm et 227.021 nm. La seconde est plus sensible mais il y a beaucoup d'ions interférents et notamment le fer.

Avec un temps d'intégration de cinq secondes nous sommes arrivés à une détection limite de 5 µg/l, cependant la reproductibilité était très mauvaise pour de faibles concentrations inférieures à 25µg/L.

III.1.4. LA SPECTROMETRIE D'EMISSION AVEC PLASMA COUPLEE A UN SPECTROMETRE DE MASSE (ICP-MS)

A) PRINCIPE (LHRSP)

Cette méthode est basée sur le couplage de deux techniques et comprend trois éléments importants :

- La torche à plasma permet de générer un plasma d'argon à haute température 6000-8000°C. L'énergie est fournie au plasma par couplage électromagnétique. Le plasma est toroïdal et il est possible d'injecter en son centre un échantillon sous forme d'aérosol. Les molécules constituant l'échantillon sont alors désolvatées, et atomisées pour former des cations essentiellement monovalents. Pour chaque élément, l'efficacité d'ionisation dépend directement de son potentiel d'ionisation.

- Une interface qui permet d'extraire les ions formés à 6000°C sous pression atmosphérique et de les acheminer vers un spectromètre de masse sous un vide de 10^{-6} mbar et à la température ambiante. L'interface est constituée de deux cônes de nickel percés en leur centre et refroidis par une circulation d'eau. L'espace entre ces deux cônes est placé sous vide léger (1 mbar) grâce à une pompe à vide dite primaire. Une vanne coulissante libère l'entrée du spectromètre de masse.

- Le spectromètre de masse est situé derrière l'interface. Il est placé sous un vide poussé de 10^{-6} mbar. Une série de lentilles permet d'arrêter les photons et de focaliser les ions pour les amener au centre du quadripôle. Ce dernier est constitué de quatre barres de molybdène parcourues par un courant continu auquel se superpose un champ de radiomagnétique. Les ions sont ainsi séparés en fonction de leur rapport m/z , puis dirigés vers un détecteur de type "channeltron" multiplicateur d'électrons. Ce détecteur permet d'obtenir une très grande sensibilité pour les très faibles teneurs (inférieures au $\mu\text{g/L}$) mais peut également travailler en mode analogique avec un seuil de saturation plus élevé pour les concentrations importantes.

B) INTERFERENCES

La principale limite de cette technique est la maîtrise des interférences :

les interférences spectrales : superpositions de pics (oxydes, isobares, polymères atomiques...). Ce problème peut être surmonté par un choix judicieux des isotopes analysés en fonction de la matrice de l'échantillon.

Les interférences non spectrales ou effets de matrice, qui dépendent de la minéralisation globale de l'échantillon. C'est pourquoi il est préférable de : diluer préventivement les échantillons fortement minéralisés
recourir à des étalons internes, permettant de corriger les variations ponctuelles et les dérives du signal analytique.

Le seuil de détection pratique est fixé à $1 \mu\text{g/L}$ mais pour des applications plus spécifiques il est possible d'atteindre le seuil de détection analytique calculé selon la norme XP T 90-210.

III.2. ESSAIS INTERLABORATOIRES

Dans le cadre du groupe de travail un essai interlaboratoires a été réalisé. Huit laboratoires y ont participé :

- le L.H.R.S.P. de Nancy
- l'Institut Pasteur de Lille
- le laboratoire départemental de la Somme à Amiens
- le C.R.E.C.E.P.
- Anjou Recherche
- la SAUR
- la Société des Eaux de Marseille
- la Société des Eaux du Nord

Tableau I-B-3 Résultats des essais interlaboratoires sur le nickel

Flacon A : Ni = 30 µg/L

Méthode	Torche à plasma						Absorption Atomique four					
valeur théorique	30 µg/L						30 µg/L					
	essai 1			essai 2			essai 1			essai 2		
A	29	28.4	29.5	-	-	-	29	30	29	31	30	32
B	28.7	30.6	29.9	31.2	31.8	30.5	-	-	-	-	-	-
C	32	32	33	28	29	29	-	-	-	-	-	-
D	-	-	-	-	-	-	24.8	25.2	25	25.5	25.5	23.7
E	-	-	-	-	-	-	32	32	31	31	31	31
F	28.2	28.9	27.8	25.7	32.4	29.9	-	-	-	-	-	-
G	-	-	-	-	-	-	30	30	30	29	30	30
H	31	30	30	28	27	27	-	-	-	-	-	-
Moyenne							29.57					
Ecart-type							1.78					
							29.07					
							2.54					

Flacon B : Ni = 10 µg/L

Méthode	Torche à plasma						Absorption Atomique four					
valeur théorique	10 µg/L						10 µg/L					
	essai 1			essai 2			essai 1			essai 2		
A	9.5	9.6	9.6	-	-	-	10	9	11	10	11	10
B	10.6	9.9	10.6	11.4	11.3	10.6	-	-	-	-	-	-
C	11	12	11	9	10	9	-	-	-	-	-	-
D	-	-	-	-	-	-	9.4	9.6	9.2	9.1	8.9	8.9
E	-	-	-	-	-	-	12	12	13	11	11	12
F	8.8	9	9.6	9.3	9.2	10.7	-	-	-	-	-	-
G	-	-	-	-	-	-	10	10	9	10	10	10
H	12	12	12	10	10	10	-	-	-	-	-	-
Moyenne							10.28					
Ecart-type							1.01					
							10.25					
							1.11					

Les résultats de l'essai (cf. tableau I-B-3) sont très satisfaisants. Les deux méthodes utilisées donnent de faibles écart-type avec les meilleures performances pour la méthode par torche à plasma.

IV. ETAT DES LIEUX EN FRANCE

IV.1. CONCENTRATIONS EN NICKEL DANS LA RESSOURCE

IV.1.1. EXPLOITATION DE LA BASE DE DONNEES LYONNAISE DES EAUX SUR LE NICKEL

ENTRE 1982 ET 1995

Cette extraction de données faite sur 1078 échantillons d'eaux brutes est synthétisée dans le tableau I-B-4.

Pour les eaux brutes souterraines les résultats des 811 analyses donnent une concentration moyenne en nickel de 7,5 µg/l. De plus, 0,9 % des valeurs sont supérieures à la norme actuelle sur l'eau traitée de 50 µg/l et 10,5 % des valeurs sont supérieures au projet de norme de 20µg/l.

Pour les eaux brutes de surface les résultats des 248 analyses donnent une concentration moyenne en nickel de 6 µg/l. De plus, 0,8 % des valeurs sont supérieures à la norme actuelle sur l'eau traitée et 5,6 % des valeurs sont supérieures au projet de norme.

Les valeurs maximales obtenues dans les eaux brutes souterraines ou de surface sont homogènes.

Tableau I-B-4 *Résultats sur le nickel. Base de données Lyonnaise des Eaux (CIRSEE).*

	Effectif (Nombre mesures)	% > 50 µg/l (Norme Européenne)	% > 20 µg/l (Projet de Norme)
Eaux brutes Souterraines	811	0,9	10,5
Eaux brutes Surface	248	0,8	5,6
Eaux brutes Mélanges	19	0	5,3

Pour les ressources souterraines (figure I-B-8) l'origine industrielle de la pollution par le nickel est confirmée par les résultats obtenus autour de l'agglomération parisienne. Ainsi, les régions parisiennes ouest, nord et sud présentent respectivement 25, 10 et 4% de résultats supérieurs à 20µg/l.

Dans l'est de la France on relève 7% de résultats supérieurs à 20µg/l et 4% supérieurs à 50µg/l.

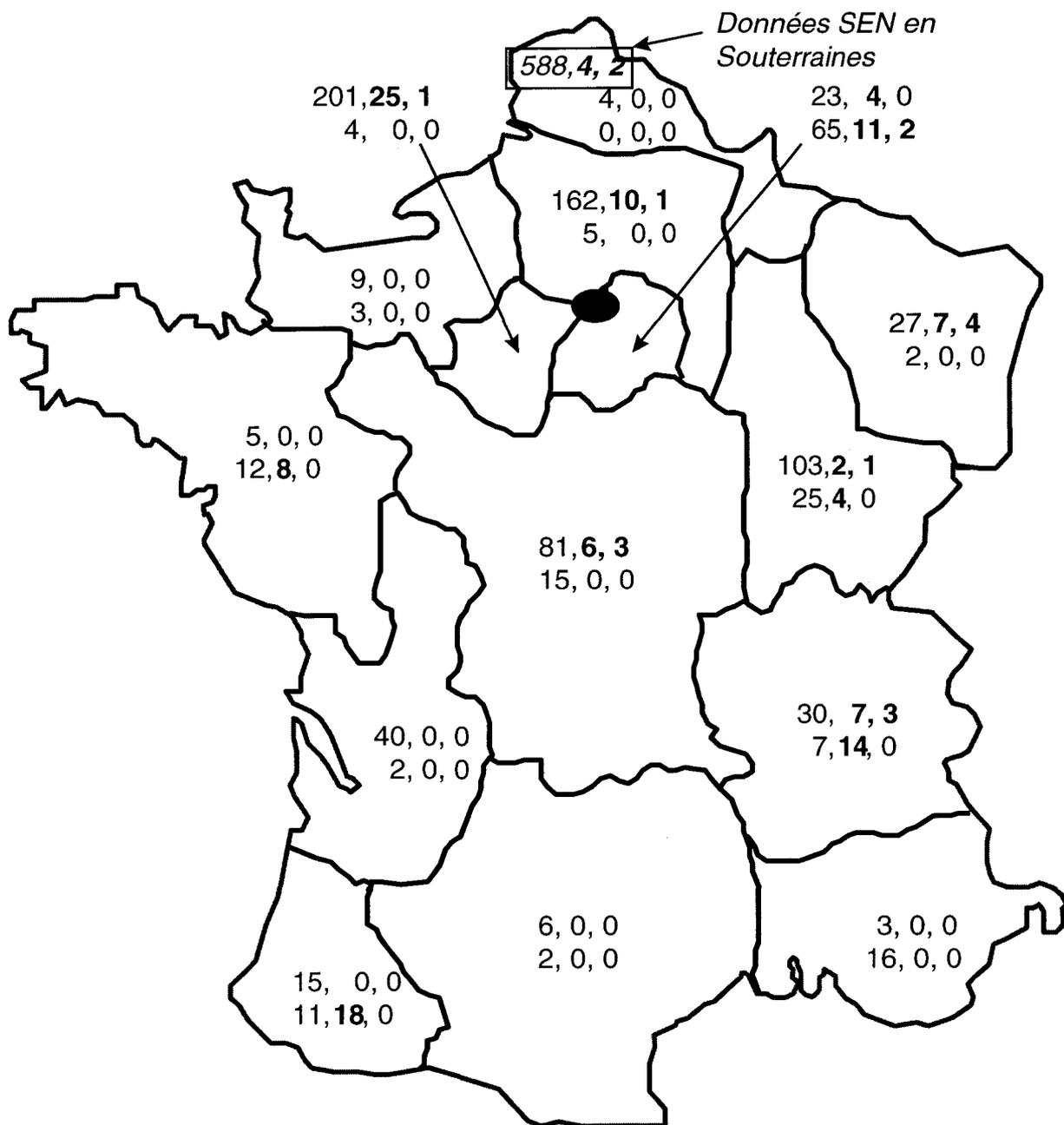
Les régions Centre, Rhône-Alpes et Centre-Est présentent respectivement 3, 3 et 1% de résultats supérieurs à 50µg/l.

Dans les eaux brutes de surfaces (figure I-B-9) comme pour les ressources souterraines l'origine industrielle de la pollution par le nickel est confirmée par les résultats obtenus autour de l'agglomération parisienne. En particulier la région parisienne sud où 11% des résultats sont supérieurs à 20µg/l et 2% supérieurs à 50µg/l.

L'Est de la France présente une contamination certaine ainsi que la région Rhône-Alpes avec 14% d'analyse supérieures à 20µg/l. Enfin, la région Côte Basque-Pyrénées présente 18% d'analyse supérieures à 20µg/l et la région Ouest 8% dans le département du Finistère.

Dans le bassin Artois-Picardie des concentrations de 50 à 100 µg/l sont relevées autour de Lille, Béthune et Douai. Le cas de ce bassin est détaillé plus loin.

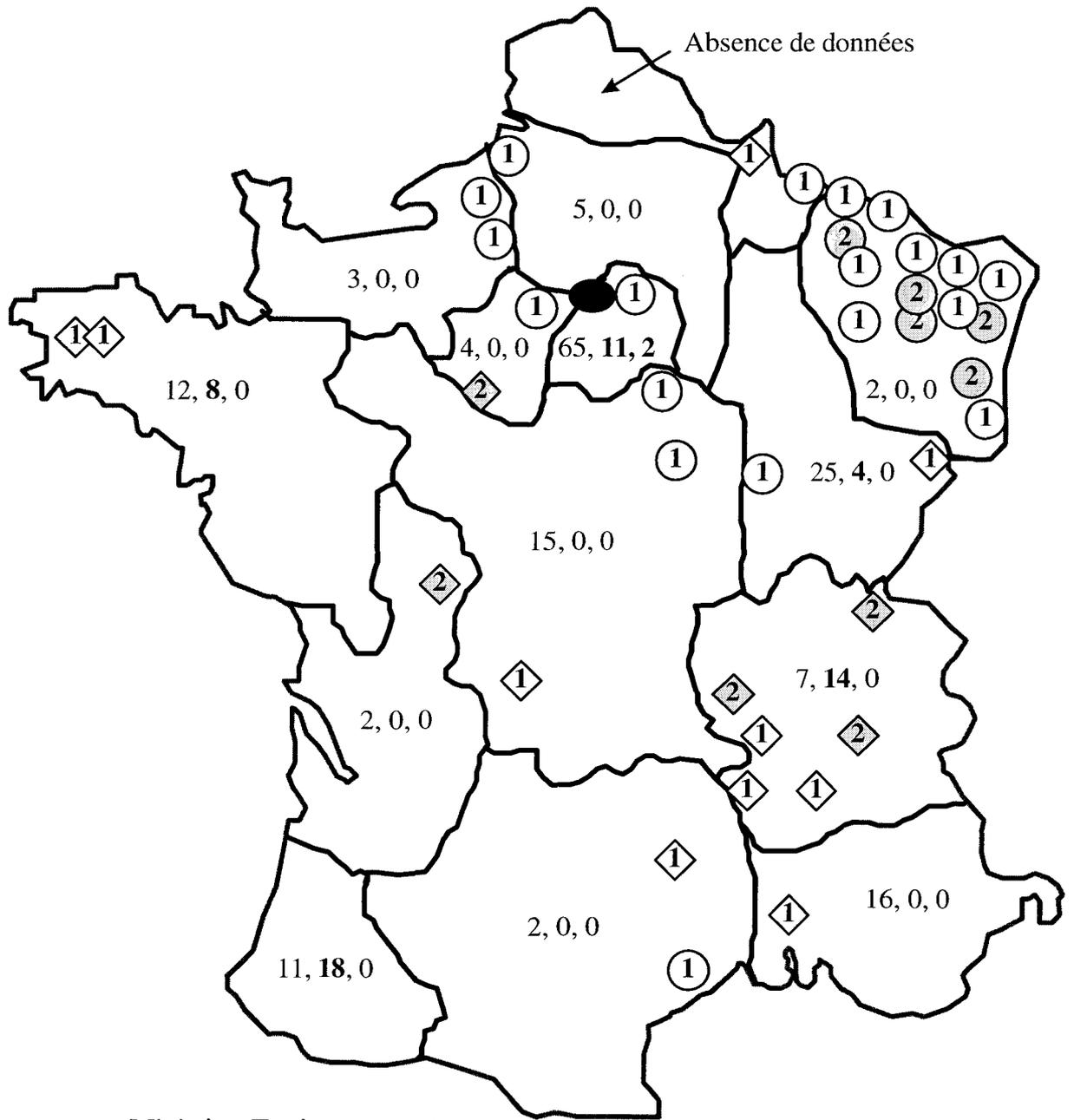
Figure I-B-8 : Cartographie du nickel. Données de la Société Lyonnaise des Eaux (CIRSEE) et de la Société des Eaux du Nord (SEN).



Légende de la carte

201, 25, 1 : 201 : nombre d'analyses
 25 : % d'analyses > 10 µg/l
 1 : % d'analyses > 50 µg/l

Figure I-B-9 : Contamination des eaux de surface par le nickel. Données de la Société Lyonnaise des eaux (CIRSEE) et du Ministère de l'Environnement (1993).



Ministère Environnement

Lyonnaise des Eaux

○ mesures sur sédiments

Nb analyses, % >20µg/l, % >50µg/l

◇ mesures sur mousses

1 contamination probable (fond blanc)

2 contamination certaine (fond grisé)

IV.1.2. CONCENTRATIONS EN NICKEL DANS LA RESSOURCE EN EAU DU BASSIN

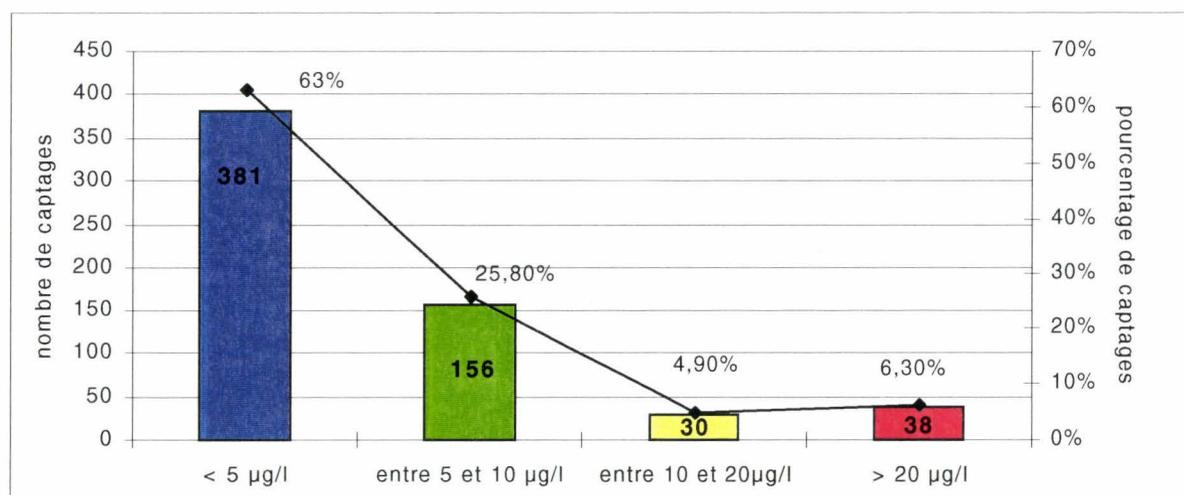
ARTOIS-PICARDIE

La ressource en eau potable du bassin Artois-Picardie provient à 90-95 % de l'exploitation des aquifères souterrains par 1250 captages. Cela représente un volume d'eau annuel prélevé de 325 millions de m³.

C'est principalement la nappe de la craie qui fournit cette eau avec 87.5%, le reste provenant de la nappe du calcaire carbonifère (région de Lille-Roubaix-Tourcoing), de la nappe des terrains primaires de l'Avesnois et du Boulonnais et de la nappe des terrains jurassiques. (Blin et al, 1996)

Dans le Bassin Artois-Picardie, à l'initiative de l'Agence de l'Eau une campagne sur tous les captages a débuté dans les départements du Nord, du Pas-de-Calais et de la Somme.

Figure I-B-10 : Répartition des échantillons par gamme de concentrations pour le département du Nord.



Quatre groupes ressortent des analyses effectuées (cf. figure I-B-10). La majeure partie des échantillons contient une quantité de nickel inférieure au seuil de détection retenu de 5µg/l, un certain nombre d'échantillons présentent une concentration en nickel comprise entre 5 et 10 µg/l et entre 10 et 20 µg/l et sont donc à surveiller en vue de la nouvelle C.M.A ; enfin un nombre non négligeable d'échantillons contiennent entre 20 et 50µg/l de nickel voire au delà. Pour cette dernière catégorie le passage de la CMA de 50 à 20µg/l, aura de nombreuses implications tant au point de vue économique et financier qu'en terme de ressource en eau potable.

Répartition du nickel sur le bassin Artois-Picardie

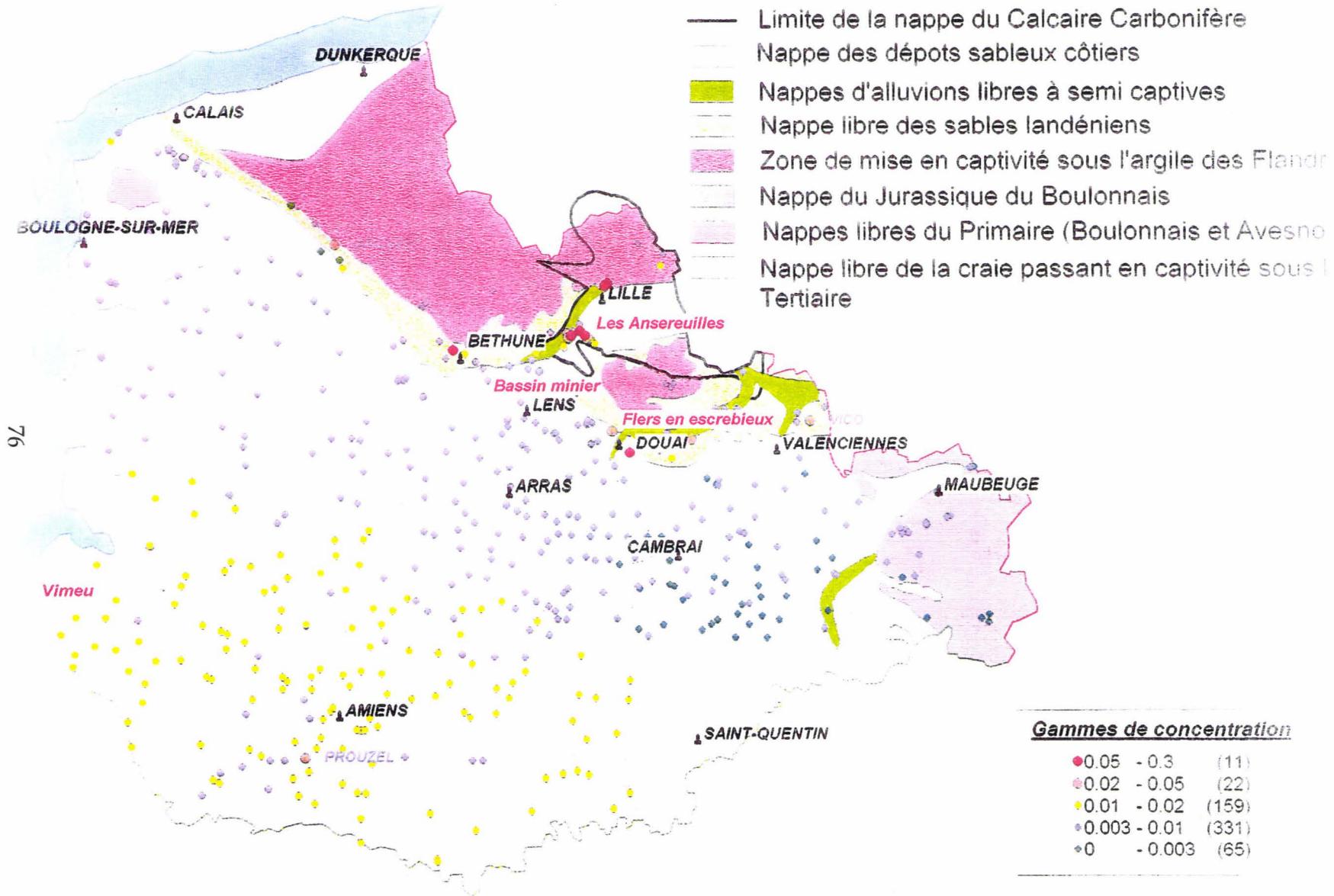


Figure I-B-11 : Carte de la répartition des teneurs en nickel dans le bassin Artois-Picardie

La cartographie montre la répartition géographique des concentrations en nickel ainsi que la localisation des différentes nappes. (figure I-B-11, Pain; 1996)

La représentation cartographique de ces mesures montre que le bassin est inégalement touché par la pollution en nickel. En effet la majorité des captages contiennent peu de nickel mais quelques secteurs apparaissent.

Ce sont surtout les grands champs captants du Nord et du Pas-de-Calais qui sont touchés et un secteur particulier de la Somme.

Nord

Le champ captant des Ansereuilles au sud de Lille présente des concentrations en nickel allant de 10 à presque 100 µg/l selon les captages et ce depuis plusieurs années. Jusqu'à maintenant l'effet de dilution sur l'ensemble des forages du champ captant permet de rester en dessous de la 50 µg/l mais plus difficilement en dessous de 20 µg/l.

Dans le Nord deux autres champs captants sont touchés : le secteur Nord de Lille (St André, La Madeleine) où les concentrations sont aux alentours de 50 µg/l et le champ captant de Flers en Escrebieux près de Douai dont les concentrations vont de 5 à 40 µg/l selon les forages.

Pas-de-Calais

Le bassin minier, région autrefois très industrialisée, est fortement polluée par de nombreux éléments et également par le nickel avec une concentration de 60µg/l près de Béthune.

Quelques autres points apparaissent dans ce département : Wissant sur la côte, Arques près de Saint Omer.

Somme

C'est essentiellement le secteur du Vimeu qui est touché par une forte pollution en nickel et surtout en chrome. En effet dans cette région on produisait jusqu'aux années 70, 60% de la robinetterie et de la serrurerie française ce qui s'est traduit par une multitude de petits ateliers de traitement de surface. Pendant de longues années les effluents de ces ateliers étaient rejetés à même le sol (en terre) ou pire rejetés dans de vieux puits et forages inutilisés. Actuellement un grand nombre de ces rejets se sont arrêtés par cessation d'activité ou recyclage interne mais les villes de Fressenville et d'Embreuille connaissent encore de fortes concentrations en nickel et chrome.

Dans le bassin la majeure partie des captages d'eau souterraine ne dépassent pas le projet de norme en nickel. Seuls 6 champs captants d'eau potable situés au niveau du bassin minier et de l'agglomération lilloise présentent une concentration en nickel supérieure à 20 µg/l.

Lors du passage de la CMA à 20µg/l, 70 communes du bassin seraient concernées par le non respect de la norme ce qui représente 18 millions de m³ soit 5,5% du volume total d'eau prélevé.

L'agglomération lilloise est particulièrement touchée avec quatre champs captants (Allenes les Marais c'est à dire les Ansereuilles, St André, La Madeleine, Lambersart), le champ captant des Ansereuilles représentant à lui seul 20% de l'approvisionnement en eau potable de l'agglomération lilloise.

V. PROCÉDES D'ÉLIMINATION DU NICKEL DE L'EAU

Le nickel est présent dans l'eau essentiellement sous forme hydratée.

Les produits de solubilité du carbonate ou de l'hydroxyde de nickel montrent que la solubilité minimum du nickel se situe aux alentours de pH 11. (Patterson et al., 1977) L'étude bibliographique a permis de distinguer les moyens différents d'élimination du nickel.

V.1. ÉLIMINATION PAR COAGULATION - FLOCCULATION - DECANTATION

L'élimination par coagulation – floculation – décantation dépend bien sûr de la forme sous laquelle le nickel se trouve. Dans l'eau de la Marne, le nickel a été retrouvé à 30% adsorbé sur les matières en suspension et dans ce cas, on peut obtenir une élimination de cette fraction par coagulation – floculation – décantation (Welté, 1978).

Ceci a été confirmé par Richard et al., 1979, qui ont mesuré un abattement de 37 % de nickel sur une eau ayant une concentration initiale de 80 µg/l. Lorsque peu de nickel est adsorbé sur les matières en suspension au pH classique de coagulation – floculation- décantation, l'abattement observé est compris entre 0 et 10 % (Montiel et Welté, 1979 ; Ginocchio, 1982). L'adjonction de charbon actif en poudre permet d'améliorer les rendements d'élimination (Montiel et Welté, 1979). Par contre, la nature du charbon intervient ainsi que le pH. Corapcioglu et Huang, 1987, ont observé une adsorption maximale à pH > 8. Une élévation du pH à 10 avec une coagulation par du sulfate ferrique permet une élimination à 95 % du nickel (Maruyama et al., 1975).

Des expériences de dépollution sur des eaux très chargées (10 mg/l) ont été menées en Hongrie. Zotter et Licsko, 1992, ont montré qu'une coagulation avec du sulfate ferreux à des doses de 450 mg/l avec un polyélectrolyte à 0,8 mg/l à un pH de 11 permettait une élimination de 99,99 % du nickel.

La solubilité du nickel peut être régie par le produit de solubilité du sulfure de nickel. Un ajout de sulfure a donné un rendement de 10 à 20 % si la concentration en nickel est de 50 µg/l. Par contre, des essais ont été faits sur des eaux usées (Bauch et al., 1990). A pH 9,5 les rendements sont très bons quand on fait une floculation avec le fer et on a un meilleur abattement qu'en présence de sulfure dû à l'adsorption de l'hydroxyde de nickel sur le floc d'hydroxyde ferrique.

V.2. ELIMINATION PAR DECARBONATATION

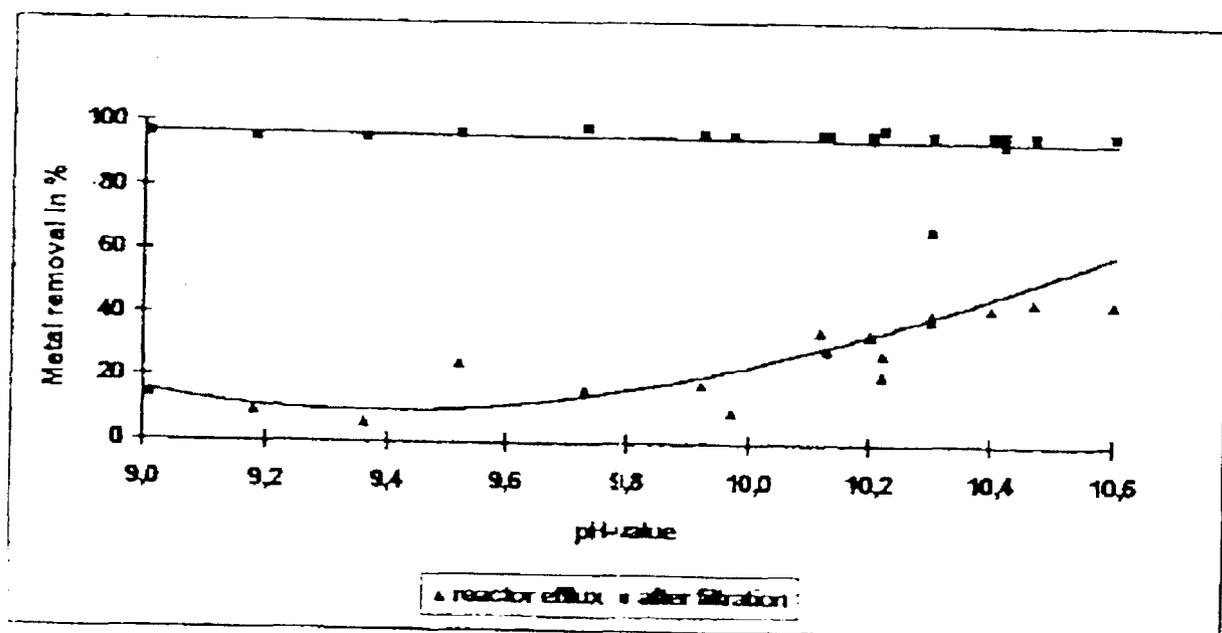
La solubilité du nickel est minimale à des pH alcalins et une très bonne élimination du nickel a été constatée sur des installations de décarbonatation.

Hahne et Overath, 1996, en particulier ont effectué des essais sur une eau contenant 60 µg/l de Ni.

Dans l'installation de décarbonatation catalytique utilisée, on a obtenu dans le réacteur 28 % d'élimination à pH 10, 43 % à pH 10,2 et 57 % à pH 10,6.

Dans tous les cas, l'élimination du nickel était de 100 % après la filtration à partir du moment où le pH était supérieur à 10, comme le montre la figure I-B-12 suivante :

Figure I-B-12 : : Elimination du nickel en pourcentage de la concentration initiale en fonction du pH. (d'après Hahne et al., 1996)



V.3. ELIMINATION PAR ECHANGE D'IONS - ADSORPTION

La théorie de l'adsorption ainsi que les différents types d'isothermes sont présentés en annexe 1.

De nombreux essais d'adsorption du nickel sur différents supports ont été réalisés.

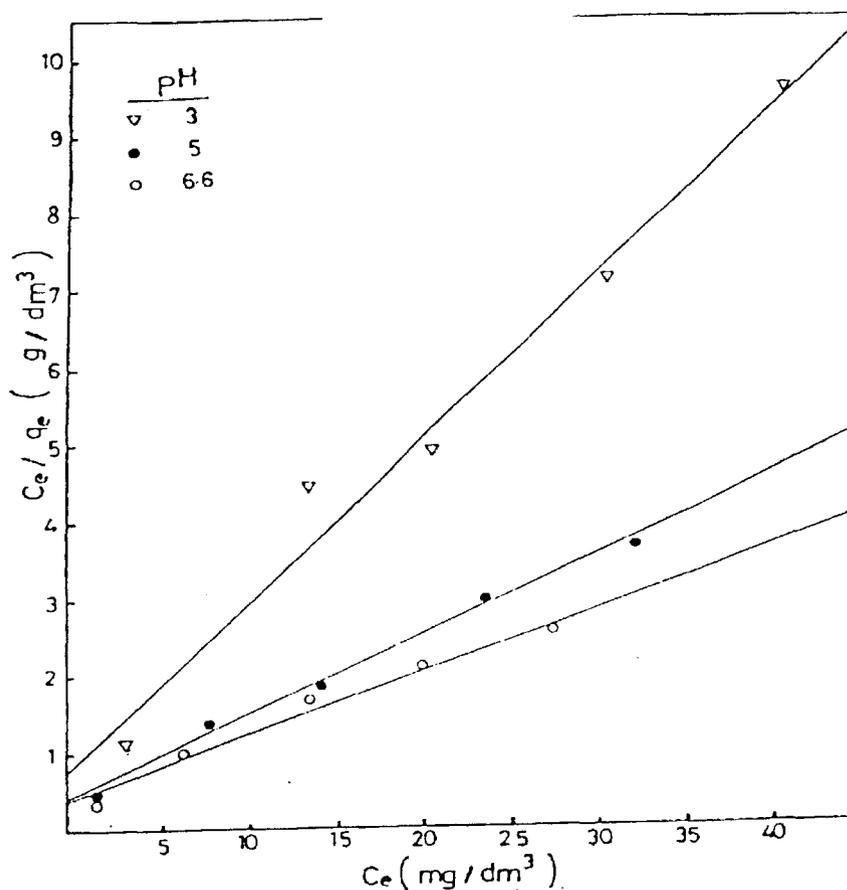
V.3.1. ADSORPTION SUR DES ARGILES

Les isothermes d'adsorption du nickel sur les argiles chinoises sont de type Langmuir : à pH 6,5 l'élimination est de 90 % si la concentration initiale est de 2,5

mg/l (Vishwakarma et al., 1989). Cette élimination tombe à 6 % avec une concentration initiale à 10 mg/l.

Par contre, l'adsorption diminue avec la température et elle diminue également si le pH diminue (Hawash et al., 1994a et b) comme le montre la figure I-B-13 suivante.

Figure I-B-13 : Isothermes de Langmuir de l'adsorption du nickel sur une argile naturelle en fonction du pH (d'après Hawash et al., 1994).



D'après Hawash et al., 1994, la capacité d'adsorption de l'argile est supérieure à celle du charbon actif en grains (capacité de 7,1 mg/g d'adsorption pour le CAG et de 12,5 mg/g pour l'argile).

Différents types d'argiles ont été comparées : Par exemple, Koppelman et Dillard, 1977, ont constaté une adsorption meilleure sur la chlorite que sur l'illite et la kaolinite. D'autre part, ils ont constaté une augmentation du pH lors de l'adsorption sur la chlorite et l'illite et une diminution lors de l'adsorption sur la kaolinite.

Sharma et al., 1990, ont étudié l'adsorption du nickel sur la Wollastonite. Le pourcentage d'élimination dépend de la concentration initiale en nickel comme le montrent les figures I-B-14 et I-B-15 suivantes.

Figure I-B-14 : Effet du temps et de la concentration sur l'élimination du Nickel(II) par l'adsorption sur la wollastonite. Température = 30°C – pH = 6,5 – Concentrations : (◐) 50 mg L⁻¹, (Δ) 75 mg L⁻¹, (●) 100 mg L⁻¹ et (○) 125 mg L⁻¹, Force ionique = 0,01 M NaClO₄. (d'après Sharma et al., 1990).

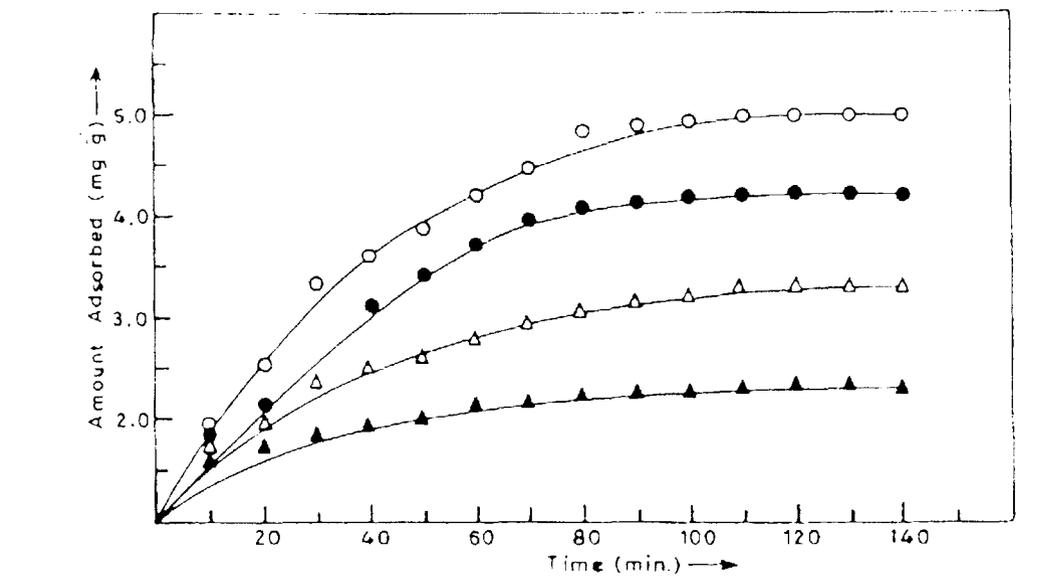
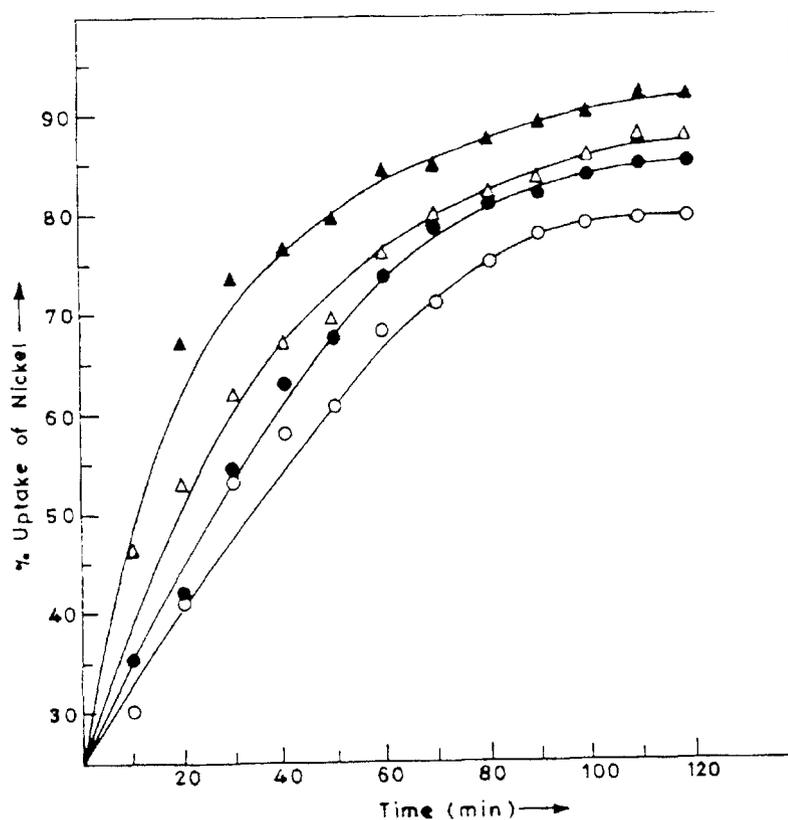


Figure I-B-15 : Pourcentage d'élimination du Nickel (II) par adsorption sur la wollastonite, Température = 30°C, pH = 6,5, Concentrations : (◐) 50 mg L⁻¹ (Δ) 75 mg L⁻¹, (●) 100 mg L⁻¹ et (○) 125 mg L⁻¹, force ionique = 0,01 M NaClO₄.



Le maximum d'adsorption est observé à pH 8 et la saturation de l'argile est obtenue au bout de 110 mn. Par contre, les capacités d'adsorption (5 mg/g) sont moins bonnes que celles qui étaient décrites par Hawash et al., 1994.

L'explication est que le nickel est souvent présent dans l'eau sous forme $Ni(H_2O)_6^{2+}$ et qu'à pH supérieur à 7 on a à la fois des réactions d'hydrolyse et de complexation qui conduisent donc à une meilleure élimination.

Huang et Hao, 1989, ont étudié l'adsorption du nickel sur la mordénite à différents pH et ont également observé une adsorption maximale (> 90 %) à pH > 8 pour une concentration initiale de 295 mg/l.

Des essais ont également été effectués en traitant les argiles avec différents réactifs chimiques.

Hawash a utilisé de l'acide chlorhydrique, du chlorure de sodium et de l'eau oxygénée afin d'améliorer la capacité d'adsorption des argiles. Avec l'acide chlorhydrique, il n'a pas observé d'augmentation de la capacité d'adsorption de l'argile (ceci est dû à la faible capacité d'ionisation des ions H^+ , ce qui permet peu d'échange avec les ions Ni^{++}). Seul le peroxyde d'hydrogène augmente la capacité d'adsorption (il y a oxydation de la matière organique qui bloquait les pores argileuses). Le coût relatif est plus élevé qu'avec l'argile naturelle mais il est nettement moins fort que celui avec le charbon actif comme le montre le tableau I-B-5 suivant :

Tableau I-B-5 Coût d'élimination du nickel (d'après Hawash et al, 1994)

Adsorbant	Capacité d'adsorption q_{max} mg/g	Capacité d'adsorption %	Masse (kg) d'adsorbant nécessaire pour éliminer 1 kg de Ni	Coût relatif par kg d'adsorbant
Charbon actif	7.1	100.0	140.85	1.00
Argile naturel	12.5	176.1	80.0	0.05
Argile activé (2 M NaCl)	14.5	204.2	68.97	0.11
Argile activé (H_2O_2)	15.4	216.9	64.94	0.55

Un autre essai a été fait par Papachristou et al., 1993, qui a traité de la clinoptilolite avec du chlorure de sodium et du nitrate d'ammonium. L'élimination du nickel a dans ce cas été très rapide (40 mn de contact pour avoir l'équilibre) et les capacités d'échange sont de 10 mg/g pour l'argile traitée avec le chlorure de sodium et de 21 mg/g pour l'argile traitée avec le chlorure d'ammonium comme le montrent les figures I-B-16 et I-B-17 suivantes. Là encore, un pH voisin de 8 donne le rendement

maximum, mais l'anion associé au nickel a une influence (nitrate mieux éliminé que sulfates ou chlorures).

Figure I-B-16 : *Elimination du nickel sur une argile traitée avec du chlorure de sodium (d'après Papachristou et al., 1993)*

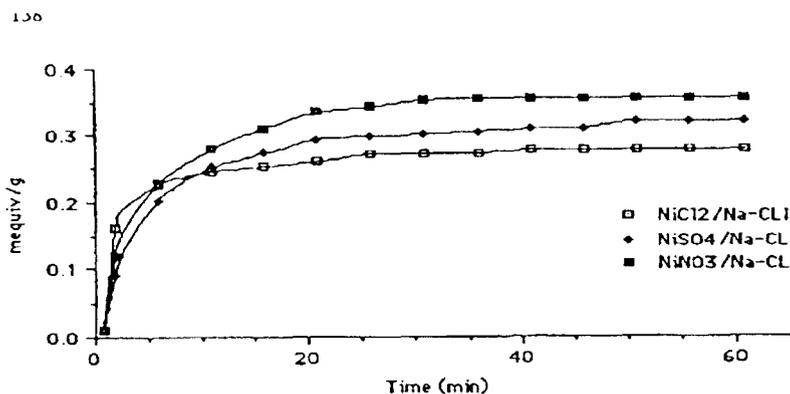
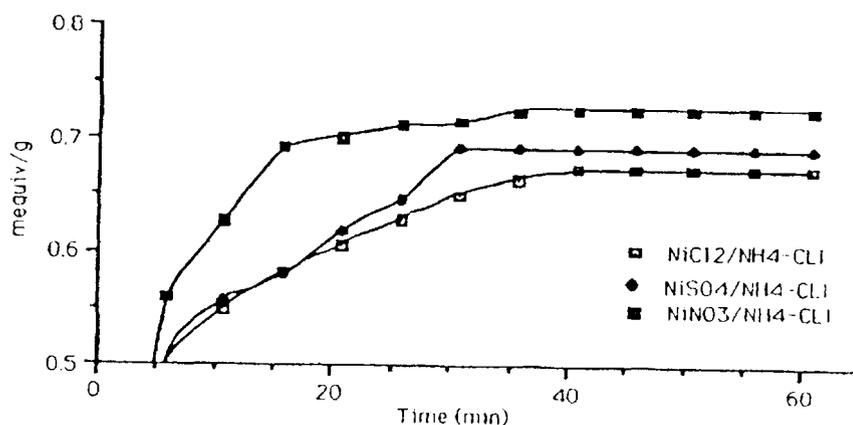


Figure I-B-17 : *Elimination du nickel sur une argile traitée avec du nitrate d'ammonium (d'après Papachristou et al., 1993)*



V.3.2. ELIMINATION DU NICKEL PAR BIOSORPTION

Des essais d'adsorption du plomb et du nickel sur une biomasse d'algues marines ont été effectués par Holan et al., 1994. L'adsorption du nickel est faible (10 à 20 %) comparée à celle du plomb.

Duguet et Rizet, 1996, citent un procédé d'échange d'ions utilisant des fibres cationiques qui agissent par attraction électrique statique. Là encore, les concentrations testées sont très élevées (112 mg/l) et la capacité d'adsorption-échange d'ions est influencée par la température et le pH, le maximum d'élimination se faisant à pH voisin de la neutralité.

V.3.3. ELIMINATION DU NICKEL PAR COPRECIPITATION – ADSORPTION

Un essai d'élimination du nickel a été tenté au Danemark par Aktor, 1996, sur des eaux souterraines polluées en nickel (concentration 33 µg/l) : l'eau est filtrée sur un filtre à sable et en amont de la filtration sont injectés du chlorure de manganèse et de l'hypochlorite de sodium. Les concentrations en manganèse injecté sont comprises entre 0,8 et 3,5 mg/l et la concentration en chlore à l'entrée du filtre excède la demande stoechiométrique (1,29 mg Cl₂ /mg Mn).

Des essais d'adsorption sur l'alumine ont montré que quand le nickel était complexé avec de l'EDTA, l'adsorption diminuait avec le pH (Bowers et Huang, 1987).

Par contre, en présence de fer ferrique, pour une concentration en EDTA de 10⁻⁴M, le fer a peu d'influence sur l'adsorption du complexe Ni EDTA. Si la concentration en EDTA atteint 10⁻⁶M, l'adsorption du complexe est comparable à celle du nickel libre. Dans ces conditions, il a été constaté une diminution du nickel comprise entre 55 et 80%.

Un autre procédé est basé sur l'ajout de fer au lieu de manganèse de manière à former un granulat adsorbant d'oxyhydroxyde de fer. Un ajout en continu d'ions ferreux ou manganeux ainsi que d'un agent oxydant (O₂, H₂O₂, KMnO₄) dans un réacteur contenant un matériau support en lit fluidisé permet une oxydation du fer et du manganèse sous forme de granulat ayant une très forte capacité d'adsorption. La surface d'adsorption est renouvelée en permanence.

Pour le nickel, il a été montré que le manganèse était meilleur et les essais effectués par Nielsen (Nielsen et Christensen, 1996) ont montré qu'avec du sable de diamètre compris entre 0,3 et 0,6 mm et un temps de contact de 10 mn dans le réacteur, on avait une élimination d'environ 89 % du nickel à un pH de 8. Les réactifs nécessaires sont de la soude pour ajouter le pH, du chlorure de manganèse et du permanganate de potassium. Le rapport optimal molaire est de 1,5 mole Mn⁺⁺ /mole KMnO₄ utilisé. D'autres essais basés sur le même principe ont été réalisés mais en générant un précipité d'hydroxyde ferreux dans une cellule électrochimique avec des électrodes en acier. A l'anode, il y a dissolution d'ions ferreux. A la cathode, il y a génération d'ions OH⁻. Il y a donc précipitation d'hydroxyde ferrique généré in situ sur lequel le nickel va s'adsorber par une complexation de surface. Ce procédé a été décrit par Brewster (Brewster et Passmore, 1994) qui arrive à 94 % d'élimination du nickel.

V.4. MEMBRANES

Les seuils de coupure des membranes sont explicités en annexe 2.

V.4.1. MICROFILTRATION

Des essais de filtration de l'eau à laquelle on ajoute un polymère organique ont été faits. Ce polymère forme des complexes avec les ions métalliques. Le polymère est retenu ensuite par des membranes de microfiltration ou ultrafiltration.

Volcheck (Volcheck et al., 1993) a décrit un essai avec le polyéthylèneimine polymère de poids moléculaire moyen de 50 000 à 60 000 unités. Le polymère est utilisé à une concentration de 100 mg/l sur une eau de concentration 10 mg/l en Ni.

Le coefficient est calculé selon la formule :

$$R = 1 - \frac{CP}{CF}$$

CP = concentration dans le permeat

CF = concentration dans la solution initiale

$R = R_p \cdot \phi$

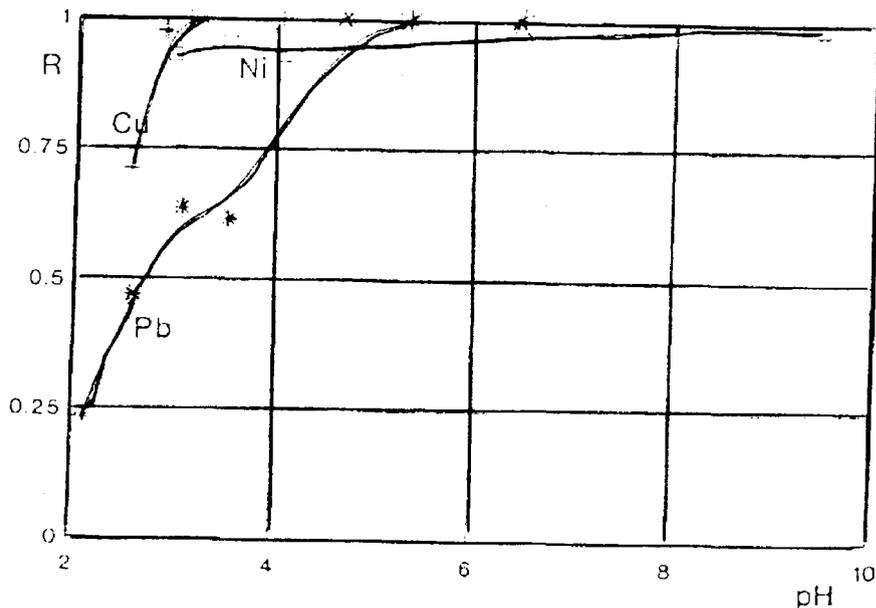
R_p = Rejet du polymère

ϕ = Degré de liaison du métal au polymère

L'intérêt de cette technique est de pouvoir éliminer les molécules dont la taille théorique de solution est plus petite que le diamètre du pore de la membrane.

Les essais ont montré une valeur de R voisine de 0,9 à pH 3 et qui augmente avec le pH (voir figure I-B-18 suivante). Le coût est assez élevé, mais il peut être amélioré en régénérant le polymère.

Figure I-B-18 : Rejet de métaux (R) en fonction du pH. Polymère : PEI. Concentration en métaux : 10 mg/l ; concentration de PEI : 100 mg/l ; pression transmembranaire : 1 bar.



V.4.2. NANOFILTRATION

Duguet (Duguet et Rizet, 1996) cite un abattement de 60 à 96 % de nickel sur une eau contenant 31 µg/l de nickel en fonction de la pression appliquée (5 à 11 bars) et du taux de conversion (45 à 90 %) avec des membranes ayant un seuil de coupure de 300 Daltons.

V.5. CONCLUSION

Les traitements d'élimination du nickel dans les eaux potables ne sont pas des traitements spécifiques. Il s'agit en général d'adapter un traitement pour qu'il élimine le nickel en plus.

Les traitements les plus efficaces et les plus rapides à mettre en œuvre sont la décarbonatation et les procédés membranaires.

En France, il n'existe à ce jour aucune installation dont le but est d'éliminer le nickel. Néanmoins une étude a été réalisée sur les champs captants du Nord de la France pour éliminer le nickel dont la concentration dépasse les 20 µg/l. Le traitement étudié est la décarbonatation car, l'eau prélevée ayant une dureté importante (50°F), ce procédé permettrait à la fois d'adoucir l'eau et d'éliminer le nickel. Le détail de la filière envisagée est expliqué en annexe 3.

SYNTHESE DE LA PREMIERE PARTIE

Ce chapitre constitue une synthèse des connaissances actuellement disponibles concernant l'arsenic et le nickel sur les aspects suivants :

- Effets toxicologiques,
- Méthodes de mesure,
- Bilans sur la ressource en eau,
- Méthodes de traitement,

Ces données ont été rassemblées par l'ensemble des participants au groupe de travail de la CHA de L'AGHTM sur les micropolluants minéraux dont la liste est citée en annexe 4.

Il ressort de cette synthèse que la toxicologie et les méthodes d'analyse et de traitement de ces deux éléments dans l'eau sont bien connues et maîtrisées par les laboratoires s'occupant d'eau potable.

Les lacunes concernent la connaissance des concentrations dans la ressource en particulier pour le nickel.

Pour l'arsenic une étude spécifique a été réalisée par le R.N.S.P. afin de faire un bilan national de l'occurrence de l'arsenic dans la ressource. Il met en évidence plusieurs zones où les concentrations dépassent la future norme de 10 µg/l. L'origine de cet arsenic est souvent naturelle. Plusieurs unités de traitement spécifique de cet élément ont déjà été installées dans les Vosges et dans les Landes. Le traitement est donc bien connu mais entraîne des surcoûts de production non négligeables.

Pour le nickel, bien que cet élément fasse déjà l'objet d'une CMA, il ne fait généralement pas partie des paramètres intégrés dans la surveillance sanitaire légale des DDASS et l'on ne dispose que d'un suivi dans le cas particulier d'une pollution avérée ou d'études localisées.

Aussi, afin de mieux évaluer les impacts des futures normes d'eau alimentaire, il paraît nécessaire de compléter les données en réalisant un inventaire national des concentrations en nickel pour cerner toutes les zones où un problème de gestion de la ressource pourrait apparaître et en évaluer les répercussions.

La suite de ce rapport concerne essentiellement les problèmes liés au nickel, l'arsenic étant mis de côté. En effet, dans le bassin Artois-Picardie, une étude réalisée en 1997 (Desoignies, 1997), montre que les concentrations en arsenic dans la ressource en eau sont inférieures au seuil de détection. La présence d'arsenic semble plutôt concerner les sols et les sédiments de cours d'eau du fait de l'origine anthropique de cet élément dans le bassin Artois-Picardie.

2^{ÈME} PARTIE :

LES MÉTAUX PIÈGES DANS LES SÉDIMENTS

INTRODUCTION

Dans cette partie nous verrons que les sédiments des cours d'eau peuvent concentrer de nombreux polluants provenant des rejets industriels ou domestiques.

Parmi ces polluants, les métaux représentent une catégorie importante et une source de pollution potentielle pour le milieu environnant.

Il est donc intéressant de pouvoir étudier ces métaux piégés dans les sédiments afin d'évaluer leur niveau de concentration et leur impact éventuel.

Pour cela des méthodes d'échantillonnage et d'analyse existent, dont certains font l'objet d'une norme. Il est en effet important d'homogénéiser ce type d'étude afin de pouvoir comparer les résultats d'un site à l'autre.

L'interaction des métaux avec ces sédiments met en jeu différentes réactions et types de liaisons. La détermination de ces liaisons et des conditions du milieu vont permettre de statuer sur le devenir de ces métaux : vont-ils rester piégés dans les sédiments, être relargués et dans quelles conditions ?

Après avoir défini ce qu'est un sédiment et de quelle façon les métaux arrivent dans ce milieu, nous verrons les méthodes d'étude de ces sédiments de cours d'eau. Puis les notions de mobilité et de biodisponibilité des métaux sont abordées avec les méthodes d'évaluation de cette mobilité. Les interactions eau-sédiments sont décrites avec les différentes liaisons et les différents types de supports aux métaux. Enfin le cas du nickel sera examiné .

Cette revue bibliographique est un préalable qui permet de mieux comprendre l'étude des sédiments de la Deûle décrite dans la troisième partie, dans le chapitre sur le champ captant des Ansereuilles. En effet cette étude a pris une grande partie de mon temps lors de ma thèse et a nécessité beaucoup de recherches dans la bibliographie existante ainsi que ma participation à de nombreux groupes de travail et journées de réflexion sur les sédiments contaminés.

I. NATURE ET COMPOSITION DES SÉDIMENTS

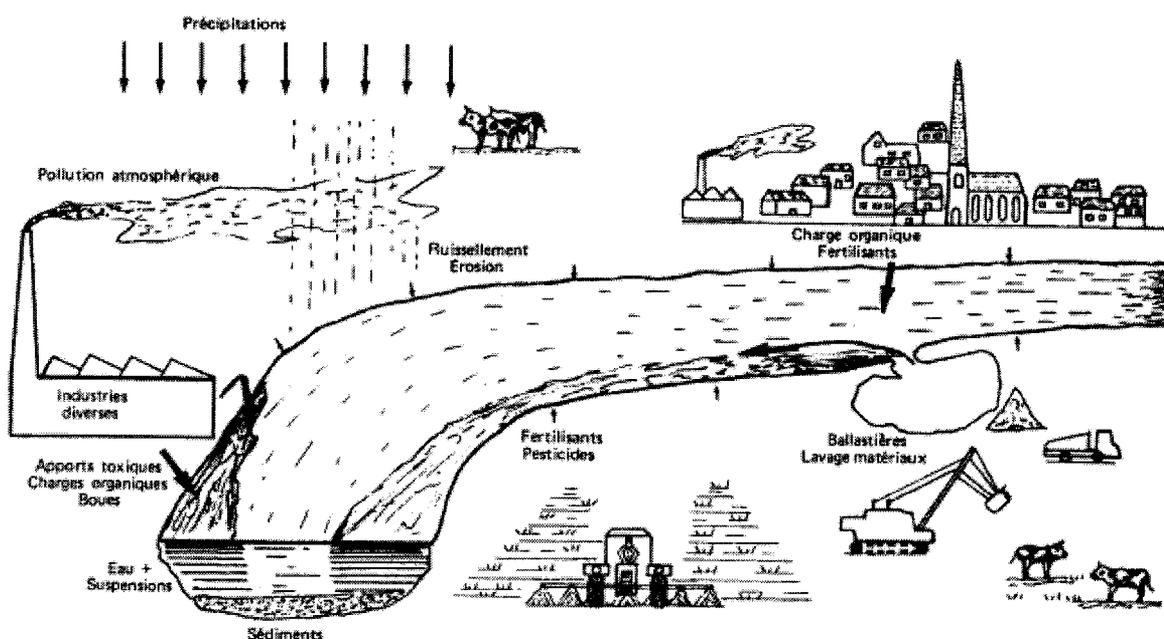
I.1 Définition

D'après le "Dictionnaire de géologie" (Foucault A. et Raoult J.F, 1995), un sédiment est un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport. Les matériaux des sédiments peuvent par exemple provenir de l'érosion de roches antérieures ou résulter d'une activité organique (accumulation de coquilles...). Le terme sédiment désigne un dépôt récent, en particulier s'il est dans son milieu de formation et s'il est encore gorgé d'eau.

Les sédiments ont principalement deux origines (Groupe de travail de la thématique sédiments toxiques, 1998) :

- Une origine endogène de la sédimentation due à la production autochtone du milieu qui engendre des débris de macrophytes (plantes aquatiques, cadavres de microphytes et d'animaux).
- Une origine exogène issue d'un apport de matières allochtones provenant du ruissellement des fleuves, des effluents ou de l'atmosphère. Cet apport peut être d'origine naturelle (érosion des sols, décomposition des matières végétales) ou anthropique (apports de matières en suspension, de matières organiques, de nutriments ou de micropolluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques).

Figure II- 1 : Charges diverses apportées à un cours d'eau (d'après Robbbe et Marchandise, 1978)



I.2 Composition des sédiments

Les sédiments sont très divers et ont une structure complexe et hétérogène. On distingue plusieurs phases :

Une phase solide constituée de particules minérales ou organiques insolubles et présentant des granulométries très variées. Elle renferme des sables, des argiles, des oxydes, des sulfures, des phosphates ou des sulfates insolubles, mais également des substances organiques et des débris et déchets de nature diverse. Cette phase particulière représente une surface particulièrement importante ; surface qui sera en permanence le site de réactions chimiques et de phénomènes d'adsorption et de désorption.

Une phase liquide qui est l'eau interstitielle. Cette phase assure les échanges entre les particules solides et la colonne d'eau superficielle et permet également des transferts vers les nappes aquifères. Elle contient une grande variété de substances minérales et organiques qui conditionnent la réactivité du sédiment.

Une faune benthique constituée des différentes populations qui vivent au sein et à la surface des sédiments selon un état d'équilibre faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques entre elles et leur milieu

On caractérise un sédiment essentiellement par sa composition minérale, sa granulométrie (cf. figure II-2), sa teneur en eau et en matière organique.

La taille des particules explique la répartition des sédiments dans le milieu. En effet, les grosses particules restent en amont alors que les plus fines se retrouvent en aval (Groupe de travail opérationnel de la thématique sédiments toxiques, 1998).

La composition minérale des sédiments dépend de leur provenance. Les sédiments provenant de l'érosion des sols sont des cailloux, graviers et sables. Leur nature chimique dépend des terrains érodés. Les sédiments provenant du dépôt des matières en suspension sont constitués des espèces en solution qui ont précipité et sédimenté.

Figure II- 2 : Granulométrie : classification selon différents auteurs (D'après Foucault A. et Raoult J.F., 1995)

PÉLITES	10 µm	ALEURITES	100 µm	SABLES	1 mm	GRAVIERS	10 mm	SALETS	100 mm	BLOCS	N.M. STRAKHOV
COLLOÏDES	2 µm	LIMONS	30 µm	SABLONS	200 µm	SABLES	2 mm	GRAVILLONS	30 mm	SALETS OU CAILLOUX	A. CAILLEUX
CLAYS (ARGILES)	1/200 mm	SILTS	1/60 mm	SANDS (SABLES)	1/16 mm	GRAVILLONS (SABLES)	2 mm	PEBBLES (GRAVIERS, PETITS CAILLOUX)	4 mm	SALETS (SABLES OU CAILLOUX)	C.K. WENTWORTH
	1/200 mm		1/60 mm		1/16 mm		2 mm		4 mm		
LUTITES		ARÉNITES		RUDITES							

II. POLLUTION DES SÉDIMENTS

II.1 Les contaminants

La contamination des sédiments s'est notablement accrue au siècle dernier. Cette pollution est principalement due aux rejets industriels et urbains. Les contaminants à l'origine de cette pollution sont classés en trois grands groupes :

- Les éléments nutritifs (phosphore et composés azotés) provenant des rejets d'eaux usées urbaines et d'effluents agricoles et industriels.
- Les substances organiques (hydrocarbures pétroliers ou aromatiques, pesticides, herbicides, solvants chlorés) qui sont souvent très toxiques. Ces éléments sont solubles ou adsorbés sur les matières en suspension.
- Les métaux lourds (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se) généralement à l'état de traces. Mais passé un certain seuil ils sont considérés comme toxiques, certains ayant des propriétés cancérigènes et mutagènes.

Les problèmes posés par la présence des sédiments contaminés dans l'environnement sont :

- le devenir des métaux lourds et autres contaminants qui sont déposés dans des zones de sédimentation plus ou moins permanentes (lacs, environnements côtiers) : les sédiments sont-ils un piège permanent pour les métaux ou une remobilisation est-elle possible ?
- le comportement des contaminants dans les matériaux de dragage et après le dépôt dans des zones de dépôt sur terre ou dans un environnement aquatique.

Pour déterminer cet impact on verra que la seule mesure de la concentration totale n'est pas suffisante parce que les métaux trace sont distribués sous différentes formes chimiques ayant des comportements différents.

II.2 Origine des métaux dans les sédiments

Les cations qui se trouvent à l'état de traces dans l'atmosphère sont entraînés vers le sol par les précipitations atmosphériques. Les argiles, particules les plus fines des sols, les adsorbent alors. Ces particules entraînées par érosion ruissellent ensuite en alimentant les cours d'eau, exutoires des bassins versants, et sédimentent en constituant les vases (Robbe et Marchandise, 1978).

Les métaux peuvent être rejetés dans un cours d'eau essentiellement sous deux formes.

Soit sous forme particulaire, auquel cas ils se trouvent associés aux matières en suspension et donc après décantation au sédiment.

Soit sous forme dissoute dans l'eau. Le polluant rejeté sous forme dissoute, va se trouver en présence de matières en suspension formées de sédiment fin et de colloïdes dotés d'une surface électrique active leur permettant d'adsorber les

polluants (pesticides, éléments nutritifs, produits radioactifs, métaux lourds...). Sous certaines conditions physico-chimiques du milieu récepteur, le polluant dissous peut également précipiter ou être piégé par les oxydes et hydroxydes de fer et manganèse existant dans l'eau.

II.3 Définition des teneurs naturelles (fond géochimique)

D'après l'étude inter-agences, 1996, différentes méthodes existent pour avoir un référentiel local des teneurs naturelles :

- L'analyse de sédiments superficiels prélevés en zone supposée non polluée (en amont des cours d'eau par exemple)
- L'analyse statistique d'un grand nombre de prélèvements organisés à l'échelle d'un bassin versant ou d'un ensemble de bassins versants
- L'analyse des couches profondes d'une carotte de sédiment. Il faut opérer avec précaution pour éviter une redistribution des métaux : les sulfures et les matières organiques présents dans les couches profondes peuvent s'oxyder au contact de l'air et libérer les métaux qui leur sont associés.

Al-Shukry dans sa thèse propose d'autres méthodes (Al-Shukry, 1992) ;

- *par prélèvement de surface*

Il s'agit de prélever un grand nombre d'échantillons de surface dans la région que l'on veut étudier. On reporte les teneurs pour un métal sur un histogramme. La teneur naturelle est celle qui correspond à la fréquence maximale. Les prélèvements doivent être effectués en amont des zones d'habitat ou de rejets industriels.

On peut aussi effectuer un maillage régulier . La teneur naturelle est alors obtenue en éliminant les points à teneur élevée pour faire la moyenne des faibles valeurs.

- *par application du schéma de spéciation :*

Les quantités naturelles sont généralement liées aux minéraux et argiles constitutifs du sédiment. On peut donc admettre que la teneur en éléments métalliques obtenue dans le résidu de l'attaque totale est d'origine naturelle. En analysant la première et la dernière tranche de la carotte, on peut ainsi évaluer la part anthropogène en comparant les teneurs des deux résidus et les teneurs totales.

Plusieurs études nationales et internationales ont tenté de déterminer les teneurs moyennes en éléments chimiques dans des sédiments de différentes origines.

Martin et al (1979) a ainsi synthétisé ces valeurs (cf. tableau II-1).

Ces concentrations donnent une idée des teneurs moyennes mais dans le cas d'une étude sur un secteur donné cela n'est pas suffisant. En effet il faut tenir compte de la taille géographique de l'échantillon.

Avant d'effectuer toute analyse et comparaison sur des échantillons de sédiments, il faut être certain d'avoir un échantillonnage et une méthodologie analytique représentatifs et reproductibles. Le paragraphe suivant sera consacré à une synthèse des méthodes d'étude des sédiments.

Tableau II-1 : Concentrations moyennes en métaux dans les sédiments fluviaux et marins (MARTIN et al., 1979)

Éléments	Sédiments marins	Sédiments fluviaux
Si (mg/g)	283	285
Al (mg/g)	95	94
Fe (mg/g)	60	48
Ca (mg/g)	10	21.5
K (mg/g)	28	20
Mg (mg/g)	18	11.8
Na (mg/g)	20	7.1
Ti (mg/g)	5.7	5.6
Mn (mg/g)	6	1.05
Zn (µg/g)	250	120
Cu (µg/g)	100	200
Pb (µg/g)	100	200
Cr (µg/g)	100	200
Ni (µg/g)	90	200
Cd (µg/g)	1	0.2

III. MÉTHODES D'ÉTUDE DES SÉDIMENTS

III.1 Échantillonnage

III.1.1 CHOIX DES SITES

Une étude inter-agences (Etudes interagences, 1996) précise que les sites de prélèvement sont choisis en fonction des rejets en amont, de l'hydrologie, des zones de sédimentation et de l'accessibilité. Les zones à éviter sont celles où le courant dépasse 10 cm/s car à ces vitesses les particules fines (<100 µm) sont transportées voire érodées et les sédiments ne sont plus caractéristiques.

Quand on veut suivre l'impact d'un rejet sur une portion rectiligne il faut prélever en rive droite, gauche et milieu de cours d'eau.

Bogusz (1996), précise que la stratégie d'échantillonnage est fixée plus ou moins arbitrairement en fonction des références disponibles et de la connaissance du milieu (nature du lit, zones de pollution...). Il constate que dans les autres pays d'Europe les stratégies sont similaires mais adaptées aux particularités locales (vitesse de sédimentation).

Robbe (1981) quant à lui préconise de prélever dans des zones de sédiments fins pour étudier les pollutions métalliques. Selon l'échelle de l'étude la distance entre les prélèvements sera plus ou moins grande. Pour une portion de cours d'eau de quelques dizaines de km les prélèvements se feront de tous les 100 m à tous les 2-3 km.

III.1.2 PÉRIODE ET FRÉQUENCE DE PRÉLÈVEMENT

Généralement les prélèvements se font en fin d'étiage du cours d'eau pour avoir une meilleure accessibilité au site, un meilleur taux de sédimentation et une plus forte concentration des polluants. La fréquence dépendra de la vitesse de sédimentation et varie de 1 à 3 ans. D'après Bogusz (1996), en France dans le cadre du Réseau National de Bassin (RNB) les prélèvements se font en période d'étiage tous les ans. Robbe, 1981, préconise quant à lui une fréquence de 1 à 3 ans pour suivre l'évolution de la qualité du dépôt.

Pour les matières en suspension (M.E.S.) on peut effectuer des prélèvements mensuels pour observer les variations saisonnières.

Les auteurs s'accordent à dire qu'un échantillon moyen est constitué d'au moins 3 prélèvements par site.

Il est très difficile de fixer une stratégie d'échantillonnage du fait de la grande diversité des plans et cours d'eau, les caractéristiques physiques et les taux de sédimentation étant très différents.

Dans le cas du canal de la Deûle, la portion à étudier étant d'environ 40 km, nous avons effectué des prélèvements tous les 2-3 km en prélevant à chaque fois 5 échantillons sur la largeur du canal de façon à constituer un échantillon moyen.

III.1.3 MATÉRIEL (ROBBE, 1981)

Dans tous les cas le matériel ne doit pas être utilisé si leur revêtement montre des signes d'altération (écailles de peinture...)

- Prélèvement des MES¹

Deux méthodes permettent d'obtenir une quantité de matériau suffisante :

- centrifugation en continu : permet de centrifuger de grandes quantités d'eau très rapidement (30 à 100 l/h) et permet de recueillir une quantité de matériau suffisante. Le problème est qu'il existe des risques de contamination des particules par le nickel provenant de l'acier inoxydable de l'appareil.

- pièges à sédiments : On dépose un réceptacle au fond du cours d'eau. Le meilleur dispositif est un cylindre de 5 à 20 cm de diamètre et de profondeur d'au moins 5 à 10 fois le diamètre suivant que l'eau est calme ou turbulente.

- Prélèvement des sédiments de fond

Ces prélèvements permettent de connaître la contamination par les métaux des sédiments déposés. Il existe trois méthodes principales de prélèvement mais elles sont réalisées dans des buts différents.

- la drague : elle racle le fond. Cela permet de situer grossièrement le niveau de contamination.

- la benne pour prélever la couche superficielle de dépôts.

- le carottier : on obtient des profils verticaux qui permettent en dosant les micropolluants à différentes profondeurs, d'étudier au cours du temps l'évolution de la pollution métallique.

* La drague à main (cf. figure II-3) est l'engin le plus facile d'emploi depuis la berge des cours d'eau. Elle se présente comme une boîte munie d'un manche. Pour prélever on pose la drague au fond de l'eau et on la remplit en tirant vers soi. Les inconvénients sont des remaniements importants, un lessivage des couches de sédiments les plus superficielles à la remontée de l'outil, une dilution importante par l'eau surnageante et la faible reproductibilité du fait du caractère aléatoire de l'épaisseur prélevée. L'angle formé entre le manche et la semelle de la drague doit être minimum de sorte à ne récupérer que la couche la plus superficielle.

¹ M.E.S. : Matières en suspension

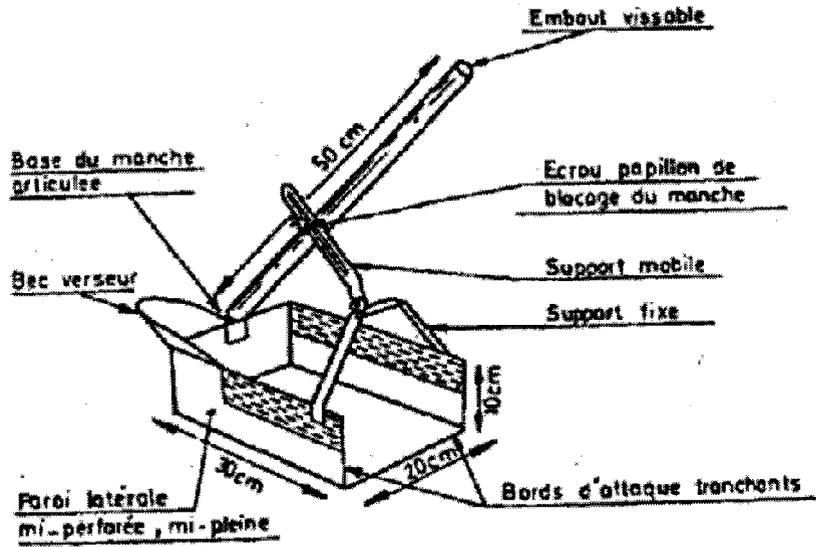
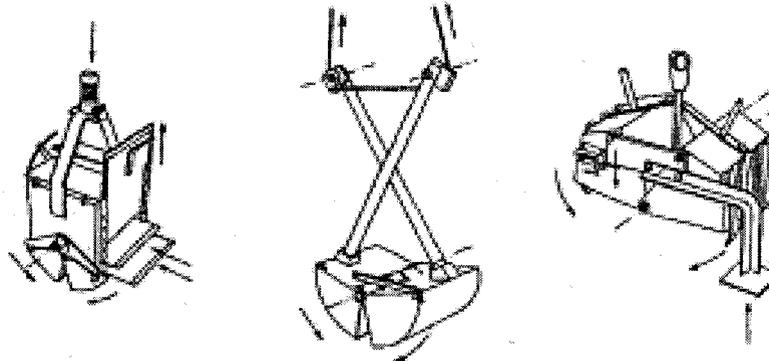


Figure II- 3 : Drague à main (d'après Robbe, 1981)

* L'usage des bennes (cf. figure II-4) est à privilégier quand cela est possible. Le type le plus adapté est la benne Eckman montée sur perche. Elle permet une perturbation minimum des sédiments au cours de l'enfoncement, une bonne verticalité grâce aux perches. De plus elle permet la recherche à tâtons pour sentir si le secteur est caillouteux, sableux ou vaseux.

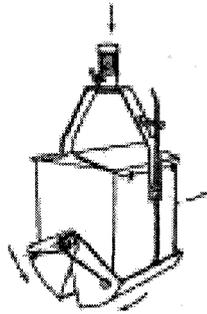
Les bennes peuvent être utilisées dans la majorité des cas sauf dans les cours d'eau torrentiels. Leur avantage réside surtout dans le fait que l'on peut prélever à de grandes profondeurs (jusqu'à 13 mètres pour la benne Eckman).



1) Benne Ecman-Birge

2) Benne de Van Veen

3) Benne Hecabolier



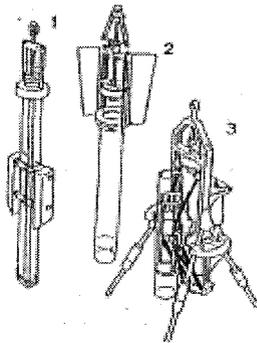
4) Benne de Lenz

Figure II- 4 : Bennes (d'après Robbe, 1981)

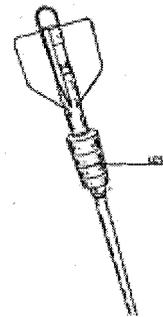
* *Carottiers* (cf. figure II-5)

Ils permettent des prélèvements en profondeur à condition que les sédiments soient consistants. On enfonce un tube dans le sédiment de façon à obtenir un profil vertical le moins perturbé possible. Sur ces profils verticaux, en dosant les micropolluants à différentes profondeurs, on peut étudier l'évolution de la pollution métallique au cours du temps.

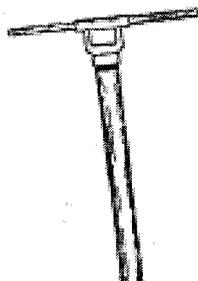
Les grandes différences entre carottiers résident dans la façon dont on enfonce le tube : par gravité ou par pression. L'ordre de grandeur est généralement de 1m à 1.5m pour un diamètre de 5 à 7 cm avec un maximum de 10 cm.



- 1) Carottier Axelsson-Hakenson
- 2) Carottier Kajak
- 3) Carottier Jenkin



Carottier à gravité (d'après documentation Benthos)



Carottier à main

Figure II- 5 : Carottiers (d'après Robbe, 1981)

- Pour les sédiments de bord de berge cohésifs le carottier est un tube inox de 4 cm de diamètre, biseauté à son extrémité et muni d'un tube PVC amovible. Les carottes sous la protection du tube PVC sont :
 - soit stockées en glacière et rapportées au laboratoire dans les heures qui suivent pour y être extrudées, découpées et centrifugées,
 - soit découpées en tranches sur le terrain pour être stockées sous azote dans des flacons à septum puis stockées en glacière avant centrifugation.
- Pour les sédiments de centre de cours d'eau on prend un carottier muni d'un diaphragme s'ouvrant pour laisser passer les sédiments peu cohésifs rencontrés. On le descend à bord d'un zodiac . Il est forcé par battage sur 0.4 à 0.5 m de profondeur.
- Pour un comptage bactérien ou des expériences de dénitrification le prélèvement est aseptique grâce à un micro-carottier stérilisé à l'éthanol et à la flamme. La carotte est extraite et découpée. Un échantillon frais de volume défini est prélevé au coeur de la carotte avec le micro-carottier. Ces échantillons sont placés dans des flacons à septum stériles et mis sous azote.

- Prélèvement d'eau

Dans les cours d'eau, les prélèvements se font en plaçant le flacon au bout d'une perche et en le plongeant dans l'eau.

Ensuite on filtre cette eau avant analyse sur un filtre à 0.45µm pour retirer les matières en suspension et ne doser que la phase dissoute.

- Prélèvement d'eau interstitielle.

La centrifugation on permet de récupérer l'eau interstitielle des sédiments ;

- on place les échantillons de sédiments dans un tube dont le fond est percé et sur lequel est fixé un filtre de 0.45 µm.

- on dispose l'ensemble dans un tube à centrifuger bouché puis on centrifuge à 3500 tr/min pendant 5 minutes.

- le filtrat est recueilli et injecté dans des flacons sous vide

NB : ces manipulations sont effectuées à l'air libre donc une oxydation peut se produire.

III.1.4 CONDITIONNEMENT ET TRANSPORT



- Flaconnage

En règle générale on utilise du verre teinté ou emballé dans l'aluminium pour les micropolluants organiques et du polyéthylène pour les métaux.

Les flacons ou bouchons doivent être achetés décontaminés ou décontaminés avant remplissage selon la procédure suivante.

- polyéthylène : lavage avec HNO₃ à 10% puis rinçage à l'eau déminéralisée

- verre : lavage avec un mélange sulfo-chromique, rinçage par un mélange hexane/acétone (1/1) de qualité pesticide puis séchage à 120°C au four ventilé.

Le remplissage du flacon doit se faire par étapes pour éliminer sur le site l'eau surnageante (cycles remplissage / décantation / vidange par surverse). Pour les micropolluants organiques, on insère une feuille d'aluminium entre le bouchon et le corps du flacon.

- **Transport**

Pour les échantillons prélevés à la benne et au carottier, le transport se fait en glacière à 4°C et le transfert au laboratoire dans les 48 heures.

Le transport des carottes entières après congélation dans leur chemise est très pratique pour le stockage. Le transport des carottes entières non congelées amène un risque de perturbation très important.

Le découpage des carottes in situ et la conservation des tranches dans des sacs plastiques étanches permet leur stockage en glacière. Mais il est préférable de les conserver à 4°C plutôt que de les congeler car cela engendre des modifications physico-chimiques.

III.2 Analyses

III.2.1 TRAITEMENT SUR LE TERRAIN ET AU LABORATOIRE

- ***a) Sur le terrain***

Les éventuels prétraitements sur le terrain sont en général conditionnés par les analyses à effectuer par la suite ou par la présence d'éléments de taille importante tels que des cailloux. Le point le plus important est l'identification précise de l'échantillon.

En France BOGUSZ indique que les carottes sont observées (O₂ dissous, pH, potentiel redox), mesurées et découpées en tranches. Pour les prélèvements en benne on effectue un tamisage à 2 mm pour l'élimination des débris. En Belgique le tamisage est effectué à 0.5 mm. Au Danemark on élimine les débris à la main et on découpe les carottes en tranches de 1 cm. En Grande Bretagne aucun traitement n'est effectué.

On voit bien que les traitements sur le terrain ne sont pas homogènes entre les différents pays. Nous avons choisi de photographier les carottes, de les mesurer et de décrire brièvement les différentes couches observées dès leur sortie. Elles ont ensuite été congelées entières sur place dans de la carboglace avant envoi au laboratoire.

• **b) Au laboratoire**

L'étude interagences préconise de traiter les échantillons dans les 24 heures qui suivent la réception pour limiter la dégradation des matières organiques.

ROBBE indique que certaines analyses doivent être faites sur le sédiment frais. Il s'agit de la teneur en eau et de la granulométrie car lors du séchage des particules fines peuvent s'agglomérer. Pour les autres analyses on sèche l'échantillon afin de le conserver.

L'éventuelle eau surnageante doit être récupérée au cours du traitement : il peut s'agir d'eau interstitielle où des polluants peuvent avoir migré du sédiment vers cette phase aqueuse sous l'effet des gradients de concentration et des processus physico-chimiques ou biologiques.

Le sédiment est tamisé à 2 mm. On utilise un tamis Nylon pour l'étude des métaux et un tamis inox pour les micropolluants organiques.

Les tamisats sont récupérés sur cristalliseur de verre pour l'analyse des micropolluants organiques et en polyéthylène pour les métaux.

Le séchage se fait par congélation à -30°C et lyophilisation (sauf pour les composés volatils comme le 1,2,3 chlorobenzène et le mercure). La lyophilisation produisant des agrégats on effectue un léger broyage ne modifiant pas la granulométrie avec un équipement en agate.

Dans notre étude, les carottes congelées ont été coupées au laboratoire puis les différents échantillons ont été séchés sauf ceux où l'eau interstitielle a été récupérée par centrifugation.

III.2.2 CARACTÉRISATION DU SÉDIMENT

On caractérise la composition d'un sédiment par 3 paramètres principaux :

- la granulométrie : il s'agit du pourcentage en éléments fins de diamètre inférieur à 50 µm c'est à dire limons et argiles.
- la fraction insoluble représente le pourcentage de quartz et de feldspath
- la perte au feu est le pourcentage de matière organique volatile

La fraction fine et la matière organique interviennent dans la fixation des métaux.

Certains auteurs (DUZZIN et al, 1988) notent une corrélation entre les concentrations métalliques dans des sédiments pollués et le pourcentage de matière organique et de matière fine. La concentration métallique augmente dans le même sens que la concentration des matières fines et organiques.

Pour connaître le taux de matière organique une relation mathématique a été trouvée entre la matière organique dans les sédiments et la fraction fine du sédiment

$$\% \text{ MO} = 0.92 + 8.6 \% \text{ fraction } < 53 \mu\text{m}$$

Mais la méthode la plus utilisée est celle du dosage par oxydation de l'échantillon par le peroxyde d'hydrogène ou par un mélange oxydant plus fort tel que le bichromate de potassium en milieu sulfurique (méthode de WALKEY-BLACK)

III.2.3 ANALYSE DES MÉTAUX

L'analyse de la teneur totale en métaux dans les sédiments se fait essentiellement de deux manières, par absorption atomique avec atomisation électrothermique ou par émission atomique par torche à plasma. Ces deux méthodes ont été décrites pour l'arsenic et le nickel dans la première partie.

Avant cette analyse il faut procéder à la mise en solution des métaux par attaque acide selon la norme NFX 31-151 de juin 1993 (AFNOR, 1993). Deux types d'attaque existent et sont décrites en annexe 5.

Dans l'étude des sédiments de la Deûle, une attaque à l'eau régale a été utilisée (acide chlorhydrique + acide nitrique) car cette méthode est moins agressive que celles aux acides fluorhydriques et nitriques qui attaquent aussi les métaux constitutifs du minéraux.

III.2.4 AUTRES ANALYSES

- Teneur en eau : déterminée par la différence de poids entre l'échantillon humide et l'échantillon séché (séchage à 105°C jusqu'à poids constant)
- Teneur en matières organiques : calcination dans un four à 525 °C pendant 2 heures puis passage dans un analyseur de carbone
- Granulométrie : tamisage en phase humide sur tamis ou granulométrie laser
- Analyse minéralogique : par diffraction X, microscopie électronique
- Dosage des carbonates
- Capacité d'échange cationique
- Dosage de l'alcalinité : dosage en retour d'un excès de HCl 0.1 M par une solution de NaOH 0.1 M.

IV. MOBILITÉ ET BIODISPONIBILITÉ DES MÉTAUX

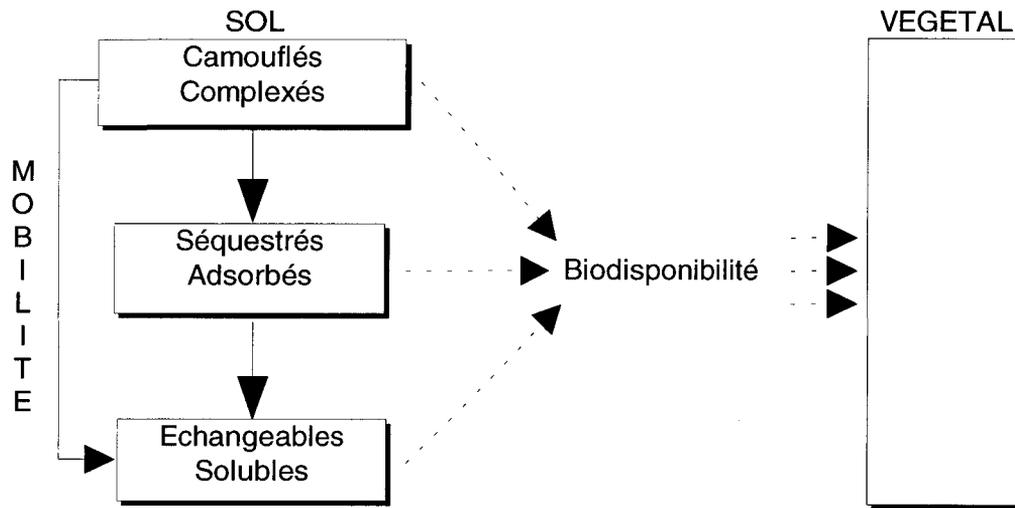


Figure II- 6 : Mobilité et biodisponibilité des éléments en trace du sol (d'après Juste, 1988, modifié)

IV.1 Mobilité

La **mobilité** d'un élément est l'aptitude de cet élément à passer dans les compartiments du sol où il est de moins en moins retenu énergétiquement, le compartiment ultime étant représenté par la phase liquide ou dans certains cas par l'atmosphère du sol.

L'estimation de la mobilité se fait en utilisant des réactifs d'extraction chimique dont certains mobilisent préférentiellement les éléments présents dans des compartiments assez bien définis comme la solution du sol (réactif d'extraction constitué par de l'eau) ou les compartiments d'échange (réactif d'extraction constitué par une solution saline neutre).

En général les extractants doux comme l'eau déminéralisée ou des solutions salines neutres (0.1 M CaCl_2) ainsi que la connaissance du pH et du taux d'argile sont les plus appropriés pour estimer les fractions mobiles des métaux lourds.

L'acidification, l'ajout d'agents complexants, l'augmentation des concentrations en sels ou les changements de potentiel redox peuvent augmenter la mobilisation des éléments toxiques.

Les extractions chimiques peuvent aider à élucider la stabilité à long terme des contaminants dans les sols et les sédiments lors d'un changement des conditions environnementales.

IV.2 Biodisponibilité

La **biodisponibilité** d'un élément est son aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol vers un organisme vivant dans ce dernier (racine de plante, micro-organisme...). (Juste, 1988)

Le passage d'un compartiment à l'autre correspond à un flux dont on cherche à prédire l'intensité.

Les métaux contenus dans les sédiments de cours d'eau (ou de ports maritimes) peuvent se révéler toxiques à de fortes concentrations. Le danger est important pour le milieu aquatique et par le risque de transfert dans la chaîne alimentaire.

Il est donc indispensable d'évaluer l'impact des sédiments contaminés sur les organismes benthiques à l'aide de bioessais. Les organismes benthiques ont été choisis pour leur grande sensibilité, leur comportement, leur représentativité et leur pertinence écologique (LAMY M.H., 1999).

En complément de ces essais la connaissance des différentes formes chimiques du métal est nécessaire.

Ainsi que ce soit pour estimer la mobilité ou la biodisponibilité, la connaissance des concentrations en métaux dans les différents compartiments et la forme sous laquelle sont ces métaux est nécessaire. Pour cela on applique des méthodes de fractionnement ou de spéciation qui nous donne la répartition des formes des métaux dans les différentes phases.

IV.3 Méthodes de spéciation des métaux

Les métaux s'associent souvent à des ligands présents dans le milieu : OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, acides humiques, EDTA...La répartition théorique des métaux sous les différentes espèces chimiques est calculable si l'on connaît les concentrations totales en métaux et les constantes d'équilibre. La spéciation est très importante pour la connaissance des propriétés d'adsorption et la disponibilité biologique. Les composés dissous dans l'eau peuvent aussi être complexés par les acides humiques et fulviques.

IV.3.1 SPÉCIATION DES METAUX DANS LA PHASE LIQUIDE

Généralement la première étape de l'analyse consiste à séparer la solution de la phase solide (MES) par filtration (filtre 0.45 µm - 0.22 µm). Lorsqu'il existe des matières colloïdales en suspension, la séparation peut être plus poussée en utilisant des techniques comme l'ultrafiltration ou la perméation de gel. Le métal associé dans les phases en suspension est alors libéré, le plus souvent par acidification. En ce qui concerne le métal présent dans le filtrat, il est possible de distinguer la forme libre de

la forme complexée par la matière organique en oxydant la solution (H_2O_2 ou UV) et en comparant les analyses avant et après cette opération. L'utilisation de résines échangeuses d'ions (anioniques ou cationiques) peut permettre de séparer les différentes espèces organiques ou inorganiques en formes anioniques, cationiques ou neutres.

Ensuite quand cette séparation est effectuée, le métal peut être dosé par les méthodes classiques d'analyse des traces : spectrophotométrie d'absorption atomique, émission atomique.

IV.3.2 SPÉCIATION DES MÉTAUX DANS LES SÉDIMENTS

A) MÉTHODES CHIMIQUES

● ***Description***

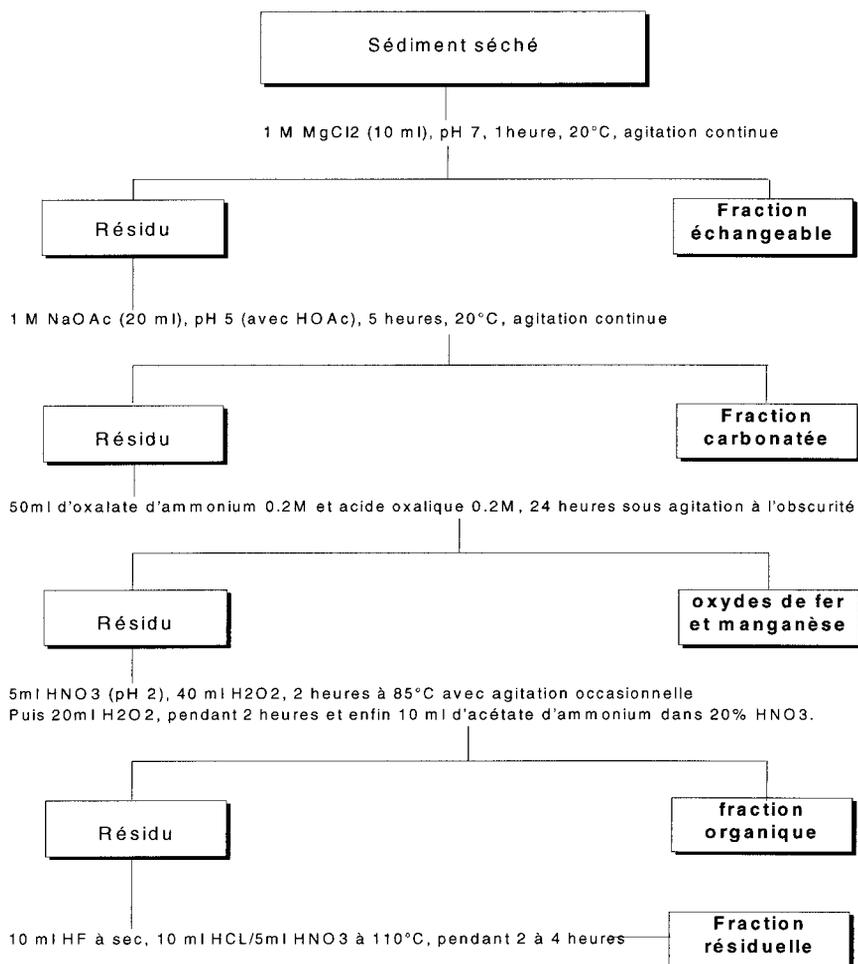
La voie chimique a longtemps servi pour étudier indirectement la forme chimique des métaux traces dans les sols grâce à l'utilisation des propriétés complexantes de certaines molécules vis à vis des éléments chimiques entrant dans la composition des constituants des sols

Divers schémas de spéciation ont été élaborés par différents auteurs. Le schéma le plus courant est celui de Tessier avec quelques modifications selon les auteurs (cf. tableau II-2)

Salomons et al., 1984, a résumé les méthodes couramment utilisées pour l'extraction des métaux associés à différentes phases chimiques dans le sédiment.

- Pour estimer l'adsorption et la capacité d'échange cationique : $BaCl_2$, $MgCl$, NH_4OAc
- La fraction carbonates : traitement CO_2 , $NaOAc/HOAc$ à pH 5.
- La fraction détritique/non détritique, authigène : EDTA, 0.1M HCl, 0.3 M HCl, 0.5M HCl, 0.1M HNO_3 .
- La fraction oxydes de fer et de manganèse réductible, facilement et modérément réductible : hydroxylamine, oxalate d'ammonium, acide hydroxylamine acétique
- La fraction organique, acides humiques et fulviques: H_2O_2 , $H_2O_2-NH_4OAc$, $H_2O_2-HNO_3$, solvants organiques, NaOH 0.5N,

Tableau II-2 : Procédure d'attaque sélective, d'après Tessier et al., modifiée par Rapin et Forstner, 1983



Les avantages et inconvénients de ces méthodes ont fait l'objet de nombreuses recherches et discussions dont nous rapporterons ici les faits essentiels.

- **Avantages**

L'avantage principal de ces techniques est que la procédure de préparation appliquée lors de l'extraction est comparable à celle se déroulant dans la nature. De plus l'extraction séquentielle fournit plus de renseignements que l'extraction simple (élution).

- **Inconvénients**

Le principal problème de l'extraction séquentielle est la non-sélectivité des extractants et la redistribution des éléments traces entre les phases pendant l'extraction. Des effets de redistribution pour le plomb et le cuivre et une non sélectivité pour le zinc ont été observés. Une précaution particulière doit être prise

dans la préparation des échantillons anoxiques où les conditions anaérobies doivent être respectées.

Certains sulfures et composés organiques se répartissent entre plusieurs fractions. L'extraction de la matière organique par les agents oxydants n'est pas satisfaisante car la matière organique réfractaire n'est pas complètement détruite et les sulfures sont oxydés.

⇒ En conclusion les techniques d'extractions séquentielles semblent être des méthodes efficaces pour faire des études comparatives entre les zones naturelles et contaminées ou entre des zones caractérisées par différents types de contamination. Les extractions chimiques peuvent aider à élucider la stabilité à long terme des contaminants dans les sols et sédiments lors d'un changement des conditions environnementales.

Quelques précautions doivent être prises lors d'une extraction séquentielle :

- les effets de réadsorption peuvent être réduits significativement en substituant le système d'extraction statique conventionnelle par un procédé d'extraction dynamique dans une cellule à circulation.
- A cause des effets d'inclusion mutuelle entre les phases organiques et minérales il peut être nécessaire pour certains échantillons de répéter les étapes d'extraction plusieurs fois.
- Les solutions de rinçage entre deux étapes d'extraction doivent être analysées et ne pas être détruites.

B) MÉTHODES PHYSIQUES

Ce sont des méthodes directes qui précisent l'accumulation des éléments en traces métalliques (E.T.M.) dans les constituants ou les compartiments selon leur taille, leur densité, leurs propriétés magnétiques, leur couleur.

Une première étape est donc la séparation physique des éléments : tri granulométrique, séparation densimétrique ou séparation magnétique.

L'analyse granulométrique peut être complétée par une analyse chimique de chaque "tranche" ce qui renseigne sur la localisation des éléments métalliques en fonction de la taille des porteurs.

Les méthodes physiques de séparation sont nombreuses :

- Diffraction des rayons X pour les phases cristallisées porteuses de métaux lourds.
- Spectroscopie d'absorption X pour l'étude de l'environnement local et des relations entre les métaux lourds et leur environnement.
- Pétrographie en lame mince pour préciser les relations spatiales entre les phases minérales (inclusions, minéraux d'altération).
- Microsonde électronique pour la caractérisation chimique des phases microscopiques ou en trop faible quantité pour la diffraction X.
- Microscopie électronique à balayage (M.E.B.) qui a une résolution de 100 nm.
- Microscopie électronique à transmission (M.E.T.) qui a une résolution de 0.4nm.
- Microscopie électronique analytique (M.E.A.) : elle permet d'avoir accès à la composition chimique mais nécessite un couplage avec un système d'analyse.

- Spectroscopie de fluorescence X (XRF) en dispersion d'énergie (EDS) qui donne une analyse multi-élémentaire complète avec des temps d'irradiation très courts : elle permet l'étude des constituants mal cristallisés des sols (colloïdes minéraux et organiques).

Puis dans un second temps des méthodes plus sophistiquées appliquées sur un nombre limité d'échantillons permettent de préciser la spéciation des métaux dans les phases ultra-microscopiques :

- la fluorescence X sur rayonnement synchrotron
- la microspectrométrie XANES pour préciser le degré d'oxydation et la coordinence.
- la microsonde ionique

V. INTERACTIONS EAU – SÉDIMENTS

Divers types de liaisons existent entre les métaux et les sédiments (cf. figure II-7). Elles sont très diverses et dépendent de la nature du milieu. Plusieurs phénomènes de surface apparaissent : l'adsorption sur des composés minéraux et organiques, la précipitation / coprécipitation, la complexation de la matière organique. Ces interactions sont à l'origine du partage de la masse totale de métal entre la phase solide immobile et la phase solution mobile du sol. Ces phénomènes sont fonction de nombreux paramètres : pH, température, potentiel redox, concentration. (Serpaud et al, 1994)

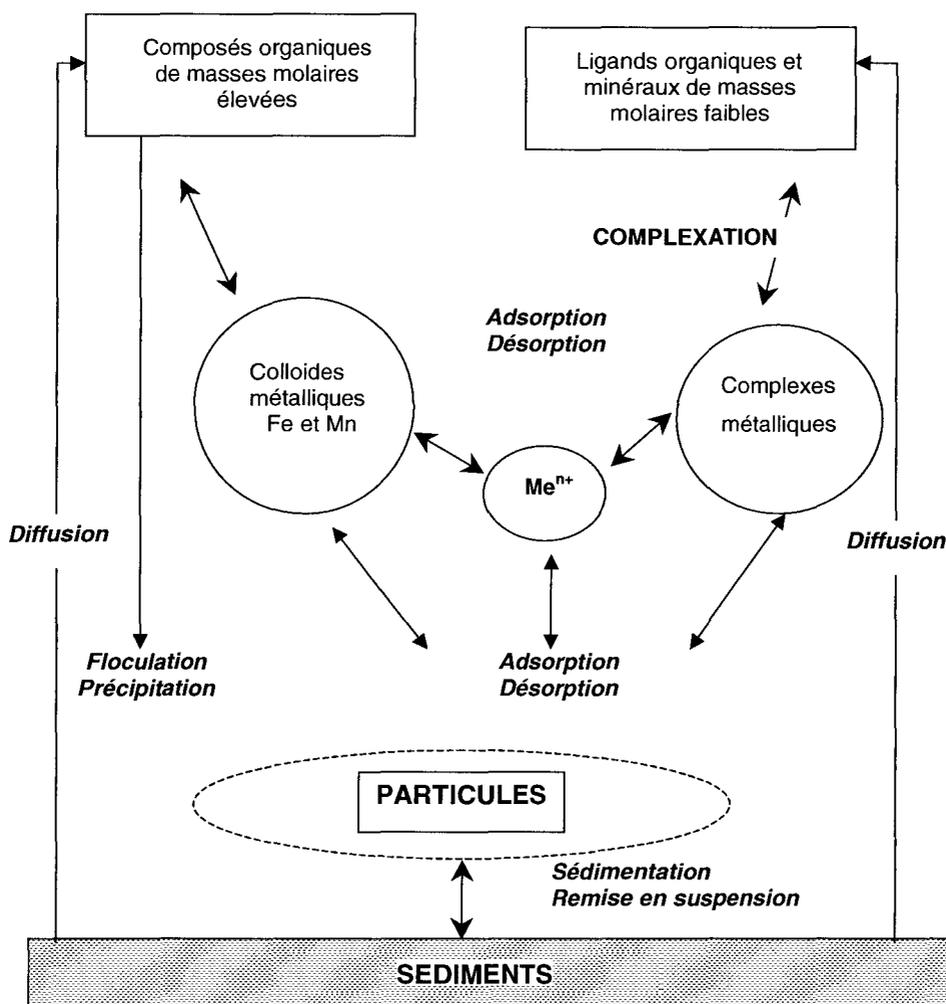


Figure II- 7 : Schéma d'un système d'échange eau-sédiment.(d'après Serpaud et al, 1994, modifié)

V.1 Types de réactions de surface

V.1.1 ADSORPTION

Le principal processus déterminant la spéciation des métaux lourds dans les systèmes aquatiques des environnements souterrains est dominé par les réactions d'adsorption à la surface des matériaux géologiques (Jenne, 1977). C'est l'un des mécanismes les plus importants responsable de l'échange des métaux lourds à l'interface eau-sédiments.

L'adsorption correspond à toute réaction physico-chimique réversible amenant à l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide et la surface d'une phase solide (Sposito, 1984).

Ce processus utilise trois principes :

- l'électroneutralité : la charge cationique est compensée par la charge négative
- le remplissage des sites d'échange : chaque site d'échange cationique est occupé par un des cations présents dans la solution; à l'équilibre tous les sites sont supposés remplis.
- La loi d'équilibre décrite par la loi d'action de masse.

L'adsorption sur un sédiment peut se présenter sous deux formes (Al-Shukry, 1993):

- adsorption physique : interactions de type électrostatique (ion-ion, ion-dipôle, dipôle-dipôle) mettant en jeu des forces de type Coulomb. Les cations sont des ions compensateurs dans la couche diffuse (adsorption non spécifique). Ces cations sont facilement échangeables car les énergies de liaison sont faibles. Ce processus met en jeu les liaisons faibles de type Van der Waals et polaires.
- adsorption chimique : formation de complexes métalliques de surface par la mise en jeu des liaisons covalentes entre le métal et certaines espèces des sites de surface : ceci est surtout valable pour les sols riches en oxyde de fer et en matière organique.

Pour quantifier l'adsorption on peut faire des essais en batch pour définir une isotherme d'adsorption. Pour tracer les isothermes on reporte la quantité d'élément adsorbée en fonction de la quantité restant en solution et ce pour différentes concentrations totales de l'élément.

Il existe deux types principaux d'isothermes, Langmuir et Freundlich, qui décrivent convenablement les isothermes d'adsorption d'une grande diversité de composés.(cf annexe 1).

V.1.2 DÉSORPTION

Les composés peuvent repasser en solution si les caractéristiques du milieu changent. Il peut y avoir une différence entre l'isotherme d'adsorption et de désorption : c'est l'hystérésis. Celui-ci a deux origines possibles :

- différence importante entre les cinétiques d'adsorption et de désorption
- existence sur le solide de sites d'affinités différentes pour le soluté.

V.1.3 PRÉCIPITATION – COPRÉCIPITATION

Quand le produit de solubilité de certains complexes est dépassé ils précipitent. C'est le cas des carbonates, des hydroxydes et oxydes (Fe_2O_3 , MnO_2), des sulfures et des phosphates. Les sulfures forment des composés très peu solubles en milieu réduit. Le fer et le manganèse précipitent sous forme d'hydroxydes en milieu oxydant. Ces hydroxydes présentent une forte affinité pour les métaux. Les carbonates précipitent sous forme de carbonate de calcium et de magnésium.

V.2 Autres réactions

V.2.1 COMPLEXATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

La matière organique joue un rôle très important dans la régulation du comportement des polluants du sol. Elle fournit une grande capacité de stockage pour les métaux.

Les liaisons entre un métal et la matière organique peuvent être de deux types : l'ion métallique peut être lié à un groupement fonctionnel oxygéné (carboxyle, alcool, phénol) uniquement par des forces de valence ou par des forces de valence et par des forces plus faibles dues à des radicaux ou groupements fonctionnels non oxygénés ayant un excédent de charges négatives.

a) DÉFINITION DES MATIÈRES ORGANIQUES

Les matières organiques naturelles proviennent du métabolisme et de la dégradation des organismes vivants. Elles constituent un ensemble très varié et très mal connu de molécules que l'on peut classer en trois catégories : les composés de structure connue et définie (alcools, acides, sucres, peptides...), les polysaccharides et les substances humiques.

Les polysaccharides sont des enchaînements d'hexoses. Ils sont un des constituants majeurs des " polymères extracellulaires " qui se trouvent à la surface des bactéries, notamment dans les floccs de boues activées.

Ces polymères extracellulaires de bactéries, dans lesquels on trouve également des lipides, des protéines et des acides nucléiques sont en proportion importante dans les boues d'épuration. Des études réalisées sur le rôle de ces polymères et des polysaccharides dans l'élimination des métaux par les traitements de boues activées font ressortir que la fixation des métaux serait rendue possible par l'existence de sites

de liaison carboxyle et hydroxyle associés aux polysaccharides composés de sucres neutres.

Les substances humiques constituent la plus grande partie de la matière organique morte que l'on trouve dans les sols et les eaux. On les classe en deux catégories : les acides humiques (AH) et les acides fulviques (AF). La différence entre les deux catégories réside dans la différence de masse molaire (500 à 5000 pour les AF, 10^4 à 10^6 pour les AH). Leur composition élémentaire est sensiblement différente (plus de carbone et moins d'oxygène dans les AH)

Les modèles de structure des substances humiques (cf. figure II-8) font apparaître l'existence de groupes fonctionnels susceptibles de réagir avec les cations métalliques (complexation, adsorption ou formation de chélates).

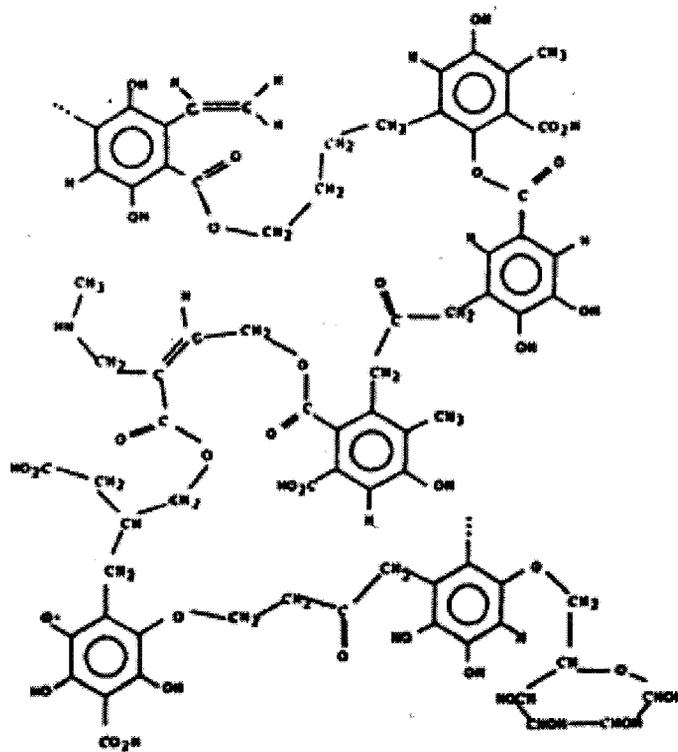


Figure II- 8 : Structure d'acides humiques (AH Fluka d'après Ebenga et al., 1986)

Les acides fulviques (Saar R.A., Weber, J.H., 1982)

Une propriété importante des acides fulviques (cf. figure II-9) est leur faculté de former des complexes avec les ions métalliques. La plupart des groupements fonctionnels contenant de l'oxygène, en particulier les acides carboxyliques et phénoliques, s'associent avec les ions métalliques surtout les terres alcalines (Ca et Mg) et les métaux de transition (Cu, Fe, Cd, Zn, V et Ni). Les ions métalliques divalents peuvent se complexer à deux sites anioniques adjacents, en formant un chélate, une association qui est généralement plus forte que celle formée par complexation à travers un site unique.

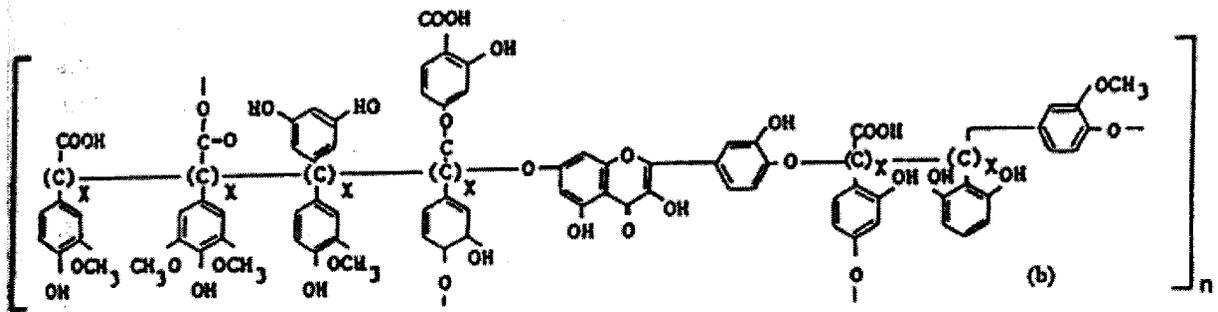


Figure II- 9 : Structure d'acides fulviques (d'après Christman, Gianissis, 1986)

Le pH est un facteur important sur la complexation. On peut considérer que H⁺ entre en compétition avec l'ion métallique pour des sites de liaison anioniques de l'acide fulvique et que les OH⁻ sont en compétition avec l'acide fulvique pour l'ion métallique cationique. Quand le pH augmente, l'acide fulvique devient plus disponible pour la complexation et l'ion métallique devient moins disponible. Un pH intermédiaire favorise la complexation entre l'acide fulvique et l'ion métallique. Dans les études toxicologiques, les espèces complexées et hydratées doivent être considérées séparément comme si cela était des ions différents. De plus l'acide fulvique peut altérer la mobilité géochimique des ions métalliques.

b) INTERACTION DES MÉTAUX LOURDS AVEC LA MATIÈRE ORGANIQUE (BARON, 1991)

Les substances humiques interagissent efficacement avec plusieurs cations métalliques. Cette interaction peut être mise en évidence qualitativement surtout par spectrophotométrie (modification des spectres Infrarouge), RMN ou par spectrofluorométrie et quantitativement par des méthodes qui permettent de suivre l'évolution de la concentration de métal restant sous forme de cations libres après ajout du métal dans des solutions de substances humiques.

Avec les cations mineurs la formation des complexes avec les substances humiques est susceptible de modifier leur biodisponibilité et leurs voies géochimiques. Certains métaux comme le cuivre sont bien fixés par les substances humiques et il y a formation de complexes de sphère interne (les groupements fonctionnels du ligand entrent en position de coordination et déplacent les molécules d'eau fermement coordonnées autour du cation métallique. Il en est de même pour le fer (III), le chrome (III) et l'aluminium.

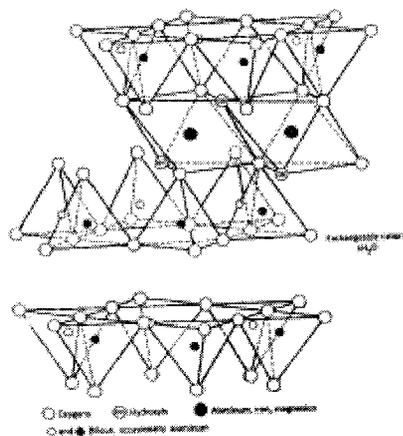
Pour d'autres cations (comme nickel, cobalt, cadmium, manganèse) les liaisons avec les macromolécules humiques sont moins fortes. Il y a formation de complexes de sphère externe où le cation est lié aux sites de substances humiques sous forme parfaitement hydratée seulement par des forces électrostatiques.

V.2.2 ASSOCIATION AU RÉSEAU CRISTALLIN

Dans le cas des argiles les cations se fixent dans l'espace interfeuillets pour compenser la déficience en charges électriques au niveau des tétraèdres silicates (cf.

figure II-10) . En général ce sont les cations majeurs (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) mais on peut également rencontrer des métaux traces comme Zn^{2+} et l'ion ammonium. Ce phénomène est lent car le peu d'accessibilité des sites interfeuillet limite la cinétique par diffusion. (Doussan, 1994)

Figure II- 10 : Schéma en perspective de la structure d'une argile de type smectite (d'après Grim, 1968)



V.2.3 OXYDES ET HYDROXYDES DE FER ET DE MANGANÈSE

La capacité d'échange de ces composés provient de l'existence d'un déficit de charge de surface, dépendant du pH. Dans les solutions acides, il y a un excès de charges positives (échangeurs d'anions); dans les solutions basiques, l'excès est négatif (échangeurs cationiques).

La liaison entre les métaux et les oxyhydroxydes de manganèse sont dues soit :

- à des interactions avec les sites hydroxyles de surface,
- à des échanges métal / Mn^{2+} dans le solide,
- à l'oxydation du métal trace par Mn (IV)

Plusieurs auteurs ont étudié l'adsorption des métaux sur différents oxydes de manganèse. Les capacités d'adsorption varient de 0.4 à 2.4.10⁻³ mole.g⁻¹ (Mc Kenzie, 1980) (cf. tableau II-3).

La capacité de liaison de l'oxyde de fer amorphe ou cristallin est en relation avec la surface de l'oxyde et la nature du métal (hydraté ou non).

Tableau II-3 : Capacité d'échange cationique de solides types (Bourg, 1983)

Solides	CEC en méq/g
Silice	0.1 à 0.35
Alumine	0.2 à 2.00
Hydroxyde de fer (amorphe)	0.1 à 5.00
Goethite	0.2 à 0.5
Kaolinite	0.03 à 0.15
Illite – chlorite	0.1 à 0.9
Montmorillonite	0.8 à 1.5
Vermiculite	1 à 1.5
Matières organiques	1.5 à 4
Acides humiques	1.7 à 5.9

V.3 Facteurs influençant l'adsorption et la désorption des métaux des sédiments

V.3.1 INFLUENCE DU PH

L'adsorption est fortement liée au pH. En règle générale, une augmentation de pH favorise l'adsorption métallique sur la fraction réductible des sédiments (oxydes de fer et de manganèse) après échange des cations métalliques avec les ions H⁺ sur certains sites de surface (cf. tableau II-4).

Le taux d'adsorption de Cu, Cd et Zn augmente avec l'augmentation du pH. Pour le plomb la variation d'adsorption n'est pas significative.

Plusieurs interprétations sont données pour expliquer ces variations :

- Les protons entrent moins en compétition avec les espèces cationiques M⁺⁺ et MOH⁺ sur les sites de sédiments (Bermont et Malenfant, 1990).
- Une augmentation de pH provoque un accroissement du nombre de sites (groupements carboxyles de la matière organique, hydroxydes des oxydes et des minéraux argileux)
- Les composés humiques des sédiments passeraient d'une configuration d'agrégats à une structure plus étirée où les sites complexants sont plus accessibles.
- L'élévation du pH favorise la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydrocarbonates et par conséquent l'adsorption sur ces phases en suspension.

- Le changement de pH a un effet sur le degré de cristallisation des oxydes et donc sur la capacité d'adsorption des phases réductibles.
- A faible pH la dissolution du composé aluminosilicate diminue la surface effective d'adsorption.

Tableau II-4 : Influences possibles de l'acidification sur le comportement des métaux traces (d'après Tessier et al. ; 1990)

Phénomène	Lieu	Conséquences
Sorption/désorption : compétition entre H ⁺ et Mz ⁺ pour des sites de sorption	Bassin versants (sols), eaux superficielles, sédiments aquatiques	Sorption diminuée à pH bas; la concentration en métaux augmente dans l'eau du sol, les eaux superficielles, les eaux interstitielles (ex : Al, Mn, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn).
Complexation/décomplexation; compétition entre H ⁺ et Mz ⁺ pour des ligands en solution	Eaux superficielles; eaux interstitielles	Complexation diminuée à pH bas; le rapport [Mz ⁺]/[M] _T tend vers 1 (ex : Al, Cu, Hg, Pb)
Sorption/bioaccumulation; compétition entre H ⁺ et Mz ⁺ pour des sites de prise en charge	Interface cellule/organisme vivant; plancton, benthos	Pour [Mz ⁺] donnée, bioaccumulation diminuée à pH bas

V.3.2 INFLUENCE DU POTENTIEL REDOX (SALOMONS ET FÖRSTNER, 1984)

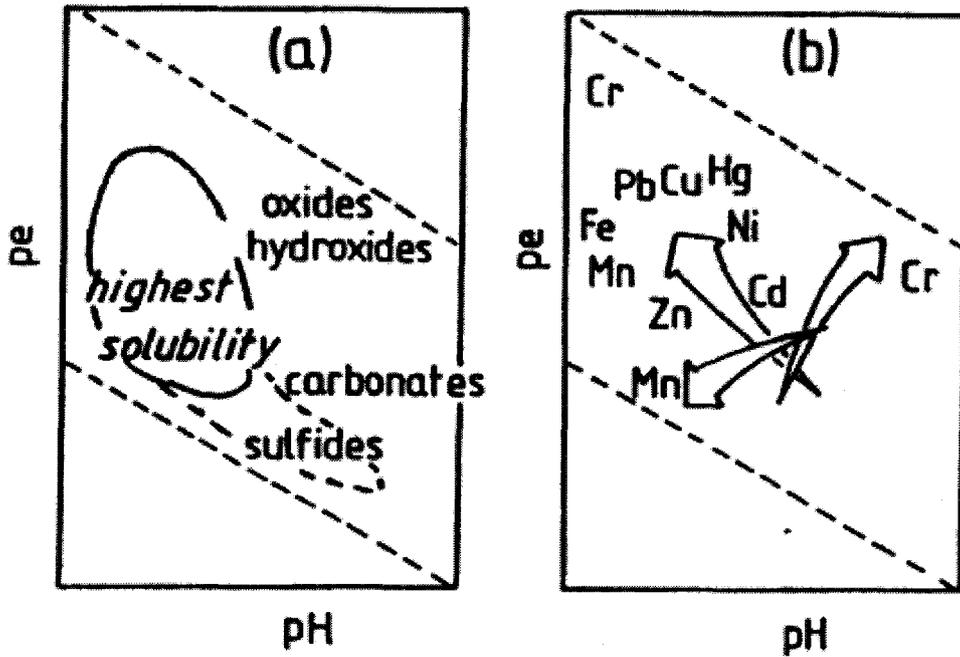
La disponibilité de l'oxygène (conditions redox) dans les sols et les sédiments détermine la mobilité des contaminants. Les conditions redox sont largement contrôlées par la décomposition bactérienne de la matière organique. Le changement du niveau de la nappe ou la stratification en été dans les lacs entraînent de forts changements du potentiel redox.

En conditions d'aération satisfaisante du sol, les composés de fer et de manganèse sont très peu solubles et maintiennent immobilisés les métaux qui sont associés.

En conditions d'aération limitante, les composés du fer et du manganèse sont réduits et solubilisés, ils libèrent les micropolluants associés.

Les changements de potentiel redox influencent la mobilité des métaux de deux façons. Premièrement il y a les changements de valence des métaux. Par exemple dans des conditions réductrices, le fer +III est transformé en fer +II. De la même façon, le manganèse et l'arsenic changent de valence. Comme les ions réduits sont plus solubles, des augmentations de concentrations de ces métaux ont été observées dans des environnements réducteurs comme les eaux souterraines et les eaux interstitielles des sédiments.

Deuxièmement des effets indirects peuvent apparaître quand les produits chimiques sont associés avec des composés qui sont sujets à des changements de potentiel redox. C'est le cas du phosphore et de la plupart des métaux qui sont associés ou adsorbés sur les hydroxydes de fer et de manganèse.



a) principaux minéraux contrôlant la solubilité des métaux
 b) tendance à l'augmentation de la solubilité

Figure II- 11 : Evolution de la solubilité des métaux en fonction du pH et du Eh (d'après Förstner, 1987)

VI. COMPORTEMENT DU NICKEL DANS LES SÉDIMENTS

Dans les sédiments, en milieu réducteur et en présence de soufre, il se forme du sulfure de nickel insoluble.

Dans les conditions aérobies et à un pH inférieur à 9, les composés que forme le nickel avec des hydroxydes, des carbonates, des sulfates et des ligands organiques sont suffisamment solubles pour maintenir des concentrations de Ni^{2+} aqueux supérieures à 60 $\mu\text{g}/\text{l}$. (Callahan et al, 1979).

Le nickel issu de la roche mère est en majorité associé aux oxydes de manganèse et de fer, aux carbonates ou inclus dans des réseaux silicatés plus ou moins bien définis cristallographiquement.

La localisation du métal provenant d'apports extérieurs est très différente, la plus grande part restant à l'état échangeable (sols sableux) ou liée à la matière organique (sols limoneux) ou aux carbonates (sols calcaires). Ce nickel d'origine exogène est facilement mobilisable par les réactifs doux et est donc à priori susceptible de migration au sein du profil.

La mobilité du nickel est fortement influencée par son affinité pour les phases solides et notamment par l'adsorption sur différents supports.

De nombreux auteurs ont étudié l'adsorption du nickel sur des solides mais toujours dans des conditions différentes donc on ne pouvait comparer les résultats entre eux. (Jenne, 1968; Laitinen and Zhou, 1988 ; MCKenzie, 1972 ; Dzombak and Morel, 1990 ; Barrow et al., 1989 ; Theis and Richter, 1980 ; Mattigod et al, 1971 ; Di Toro et al., 1986).

Green Pedersen (Green Pedersen et al, 1997) a étudié l'adsorption du nickel sur 5 solides différents dans le même milieu aquatique (cf. figure II-12). L'étude a été menée dans un système de faible force ionique et de pH compris entre 6.7 et 8.4.

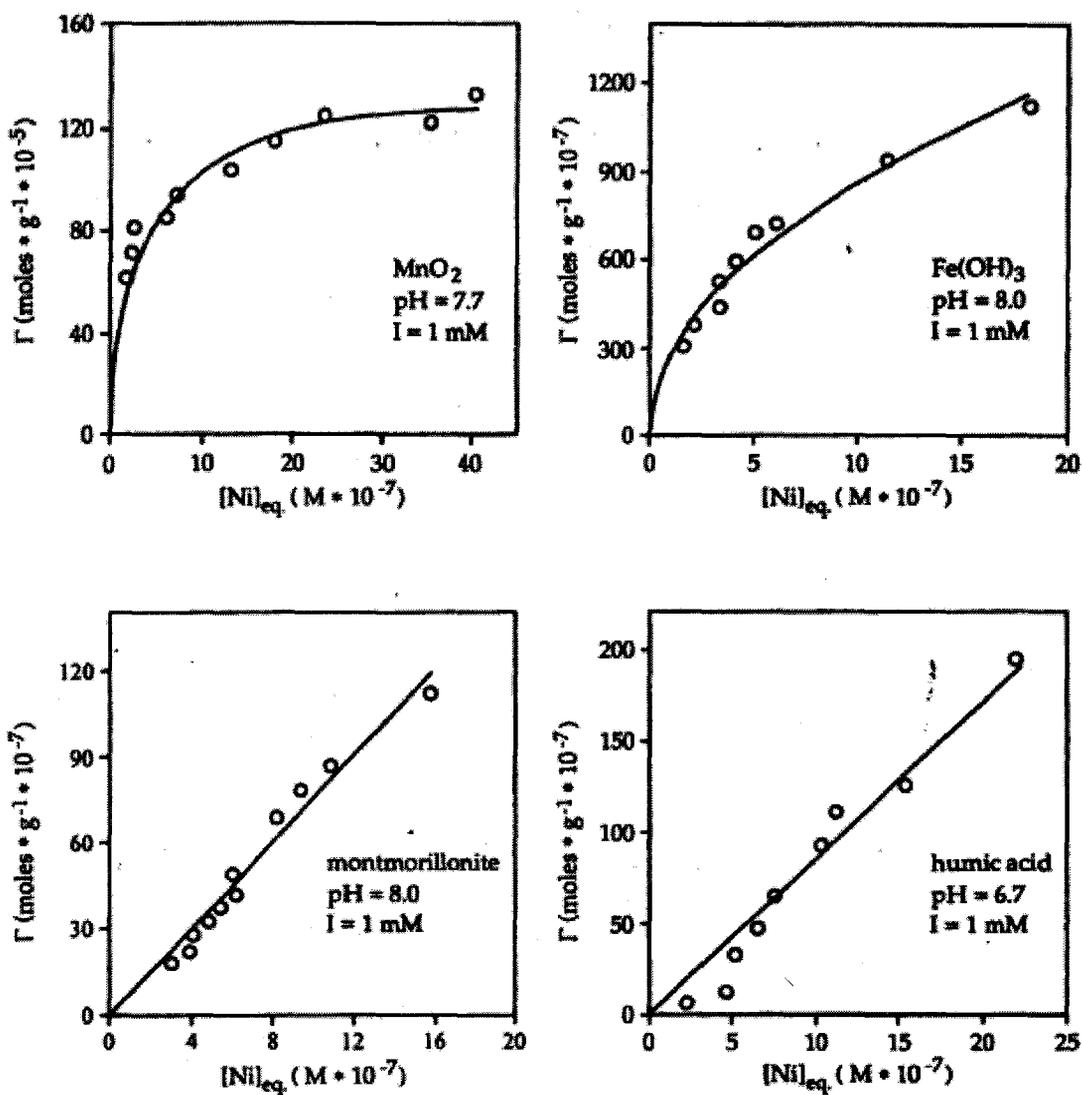


Figure II- 12 : Isothermes d'adsorption du nickel sur 4 phases solides : MnO_2 , $Fe(OH)_3$, montmorillonite , acide humique

On remarque que l'adsorption du nickel sur MnO_2 peut être décrite par l'isotherme de Langmuir. Celle sur $Fe(OH)_3$ correspond à l'isotherme de Freundlich. Un essai a été réalisé sur avec la calcite et montre que le nickel ne s'adsorbe pas sur la calcite.

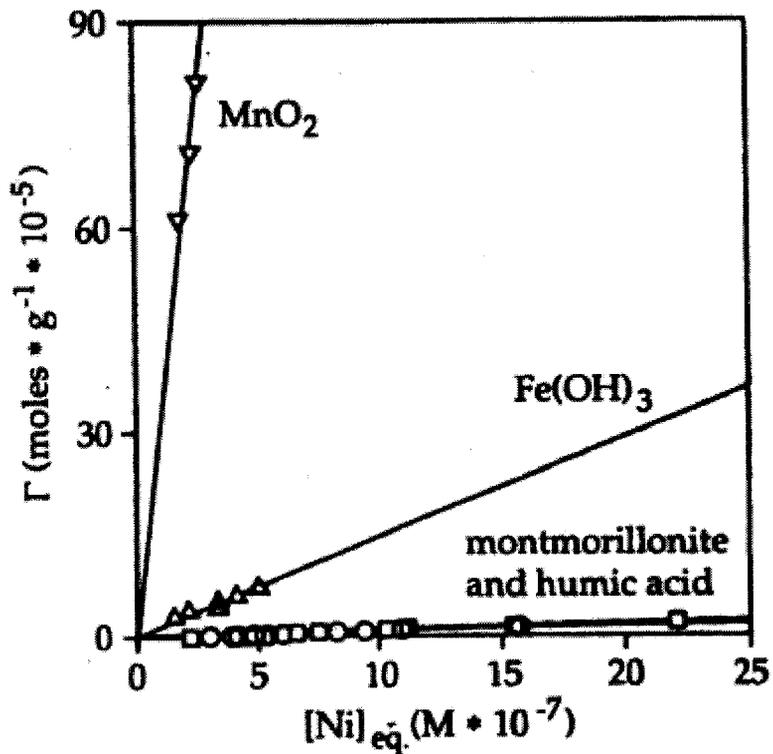
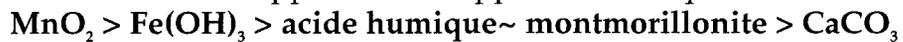


Figure II- 13 : Isothermes d'adsorption linéarisés

Les isothermes linéaires (cf. figure II-13) permettent de comparer les capacités d'adsorption des différents supports et fait apparaître la séquence suivante :



L'oxyde de manganèse est donc le support privilégié du nickel avec une constante d'adsorption vingt fois plus grande.

Green Pedersen a aussi étudié l'influence du pH sur l'adsorption du nickel sur l'oxyde de fer et de manganèse (cf. figure II-14). On remarque que l'adsorption du nickel sur Fe(OH)_3 est fortement influencée par le pH et passe de 55% à pH 7 à 100% à pH 8. Par contre l'adsorption du nickel sur MnO_2 n'est pas affectée par le pH et est de 100% entre pH 7 et 8.

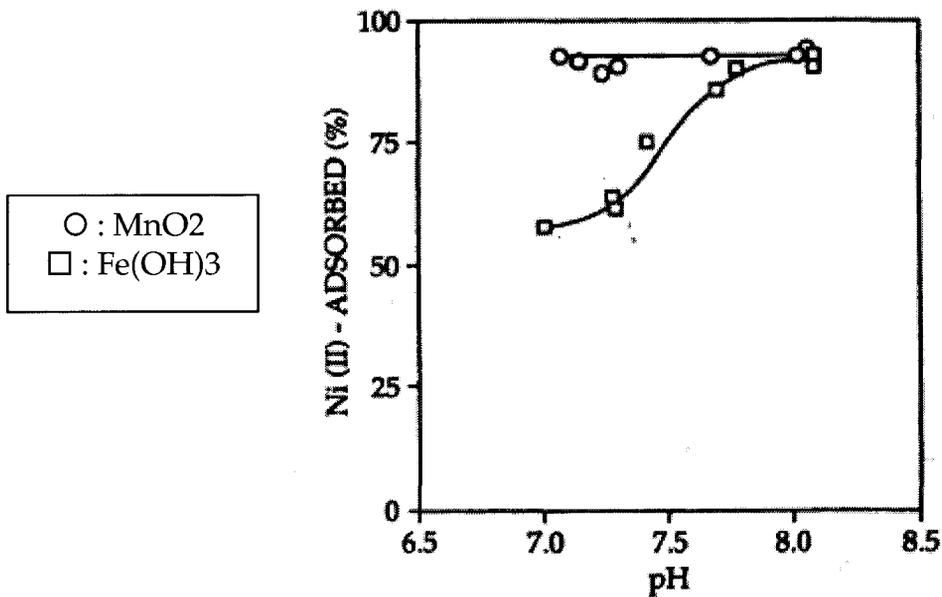


Figure II- 14 : Influence du pH sur l'adsorption du nickel sur l'oxyde de fer et de manganèse.

○ : MnO₂
 □ : Fe(OH)₃

Jenne (1968) a suggéré que l'adsorption sur les oxydes de manganèse contrôlait le taux de nickel dans les sols. Mc Kenzie (1972), utilisant la théorie des cristaux, a conclu que la substitution de Mn^{2+} par Ni^{2+} sur la surface des oxydes était responsable en grande partie de l'adsorption. D'après Nriagu (Nriagu, 1980) en conditions oxydantes et à un pH supérieur à 6, le nickel est adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse, ce qui se traduit par une diminution de la concentration de ses espèces complexes insolubles. La concentration du nickel dans les sédiments est donc habituellement plus élevée que celle dans l'eau. Néanmoins on considère que cet élément est très mobile dans les systèmes aqueux et dans le cas d'un pH inférieur à 6, la sorption joue un rôle relativement mineur dans l'eau.

SYNTHESE de la deuxième partie

Cette seconde partie fait le bilan des méthodes d'étude des sédiments. On voit que les méthodes d'échantillonnage et d'analyse sont nombreuses et doivent être adaptées aux particularités locales.

Dans l'optique de la troisième partie, le comportement du nickel dans les sédiments a été abordé. On voit que pour un pH inférieur à 9 et dans des conditions oxydantes, le nickel va être sous forme ionique Ni^{2+} . Néanmoins il va être rapidement adsorbé sur différents solides et en particulier sur les oxydes de manganèse, de fer, sur les argiles et les acides humiques.

Cette partie théorique et bibliographique permet de situer les conditions dans lesquelles ont été réalisés les prélèvements de sédiments dans la Deûle.

C'est parmi ces méthodes que nous avons choisi celle qui a été utilisée pour l'étude des sédiments de la Deûle. Les prélèvements de vases de surface ont été réalisés avec un carottier à piston car elles sont imbibées d'eau et ne forment pas des carottes stables. L'analyse des teneurs en métaux de ces vases a été réalisée par ICP-MS après minéralisation par attaque acide à l'eau régale selon la norme NFX 31-151. Pour les prélèvements de sédiments et d'alluvions, un électrocarottier a été utilisé afin de pouvoir prélever jusque dans la couche d'alluvions sur 1 mètre de profondeur. Ces carottes ont été congelées sur place avant amenée au laboratoire. Les autres analyses plus spécifiques sont décrites dans la troisième partie.

Afin d'estimer les types de liaison existant entre les métaux et les sédiments des extractions séquentielles comme celles décrites dans le tableau II-2 ont été pratiquées.

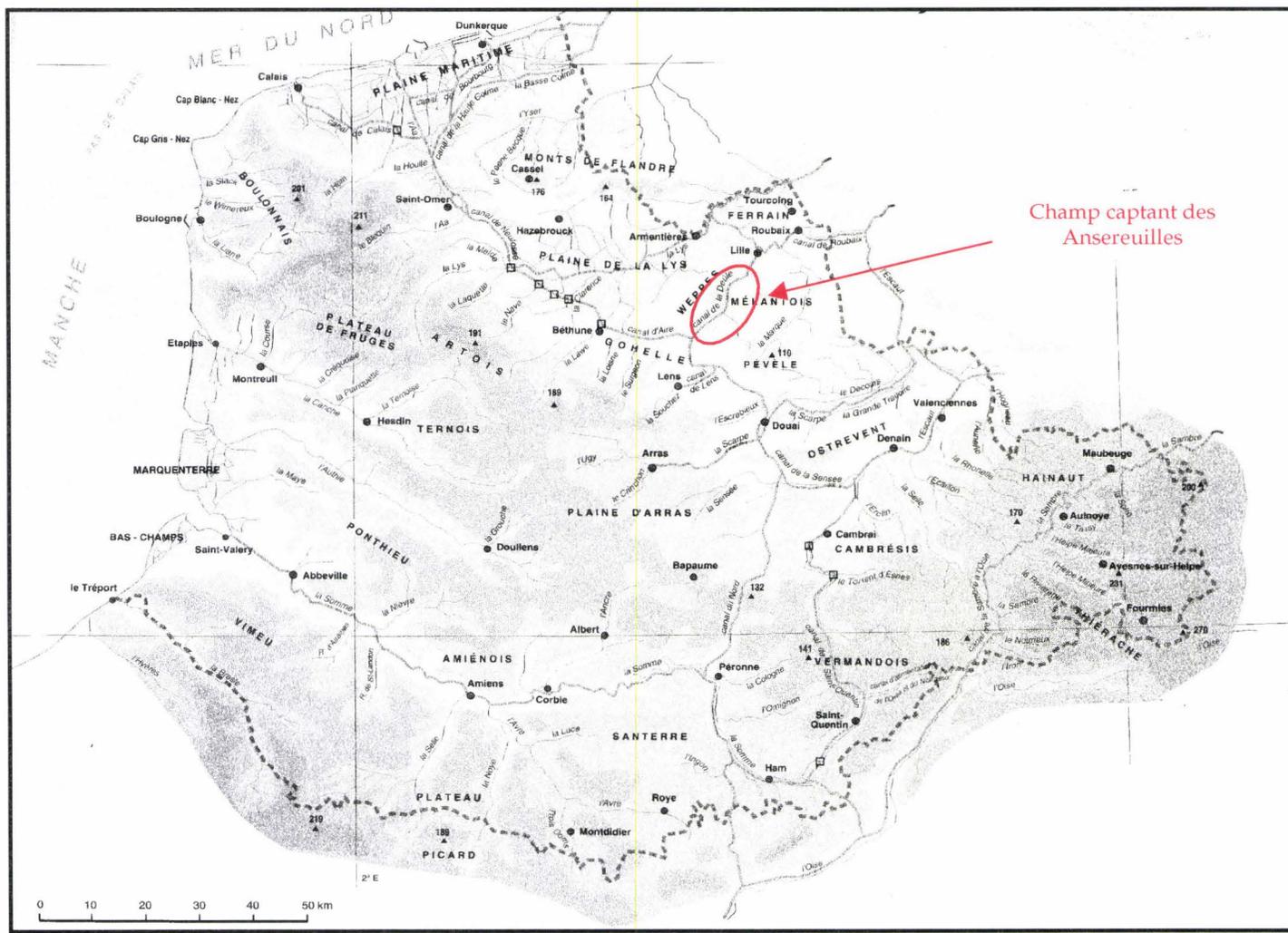
3^{ÈME} PARTIE : APPLICATIONS REGIONALES

Comme nous l'avons vu dans la première partie, plusieurs champs captants du bassin Artois-Picardie présentent des teneurs en nickel supérieures à la nouvelle Directive européenne.

Cette troisième partie sera consacrée à l'étude du secteur des Ansereuilles et de Flers en Escrebieux qui contiennent des concentrations importantes en nickel . Sur ces champs captants, des investigations ont été menées afin de déterminer la source du nickel et d'expliquer son transfert dans la nappe.

On verra que les conditions géologiques et hydrogéologiques sont différentes tout comme le contexte industriel. C'est pourquoi ces deux exemples constituent des cas intéressants de minéralisation en nickel.

Figure III - A-1 : Carte de localisation du champ captant des Ansereuilles



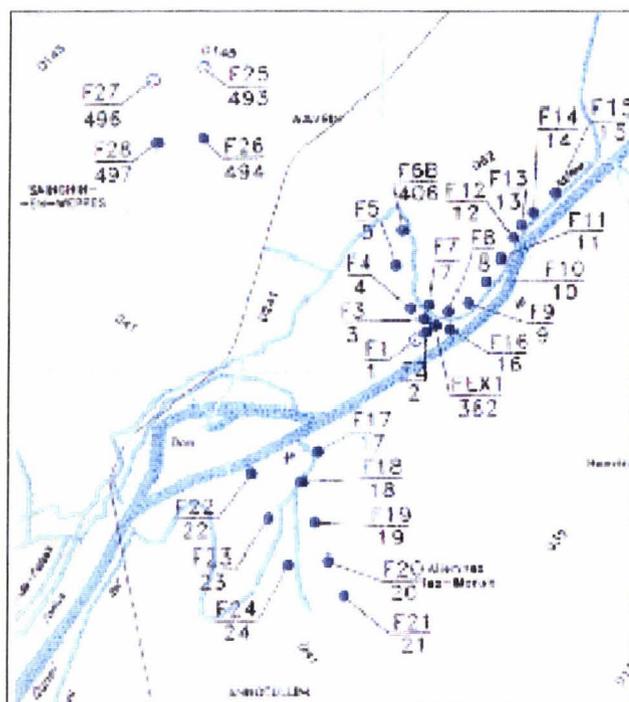
A - LE CHAMP CAPTANT DES ANSEREUILLES

I. INTRODUCTION

Le champ captant des Ansereuilles, au Sud de Lille (cf. figure III-A-1), exploite la nappe de la craie par l'intermédiaire de 28 forages (cf. figure III-A-2). Avec les captages d'Emmerin et d'Houplin-Ancoisne, ils fournissent plus de 30 % de l'approvisionnement en eau potable de l'agglomération lilloise qui compte 1,2 millions d'habitants. Du fait de la forte vulnérabilité de ce secteur et de la difficulté de trouver d'autres ressources en eau, ces champs captants sont classés irremplaçables par le S.D.A.G.E.¹ et font l'objet d'un Projet d'Intérêt Général (P.I.G.) au titre de la protection des eaux ; ils représentent une ressource stratégique pour l'alimentation en eau de la métropole lilloise.

Le mélange des eaux des différents forages permet de respecter les Concentrations Maximales Admissibles (C.M.A.) de la directive 89.3 de Janvier 1989 ; cependant on observe des teneurs importantes en nickel, d'environ 70 à 100 µg/l, sur trois captages situés en bordure de la Deûle. La Directive Européenne du 2 Novembre 1998 (CUE, 1998) fixera, après introduction en droit français, une C.M.A. à 20 µg/l sur cet élément contre 50µg/l précédemment (O.M.S., 1994). Il est donc important d'identifier la provenance de ce nickel, d'expliquer son transfert vers la nappe, et d'évaluer les risques de voir sa concentration augmenter brusquement, ou s'étendre aux forages voisins ce qui mettrait en péril la pérennité de la ressource (Vallee, 1996a, 1996b, 1997).

Figure III - A-2 : Champ captant des Ansereuilles : implantation des forages AEP



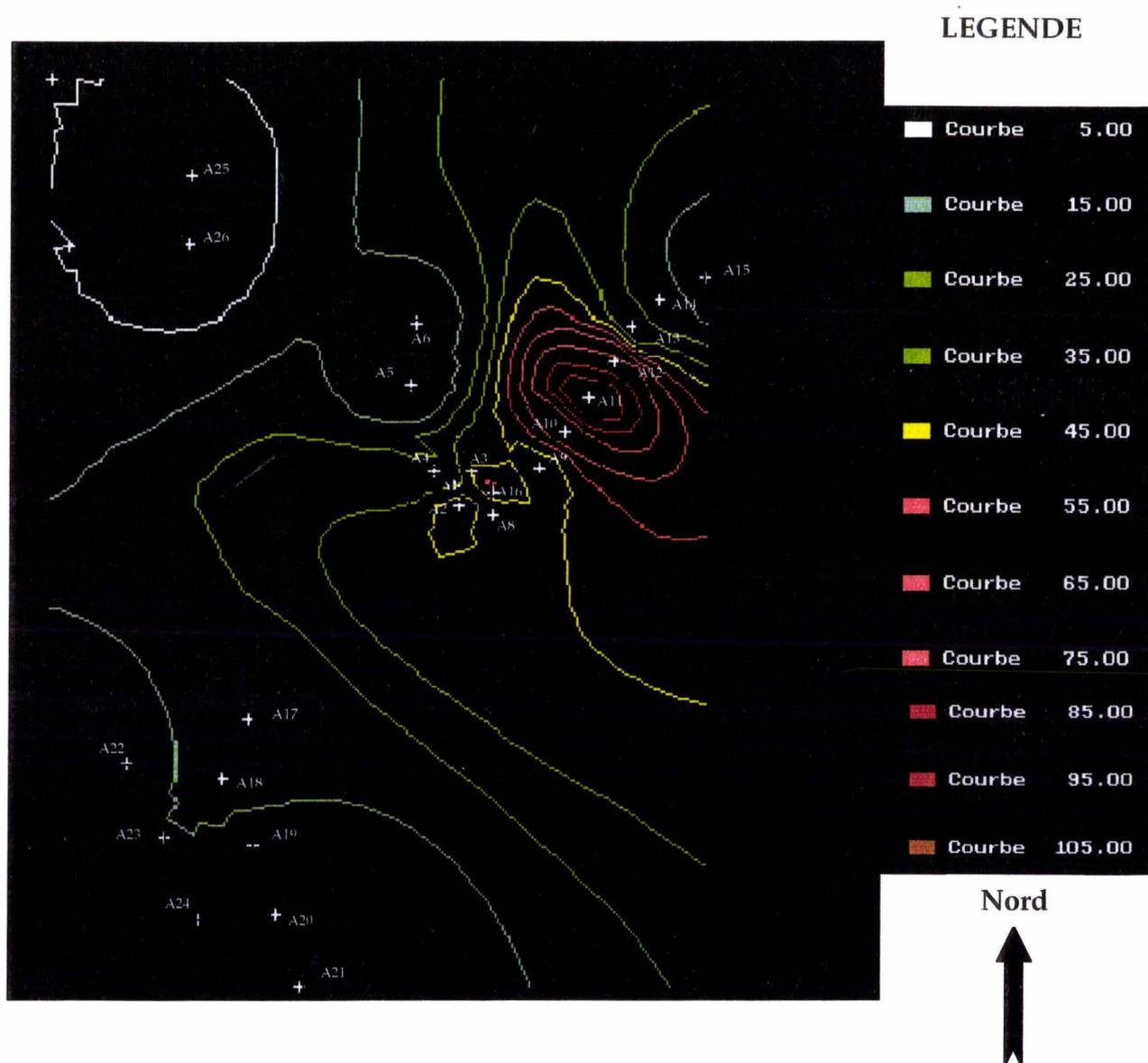
¹ S.D.A.G.E. : Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux

II. INVESTIGATIONS

II.1 Précédents

Au démarrage de l'étude, nous ne disposions que des analyses de l'eau des forages qui présentaient des teneurs en nickel pouvant aller jusqu'à 100 µg/l avec un historique remontant à 1982. Depuis cette date les concentrations ont peu voire pas varié (cf. annexe 6).

Figure III - A-3 : Courbes isovaleurs des teneurs en nickel sur les Anseveuilles



Une précédente étude (Darmendrail, 1986; Bourg et al., 1989) sur le champ captant des Ansereuilles réalisée en 1986 par D.Darmendrail avait mis en évidence que :

- des relations hydrauliques existaient entre la nappe de la craie et la Deûle par percolation au travers des alluvions de perméabilité médiocre (10^{-6} à 10^{-7} m/s) mais à coefficient d'emmagasinement élevé (0.2) (cf. figure III-A-4).
- l'alimentation se ferait par le fond de la rivière, les berges étant étanchées par des palplanches métalliques.
- le débit d'infiltration était compris entre 0.3 et 0.03 m³/s calculé analytiquement ($Q = K \cdot DH \cdot S / e$) et par modèle mathématique il y a un déficit d'alimentation de la nappe si il n'y a pas apport de la Deûle évalué à 400 l/s : 20 % de l'eau provenait ainsi de la Deûle.

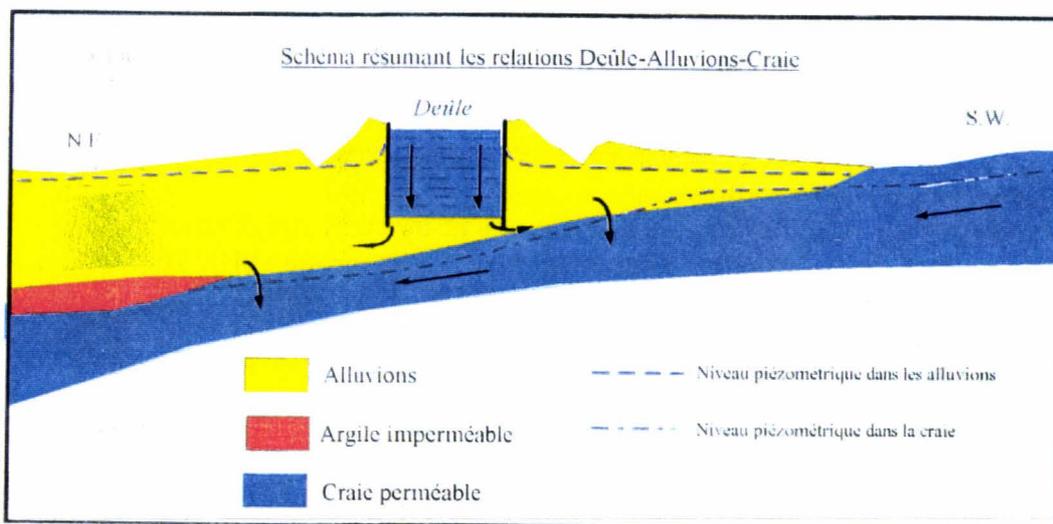
K = perméabilité verticale des alluvions, de 10^{-6} à 10^{-7} m/s.

DH = différence de charge entre la Deûle et la nappe des alluvions soit environ 1 mètre

e = épaisseur des dépôts entre la Deûle et la nappe de la craie soit 2 mètres

S = surface d'alimentation sur la longueur de la Deûle coupant le champ captant soit environ 4000 m sur 40 m soit 160 000 m².

Figure III - A-4 : Schéma des relations Deule-alluvions-craie (d'après Dubois et Boitte, 1996)



La première hypothèse qui a donc été avancée est que le nickel provenait de la Deûle, par infiltration de l'eau à travers les sédiments pollués. Cette pollution se ferait en deux phases :

1. Les rejets métalliques des industries amont se fixent sur les matières en suspension et cheminent jusqu'au champ captant,
2. Au niveau du champ captant, il y a infiltration d'eau et entraînement du nickel vers la nappe de la craie.

II.2 Domaines d'investigations

Pour vérifier cette hypothèse, mon premier objectif a été d'organiser deux campagnes d'échantillonnage sur la Deûle. La première, en Avril et Mai 1997, a consisté à prélever des échantillons de vases superficielles dans la Deûle entre Douai et Lille, de l'amont à l'aval, pour déterminer l'impact des industries situées en amont.

Lors de la seconde campagne de Septembre 1997, des carottes profondes de sédiments ont été effectuées face au champ captant des Ansereuilles, afin d'étudier la migration verticale et le comportement des métaux.

Les autres pistes d'investigation qui seront détaillées plus loin concernent :

- L'impact de la Tortue, rigole d'assèchement qui s'écoule entre le canal de la Deûle et les captages d'eau potable,
- La présence d'un dépôt de boues de curage de la Deûle pouvant contaminer la nappe de la craie par percolation,
- Une origine naturelle due à la présence de minéraux susceptibles de contenir du nickel comme la marcassite (pyrite de fer) ou par communication en profondeur avec le Houiller, niveau pouvant contenir du nickel,

II.3 Méthodes d'interprétation

Afin d'interpréter les résultats des diverses études, de nombreux outils et méthodes ont été utilisés :

- analyses statistiques : matrices des corrélations, analyses en composantes principales et classifications,
- comparaisons avec des études antérieures et des travaux d'auteurs,
- calculs d'équilibres chimiques par modèle géochimique (MINTEQA2),
- extractions séquentielles,
- essais en batch,
- diagrammes Eh-pH d'évolution,

III. DESCRIPTION DU CHAMP CAPTANT

III.1 Géologie du site (Beckelynck, 1987; Dubois et al, 1996)

Ne seront rappelés ici que les faits utiles aux développements des applications. Je renvoie pour le détail aux travaux de Beckelynck et à la bibliographie de ce travail.

Au Sud-Est et au Nord-Ouest, le recouvrement tertiaire argileux assure une protection naturelle de l'aquifère de la craie et limite l'alimentation de la nappe de la craie par les précipitations. (cf. figure III-A-6).

- A proximité et sous le canal de la Deûle et de Seclin, on trouve les vallées alluviales où la craie est recouverte par des alluvions organiques et argilo-sableuses de 7 à 20 mètres d'épaisseur.
- Ailleurs, une faible couche de limons d'épaisseur variable protège mal la nappe de la craie contre les pollutions de surface.

III.2 Hydrogéologie

Trois types d'aquifères se distinguent :

- **Celui des alluvions** de perméabilité médiocre mais à coefficient d'emmagasinement élevé contiennent une nappe libre, qui peut être en continuité hydraulique avec la nappe de la craie. Du fait des forts pompages sur le secteur, cette nappe n'est plus que faiblement et épisodiquement productive.
- **Celui des sables landéniens** dont la productivité et la qualité sont médiocres. Cette nappe n'est pas en continuité hydraulique avec les autres aquifères et n'est pas exploitée pour satisfaire les besoins alimentaires des collectivités.
- **Celui de la craie du Sénonien et Turonien supérieur** est régionalement le seul aquifère exploité pour satisfaire les besoins des collectivités en eau potable. Les caractéristiques hydrauliques sont très bonnes dans le secteur bordant le canal de la Deûle et le long du canal de Seclin. Cet aquifère est en relation hydraulique indirecte avec le canal de la Deûle. Cette relation est compliquée par la présence d'une nappe alluviale intercalée entre le canal et la nappe de la craie (cf. Figure III-A-5). Les relations sont d'autant plus fortes que l'épaisseur des alluvions est faible. Cette épaisseur n'est parfois que de 1 à 2 mètres sous le canal. Néanmoins la perméabilité des alluvions, très hétérogène, est faible, de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-9} m/s.

Figure III - A-5 : Coupe géologique au niveau du champ captant des Anserailles (d'après Dubois et Boitte, 1995)

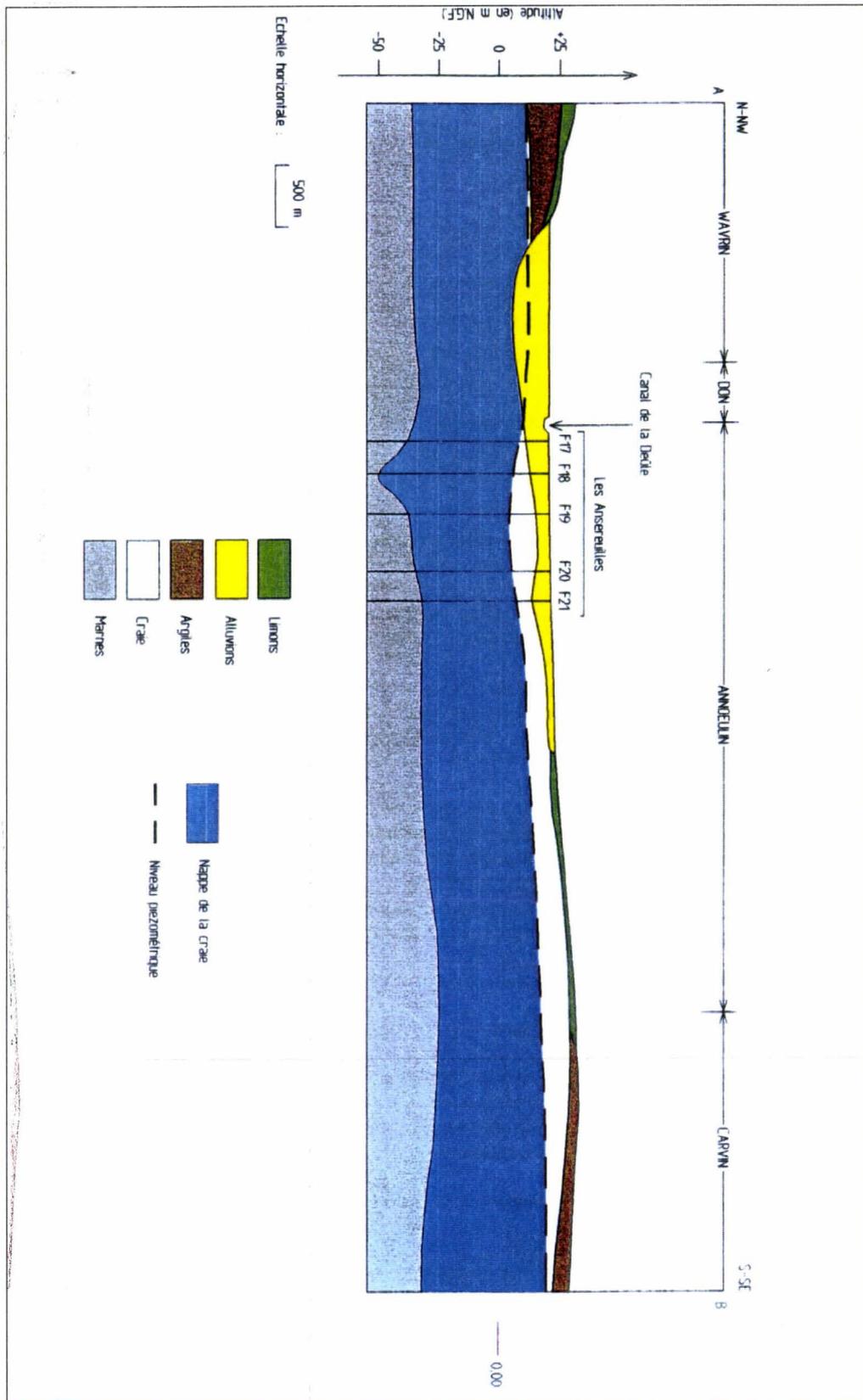
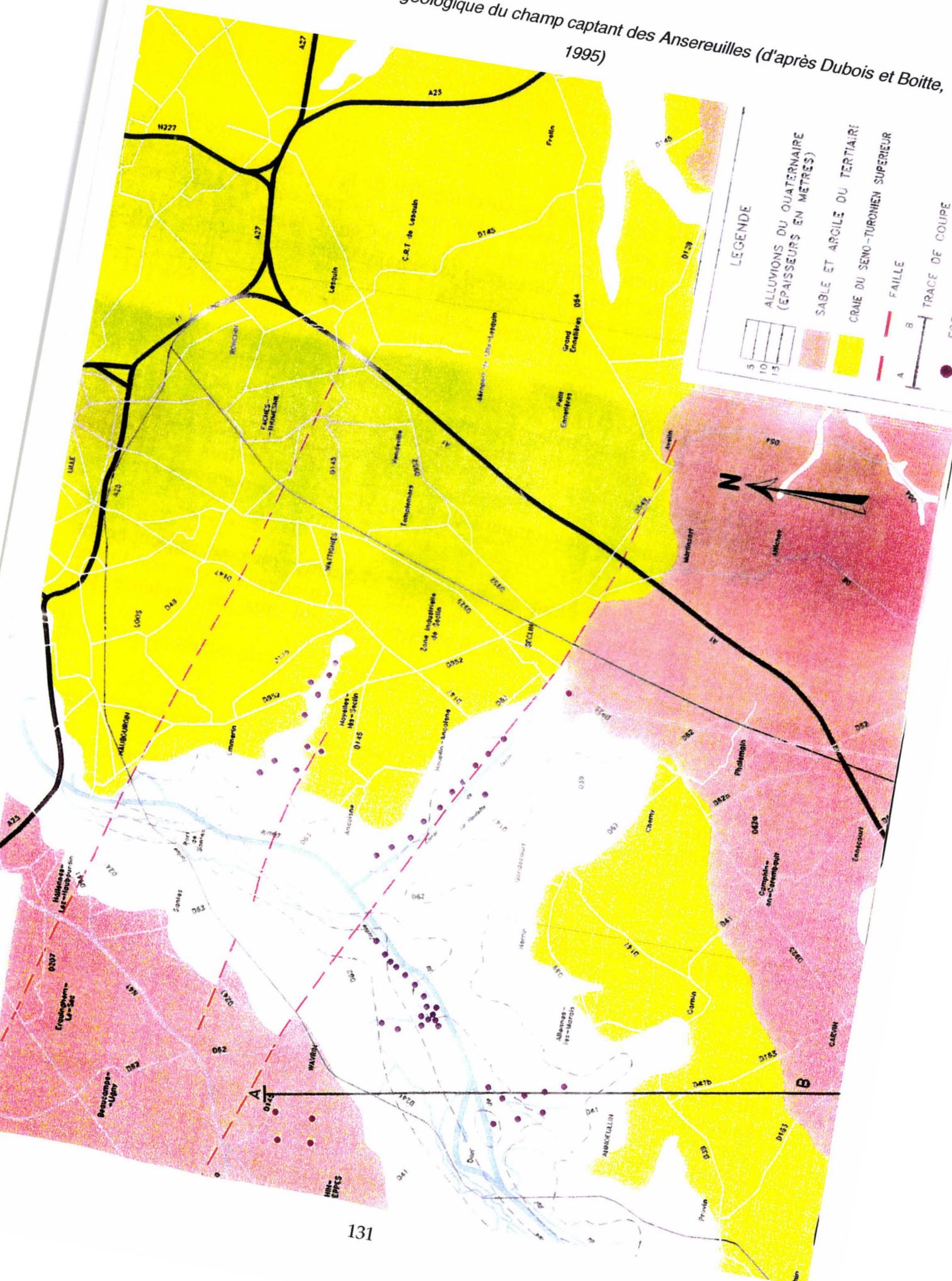


Figure III - A-6 : Carte géologique du champ captant des Ansereuilles (d'après Dubois et Boitte, 1995)



III.3 Caractéristiques de l'eau de la craie

III.3.1 ANALYSES CHIMIQUES

Les captages d'eau potable font l'objet d'un suivi régulier de la part de la Société des Eaux du Nord qui réalise son autocontrôle ainsi que de la part des DDASS. Une analyse complète de type norme européenne (C3 + C4b + C4c + C4d) est effectuée au moins tous les deux ans sur tous les forages et les paramètres caractéristiques sont analysés régulièrement (jusqu'à une fois par mois).

L'eau de la craie, par son origine, présente un faciès bicarbonaté calcique. Son pH varie de 6.9 à 7.2. Elle est très minéralisée, sa conductivité allant de 900 à 1100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Elle est sulfatée, chlorurée, calcique, sodique et magnésienne. Des paramètres indésirables comme certains O.H.V. sont parfois détectés : le 1.1.1 trichloroéthane, le trichloréthylène et le tétrachloréthylène sur les forages situés le long de la Deûle.

Parmi les paramètres faisant l'objet d'analyses seul le nickel est détectable. Sur les forages situés le long de la Deûle (A9 à A 16) sa concentration varie de 20 à 100 $\mu\text{g}/\text{l}$, les forages A9 à A13 ainsi que A16 dépassant les 20 $\mu\text{g}/\text{l}$. Les autres forages du champ captant implantés sur la commune de Don (A17 à A24) contiennent environ 15 $\mu\text{g}/\text{l}$ de nickel.

Si on considère les concentrations en nitrates, fer et sulfates on peut regrouper les forages du champ captant en différentes zones, correspondant à des conditions différentes. Ces regroupements ont d'ailleurs déjà été mis en évidence par Darmendrail (1986).

Certains forages contiennent du fer dissous ce qui témoigne d'un milieu réducteur, il s'agit :

- En rive droite des forages A17, A18 et A22.
- En rive gauche, les forages A3 à A7 : la forte épaisseur de la couche d'alluvions (15 mètres) les place en situation de confinement
- En rive gauche les forages A10 à A15, alignés le long de la Deûle, la présence de fer dissous doit être liée au développement d'une zone réduite en bordure de la Deûle

III.3.2 SPÉCIATION DES MÉTAUX

De nombreux modèles géochimiques d'équilibre sont communément utilisés sur le marché (PHREEQC, EQ3, GEOCHEM, MINTEQ...). Ces modèles permettent de calculer les compositions à l'équilibre d'une eau ainsi que les différentes formes des éléments (spéciation).

Ils ont la capacité d'équilibrer une réaction en solution aqueuse donnée, de calculer le pH et le pE à l'équilibre en fonction de la réaction. Un modèle géochimique d'équilibre peut aussi calculer comment varie la composition d'une eau en réponse à une variation de température ou de la pression des gaz.

Appelo (1996) a confronté divers modèles (cf tableau III-A-1). La fiabilité et la pertinence de ces modèles reposent essentiellement sur les valeurs des constantes thermodynamiques utilisées dans la base de données. Chaque complexe et chaque minéral doit avoir sa constante de formation à 25°C et, pour pouvoir étudier la variation de température, l'enthalpie de la réaction.

Tableau III-A-1 : Comparaison de modèles géochimiques (d'après Appelo et al., 1996)

Modèle	Caractéristiques	Référence
PHREEQE	Convergence rapide sur les problèmes ; calcul efficace et modulaire	Parkhurst et al., 1980
EQ3	Convergence rapide; l'équilibre minéral fixe la concentration du composant; programme volumineux; importante base de données	Wolery, 1983
GEOCHEM	Base de données avec de nombreuses espèces intéressantes pour les sciences du sol. Programmation en Fortran	Sposito and Mattigod, 1979
MINTEQ	Importante base de données; modèle sophistiqué pour l'adsorption sur les surfaces solides	Westall et al., 1976; Femply et al., 1984
CHARON	Utilise le modèle RAND de Smith and Missen, 1982; possède des capacités de transport	De Rooy, 1991

La spéciation des métaux dans l'eau de la craie a été calculée à l'aide du modèle géochimique d'équilibre MINTEQA2.

Ce logiciel a été choisi parmi d'autres pour plusieurs raisons :

- sa base de données est complète et surtout contient l'élément nickel ce qui n'est pas souvent le cas des autres modèles.
- son utilisation est assez simple notamment la création du fichier de données grâce à un logiciel annexe appelé PRODEFA2.
- ce logiciel est fourni gracieusement par l'US EPA sur Internet
- il fonctionne sous DOS sur un simple ordinateur.

De plus nous avons pu télécharger ce logiciel sur le site de l'USEPA (www.epa.gov).

- Analyse de l'eau utilisée pour le calcul de la spéciation :

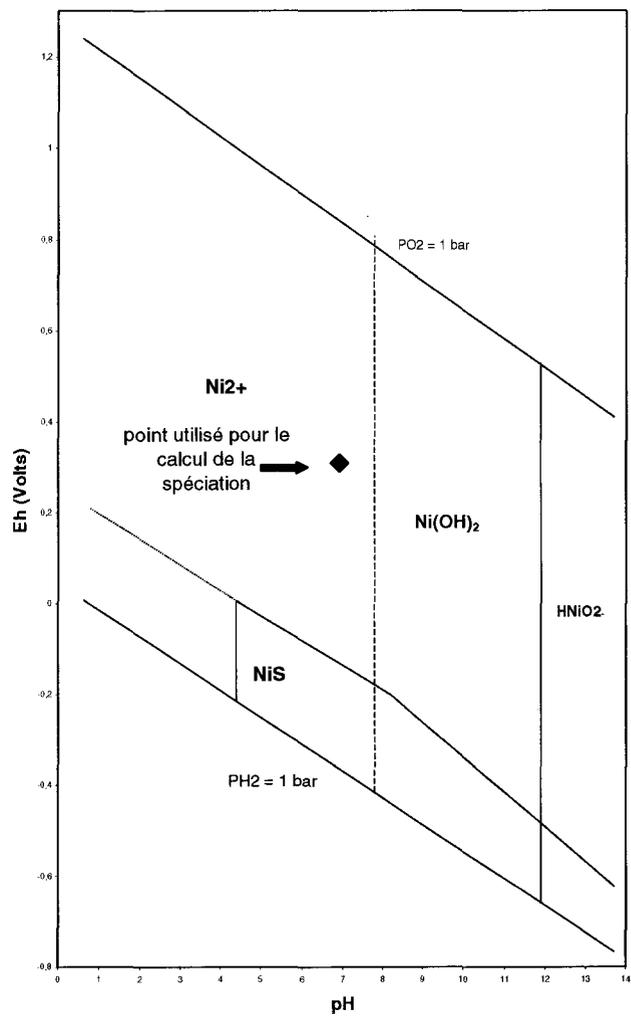
PH = 6.9	Al ³⁺ = 0.13 mg/l	Ni ²⁺ = 0.105 mg/l
T = 12°C	NO ₂ ⁻ = 0.005 mg/l	Pb ²⁺ = 0.006 mg/l
Eh = 310 mV	NO ₃ ⁻ = 12.4 mg/l	Cu ²⁺ = 0.001mg/l
HCO ₃ ⁻ = 410 mg/l	Fe ²⁺ = 0.041 mg/l	
SO ₄ ²⁻ = 178.5 mg/l	Mn ²⁺ = 0.004 mg/l	
Ca ²⁺ = 198 mg/l	Zn ²⁺ = 0.017 mg/l	
Mg ²⁺ = 20,5 mg/l	F ⁻ = 0.2 mg/l	
Na ⁺ = 41,6 mg/l	Ba ²⁺ = 0.038 mg/l	
K ⁺ = 13,4 mg/l	Sr ²⁺ = 0.68 mg/l	

Tableau III-A-2 : Spéciation des métaux dans l'eau de la craie du forage A11 des Ansereuilles
(calculée par MINTEQA2)

Élément	Espèce	% de l'espèce dans l'eau de la craie
Nickel	Ni ²⁺	11.5%
	NiSO ₄ aq	1%
	NiHCO ₃ ⁺	4.7%
	NiCO ₃ aq	82.4%
Cuivre	Cu ²⁺	11.7%
	CuCO ₃ aq	60.8%
	Cu(OH) ₂ aq	9.2%
	CuSO ₄ aq	1.1%
	CuHCO ₃ ⁺	16.3%
Plomb	Pb ²⁺	4.9%
	PbSO ₄ aq	1.4%
	PbCO ₃ aq	81.9%
	PbHCO ₃ ⁺	10.7%
Zinc	Zn ²⁺	60.1%
	ZnSO ₄ aq	6.4%
	ZnHCO ₃ ⁺	21%
	ZnCO ₃ aq	11.6%

Pour le nickel on trouve que 11,5% est sous forme ionique Ni²⁺ et 82,4% sous forme NiCO₃ aq. Or si on regarde sur le diagramme Eh-pH, du nickel (cf. figure III-A-7), on devrait se trouver dans la zone Ni²⁺ et donc avoir quasiment 100% de Ni²⁺. Néanmoins la forme NiCO₃ est métastable et se transforme en Ni(OH)₂ ce qui n'apparaît pas dans les résultats du calcul par modèle. De plus le pH de l'eau varie légèrement entre 6.8 et 7.2, de part et d'autre de la limite entre Ni²⁺ et Ni(OH)₂

Figure III - A-7 : Situation de l'eau étudiée sur le diagramme Eh-pH du nickel



III.3.3 ETUDE DE LA RELATION NICKEL - SULFATES

Dans l'horizon crayeux du céno-manien, horizon sous-jacent à celui exploité aux Ansereuilles, il existe des nodules de marcassite. La marcassite est un synonyme de pyrite blanche de structure fibreuse rayonnante que l'on trouve souvent en boules rayonnées à surface brune. (cf. figure III-A-8 et III-A-9).

Figure III - A-8 : Schéma d'un nodule de marcassite (d'après Raoult et Foucault)

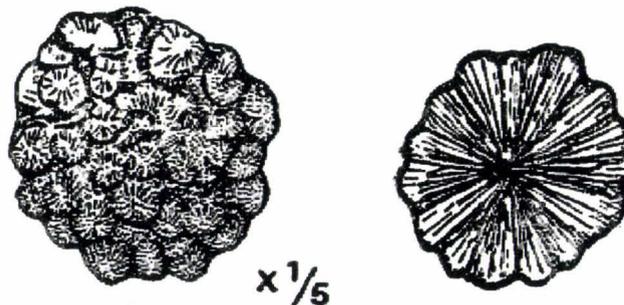
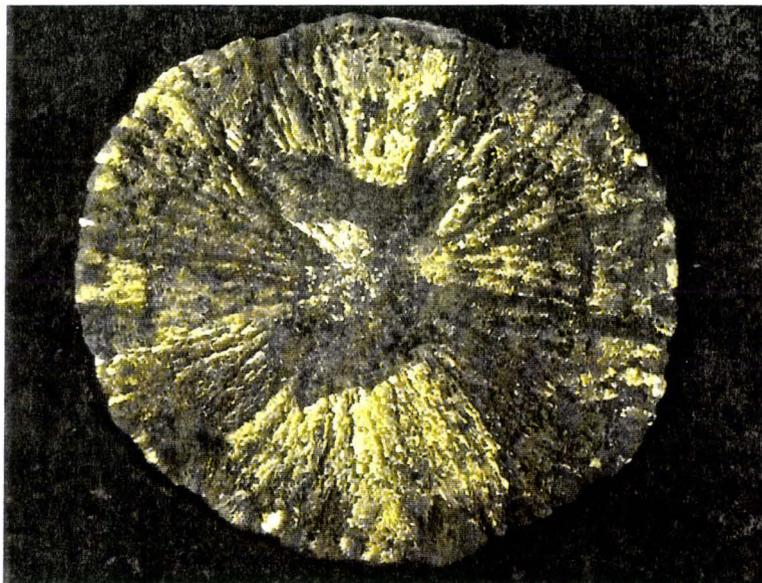


Figure III - A-9 : Photographie d'une marcassite (Source BRGM)



Cet horizon affleure au niveau du Cap Blanc-Nez et on y retrouve, en effet, beaucoup de marcassites. Ces nodules présentent une concentration en nickel de 400 mg/kg. On peut donc émettre l'hypothèse que cette marcassite puisse relarguer du nickel lors de son oxydation comme c'est le cas pour la pyrite, et que par communication entre le niveau crayeux inférieur et celui exploité, l'eau enrichie en nickel soit captée par les forages.

A) CAS DE LA BELGIQUE

En Belgique, une telle contamination de l'eau par le nickel a été observée près d'une mine de marcassites (Denis, 1999). Des calculs et des mesures ont été réalisées afin d'estimer la concentration théorique en nickel dans l'eau, connaissant la teneur en nickel des marcassites. Celles – ci ont des teneurs très variables, pouvant aller de 10 à 450 ppm, la moyenne étant généralement de 300ppm (Duchesne et al., 1983).

Pour le cas étudié, comme on a une concentration de 240 mg/l en sulfates, cela correspond à 150 mg de sulfure de fer FeS₂. En prenant une concentration moyenne de 17 ppm de nickel dans la marcassite, on obtient 2,5 µg/l de nickel dans l'eau. Si on compare avec les concentrations mesurées, les valeurs sont proches (cf. tableau III-A-3).

Tableau III-A-3 : Comparaison des concentrations théoriques et mesurées en nickel près d'une mine de marcassite en Belgique

CALCUL CONC THEORIQUE EN NICKEL				
SO ₄	240	mg/l	Conc en Nickel marcassite	17 PPM
FeS ₂	150	mg	Conc en Nickel théorique	2,6 µg/l

Fourchette	5 à 42 ppm		
Moyenne	17 ppm		
	Ni mesuré µg/l	marcassite/Ni PPM	Eau/Ni théor µg/l
24/03/98	2,5	5	0,8
05/01/97	2,5	17	2,6
14/03/95	3,0	42	6,3
21/03/94	3,5		

Si on reprend ce même calcul en supposant que la marcassite contienne 400ppm de nickel, on obtient une concentration théorique en nickel dans l'eau de 60 µg/l (cf. tableau III-A-4).

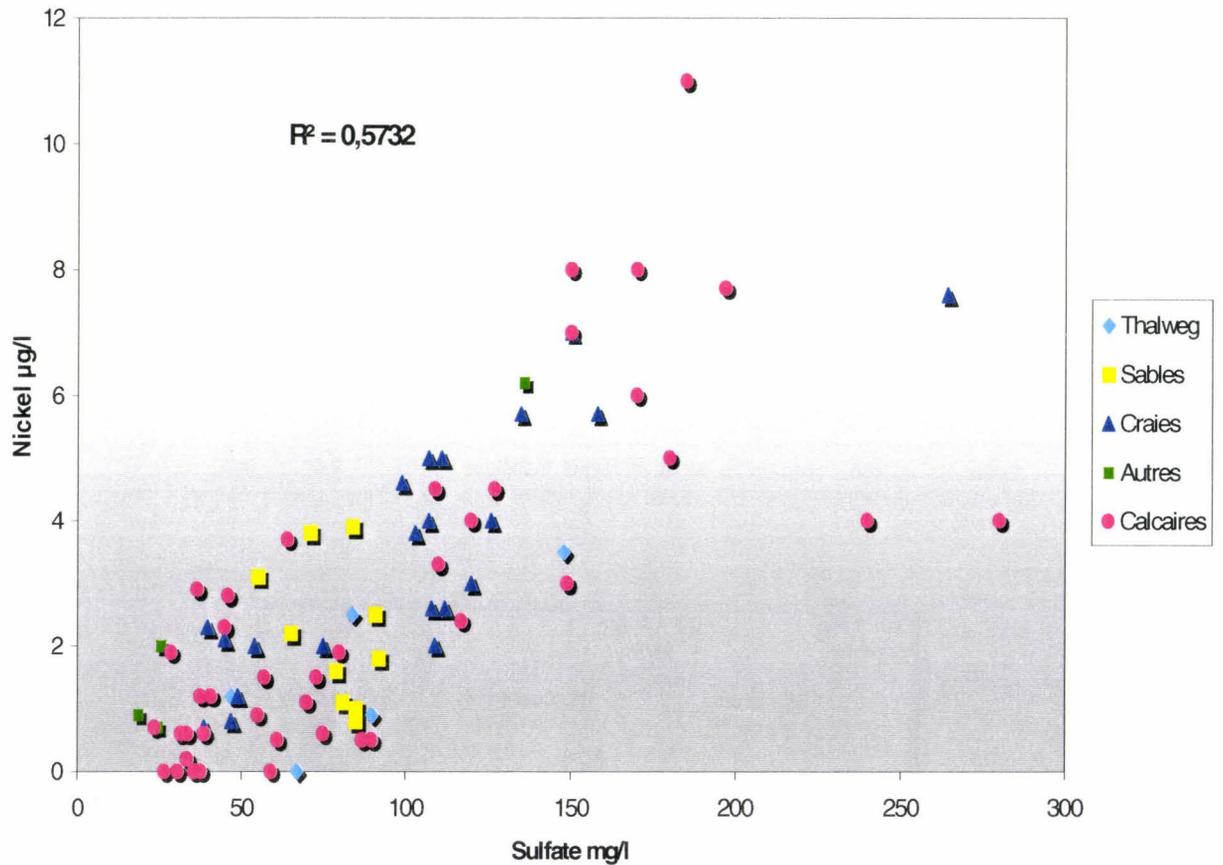
Tableau III-A-4 : Calcul de la concentration théorique en nickel pour des marcassites contenant 400 ppm de nickel

SO ₄	240	mg/l	Conc en Nickel marcassite	400 PPM
FeS ₂	150	mg	Conc en Nickel théorique	60,0 µg/l

Si l'on suppose que le nickel provient de l'oxydation de pyrites ou de marcassites, les concentrations en nickel s'accompagnent de sulfates. Ainsi la relation entre les concentrations en nickel et en sulfates a été étudiée.

La figure III-A-10 montre que la corrélation nickel-sulfates est importante dans les eaux de Belgique avec un coefficient R^2 de 0.5732.

Figure III - A-10 : Relation entre les teneurs en nickel et en sulfates dans les eaux de Belgique



Cette corrélation est même plus élevée si on regroupe les points par contexte géologique. En effet dans la craie, on a un coefficient de 0.7397 (cf. figure III-A-11) et dans les calcaires de 0.7344 (cf. figure III-A-12).

Figure III - A-11 : Relation entre les teneurs en nickel et en sulfates dans la craie en Belgique

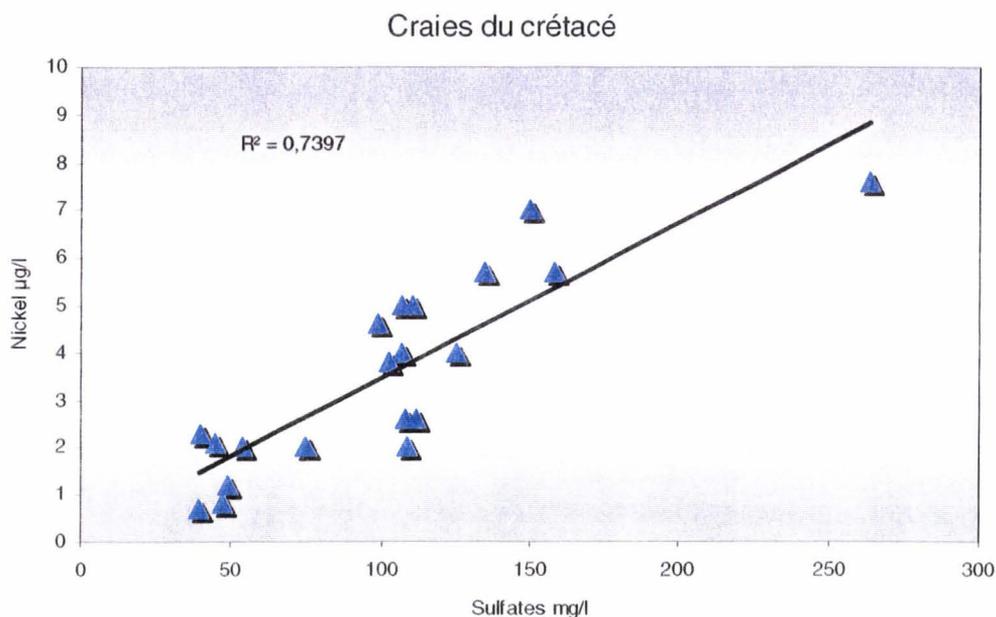
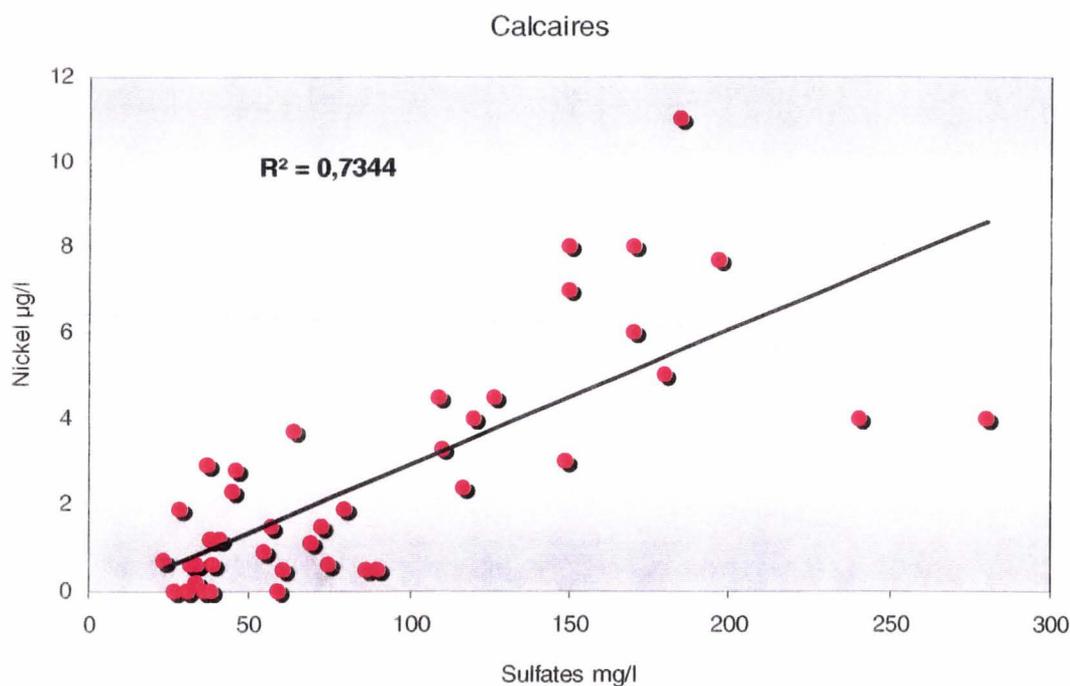


Figure III - A-12 : Relation entre les teneurs en nickel et en sulfates dans les calcaires en Belgique



En Belgique, de nombreuses zones contiennent des sulfures de fer sous forme de pyrites ou de marcassites (Duchesne et al., 1983). Etant donné la bonne corrélation entre le nickel et les sulfates, on peut supposer que le nickel provient de cette source. Cependant les concentrations dans l'eau restent faibles et n'entraînent pas, à ce jour, de dépassement de la C.M.A. en nickel.

Pour pouvoir confirmer cette origine naturelle du nickel, il serait intéressant d'étudier les ratios Co/Ni. Pour cela il faut disposer de mesures précises du cobalt car les concentrations sont très faibles, de l'ordre de 0.1ppb ce qui nécessite l'utilisation d'un spectromètre d'émission atomique couplé à un spectromètre de masse (ICP.MS).

B) APPLICATION AU CAS DES ANSEREUILLES

Pour le champ captant des Ansereuilles, l'étude de la relation nickel-sulfates montre un coefficient de corrélation assez faible si on place tous les forages ($R^2 = 0.0396$) (cf. figure III-A-13).

En ne prenant que les forages situés le long de la Deûle, en zone réduite, la corrélation Ni/SO₄ existe si on exclut les forages A9, A16 et A2 (cf. figure III-A-14).

Figure III - A-13 : Relation entre les concentrations en nickel et en sulfates dans l'eau des forages des Ansereuilles

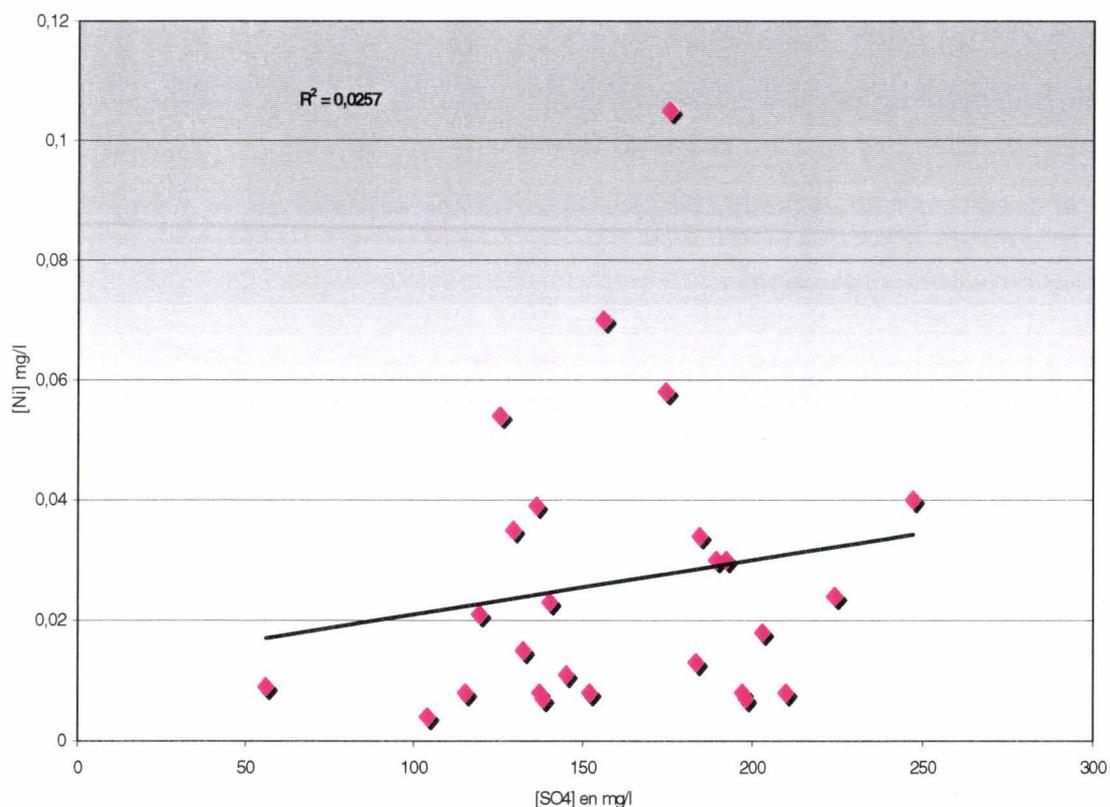
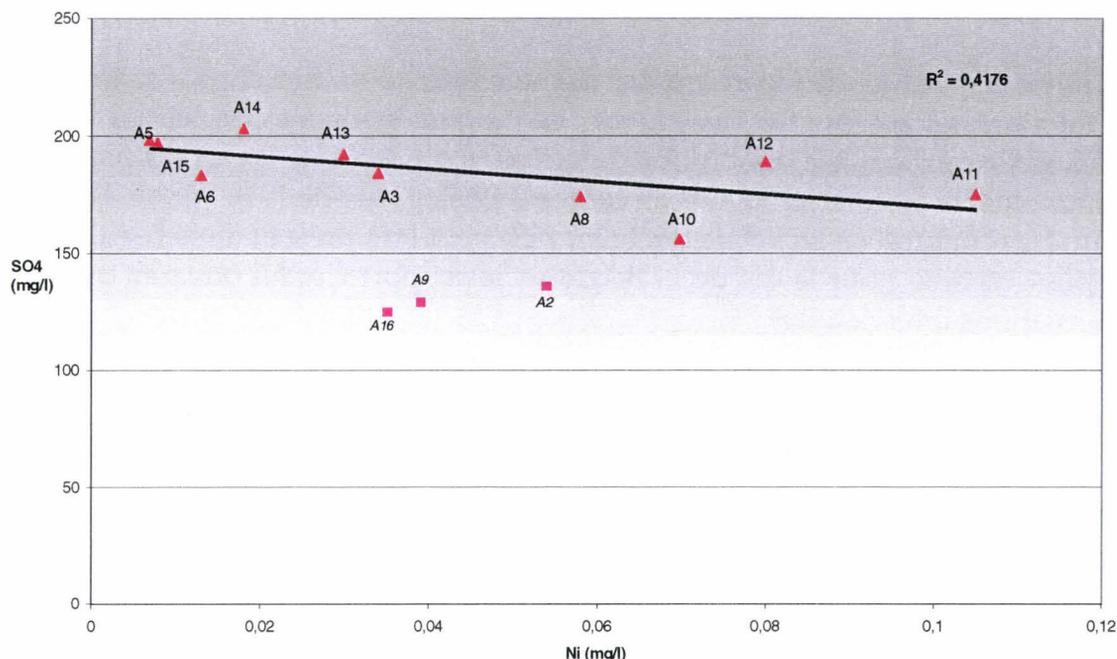
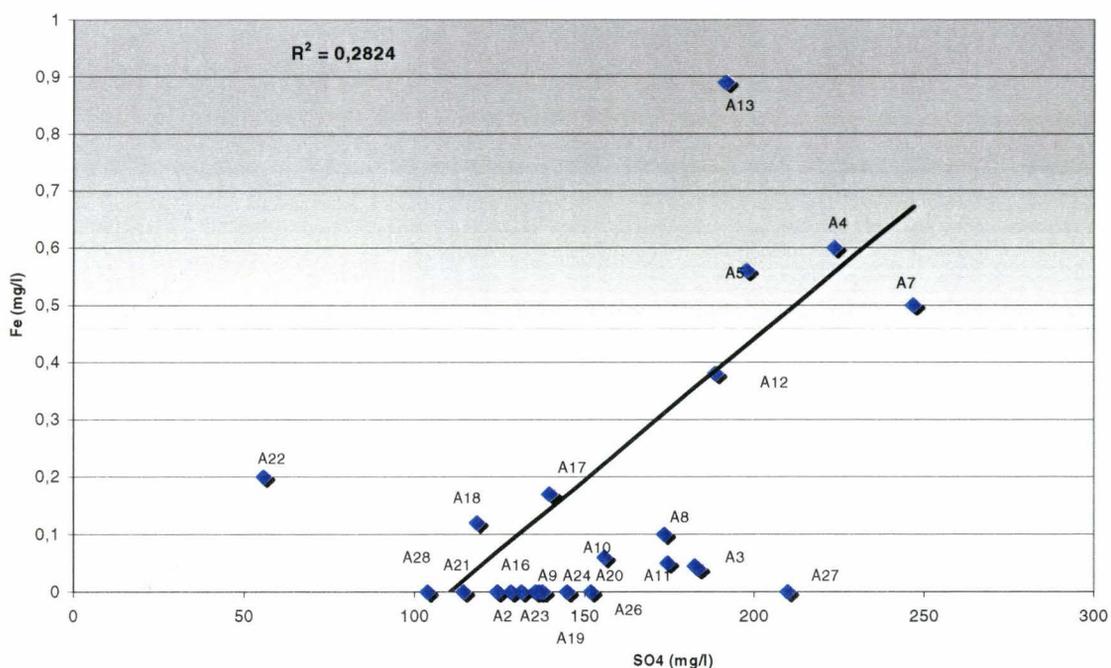


Figure III - A-14 : Relation entre le nickel et les sulfates sur les forages situés le long de la Deûle



Pour déterminer si une oxydation de la pyrite ou de la marcassite peut être la cause de la présence de nickel on peut aussi regarder la relation entre les concentrations en fer et celles en sulfates. En effet, lors de l'oxydation de la pyrite, on observe une augmentation des concentrations en fer parallèlement à celle des sulfates.

Figure III - A-15 : Relation fer-sulfates sur les forages des Ansereuilles



La relation fer-sulfates n'apparaît pas de façon évidente (cf. figure III-A-15). Sur quelques forages on a une forte concentration en fer couplée à une forte

concentration en sulfates. Mais sur les forages à teneur en sulfates moyenne (entre 100 et 150 mg/l) la teneur en fer est nulle. Le problème est que pour les forages en zone réduite, le fer peut parfois reprécipiter.

On ne peut conclure de façon certaine sur une origine du nickel provenant de pyrites ou de marcassites. En effet, les teneurs en sulfates peuvent être liées à une origine industrielle ou alors à la dissolution du gypse ce qui masque les autres phénomènes. Néanmoins, la comparaison avec le contexte géologique de la Belgique, laisse penser qu'un fond naturel en nickel de quelques ppb peut être présent dans l'eau. De plus, comme pour le cas de la Belgique, le rapport Co/Ni pourrait apporter des informations intéressantes.

IV. RÉSULTATS DES INVESTIGATIONS

IV.1 Le canal de la Deûle

Une part importante de mon travail au début de la thèse a été d'organiser un échantillonnage des sédiments de la Deûle. Deux campagnes ont été menées sur le canal. La première réalisée en Avril et Mai 1997, a consisté à prélever des vases superficielles entre Douai et Lille afin d'évaluer les concentrations en métaux et d'estimer la migration horizontale des sédiments. De plus ces résultats ont été comparés à des mesures réalisées en 1984.

La seconde campagne, réalisée en Septembre 1997 a eu pour objectif d'étudier la migration verticale des métaux et la possibilité pour ceux-ci d'atteindre la nappe de la craie.

IV.1.1 QUALITÉ DE L'EAU DE LA DEÛLE

Les eaux de la Deûle ont par le passé été soumises à de nombreux rejets d'industries situées entre Douai et Lille. Ce canal est également l'exutoire de nombreuses stations d'épuration. Le faible débit (2 à 3 m³/s) ne permet pas une dilution significative de la pollution. D'après les données recueillies auprès des V.N.F.², on peut donner les tendances de qualité suivantes :

- Conductivité : varie de 1200 à 1700 µS et augmente de l'amont à l'aval,
- pH : plutôt basique situé entre 7.5 et 8.2.,
- Oxygène dissous : 6 mg/l en moyenne,
- Chlorures : 160 à 270 mg/l et augmente de l'amont à l'aval,
- Nitrites : 1 à 1.6 mg/l,
- Nitrates : 20 à 24 mg/l,

A) MATIÈRES EN SUSPENSION (M.E.S.)

Les matières en suspension varient de 10 à 30 mg/l et représentent un piège pour de nombreux éléments et en particulier les métaux lourds. On retrouve en effet les métaux lourds en concentration significative dans les M.E.S. et dans les sédiments déposés alors qu'on en retrouve très peu dans l'eau de la Deûle (Tableau III-A-5).

Tableau III-A-5 : Comparaison des teneurs en métaux dans l'eau et les M.E.S. de la Deûle

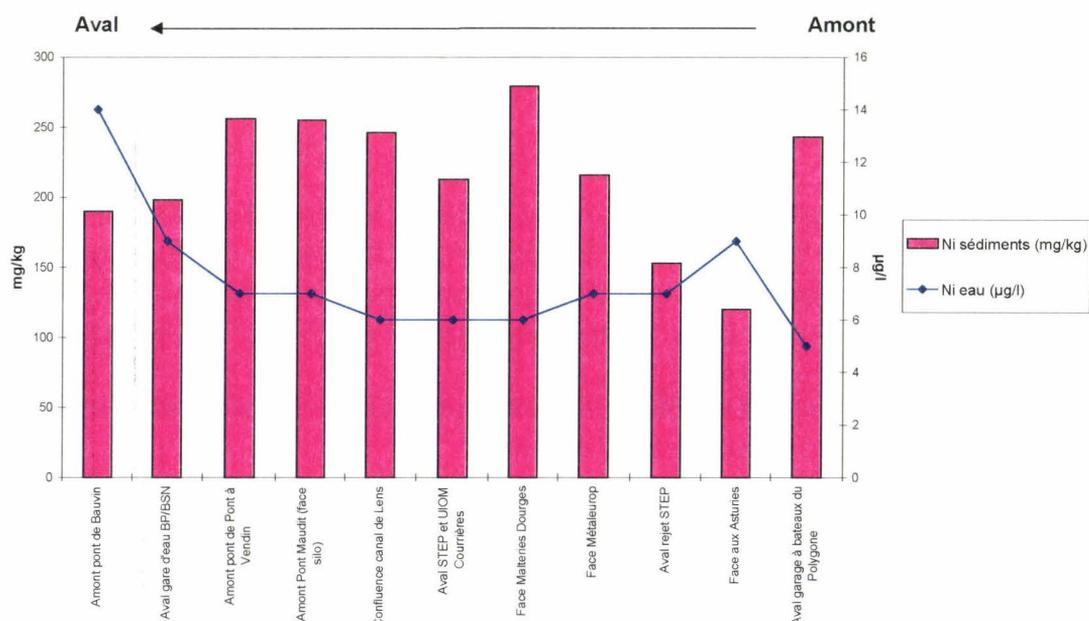
	As	B	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Ni	Pb	Sr	Zn
Eau (µg/l)	<10	402	25	<2	<5	6	4	10	7	360	59
M.E.S (mg/kg)	<20	110	236	116	74	24	300	44	704	130	1178

² V.N.F. : Voies Navigables de France

La comparaison des concentrations en métaux mesurées dans les M.E.S. et l'eau permet de constater que les concentrations métalliques dans l'eau sont faibles en comparaison de celles des MES et des sédiments.

Nous avons ainsi tracé sur le même graphique les teneurs en nickel mesurées dans des échantillons d'eau et de sédiments que nous avons prélevés dans la Deûle entre Douai et le canal d'Aire : on ne voit pas apparaître de corrélation significative entre les deux diagrammes d'évolution (cf. Figure III-A-16). Cela peut signifier que les rejets en nickel se font sous forme particulaire, ou qu'ils se font sous forme dissoute pour être rapidement adsorbés sur les matières en suspension qui sédimentent.

Figure III - A-16 : : Comparaison des concentrations en nickel dans l'eau et les sédiments



B) ANALYSES DE PH ET EH

La mesure des paramètres d'oxydo-réduction est difficile car si l'on prélève un échantillon et qu'on le mesure au laboratoire ou même sur le terrain, le fait d'entrer en contact avec l'oxygène atmosphérique crée des variations importantes surtout pour le Eh.

En Novembre 1998, les paramètres d'oxydo-réduction (Eh, pH, O₂ dissous, température) ont été mesurés in-situ dans le canal grâce à une sonde multiparamètre adaptée aux mesures de terrain que l'on introduit directement dans le milieu (cf. Figure III-A-17). J'ai ainsi pu mesurer l'évolution de ces paramètres latéralement et en profondeur dans la Deûle.

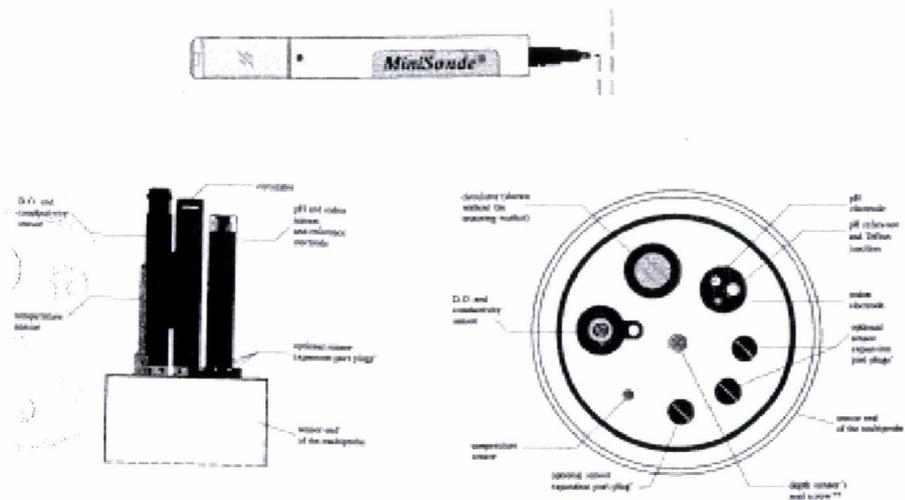


Figure III - A-17 : : Sonde multiparamètre (Hydrolab, 1997)

Cinq points de mesures ont été faits le long du champ captant des Anseveilles, entre le canal de Seclin et l'écluse de Don (cf. figure III-A-18). Les résultats sont consignés dans le tableau III-A-6.

Figure III - A-18 : Localisation des points de mesure des paramètres d'oxydo-réduction dans la Deûle

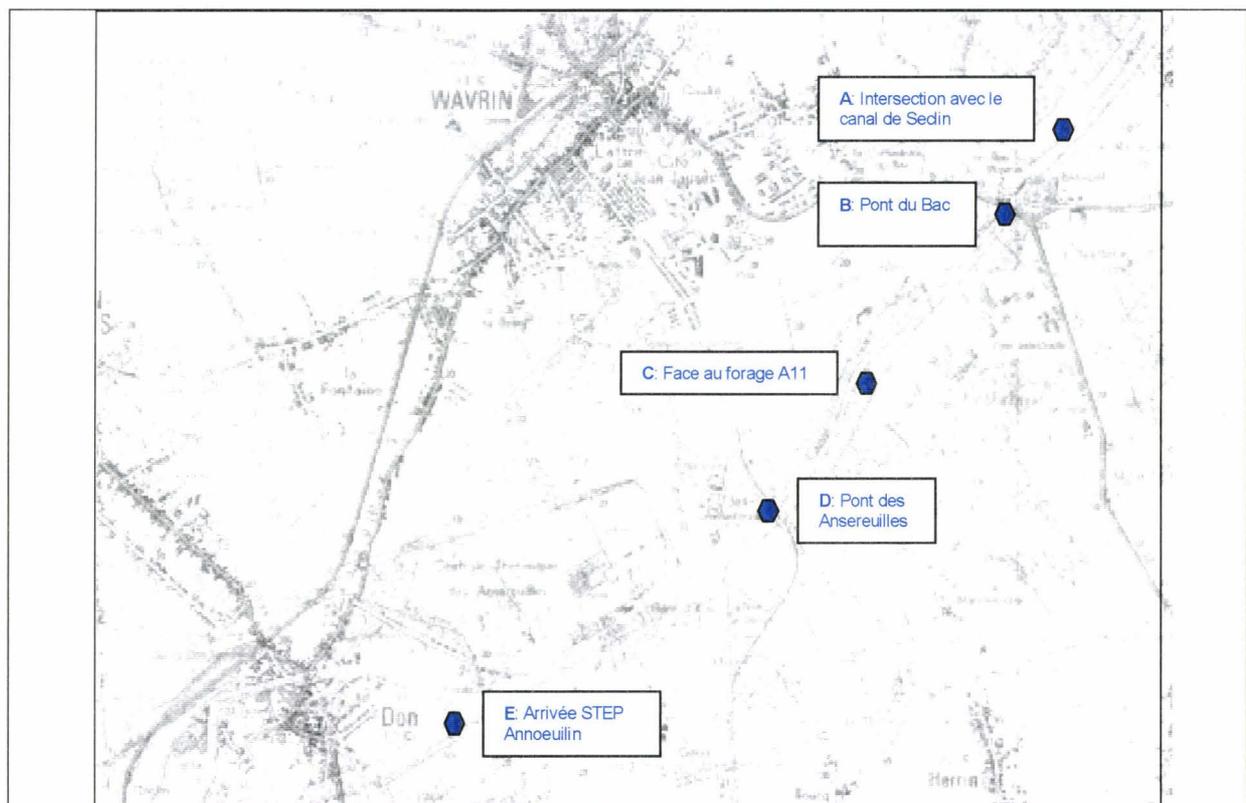


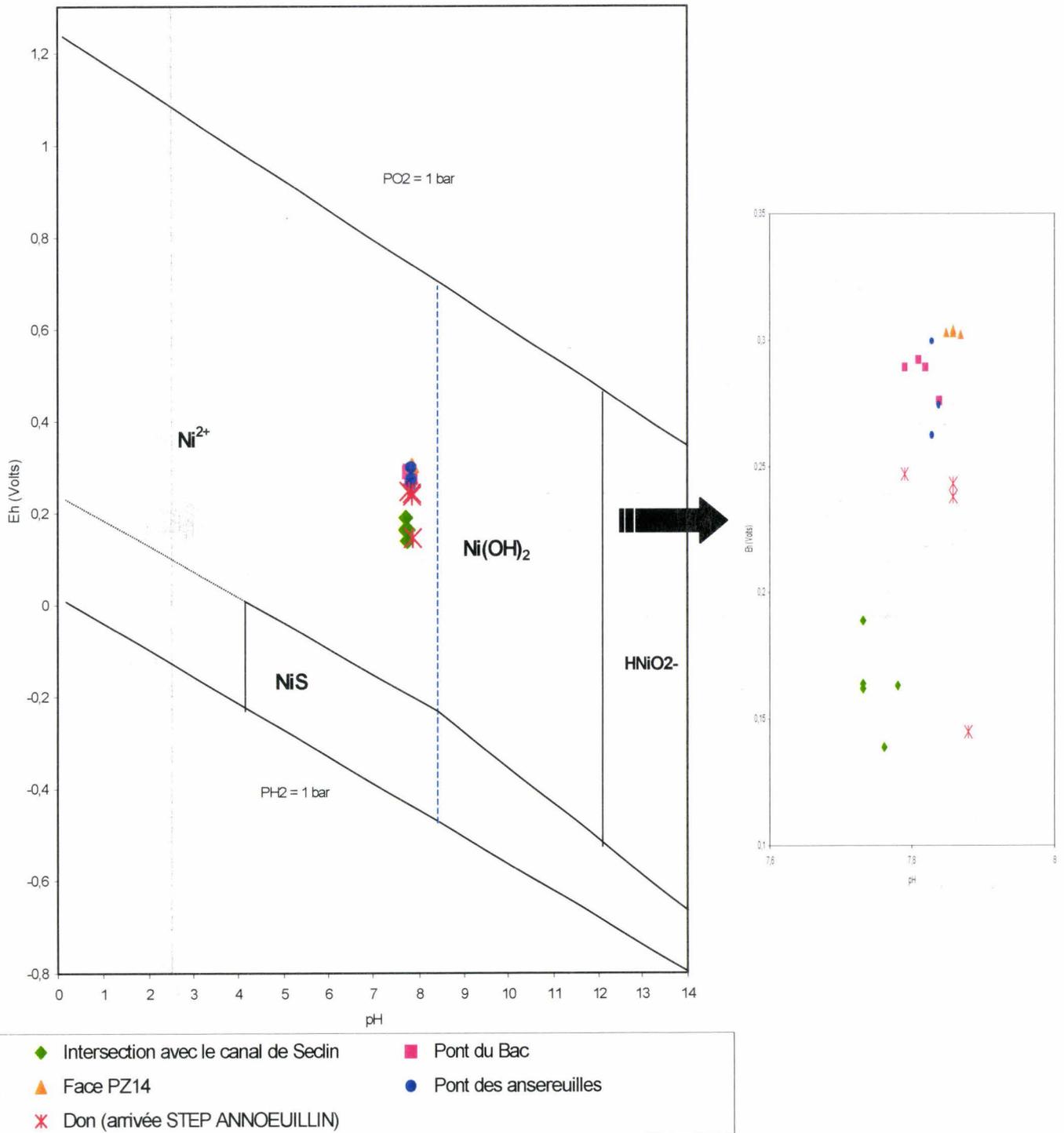
Tableau III-A-6 : Valeurs de pH, Eh, O₂ dissous et température mesurées dans la Deûle en Novembre 1998

Point de mesure	Profondeur (mètres)	pH	Eh (mV)	O ₂ (mg/l)	T°C
A: Intersection avec le canal de Seclin	0.6	7.73	189	5.82	10.23
	2	7.78	163	5.81	10.28
	3.2	7.76	139	2.03	10.23
	4.1	7.73	164	3.14	10.25
	4.2	7.73	162	5.58	10.33
B : Pont du Bac	0.6	7.79	289	6.15	10.27
	2.8	7.82	289	6.2	10.22
	3.5	7.84	276	6.09	10.3
	4.9	7.81	292	6.31	10.12
C : face Pz14	1	7.85	303	5.84	10.33
	2	7.86	303	5.75	10.33
	3.2	7.86	304	5.9	10.35
	4.2	7.87	302	6.4	10.32
D : pont des Ansereuilles	0.8	7.84	274	5.82	9.99
	2.7	7.83	262	5.76	10.24
	4.3	7.83	299	5.22	10.2
E : arrivée STEP annoeuillin	0.6	7.88	245	6.08	10.46
	2.8	7.86	238	5.92	10.48
	3.3	7.86	243	5.95	10.5
	4.2	7.79	247	5.94	10.44

Les mesures de pH, Eh, O₂ dissous dans la Deûle montrent peu de variations dans l'espace et avec la profondeur (cf. tableau III-A-6). On note une légère tendance à la diminution des paramètres de l'amont vers l'aval du champ captant des Ansereuilles, mais sans que cela soit réellement significatif.

Afin de pouvoir discuter de la forme et de la mobilité du nickel ces différents points ont été placés sur le diagramme Eh-pH du nickel (cf. figure III-A-19).

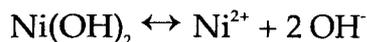
Figure III - A-19 : Représentation des eaux de la Deûle sur le diagramme Eh pH du nickel (d'après Brookins, 1988)



Ce diagramme a été réalisé d'après celui de Brookins (1988). La limite séparant la zone de Ni^{2+} de la zone $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a été recalculée pour une concentration en nickel de 10 ppb, concentration moyenne en nickel dans la Deûle.

Explication du calcul :

L'équation mise en jeu est :



$$K = (\text{Ni}^{2+}) (\text{OH}^-)^2 = (\text{Ni}^{2+}) (10^{-14})^2 / (\text{H}^+)^2$$

En prenant le logarithme de cette expression il vient :

$$\text{Log } K = \text{log} (\text{Ni}^{2+}) + 2 \text{log} (10^{-14}) - 2 \text{log} (\text{H}^+)$$

$$\text{Log } K = 18.7 \text{ d'où : } 18.7 = \text{log} (\text{Ni}^{2+}) - 28 - 2 \text{log} (\text{H}^+)$$

$$\text{pH} = - \text{log} (\text{Ni}^{2+}) / 2 + 4.65$$

En prenant $(\text{Ni}^{2+}) = 10 \text{ ppb} = 1.72 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ on obtient : $\text{pH} = - \text{log} (1.72 \cdot 10^{-7}) / 2 + 4.65$

$$\text{pH} = 8.03$$

C) COMMENTAIRES

Les valeurs mesurées dans l'eau de la Deûle correspondent à un pH légèrement alcalin, compris entre 7.73 et 7.88 unités, et à un milieu oxydant, le potentiel redox variant de 139 à 304 mV.

Sur le diagramme Eh-pH du nickel, les points sont situés dans une zone où le nickel est sous forme ionique Ni^{2+} et ne précipite pas sous forme $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Néanmoins dans ces conditions, le nickel va s'adsorber sur les oxydes de fer, de manganèse, sur les acides humiques et sur des argiles avec une prépondérance pour les oxydes de manganèse MnO_2 comme on l'a vu lors des essais d'adsorption dans la deuxième partie (Partie 2 : § VI).

Ceci explique que l'on retrouve peu de nickel dans l'eau de la Deûle (moins de 10 $\mu\text{g}/\text{l}$) alors que les matières en suspension et les sédiments en contiennent des concentrations plus importantes.

Une variation des conditions de pH-Eh aurait les conséquences suivantes sur les teneurs en nickel :

Changement	Conséquence
Diminution du pH	On se trouve toujours dans une zone où le nickel est sous forme Ni^{2+} . Néanmoins les oxydes de fer et de manganèse, supports d'adsorption du nickel, sont réduits en Mn^{2+} et Fe^{3+} quand le pH baisse ce qui entraîne une libération du nickel dans l'eau.
Diminution du Eh	Les oxydes de fer et de manganèse sont réduits et libèrent le nickel. En zone très réductrice le nickel va précipiter sous forme de sulfures insolubles en présence de soufre.
Augmentation du pH	Le nickel qui n'est pas adsorbé va précipiter sous forme $Ni(OH)_2$.
Augmentation du Eh	A partir d'un Eh très oxydant, le nickel va former NiO_2 .

Dans le cas d'un curage du cours d'eau, on observe généralement une baisse du pH et du Eh.

Dans le cas de la Deûle, la conséquence d'un curage sur le nickel serait une libération de celui-ci par les oxydes de manganèse et de fer, une augmentation du nickel ionique, très mobile, dans l'eau de la Deûle et une possible migration vers la profondeur.

Cette libération concerne la couche superficielle de sédiments, en contact avec l'eau de la Deûle. Elle a été mise en évidence expérimentalement lors des essais en réacteur fermé (cf partie 3 §. IV.1.3.C).

IV.1.2 ETUDE HORIZONTALE DES SÉDIMENTS DE LA DEÛLE DE L'AMONT À L'AVAL

A) MATÉRIEL ET MÉTHODES

- Lors de la première campagne que j'ai organisée les vases de fond de canal ont été prélevées à partir d'un bateau lors d'une campagne sur la Deûle en Avril 1997. Le bateau ainsi que le matériel utilisés sont ceux des Voies Navigables de France. L'équipage du bateau fait partie de la Cellule Qualité et Police des Eaux du Service de la Navigation Nord Pas-de-Calais. Les prélèvements dans la Deûle ont été faits dans les mêmes conditions que ceux réalisés par Voies Navigables de France sur tout le Bassin Artois-Picardie.
- Le carottier est composé d'une seringue en PVC de diamètre 4 cm et de longueur 1 mètre, munie d'un piston pour aspirer le sédiment, le tout étant disposé au bout d'une rallonge afin d'atteindre le fond du canal à 4 ou 5 m au-dessous de la lame d'eau (cf. Figure III-A-20).

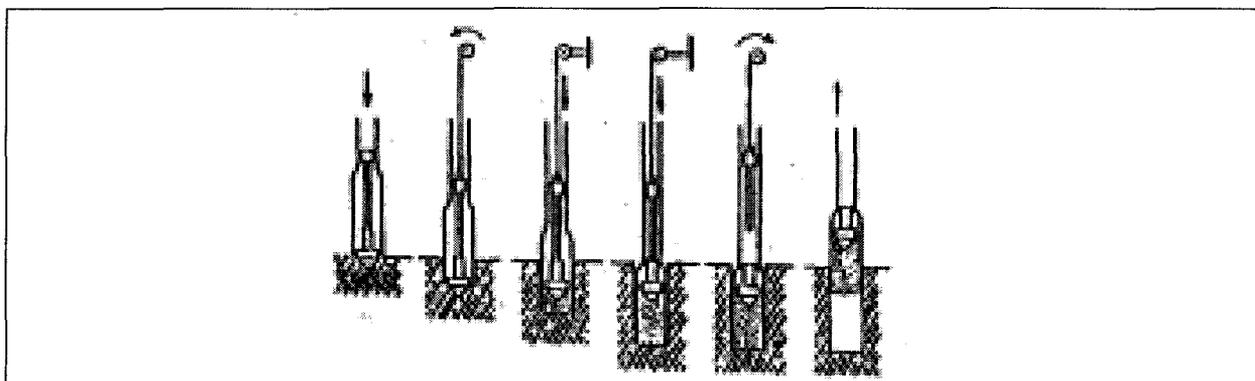


Figure III - A-20 : : schéma de fonctionnement du carottier à piston (d'après Robbe, 1981)

- L'agent préleveur enfonce le carottier dans les sédiments puis aspire pour récupérer les vases soit sur une épaisseur de 20 à 30 centimètres. L'échantillon ainsi recueilli est récupéré dans un seau.
- De façon à disposer d'un échantillonnage représentatif de l'ensemble, 5 prélèvements ont été faits perpendiculairement à l'axe du canal pour chaque point de mesure. Ces 5 échantillons sont réunis dans le même récipient, homogénéisés par malaxage et conditionnés dans des bocaux en verre type 'Le Parfait'.

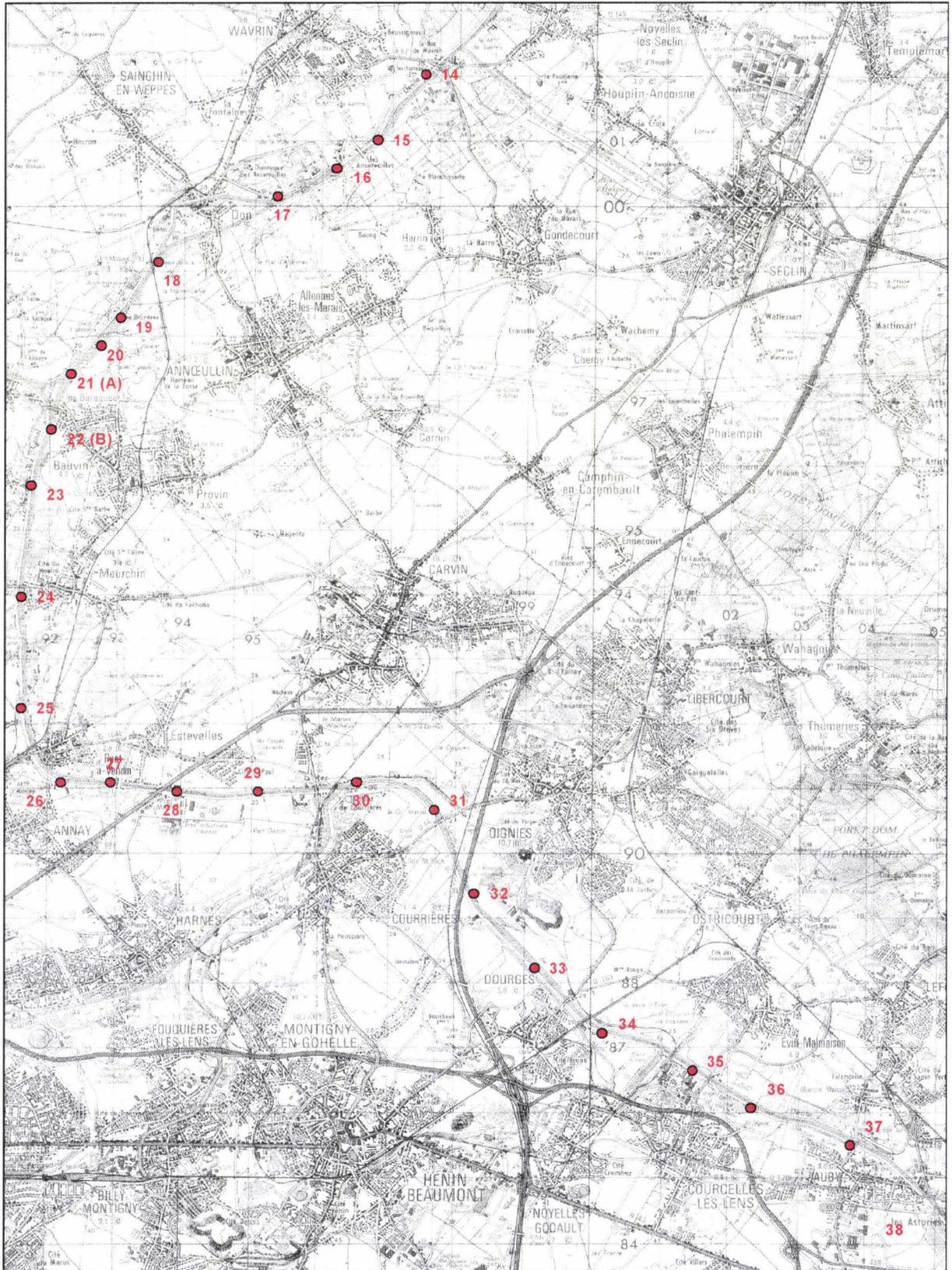
B) PROGRAMME DES ANALYSES

Neuf métaux ont été recherchés (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn et Se) ainsi que les hydrocarbures et les phénols. Pour les métaux, après séchage et homogénéisation de l'échantillon, une attaque acide à l'eau régale selon la méthode NFX 31-151 (AFNOR, 1993) a été pratiquée. Puis les analyses ont été faites par absorption atomique au four et émission atomique par torche à plasma (norme NF EN ISO 11885) (AFNOR, 1998).

Lors de la première campagne du 30 Avril 1997, onze échantillons ont été prélevés sur la Deûle entre l'amont du canal d'Aire et la ville de Douai à des intervalles de 4 km environ. Sur ce tronçon les sédiments montrent des concentrations très importantes pour la quasi-totalité des métaux analysés. Pour compléter ces données, les Voies Navigables nous ont fourni les résultats des prélèvements effectués en février 1997 (Bécart et al., 1997) entre Lille et l'aval du canal d'Aire; on dispose donc d'une vue d'ensemble de la composition chimique des sédiments de la Deûle entre Lille et Douai (cf. tableau III-A-7).

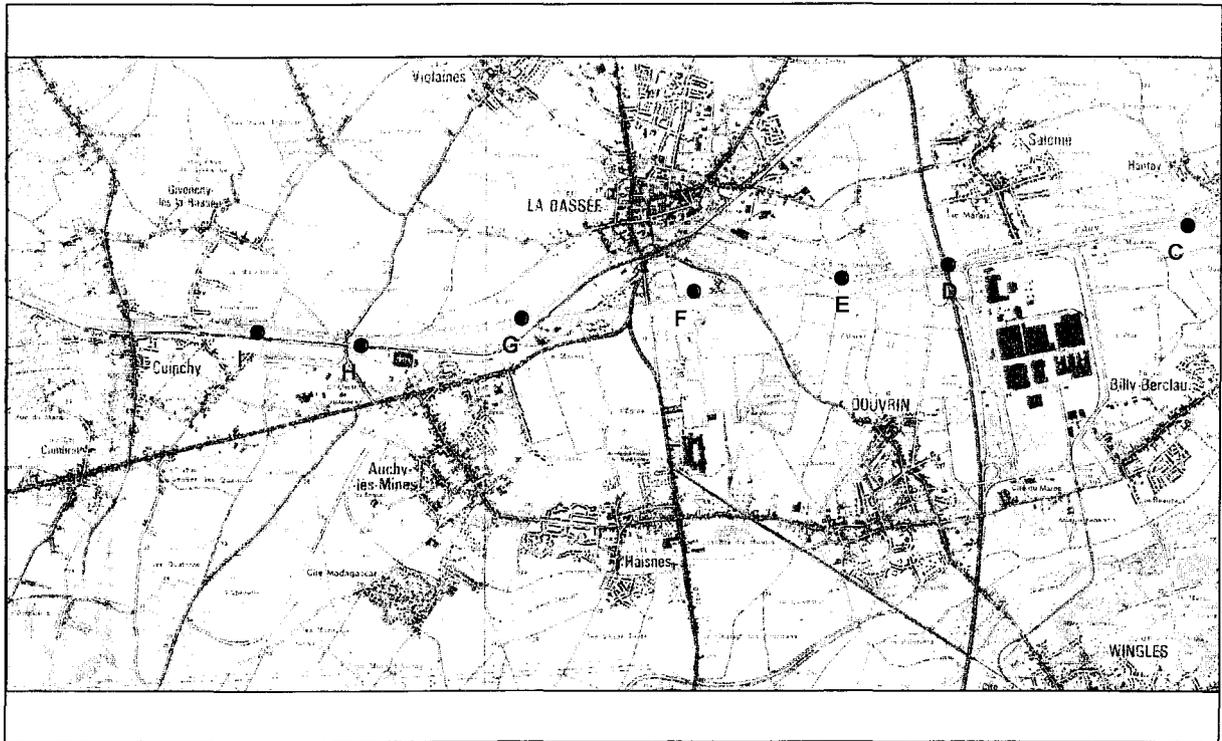
Afin de déterminer les teneurs en métaux dans le canal d'Aire, 10 échantillons ont été prélevés en Mai 1997.

Figure III - A-21 : Localisation des points de prélèvement des sédiments



(Extrait de la carte IGN 2505 au 1:50000)

Canal d'Aire



(Extrait de la carte IGN 2405 E au 1/25000)

Tableau III-A-7 : Résultats des analyses de sédiments prélevés dans la Deûle et dans le canal d'Aire (campagnes d'avril et mai 1997)

	Commune	Dénomination	Arsenic (As) mg/kg	Cadmium (Cd) mg/kg	Chrome (Cr) mg/kg	Cuivre (Cu) mg/kg	Mercuré (Hg) mg/kg	Nickel (Ni) mg/kg	Plomb (Pb) mg/kg	Zinc (Zn) mg/kg	Selenium (Se) mg/kg	Indice hyd (CH2) mg/kg	Indice phénols mg/kg
1	Lille	Amont ECL de Grand-Carré	12,2	47,1	39,8	36,5	1,6	39,8	285	1990	0,39	18,4	0,4
2		Aval ECL de Grand-Carré Pont Royal	11,5	49,59	41,7	119,6	3,17	21,4	204	1301	1		113,06
3		Aval passerelle de la République	25,3	22,4	81,2	79	8,81	34,9	406	1542	2,39	<0,5	<0,05
4		Amont pont Léon Jouhaux	23,8	46,97	59	84,6	2,01	41,9	314	1577	0,91	<0,5	<0,05
5		Amont pont de Dunkerque	40,7	192,87	79,7	110,9	3,88	51,2	520	3045	1,55	<0,5	<0,05
6		Aval pont de CD 48	23,3	187,64	65,8	68,4	1,81	44,1	557	2330	0,73	0,9	0,09
7		Amont passerelle Kuhlman	26,7	139,52	70,1	98,2	1,39	40,6	606	2393	0,4	2,5	<0,05
8		Amont pont CD 207	41,1	342,34	126,7	134,7	6,66	64,4	897	4518	0,39	17	0,22
9		Aval pont de la RN 41	25,6	136,61	93,7	130	8,79	57,3	340	2096	0,4	3	<0,05
10		Amont pont SNCF Lille-Béthune	19,6	139,03	80	53,4	0,76	51,1	314	1314	3,04	3,3	<0,05
11		Amont pont CD 951	38,8	140,2	115,9	138,3	1,33	40,5	528	1400	16,34	<0,56	0,07
12		Aval pont d'Houplin	39,6	278,3	50,2	68,4	10,78	34	642	2110	1,67	7,4	<0,05
13		Amont pont d'Houplin	14,2	36,02	42,5	33,6	10,71	30,5	116	471	0,37	< 0,5	<0,05
14		Amont pont de Wavrin	89,3	1414,2	102,3	248	29,1	54,1	2689	6333	3,3	3	<0,05
15		Aval pont des Ansereuilles	89,4	1409,4	111,7	246,4	17,36	45,5	2747	6113	3,39	14,4	0,1
16		Amont pont des Ansereuilles	77	1266,5	95	221,5	13,39	45	2543	4866	3,8	<0,5	0,13
17		Aval ECL de Don	8,2	57,5	55	18,9	2,9	22,5	284	713	1,19	24,9	0,3
18		Amont ECL de Don	7,7	138,6	33,7	58,1	4,8	26,8	604	1395	< 1	4,2	0,6
19		Amont passerelle OXIDUC	24,9	29,88	83,3	67,3	8,68	44,7	290	1757	2,89	<0,5	<0,05
20		Amont entrée gare d'eau	35,8	61,45	52,6	54,2	7,27	42,9	243	2140	1,91	<0,5	<0,05
21		Amont grand large	33,6	84,6	50,3	63	5,69	42,2	385	2415	1,65	<0,5	<0,05
22	Bauvin	Amont pont de Bauvin	139	1930	130	309	23,5	190	5709	10351	2,2	< 0,5	0,47
23		Aval du fossé Bouget	81	1447	131	283	23	242	3760	2702	1,6	< 0,5	0,25

	Commune	Dénomination	Arsenic (As) mg/kg	Cadmium (Cd) mg/kg	Chrome (Cr) mg/kg	Cuivre (Cu) mg/kg	Mercure (Hg) mg/kg	Nickel (Ni) mg/kg	Plomb (Pb) mg/kg	Zinc (Zn) mg/kg	Selenium (Se) mg/kg	Indice hyd (CH2) mg/kg	Indice phénols mg/kg
24	Meurchin	Face Marais de Meurchin	64	877	123	181	14,3	308	1807	1948	1,8	< 0,5	0,22
25		Aval gare d'eau BP/BSN	74	871	115	206	14,5	198	2317	4888	4,1	< 0,5	0,52
26	Pont à Vendin	Amont pont de Pont à Vendin	75,5	1506	132	207	31	256	4510	5998	3,3	< 0,5	0,85
27		Début Grand lage	86	882	131	269	18,3	235	3245	2168	2	2,6	0,24
28	Estevelles	Amont Pont Maudit (face silo)	90	1503	148	236	25	255	3621	5996	4,4	< 0,5	0,87
29		Face la Bassville	78	985	89	152	13,8	152	2800	1915	2	1,7	< 0,5
30	Harnes	Confluence canal de Lens	65	462	131	302	19	246	3184	5375	5,5	< 0,5	0,95
31	Courrières	Aval pont D46	169	1403	157	289	44	492	7132	2728	1	2,3	0,33
32		Aval STEP et UIOM Courrières	159	1393	155	205	46	213	4279	5645	4	< 0,5	0,63
33	Douges	Face Marais de Douges	186	1023	137	191	25,5	550	7180	2660	1,2	2,1	0,29
34		Face Malteries Douges	368	2101	135	301	88	279	11131	9470	2	< 0,5	0,55
35	Noyelles Godault	Face Métaeurop	160	724	102	389	67	216	10956	8287	1	< 0,5	0,4
36	Coucellies les Lens	Entrée gare d'eau	49	51	82	84	9,3	142	578	1004	< 0,4	< 0,5	0,19
37	Auby	Aval rejet STEP	33	80	128	172	20	153	915	3712	0,8	< 0,5	0,44
38		Face aux Asturies	15	10	86	61	14	120	260	1016	< 0,4	< 0,5	0,23
39	Flers en Escrebieux	Aval garage à bateaux du Polygone	11	14	82	32	12	243	245	454	< 0,4	< 0,5	0,14
40	Douai	Aval ECL	21	13	330	135	7,5	351	740	922	< 0,4	< 0,5	0,24

Point	Dénomination	Arsenic (As) mg/kg	Cadmium (Cd) mg/kg	Chrome (Cr) mg/kg	Cuivre (Cu) mg/kg	Mercure (Hg) mg/kg	Nickel (Ni) mg/kg	Plomb (Pb) mg/kg	Zinc (Zn) mg/kg	Selenium (Se) mg/kg	Indice hyd (CH2) mg/kg	Indice phénols mg/kg
1	Amont Grand large	82	729	118	196	15,3	273	1625	1879	8,4	2,8	0,16
2	Amont pont Berclau	141	258	159	402	31	266	7969	10206	3,4	6,5	0,16
3	Amont Française de Mécanique	29	94	96	45	3,2	398	314	695	3,2	3,7	0,15
4	Aval Française de Mécanique	43	446	116	111	10,7	402	1052	1717	3,8	3,5	0,15
5	Affluence Bras de la Bassée	46	346	122	182	8,7	517	991	1617	2,8	1,1	0,15
6	Milieu des deux ponts	50	498	95	106	8,9	197	873	1877	3	< 0,5	0,21
7	Confluence Bras de la Bassée	40	303	124	102	5,7	400	836	1493	2,6	<0,5	0,1
8	Amont pont D75	22	8,5	107	18	1,6	306	71	193	0,6	1,5	< 0,05
9	Amont ECL Cuinchy	41	328	103	78	6,8	255	540	1604	1,8	1,6	0,21
10	Amont Pont de Bauvin	40	422	114	150	8,3	313	1035	1602	4,4	1,9	0,26

LEGENDE

Fonds blancs	Concentration de l'élément < à la valeur sol (NFU-44-041)
Fonds verts	Valeur sol < concentration de l'élément < norme Wallone
Fonds oranges	Norme Wallone < concentration de l'élément < valeur boue (NFU 44-041)
Fonds rouges	Concentration de l'élément > valeur boues

Eléments	NFU 44-041 valeurs sols	Arrêté Wallon	NFU44-041 valeurs boues
Cd (mg/kg)	2	5	20
Cr (mg/kg)	150	250	1000
Cu (mg/kg)	100	150	1000
Hg (mg/kg)	1	1,5	10
Ni (mg/kg)	50	75	200
Pb (mg/kg)	100	250	800
Zn (mg/kg)	300	1000	3000
Se (mg/kg)	10		100
As (mg/kg)		50	
Co (mg/kg)		25	

C) EVOLUTION DES CONCENTRATIONS LE LONG DE LA DEÛLE

Les graphes d'évolution des teneurs en métaux le long de la Deûle et du canal d'Aire ont été tracés.

Sur le profil des concentrations en métaux entre Douai et Lille (cf. figure III-A-22), on remarque une nette diminution des teneurs de l'amont vers l'aval. Une brusque chute de concentration apparaît au niveau du canal d'Aire pour tous les métaux. L'arsenic passe de 140 à 33 mg/kg, le cadmium de 1930 à 85 mg/kg, le chrome de 130 à 50 mg/kg, le cuivre de 300 à 60 mg/kg, le mercure de 24 à 6 mg/kg, le nickel de 190 à 40 mg/kg, le plomb de 5700 à 385 mg/kg et le zinc de 10000 à 2400 mg/kg.

Cette différence pourrait s'expliquer par les changements d'écoulement dus à un départ d'eau volontaire dans le canal d'Aire pour alimenter la région de Dunkerque. Le canal d'Aire joue ainsi le rôle de barrière hydraulique aux sédiments.

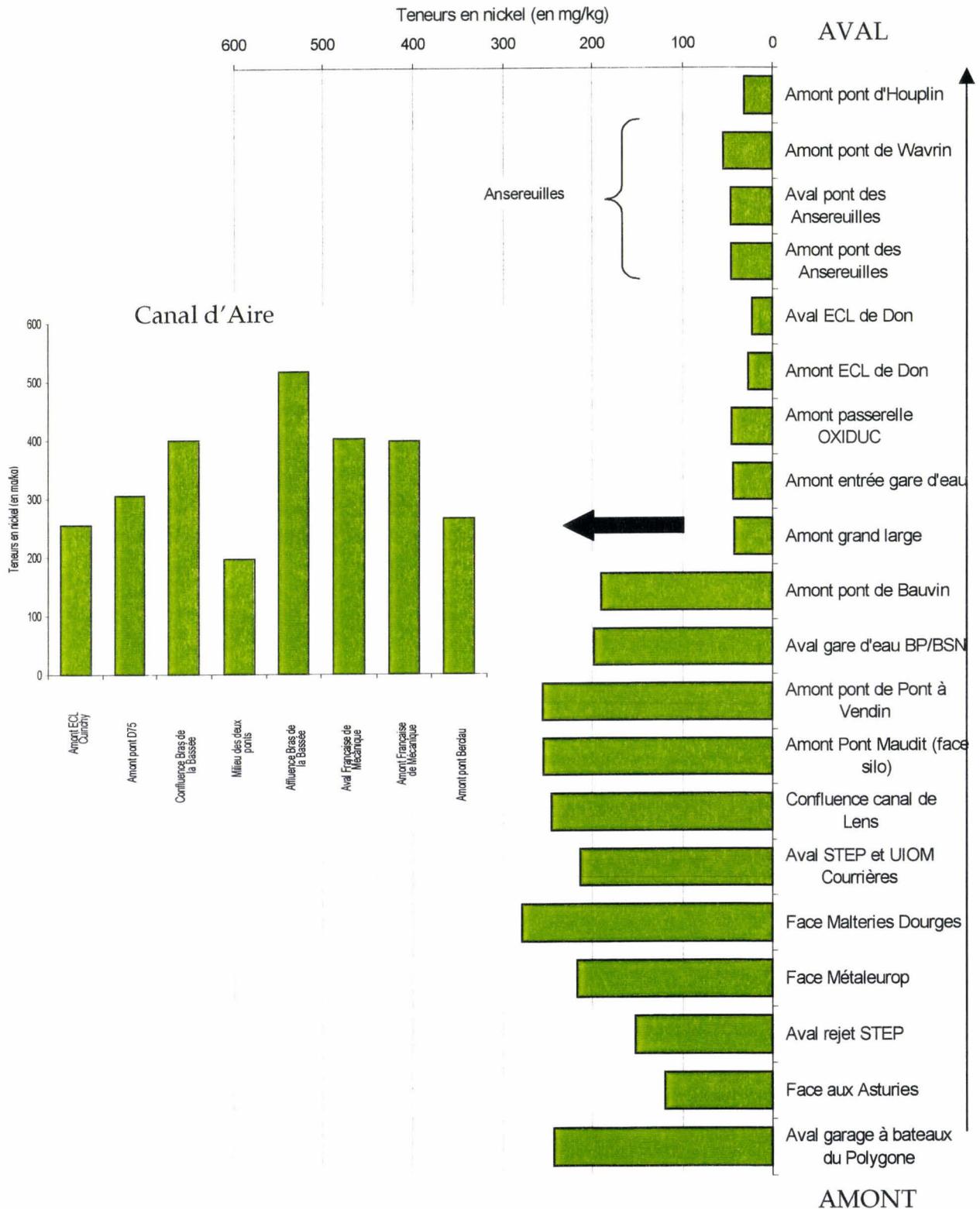
On retrouve en effet dans le canal d'Aire les mêmes niveaux de concentration qu'en amont de ce dernier.

Au niveau du champ captant des Ansereuilles, on remarque une nouvelle augmentation des concentrations de certains paramètres comme As (90 mg/kg), Cd (1400 mg/kg), Cr (100 mg/kg), Cu (240 mg/kg), Hg (10 à 30 mg/kg), Pb (2600 mg/kg) et Zn(6000 mg/kg) avec des concentrations similaires à celles trouvées en amont.

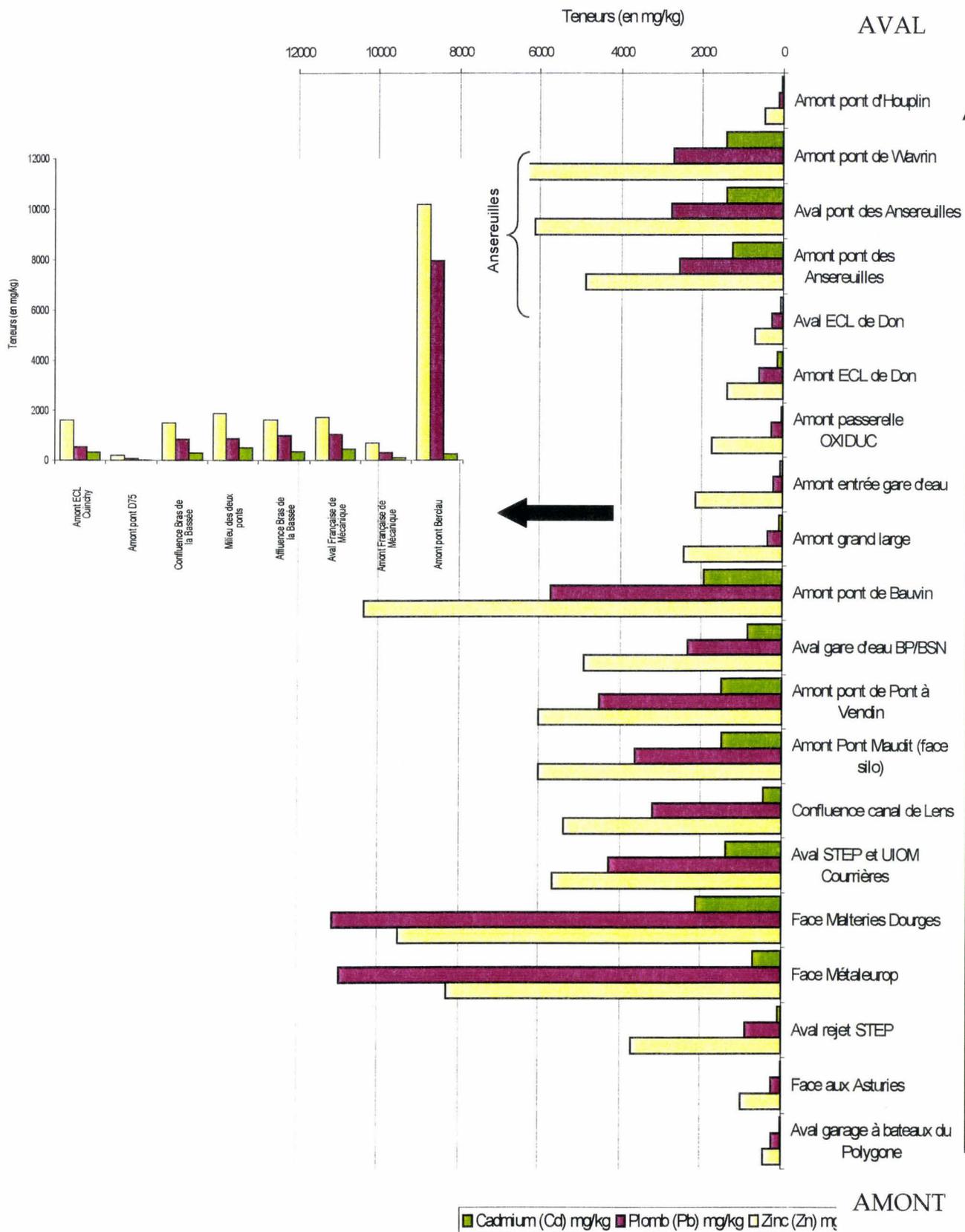
Face au champ captant des Ansereuilles, les concentrations n'augmentent que très légèrement. Elle restent faibles, 30 à 50 mg/kg, comparées aux valeurs amont où le maximum est de 550 mg/kg.

Figure III - A-22 : Evolution des teneurs en métaux dans les sédiments de la Deûle et du canal d'Aire (campagnes d'avril et mai 1997).

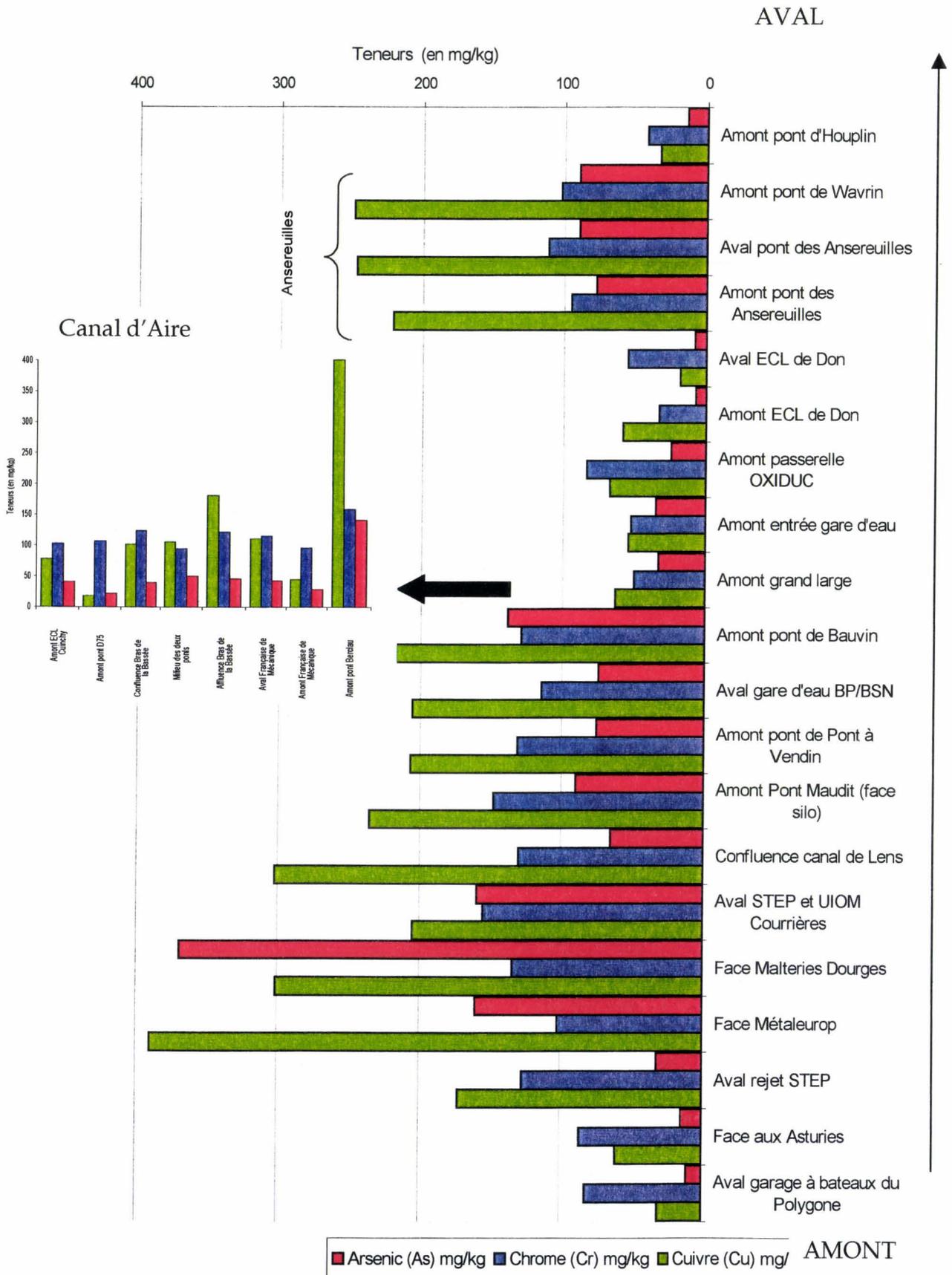
▪ Nickel



■ Plomb -Zinc - Cadmium



■ Arsenic – chrome – cuivre



D) ANALYSE STATISTIQUE

● **Corrélations**

Les liaisons entre métaux ont été recherchées en calculant la matrice des corrélations qui détermine les éléments qui se ressemblent deux par deux (cf. Tableau III-A-8). Plus le coefficient de corrélation est proche de 1, plus les deux éléments sont liés et ont des propriétés voisines. On trouve quelques coefficients de corrélation significatifs et notamment une corrélation de 0.91 pour le couple As-Hg, 0.92 pour As-Pb, 0.92 pour Pb-Hg, 0.82 pour Cu-Pb et 0.80 pour Cd-Cu. La corrélation entre ces éléments témoigne soit d'une origine commune de ces métaux dans les rejets, soit d'une fixation sous des conditions analogues.

Le nickel et le chrome sont corrélés avec un coefficient de 0.67.

Tableau III-A-8 : Matrice des corrélations

	AS	CD	CR	CU	HG	NI	PB	ZN	SE	CH2	PHENOLS
AS	1.00	0.79	0.35	0.72	0.91	0.59	0.92	0.71	0.09	-0.18	-0.12
CD		1.00	0.39	0.80	0.70	0.50	0.76	0.78	0.17	-0.12	-0.13
CR			1.00	0.51	0.35	0.67	0.37	0.28	0.12	-0.20	-0.19
CU				1.00	0.73	0.55	0.82	0.78	0.23	-0.24	-0.05
HG					1.00	0.54	0.92	0.71	0.00	-0.22	-0.11
NI						1.00	0.65	0.24	-0.06	-0.28	-0.14
PB							1.00	0.74	0.04	-0.18	-0.11
ZN								1.00	0.15	-0.09	-0.12
SE									1.00	-0.18	-0.06
CH2										1.00	-0.08
PHENOLS											1.00

● **Analyse en Composantes Principales (A.C.P.)**

L'Analyse en Composantes Principales de données (A.C.P.) (Denimal, 1996) permet de déterminer les liaisons entre variables et entre individus. Le traitement a été effectué sur 9 variables qui sont les paramètres analysés sur les sédiments (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, et Se) et 40 individus qui sont les points de prélèvement le long de la Deûle. L'indice hydrocarbure et les phénols n'ont pas été pris en compte car la plupart des valeurs sont sous le seuil de détection.

D'après le diagramme des valeurs propres, les axes 1, 2, et 3 sont les plus significatifs et représentent respectivement 61.96%, 12.95%, et 11.82% soit au total 86.73% de l'inertie du nuage de points.

Le premier axe est représenté par les variables (en ordre décroissant) Pb, As, Cu, Hg, Cd et dans une moindre mesure Zn. Il est corrélé positivement à toutes ces variables; il représente donc un facteur taille et sépare les individus (points de prélèvement) de forte teneur en éléments précités, de ceux à faible teneur.

L'axe 2 est corrélé positivement aux variables Cr et Ni et négativement aux variables Se et Zn et l'axe 3 est corrélé positivement à la variable Se.

La projection du nuage de points dans le plan 1-2 (cf. Figure III-A-23) fait apparaître deux groupes d'individus de part et d'autre de l'axe 1 : l'un aux fortes teneurs en Pb, As, Cu, Hg, Cd et l'autre aux valeurs plus faibles en ces éléments. Le premier groupe est composé des individus 22 à 35, 40 et 14 à 16. Cela correspond à la zone amont de la Deûle, de Douai à l'embranchement du canal d'Aire, secteur de forte pollution métallique. Les individus 14, 15 et 16, correspondant aux Ansereuilles, se retrouvent dans cette catégorie car ils contiennent beaucoup de Pb, As, Cu, Hg et Cd.

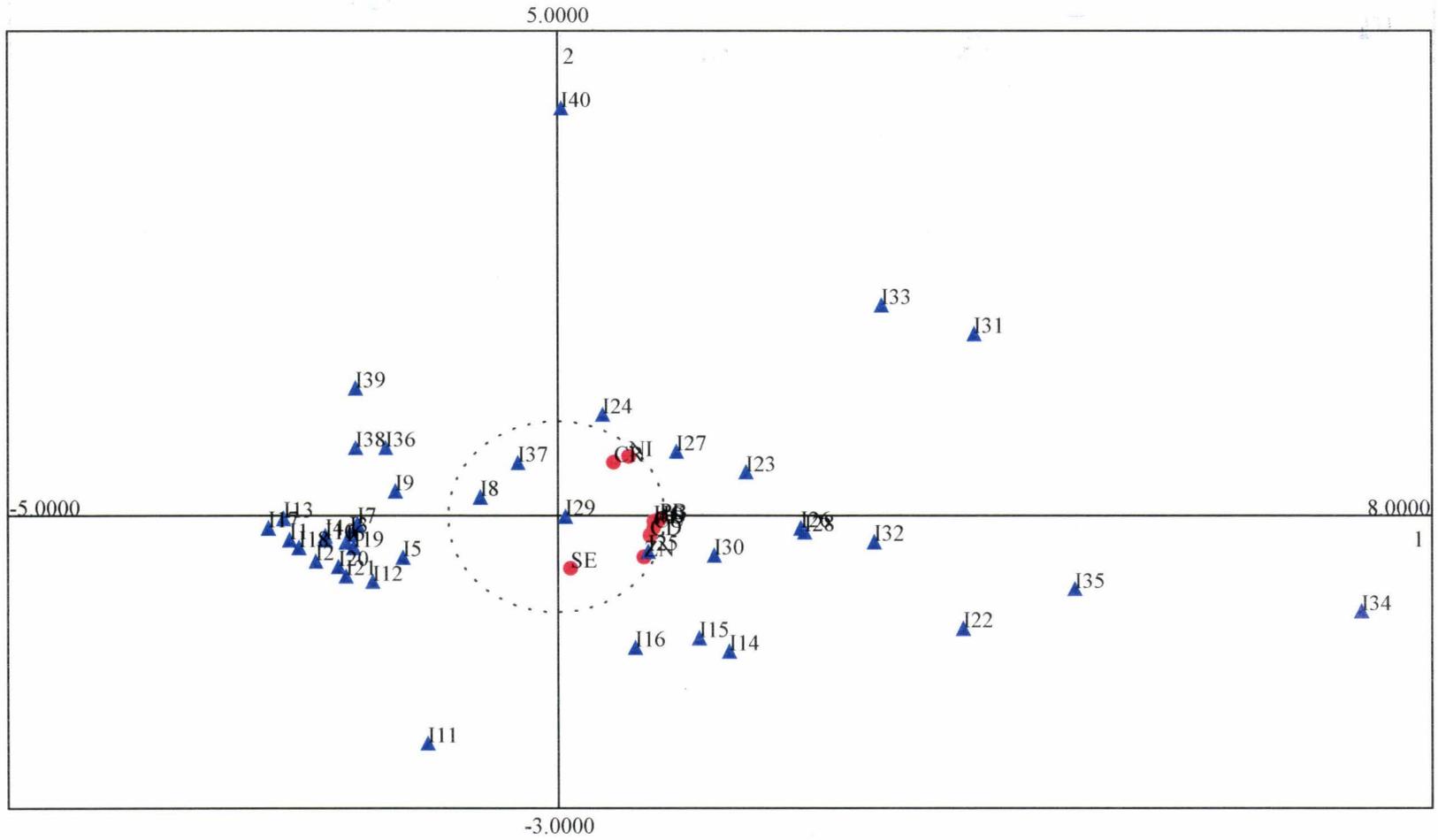
Le deuxième groupe est composé des individus 1 à 21 (sauf 14-15-16) et des individus 36 à 39. Les individus 1 à 21 correspondent à la zone aval de la Deûle, du canal d'Aire à Lille. Les individus 36 à 39 se trouvant en amont du rejet de l'usine Métaleurop, ces points sont moins pollués en Pb, As, Cu, Hg et Cd. Ces deux groupes d'individus sont tout à fait cohérents avec les observations faites grâce aux profils de métaux le long de la Deûle

Les autres projections se révèlent moins intéressantes car les axes ne sont pas significatifs. La projection dans le plan 1-3 permet de retrouver les éléments chargés en sélénium I11 et I40. La projection dans le plan 2-3 sépare les individus aux fortes teneurs en nickel et chrome I33 et I40.

Ici encore le nickel et le chrome se retrouvent associés ; on peut supposer qu'ils ont une origine commune.

⇒ Cette analyse statistique permet de confirmer ce qui apparaît sur les profils de métaux. On voit nettement l'influence du canal d'Aire qui sépare les prélèvements en deux zones. De plus on voit que les sédiments de fond de canal face aux Ansereuilles ont des caractéristiques communes avec ceux prélevés en amont en ce qui concerne leurs teneurs en métaux tels que Cu, Pb, As, Cd, Hg, As.

Figure III - A-23 : : Projection dans le plan 1-2 du nuage de points



E) COMPARAISON AVEC LA SITUATION DE 1984

Dans une étude réalisée en 1984, Darmendrail puis Bourg et al. (1989) ont analysé les sédiments de la Deûle entre Douai et Lille. Les résultats ont donc pu être comparés bien que les points de prélèvements étaient à l'époque plus espacés.

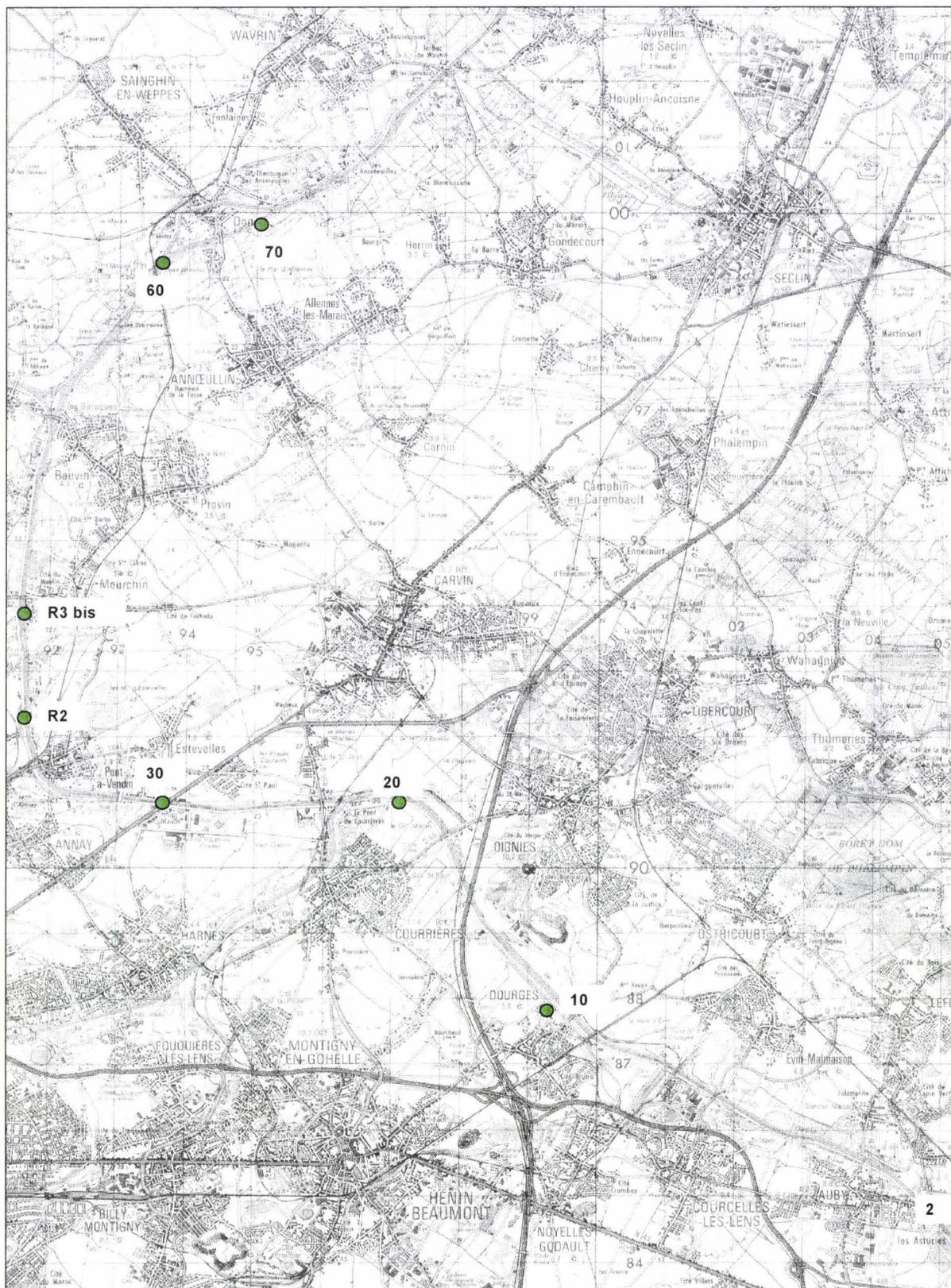
Les concentrations en métaux dans les sédiments apparaissent actuellement plus faibles qu'en 1984 : les concentrations en zinc et cadmium, fortes près de Douai, allaient en décroissant en aval des Ansereuilles ; les concentrations en plomb montraient une très nette décroissance de l'amont à l'aval. Pour le mercure, le chrome et l'arsenic, les concentrations étaient importantes tout le long de la Deûle avec une décroissance amont / aval faible et discontinue (cf. tableau III-A-9).

Tableau III-A-9 : Concentrations en métaux dans les sédiments de la Deûle en 1984

Dénomination	N° point	Plomb (Pb) mg/kg	Cuivre (Cu) mg/kg	Mercure (Hg) mg/kg	Zinc (Zn) mg/kg	Cadmium (Cd) mg/kg	Chrome (Cr) mg/kg	Arsenic (As) mg/kg
Pont de Fiers	1	3350	276	32	5341	32	204,5	50,7
Passerelle Eaux du Nord	2	85	209	45,5	3394	15,6	105,4	51,9
Pont SNCF Dourges	10	22647	490	51,3	16670	1615	124	910
Pont D46 Courrières	20	8441	301	44	9633	1388	159	729
Pont N17 Estevelles	30	6990	290	35,5	8286	1637	144	202
Gare d'eau HGD	R2	1242	137	18,5	3875	596,2	113,3	99,4
Gare d'eau BP Chemicals	R3	5260	1492,7	39,7	7563	1761	189	154
Pont SNCF Don	60	406	220	27,2	7510	1587	119	113,4
Passerelle Beghin DON	70	649,7	30	6	1880	162	64	44,3
Pont 63	100	1266,9	107,2	11,4	3313,5	448,3	117	57,3
Rejet 003 PCUK Loos	R5	4426	714,2	31,5	6297	60,35	168	98,5
Rejet Clémenceau	R6	2372,5	286,7	14,5	10123	78,1	2372	63,7
Rejet 006 PCUK LOOs	R7	3573,8	250,5	11,1	5692	117,3	117,3	116,7
Pont CD 48 Lille	130	1602,4	206,9	37	6021	286,5	180,6	57,7
Passerelle République	150	293,5	34,8	8,5	1786	53,1	63,7	39,8

 points non représentés sur la figure III-A-24.

Figure III - A-24 : Localisation des points échantillonnés en 1984



(Extrait de la carte IGN 2505 au 1:50000)

Entre 1984 et 1997, les concentrations en arsenic sont passées d'un maximum de 900 mg/kg à 370 mg/kg, le chrome de 2300 mg/kg à 330 mg/kg, le cuivre de 1700 mg/kg à 310 mg/kg, le plomb de 22600 mg/kg à 11100 mg/kg et le zinc de 16700 mg/kg à 10000 mg/kg. Seuls le mercure et le cadmium semblent avoir subi une légère augmentation. En effet, on retrouve un maximum de 51mg/kg de mercure en 1984 face à Métaleurop contre un maximum de 88 mg/kg en 1997. Pour le cadmium, le maximum en 1984 était de 1600 mg/kg contre 2100 mg/kg actuellement.

Malheureusement, le nickel n'a pas fait l'objet de mesures en 1984 ; on ne peut donc pas connaître son évolution sur la période. Néanmoins si on considère une certaine corrélation du nickel avec le chrome, on peut supposer que les concentrations en nickel étaient comprises entre 2000 à 2500 mg/kg dans les sédiments de la Deûle en 1984.

Les concentrations en arsenic, chrome, cuivre, plomb et zinc ont beaucoup diminué entre 1984 et 1997, certainement à cause de la baisse d'activité des industries voire de la disparition de certaines ainsi qu'à la mise en place d'une station de traitement des rejets chez Métaleurop en 1987. En 1984, la décroissance des teneurs entre amont et aval avait déjà été mise en évidence.

Néanmoins l'influence du canal d'Aire n'était pas apparue. En effet la dérivation des eaux dans le canal d'Aire a commencé après la sécheresse de 1989-1990.

F) BILAN DE L'ÉTUDE DES SÉDIMENTS DE L'AMONT VERS L'AVAL

La campagne menée m'a permis de dégager plusieurs résultats intéressants.

⇒ Les industries métallurgiques situées en amont, près de Douai, ont généré et génèrent encore une pollution importante mais en nette diminution en comparaison avec la situation de 1984. Les concentrations ont diminué d'un facteur 2.5 pour l'arsenic, 7.5 pour le chrome, 5.5 pour le cuivre, 2 pour le plomb et 1.5 pour le zinc. Par contre pour le mercure et le cadmium, les concentrations ont augmenté face à Métaleurop et diminué ailleurs.

⇒ Par le passé les rejets ont pu cheminer le long de la Deûle sur de nombreux kilomètres et atteindre la zone du champ captant des Ansereuilles, 40 kilomètres en aval. En effet, sur certains fleuves en Europe de l'Est, on a observé que la pollution pouvait migrer sur plus de deux cents kilomètres. Néanmoins dans le cas de la Deûle, le débit est très faible et l'écluse de Don constitue un barrage. De plus depuis quelques années, la dérivation des eaux vers le canal d'Aire "protège" les Ansereuilles du flux métallique.

⇒ Les métaux rejetés dans les effluents se sont déposés dans les sédiments. Certains ont été remobilisés, par la navigation ou par changements de conditions oxydo-réductrices localement, et ont pu migrer plus en aval ou en profondeur.

⇒ Les faibles concentrations en nickel face aux Ansereuilles en comparaison de celles en amont sont vraisemblablement dues au fait que le nickel a été "libéré" des sédiments et s'est fixé plus en profondeur, dans la craie par exemple.

⇒ Dans le cas d'un dragage, le nickel contenu dans la fraction "oxydes de fer et de manganèse" pourrait être remobilisé du fait des modifications de pH et de Eh. En effet, une acidification ou des conditions réductrices pourrait dissoudre les oxydes qui libéreraient les métaux qui leur sont associés

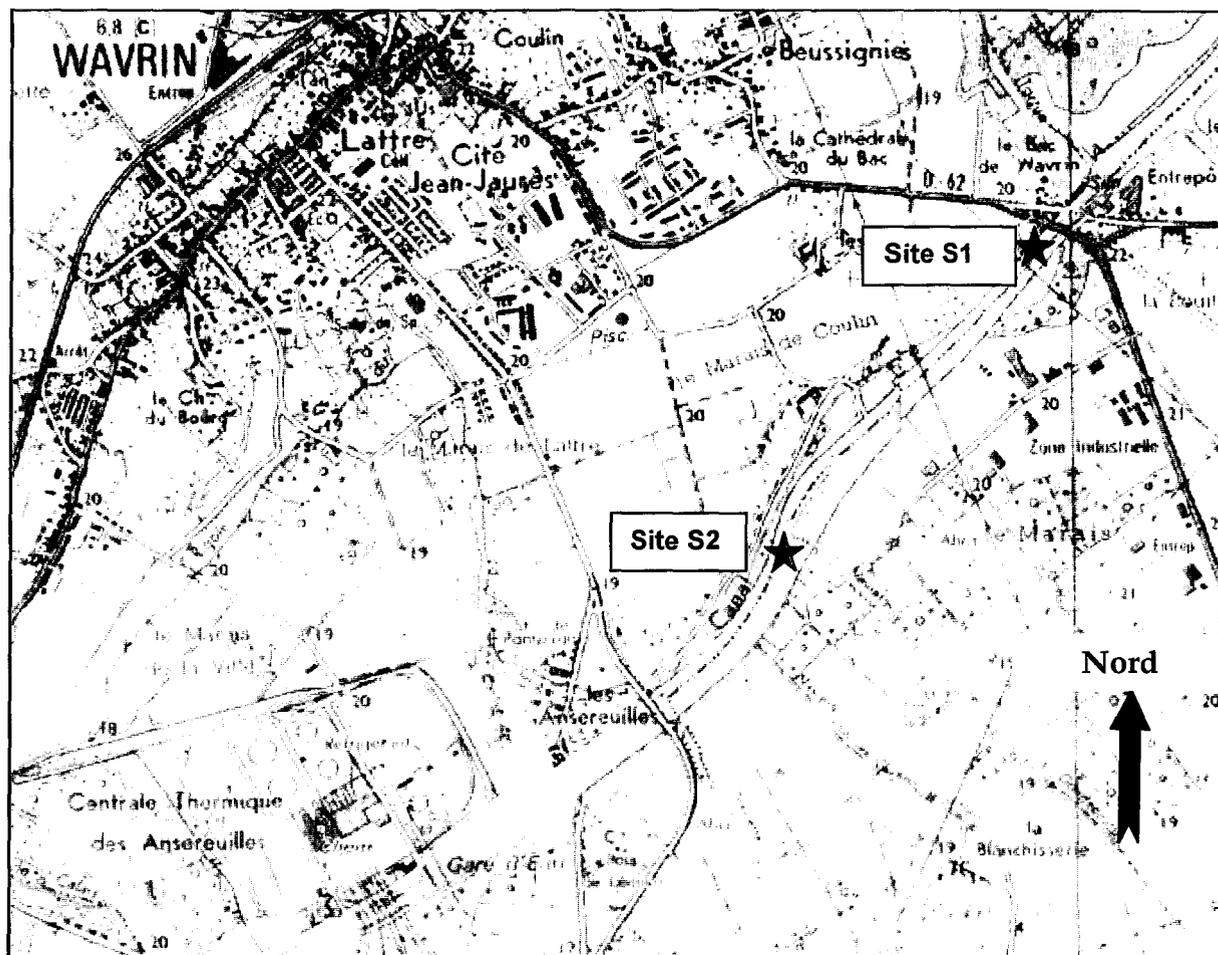
IV.1.3 MIGRATION VERTICALE DES MÉTAUX DANS LES SÉDIMENTS DE LA DEÛLE

A) PRÉLÈVEMENTS

- Les échantillons ont été prélevés en deux sites S1 et S2 (cf. figure III-A-25). J'ai choisi ces sites d'une part pour leur proximité aux forages pollués, d'autre part parce qu'ils correspondent à des zones de faible épaisseur d'alluvions. La campagne d'échantillonnage a été confiée au B.R.G.M³ et a été réalisée avec l'aide de V.N.F (bateau et barge).
- Sur chaque site cinq carottes de vases ont été prélevées dans des tubes PVC transparents par des plongeurs professionnels. Cette technique a été préférée à une méthode classique car les vases du fond de canal sont très facilement remises en suspension.
Parallèlement, quatre carottes de 1 mètre chacune ont été réalisées dans les alluvions au fond du canal aux mêmes sites S1 et S2 selon le protocole établi par le CEA (1995) à l'aide d'un électrocarottier.
- Toutes les carottes ont été congelées sur place avec de la carboglace et transportées au laboratoire. A l'ouverture elles ont été décrites et subdivisées en sections correspondant aux différenciations macroscopiques
- L'eau du canal de la Deûle a été prélevée à l'aplomb des points correspondants à S1 et S2 et les MES séparées par filtration à 0.22 µm. Pour échantillonner l'eau des alluvions, un piézomètre se trouvant le long du canal a été utilisé. L'eau interstitielle des vases a été extraite par centrifugation.

³BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

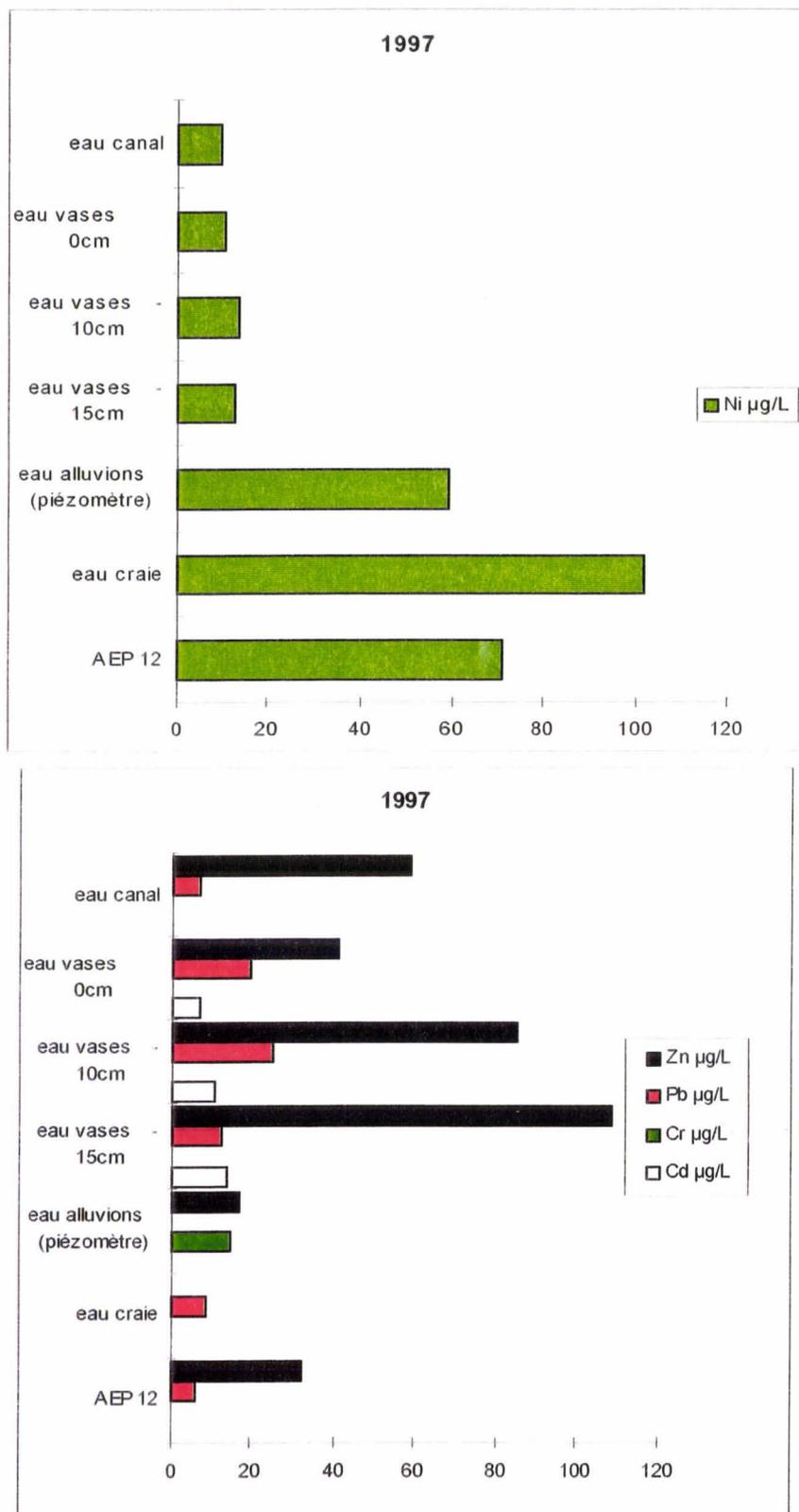
Figure III - A-25 : Emplacement des points de prélèvement



(Extrait de la carte IGN 2505 O au 1:25000)

B) CARACTERISATION DES PHASES LIQUIDES

Figure III - A-26 : Evolution des teneurs en métaux dans les différents types d'eau



L'observation de l'évolution des teneurs en métaux dans les différents types d'eau amène les remarques suivantes (cf. figure III-A-26) :

- Dans les eaux du canal et des vases, la concentration en nickel est faible de l'ordre de 10 µg/l. Ensuite dans les alluvions la concentration en nickel est de 60 µg/l. Dans la craie les teneurs augmentent et certains forages contiennent de 70 à 100 µg/l de nickel.
- La concentration en zinc est de 114 µg/l dans l'eau du canal et de 130 µg/l dans l'eau des vases. Dans les alluvions elle diminue à 17 µg/l et dans la craie le zinc est présent sur certains forages à une concentration voisine de 20 µg/l.
- Le plomb n'est pas détecté dans l'eau de la Deûle. Il est présent dans l'eau des vases à une concentration de 23 µg/l puis disparaît dans les alluvions. Dans la craie, sa concentration est de 6 à 8 µg/l.
- Le chrome n'est détecté que dans les alluvions à une concentration de 15 µg/l.
- Le cadmium n'est détecté que dans l'eau des vases à 14 µg/l.

● **Comparaison avec la situation de 1984**

En 1984, D. Darmendrail (Darmendrail, 1986; Bourg et al., 1989) a réalisé des prélèvements de vases dans la même zone (cf. tableau III-A-10).

Tableau III-A-10 : Comparaison des différents types d'eau en 1984 et 1997

	As	Ag	B	Ba	Cr	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn
Deûle 1984	30	<5	281	26	<20	14	36	<5	154	66	<20	59	345	337
Deûle 1997	<5	<5	255	26	<3	<5	<5	<5	70	71	10	<5	329	114
vases 1984	40.3	<5	268	95	<20	<5	<20	<5	92.2	260	<20	93	339.5	52.7
Vases 1997	33	<5	348	53	7	14	22	7	20	471	11	23	57	130
Alluvions 1984	100	<10	276	34	<40	<10	<20	<10	5953	733	<40	<40	972	25
Alluvions 1997	<5	<5	459	53	15	<5	7	6	3600	1694	59	<5	620	17
Craie (A11) 1984	-	-	-	-	-	-	-	5.3	272	22	105	2	-	23.2
Craie (A11) 1997	<5	<5	98	39	<3	<5	<5	<5	22	5	105	<5	790	23

La comparaison des teneurs en métaux dans l'eau de la Deûle en 1984 et 1997 montre une diminution en 1997 surtout pour l'arsenic qui passe de 30 à <5 µg/l, le cadmium qui passe de 14 à <5 µg/l; le cobalt de 36 à <5 µg/l, le fer, le manganèse le plomb et le zinc. Cette diminution des concentrations dans l'eau de la Deûle est vraisemblablement due à l'arrêt de certains rejets du fait de la baisse d'activité et à la disparition d'industries. De plus, Métaeurop s'est doté d'une station de traitement des eaux avant rejet.

Les concentrations dans l'eau des vases et des alluvions ont également diminué pour le plomb, le cadmium, le chrome, le cuivre mais la concentration en zinc dans l'eau des vases a augmenté de 53 à 130 µg/l. En revanche les concentrations dans la nappe de la craie sont constantes.

C) CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES

● Granulométrie

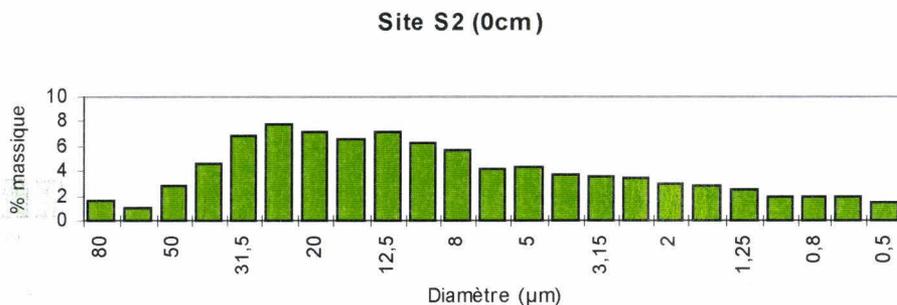
La granulométrie a été effectuée par sédimentation sur appareil SEDIGRAPH entre 0.5 et 80 µm : l'échantillon est préalablement défloculé puis lavé sous eau sur un tamis de 80µm. La fraction inférieure à 80 µm est dispersée à l'hexamétaphosphate de sodium dans de l'eau puis passée dans un bac à ultrasons avant analyse au granulomètre SEDIGRAPH (BRGM, 1997a).

Les vases du point P2 sont relativement homogènes avec la profondeur et présentent une répartition granulométrique assez large avec un diamètre médian (correspondant à 50% de la population) de 8.5µm correspondant à des fractions fines. Par contre dans les alluvions du point S2 on note une grande différence entre les alluvions de surface (0-5 cm) et ceux en profondeur (89-90 cm). Les répartitions granulométriques sont inversées avec des fractions très fines en surface et des fractions grossières en profondeur (cf. figure III-A-27a)

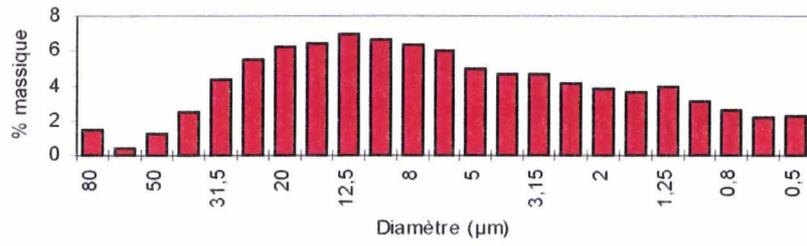
Pour le point 1 les vases et les alluvions ont la même répartition granulométrique avec un diamètre médian de 18 à 20 µm. (Cf. figure III-A-27b)

Figure III - A-27 : Répartition granulométrique

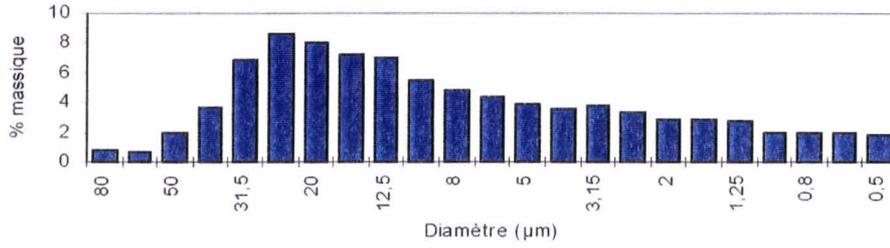
a) Site S2



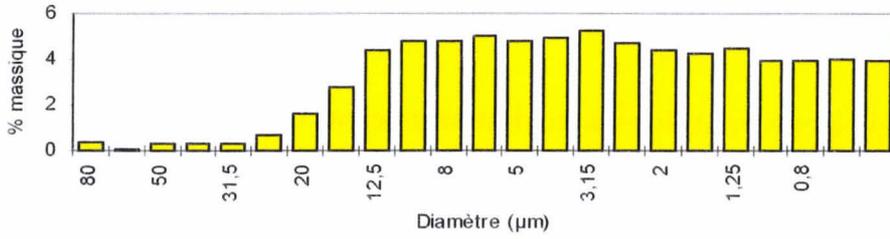
Site S2 (-4cm)



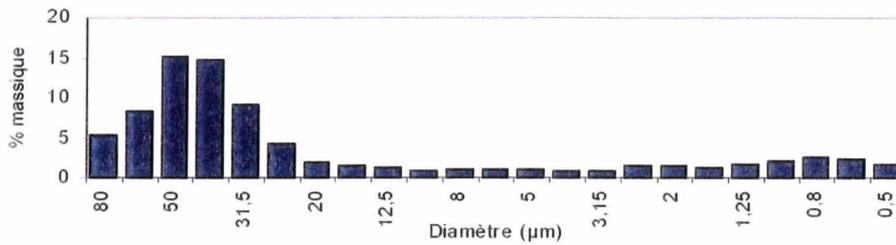
Site S2 -10cm



Site S2 (-15cm)

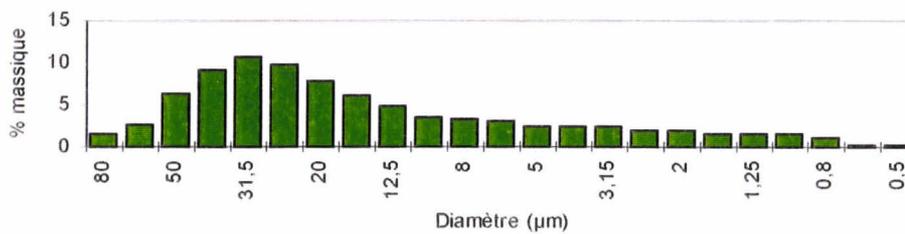


Site S2 (-90cm)

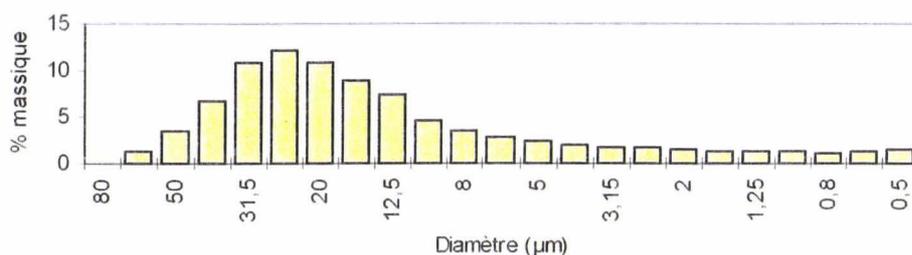


b) Site S1

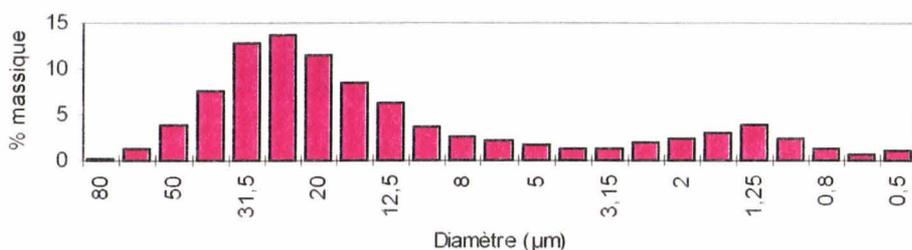
Site S1 (0cm)



Site S1(-34cm)



Site S1 (-90cm)



● **Minéralogie**

La minéralogie des échantillons a été déterminée par diffraction des rayons X à l'aide d'un appareil Siemens D 5000 automatisé avec un balayage de 4 à $84^{\circ}2\theta$ et une vitesse de balayage de $0.02^{\circ}2\theta$ /seconde (BRGM, 1997b)

La composition minéralogique des vases et des alluvions varie peu d'un point de prélèvement à l'autre. Elles sont constituées des mêmes minéraux (quartz, calcite, dolomite, feldspaths, argiles) mais dans des proportions différentes (cf. tableau III-A-11).

Pour les vases superficielles on note quelques variations de la composition avec la profondeur : augmentation de la teneur en calcite, en orthose et en quartz. La pyrite est présente à 0.1% dans les vases superficielles du point P2. Cette présence est couplée à une forte teneur en matière organique, de 8 à 12%, qui confèrent aux vases sa couleur noire.

Pour les alluvions les concentrations en dolomite, calcite, matière organique, argiles et orthose diminuent avec la profondeur et les concentrations en quartz et silice augmentent. On ne note pas de présence de pyrite dans les alluvions sous le canal.

Le BRGM, qui a réalisé les analyses de diffraction X, a effectué un calcul normatif en posant différentes hypothèses (BRGM, 1998)

- tout le magnésium est contenu dans la dolomite,
- tout le carbone inorganique est réparti entre dolomite et calcite,
- tout le soufre est contenu dans la pyrite,
- tout le potassium est contenu dans l'orthose,

- le reste de l'aluminium est entièrement contenu dans les argiles et les plagioclases avec un rapport Si/Al compris entre 2 et 3 : on calcule ainsi la fourchette (quartz + minéraux argileux),
- SiO₂ amorphe correspond à la différence entre l'ensemble (quartz + SiO₂) et le quartz estimé par diffraction X,
- Argile et plagioclase correspondent au complément permettant d'arriver à 100%.

Tableau III-A-11 : Composition minéralogique des sédiments

%	Dolomite	Calcite RX	MO	Pyrite	Fe ₂ O ₃	Orthose	Quartz + SiO ₂ am.	Quartz RX	SiO ₂ am.	Argile et plagioclase
S2 0cm	5	15-20	12	0.1	3	9	30-40	20	10-20	20-25
S2 -4 cm	6	20	11	0.1	3	10	30-40	20	10-20	20-25
S2 -10 cm	6	20-25	8	0.1	2	11	35-40	25	10-15	20-30
S2 -15cm	8	20	1	0	4	12	20-30	10	10-20	30-40
S2 -95cm	0	10	0.2	0	2	6	60-65	40	20-25	15-20
S1 0cm	5	15-17	3	0.03	2	9	55-60	35	20-30	10-20
S1 -24cm	7	20	1	0	2	8	48-54	30-35	7-24	20-25
S1 -114cm	7	15	0.2	0	2	9	50-55	35	15-20	15-20

● **Analyse des métaux**

Les vases et alluvions ont subi une attaque aux acides nitrique et chlorhydrique (eau régale) selon la norme NFX 31-151 (AFNOR, 1993) puis ont été analysées pour recherche des métaux lourds par spectrométrie d'émission atomique (ICP-MS) (AFNOR, 1998).

En ce qui concerne les teneurs en éléments majeurs (cf. tableau III-A-12) on ne note pas de différences ou de tendance entre les vases et les alluvions, la composition chimique reste la même. Seuls le carbone organique et la perte au feu à 450°C, paramètres qui caractérisent la matière organique, diminuent régulièrement avec la profondeur. Cette diminution coïncide avec celle des teneurs en métaux. En effet, les concentrations en métaux lourds sont généralement en étroite relation avec le pourcentage de matière organique, celle-ci favorisant la fixation de ces métaux.

Tableau III-A-12 : Teneurs en éléments majeurs et mineurs dans les sédiments prélevés dans le fond du canal face au champ captant des Ansereilles

(en mg/kg)	Site S1					Site S2		
	Vases		alluvions			Vases	alluvions	
	0cm	-4cm	-10cm	-15cm	-95cm	0cm	-24cm	-114cm
Ag	5,2	3	1	< 0,2	< 0,2	1,6	1,1	< 0,2
As	53	79	40	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
B	43	47	43	67	37	46	42	47
Ba	397	401	343	288	186	280	243	253
Cd	646	602	324	25	< 2	84	< 2	< 2
Co	99	144	89	23	8	14	8	8
Cr	114	121	105	104	58	80	72	77
Cu	133	146	123	30	9	41	9	10
Hg	15,8	16,4	5,35	0,8	0,5	2	0,25	0,15
La	30	32	30	37	< 20	25	29	31
Li	34	38	32	40	15	20	21	23
Ni	40	45	42	47	19	21	23	23
Pb	1601	1140	339	69	19	347	25	21
P2O5	4496	3414	2498	2017	530	3523	1222	1170
Sb	35	27	12	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sr	208	206	186	197	126	154	158	166
V	69	78	67	106	43	49	45	49
Y	26	27	26	29	< 20	21	26	28
Zn	4638	4488	2416	331	37	390	56	43
Zr	276	288	331	195	229	297	408	426
Al2O3%	8,3	9	8,4	11,2	4,3	6,1	6,2	6,5
CaO %	9,6	9,9	9,6	10,6	6,8	7,9	8,8	9,2
C minéral %	2,1	2,1	1,95	2,4	1,35	1,6	2,05	2,1
C organique %	5,95	5,95	3,9	0,7	0,1	1,7	0,45	0,1
Fer (Fe2O3) %	2,8	3	2,6	4,3	1,6	2,2	2	2,4
K2O %	1,6	1,7	1,8	2	1,1	1,5	1,4	1,5
MgO %	1,2	1,3	1,3	1,7	< 1	1	1,5	1,5
MnO %	0,05	0,04	0,04	0,05	0,02	0,05	0,04	0,06
Perte (105°C)%	< 0,05	0,25	0,1	0,15	0,15	0,05	0,3	0,1
Perte (450°C)%	9,9	9,46	7,08	6,09	1,77	4,86	2,56	2,17
Sulfures %	0,07	0,1	0,06	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
(SiO2) %	56,1	56,5	57,7	53	73,1	70,4	64,8	67,6
TiO2 %	0,53	0,56	0,55	0,69	0,32	0,48	0,54	0,59

● **Analyse des corrélations sur la composition des phases solides**

L'analyse des corrélations fait ressortir plusieurs associations entre les éléments analysés sur les sédiments.

La corrélation la plus forte (99,9%) est pour le couple Cd-Zn. Cette association Cd-Zn est logique car ces métaux ont des comportements similaires, et a déjà été trouvée par Pardo et al (Pardo et al, 1990).

De nombreux métaux sont corrélés avec le carbone organique (C_{org}). : Cu (0.983), Cd (0.981), Zn (0.976), Co (0.950) et dans une moindre mesure Pb (0.920) et As(0.907), ce qui montre que ces métaux sont liés à la matière organique. La perte au feu à 450°C est bien entendu corrélée positivement au carbone organique avec un coefficient de corrélation de 0.952.

Les autres liaisons significatives sont : Ag-Pb (0.960), As-Co (0.973), Ba-Cr (0.953), Cd-Cu (0.958), Cd-Hg (0.983), Cd-Pb (0.955), Co-Cu (0.971), Co-Zn (0.959), Cr-Sr (0.968), Cu-Zn (0.959), Hg-Pb (0.970), Hg-Sb (0.962), Hg-Zn (0.982), Li-Al₂O₃ (0.955), Pb-Sb (0.981), Sb-Hg (0.962). La silice est corrélée négativement à Li (-0.969), et CaO.(-0.961)

Le nickel est corrélé positivement au lithium Li-Ni (0.979)et négativement à la silice avec Si-Ni (-0.965).

● **Evolution des teneurs en métaux avec la profondeur.**

En ce qui concerne l'évolution des teneurs en métaux traces avec la profondeur, on peut distinguer deux groupes.

Le premier, composé du zinc, du cadmium, du plomb, du cuivre, du cobalt, de l'arsenic, du mercure et de l'argent, présente de fortes concentrations en surface (surtout pour Zn, Pb et Cd) qui décroissent rapidement avec la profondeur pour atteindre une valeur très faible dans les alluvions (cf. figure III-A-28). Par exemple la concentration en zinc est de 4600 mg/kg dans les vases superficielles, décroît à 2400 mg/kg à 10 cm de profondeur puis à 37 mg/kg à 95 cm de profondeur dans les alluvions. De même, le plomb passe de 1600 mg/kg en surface à 19 mg/kg dans les alluvions ; le cadmium présente une concentration de 650 mg/kg en surface, de 324 mg/kg à 10 cm de profondeur, de 25mg/kg à 15cm de profondeur et n'est plus détecté dans les alluvions à 95cm. Ces métaux présentent une affinité connue plus ou moins forte pour la matière organique (Bermond et al., 1990; Castetbon et al., 1986) et démontrée par l'analyse statistique (cf. 3.2.3). Leur décroissance va de pair avec celle de la matière organique et notamment des acides humiques.

Le deuxième groupe est composé du nickel, du chrome, du bore, du baryum et du strontium, éléments qui présentent des teneurs constantes sur tout le profil et ne décroissent pas avec la profondeur (cf. figure III-A-28). Ces éléments ont un comportement différent. En effet, le bore et le strontium sont transportés sous forme dissoute et sont présents en plus forte quantité dans l'eau que dans les sédiments. Quant au nickel, au chrome et au baryum ils ne décroissent pas avec la profondeur et ne suivent pas le profil de la matière organique. Ils ne semblent donc pas être liés à la matière organique comme on l'a remarqué au § 3.2.3 dans l'analyse des corrélations.

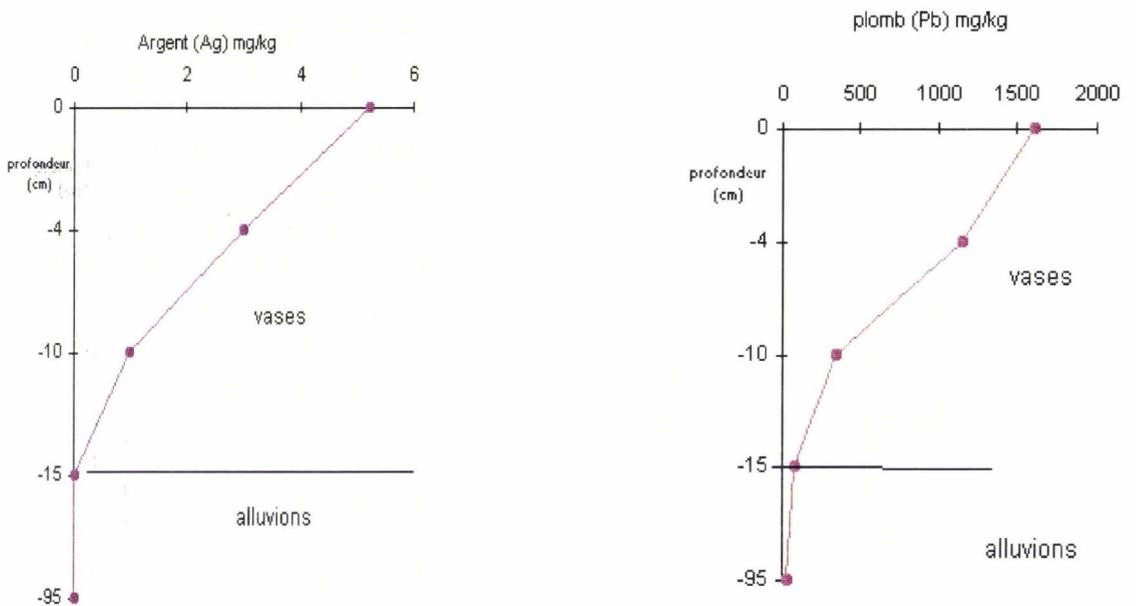
Pour le nickel on a vu qu'il était préférentiellement adsorbé sur les oxydes de manganèse et de fer plutôt que sur la matière organique . Ainsi la décroissance de la matière organique dans le profil n'influence pas les concentrations en nickel.

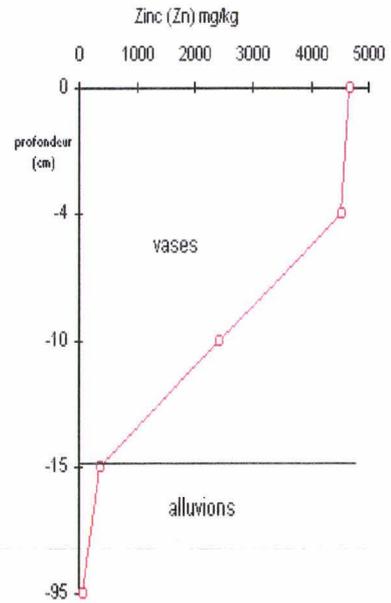
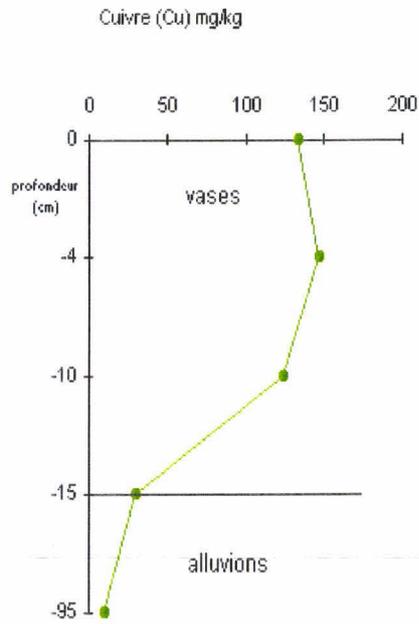
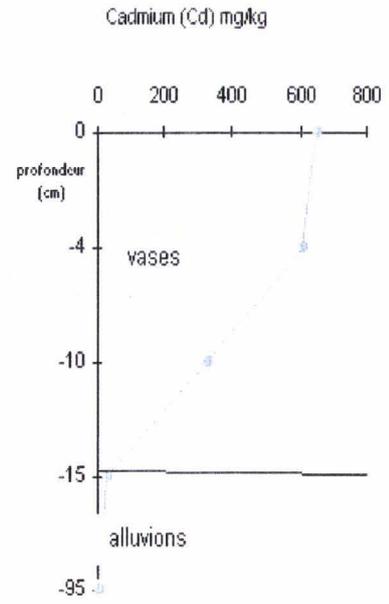
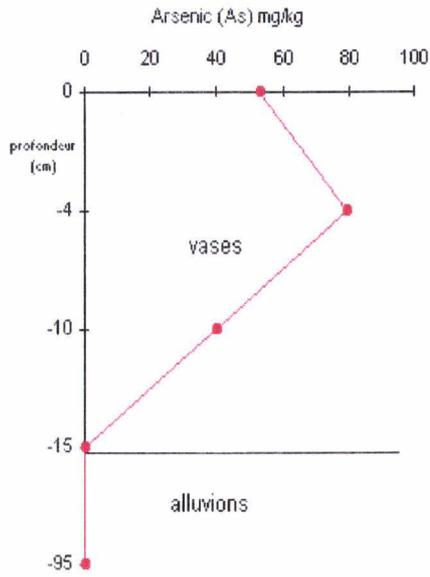
↳ Les profils de concentrations en métaux avec la profondeur sont semblables en 1984 et 1997 mais avec des concentrations plus faibles en 1997 de presque 50%. Ces profils sont marqués par une décroissance en fonction de la profondeur pour la plupart des métaux sauf pour le nickel, le chrome, le bore, le baryum et le strontium qui ont un profil constant.

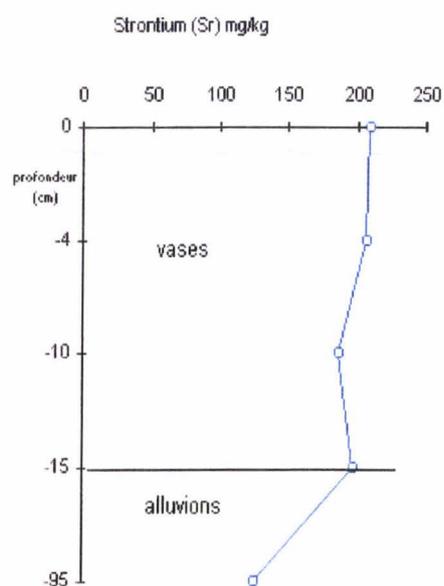
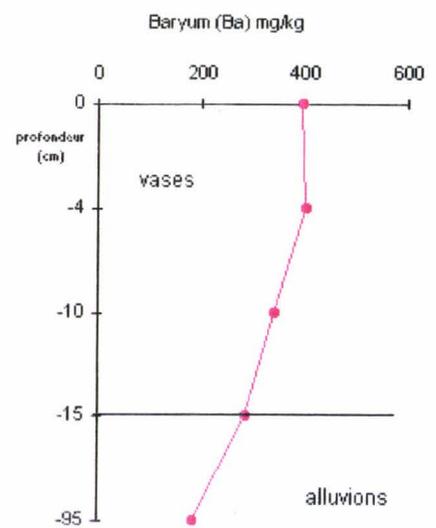
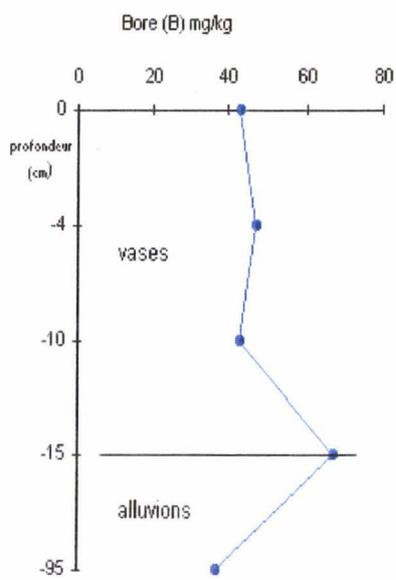
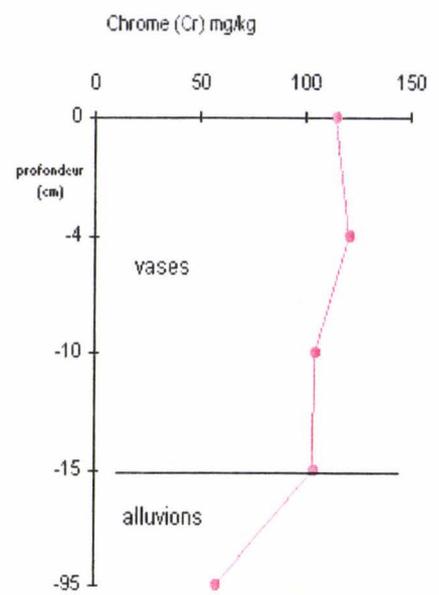
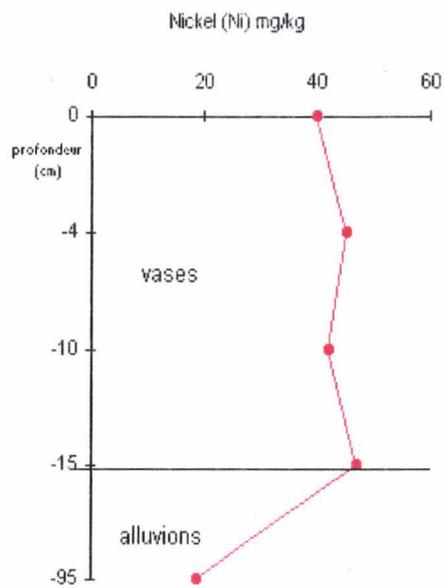
Actuellement, les vases de surface sont beaucoup moins riches en métaux, bien qu'il n'y ait pas eu de dragage depuis 1973.

Deux explications sont possibles. La première est une remobilisation des métaux contenus dans les sédiments du fait de changements des conditions oxydo-réductrices (diminution du pH), puis une remise en solution dans l'eau du canal et une évacuation par celui-ci. La seconde est un effet de dilution par mélange des sédiments antérieurs avec les apports plus récents, moins pollués.

Figure III - A-28 : Evolution des teneurs en métaux dans les sédiments avec la profondeur







● **Extractions séquentielles**

Une extraction séquentielle a été réalisée selon un protocole dérivé de celui de Tessier (Tessier, 1979) sur certains des échantillons choisis de façon à avoir un profil vertical complet en deux sites différents. La modification par rapport au schéma de Tessier est que la première extraction a été retirée ; on obtient donc quatre fractions, la fraction carbonates et la fraction échangeables étant regroupées.

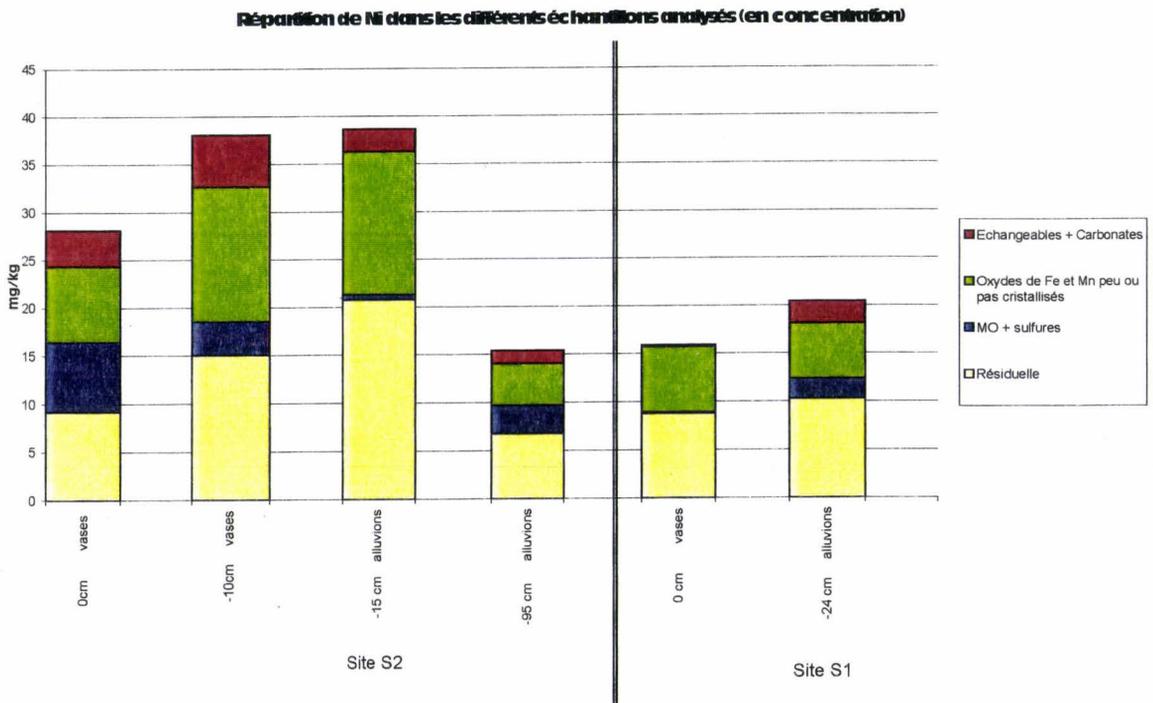
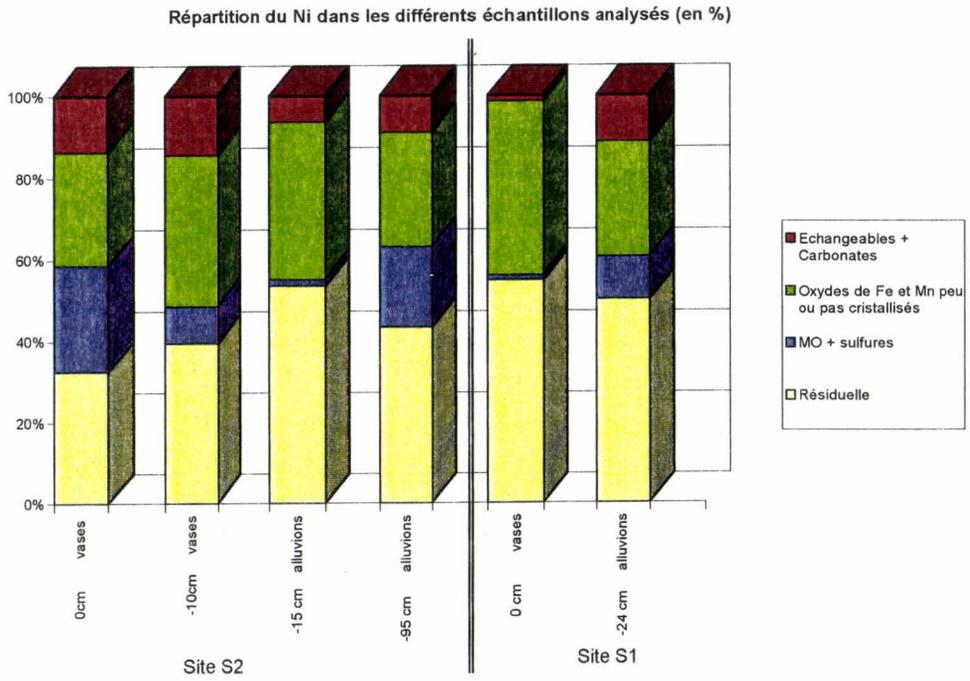
Cette extraction permet de connaître la répartition des métaux selon différentes fractions : échangeables et carbonates, oxydes de fer et de manganèse peu ou pas cristallisés, matière organique et sulfures, et résidu cristallin.(cf. tableau III-A-13).

Tableau III-A-13 : Schéma de spéciation utilisé pour les sédiments de la Deûle

Fraction extraite	Procédure pour 1g d'échantillon
I - Carbonates et échangeables à pH 5	1 M NaOAc (20 ml), pH 5 (avec HOAc), 5 heures, 20°C, agitation continue
II - Oxydes de fer et de manganèse peu ou pas cristallisés	50ml d'oxalate d'ammonium 0.2M et acide oxalique 0.2M, 24 heures sous agitation à l'obscurité
III - Sulfures et matières organiques	5ml HNO ₃ (pH 2), 40 ml H ₂ O ₂ , 2 heures à 85°C avec agitation occasionnelle Puis 20ml H ₂ O ₂ , pendant 2 heures et enfin 10 ml d'acétate d'ammonium dans 20% HNO ₃ .
IV - Résiduelle (réseau cristallin)	10 ml HF à sec, 10 ml HCL/5ml HNO ₃ à 110°C, pendant 2 à 4 heures

La première fraction "carbonates et échangeables" est sensible aux variations de température et de pression partielle en CO₂. La fraction "oxydes de fer et de manganèse" est sensible aux variations de pH et de potentiel redox. La fraction "matière organique et sulfures" libère les métaux s'il y a destruction de la matière organique ou des sulfures et se comporte différemment selon la nature des métaux. La fraction "résiduelle" ou "autres minéraux" est quant à elle peu dangereuse pour la qualité des eaux car c'est une phase inerte dans laquelle les métaux restent fixés et ne peuvent pas être déplacés vers d'autres fractions plus échangeables (Al-Shukry et al., 1992).

Figure III - A-29 : Répartition du Nickel



a) Nickel (cf. figure III-A-29)

Le nickel se retrouve essentiellement dans la fraction "oxydes de fer et de manganèse" (25 à 33%) et "résiduelle" (35 à 66%). La fraction "carbonates et échangeables" est faible sauf pour les vases de surface du point 2 où elle est de 15%. Le nickel est peu présent dans la fraction "matière organique et sulfures", 7% dans les vases superficielles du point S2 et 0,5 à 3% dans les vases plus profondes et les alluvions. Ceci confirme que le nickel est peu lié à la matière organique comme cela a été montré avec l'analyse statistique et les profils de concentration. On a d'ailleurs vu qu'il s'adsorbait sur les oxydes de manganèse et de fer et cette extraction le confirme. La répartition du nickel dans les différentes phases ne changent, ni avec la profondeur, ni entre les deux points de prélèvement.

La fraction majoritaire est la fraction "oxydes de fer et de manganèse", fraction qui pourra libérer le nickel qui lui est associé en cas de modification des conditions de pH-Eh de l'eau, essentiellement en cas de baisse de pH. Le pH de la Deûle mesuré est d'environ 7,8. S'il diminue à une valeur inférieure, les oxydes de manganèse et de fer vont être réduits sous forme ionique et libérer le nickel, également sous forme ionique Ni^{2+} , forme très mobile. La variation du potentiel redox aura aussi une influence. En cas de conditions réductrices (Eh négatif) les oxydes précipitent sous forme de sulfures et libèrent le nickel. Mais celui-ci va à son tour former du sulfure de nickel insoluble, ce qui aura peu de conséquences sur les concentrations en nickel dans la phase liquide et sur la mobilité du nickel.

La fraction organique et sulfures contient très peu de nickel, de 0.5 à 7%. En cas de diminution du Eh à une valeur négative, la matière organique va être détruite et va libérer le nickel qui lui est associé.

La fraction "résiduelle" témoigne de l'origine détritique (Gupta et al., 1975; Tessier et al., 1980) et représente le fonds géochimique du sédiment. Cette fraction n'est pas sensible aux variations de pH et de Eh.

Une extraction séquentielle réalisée sur un sédiment standard de rivière (NBS 1645) (Bradley et al., 1988) montre que le nickel est surtout présent dans les fractions "oxydes de fer et de manganèse" et "carbonates et échangeables" ainsi que dans une moindre mesure dans la fraction "résiduelle" ce qui est en accord avec nos résultats.

a) Autres éléments

- Cadmium (cf. figure III-A-30)

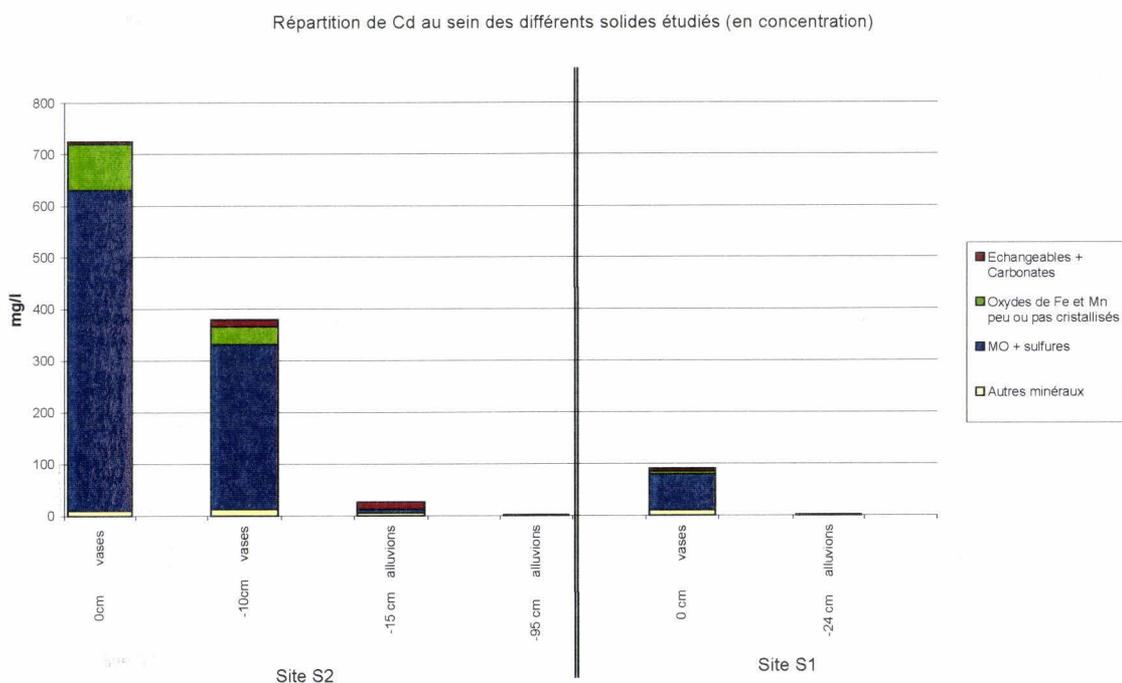
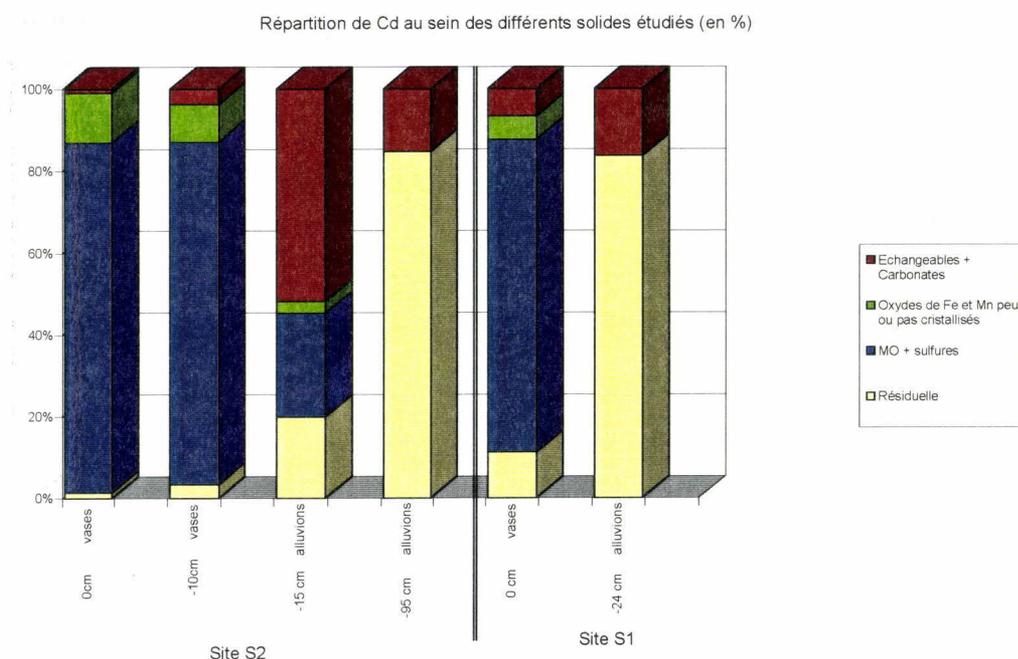
Dans les vases (échantillons P2/2 et P1/5), le cadmium est essentiellement lié à la fraction "matière organique et sulfures". Puis, dans les alluvions de surface, la fraction "matière organique et sulfures" diminue au profit de la fraction "échangeables et carbonates" ; en profondeur, c'est la fraction "résiduelle" qui est majoritaire. Dans cet horizon, les concentrations en cadmium sont très faibles, de l'ordre de quelques ppm. Le changement de spéciation avec la profondeur est dû à la diminution de la quantité de matière organique.

Pour le cadmium, la fraction "matières organiques et sulfures" est plus forte en 1997 qu'en 1984 au détriment de la fraction "oxydes de fer et de manganèse". Cela est

peut être dû au protocole d'attaque des oxydes plus agressif en 1984, attaquant une partie de la matière organique.

Une étude sur un sédiment standard de rivière (NBS 1645) (Bradley et al., 1988) montre que le cadmium est principalement lié aux oxydes de fer et de manganèse.

Figure III - A-30 : Répartition du cadmium

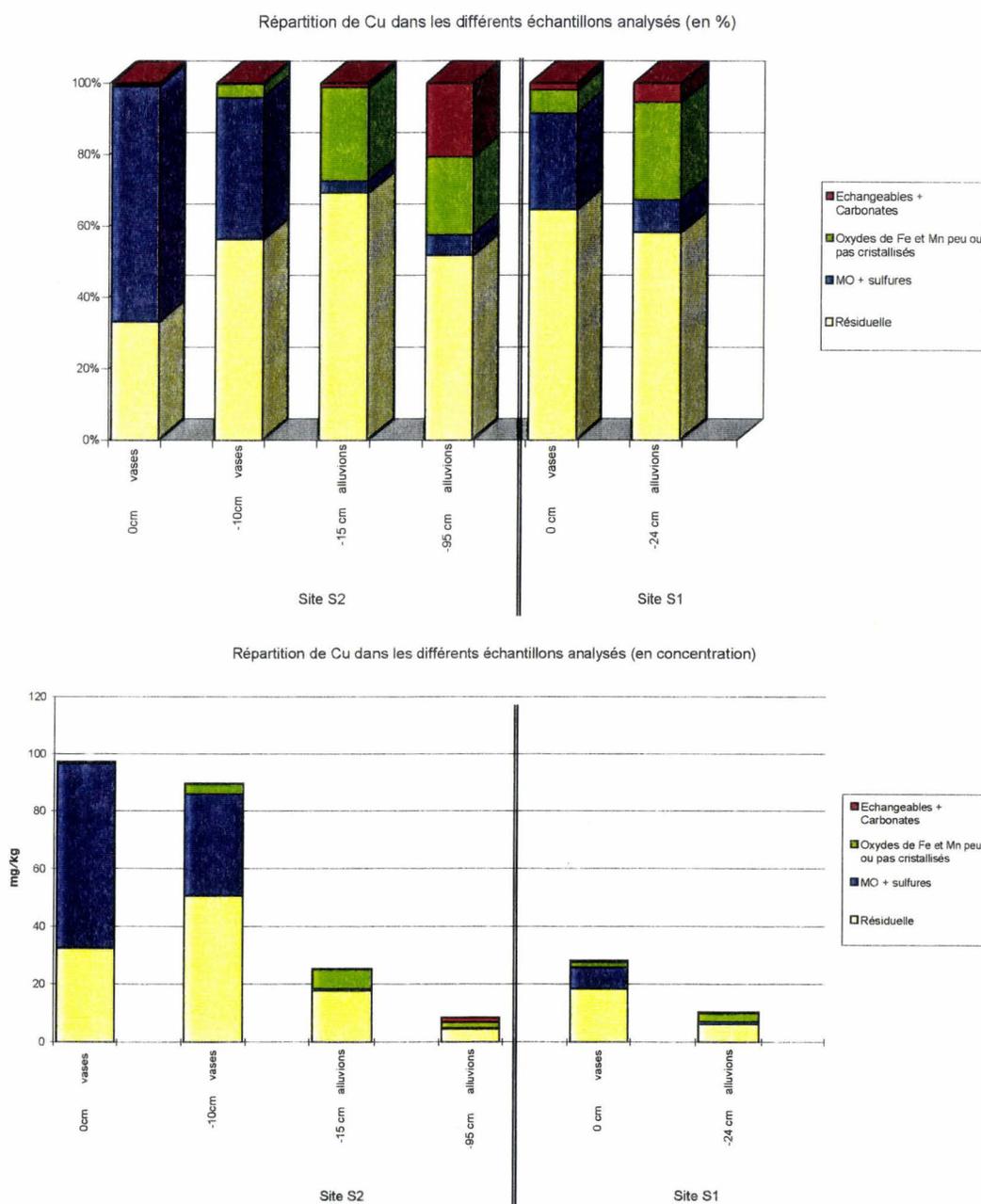


- **Cuivre** (cf. figure III-A-31)

Le cuivre est essentiellement lié aux fractions "matière organique et sulfures" et "résiduelle" dans les vases. Dans les alluvions, la concentration en cuivre diminue. La fraction "oxydes de fer et de manganèse" augmente au détriment des fractions "matière organique et sulfures" et "résiduelle".

Pour le cuivre on observe les mêmes fractions majoritaires avec néanmoins une diminution de la fraction "matière organique et sulfures" au profit de la fraction "résiduelle" en 1997. Le caractère organophile du cuivre a été montré par de nombreux auteurs (Bradley et al., 1988; Kong et al., 1995; Marot, 1998).

Figure III - A-31 : Répartition du cuivre



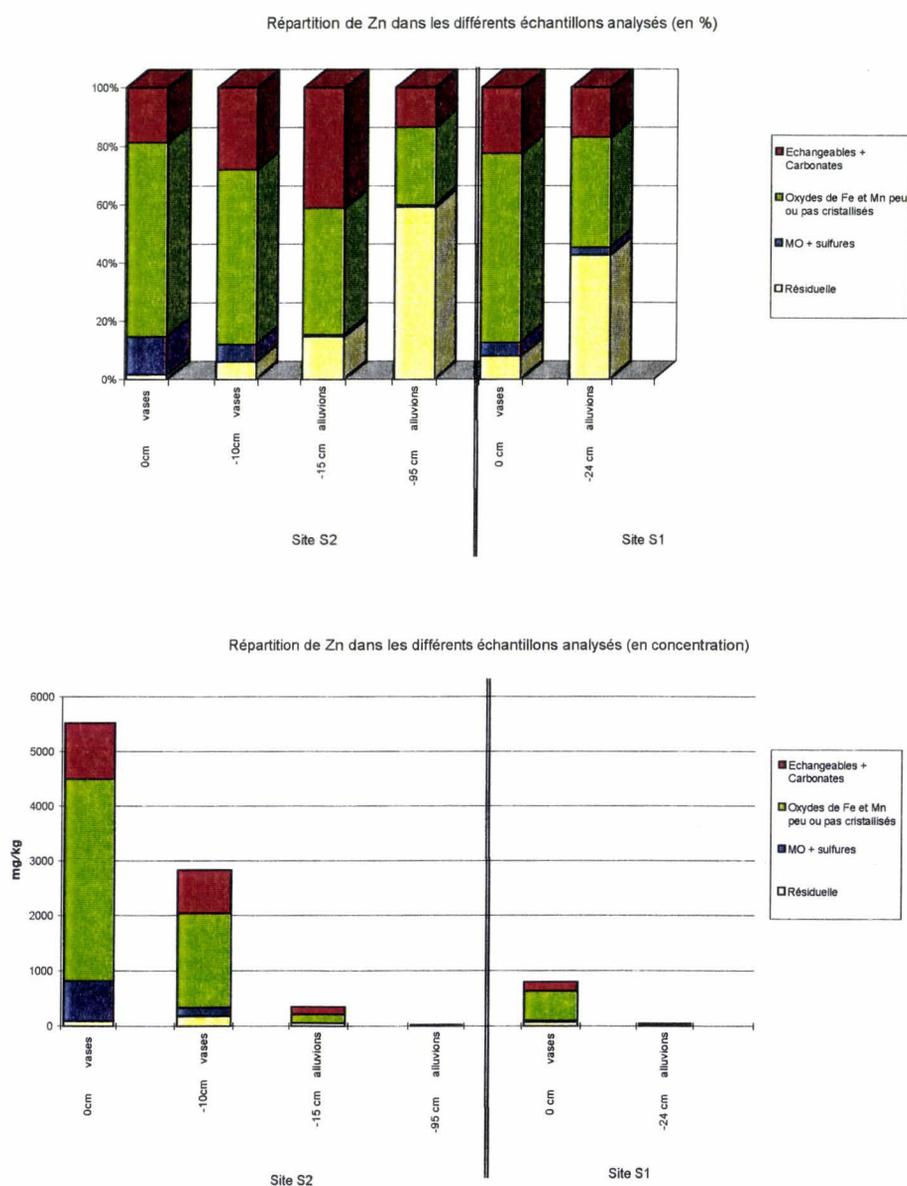
- **Zinc (cf. figure III-A-32)**

Dans les vases, le zinc se trouve essentiellement lié à la fraction "oxydes de fer et de manganèse peu ou pas cristallisés" (60%) et à la fraction "carbonates et échangeables" (20 à 25%). Dans les alluvions, la fraction "résiduelle" est majoritaire, mais la concentration en zinc est très faible.

En 1984 la fraction majoritaire pour le zinc était déjà la fraction "oxydes de fer et de manganèse".

L'affinité du zinc pour les oxydes de fer et de manganèse est également confirmée dans l'étude du sédiment standard NBS 1645 (Bradley et al., 1988). De nombreux autres auteurs ont observé la même association (Tessier et al., 1980; Gupta et al., 1975; Kuo et al., 1983; Elsokkary et al., 1978).

Figure III - A-32 : Répartition du zinc

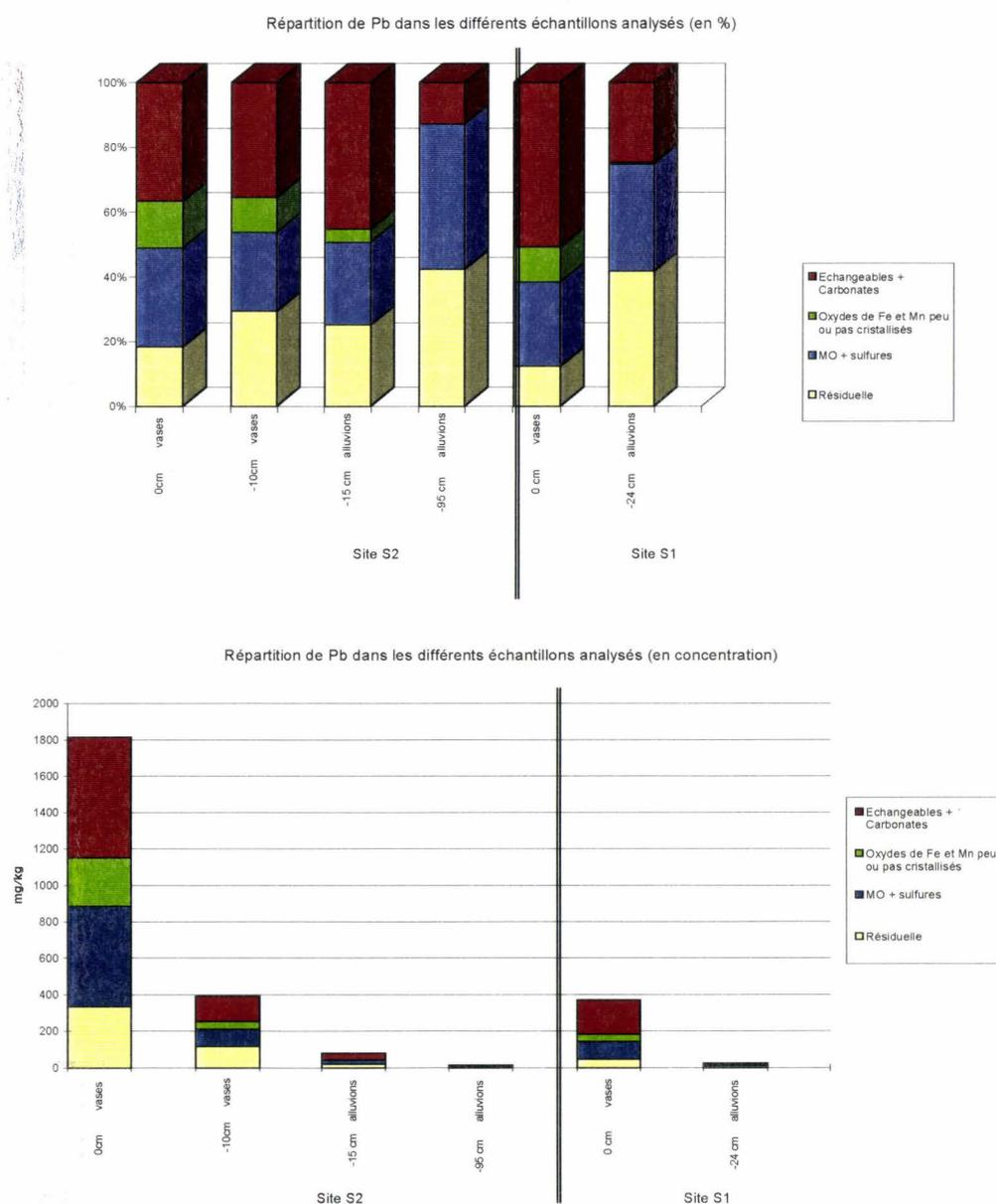


- **Plomb (cf. figure III-A-33)**

Dans les vases et alluvions de surface, le plomb se trouve essentiellement dans la fraction "carbonates et échangeables" et dans la fraction "matière organique et sulfures". Dans les alluvions où la concentration en plomb est très faible, les fractions "résiduelle" et "matière organique et sulfures" augmentent au détriment de la fraction "carbonates et échangeables".

En 1984, la fraction majoritaire pour le plomb était les "oxydes de fer et de manganèse". Cette différence est probablement due aux protocoles de mesure ; en effet en 1984 l'attaque est plus agressive pour les oxydes et, pouvait donc attaquer une partie de la matière organique au profit de la fraction "oxydes de fer et de manganèse". Dans l'étude de Bradley (Bradley et al., 1988) sur le sédiment standard, le plomb est également lié aux oxydes de fer et de manganèse.

Figure III - A-33 : Répartition du plomb



⇒ En ce qui concerne les extractions séquentielles, réalisées uniquement pour le nickel, le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb, on retrouve cette distinction en deux groupes déjà constatée lors de l'examen des profils de concentrations.

Pour le cadmium, le zinc, le plomb et le cuivre les concentrations diminuent fortement des vases aux alluvions, ce qui s'accompagne d'un changement de spéciation des métaux avec une augmentation de la fraction "résiduelle".

Le nickel, élément dont le profil est constant, présente une homogénéité dans sa spéciation. Ceci est peut être dû à une origine différente du nickel, vraisemblablement naturelle, ou à l'effet d'une pollution plus ancienne et continue.

● **Essais de remobilisation en réacteur fermé**

Afin de reproduire l'influence de la qualité de l'eau de la Deûle sur la libération ou l'immobilisation des métaux par les sédiments de la Deûle, des essais de mise en solution de sédiments dans l'eau ont été réalisés. Les échantillons de sédiments choisis correspondent aux premiers centimètres de vases superficielles, fractions en contact avec l'eau du canal.

La première expérience a été menée avec l'eau du canal seule afin de connaître l'influence actuelle de l'eau du canal sur le comportement des métaux contenus dans les vases superficielles.

Pour la seconde expérience de l'E.D.T.A.⁴ a été ajouté à l'eau du canal afin de simuler l'influence d'une pollution par la matière organique, l'E.D.T.A. étant un complexant très puissant.

i) Essai de mise en solution avec de l'eau de la Deûle

Les conditions naturelles actuelles ont été utilisées, avec l'eau de la Deûle à pH 7,8. Les conditions de Eh sont oxydantes car il y a aération tout au long de l'expérience.

2 grammes de solide séchés à 40°C ont été introduits dans 20 ml d'eau du canal filtrée. On met sous agitation pendant 120 heures avec aération quotidienne puis filtration, acidification et analyse des métaux (BRGM, 1997c).

Les concentrations en métaux relarguées dans l'eau lors de l'expérience ont été mesurées et le rapport concentration finale dans l'eau/concentration initiale dans l'eau a été calculé pour chaque métal. (cf. tableau III-A-14). Plus ce rapport est grand, plus la concentration en métal libéré dans l'eau au cours de l'expérience est grande, ce qui témoigne de la mobilité du métal en question.

Tableau III-A-14 : : Essai en réacteur fermé avec eau de la Deûle : rapport des concentrations finales/initiales en métaux dans l'eau au cours de l'expérience

Point	Profondeur	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
Site S2	0cm	1,6	0,8	6,9	2,7	11,4	1,7	298,8
		1,8	0,7	7,1	2,7	13,7	1,3	333,8
	-10cm	6	0,7	8,2	-	16,4	-	393,8
		9	0,7	11,5	-	33,2	1,7	474,4
-95cm	6,4	3,7	6,1	-	0,5	1,7	17,6	
	5,6	3,5	5,6	-	0,6	1,3	23	
Site S1	0cm	2,4	1,7	3	3	1,6	1	43,4
		2,4	1,5	2,9	2,7	1,5	1,3	43,2

⁴ E.D.T.A. : Acide éthylène diamine tétracétique

Ce rapport est très élevé pour Mn (300 à 470), élevé pour Zn (11 à 33) et diminue des vases vers les alluvions.

Par contre pour Cd et Cu, les rapports sont faibles et augmentent des vases vers les alluvions.

Pour le nickel on n'observe pas de variation avec la profondeur. Le rapport varie de 6.9 à 11.5 pour le point S2 et est de 3 pour le point S1.

La matrice des corrélations a été calculée sur cette expérience (cf. tableau III-A-15) :

Tableau III-A-15 : Matrice des corrélations sur l'expérience de mise en solution avec l'eau de la Deûle

Cd						
0,22884322	Cu					
0,6655832	-0,3818862	Ni				
0,56591646	0,70116959	-0,56266607	Pb			
0,49109686	-0,68312675	0,9029914	-0,56593794	Zn		
0,49377534	-0,02343536	0,69860018	-0,75433651	0,47983248	Fe	
0,27500828	-0,79974502	0,85117984	-0,57457106	0,93644738	0,46518954	Mn

On voit que certains éléments semblent avoir des comportements similaires. Le nickel, le zinc et le manganèse sont corrélés positivement. Le nickel et le zinc étant, d'après les extractions séquentielles, essentiellement liés aux "oxydes de fer et de manganèse", la libération de ces deux métaux semble être liée à la dissolution des oxydes de manganèse.

L'expérience de mise en solution dans l'eau de la Deûle montre que le contact des vases superficielles avec l'eau de la Deûle peut entraîner une dissolution des oxydes de manganèse et donc une libération du nickel et du zinc qui lui sont associés. Cela aurait pour conséquence une diminution de ces teneur en ces métaux dans les vases superficielles et c'est ce qui peut expliquer en partie la diminution observée entre 1984 et 1997.

ii) Essai de mise en solution avec ajout d'EDTA

On introduit de l'EDTA pour simuler un apport de matière organique, qui favoriserait la remobilisation de métaux. Les essais sont effectués pendant 72 h sous agitation puis le surnageant est filtré, acidifié et analysé par ICP-MS pour recherche des métaux lourds (BRGM, 1997c).

L'EDTA est un complexant très puissant qui peut modifier la mobilité et le transport des métaux du fait de la formation de chélates solubles dans l'eau. Zhenbin

Li et Larry M Shuman (Zhenbin et al,1996) ont observé sur des sols une inversion des séquences de mobilité lors de l'ajout d'EDTA. Sans EDTA l'ordre de mobilité est Cd > Zn > Ni et avec l'EDTA il devient Ni > Zn > Cd.

Comme dans l'expérience précédente, les rapports concentrations finales / concentrations initiales ont été calculés (cf. tableau III-A-16) :

Tableau III-A-16 : : Essai en réacteur fermé avec de l'EDTA: rapport des concentrations finales/initiales

Point	Profondeur	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Site S2	0cm	41	360	17	25,7	38,5
		38	13,2	29	16,2	33
	-10cm	38	2	19	2,9	36,7
		39	2,2	17,6	3,8	36,7
-95cm	504	540	18,6	4,7	26,6	
	76	8,8	6	23	27,1	
Site S1	0cm	74	160	6,2	24,3	27,5

Les rapports de concentrations finales/initiales sont beaucoup plus importants que dans l'expérience précédente en particulier pour les alluvions. L'EDTA entraîne une libération plus importante des éléments (cf. tableau III-A-17). Comme précédemment, le rapport augmente dans les alluvions pour le cadmium (40 dans les vases et 500 dans les alluvions) et pour le cuivre (10 dans les vases et 500 dans les alluvions). Pour le zinc le rapport est de 38 dans les vases et diminue légèrement dans les alluvions pour atteindre 26. Le plomb suit la même tendance que le zinc. Pour le nickel le rapport est d'environ 20 et est stable des vases aux alluvions. Cependant les concentrations ajoutées en EDTA sont telles (rapport solide/liquide de 1/10) que le risque est largement surestimé par rapport à un dragage réel.

Tableau III-A-17 : : Matrice des corrélations

Cd				
0,78410526	Cu			
0,04535232	0,00694983	Ni		
-0,35578303	0,03726582	-0,45317319	Pb	
-0,56302318	-0,24431462	0,48277256	-0,19608973	Zn

Aucune corrélation n'a été observée entre les différents éléments (cf. tableau III-A-17) ni avec les fractions contenant les métaux. L'EDTA ne semble pas libérer les éléments contenus plus particulièrement dans une fraction ou une autre.

● **Mobilité comparée des métaux**

Le BRGM, qui a réalisé les essais de remobilisation en batch, a proposé une méthode d'évaluation et de comparaison de la mobilité des différents métaux.

Les coefficients de partage solide/liquide (Rd) ont été calculés en faisant le rapport des concentrations en métaux facilement mobilisables dans les solides (fraction échangeable, matière organique et sulfures, oxydes peu ou pas cristallisés) et celles dans l'eau interstitielle de ces solides :

$$Rd = \frac{\text{concentration dans le solide } (\mu\text{g/g})}{\text{concentration en solution } (\mu\text{g/l})} \quad Rd \text{ est en l/g}$$

Plus le Rd est faible, plus l'élément est libéré en solution et donc plus il est mobile.

Tableau III-A-18 : Coefficients de partage solide/liquide pour les différents horizons (Rd en l/g)

Point	Profondeur	Nature	Ni	Cu	Pb	Cd	Zn
S2	0cm	sédiment	2	-	74	102	132
	-5 cm	sédiment	2	6	21	26	24
	-15cm	alluvions	0.3	1	-	-	59
	-95cm	alluvions	0.1	0.7	-	-	2
S1	0cm	sédiment	0.4	-	16	11	18
	-24cm	alluvions	0.2	0.7	-	-	5

D'après le tableau III-A-18, on voit donc que l'ordre de mobilité des métaux est le suivant : **Ni > Cu > Pb > Cd > Zn.**

L'ordre de mobilité change lors des expériences de mise en suspension. Ainsi les Rd ont été recalculés pour chaque expérience

i) **Avec l'eau du canal on a** (cf tableau II-A-19) :

Tableau III-A-19 : Rd calculé pour l'expérience de mise en solution avec l'eau du canal

Point	Profondeur	Ni	Cu	Pb	Cd	Zn
S2	0cm	0.3	14	185	84	4
	-10 cm	0.3	10	-	10	1
	-15cm	0.4	0.4	-	0.7	5
S1	0cm	0.2	1	37	7	5

L'ordre de mobilité après mise en solution dans l'eau de la Deûle est :

Ni>Zn>Cu>Cd>Pb

ii) Avec ajout d'EDTA les Rd sont les suivants (cf. tableau III-A-20) :

Tableau III-A-20 : Rd calculé pour l'expérience de mise en solution avec ajout d'EDTA

Point	Profondeur	Ni	Cu	Pb	Cd	Zn
S2	0cm	0.2	0.07	0.9	18	0.7
	-10 cm	0.2	4	1	9	0.3
	-15cm	0.2	0.03	0.2	0.04	0.05
S1	0cm	0.2	0.02	0.2	1	0.1

L'ordre de mobilité devient : **Cu>Ni>Zn>Pb>Cd.**

Le nickel est l'élément le plus mobile sauf dans l'expérience avec l'EDTA où c'est le cuivre car il a une grande affinité pour la matière organique.

Si on compare les différents horizons on voit que le Rd décroît avec la profondeur et donc que la mobilité augmente avec la profondeur. Il semble donc que les éléments entreraient dans le système sous une forme peu mobile, liés aux oxydes ou sulfures, et passeraient au cours du temps à une forme plus mobile suite à la solubilisation des oxydes ou des sulfures et à la minéralisation de la matière organique. Selon la mobilité de l'élément, il se réadsorbe rapidement sur d'autres supports ou migre plus profondément comme le nickel par exemple.

D) BILAN DE L'ÉTUDE VERTICALE DES SÉDIMENTS DE LA DEÛLE

L'étude verticale des vases et alluvions a révélé de fortes disparités de comportement entre les métaux :

- En ce qui concerne l'évolution de la teneur en métaux dans les phases solides avec la profondeur, on peut distinguer deux groupes. Le premier groupe est composé du zinc, du cadmium, du plomb, du cuivre, du cobalt, de l'arsenic, du mercure et de l'argent, dont les éléments présentent de fortes concentrations en surface (surtout pour Zn, Pb et Cd) et décroissent rapidement avec la profondeur pour atteindre une valeur très faible dans les alluvions. Cette diminution est liée à celle de la matière organique. Le deuxième groupe est composé du nickel, du chrome, du bore, du baryum et du strontium qui présentent des teneurs constantes sur tout le profil.
- En ce qui concerne les extractions séquentielles réalisées uniquement sur le nickel, le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb, on retrouve cette différenciation dans le comportement. En effet, le nickel, élément dont le profil est constant, présente une homogénéité dans sa spéciation. Pour tous les horizons étudiés, le nickel se retrouve essentiellement dans la fraction "oxydes de fer et de manganèse" (25 à 33 %) et "résiduelle" (35 à 66 %). Le cadmium, le cuivre, le zinc et dans une moindre mesure le plomb, voient leur spéciation évoluer dans le profil. A mesure que la concentration décroît avec la profondeur, les fractions "matière organique et sulfures" ou "oxydes de fer et de manganèse" sont remplacées par la fraction "résiduelle".
- Les essais en réacteur fermé ont également mis en évidence un comportement différent du nickel par rapport aux autres métaux avec une libération et donc une mobilité plus importantes.

IV.1.4 SYNTHÈSE SUR LE CANAL DE LA DEÛLE

L'étude des vases de la Deûle entre Douai et Lille a permis de constater une nette diminution au cours du temps de la pollution métallique générée par les industries à l'amont. Depuis une dizaine d'années les rejets ont diminué voire cessé grâce à la construction de stations de traitement des effluents industriels. De plus la modification des écoulements avec le départ d'eau dans le canal d'Aire, dévie le flux vers celui-ci. Tout ceci concourt à une diminution des teneurs en métaux dans les sédiments face au champ captant des Ansereuilles.

D'autre part, l'étude en profondeur des sédiments de la Deûle a montré que :

- les concentrations en nickel dans les différents types d'eau, du canal à celle des alluvions sont faibles et très inférieures à celles de la nappe de la craie.
- Dans la phase solide, le nickel a une concentration constante de 0 à -90 cm de profondeur et il est surtout contenu dans la fraction résiduelle, fraction très stable, et dans la fraction oxydes de fer et de manganèse pour 20 à 35%.

Il semble qu' au niveau des sédiments, le nickel soit immobilisé sous forme adsorbée sur les oxydes de fer et de manganèse. C'est pourquoi on le retrouve peu dans la phase liquide. Dans les alluvions puis dans la craie le potentiel redox diminue, les oxydes de fer et de manganèse sont alors réduits et libèrent le nickel, d'où une augmentation des teneurs dans l'eau des alluvions et de la craie (cf. figure III-A-34).

Dans le cas d'un curage du cours d'eau les conditions de pH et surtout de Eh pourraient évoluer. Une acidification ou des conditions réductrices pourrait dissoudre les oxydes qui libéreraient les métaux qui leur sont associés et donc le nickel serait remobilisé. Cette remobilisation ne devrait concerner que les vases superficielles en contact avec l'eau de la Deûle, et le nickel libéré serait alors soit mis en solution dans l'eau de la Deûle, soit à nouveau immobilisé dans les sédiments plus en profondeur.

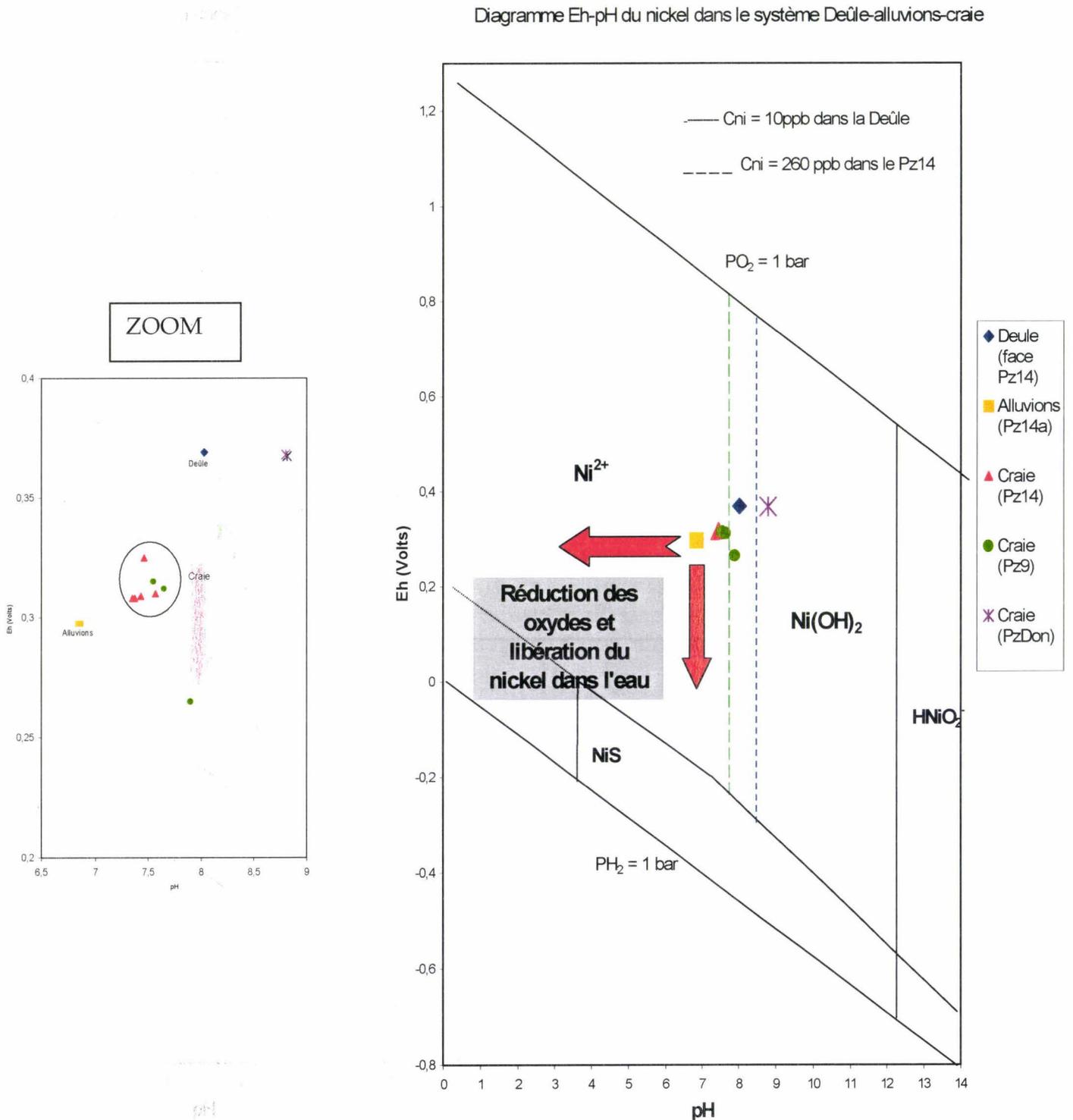
Ainsi on peut considérer que le canal de la Deûle a apporté durant de nombreuses années une quantité importante de nickel à hauteur du champ captant des Ansereuilles et que ce nickel a peu à peu été lessivé dans les couches superficielles pour se fixer plus en profondeur.

Les forages situés le long de la Deûle se trouvant dans des conditions réductrices, le nickel piégé sur les oxydes de fer et de manganèse se trouve mis en solution par réduction. Ceci explique les fortes concentrations en nickel dans l'eau de la nappe de la craie.

Etant donné que les rejets dans la Deûle ont fortement diminué et que le champ captant des Ansereuilles bénéficie maintenant de la "protection" du canal d'Aire, on peut prévoir que le stock de nickel ne va plus augmenter et que, à moyen ou long terme, les concentrations dans les sédiments mais aussi dans l'eau devraient décroître.

Néanmoins, vu les concentrations rencontrées, de 80 à 100µg/l sur certains forages, on peut supposer que d'autres apports que ceux en provenance de la Deûle ont eu lieu et notamment une part naturelle ainsi que d'autres sources industrielles.

Figure III - A-34 : Récapitulatif des différentes eaux sur le diagramme Eh-pH du nickel



IV.2 Etude de l'impact de la Tortue

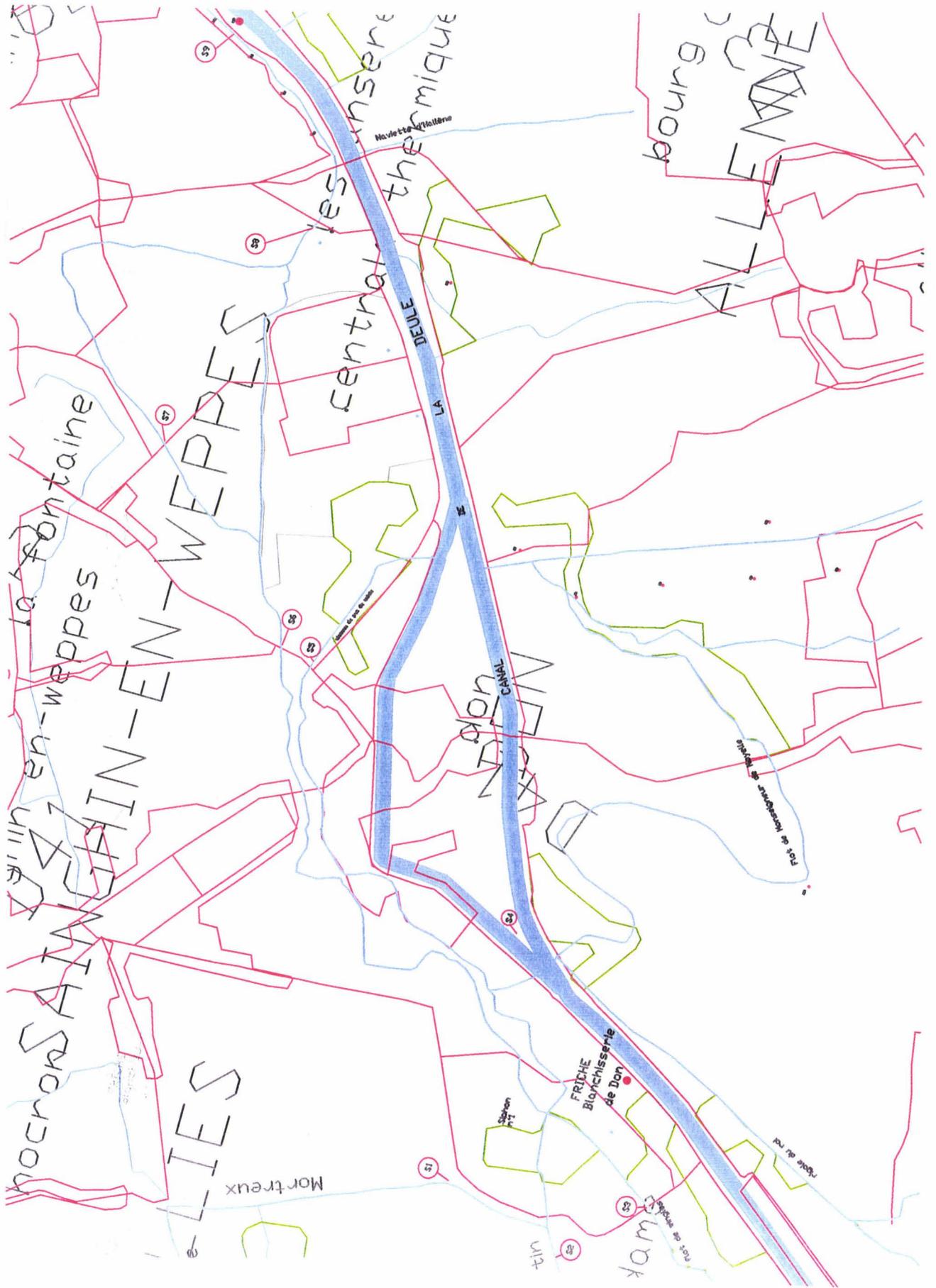
IV.2.1 INTRODUCTION

La Tortue est une rigole d'assèchement du marais de Wavrin. Elle fait partie d'un réseau de rigoles constitué du filet de Mortreux, du filet St Martin, du flot de Wingles, de la rigole du Roy, de la rigole du Pas-de-Calais, de la rigole du Nord puis de la Tortue (cf. figure III-A-35). Elle sert aussi d'égout en recueillant les eaux usées des industries et habitations qui la bordent. On a ainsi pu recenser 116 rejets (Moerman, 1993). Des tests de recherche d'indices de qualité biologique potentielle ont été réalisés . Plusieurs zones ont ainsi pu être isolées :

- dans le premier tronçon, à partir de l'amont, la qualité des eaux est médiocre, la faune aquatique est peu diversifiée et les résultats d'analyses y dénotent une eutrophisation certaine.
- sur le seul tronçon marécageux, la qualité des eaux est nettement meilleure grâce à l'auto-épuration mais garde toutefois les stigmates d'une pollution venant de l'amont;
- enfin le dernier tronçon traverse une zone urbanisée avant de se jeter dans la Deûle à Haubourdin. La qualité des eaux y est hors classe, l'eau turbide, le fond très envasé ce qui explique l'absence de vie.

L'étude de Moerman, axée sur la qualité biologique, ne comportait pas d'analyses physico-chimiques de l'eau et des sédiments de la Tortue. C'est pourquoi nous avons réalisé une campagne d'analyse des sédiments et de l'eau en différents points significatifs du réseau hydrographique. Ceci afin d'identifier d'éventuelles sources de pollution, en particulier par le nickel, venant de l'amont et pouvant s'infiltrer près des captages d'eau potable.

Figure III - A-35 : Schéma des rigoles d'assèchement du marais de la Deûle





IV.2.2 RÉSULTATS

A) EAU

Neuf points ont été échantillonnés (cf. figure III-A-35) ; les résultats sont consignés dans le tableau III-A-21 suivant :

Tableau III-A-21 : Analyses d'échantillons d'eau de la Tortue

mg/l	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
pH (unité)	7,55	7,70	7,70	7,60	8,15	7,90	7,85	8,05	7,75
Al	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01
B	0,13	0,17	0,34	0,14	0,17	0,47	0,58	0,27	0,22
Fe	0,02	0,03	0,04	0,06	0,06	0,07	0,10	0,04	0,08
Zn	0,02	0,018	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Cu	0,01	0,006	0,007	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,006
Mn	0,05	0,64	0,09	0,11	0,03	0,05	0,08	0,02	0,10
COT	5,65	6,10	10,15	6,65	6,25	8,15	8,35	6,25	8,80
As	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Cd	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Cr	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Ni	<0,005	<0,005	0,012	<0,005	<0,005	<0,005	0,007	<0,005	<0,005
Hg(µg/l)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
NH4	4,93	9,82	6,42	6,44	0,06	0,04	0,77	0,04	0,10
Cl	83,82	90,82	115,58	88,27	86,31	99,93	102,58	85,03	76,22
CN	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
NO3	41,38	21,58	617,76	23,55	23,49	134,06	78,81	83,73	4,01
NO2	0,54	0,79	5,25	0,31	0,23	1,25	1,07	0,63	0,15
PO4	1,18	1,33	1,04	0,85	0,93	3,47	4,04	1,84	0,81
SO4	178,70	178,05	254,73	178,43	171,94	188,86	185,35	176,16	151,18

Tableau III-A-22 : Analyses physico-chimiques de l'eau (in situ avec sonde multiparamètre)

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	Deule*
T (°C)	-	12,57	11,65	11,54	13,43	13,88	14,42	13,28	11,77	13
pH	-	8,05	7,91	7,64	8,13	7,98	8,11	8,14	8,12	8
redox (mV)	-	367	395	391	372	325	336	332	333	352
O2 dissous (mg/l)	-	17,17	14,18	6,99	10,88	10,5	10,51	11,06	18,64	8,36

* pour comparaison, l'eau de la Deûle a été mesurée in situ

- : pas d'eau dans le fossé

Les paramètres qui ont une évolution significative le long de la Tortue sont : B, COT, NH₄, NO₃, NO₂, PO₄, SO₄, Cl, Fe, Cu, Zn et Mn. Les métaux lourds, As, Cd, Cr et Pb ne sont pas détectés.

Le nickel n'est détecté que sur deux points, S3 et S7, à des concentrations respectives de 12 et 7 µg/l. Ces concentrations sont très faibles, du même ordre que dans l'eau de la Deûle. Vu les conditions de pH et de Eh mesurées, le pH variant de 7.64 à 8.14 unités et le Eh de 325 à 395 mV et avec une concentration en O₂ dissous de 7 à 18.6 mg/l, le nickel sera sous forme ionique et rapidement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse et sur les matières organiques.

B) SÉDIMENTS

Les mêmes points ont fait l'objet de prélèvements de sédiments afin de déterminer l'état de contamination du fond de la Tortue.

Tableau III-A-23 : Analyses de sédiments

mg/kg	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
pH	7,20	7,30	7,60	7,50	7,90	7,60	7,60	7,60	7,40
B	0,21	0,30	1,17	0,56	0,58	0,84	0,78	1,02	0,06
Cl	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	0,04	0,02
SO4	1801	11488	6596	4132	7493	8378	16068	18151	9377
Fe	33880	36598	22904	21672	24009	26699	31770	32323	18555
Al	25356	27077	16051	13269	14302	17020	16542	19016	11156
As	10,09	15,44	20,21	12,19	17,29	14,19	15,37	21,97	17,82
Cd	0,79	1,17	0,99	1,12	1,75	2,76	3,50	2,77	0,77
Cr	47,86	52,79	31,11	28,87	33,22	53,20	52,53	39,19	25,18
Cu	27,69	50,24	37,84	33,75	76,73	54,78	32,68	52,65	35,83
Mn	257,32	339,78	225,88	286,28	357,61	287,29	319,84	257,32	195,24
Hg	0,99	0,98	0,59	0,56	0,58	1,18	0,78	0,79	0,39
Ni	24,9	30,3	42,60	19,7	23,31	30,3	22,6	50,5	21,3
Pb	41,77	117,30	102,64	53,24	73,23	119,01	68,29	95,61	80,38
Zn	115,53	209,38	123,04	149,79	251,75	312,71	272,76	424,58	124,73
P2O5	509,25	17,14	26,82	73,82	118,05	118,05	25,43	10,22	<10
NH4	1,05	1,11	17,32	0,32	153,79	0,91	113,81	28,73	61,64
NO3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3
NO2	0,25	0,92	1,73	0,49	0,75	0,59	0,91	7,83	1,31
CN	<0,2	<0,2	0,61	<0,2	<0,2	0,79	<0,2	<0,2	<0,2

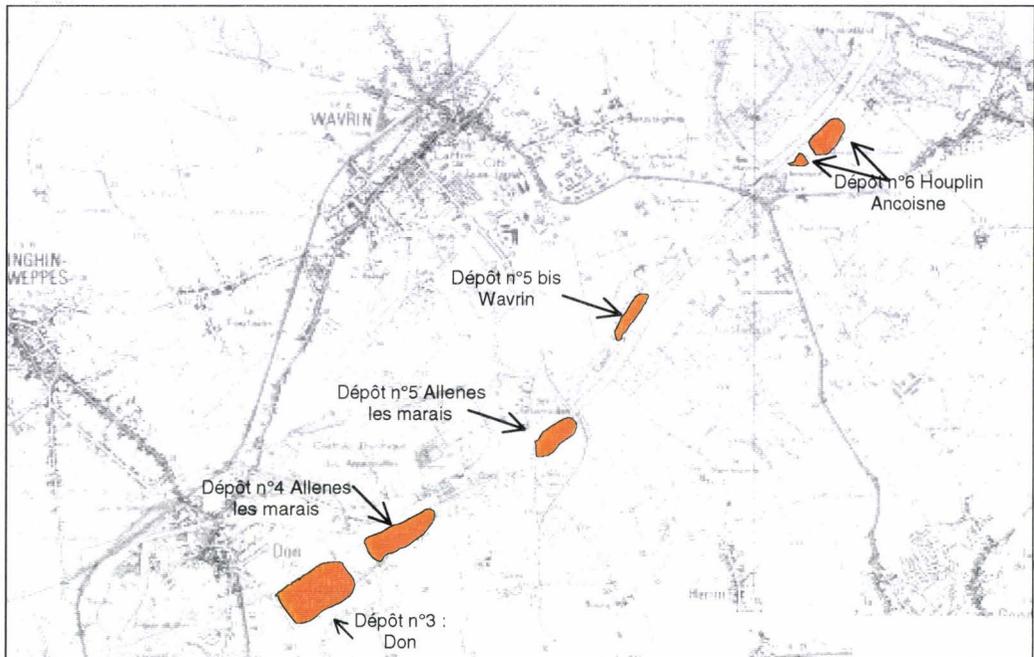
Les concentrations en métaux lourds sont faibles et ne montrent pas de tendance de l'amont vers l'aval. Par contre les concentrations en plomb sont élevées.

Les nitrates et l'ammoniaque augmentent de l'amont vers l'aval.

Les concentrations en nickel varient de 19, à 50,mg/kg sur le point S8.

Vu les très faibles teneurs en nickel dans l'eau de la Tortue et les faibles teneurs dans les sédiments, la Tortue ne semble pas présenter d'impact particulier dans la présence de nickel.

Figure III - A-36 : Plan d'implantation des dépôts de boues de curage



IV.3 Le dépôt de boues de curage du canal

Le long de la Deûle, il existe des zones de dépôts où sont stockés les sédiments de la Deûle provenant du curage et de l'élargissement de celle-ci dans les années 1970 (cf figure III-A-36). A l'époque aucune analyse n'a été effectuée pour connaître leur composition chimique. Aussi il nous a paru intéressant, vu leur situation proche des captages d'eau potable, d'effectuer quelques prélèvements afin de rechercher les métaux qui pourraient être contenus dans ces dépôts et d'étudier, le cas échéant, les risques pour l'eau souterraine.

Deux dépôts ont retenu notre attention du fait de leur emplacement. Sur le premier situé à Allenes-les-Marais (dépôt n°5), les résultats d'analyses n'ont rien révélé d'anormal car les teneurs en métaux trouvées dans les sols étaient du même ordre que celles observées sur tout le secteur du PIG des Ansereuilles.

Le second, situé sur la commune de Wavrin (dépôt n°5 bis), à hauteur du forage A11, a fait l'objet d'investigations plus poussées détaillées ci-après.

Un premier sondage a été effectué en Septembre 1998. Il a été transformé en piézomètre (Pz14) (cf. figure III-A-37) car situé près des forages, il se situait dans une zone intéressante pour la surveillance du niveau et des arrivées d'eau. Les résultats se sont révélés d'emblée dignes d'intérêt.

L'eau de la craie prélevée dans le piézomètre au droit du dépôt affichait 260 µg/l de nickel. Les mesures de pH et de Eh réalisées sur ce piézomètre avec la sonde multiparamètre ont donné les valeurs suivantes (cf. tableau III-A-24) :

Tableau III-A-24 : Mesures de pH, Eh, T et O₂ dissous dans le Pz14 des Ansereuilles

Pz14	pH	Eh (mvolts)	Prof (m)	T (°C)	O ₂ (mg/l)
	7,46	325	0,2	16,06	8,8
	7,57	310	1,9	11,47	4,02
	7,43	309	5,5	11,23	1,35
	7,37	308	13,6	11,15	1,09
	7,35	308	14,1	11,11	0,81

Depuis la création du piézomètre, une analyse par mois est effectuée sur l'eau de la craie et la teneur en nickel est constante à environ 260 µg/l .De plus si l'on fait un prélèvement sans pompage, à l'aide d'une "pipette", l'eau recueillie atteint les 600µg/l de nickel.

Un piézomètre captant la nappe des alluvions a également été réalisé. Il est situé en bordure du dépôt, entre le Pz14 et le forage 11 des Ansereuilles (cf. figure III-A-37).

Les analyses de l'eau de ce piézomètre font apparaître de très fortes concentrations en fer, manganèse et sulfates. Le fer et le manganèse témoignent d'un milieu réducteur. Les sulfates peuvent ainsi résulter de la décomposition de la pyrite ou du

gypse contenu dans les terrains. Les concentrations en nickel sont très variables, allant de 20 à 90 µg/l selon les conditions de prélèvement.

Des mesures à la sonde multiparamètre ont également été réalisées :

Eh = 297 mV

PH = 6.85

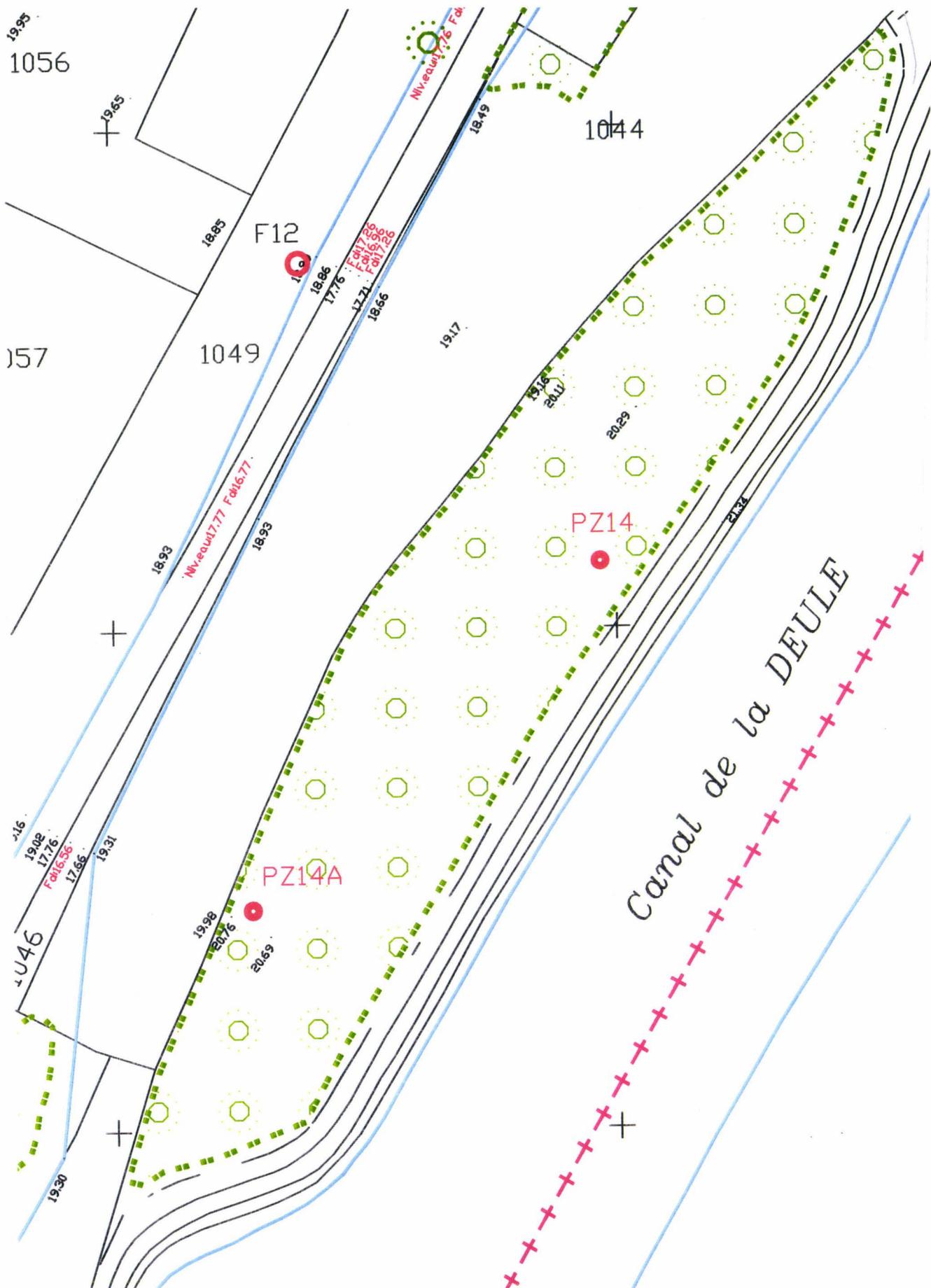
O₂ dissous = 2.26 mg/l

Ce dépôt a été constitué dans les années 1970, par les boues de curage et d'élargissement du canal, vraisemblablement très polluées à cette époque, quand les rejets des industries métallurgiques étaient très importants.

Les teneurs en métaux sur ce dépôt mesurées actuellement ne montrent pas de fortes concentrations en nickel. Elles sont comprises entre 20 et 50 mg/kg. Néanmoins on peut supposer qu'il en a contenu de grandes quantités qui ont été lessivées au cours du temps et se sont fixées dans la craie et sont relarguées de façon régulière comme tend à le montrer le prélèvement réalisé sans pompage sur le Pz14 avec une teneur de 600 µg/l. Puis lorsqu'il y a pompage, l'arrivée d'eau lointaine moins chargée en nickel dilue le prélèvement d'où des teneurs plus faibles, de 260 µg/l dans l'eau de la craie prélevée sur le Pz14.

Ce dépôt étant situé à proximité des forages contenant de fortes teneurs en nickel, à moins de 50 mètres des forages A11 et A12, il peut expliquer le "cône" de concentration que l'on observe sur la carte des isovaleurs de nickel (cf. figure III-A-3).

Figure III - A-37 : Plan du dépôt avec implantation des piézomètres Pz14 et Pz14a



V. SYNTHÈSE DES DONNÉES SUR LE CHAMP CAPTANT DES ANSEREUILLES

Les différentes investigations réalisées sur le champ captant des Ansereuilles ont eu pour buts successivement :

- d'identifier les sources d'apport potentielles en nickel,
- de connaître les conditions physico chimiques des différents milieux afin d'interpréter le comportement du nickel.
- d'évaluer le degré de pollution de la Deûle et son impact sur la qualité des eaux de la nappe de la craie,
- de comparer les concentrations actuelles à celles obtenues en 1984 afin de préciser si on est dans une phase d'augmentation ou de diminution,
- de prévoir l'impact d'un éventuel curage du cours d'eau sur la qualité de l'eau de la craie,
- de caractériser quelques sites d'apport potentiels, la Tortue et un dépôt de sédiments de curage,

Dès le début de la recherche, il m'est apparu que les sources d'apport potentielles en nickel sont multiples : le canal de la Deûle, la Tortue, les dépôts de sédiments de curage, les industries locales, sans négliger une origine naturelle possible.

- Concernant le canal de la Deûle, la première campagne d'échantillonnage de l'amont à l'aval m'a permis de constater une nette diminution de la pollution métallique depuis 1984 due à la réduction des rejets. De plus, la dérivation des eaux vers le canal d'Aire empêche le cheminement du flux métallique vers le champ captant des Ansereuilles.

La seconde campagne m'a permis de préciser l'évolution verticale des concentrations en métaux dans les sédiments de la Deûle. Ainsi, dans la phase solide, le nickel a une concentration constante de 0 à -90 cm, de l'ordre de 45 mg/kg, contrairement à la plupart des autres métaux, Pb, Zn Cd, qui sont retenus par les premiers centimètres de vases. Les extractions séquentielles ont montré que le nickel est principalement lié à la fraction résiduelle et aux oxydes de fer et de manganèse. Dans la phase liquide, les concentrations en nickel sont très faibles dans l'eau du canal et dans l'eau intersitielle des sédiments, et élevées dans la nappe de la craie.

En complément de ces deux campagnes, j'ai réalisé des mesures de pH et de potentiel redox dans les différentes eaux afin de pouvoir interpréter le comportement du nickel. On remarque ainsi une diminution du potentiel redox de la Deûle à la craie. Dans la Deûle, le nickel rejeté s'adsorbe sur les oxydes de fer et de manganèse des matières en suspension qui se déposent et forment la couche de sédiments. Dans les alluvions puis dans la craie, le potentiel redox diminue, les oxydes de fer et de manganèse sont alors réduits et libèrent le nickel d'où une augmentation des teneurs dans l'eau des alluvions et de la craie.

Ainsi on peut considérer que le canal de la Deûle a apporté durant de nombreuses années une quantité importante de nickel à hauteur du champ captant des Ansereuilles et que ce nickel a peu à peu été lessivé dans les couches superficielles pour se fixer plus en profondeur. Les forages le long de la Deûle se trouvant dans des conditions réductrices, le nickel piégé sur les oxydes de fer et de manganèse se trouve mis en solution par réduction. Ceci explique les fortes concentrations en nickel dans l'eau de la nappe de la craie.

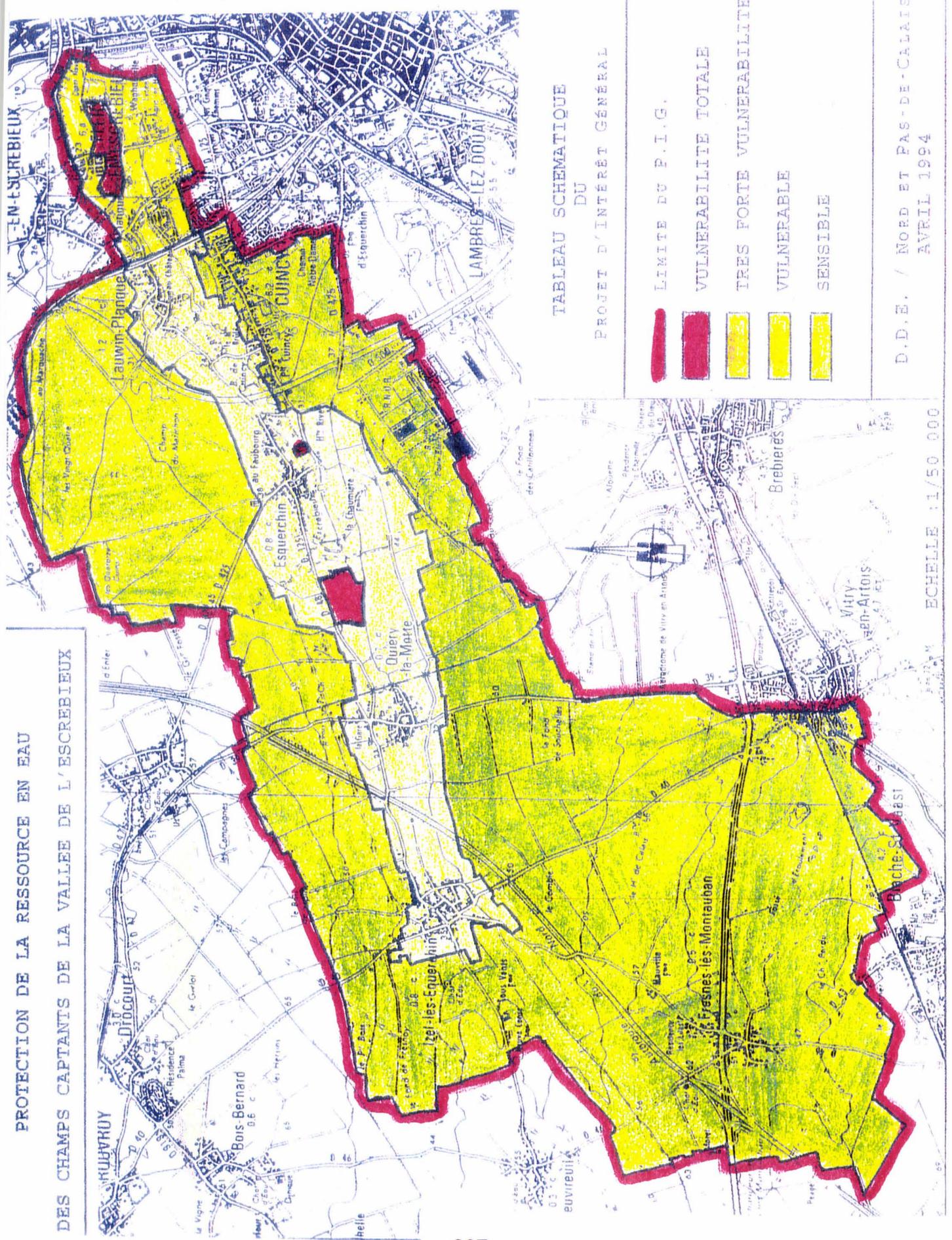
Etant donné que les rejets dans la Deûle ont fortement diminué et que le champ captant des Ansereuilles bénéficie maintenant de la "protection" du canal d'Aire, on peut prévoir que le stock de nickel ne va plus augmenter et que, à moyen ou long terme, les concentrations dans les sédiments mais aussi dans l'eau devraient décroître.

- L'étude de la Tortue, rigole d'assèchement qui longe les captages d'eau potable, montre que l'eau ainsi que les sédiments sont peu chargés en nickel. De plus, on n'a aucune preuve d'une infiltration dans la nappe de la craie. Vu les très faibles teneurs en nickel dans l'eau de la Tortue et les faibles teneurs dans les sédiments, la Tortue ne semble pas jouer un rôle particulier dans la présence de nickel.

- Le dépôt de sédiments situé le long de la Deûle, près des captages du marais, a été constitué dans les années 1970, par les boues de curage et d'élargissement du canal, vraisemblablement très polluées à cette époque, quand les rejets des industries métallurgiques étaient très importants. On peut donc supposer qu'il a contenu de grandes quantités de métaux et en particulier de nickel qui ont été lessivées au cours du temps, se sont fixées dans la craie et sont relarguées de façon régulière comme tend à le montrer le prélèvement réalisé sans pompage sur le Pz14 avec une teneur de 600 µg/l. Ce dépôt peut ainsi expliquer les très fortes teneurs observées sur le A10, A11 et A12 par rapport aux autres forages.

Les teneurs en nickel observées sur les captages du champ captant des Ansereuilles semblent être liées en partie à la pollution métallique ancienne générée par les industries métallurgiques et dont le vecteur est le canal de la Deûle, soit directement, soit par l'intermédiaire de dépôts de sédiments anciens. Néanmoins, l'expérience menée en Belgique, laisse penser qu'un apport naturel est possible, mais celui-ci n'a pu être mis en évidence jusqu'à maintenant. Cette piste est à approfondir, notamment par la mesure du rapport Co/Ni.

Figure III - B - 1 : Carte du PIG de l'Escrebieux



PROTECTION DE LA RESSOURCE EN EAU
DES CHAMPS CAPTANTS DE LA VALLEE DE L'ESCREBIEUX

TABLEAU SCHEMATIQUE
DU
PROJET D'INTERET GENERAL

- LIMITE DU P.I.G.
- VULNERABILITE TOTALE
- TRES FORTE VULNERABILITE
- VULNERABLE
- SENSIBLE

D.D.E. / NORD ET PAS-DE-CALAIS
AVRIL 1994

ECHELLE 1/50 000

B- LE CHAMP CAPTANT DE FLERS EN ESCREBIEUX

I. INTRODUCTION

Le champ captant de Flers en Escrebieux est situé au Nord Ouest de la Ville de Douai, le long de la vallée de l'Escrebieux. Il comprend 8 forages, dont 6 appartiennent à la Société des Eaux du Nord (S.E.N.) et 2 à la Société des Eaux de Douai (S.E.D.). Une partie de l'eau produite sert à alimenter la métropole lilloise et le reste dessert la ville de Douai.

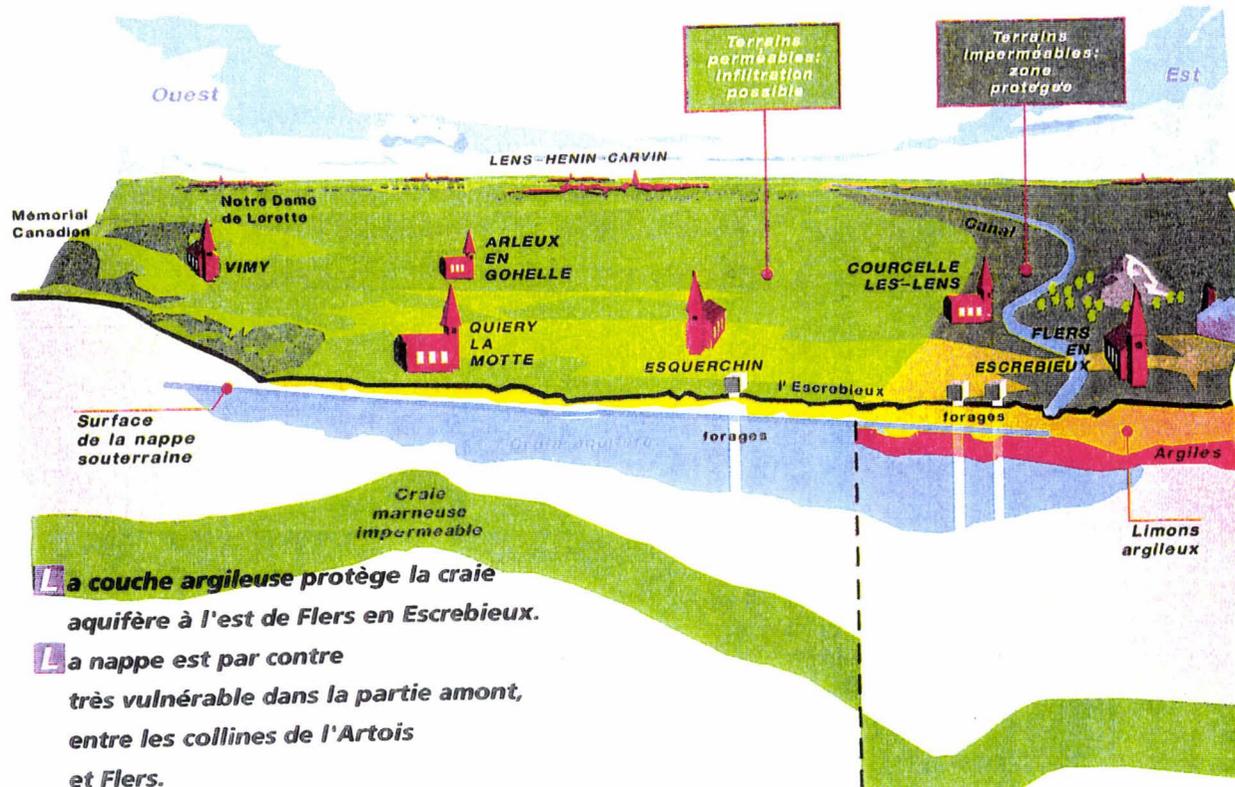
Du fait de l'importance stratégique de la ressource en eau dans ce secteur, un Projet d'Intérêt Général (P.I.G.) au titre de la protection des eaux a été mis en place (cf. figure III-B-1). Le P.I.G. s'étend sur plusieurs communes du bassin versant de l'Escrebieux du Nord et du Pas-de-Calais : Biache St Vaast, Cuincy, Esquerchin, Flers en Escrebieux, Fresnes les Montauban, Izel les Esquerchin, Lauwin Planque, Neuvireuil, Quiéry la Motte et Vitry en Artois (DDE, 1994).

Certains forages du champ captant de Flers-en-Escrebieux contiennent du nickel à des concentrations allant jusque 45 µg/l ce qui est supérieur à la nouvelle directive européenne. Une étude a été entamée afin de déterminer comme pour le champ captant des Ansereuilles, la source ou les sources d'apport en nickel et son cheminement vers la nappe.

La différence principale avec les Ansereuilles réside dans le contexte géologique car à Flers en Escrebieux on se situe en frange du recouvrement tertiaire. Néanmoins, les conditions réductrices développées ici lors du passage en captivité peuvent être rapprochées de la frange réductrice qui se crée le long du canal de la Deûle et il sera intéressant de comparer le comportement des éléments sur ces deux cas de figure.

Figure III - B- 2 : Schématisation de la géologie du PIG de Flers en Escrebieux

(d'après "Epure" journal du SIADO (Syndicat Intercommunal d'Assainissement de la région de Douai), mars 1993)



1.1 Contexte géologique

Dans l'Ouest du P.I.G., la craie du Sénonien et du Turonien supérieur est recouverte d'une couche de limons d'épaisseur maximale de 5 mètres. Dans ce secteur on ne trouve pas de nappe superficielle. Le champ captant d'Esquerchin est situé dans cette zone.

Dans la partie Est, à partir de la RN 43, apparaît un recouvrement tertiaire argileux qui correspond à la bordure du bassin d'Orchies qui est de 5 mètres au niveau du champ captant de Flers en Escrebieux. Toutefois, cette couche d'argile peut être par endroits altérée voire inexistante et ne protège pas toujours la nappe des infiltrations venant de la surface.

Ces deux secteurs sont séparés par un réseau de failles (cf. figure III-B-2) indiqué sur la carte géologique et localisé approximativement entre le Petit Cuincy et la rocade de contournement de Douai (BRGM a et b).

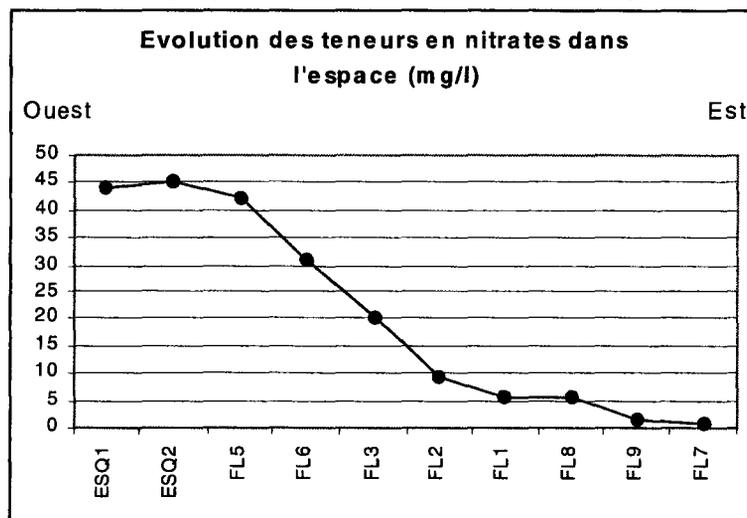
1.2 Contexte hydrogéologique

Le bassin versant de l'Escrebieux s'étend sur une superficie d'environ 4500 hectares et suit la vallée de l'Escrebieux. L'Escrebieux est un petit cours d'eau naturel qui autrefois drainait la nappe de la craie mais qui maintenant a la particularité d'être la plupart du temps à sec suite aux forts pompages et à la baisse du niveau piézométrique de la nappe. Le niveau statique de la nappe oscille entre la surface et 20 mètres de profondeur.

Le champ captant de Flers en Escrebieux capte la nappe de la craie. Le sens d'écoulement est orienté de l'Ouest Sud Ouest vers l' Est Nord Est (OSO/ENE), l'axe de drainance étant la vallée de l'Escrebieux. Plus localement l'alimentation du champ captant se fait latéralement, avec éventuellement quelques variations résultant de fractures. Pour le champ captant de Flers en Escrebieux, il y a plusieurs directions d'alimentation, ouest, nord et sud-ouest.

La nappe est libre à l'Ouest (Quiéry la Motte, Esquerchin) et captive à l'Est sur le territoire de Flers-en-Escrebieux où elle est recouverte par une couche d'Argile de Louvil. Le champ captant de Flers en Escrebieux bénéficie donc d'une dénitrification naturelle car il est situé au passage entre la zone libre et la zone captive. Le phénomène de dénitrification qui affecte l'eau de la craie se traduit par une décroissance des teneurs en nitrates.

Figure III - B- 3 : Graphique de l'évolution des nitrates dans l'espace, de l'ouest vers l'est



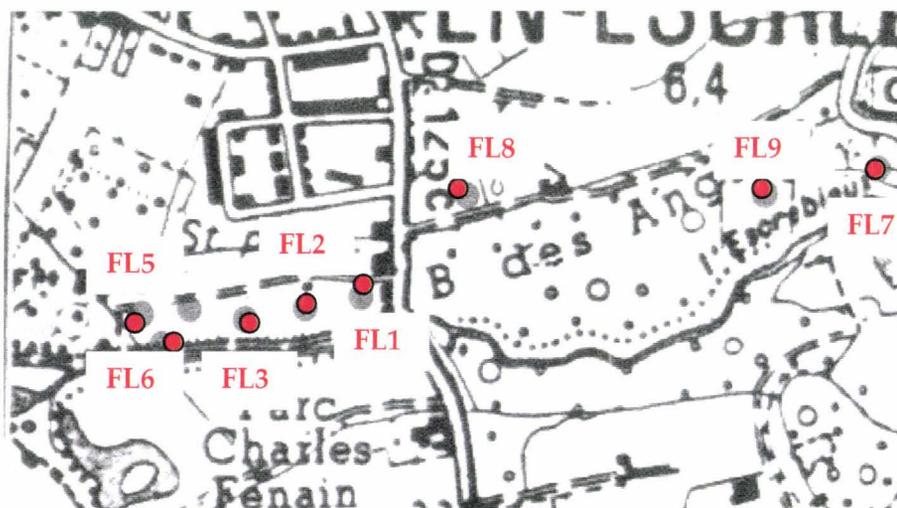
On remarque sur ce graphique que les forages d'Esquerchin, situés en nappe libre contiennent de 40 à 45 mg/l de nitrates. Plus on va vers l'est donc vers la couverture argileuse, plus la concentration en nitrates diminue pour atteindre une valeur quasi nulle sur le FL7.

I.3 Problématique

L'eau prélevée sur le champ captant de Flers en Escrebieux est de caractère carbonaté, sulfaté, chloruré, calcique, sodique et magnésienne. Sa qualité est bonne malgré la présence de quelques paramètres indésirables :

- OHV : 1,1,1 trichloréthane et trichloréthylène à 5,2 et 4.4 µg/l sur le FL1, 0.65 et 0.4 µg/l sur le FL2, 1.3 et 0.8 µg/l sur le FL3, trichloréthylène à 4.2 µg/l sur le FL5, bromodichlorométhane et chlorodibromométhane à 0.5 et 1.3 µg/l sur le FL6.
- Pesticides : atrazine à 30 ng/l sur le FL6
- Nickel : des teneurs en nickel supérieures à la nouvelle norme européenne de 20 µg/l sont observées sur certains forages du champ captant depuis quelques années. Il s'agit des forages FL1 à FL3 et FL8 avec des teneurs s'échelonnant de 26 à 42 µg/l et stables dans le temps (cf. annexe 7).

Figure III - B- 4 : Carte d'implantation des forages du champ captant de Flers en Escrebieux



II. INVESTIGATIONS

J'ai mené cette étude selon deux objectifs principaux : premièrement déterminer la source d'apport en nickel et deuxièmement expliquer sa présence dans l'eau de la craie à certains endroits.

II.1 Recherche de la source d'apport

II.1.1 1^{ère} étape :

En Novembre 1997, une première étape de la recherche sur les causes de la présence de nickel a consisté à modifier la stratégie de pompage, entraînant une modification des écoulements d'eau. Le but était d'observer les incidences des débits sur les

concentrations en nickel au droit des forages afin de détecter d'éventuels changements (SEN, 1997).

Tableau III- B- 1 : Teneurs moyennes en nickel et débits des forages

Forage	Fl1	Fl2	Fl3	Fl5	Fl6	Fl7	Fl8	Fl9	Rft
Teneur en µg/l	35	42	26	10	17	3	38	10	18
Débit (m ³ /h)	330	240	350	480	410	180	400	340	1200
Flux (g/h)	11	10	9	5	7	0	15	3	21

La stratégie de pompage adoptée conduit à augmenter les débits prélevés sur les forages 5, 6, 7 et 9 dont les teneurs en nickel sont faibles et de suivre régulièrement l'évolution des teneurs de chacun des forages afin d'étudier la migration du nickel dans le champ captant.

Cette stratégie de pompage m'a permis l'observation de l'évolution pendant 1 an et demi et donne les résultats suivants :

- on ne constate pas d'évolution des teneurs en nickel malgré la forte mobilité connue du nickel et de la proximité des forages entre eux (200 m entre FL7 et FL8).
- on observe une diminution des concentrations en nitrates sur les forages qui ont été arrêtés (FL1, FL2, FL3 et FL8) et une augmentation sur les autres.

Il n'y a donc pas de migration du front de concentration en nickel.

II.1.2 2^{ème} étape

Notre secteur d'étude se situe à la jonction de deux cartes géologiques et l'on observe des incohérences au passage de l'une à l'autre. On passe brutalement d'une zone à couverture argileuse à une zone sans recouvrement. Ces cartes ont été réalisées par des auteurs différents, à des époques différentes et ont fait l'objet d'interprétations divergentes.

Une étude spécifique a été engagée pour approfondir la connaissance de la structure géologique du secteur en réalisant des sondages au voisinage du champ captant de Flers en Escrebieux (cf. figure III-B-5). Ces sondages, effectués à la tarière hélicoïdale, sont descendus jusqu'à la nappe de la craie avec prise d'échantillons de sédiments tous les 50 cm puis poursuivis sur quelques mètres dans la nappe. On a ainsi pu dresser une carte plus précise de la présence de l'argile de Louvil et de son épaisseur (cf. figure III-B-6).

Une première série de huit sondages géologiques (S'1 à S'8) ont été réalisés en 1996 le long de l'Escrebieux (SOREG, 1996) afin de déterminer l'épaisseur de la couverture et de localiser le réseau de failles (cf. figure III-B-5). Ces sondages ont mis en évidence l'existence de deux zones distinctes :

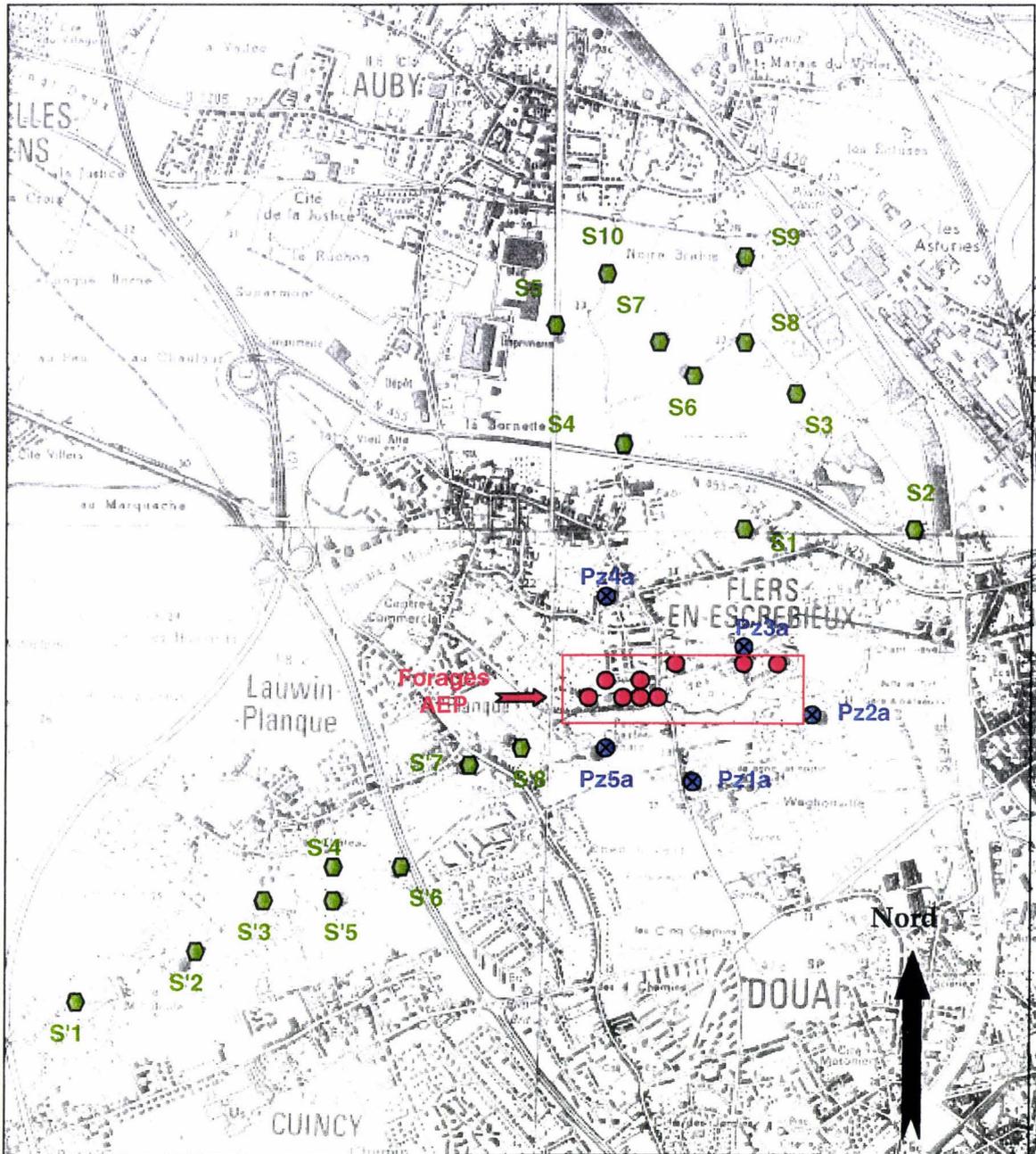
- dans la partie Ouest on trouve des alluvions de fond de vallée sur quelques mètres.

- dans la partie Est on trouve des alluvions sur une assise argilo-sableuse plus ou moins tuffacée du landénien, le tout reposant sur la craie.
- Un ensemble de petites failles a été trouvé entre les sondages S5 et S6.

Afin d'affiner encore la limite de la couverture argileuse dans la partie Est, d'autres sondages ont été réalisés au Nord du champ captant, S1 à S10 (cf. figure III-B-5).

- Entre le champ captant et la RN 455, 4 sondages géologiques ont montré que l'épaisseur d'argile varie dans ce secteur de 6 à 8 mètres.
- Entre la RN 455 et l'Union minière d'Auby, 6 autres sondages démontrent des épaisseurs d'argile beaucoup plus faibles voire inexistantes.

Figure III - B- 5 : Implantation des sondages géologiques et des piézomètres



Une carte plus précise du recouvrement tertiaire argileux (cf figure III-B-6) a pu être tracée et met en évidence une zone dépourvue de protection au nord-nord-ouest du champ captant ce qui n'apparaît pas sur les cartes géologiques de la région. Il existe une zone vulnérable au Nord du champ captant occupée par des bassins de décantation d'une industrie métallurgique. Il sera donc intéressant d'approfondir les recherches dans ce secteur.

Figure III - B - 6 : Carte de localisation du recouvrement argileux



II.1.3 3^{ème} étape

Plusieurs piézomètres captant la nappe des sables (Pz1a à Pz5a) ont été réalisés afin de vérifier la présence d'une nappe superficielle (cf. figure III-B-5). Des échantillons d'eau ont ainsi été prélevés en évitant toute pollution. Ces piézomètres ainsi que les sondages précédents ont été réalisés afin d'observer une éventuelle migration de la nappe des sables vers la nappe de la craie.

Après interprétation des résultats, cette phase permettra d'émettre de nouvelles hypothèses concernant l'origine et le mode de migration (drainance, infiltration verticale préférentielle) de la pollution de ces forages par le nickel.

Nous avons profité des échantillons récupérés lors des sondages et des piézomètres pour analyser la teneur en nickel dans les sols du secteur. Les résultats sont détaillés ci-après dans le tableau III-B-2 :

Tableau III- B- 2 : Analyses de nickel sur des échantillons de sols à Flers en Escrebieux

Sondage	Profondeur	Horizon	[Ni] en mg/kg
Pz1 lycée agricole	1,5-2m	sable fin	24.7
	7,8-8m	argile	20.79
S1	2-2,5m	sable	12.68
	4,5-5m	argile	36.27
	11-11,5m	Sable	31.83
	11,5-12m	craie	7.6
S2	1-1,5m	Sable très fin	16.88
	8,2-8,5m	Argile	33.47
	12-12.5m	Sable très fin	17.46
	12,5-13m	craie	7.44
S3	1-1.5m	Sable très fin	14.21
	6.5-7m	argile	35.75
	11-11,5m	argile	26.71
	13-13,5m	craie	16.29
S4	0-0,5m	remblai	25.69
	1-1,5m	sable très fin	29.87
	8,5-9m	argile	33.47
	14,5-15m	craie	4.55
Pz3 parc SEN	1,5-2 m	Sable très fin	22.24
	4,5-6m	argile	35.88
Pz5 parc Fenain	0,5-1,3m	Silt argilo sableux	20.6
	4,8-5,3m	argile	37.02

On constate que les concentrations en nickel dans les sols ne sont pas très élevées, elles restent dans la moyenne nationale avec un maximum de 37 mg/kg. Ces teneurs correspondent au fond naturel régional et ne témoignent pas d'une pollution anthropique.

Dans la craie, les teneurs diminuent très fortement, le nickel étant vraisemblablement désorbé et libéré en solution dans l'eau de la nappe.

Des échantillons d'eau ont également été prélevés lors de la réalisation des sondages géologiques ainsi que sur plusieurs piézomètres captant la nappe superficielle et celle de la craie. Dans l'enceinte du champ captant on dispose de quelques piézomètres (cf figure III-B-5) : l'ancien forage FL4 sert maintenant de piézomètre et face au FL2 existent trois piézomètres en flûte de pan. Tous ces échantillons ont fait l'objet d'une recherche du nickel ; les résultats ont été regroupés dans le tableau III-B-3 par type de nappe.

Tableau III- B- 3 : Analyses de nickel sur les eaux échantillonnées.

Lieu de prélèvement	[Ni]Nappe des sables en µg/l	[Ni] nappe de la craie en µg/l	pH	Eh (mV)
FL4 (craie)		31	7.1	293
Flute1 (8m) alluvions	13		6.94	368
Flute2 (15m) alluvions	50*		7.14	304
Flute3 (20m) alluvions		54		
S1		5		
S2		9		
S3		9		
S4		8		
S5	64*			
S6	6	31		
S7		29		
S8		13		
S9		66		
Pz1a	12	21		
Pz2a	5	<5		
Pz3a	17	20		
Pz4a	8	14		
Pz5a	<5	<5		

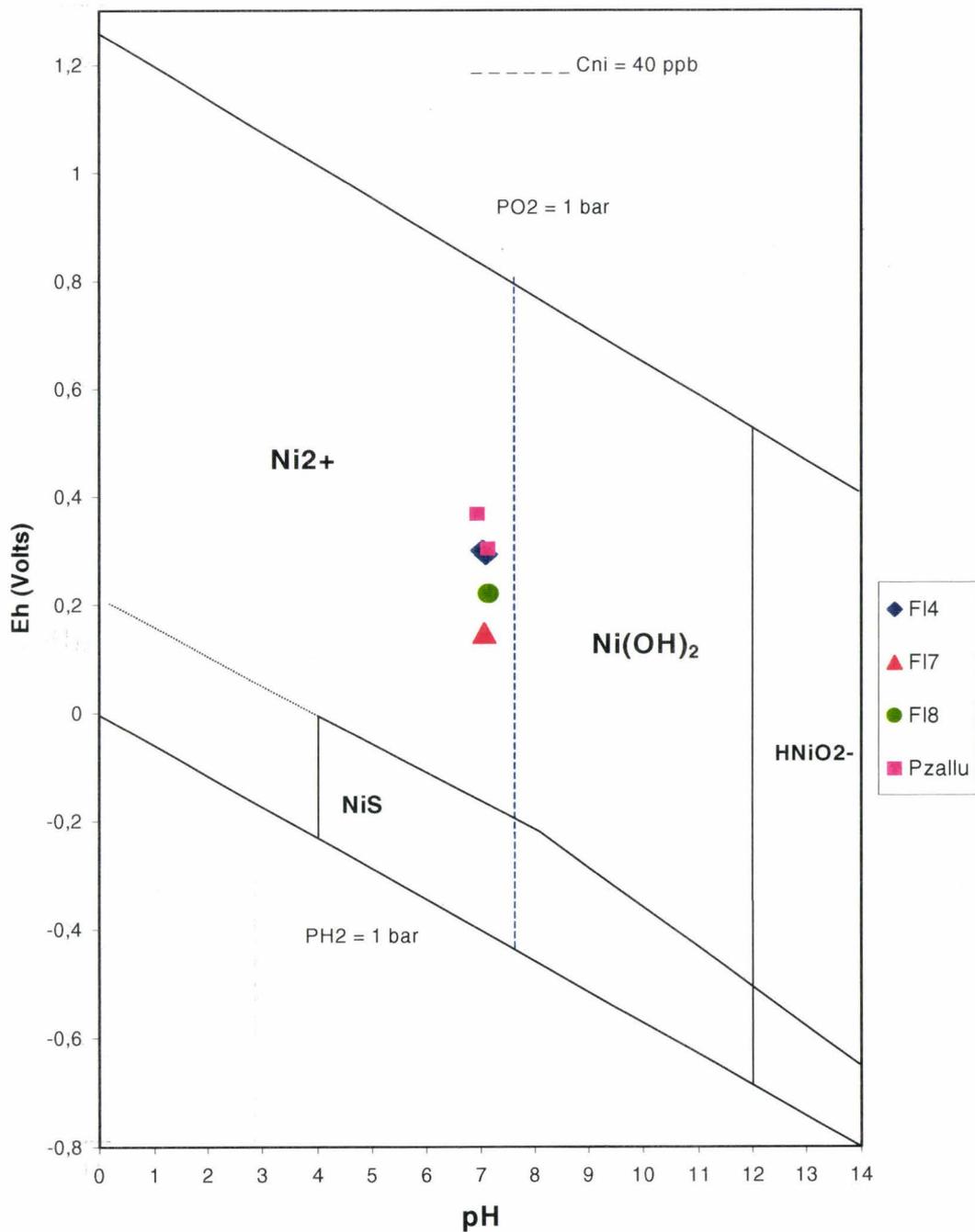
* : mélange éventuel entre les nappes lors du prélèvement

En règle générale, la concentration en nickel est plus élevée dans la nappe de la craie que dans celle des alluvions. Sur S5, le prélèvement ayant été fait sans tubage on ne peut être sûr d'avoir isolé complètement la nappe superficielle de la nappe de la craie.

On remarque que les sondages S5, S6, S7, S8, S9 contiennent du nickel . Ils sont situés dans une zone où une absence de couverture argileuse a été mise en évidence. Cette zone est donc à surveiller car c'est la seule où l'on a trouvé du nickel.

Quelques mesures de pH et de Eh ont pu être réalisées in situ grâce à la sonde multiparamètre. Ces points ont été placés sur le diagramme Eh-pH du nickel.

Figure III - B- 7 : Situation des différents types d'eau sur le diagramme Eh-pH du nickel



Les points échantillonnés présentent tous une eau dont le pH est quasiment identique et proche de 7. Seul le Eh varie de 368 à 147 mV des alluvions vers la craie. Ainsi dans la nappe de la craie, les conditions sont moins oxydantes que dans celle des alluvions. Sur le diagramme on voit que le nickel se trouve sous la forme ionique Ni²⁺ donc soluble et mobile mais peut être adsorbé sur des oxydes de manganèse et de fer et, dans une moindre mesure, sur des matières organiques notamment acides humiques et fulviques.

II.2 Recherche du mécanisme d'apparition du nickel sur les forages

Le champ captant de Flers en Escrebieux se situe sur la frange de passage en captivité de la nappe de la craie. A cet endroit, une dénitrification s'opère. Celle-ci est démontrée par la diminution des teneurs en nitrates et a été confirmée grâce à des mesures isotopique du $\delta^{15}\text{N}$ (Mariotti et Landreau, 1985).

Le développement de conditions réductrices est également mis en évidence par une diminution du potentiel redox. De 293 mV sur le FL8 on passe à 220 mV sur le FL4 puis à 147 mV sur le FL7 situé en nappe captive.

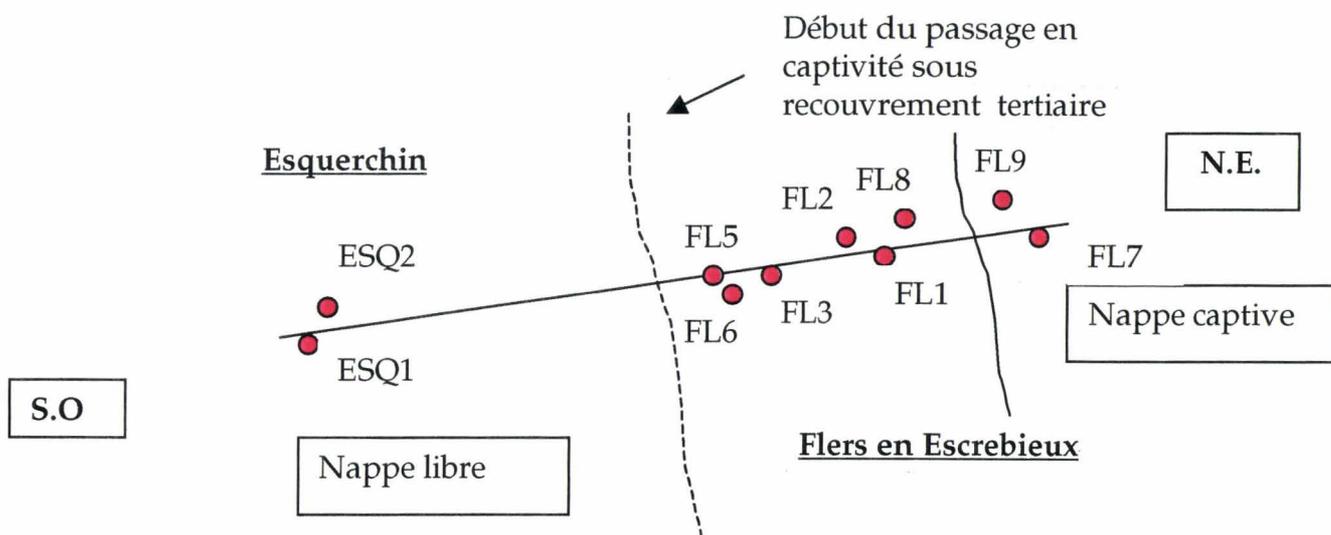
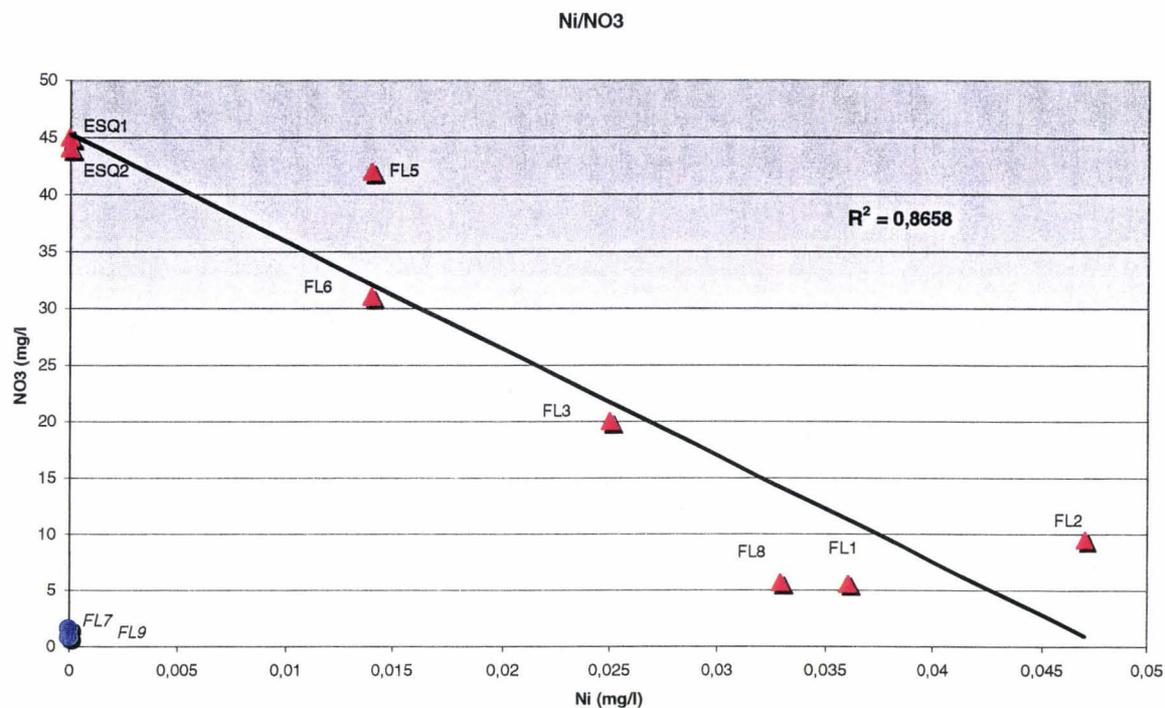
Aussi, il me paraît intéressant de regarder l'évolution d'un certain nombre de paramètres liés aux conditions d'oxygénation de la nappe lors de ce passage en captivité et de voir l'influence sur les concentrations en nickel.

Tableau III- B- 4 : Evolution des teneurs en nitrates, nickel, sulfates, fer, COT, pH et Eh lors du passage en captivité

	(mg/l)	NO3	SO4	Fe	COT	pH	Eh	Ni
Passage en captivité ↓	ESQ1	44	22	0,005	0,8			<0.005
	ESQ2	45	27	0,01	1,2			<0.005
	FL5	42	88	0,01	1,2			0,014
	FL6	31	98	0,01	1,55			0,014
	FL3	20	90	0,05	1,1			0,025
	FL4					7.1	293	0,040
	FL2	9,5	105	0,05	1,25			0,047
	FL1	5,6	96	0,05	1,1			0,036
	FL8	5,7	150	0,01	1,25	7.16	220	0,033
	FL9	1,6	148	0,38	1,3			<0.005
	FL7	0,8	106	1	1,5	7.08	147	<0.005

II.2.1 Relation entre le nickel et les nitrates

Figure III - B- 8 : Relation entre les concentrations en nickel et en nitrates sur les forages de Flers en Escrebieux et d'Esquerchin



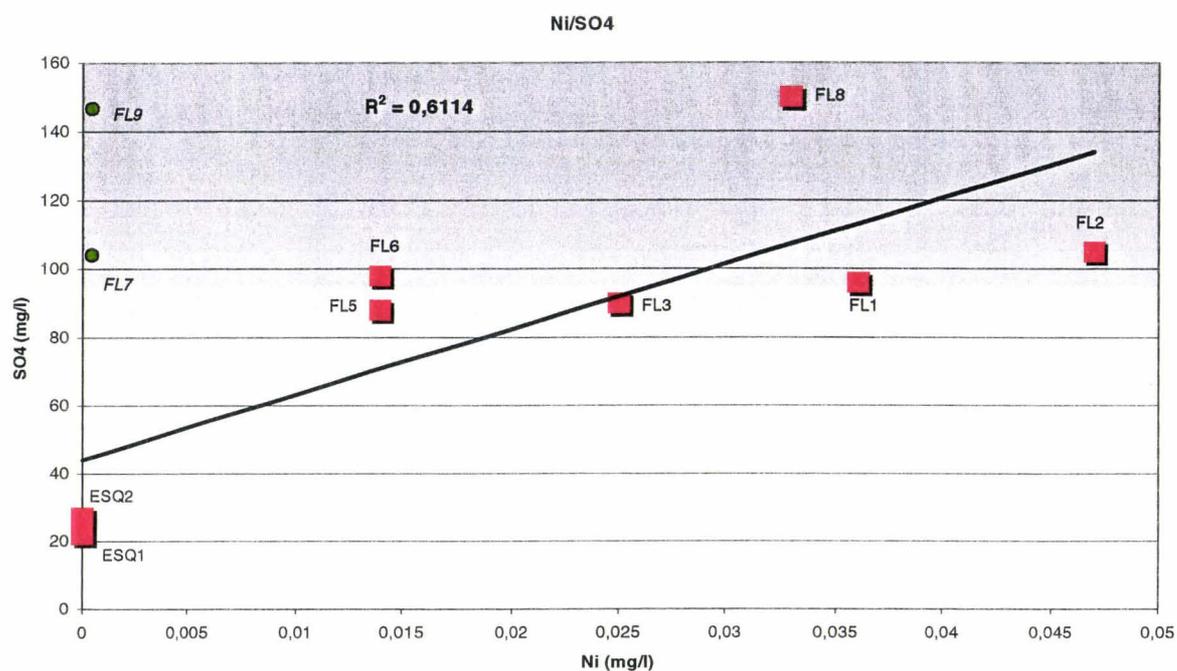
Si on place les forages dans l'ordre, du moins captif au plus captif, on remarque que parallèlement à la diminution des teneurs en nitrates, celles en nickel augmentent.

Il existe une corrélation négative entre les concentrations en nickel et en nitrates sur les forages de Flers-en-Escrebieux. Seuls les forages FL7 et FL9, situés en recouvrement ne suivent pas la règle. (cf. figure III-B-8).

Il semble donc que lors du passage en captivité, les conditions qui conduisent à la dénitrification, sont favorables à l'apparition de l'élément nickel.

II.2.2 Relation entre le nickel et les sulfates

Figure III - B- 9 : Etude de la relation entre le nickel et les sulfates sur les forages de Flers en Escrebieux

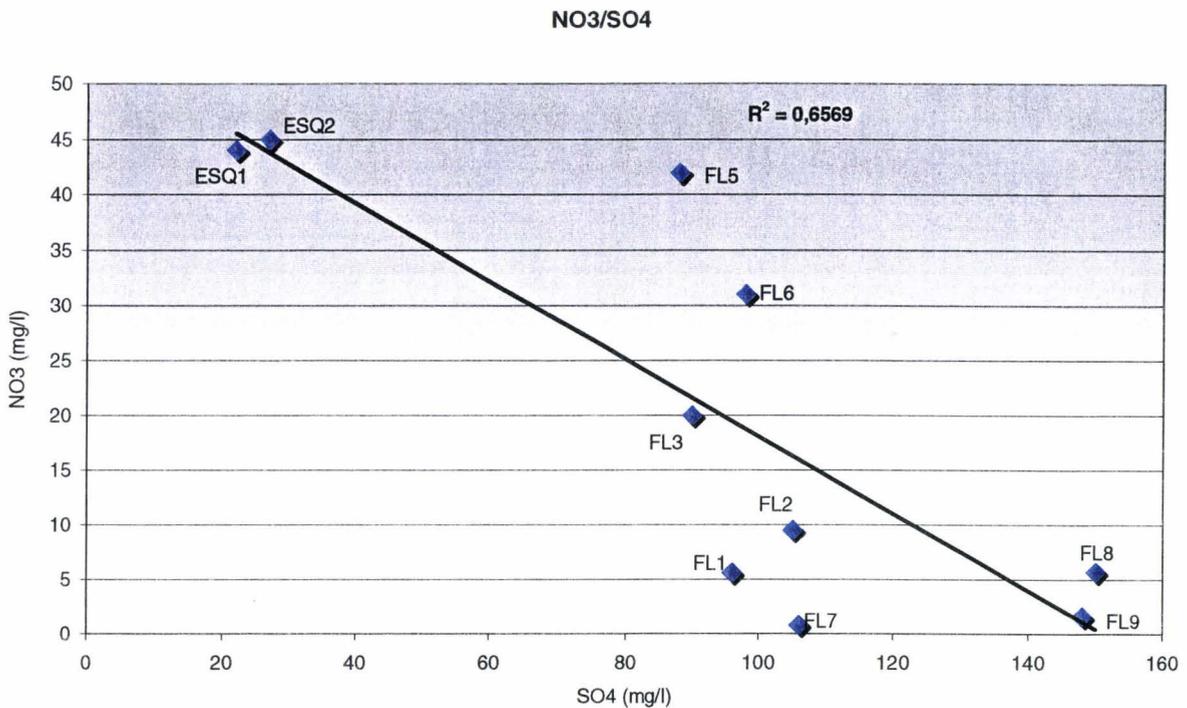


On voit que les sulfates augmentent parallèlement au nickel avec une corrélation $R^2 = 0.6114$. Il existe une bonne corrélation entre les concentrations en nickel et celles en sulfates, comme dans les eaux de Belgique. Une origine naturelle du nickel est donc à envisager.

Néanmoins, l'apparition de sulfates peut être liée au phénomène de dénitrification et il paraît intéressant d'étudier cette hypothèse.

II.2.3 Relation entre les nitrates et les sulfates

Figure III - B- 10 : Etude de la relation entre les nitrates et les sulfates sur le champ captant de Flers en Escrebieux



On remarque que les concentrations en nitrates et en sulfates présentent une bonne corrélation avec un coefficient $R^2 = 0.6569$. Lors du passage en captivité, les concentrations en nitrates diminuent et celles en sulfates augmentent.

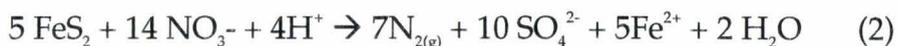
II.2.4 Interprétation

La réaction de dénitrification peut apparaître en dessous d'un potentiel redox de 746 mV et peut se produire de différentes manières et principalement :

- avec oxydation de la matière organique, la réaction étant catalysée par des bactéries hétérotrophes :



- avec oxydation d'un substrat minéral, par intervention de bactéries chimiolithotrophes :



Parallèlement, d'autres composés minéraux oxydables sont susceptibles de participer à la réaction d'oxydo-réduction avec les nitrates. Mariotti (1992), a classé les espèces chimiques qui ont un rôle dans la réaction d'oxydo-réduction par ordre de potentiels décroissants

Tableau III- B- 5 : Processus redox se produisant dans un aquifère clos , classés par potentiels décroissants (Mariotti, 1992)

Respiration aérobie	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Dénitrification	$\text{CH}_2\text{O} + 4/5 \text{NO}_3^- + 4/5 \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2/5 \text{N}_2 + 7/5 \text{H}_2\text{O}$
Réduction de Mn (IV)	$\text{CH}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Réduction de Fe (III)	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Réduction des sulfates	$\text{CH}_2\text{O} + 1/2 \text{SO}_4^{2-} + 1/2 \text{H}^+ \rightarrow 1/2 \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
Fermentation méthanique	$\text{CH}_2\text{O} + 1/2 \text{CO}_2 \rightarrow 1/2 \text{CH}_4 + \text{CO}_2$

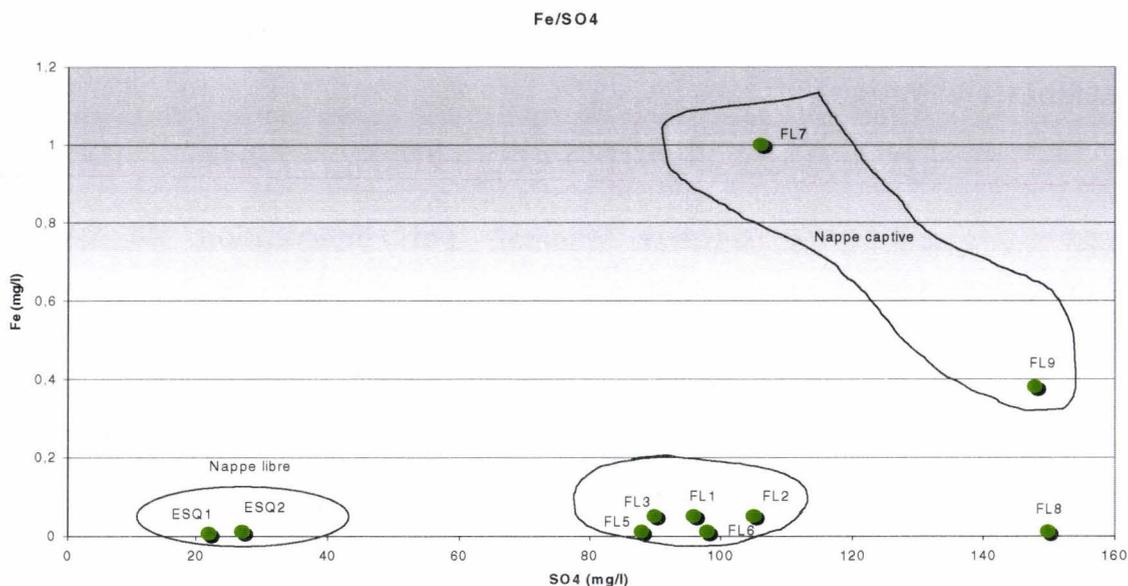
Ces différentes réactions peuvent servir à expliquer la présence de nickel sur certains forages :

a) l'apparition de nickel dans l'eau de la nappe de la craie est liée au passage en captivité par apparition de conditions réductrices. Ce nickel est vraisemblablement libéré en solution par réduction des oxydes de manganèse et de fer.

b) on observe également une augmentation des teneurs en sulfates ce qui paraît en contradiction avec la réduction des sulfates qui se produit en milieu réducteur. Le potentiel redox du milieu n'est pas assez fortement réducteur pour que la réduction des sulfates ait lieu. En effet celle-ci se produit dans un milieu très réducteur, de Eh négatif, ce qui n'a pas été observé. Ces sulfates peuvent avoir plusieurs origines :

- soit les sulfates proviennent de la dissolution du gypse contenu dans l'horizon superficiel,
- soit la réaction de dénitrification se fait entre les nitrates et les pyrites selon l'équation (2) ce qui expliquerait que les concentrations en sulfates augmentent parallèlement à la diminution des nitrates. Les pyrites pouvant contenir du nickel, cela expliquerait l'augmentation simultanée du nickel. Par contre on n'observe pas d'augmentation simultanée des concentrations en fer dissous provenant de l'oxydation des pyrites comme le montre la figure III-B-11.

Figure III - B- 11 : Etude de la relation entre le fer dissous et les sulfates sur le champ captant de Flers en Escrebieux



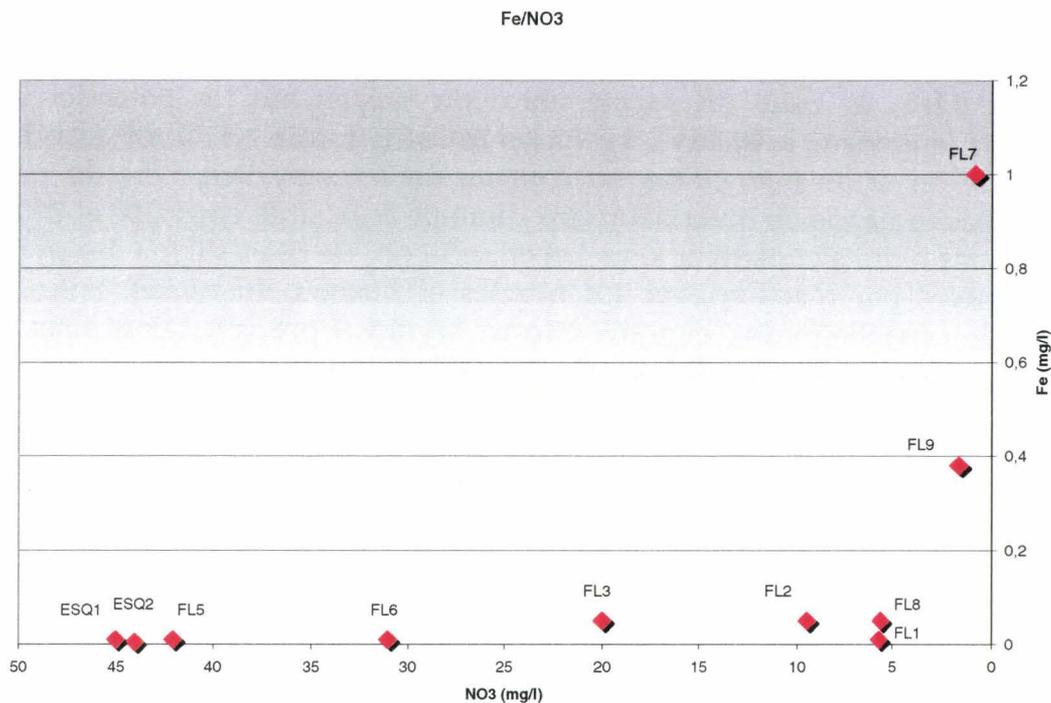
Le fer n'apparaît que sur les forages FL7 et FL9 en nappe captive. Il peut en fait se produire une réaction secondaire entre le fer ferreux et les nitrates :



Cette réaction empêche l'apparition du fer ferreux soluble tant que les espèces oxydées NO_3^- et O_2 n'ont pas disparu. Ce phénomène est illustré par la figure III-B-12. Edmunds a d'ailleurs montré la non-coexistence du fer dissous et des nitrates dans un milieu clos (Edmunds et al., 1992).

Sur la figure III-B-12, on voit bien que le fer dissous n'apparaît que lorsque les nitrates ont disparu.

Figure III - B- 12 : Etude de la relation Fe/NO3 sur le champs captant de Flers en Escrebieux



Sur les différents graphiques qui ont été tracés, on remarque généralement que les forages peuvent être regroupés en trois groupes : les forages ESQ1 et ESQ2, les forages FL5, FL6, FL3, FL2, FL1 et FL8 et les forages FL7 et FL9.

Ces différents groupes peuvent être rapprochés des trois zones décrites par Champ et al, 1979. Ils ont défini trois zones principales successives dans un aquifère clos (dans Mariotti,1992) et ont évalué la mobilité et la concentration des métaux de transition dans chacune de ces zones.

- Zone : $\text{O}_2\text{-NO}_3^-$: l'eau est oxydante, les éléments mobiles sont ceux qui sont solubles sous forme d'oxyanions à valence élevée : N, S, U, Cr et les éléments immobiles sont ceux qui forment des oxydes métalliques à valence élevée : Fe et Mn. Cette zone a un potentiel redox supérieur à 300mV. Cette zone correspond aux forages d'Esquerchin ESQ1 et ESQ2.

- Zone : Fe-Mn. Fe(II) et Mn(II) sont stables dans cet environnement réducteur. Ils sont plus solubles que les formes hydroxydes qui se dissolvent et deviennent mobiles sous forme réduite. Des éléments de transition comme Zn, Co, Ni, Cu qui auraient pu être incorporés dans les oxydes de fer et de manganèse apparaissent en solution. Le potentiel redox est compris entre 300 et 100 mV. Cette zone est représentée par les forages FL5, FL6, FL3, FL2, FL1, FL8 où du nickel apparaît.
- Zone : S²⁻. L'eau est suffisamment réductrice pour qu'apparaissent des bactéries sulfato-réductrices. Dans cette zone les éléments forment des sulfures insolubles (Fe, Mn, Co, Cr, Ni, Cu). Le potentiel redox est inférieur à 100mV. Les forages FL7 et FL9 se situent dans cette zone bien que le potentiel redox mesuré ne soit pas suffisamment réducteur.

Le nickel qui apparaît sur les forages de Flers en Escrebieux est donc lié aux variations des conditions oxydo-réductrices de la nappe de la craie au passage en captivité. Dans la zone de nappe libre, sur Esquerchin, le potentiel redox est important (supérieur à 400mV). Le nickel est sous forme Ni²⁺, il est adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse ou contenu dans les pyrites. Lors du passage en captivité de la nappe, le potentiel redox diminue et se situe entre 100 et 300 mV. Les oxydes sont réduits et libèrent le nickel en solution. De plus, s'il y a des pyrites, elles sont oxydées par réaction avec les nitrates et libèrent du nickel. Enfin, en zone captive, le potentiel redox diminue encore. Le nickel précipite alors sous forme de sulfures, il est ainsi éliminé de l'eau de la craie.

III. SYNTHÈSE DES DONNÉES SUR LE CHAMP CAPTANT DE FLERS-EN-ESCREBIEUX

Les recherches que j'ai menées sur le champ captant de Flers-en-Escrebieux ont pris deux orientations : la première est la recherche de la source d'apport en nickel et la seconde concerne l'explication du mécanisme d'apparition du nickel dans la nappe de la craie sur certains forages.

Afin de déterminer la source d'apport, une étude complémentaire de la structure géologique du secteur a été menée afin de déterminer des zones de vulnérabilité de la nappe de la craie aux pollutions de surface. Ainsi la réalisation de nombreux sondages géologiques a mis en évidence une quasi absence de couverture argileuse au Nord du champ captant, rendant la nappe vulnérable du fait de la présence d'industries à cet endroit. Des piézomètres dans la nappe superficielle ont montré l'absence de nickel dans cet horizon ce qui exclut un apport par drainance de cette nappe.

Concernant l'apparition du nickel sur certains forages du champ captant, un phénomène intéressant a pu être mis en évidence. En effet, les concentrations en nickel augmentent lors du passage en captivité de la nappe et sont liées aux conditions particulières qui se développent et qui sont également responsables de la dénitrification.

Dans la zone de nappe libre, sur Esquerchin, le potentiel redox est important. Le nickel présent est sous forme Ni^{2+} , il est adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse ou contenu dans les pyrites. Lors du passage en captivité de la nappe, le potentiel redox diminue et se situe entre 100 et 300 mV. Les oxydes sont réduits et libèrent le nickel en solution. De plus, s'il y a des pyrites, elles sont oxydées par réaction avec les nitrates et libèrent du nickel. Enfin, en zone captive, le potentiel redox diminue encore. Le nickel précipite alors sous forme de sulfures, il est ainsi éliminé de l'eau de la craie.

Il se peut que l'apport en nickel concerne une zone importante du bassin versant de l'Escrebieux, mais il va généralement être adsorbé ou fixé sur des solides et n'être libéré que dans le cas de conditions redox favorables, c'est à dire entre 100 et 300 mV environ. Ainsi, le nickel trouve sur le champ captant de Flers-en-Escrebieux des conditions favorables à sa mise en solution et se retrouve dans l'eau de la craie sur quelques forages.

CONCLUSION

La perspective d'une réduction des concentrations maximales admissibles (C.M.A.) en nickel et autres éléments métalliques dans l'eau de consommation humaine a conduit à rechercher les zones où ces éléments posent problème puis à tenter de déterminer les causes de pollution ainsi que la façon dont ces éléments se comportent et évoluent.

J'ai participé au suivi et à l'organisation d'un groupe de travail de la Commission d'Hydrologie Appliquée (C.H.A.) de l'A.G.H.T.M. sur les micropolluants minéraux dans les eaux naturelles destinées à la consommation humaine afin de mener une réflexion nationale. Ce groupe de travail s'est intéressé à deux éléments susceptibles de poser des problèmes, l'arsenic et le nickel, dont les seuils vont être abaissés respectivement à 10 µg/l et 20 µg/l. Les objectifs fixés concernent d'abord la toxicologie avec une évaluation des risques réels pour la santé par des spécialistes. Le groupe a ensuite vérifié la précision et la fiabilité des méthodes de mesure de ces éléments dans l'eau en réalisant des analyses interlaboratoires par différentes méthodes normalisées. Ensuite le groupe a rassemblé les données sur les concentrations de ces éléments dans la ressource sur le plan national. Enfin les technologies de traitement applicables afin d'être en accord avec la nouvelle Directive ont été recensées.

Après presque trois ans de réflexion, le groupe de travail a donc réuni toutes ces informations et je suis chargée de rassembler les données pour la publication d'une synthèse. Il est apparu que la toxicologie et les méthodes d'analyse et de traitement sont connues et maîtrisées. Le seul manque concerne les données sur l'occurrence du nickel dans la ressource en eau, les DDASS n'ayant pas mesuré ce paramètre lors des campagnes sanitaires légales. Le bassin Artois-Picardie est le seul qui ait fait l'objet d'une campagne de mesure spécifique du nickel. Il s'agit de celle que j'ai menée pendant mon DEA et qui a mis en évidence plusieurs secteurs présentant des teneurs en nickel supérieures à la norme, notamment les champs captants des Ansereuilles et de Flers en Escrebieux.

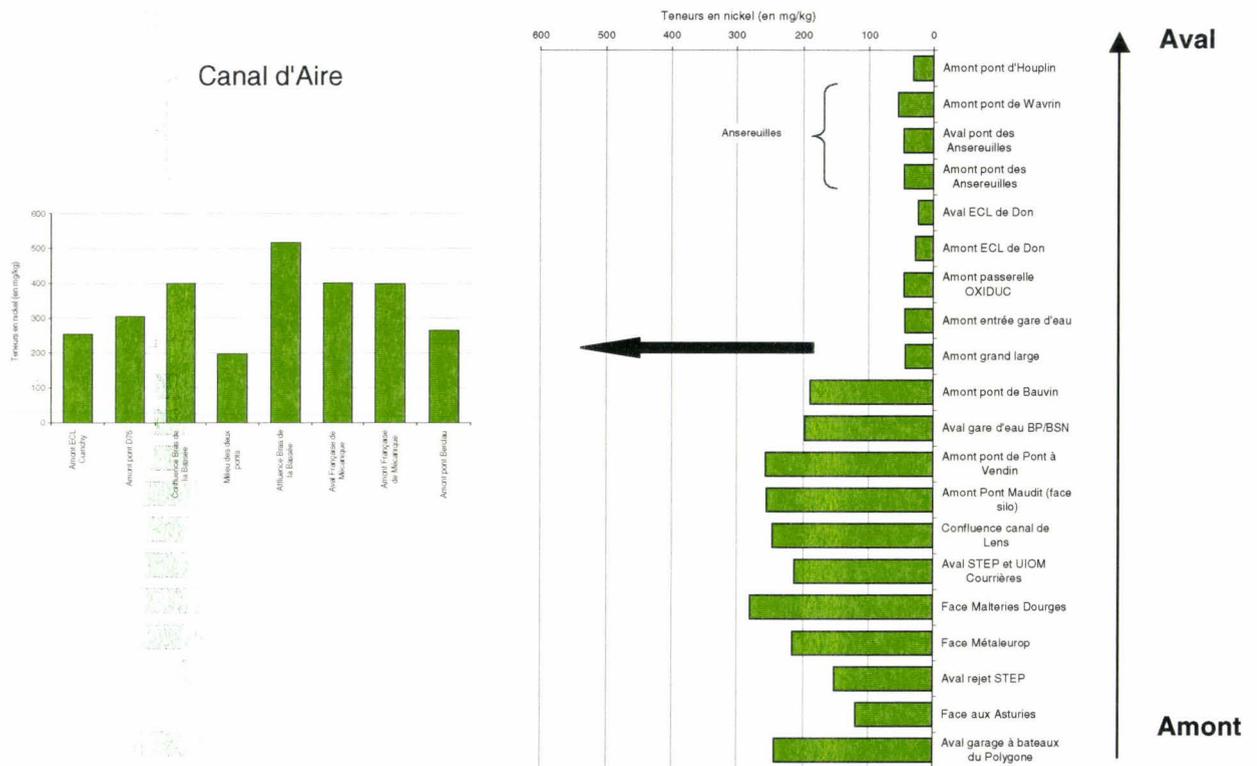
C'est sur ces deux secteurs qu'ont porté mes investigations et recherches. L'objet de ma thèse a été de déterminer la source d'apport en nickel, son mode de migration et les solutions applicables à la résolution de ce problème.

● Comportement du nickel dans l'eau du champ captant des Ansereuilles.

Situé au sud de l'agglomération lilloise (59), l'eau de certains forages présente des concentrations en nickel supérieures à la CMA. Les recherches que j'ai effectuées concernent l'étude de la migration du nickel dans les eaux et les sédiments dans le complexe Deûle-alluvions-craie et la recherche des principales causes de pollution. Deux importantes campagnes menées sur la Deûle m'ont permis d'étudier la migration horizontale et verticale des métaux dans les sédiments.

- La campagne amont/aval met en évidence une **pollution métallique** venant des **industries** situées à environ **40 km en amont** mais que celle-ci a diminué entre 1984 et 1997 du fait de l'action combinée de la cessation des rejets et du **barrage hydraulique** constitué par le canal d'Aire (cf. figure A).

Figure A : Evolution des teneurs en nickel dans les sédiments de la Deûle et du canal d'Aire

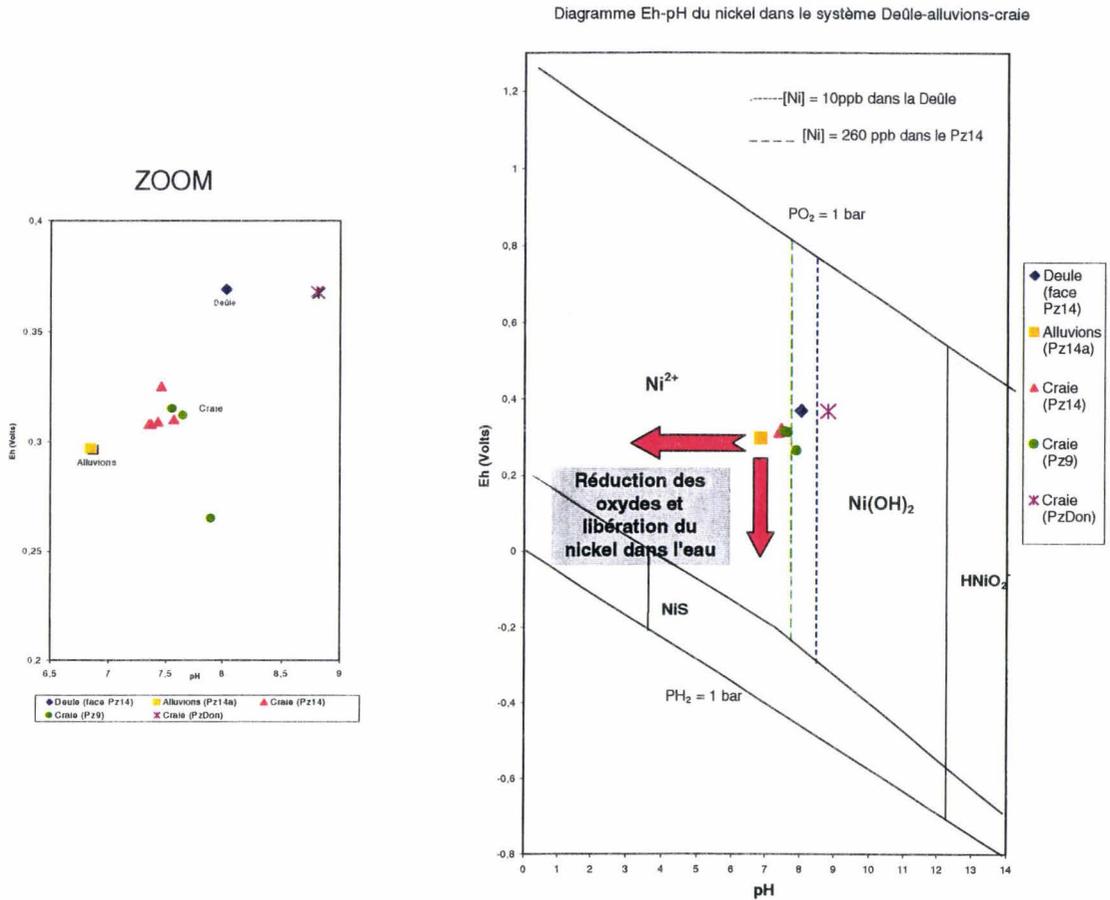


- La seconde campagne montre que les **concentrations en nickel** dans la phase solide sont **stables avec la profondeur** et qu'il n'est pas retenu par les premiers centimètres de vases comme le plomb ou le zinc. Ce nickel est contenu dans la **fraction résiduelle**, c'est à dire constitutive du sédiment, et dans la **fraction oxydes de fer et de manganèse**. Dans le cas d'un curage, avec les modifications de pH et de Eh qui en résultent, le nickel pourrait être libéré par réduction des oxydes et remis en solution dans la phase liquide.

Grâce à des mesures de pH et de potentiel redox réalisées in situ dans les différentes phases liquides j'ai pu interpréter le comportement du nickel dans le complexe Deûle-alluvions-craie.

Sur le diagramme de la figure B on voit que le potentiel redox est plus faible dans la craie que dans la Deûle. Ceci est surtout vrai pour les forages situés le long de la Deûle, en zone réduite. Ainsi **dans la Deûle le nickel est adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse** et sa concentration dans l'eau est faible. Il en est de même dans les sédiments où sa concentration dans l'eau interstitielle est quasi nulle. Puis dans les alluvions et dans la craie, le **potentiel redox** décroît ce qui réduit les oxydes de fer et de manganèse qui **libèrent le nickel** qui leur est associé.

Figure B : Situation des différentes eaux (Deûle-alluvions-craie) sur le diagramme pH-Eh du nickel.



D'autres sources d'apport que le canal de la Deûle sont à considérer. L'une d'elles est certainement la présence d'un **dépôt de boues de curage** de la Deûle provenant du curage de 1970, quand les rejets étaient encore importants.

De plus un **fond géochimique** de quelques ppb en nickel n'est pas à exclure. En effet, en Belgique, dans des horizons géologiques similaires, des mines de marcassite existent et une bonne **corrélation** entre les concentrations en **sulfates** et celles en **nickel** a été remarquée. Dans le cas des Ansereuilles, cette relation est difficile à mettre en évidence car d'autres phénomènes doivent masquer ce fonds (pollution anthropique, dissolution du gypse).

Les fortes concentrations en nickel observées sur les captages du champ captant des Ansereuilles peuvent ainsi être attribuées à différents facteurs.

- Le premier facteur est la situation géographique. Le champ captant des Ansereuilles est situé dans une **zone vulnérable** où de **multiples pollutions** potentielles existent. Tout d'abord de nombreuses industries se trouvent ou se trouvaient à proximité. De plus les forages sont situés le long du canal de la Deûle, chargé en métaux et en nickel. A cela, un **apport naturel** peut s'ajouter, résultant de la présence de pyrites ou de marcassites.

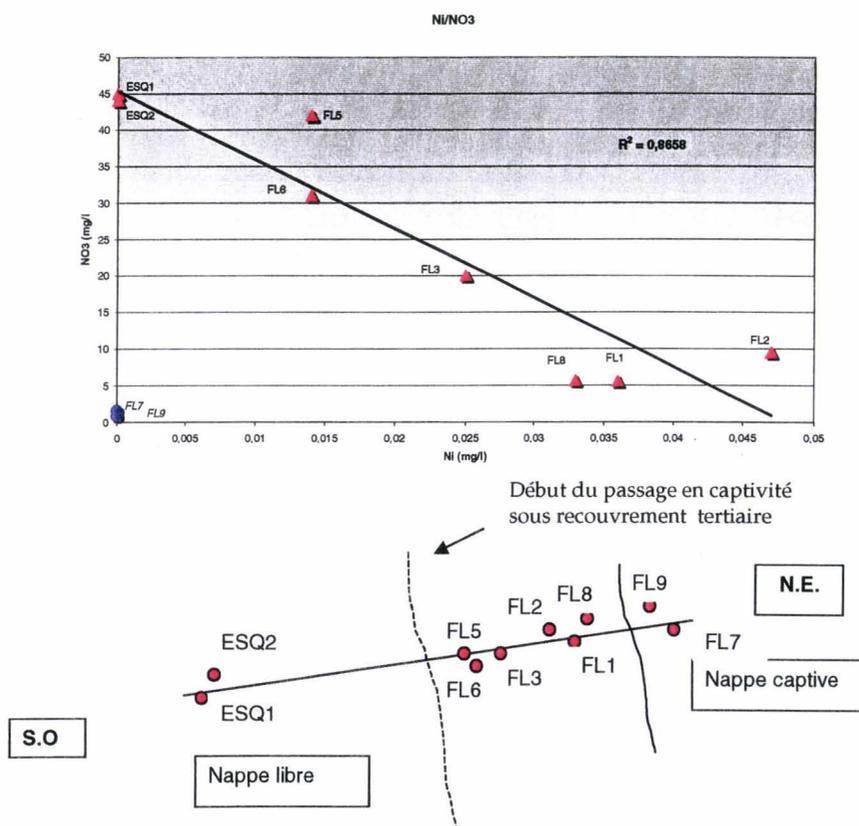
- Le second facteur concerne le contexte géologique et l'hydrogéologique qui influe sur les **conditions oxydo-réductrices**. Les forages étant implantés dans une nappe semi-captive, les conditions sont favorables à une mise en solution du nickel dans l'eau de la craie. En effet le potentiel redox, oxydant dans la Deûle devient plus réducteur dans les alluvions et dans la craie, d'où une réduction des oxydes et une **libération du nickel dans la phase liquide**.

● **Comportement du nickel dans l'eau du champ captant de Flers en Escrebieux.**

Ce champ captant, situé au près de Douai, à 40 km de Lille, a fait l'objet de recherches beaucoup moins nombreuses que celui des Ansereuilles. L'étude géologique a néanmoins permis de mettre en évidence une couverture argileuse faible voire inexistante au Nord, contrairement à ce qu'indiquent les cartes géologiques. Cette zone étant occupée par des **industries métallurgiques** et d'**anciennes cokeries**, on peut craindre que des **rejets** aient pu être transférés vers la nappe de la craie à cet endroit.

Le fait le plus intéressant concerne l'influence du **passage en captivité de la nappe** de la craie sous recouvrement tertiaire. A cet endroit une dénitrification s'opère ce qui se traduit par une **diminution des teneurs en nitrates**, et **parallèlement**, on observe une **augmentation des teneurs en nickel** (cf. figure C). Je suppose donc que le nickel, rencontrant des **conditions réductrices** lors du passage en captivité, est **libéré par réduction des oxydes de fer et de manganèse** et se retrouve dans l'eau de la nappe de la craie.

Figure C : Evolution des teneurs en nitrates et en nickel au passage sous recouvrement tertiaire.



Des mesures de pH et de potentiel redox sur différents forages situés de part et d'autre de la limite de recouvrement argileux m'ont permis de proposer un scénario expliquant le phénomène. Dans la zone de **nappe libre**, à Esquerchin, le potentiel redox est important, supérieur à 400mV. Le **nickel** présent est sous forme Ni^{2+} , il est **adsorbé** sur les oxydes de fer et de manganèse. Lors du **passage en captivité** de la nappe, le **potentiel redox diminue** et se situe entre 100 et 300 mV. Les oxydes sont réduits et **libèrent le nickel en solution**. De plus, s'il y a des pyrites, elles sont oxydées par réaction avec les nitrates et libèrent du nickel. Enfin, en **zone captive**, le potentiel redox diminue encore. Le nickel précipite alors sous forme de sulfures, il est ainsi éliminé de l'eau de la craie ce qui explique son **absence** sur les forages FL7 et FL9.

Il se peut que l'apport en nickel concerne une zone importante du bassin versant de l'Escrebieux, mais il va généralement être adsorbé ou fixé sur des solides et n'être libéré que dans le cas de conditions redox favorables, c'est à dire entre 100 et 300 mV environ. Ainsi, le nickel trouve dans l'eau du champ captant de Flers-en-Escrebieux des conditions favorables à sa mise en solution et se retrouve dans l'eau de la craie sur certains forages.

⇒ Dans le cas des champs captants des Ansereuilles et de Flers en Escrebieux, les sources d'apport en nickel ont été recherchées mais n'ont pas été identifiées avec certitude. Cependant, même si la source est tarie, le "stock" de nickel fixé dans les sols ou sédiments est encore important et les conditions oxydo-réductrices du milieu font qu'il est mis en solution dans les zones de captage.

Pour le moment, la solution qui permettrait d'être en accord avec la nouvelle Directive est un traitement spécifique de l'eau pour éliminer le nickel. Plusieurs technologies de traitement existent mais celle étudiée et qui semble la plus appropriée à ces deux champs captants est la décarbonatation à la chaux (cf. annexe 3). En effet, l'eau prélevée ayant une dureté importante, la décarbonatation permet à la fois d'éliminer le nickel et de diminuer la dureté de l'eau ce qui présente un avantage double pour le consommateur.

Afin de distinguer la part naturelle de celle d'origine anthropique, la mesure du rapport Ni/Co pourrait apporter des éclaircissements. Dans le cas d'une origine naturelle, le rapport Ni/Co est important car les sulfures de fer renferment également du cobalt. Les premières mesures réalisées en Belgique dans et à proximité des mines de marcassites affichent un rapport Ni/Co de 4.

De plus, afin de pouvoir confirmer le phénomène de mise en solution du nickel, il serait intéressant d'étudier d'autres champs captants situés en frange de recouvrement et présentant des teneurs en nickel détectables, tel le champ captant de Pecquencourt à l'est de Douai, où ceux du bassin d'Orchies.

BIBLIOGRAPHIE

1^{ÈRE} PARTIE : L'ARSENIC ET LE NICKEL DANS LA RESSOURCE

A - L'ARSENIC EN MILIEU AQUEUX

I. ORIGINES ET FORMES DANS L'ENVIRONNEMENT

Bhumbla D.K. et Keefer R.F., 1994. Arsenic mobilization et bioavailability in soils, in *Arsenic in the Environment*, Nriagu (Ed.), J. Wiley & Sons, Michigan, 51-82.

Brookins D.G., 1978. *Eh-pH diagrams for geochemistry*, Springer, New-York, pp175.

7 Chilvers D.C et Peterson P.J., 1987. Global cycling of arsenic. In *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the environment* T.C. Uhtchinson and K.M. Meema Eds. Scope 31, Whiley & Sons, 279-301.

Cullen W.R., et Reimer K.J., 1989. Arsenic speciation in the environnement, *Cem. Rev.*,89, 713.

De Vitre R., Belzile N. et Tessier A., 1991. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limmo. Oceanogr.*, 36, 1480.

X Dolique R., 1968. L'arsenic et ses composés, *Que sais-je*, 5, 1290.

X Emsley J., 1993. Les éléments chimiques, *Polytechnica*, Paris,1993.

Gouvernement du Canada, 1993. Loi canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire. "L'arsenic et ses composés"

9 Irwin R.J., VanMouwerick M., Stevens L., Seese M.D., et Basham W., 1997. *Environmental Contaminants Encyclopedia*. National Park Service, Water Resources Division, Fort Collins, Colorado.

Ledrans M. et Grossier P., 1998. Contamination des eaux de consommation par l'arsenic. Approche du risque sanitaire en France. *Réseau National de Santé Publique*. Saint-Maurice, France, mai 1998 ; 66 pages.

Léonard A., 1991. *Metals and their Compounds in the Environment*, Merian E. Eds, VCH Publishers, Weinheim, Germany,1991, 751.

X Levesque L., 1984. *Les micropolluants dans les eaux superficielles continentales : l'arsenic*, Afee, 7, 1984, 28.

Masschelleyn P.H., Delaune R.D. et Patrick Jr W.H., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, 25,1991, 1414.

X Michel P., 1993. L'arsenic en milieu marin, *Ifremer, Repères Océan*, 4, 1993.

Ministère de l'Environnement, 1994. DPPR, Service de l'environnement industriel, *Recensement des sites et sols pollués 1994*, 277 p.

O'Neill P., 1995. Arsenic in Heavy Metals in Soils, *Alloway*, Ed Blackie Academic & Professional, pp 105-121.

Reimann C. et de Caritat P., 1998. *Chemical Elements in the Environment*, Springer, Berlin, 1998,42.

Walsh P.R., Duce R.A et Fasching J.L., 1979a. Consideration of the enrichment sources and flux of arsenic in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **84(C4)**, 1719.

Walsh P.R., Duce R.A et Fasching J.L., 1979b. Tropospheric arsenic over marine and continental regions. *J. Geophys. Res.*, **84(C4)**, 1710.

II. TOXICOLOGIE

Fowle III J.R., Abernathy C.O., Mass M.J., Mc Kinney J.D., Warner North D., Ohanian E.V. et al., 1991. "Arsenic health research Needs", *Trace substances in environmental health* – XXV, p257-271.

IARC, 1980. "Arsenic and arsenic compounds", International Agency for research on cancer, Lyon.

INRS, 1992. "Arsenic et composés minéraux", fiche toxicologique n°192.

Ledrans M., Grossier P., 1997. "Estimation de l'exposition de la population française à l'arsenic d'origine hydrique" *RNSP*.

OMS, 1981. "Critères d'hygiène de l'environnement 18, Arsenic". Genève.

OMS, 1994. "Directives de qualité pour l'eau de boisson", volume 1, 202 p(2è édition).

Smith H.A., Hopenhayn-Rich C., Bates M.N., Goeden H.M., Hertz-Picciotto I., Duggan H.M., 1992. "Cancer risks from arsenic in drinking water", *Environmental Health Perspectives*, vol. 27, p 63-68.

Tseng W.P., 1977. "Effects and dose-response relationships of skin cancer and blackfoot disease with arsenic." *Environ. Health. Perspect.* **19**, pp.109-119.

Tseng W.P., Chu H.M., How S.W., Fong J.M., Lin C.S., Yen S., 1968. "Prevalence of skin cancer in an endemic arsenicism in Taiwan." *J. Natl. Cancer Inst.*, **40(3)**, pp. 453-463.

Tsuda T., Babazono A., Yamamoto E., Kurumatani N., Mino Ogawa T. et al., 1995. "Ingested arsenic and internal cancer : a historical cohort study followed for 33 years", *American Journal of Epidemiology*, vol. **141**, n°3, p. 189-209.

III. MÉTHODES D'ANALYSES

AFNOR, T 90 – 026, 1993. "Dosage de l'arsenic total. Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire". *Norme NF EN 26595* de mars 1993.

AFNOR, T 90 – 135, 1996. "Dosage de l'arsenic. Méthode par spectrométrie d'absorption atomique (technique hydrure)". *Norme NF EN ISO 11969* de septembre 1996.

AFNOR, T 90 –136, 1998. "Dosage de 33 éléments par spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction. *Norme NFEN ISO 11885* de mars 1998.

- AFNOR., T 90 -119, 1998.** "Dosage d'éléments minéraux (Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Pb, V, Sn, Ba, As, Se, Mo, Ti). Méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique". *Norme FD T90-119* de juillet 1998.
- AGLAE.,** Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement. 1, rue du Professeur Calmette. 59245 Lille Cédex.
- Grabinski A.,**1981. Determination of As(III), As(V), monomethylarsonate, and dimethylarsinate by ion-exchange chromatography with flameless atomic absorption spectrometric detection. *Anal. Chem.*, **53**, 966.
- Hall G.E.M., Pelchat J.C . and Gauthier G., 1999.** *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 205.
- Hoening M., de Kersabiec A.M., 1990.** "L'atomisation con électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique ". Masson, Paris, 296 pp.
- Jarvis K.E., Gray A.L., Houk R.S.,**1992, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.* ed, Blackie. Chapman and Hall Publishers, New York, 1992.
- Lajunen L.H.J., 1992,** *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission.* Ed, Royal Society of Chemistry. Cambridge. 241 pp.
- Larsen E. H.,**1993. Ph D. Thesis, National Food Agency of Denmark.
- Larsen E.H.,**1998. Method optimization and quality assurance in speciation analysis using high performance liquid chromatography with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta* part B. 53 253.
- Leonard A.,**1991. in *Metals and their Compounds in the Environment*, ed. Merian, E., VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1991, 751.
- Lobinski R. and Marczenko Z.,** 1996 in *Comprehensive analytical chemistry in Spectrochemical trace analysis for metals and metalloids*, ed. Weber, S.G., Elsevier Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 30,7.
- Martin-Lecuyer F., Donard O., 1997.** Techniques de spéciation des métaux traces. Analyse et caractérisation . *Techniques de l'ingénieur.* n° P122. Doc P 3 870.
- Nriagu J. O.,**1994. *Arsenic in the Environment.* part 1: Cycling and Characterisation ; Ed. John Wiley and Sons, Inc.
- Pershagen G., 1985.** in *Sources of Exposure and Biological Effects of Arsenic in Environmental Carcinogens, selected methods of analysis , some trace metals, As, Be, Cd, Ni, Pb, Se, Zn.* International Agency for Research on cancer, ed. O'Neill, I.K., Schuller, P. and Fisbein, L. Oxford University Press, 8.
- Pointeau R., Bonastre J., 1970.** Elements de polarographie théorie, technique instrumentale applications analytique, ed. Masson et Cie. 157.
- Ray B.J. and Johnson D.L., 1972.** A method for the neutron activation analysis of natural water for arsenic. *Anal. Chim. Acta*, **62**, 196.
- Stockwell P.B. and Corns W.T., 1992.** *Spectroscopy World*, **4/1**, 14. Palatino
- Thomas P. and Sniatecki K., 1995a.** *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351**, 410.
- Thomas P. and Sniatecki K., 1995b.** *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 6153.

Thomas P., 1997 a. *Analisis*, 25, 35.

Thomas P., Koller, D. and Perriera, K., 1997b. *Analisis*, 25, 19.

Thompson K.C. and Reynolds R.J., 1978. *Atomic Absorption, Fluorescence and Flame Emission Spectroscopy, A Practical Approach*. Charles Griffin & Co.

Thompson K.C. and Thomerson D.R., 1974. *The Analyst.*, 99, 595.

Thompson M., Walsh J.N., 1989. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. ed. Blackie. Chapman and Hall Publishers, New York.

Vandegans J., Hoenig M. et de Kersabiec A.M., 1997. Spectrométrie d'absorption atomique. Analyse et caractérisation. *Techniques de l'ingénieur*. n° P121. Doc P 2 825.

IV. LES PROCÉDES D'ÉLIMINATION DE L'ARSENIC DANS L'EAU

Anonyme, 1988. A review of solid solution interaction and implications for the control of trace inorganic materials in water treatment. *JAWWA*, 80, n°8, 56-64

Chang S.D., Bellamy W.D., Ruiz H., 1995. Arsenic removal by enhanced coagulation and membrane technology. *Awwa Annual Conference Anaheim (USA)*

Chowdhury Z.D., Papadinas S., Moran M., Chaffin J., 1995. Optimisation of NOM precursors and arsenic removal by enhanced coagulation. *Awwa Annual Conference Anaheim (USA)*

Cox C.D., Ghosh M.M., 1994. Surface complexation of methylated arseniate by hydrous oxides. *Water Res.*, Vol 28, n°5, 1181-1188

Dherbomez B., Nauleau F., Casteran P., Rouyet J., 1994. Potabilisation d'une eau souterraine contenant de l'arsenic. Cas de Créon d'Armagnac. *AGHTM « la remise à niveau des stations de traitement d'eau potable »*, l'Union

Diamadopoulous E., Ionnidis S., Sakellaropoulos G.P., 1993 As V removal from aqueous solution by fly ash. *Water Res.*, Vol 27, n°12, 1773-1777

Drihaus W., Seith R., Jekel M., 1995. Oxidation of As III with manganese oxide in water treatment. *Water Res.*, Vol 29, n° 1, 297-305

Dutta A., Chaudhuri M., 1995. Removal of arsenic from groundwater by lime softening with powdered coal additive. *Aqua*, Vol 40, n°1, 25-29

Gottschalk C., Schmitz S., Driehaus W., Jekel M., 1992. Verfahren zur Oxidation von Arsenat III in der Trinkwasser aufbereitung. *Von Wasser*, Vol 79, 225-235

Gupta S.K., Chen K.Y., 1978. Arsenic removal by adsorption. *JWPCF*, 493-506

Hamsch B., Rave B., Brauch H.J., 1995 Determination of arsenic III for the investigation of the microbial oxidation of Arsenic III to Arsenic V. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, Vol 23, n°4, 166-172

Hering J.C., 1995a. Arsenic removal by coagulation treatment - Current models and research needs. *Awwa Annual Conference Anaheim (USA)*

Hering J.C., Chen P.Y., 1995b. The effect of source water composition on As removal by enhanced coagulation. *Awwa Annual Conference Anaheim (USA)*

- Hlavay J., Foldi-Polyak K., Inczedy J., 1987. Application of new adsorbants for removal of arsenic from drinking water. *6th Int. Conf. CPE*, sept 1987, Turin (Italie)
- Hodi M., Polyak K., Hlavay J., 1995. Removal of pollutants from drinking water by combined ion exchange and adsorption methods. *Environ. Internat.*, Vol 21, n°3
- Hsia T.H., Lo S.L., Lin C.F., 1992. As V adsorption on amorphous iron oxide - Triple layer modelling. *Chemosphere*, Vol 25, n°12, 1825-1837
- Huang G.P., Vane L.N., 1989. Enhancing As V removal by Fe²⁺ treated activated carbon. *JWPCF*, Vol 61, n°9, 1596-1603
- Jubinka L., Rajakovic V., Mitrovic M.M., 1992. Arsenic removal from water by chimisorption filters. *Environ. Poll.*, n°75, 279-287
- Mandl M., Vyskovsky M., 1994. Kinetics of As III oxidation by Iron III catalysed by pyrite in the presence of Thiobacillus ferroxidans. *Biotechnol. letters*, Vol 16, n°11, 1199-1204
- Merrill D.T., Manzione M.A., Parker D.S., Petersen J.I., Chow W., Hobbs A.O., 1987. Field evaluation of As and Se. Removal by iron coprecipitation. *Environ. Progress*, Vol 6, n°2, 82-96
- Montiel A., Welté B., Colmont M., 1984. Influence du coagulant lors de l'élimination des micropolluants minéraux par les traitements de clarification. *J. Français Hydrol.*, Vol 15, n°2, 119-129
- Nenov V., Zouboulis A.J., Dimitrova M. Dobreusky I., 1994. As removal from aqueous solutions using non stoichiometric coprecipitation with iron III sulphate and filtration or flottation. *Environ. Poll.*, n°83, 283-289
- Paige G.R., Snodgrass W.J., Nicholson R.V., Sharer J.M., 1994. Release of arsenic from model wastewater treatment solids - A mechanism based on surface ligand exchange. *Water Poll. Res. J; Canada*, Vol 29, n°4, 507-530
- Peng F.F., Di P., 1994. Removal of arsenic from aqueous solutions by adsorbing colloid flottation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 33, n°4, 922-928
- Ramana A., Sengupta A.K., 1992. Removing selenium IV and arsenic V oxianions with tailored chelating polymers. *J. Environ. Engn.*, Vol 118, n°5, 755-775
- Ramberg S.H., Pintar G.M., Stolarik G.F., 1995. Arsenic removal in a direct filtration plant. *Awwa Annual Conference Anaheim (USA)*
- Rosenblum E., Clifford D., 1984. The equilibrium arsenic capacity of activated alumina. *Project Summary EPA 600/S*, 83-107
- Rubel F., Williams F.S., 1980. Pilot study of fluoride and arsenic removal from potable water. *EPA 600/2-80* -100
- Russo R.V., Saaski B., 1994. Arsenic : New EPA Regs to trigger extensive remedication. *Water Conditioning Purification*, 63-68
- Schneiter R.W., Middlebrooks E.J., 1983. Arsenic and fluoride removal from groundwater by reverse osmosis. *Environ. Internat.*, Vol 9, 289-292
- Scott K.N., Green J.F., Do H.D., Mclean J.J., 1995a. Arsenic removal by coagulation. *JAWWA*, 114-126

- Scott M.J., Morgan J.J., 1995b. Reaction at oxide surface. 1) oxidation of As III by synthetic Birnessite. *Environ. Sci. Technol.*, Vol 29, n°8, 1898-1905
- Singh D.B., Prasad G., Rupainwar D.C., Singh V.N., 1988. As III removal from aqueous solution by adsorption. *Water, Air, Soil Poll.*, Vol 42, n°3-4, 373-386
- Stover T., Roennefahrt K., 1992. Arsenentfernung from Drinking water. *Von Wasser*, Vol 78, 363-376
- Wagemann R., 1978. Some theoretical aspects of stability and solubility of inorganic arsenic in the freshwater environment. *Water Res.*, Vol 12, 139-145
- Waypa J.J., Wilkie J.A., Elimeleen M., 1995. Removal of arsenic from water by membrane process. *Awwa Annual Conference Anaheim (USA)*
- Xu H., Allard B., Grimvall A., 1988. Influence of pH and organic substances on the adsorption of AsV on geologic materials. *Water, Air, Soil, Poll.*, Vol. 40, 293-305
- Yadava K.P., Tyagi B.S., Singh V.N., 1988. Removal of arsenic III from aqueous solution by China clay. *Environ. Technol. letters*, Vol 9, 1233-1244
- Zouboulis A.I., Kydros K.A., Matis K.A., 1993. Arsenic III - Arsenic V : Removal from solution by pyrite fine. *Separation Sci. Technol.*, Vol 28, n° 15-16, 2449-2463

B – LE NICKEL EN MILIEU AQUEUX

I ORIGINES ET FORMES DANS L'ENVIRONNEMENT

- Aktor H., 1996. « Removal of Nickel without sludge generation » *International workstop on micropolluants – IWSA Vienne 1996*
- Brookins D.G., 1988. Eh-pH diagrams for geochemistry, *Springer-Verlag*. pp68-70
- Cotton F.A. et Wilkinson G., 1980. *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley Interscience, New York, NY (4e édition, 1980).
- Cox R.M. et Hutchinson T.C., 1981 "Environmental factors influencing the rate of spread of the grass *Deschmosia Cespitosa* inading areas around the Sudbury nickel-copper smelters" *Water Air Soil Pollut.*, 16, 83-106.
- Environnement Canada, 1992. "Compte-rendu des activités de lutte contre la pollution des eaux de l'industrie minière au Canada (1990 et 1991)" *rapport SPE 1/MM/4, Division des opérations minières et métallurgiques, Direction des programmes industriels, Ottawa (Ont.)*.
- Gramlich J.W., Machlan L.A., Barnes I.L. and Paulsen P.J., 1989. "Absolute isotopic abundance ratios and atomic weight of a reference sample of nickel", *Journal of research of the national institute of standards and technology*, vol. 94, n°6, nov-dec 1989, pp. 347-356.
- Gouvernement du Canada, 1994. Loi canadienne sur la protection de l'environnement, liste des substances d'intérêt prioritaire. "Le nickel et ses composés"
- Nielsen P.B., Christensen T.C., 1996. « Continuous high rate removal of Nickel and Arsenic in a fluid-bed reactor » *International workstop on micropolluants – IWSA Vienne 1996*

Nipera, 1999. "The nickel page" *site internet* www.Nipera.org.

Schmidt J.A. et Andren A.W., 1980. "The atmospheric chemistry of nickel", *Nickel in the Environment*, J.O. Nriagu (éd), John Wiley and Sons, New York, NY, p. 93-136.

Uren N.C., 1992. Forms, reactions and availability of nickel in soils, *Advances in Agronomy*, 48, 141-203.

II RAPPELS TOXICOLOGIQUES

Haguenoer J.M., 1996. « Toxicité du nickel ». Communication orale, Congrès C.H.A. de l'A.G.H.T.M., 23-24 Janvier 1996, Lille.

I.N.R.S., 1988. « Nickel et composés minéraux ». Fiche toxicologique n°68. Cahiers de notes documentaires n°133, INRS, 4e trimestre 1988.

Nielsen, 1990. "Drinking water criteria document for nickel" Danish Environmental protection Agency.

O.M.S. (Organisation Mondiale de la Santé), Genève., 1994 « Directives de qualité pour l'eau de boisson » -2ème édition- Volume 1 Recommandations.

Testud F., 1993 « Pathologie toxique en milieu de travail », Centre de pharmacotoxicovigilance et centre anti-poisons Hôpital E.Herriot, LYON. Editions Alexandre Lacassagne Lyon.

Autres références non citées dans le texte :

Ambrose A.M., Larson P.S, Borzelleca J.F., Hennigar G.R (1976) « Long term toxicologic assesment of nickel in rats and dogs » J. FoodSci. Technol. 13:181-187

NiPERA (Nickel Producers Environmental Research Association) (4/06/97)« Nickel in drinking water : comments on the WHO provisional guidance value for nickel »

NiPERA, 1997. « Consensus Positions on the role of nickel in dermal sensitization » NiPERA dermal nickel sensitization workshop, Brussels, Belgium, March 17-18.

NiPERA, 1997. « Minutes of the NiPERA dermal nickel sensitization workshop » Brussels, Belgium, March 17-18.

Smith M.K., George E.L., Stober J.A., Feng H.A. And Jimmel G.L. (1993) « Perinatal toxicity associated with nickel chloride exposure » *Environ. Res.* 61(2) : 200-211

III MÉTHODES D'ANALYSES

A.F.N.O.R., 1996. "Dosage d'éléments minéraux (Al, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Cd, Pb, V, Sn, Ba, As, Se, Mo, Ti). Méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique". *Norme NF T90-119 de Novembre 1996.*

A.F.N.O.R., 1996. "Dosage de dix éléments métalliques (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb) par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme. Méthodes de dosage direct et après complexation et extraction". *Norme NF T90-112 1996.*

AFNOR, 1998. "Dosage de 33 éléments métalliques" Méthode par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction" *Norme NF-EN ISO11885 de Mars 1998*.

L.H.R.S.P. "Couplage torche à plasma / spectrométrie de masse (ICP/MS)" *Mode opératoire CM MT 051 V6*

Rodier J., 1984. "L'analyse de l'eau".Dunod 7è édition p333-337.

Zheng-Qi Zhang et al, 1991. "Trace determination of nickel by adsorptive cathodic stripping voltammetry". *Talanta*, 38(12) : 1487-1491.

IV ETAT DES LIEUX EN FRANCE

Blin F., Bernard D., Maillot H., Pain J.M., Vallee K., Ouddane B., Wartel M., 1996. "Implication régionale d'une modification de la Concentration Maximale Admissible du Bore et du Nickel dans les eaux d'alimentation". Lille. *TSM*, 10, octobre 1996, p. 680.

Charles P., 1998. "Bilan des concentrations en nickel et arsenic dans la ressource" *Congrès AGHTM Dijon*, Mai 1998.

Ministère de l'environnement, 1993. "La pollution des cours d'eau par les métaux", *carte 1993*.

Pain J.M., 1996. Documents cartographiques du bassin Artois-Picardie.

V PROCEDES D'ELIMINATION DU NICKEL DE L'EAU

Aktor H., 1996. « Removal of Nickel without sludge generation » *International workstop on micropolluants – IWSA Vienne 1996*

Bauch L., Beulker S., Metschies T., Jekel M., 1990 « Elimination von blei und Ni aus salzreichen Wassern durch sulfid fällung und flockung » *Vom Wasser Vol 75*, 375-392

Bowers A.R., Huang C.P., 1987 « Role of Fe(III) in metal complex adsorption by hydrous solids » *Water Res . 21*, n°7.

Brewster M.D., Passmore R.J., 1994. « Use of electrochemical iron generation for removing heavy metals from contaminated groundwater » *Env.Progress Vol 13*, n°2

Corapcioglu M.O., Huang C.P., 1987. « The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon » *Water Res. Vol 21*, n°9 pp.1031-1044.

Duguet J.P., Rizet M., 1996. « Traitement du Nickel dans la préparation des eaux de consommation » *Journée AGHTM Micropolluants Minéraux – Lille*.

Ginocchio J.C., 1982. « Elimination des ions métalliques dans le traitement de l'eau potable » *L'eau L'industrie Les nuisances –n°70*

Hahne J., Overath H., 1996. « Investigations on removal of Nickel, Cadmium, Cobalt and Lead in semitechnical and technical scale during pellet softening » *International workstop on micropolluants – IWSA Vienne*.

Hawash S., El Abd H, El Geundi M.S., Nassar M.M., Farah J.Y., 1994. « Useful adsorption equilibrium by means of natural clay » *Clays and clay Mineral .*

- Hawash S., Farah J.Y., El Geundi M.S., 1994.** « Investigation of Nickel ion removal by means of activated clay » *Clays and clay mineral*.
- Holan Z.R., Volesky B., 1994.** « Biosorption of Lead and Nickel by biomass of marine algae » *Biotechnology and bioengineering* vol. 43 – pp. 1001-1009
- Huang C.P., Hao O.J., 1989.** « Removal of some heavy metals by nordenite » *Environmental Technology Letters* Vol 10 pp.863-874.
- Koppelman M.H., Dillard J.G., 1977.** « A study of the adsorption of Ni (II) and Cu (II) by clay minerals » *Clays and clay mineral*, vol. 25 – pp. 457- 462
- Maruyama T., Hannah S., Cohen J.M., 1975.** « Metal removal by physical and chemical treatment process » *JW PCF* May 1975, Vol 47, n°5.
- Montiel A., Welté B., 1979.** « Elimination des métaux toxiques à l'état de traces dans les eaux par le traitement classique en vue de leur distribution pour la consommation humaine » *GRUTTEE* 30 – 31/01/79
- Nielsen P.B., Christensen T.C., 1996.** « Continuous high rate removal of Nickel and Arsenic in a fluid-bed reactor » *International workshop on micropolluants – IWSA Vienne 1996*
- Papachristou P., Haralambous K.J., Loizidou M., Spyrellis N., 1993.** « Studies on the nickel removal from aqueous solution » *J Environ Sci Health*, Vol 28, n° 1, pp. 135-142.
- Patterson J.W., Allen H.E., Scala J.J., 1977.** « Carbonate precipitation for heavy metals pollutants » *Journal WPCF* –Décembre 1977 – pp 2397-2410
- Richard Y., Bersillon J.L.– Cournarie J.C., 1979.** « Les métaux lourds dans le traitement des eaux potables » *Journal Français d'Hydrologie*, Vol 1 ; Fasc.3, n°30 pp.173-178
- Sharma Y.C., Gupta G.S., Prasad G., Rupainwar P.L., 1990.** « Use of wollastonite in the removal of Ni from aqueous solution » *Water, Air and Soil pollut*, Vol 49 - pp. 69-79.
- Vishwakarma P.P., Singh V.N., Singh A.K., 1989.** « Removal of Nickel by chinoclay » *Asian environment*, Vol 2, n°3 – p 49-64
- Volcheck K., Keller L., Valicogna D., Whittaker H., 1993.** « Selective removal of metal ions from ground water by polymeric binding and microfiltration » *Desalination* Vol 89 – pp. 247-262
- Welté B., 1978.** « Les métaux lourds : leurs formes dans l'eau brute – amélioration de leur élimination – étude de nouveaux traitements » *DEA hydrologie*.
- Zotter K., Licsko I., 1992.** « Removal of Chromium (VI) and other heavy metals from groundwater in neutral and alkaline media » *Wat. Sci. Tech.*, Vol 26, n°1-2 – pp 207-216

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

Desoignies L., 1997. L'arsenic et le chrome dans les eaux souterraines : exemple du bassin Artois-Picardie. *Rapport de DEA Instrumentation et analyses avancées*, USTLille.

2^{ème} PARTIE : LES MÉTAUX PIÈGES DANS LES SÉDIMENTS

- AFNOR, 1993.** Mise en solution par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (méthode de l'eau régale). *Norme NFX 31-151 de juin 1993*
- Al-Shukry R., Serpaud B., Matejka G., Caillet C., 1992.** "Pollution métallique des sédiments d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel" *Environmental Technology*, vol. 13, pp.141-149, 1992.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Krichgraber P.R. et L.R Pasquale, 1986.** "Effect of nonreversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metal sorption" *Environ. Sci. Technol.*, 20, 55-61.
- Barrow N.J., Gerth J. And Brümmer G.W., 1989.** "Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. II Modeling the extent and rate of reaction. *J. Soil Sci.*, 40, 437-450.
- Baron J., 1991.** "Interactions des métaux lourds avec des boues d'épuration et les sols : complexation de Cu et Cd par des boues et spéciation dans les solutions de sols". Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées, série environnement et génie urbain EG7.
- Bermond et Malenfant, 1990** "Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique", *Sci. Du Sol*, 28 (1), 43-51.
- Bogusz D., 1996** « Le curage des cours d'eau » Synthèse bibliographique. Agence de l'eau Artois-Picardie.
- Callahan et al, 1979** "Nickel", water-related environmental fate of 129 priority pollutants, vol. I: Introduction and technical background, metals and inorganics, pesticides and PCBs, report EPA-440/4-79-029a, U.S. Environmental Protection Agency, Office of water and waste management, Washington DC.
- Doussan C., 1994.** Transferts rivière-nappe et effet filtre des berges. Application aux transferts de l'azote. Mémoire des sciences de la Terre, Centre d'informatique géologique, Ecole des Mines de Paris.
- Duzzin B, Pavoni B., Donazzolo R., 1988** "Macroinvertebrate communities and sediments as pollution indicators for heavy metals in the river ADIGE Italy" *Water Res.*, 22(11), 1353-1363.
- Dzombak D.A. And Morel F.M.M., 1990.** "Surface complexation modeling ; Hydrous ferric oxide, John Wiley & sons, New York.
- Ebenga J.B., Imbenotte M., Pommery J., Catteau J.P. Et Erb F., 1986.** Structure et évolution d'un modèle acide humique sous l'effet de l'ozonation, *Water Res.*, 11, 1383-1392.
- Etude Inter-Agences, 1996.** « Etude des méthodes de prélèvement et de traitement des sédiments à des fins d'analyse de micropolluants métalliques et organiques »
- Foucault A., Raoult J.F., 1995** "Dictionnaire de géologie, 4^{ème} édition" MASSON, Paris-Milan-Barcelone.

- Förstner U., 1987.** "Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles" in *Patterson J.W., Passino R. (eds) Metals speciation, separation and recovery*, Lewis Publ, Chelsea, Michigan, pp 3-26.
- Gianissis D., 1986.** Etude des interactions des substances humiques avec les cations des métaux lourds, Thèse 3^e cycle, Université de Rennes.
- Green Pedersen H., Jensen B.T. And Pind N., 1997.** "Nickel adsorption on MnO₂, Fe(OH)₃, montmorillonite, humic acid and calcite : a comparative study." *Environmental Technology*, vol.18, pp. 807-815.
- Grim R.E., 1968.** *Clay mineralogy*. McGraw-Hill, New York, 596 pp.
- Groupe de travail opérationnel de la thématique sédiments toxiques, 1998** "Guide méthodologique : faut-il curer ? Pour une aide à la prise de décision" Pôle de compétence sur les sites et sols pollués Nord Pas-de-Calais
- Jenne E.A, 1968.** "Controls of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water : the significant role of hydrous Mn and Fe oxides" in : *Trace inorganics in water*, Gould R.F., (éd), Adv. Chem. Ser. Vol. 73, ACS, Washington D.C0, pp. 337-387.
- Juste C., 1988.** Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Science du Sol*, 26/2, pp. 103-112.
- Laitinen H.A. And Zhou H., 1988.** "Characteristic adsorption of Ni(II) on MnO₂." *J. Colloid Interface Sci.*, 125, 45-50.
- Lamy M.H., 1999.** Caractérisation écotoxicologique des sédiments contaminés. *Congrès AGHTM de Budapest*
- Mckenzie, R. M. ,1972.** "The sorption of some heavy metals by the lower oxides of manganese" *Geoderma*, 8 : 29-35.
- Nriagu J.O., 1980** "Nickel in the environment" John Wiley & Sons, New York.
- Martin J.M., Meybeck M., 1979.** Elemental mass balance of mineral carried by major world rivers, *Marine Chemistry*, 7, 173-206.
- Mattigod S.V., Gibali A.S. And Page A.L., 1979.** "Effect of ionic strength on ion pair formation on the adsorption of nickel by kaolinite". *Clays Clay Miner.*, 27, 411-416.
- Mc Kenzie R.M., 1980.** The adsorption of lead and other heavy metal on oxides of manganese and iron, *Austr. J. Soil Res.*, 18, 61-73.
- Rapin J. et Forstner U., 1983.** "Sequential leaching techniques for particulate metal speciation : the selectivity of various extractants" in *Intern. Conf., Heidelberg "heavy metals in the environment"*, vol. 2, 9. 1074-1977.
- Robbe D., 1981** « Pollutions métalliques du milieu naturel. Guide méthodologique de leur étude à partir des sédiments. Rapport bibliographique » *Rapport de recherche LPC n°104*.
- Robbe et Marchandise ,1978.** "Qualité des eaux superficielles; l'eau, les matières en suspension, les sédiments" *Bull. Liaison Labo. P. Et Ch.- juil-août 1978*, pp.49-61.
- Saar R.A. and Weber J.H., 1982.** Fulvic acid : modifier of metal ion chemistry, *Environ.Sci.Technol.*, 16, 510-517.

- Salomons W., Förstner U., 1984.** *Metals in the hydrocycle*. Springer Verlag, 349p.
- Serpaud B., AL Shukry R., Casteignau M. et Matejka G., 1994.** Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et ,Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Environ. Technol.*, **13 (2)**, pp. 141-150.
- Sposito G., 1984.** *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press, New York, 234p.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Carignan R., 1990.** "Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux"
- Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M., 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851.
- Theis T.L. And Richter R.O., 1980.** "Adsorption of nickel species at oxide surfaces." In *Particulates in water : characterization, fate, effects, and removal*, Kavanaugh M.C. and Leckie J.O., (eds), *Adv. Chem. Ser.* Vol. 189, ACS, Washington D.C., pp.73-96.

3^{ÈME} PARTIE : APPLICATIONS REGIONALES

- A.F.N.O.R., 1993. Mise en solution par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (méthode de l'eau régale). *Norme NFX 31-151 de juin 1993*.
- A.F.N.O.R., 1998. "Dosage de 33 éléments métalliques" Méthode par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction" *Norme NF-EN ISO11885 de Mars 1998*.
- Al-Shukry R., Serpaud B., Matejka G., Caullet C., 1992. "Pollution métallique des sédiments d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel" *Environmental Technology*, vol. 13, pp.141-149, 1992.
- Appelo C.A.J., Postma D., 1996. "Geochemistry, groundwater and pollution". A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield.
- Becart D., Pavageau P., Vivant D., 1997. "Suivi de la qualité des sédiments. Bilan de synthèse des analyses effectuées entre 1994 et 1997." *Service Navigation Nord Pas-de-Calais, Cellule Qualité et Police des Eaux*, Décembre 1997.
- Beckelync J., 1987 « Champs captants des Ansereuilles, d'Emmerin et d'Houplin-Ancoisne. Modélisation des écoulements souterrains et des transferts de masse - *Rapport de synthèse* » BRGM 87 SGN 378 NPC
- Bermond A., Malenfant C., 1990. "Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique" *Sci. du Sol*, 28(1), p. 43-51.
- Bourg A., 1983. Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques. Documents du BRGM n°62.
- Bourg A.C.M., Darmendrail D., Ricour J., 1989 " Geochemical filtration and migration of heavy metals between the Deûle river and the Ansereuilles alluvion-chalk aquifer (Nord, France) " *Geoderma*, 44 (1989), 229-244.
- Bradley S.B. And J.J.Cox, 1988. "The potential availability of cadmium, copper, iron, lead, manganese, nickel and zinc in Standard River Sediment (NBS 1645)" *Environmental Technology Letters*, vol.9, pp. 733-739.
- BRGM a, Carte géologique au 1/50 000ème. CARVIN XXV-5
- BRGM b, Carte géologique au 1/50 000ème. DOUAI XXV-6
- BRGM, 1997a. "Minéralogie déterminative par diffraction des rayons X"
- BRGM, 1997b. Analyses granulométriques. Procédure BRGM/SMN/PEA/CMI.
- BRGM, 1997c. Essais de remobilisation en réacteur fermé.
- BRGM, 1998. Vulnérabilité du champ captant des Ansereuilles –Risque de remobilisation des métaux lourds. *Rapport n° A14996/A*, Décembre 1998.
- Brookins D.G., 1988. *Eh-pH diagrams for geochemistry*, Springer, New-York, pp175.

- C.E.A. (Commissariat à l'énergie atomique), 1995.** Procédure particulière de prélèvement. Application : dépôts sédimentaires des étangs de Saclay. *Protocole S140/ENEV/CAC-PR/MPB-MCL Mars 1995.*
- C.U.E. (Conseil De L'union Européenne), 1998.** "Directive n° 98/83/CE du 3 Novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine" *JOCE n° L330* du 5 décembre 1998.
- Castetbon A., M. Corrales, M. Astruc, M. Dotin, R.M. Sterritt, J.N Lester, 1986.** "Comparative study of heavy metal complexation by fulvic acid" *Environmental Technology Letters*, vol. 7, pp. 495-500
- Darmendrail D., 1986.** "Filtration géochimique de métaux lors de leur transfert d'une rivière vers une nappe alluviale" *Thèse soutenue à Bordeaux III*, 1986.
- DDE Nord et Pas-de-Calais, 1994.** Projet d'Intérêt Général de la protection du champ captant interdépartemental de la vallée de l'Escrebieux Avril 1994.
- Denimal, 1996.** Cours d'analyse statistique. *DEA Instrumentation et Analyses Avancées*, Ecole Universitaire D'Ingénieurs de Lille.
- Denis M., 1999.** Etude de la présence de nickel en relation avec les sulfates dans les eaux de Belgique. Rapport inédit. Compagnie Intercommunale Bruxelloise des Eaux.
- DeRooy N.M., 1991.** Mathematical simulation of biochemical processes in natural waters by the model CHARON. *Delft Hydraulics*, R1310-10, 144pp.
- Dubois X., Boitte F., 1996.** " Implantation d'un réseau de surveillance piézométrique au sein du P.I.G. des champs captants sud de Lille " *Rapport de projet de fin d'études*, EUDIL, Département GTGC.
- Duchesne J.C., Rouhart A., Schoumacher C. and Dillen H., 1993.** "Thallium, nickel, cobalt and other trace elements in iron sulfides from Belgian lead-zinc vein deposits", *Mineral. Deposita*, 18, 303-313.
- Elsokkary I. H. And J. Lag, 1978.** "Distribution of different fractions of Cd, Pb, Zn and Cu in industrially polluted and non polluted soils of Odda region, Norway. *Acta Agric. Scand.* 28: 262-268.
- Femply A.R., Girvin D.C. and Jenne E.A., 1984.** MINTEQ – A A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. *U.S. Environm. Protection Agency*, Athens.
- Gupta S. K., And K.Y. Chen., 1975.** "Partitionning of trace metals in selected chemical fractions of nearshore sediments" *Environ. Lett.* 10 : 129-158.
- Hydrolab, 1997.** "Datasonde 4 and Minisonde, water quality multiprobes. User's manual". Revision D. Août 1997.
- Kong I.C. And Liu S.M., 1995.** Estimation of heavy metals distribution in the anoxic sediment slurries by chemical sequential fractionation. *Ecotox. Environ. Safety* 32(1) 34-38.
- Kuo S., P.E. Heilman And A.S. Baker, 1983.** Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter" *Soil Sci.* 135 : 101-109.

- Mariotti A. et Landreau A., 1985.** Etude du transfert et de l'évolution des nitrates dans les aquifères au moyen du traçage isotopique naturel ¹⁵N. *Actes du Congrès international "Nitrates dans les eaux"*, Paris, 22-24 Oct. 1985.
- Mariotti, 1986.** La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : une revue. *J. Hydrol.*, **88**, pp. 1-23.
- Mariotti, 1992.** La dénitrification in situ dans les eaux souterraines processus naturel ou provoqué. *Les dossiers de la cellule environnement*, **4**, 41-62, INRA, 1992.
- Marot F., 1998.** Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. *Document du BRGM 278*. Editions BRGM. 330p.
- MINTEQA2, 1991.** Center for Exposure Assessment Modeling (CEAM), U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Environmental Research Laboratory, College Station Road, Athens, Georgia 30613-0801, (404) 546-3549 / (FTS) 250-3549 Version 3.11, December 1991.
- Moerman E., 1993.** Etude de la Tortue. Rapport de fin d'études.
- O.M.S. (Organisation Mondiale De La Santé) , 1994.** " Directives de qualité pour l'eau de boisson " -2ème édition- *Volume 1 Recommandations*, Genève.
- Pardo Et Al., 1990.** "Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga river" *Wat. Res.* Vol.**24**, N°3, pp. 373-379.
- Parkhurst D.L., Thorstenson D.C. and Plummer L.N., 1980.** PHREEQE- A computer program for geochemical calculations. *U.S. Geol. Surv., Water Resour. Inv.* 80-96, 210pp.
- Raoult J.F. et Foucault A., 1995** "Dictionnaire de géologie, 4ème édition" MASSON, Paris-Milan-Barcelone.
- Robbe D., 1981** " Pollutions métalliques du milieu naturel. Guide méthodologique de leur étude à partir des sédiments. Rapport bibliographique " *Rapport de recherche LPC n°104*
- SAFEGE, BRGM** Proposition d'amélioration de la septembre 1984. qualité des eaux ; mesures à entreprendre. Rapport inédit.
- SEN, 1997.** Fonctionnement des forages de l'usine de Flers : suivi du nickel et des nitrates. Rapport inédit.
- SOREG, 1996.** Quincy – Lauwin-Planque. Reconnaissance géologique le long de l'Escrebieux. Rapport inédit.
- Sposito G. and Mattigod S.V., 1979.** GEOCHEM : a computer program for calculating chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems. Univ. Clifornia, 110pp.
- Tessier A., Campbell P.G.C., And Bisson M., 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51(7)**, 844-851.
- Tessier A., P.G.C. Campbell And M. Bisson, 1980.** Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois Rivers (Quebec). *Can. J. Earth Sci.* **17** : 90-105.
- USEPA;** Site internet www.epa.gov.

- Vallee K., 1996b** "Le nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie" *DEA Instrumentation et Analyses Avancées de l'USTL*, 1996, 30 p.
- Vallee K., 1997.** "Pollution par le nickel : exemple du champ captant des Ansereuilles" *Maîtrise spécialisée en Génie de l'eau*, EUDIL, 1997.
- Vallee K., B Ouddane, M. Wartel, D. Bernard, F. Blin, H. Maillot, 1996a** "Méthodes analytiques de dosage du nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie". *TSM*, 10, octobre 1996, p 690.
- Vallee K., Bernard D., Boullenger C., Briand G., Conte B., Maillot H., 1998.** Le nickel dans un aquifère alimentant une importante collectivité du bassin artois-picardie. Congrès aghm Dijon, mai 1998.
- Vallee K., Bernard D., Boullenger C., Briand G., Conte B., Maillot H., 1999.** Etude et spéciation des métaux lourds dans les sédiments de la Deûle (Nord, France). Congrès AGHTM Budapest, Mai 1999.
- Vallee K., Bernard D., Boullenger C., Briand G., Conte B., Maillot H., 1999.** Spéciation des métaux lourds dans les sédiments de la Deûle sur le champ captant des Ansereuilles0 Soumis à la revue des sciences de l'eau.
- Vallee K., Bernard D., Boullenger C., Briand G., Conte B., Maillot H., 1999.** Speciation of heavy metals in sediments of the Deûle river on the Ansereuilles well field. Soumis à Water Air and soil pollution.
- Westall J.C. and Hohl H., 1980.** A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 12, 265-294.
- Wolery T.J., 1983.** EQ3NR : a computer program for geochemical aqueous speciation-solubility calculations. Lawrence Livermore Lab., California.
- Zhenbin Li, Shuman, 1996.** "Heavy metal movement in metal-contaminated soil profiles" *Soil Science*, oct 1996, vol. 161, n°10, pp. 656-666.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Isothermes d'adsorption.....	250
ANNEXE 2 : Seuils de coupure des membranes.....	251
ANNEXE 3 : Principe de la décarbonatation.....	252
ANNEXE 4 : Liste des participants au groupe de travail CHA de l'AGHTM sur les micropolluants minéraux des eaux de consommation.....	258
ANNEXE 5 : Méthodes d'attaque acide selon la norme NFX 31-151.....	260
ANNEXE 6 : Historique des concentrations en nickel sur les forages des Ansereuilles.....	263
ANNEXE 7 : Historique des teneurs en nickel sur les forages de Flers en Escrebieux.....	266

ANNEXE 1 : Isothermes d'adsorption

Les types d'isotherme les plus utilisés sont :

- **Isotherme de Langmuir** : $C_s = (K S C_l) / (1 + K C_l)$

Cette isotherme a une forme caractéristique d'hyperbole.

C_s : concentration dans la phase solide

C_l : concentration dans la phase liquide

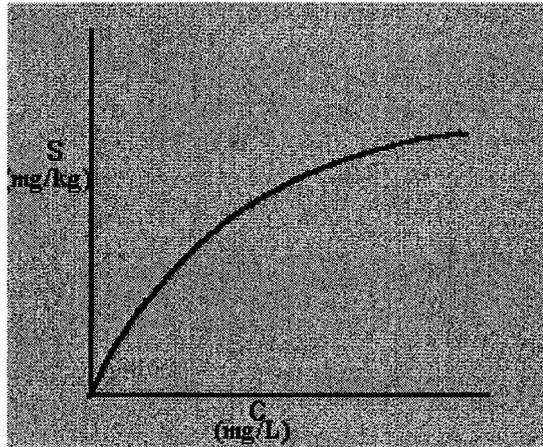


Figure 1 : Isotherme de Langmuir

- **Isotherme de Freundlich** : $C_s = A C_l^{1/B}$

L'équation est la suivante et donne un isotherme en forme de parabole.

C_s : concentration dans la phase solide

C_l : concentration dans la phase liquide

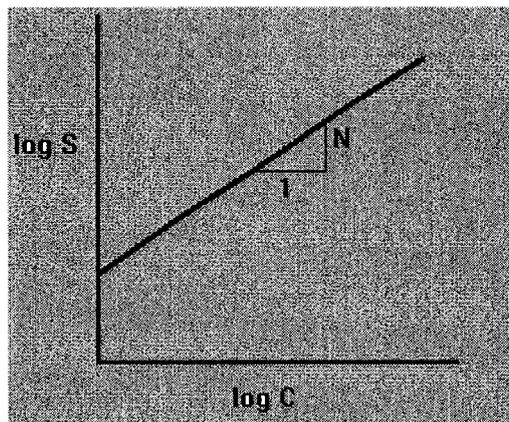


Figure 2 : Isotherme de Freundlich linéarisé

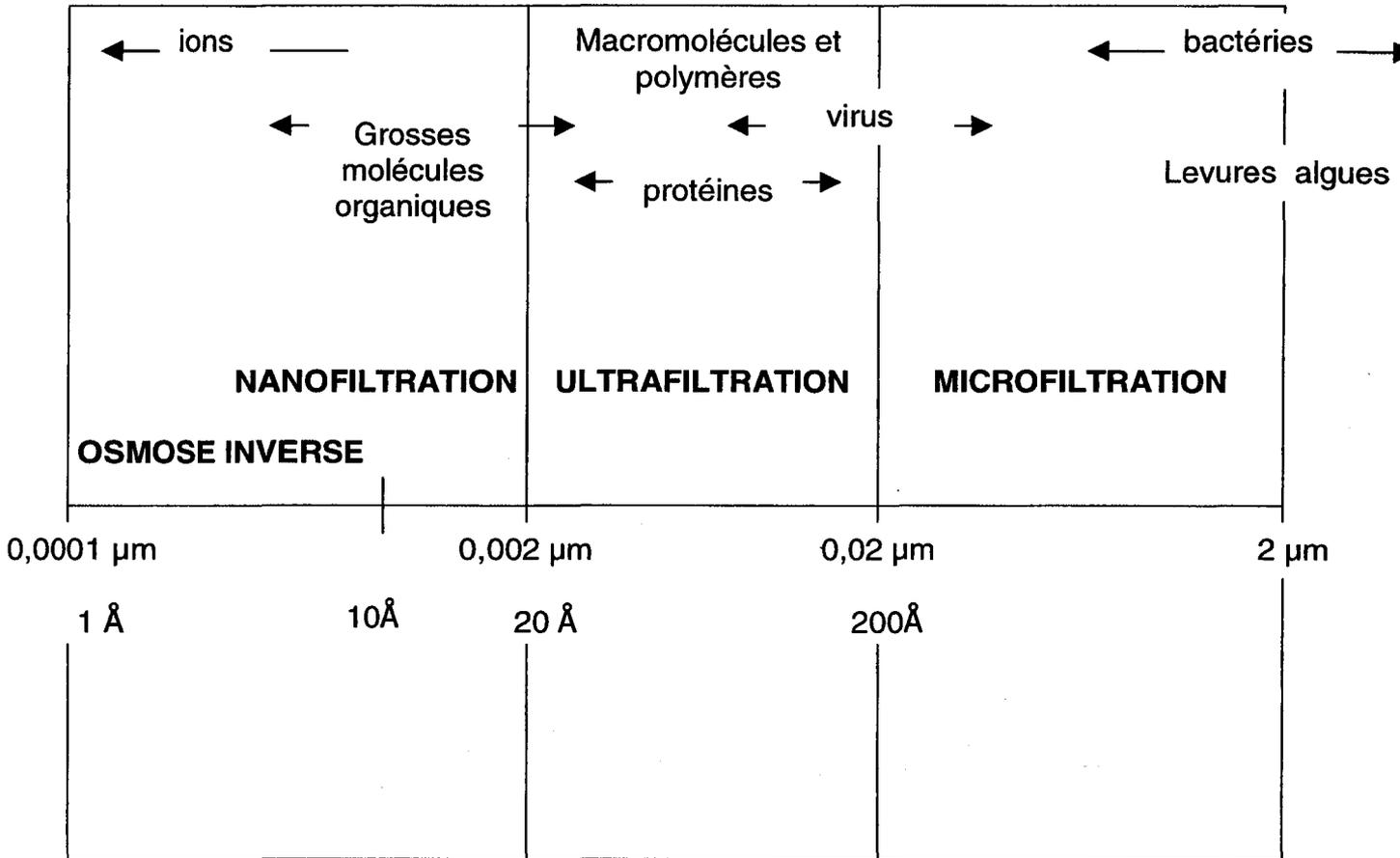
Pour identifier la forme de l'isotherme et donc le type d'adsorption, on peut tester la linéarité de ces deux équations :

$$\text{Langmuir : } C_l / C_s = C_l / S + 1 / K_s$$

$$\text{Freundlich : } \log C_s = \log A + 1/B \log C_l$$

ANNEXE 2 : Seuils de coupure des membranes

D'après Degrémont, Mémento Technique de l'eau, 1989, p. 210, modifié.



ANNEXE 3 : Principe de la décarbonatation

I. INTRODUCTION

En l'état actuel des choses, l'origine exacte du nickel sur les champs captants n'a pas été identifiée ce qui ne permet pas d'envisager des mesures pour diminuer ou résorber les concentrations en nickel dans l'eau potable.

Vu les échéances de la nouvelle Directive européenne et la nécessité de disposer d'une ressource en eau conforme, une solution de traitement et d'élimination du nickel a été envisagée sur les champs captants concernés.

Comme on l'a vu dans la première partie (§5.1) les procédés les plus efficaces et les plus faciles à mettre en œuvre pour éliminer le nickel sont les traitements de décarbonatation et les procédés membranaires notamment la nanofiltration.

La décarbonatation est un moyen adapté au traitement du nickel dans les eaux souterraines du Nord de la France pour deux raisons principales :

- le nickel précipite sous forme Ni(OH)_2 à pH élevé
- les eaux ont une dureté élevée ($>50^\circ\text{F}$) et un TAC de 35°F ce qui permet un adoucissement par décarbonatation

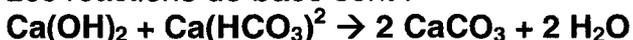
Cette méthode présente donc le double avantage d'éliminer le nickel, ainsi que d'autres métaux comme le fer ou le manganèse qui vont précipiter sous forme d'hydroxydes, et d'adoucir l'eau ce qui est un plus pour le consommateur.

II. DÉCARBONATATION (Bernazeau et al, 1996; Durieu et al., 1999)

II.1 Principe

Le principe de la décarbonatation à la chaux consiste à éliminer la dureté bicarbonatée (ou temporaire) liée au calcium ou au magnésium.

Les réactions de base sont :



La dose de chaux à ajouter doit être calculée au plus juste afin d'atteindre les objectifs suivants :

- TAC final = TAC initial/2
- TAC final minimum ($<3^\circ\text{F}$)
- TMg final $<$ TMg initial/2

On peut écrire :



P% : pureté de la chaux
FeCl₃ en mg/l de la solution commerciale
CO₂ en mg/l
TAC et TMg en °F

On obtient alors la dose de chaux Ca(OH)₂ en mg/l

Afin d'accélérer la réaction de la chaux sur l'eau brute, il faut ajouter des germes de cristallisation.

Deux procédés de décarbonatation à la chaux existent, différents par la nature des résidus carbonatés :

- Procédé Gyrazur : appareil à masse de contact continue
Il y a mise en contact dans le réacteur de l'eau et de grains de sable de 0.2mm en moyenne sur lesquels le carbonate de calcium va précipiter pour former des billes de quelques millimètres de diamètre. Ces résidus sont secs (jusqu'à 90% de siccité) ; leur manipulation est donc relativement aisée et semble pouvoir être automatisée.

- Procédé Densadeg : appareil à contact de boues
Il y a circulation de la boue, ce qui permet l'autocatalyse des réactions mises en jeu, et, on obtient des boues floconneuses qui après épaissement ont une siccité maximale de 400mg/l. Il y a alors possibilité de déshydrater sur une filière bande ou même sur filtre presse, afin de les rendre pelletables. Cependant, la manipulation de ces boues est beaucoup moins facile du fait de leur consistance pâteuse, que celle des billes obtenues par Gyrazur.

Le procédé qui a été retenu est une méthode de décarbonatation des eaux basée sur le système GYRAZUR de la société DEGREMONT comme celui installé sur le site de Villeneuve la Garenne (92). (cf figure 1)

Le GYRAZUR a la forme d'un entonnoir métallique de seize mètres de haut et de six mètres cinquante de diamètre, construit en acier de dix millimètres d'épaisseur.

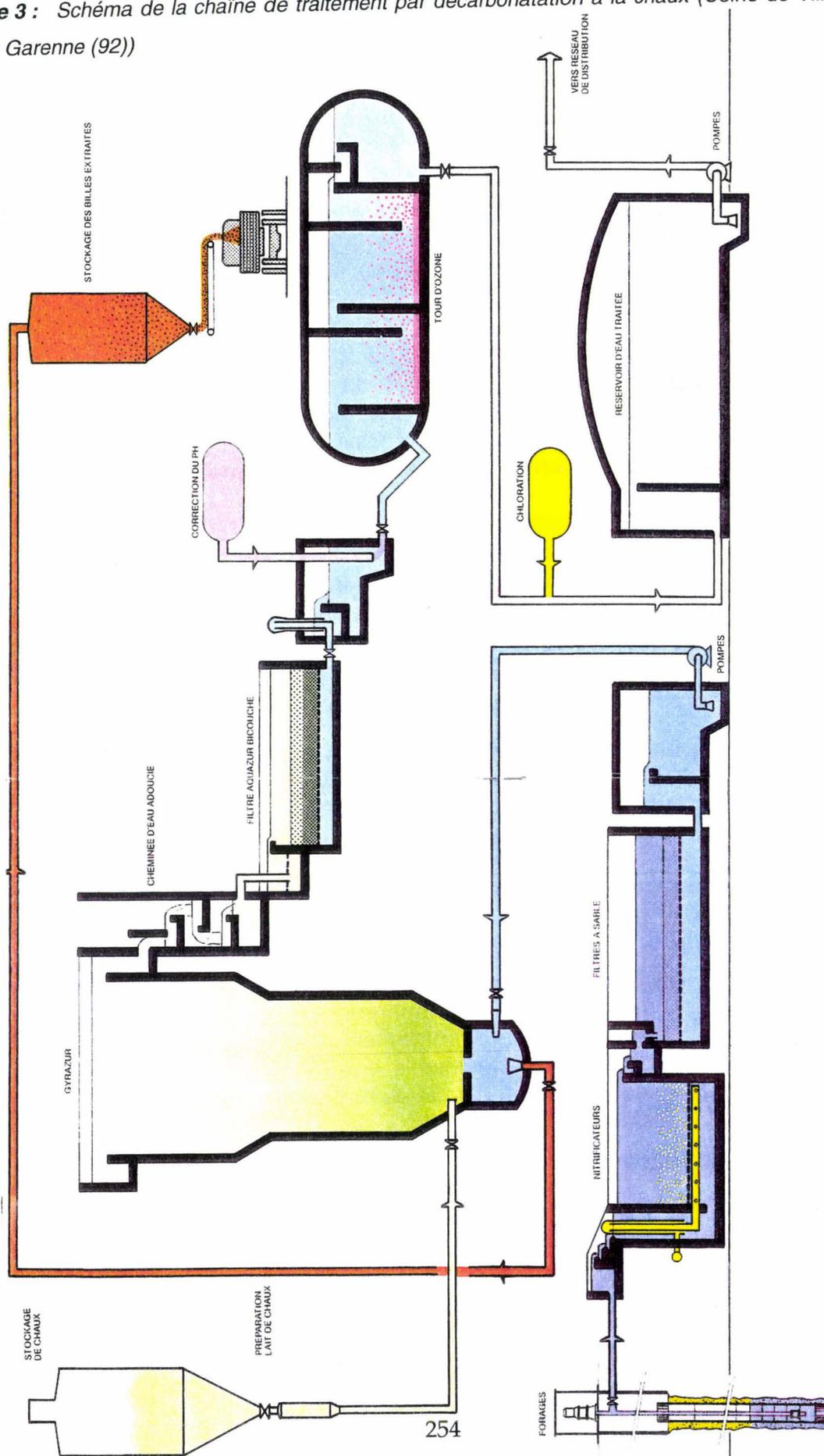
A sa base, l'eau est combinée avec un lait de chaux. Ce mélange est ensuite envoyé à grande vitesse à travers un lit de microsable en suspension dont les grains agissent comme des germes de cristallisation et fixent le carbonate.

Progressivement des petites billes solides se forment dont la grosseur peut atteindre quelques millimètres de diamètre et qui sont régulièrement évacuées vers un silo de stockage. L'eau adoucie ressort par débordement au sommet du GYRAZUR.

Ensuite, pour éliminer la turbidité résiduelle due aux impuretés dans la chaux, on procède à une dernière filtration sur des filtres bicouches (sable / anthracite).

Enfin, pour ramener l'eau à son pH d'équilibre, de l'acide sulfurique est ajouté.

Figure 3 : Schéma de la chaîne de traitement par décarbonatation à la chaux (Usine de Villeneuve la Garenne (92))



II.2 Spécificités des différents sites

II.2.1 Les Ansereuilles :

Seuls certains forages sont contaminés ; on peut donc envisager de regrouper les forages les plus sévèrement touchés et ne traiter que ces forages. Par mélange avec les autres forages, la qualité de l'eau traitée sera conforme aux normes d'eau potable pour les paramètres Ni, TAC et TH.

II.2.2 Flers-en-Escrebieux

La problématique est identique à celui des Ansereuilles, environ la moitié des forages doit être traitée puis mélangée au reste de la production.

III. DEVENIR DES BOUES DE DÉCARBONATATION (Durieu, 1999)

Hormis les champs captants des Ansereuilles et de Flers en Escrebieux, deux autres champs captants, Lambersart et Emmerin-Houplin, sont concernés par la décarbonatation, essentiellement pour adoucir l'eau.

Les débits d'eau traités par décarbonatation seront :

- Les Ansereuilles 14 000 000 m³/an
- Flers en Escrebieux 4 550 000 m³/an
- Lambersart 6 300 000 m³/an
- Emmerin-Houplin 8 750 000 m³/an

Si on se base sur l'expérience de Villeneuve la Garenne la quantité de granulat produite sera de 700 à 800 grammes par m³ d'eau traitée. Si on se base sur 350 jours de production par an on obtient les quantités de boues suivantes :

Tableau 1 Quantités de boues produites (perspectives)

Site	Production par an	Production par jour
<i>Les Ansereuilles</i>	11 200 tonnes	32 tonnes
<i>Flers en Escrebieux</i>	3 640 tonnes	10.4 tonnes
<i>Lambersart</i>	5 040 tonnes	14.40 tonnes
<i>Emmerin Houplin</i>	7 000 tonnes	20 tonnes
Totaux	26 880 tonnes	76.8 tonnes

A l'origine, deux grandes filières ont été envisagées pour ces produits : la filière agricole et la filière génie civil, le procédé, Gyrazur ou Densadeg , n'ayant pas encore été choisi.

III.1 Filière agricole

Les boues de décarbonatation pourraient être distribuées facilement aux agriculteurs pour chauler leurs terres qui sont limoneuses et donc battantes, et trop souvent acides. Cet amendement calcaire permettrait d'augmenter le pH et d'améliorer la structure du sol.

Une étude réalisée en 1990 par MAES, a regardé les possibilités d'évacuer ces boues qui seront produites en quantité importante. Le marché semble propice car les autres amendements calcaires (chaux ou écumes de sucreries) sont peu nombreux ou trop chers. La principale exigence des agriculteurs est d'avoir des boues bien sèches qui peuvent tenir en bout de champs. Il faudra donc envisager un séchage des boues par filtre à bande ou filtre presse.

⇒ Cette filière agricole est donc possible à condition d'utiliser le procédé Densadeg et non Gyrazur car les billes obtenues ont une solubilité carbonique trop faible et ne tiennent pas en tas.

III.2 Filière génie civil et bâtiment

Les usages potentiels les plus courants pour ce type de matériau granulaire sont les suivants :

- travaux publics :
 - * couche de fondation de voiries
 - * sablon dans la composition des graves
 - * granulats entrant dans la composition d'enrobés aux liants hydrocarbonés
 - * matériau de remblaiement de tranchées
 - * massif drainant d'ouvrages routiers

- bâtiment :
 - * béton prêt à l'emploi
 - * micro bétons pour composants manufacturés
 - * blocs de béton manufacturés
 - * blocs de parement décoratifs
 - * mortier de maçonnerie

En raison de l'origine du matériau (sous produit industriel) et des quantités importantes de produits, les débouchés particuliers où les besoins seront faibles n'ont pas été étudiés.

A ce jour, les filières d'utilisation potentielles du granulat se situent dans le génie civil. La configuration des sites de production de boues est favorable quant aux problèmes de desserte, de transport routier, et le flux de production est satisfaisant. Des tests ont été effectués sur des échantillons provenant de COURRIERES. Sa granulométrie présente des applications possibles dans la correction de sable courants 0/5mm, sa forme roulée est aussi recherchée pour l'ouvrabilité des bétons et sa friabilité supérieure aux sables des carrières du Tournaisis et du Boulonnais est un atout.

IV. COÛTS

La mise en place de cette filière de décarbonatation entraînera un surcoût au niveau de la production d'eau potable.

Pour une installation de 20 000 m³/jour on estime le coût global à environ 1 francs du mètre cube.

Cette évaluation grossière se répartit comme suit :

- Energie : 5 cts
- Main d'œuvre : 10 cts
- Achat des réactifs : 40 à 50 cts
- Investissement : 25 à 30 cts

V. BIBLIOGRAPHIE

DURIEU P.,1999. "Valorisation d'un matériau granulaire dérivé d'un traitement de décarbonatation de l'eau" Rapport de fin d'études EUDIL, janvier 1999.

BERNAZEAU F, ROBIN J.F., 1996. "Société des Eaux du Nord : Elimination du nickel dans les eaux souterraines par décarbonatation" rapport EP.CITEP.96.20 CIRSEE-CITEP.

BERNAZEAU F., LEVASSEUR W., 1995. "Société des eaux du nord, usine de la Carnoy : traitabilité de la ressource par nanofiltration" rapport EP.ATP.95.17 CIRSEE.

DEGREMONT, 1989. "Mémento technique de l'eau" Lavoisier, Paris.

MAES C., 1990. "Etude sur l'utilisation des boues de décarbonatation par l'agriculture" Rapport de stage de l'Institut Agronomique, Paris-Grignon.

**ANNEXE 4 : Liste des participants au groupe
de travail CHA de l'AGHTM sur les
micropolluants minéraux des eaux de
consommation**

	Nom	Prénom	Fonction	Société
M	AUBURTIN	Guy		CNAM IHIE Pays de Loire 122 rue de Frémur BP 240 49002 ANGERS Cedex 01
M	CABRIDENC	Roger	Président de la CHA	
M	BARON	Jean	Ingénieur	CRECEP 144 av Paul Vaillant Couturier 75014 PARIS
Mme	BARREAU	Christine	Responsable laboratoire minéral	CRECEP 144 av Paul Vaillant Couturier 75014 PARIS
M	BOULLENGER	Christophe	Directeur du laboratoire	Société des Eaux du Nord 217 Bd de la Liberté BP 329 59020 LILLE
M	CHARLES	Philippe	Ingénieur recherche	Lyonnaise des Eaux / CIRSEE 38 rue du Président Wilson 78230 LE PECQ
M	DENIS	Michel	Responsable département chimie inorganique et radioactivité	Compagnie Intercommunale Bruxelloise des Eaux Chaussée de Waterloo 764 1180 BRUXELLES Belgique
M	DHERBOMEZ	Bertrand	Ingénieur recherche	SAUR 44 av de St Simon 73103 AIX LES BAINS
M	DORANGE	Gérard		Ecole Nationale Supérieure de chimie Avenue du Général Leclercq 35700 RENNES
M	DUGUET	Jean Pierre	Ingénieur	CIRSEE 38 rue du Président Wilson 78320 LE PECQ
M	GAID	Kader	Ingénieur	OTV 1 Place Montgolfier 94417 SAINT MAURICE
M	HAGUENOER	Jean-Marie		Institut de la Médecine du Travail 1 place de Verdun 59045 LILLE Cedex
M	HIPPOLITE	Alain	Responsable laboratoire	Société des Eaux du Nord 217 Bd de la Liberté BP 329 59020 LILLE
Mlle	LEFEBVRE	Karine		CRECEP 144 av Paul Vaillant Couturier 75014 PARIS
Mme	LEDRANS	Martine		RNSP 12 rue du Val d'Osne 94415 SAINT MAURICE
M	MAILLOT	Henri	Professeur	EUDIL / USTL Cité Scientifique 59655 VILLENEUVE D'ASCQ
M	MONTIEL	Antoine	Responsable Mission Qualité	SAGEP 9 rue Schoelcher

				75675 PARIS Cedex
M	NICOLAI	Miguel		LHRSP Nancy 11 bis rue G.Péri 54500 VANDOEUVRE
M	PHILIPPO	Alain	Responsable de laboratoire	Institut Pasteur Lille 1 rue du professeur Calmette 59019 LILLE cedex
M	ROSIN	Christophe	Responsable chimie minérale	LHRSP Nancy 11 bis rue G.Péri 54500 VANDOEUVRE
Mme	SANTURETTE	Nadine		Générale des Eaux Direction technique nationale 18 bd Malesherbes 75008 PARIS
M	SUEUR	J.M.	directeur du laboratoire	Laboratoire Départemental de la Somme 16 rue Fernel BP 2719 80027 AMIENS Cedex
M	THOMAS	Patrick	Responsable de laboratoire	Institut Pasteur de Lille 1 rue Calmette BP 245 59000 LILLE
Mlle	VALLEE	Karine		Société des Eaux du Nord / Université de Lille 217 Bd de la Liberté BP 329 59020 LILLE
Mlle	VERCHER	Valérie		Anjou recherche 1 place de Turenne 94417 SAINT MAURICE Cedex
Mme	WELTE	Benédicte	Ingénieur qualité	SAGEP 9 rue Schoelcher 75675 PARIS Cedex

ANNEXE 5 : Méthodes d'attaque acide selon la norme NFX 31-151

a) Mise en solution par attaque aux acides fluorhydrique et perchlorique

(Norme NFX 31-151 de juin 1993)

Principe : Après calcination de l'échantillon à 450 °C, mise en solution dans de l'acide fluorhydrique concentré en présence d'acide perchlorique. Après élimination des acides fluorhydrique et perchlorique par évaporation, ajout d'acide chlorhydrique et nitrique dans le résidu.

Réactifs :

Eau déminéralisée (conductivité < 0.5µS/cm)

Acide chlorhydrique à 38%, d=1.19g/ml

Acide fluorhydrique à 48%, d=1.16g/ml

Acide perchlorique à 70%, d=1.67g/ml

Acide nitrique à 65%, d=1.38g/ml

Appareillage :

four à moufle

capsules en quartz ou en platine

capsules en PTFE (polytétrafluoroéthylène) à large ouverture

plaque chauffante réglée à 160°C

Mode opératoire :

- Peser à 0.5mg près 0.250g de l'échantillon préparé pour essai dans une capsule en quartz ou en platine.

Placer la capsule dans un four puis élever progressivement la température à 450°C en 1 heure environ. Maintenir cette température pendant 3 heures. Retirer la capsule du four et laisser refroidir à température ambiante.

- Transférer le résidu dans une capsule en PTFE à l'aide de quelques millilitres d'eau déminéralisée.

Ajouter 5 ml d'acide fluorhydrique et 1.5ml d'acide perchlorique. Porter sur la plaque chauffante et laisser évaporer à sec (plaque à 160°C).

Travailler sous hotte en plastique et équipée d'un système de lavage.

- Ajouter au résidu 3.75ml d'acide chlorhydrique, quelques millilitres d'eau déminéralisée et 1.25 ml d'acide nitrique.

Porter sur une plaque chauffante pour dissolution à chaud du résidu.

Verser la solution dans une fiole jaugée de 50 ml en polypropylène et compléter au volume par de l'eau déminéralisée.

b) Mise en solution par attaque aux acides chlorhydrique et nitrique (méthode de l'eau régale)

(Norme NFX 31-151 de juin 1993)

Principe :

Mise en solution dans un mélange d'acide chlorhydrique et nitrique concentré par ébullition en réfrigérant à reflux.

Réactifs :

Eau déminéralisée

Acide chlorhydrique à 38%, d=1.19 g/ml

Acide nitrique à 65%, d=1.38 g/ml

Appareillage

ballon à fond rond, à col rodé de 100ml

réfrigérant à reflux de 40 cm

papier filtre résistant aux acides ayant une porosité entre 0.4µm et 1.1µm

Mode opératoire

- Peser à 0.5mg près, 0.5g de l'échantillon préparé pour essai dans le ballon.

Ajouter 2 à 3 ml d'eau déminéralisée pour obtenir un produit pâteux

Ajouter 7.5 ml d'acide chlorhydrique et 2.5ml d'acide nitrique

-Couvrir le ballon et laisser au moins 12h à température ambiante

- Adapter le réfrigérant à reflux sur le ballon

- Faire bouillir à reflux pendant 2 heures

- Laisser refroidir lentement à température ambiante

- Rincer le réfrigérant avec environ 30 ml d'eau déminéralisée en récupérant le liquide au fond du ballon

- Filtrer la solution contenue dans le ballon au moyen du papier filtre et récupérer le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml.

- Rincer le filtre plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et compléter à 100ml avec de l'eau déminéralisée

c) Autres méthodes de minéralisation

* - par calcination au four à haute température (450-550°C)

* - par utilisation d'un acide très oxydant (acide nitrique ou perchlorique à chaud)

* - par utilisation d'eau oxygénée

Cette attaque doit être suivie ou réalisée en même temps qu'une attaque acide permettant de libérer les métaux que l'on souhaite doser (HNO₃, HClO₄, HCl, HF, H₂SO₄)

La minéralisation HF-HNO₃-HClO₄ en bombe (creuset fermé et sous pression) donne les meilleurs résultats pour Cd, Co, Mn et Ni.

➔ Le système de minéralisation le plus utilisé est composé du mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique dans une proportion 3/1 (en volume) dénommé Eau Régale. Deux types de minéralisation sont pratiquées :

- la minéralisation à reflux : 0.5 à 1 g de sédiment lyophilisé et broyé sont attaqués par 10 ml d'eau régale à température ambiante pendant une nuit puis à reflux sous ébullition douce pendant 2 heures. La filtration sur filtre sans cendre permet d'estimer après calcination du filtre et pesée, la teneur en éléments insolubles dans ces acides pouvant être assimilés à la silice.

- la minéralisation en four à micro-ondes focalisées : les paramètres de la minéralisation au micro-ondes sont à optimiser : puissance et durée d'attaque. La mise en solution peut cependant prendre en compte dans un premier temps les modalités suivantes : attaque de 0.5 à 1 g de sédiment (lyophilisé et broyé) par 10 ml d'eau régale pendant 20 mn, la puissance du magnétron étant réglée à 30W.

ANNEXE 6 :

Historique des concentrations en

nickel sur les forages des

Anseveilles

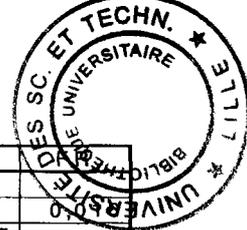
DATE	MAJ1	MAJ2	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20	F21	F22	F23	F24	F25	F26	F27
05/02/90		0,026	0,041				0,045	0,028		0,043	0,095	0,080			0,009		0,044	0,018	0,029	0,021	0,017		0,012					
18/06/90				0,046	0,022	0,033			0,053				0,042			0,046						0,014		0,026	0,027			
27/08/90		0,022		0,050	0,030			0,048		0,047			0,048	0,025	0,016	0,037	0,064	0,026										
24/09/90			0,110				0,028	0,014		0,052								0,027	0,027	0,018	0,021	0,016	0,014	0,022	0,010			
05/11/90												0,123																
16/09/91	0,019						0,017		0,050	0,031	0,062	0,086		0,011	0,011		0,032	0,019	0,021	0,010	0,034	0,007	0,007					
12/11/91						0,004							0,060			0,009								0,016	0,008			
06/01/92																												
30/03/92					0,027			0,052																				
01/06/92	0,029					0,010	0,016				0,101		0,077	0,045	0,020	0,016	0,046	0,023	0,027		0,028	0,011	0,008	0,019	0,020			
05/10/92				0,040					0,090	0,051		0,102								0,029		0,011	0,007					
29/11/93		0,032						0,069					0,081	0,047				0,024	0,024		0,010	0,010	0,012	0,021	0,015			
13/03/95	0,039			0,050			0,024				0,073	0,158			0,043	0,024	0,044			0,020								
17/08/95																												0,000
02/10/95				0,043			0,020				0,074	0,131			0,042		0,038			0,013	0,008						0,000	
09/10/95		0,038			0,029	0,012		0,055	0,074	0,042			0,068	0,047				0,026	0,029		0,011							
14/02/96	0,036		0,064		0,025		0,017						0,072	0,045	0,034		0,036			0,011								
04/03/96																						0,011	0,009	0,020	0,015			
12/03/96	0,026	0,024			0,025		0,016				0,084		0,070	0,048	0,033			0,029		0,012						0,000	0,000	
03/04/96	0,027	0,027	0,070								0,075			0,047	0,035		0,041			0,012	0,010							
03/04/96											0,069																	
17/04/96				0,050		0,006			0,064											0,028								
19/04/96								0,050								0,017												
07/05/96											0,075		0,076															
15/07/96	0,026		0,056			0,009																						<0,005
13/01/97												0,103																
20/01/97												0,103																
27/01/97												0,105																
03/02/97				0,034			0,010	0,037				0,099																<0,005
10/02/97			0,063						0,068		0,080		0,084															
24/02/97											0,074	0,105	0,080	0,039	0,023													
03/03/97			0,065						0,050		0,077	0,108	0,078															
14/03/97		0,021																										
21/03/97	0,019								0,062		0,072	0,106	0,077	0,032	0,017	0,011		0,024	0,023	0,012	0,007	0,008						
07/04/97	0,020																											
21/04/97									0,054		0,068				0,014		0,035											
24/04/97																		0,025	0,027	0,012	0,008	0,006						
25/04/97																0,032												
02/06/97			0,058						0,061	0,076	0,073	0,098	0,085	0,032	0,009	0,011		0,028	0,024	0,012	0,007							
21/08/97	0,014										0,071									0,007	<0,005	<0,005						
17/09/97											0,065			0,023	<0,005	<0,005			0,015	0,006	<0,005	<0,005	<0,005					
22/09/97		0,024			0,230				0,067							0,013	0,043	0,027	0,028	0,015	0,011							
29/10/97																		0,024	0,025		0,010	0,009						

ANNEXE 7 :

Historique des teneurs en nickel

sur les forages de Flers en

Escrebieux



date	F1	F2	F3	F5	F6	F7	F8	F9
01/01/90								
02/04/90	0,028	0,038		0,014		0,004	0,014	
09/05/90					0,027			0,005
27/08/90	0,035			0,010	0,028	0,013		0,018 0,020
24/09/90		0,055					0,023	
05/11/90			0,022					
12/11/91			0,017	0,011				
09/01/92								
10/02/92	0,019			0,012				0,014
30/03/92			0,070		0,024	0,008	0,024	0,012
01/06/92		0,051	0,031					
10/05/93		0,031	0,031	0,009				0,007
29/11/93					0,019	0,000	0,035	
13/06/94	0,026	0,042		0,015	0,025		0,027	0,028
11/12/95	0,035			0,014				0,024
13/02/96	0,034	0,042		0,012	0,019		0,036	0,014
19/03/96				0,011	0,019			0,013 0,014
01/04/96		0,041						
18/04/96		0,044	0,028		0,020	0,000		0,010
07/05/96	0,034		0,025				0,044	
20/05/96	0,035	0,034	0,025	0,009	0,018	0,000	0,044	0,007
29/05/96	0,035	0,042	0,026	0,010	0,018	0,000	0,042	0,010
04/06/96						0,000		0,003
07/06/96						0,000	0,042	0,011
11/06/96	0,033	0,020	0,026	0,011	0,016	0,001	0,041	
17/06/96	0,034	0,040	0,027	0,010	0,015	0,001	0,038	0,007
25/06/96	0,036	0,043	0,026	0,011	0,017	0,000	0,041	0,008
02/07/96	0,036	0,043	0,026	0,010	0,015	0,000	0,040	0,009
09/07/96	0,036	0,042	0,025	0,009	0,019	0,000	0,043	0,011
15/07/96			0,026	0,008	0,017	0,000	0,043	0,007
22/07/96	0,038	0,045	0,025	0,009	0,017	0,000	0,043	0,010
06/08/96	0,037	0,043	0,026	0,010				
20/08/96	0,035	0,042	0,026			0,000	0,044	0,012
02/09/96	0,037	0,044	0,026	0,010	0,016	0,000	0,042	0,012
17/09/96	0,035	0,042	0,025	0,010	0,016	0,000	0,039	
15/10/96	0,040	0,047	0,026	0,019	0,011	<0,005	0,046	0,014
30/10/96	0,036	0,045	0,025	0,010	0,017	0,000	0,040	0,012
14/11/96	0,037	0,047	0,026	0,008	0,015	0,000	0,043	0,012
03/12/96	0,036	0,041	0,022	0,007	0,015	0,000	0,044	0,011
10/12/96								0,013
17/12/96	0,034	0,043	0,023	0,007	0,015	0,000	0,043	0,012
31/12/96	0,034	0,040	0,022	0,008	0,016	<0,005		0,014
13/01/97	0,030	0,038	0,019	<0,005	0,010	<0,005	0,038	0,005
04/02/97	0,033	0,042	0,024	0,011		<0,005	0,044	0,013
03/03/97	0,032	0,038	0,019	0,007	0,016	<0,005	0,045	0,013
02/04/97	0,034	0,043	0,022	0,007	0,013	<0,005	0,039	0,010
05/05/97	0,035	0,043	0,026	0,007	0,016	<0,005	0,039	0,007
16/06/97								0,018
03/06/97	0,039	0,038	0,029	0,008	0,017	<0,005	0,036	
30/06/97			0,026	0,007	0,013	<0,005		
29/07/97	0,038	0,047	0,026	0,009	0,016	<0,005	0,034	
01/09/97	0,038	0,048	0,027	0,009	0,017	<0,005	0,031	
01/10/97	0,040	0,050	0,028	0,012	0,017	<0,005	0,035	
03/11/97	0,036	0,045	0,022	<0,005	0,011	<0,005	0,028	0,016
06/01/98	0,036		0,026	0,008	0,014	<0,005	0,034	0,020
12/01/98		0,047	0,025				0,033	0,020
02/02/98	0,030	0,047	0,025	0,006	0,012	<0,005	0,030	0,020
02/03/98	0,040	0,047	0,022	0,006	0,009	<0,005	0,038	<0,005 0,007
07/04/88	0,039	0,046	0,028	0,008	0,015	<0,005		0,009 0,011
04/05/98	0,041	0,044	0,024	0,007	0,013	<0,005	0,041	0,009 0,010
03/06/98	0,032	0,037	0,021	0,008	0,013	<0,005	0,034	0,012 0,010
06/07/98	0,037	0,042	0,026	0,013	0,007	<0,005	0,044	0,015 0,014
03/08/98	0,045	0,044	0,030	0,008	0,015	<0,005	0,043	0,014 0,016
07/09/98	0,037	0,038	0,027	0,006	0,012	<0,005	0,042	0,015 0,014
05/10/98	0,034	0,037	0,023	0,006	0,011	<0,005	0,049	0,014 0,015
09/11/98	0,031	0,037	0,022	0,006		<0,005	0,042	0,014 0,015
07/12/98	0,031	0,036	0,024	0,009		<0,005	0,042	0,014 0,025
04/01/99	0,036	0,041	0,024	0,010		<0,005	0,042	0,008 0,023
12/01/99								0,014
01/02/99	0,032	0,036	0,024	0,011		<0,005	0,044	0,013 0,019
18/02/99			0,021	0,009	0,014	0,009	0,034	
19/02/99		0,014						
01/03/99	0,032	0,039	0,028	0,010	0,014		0,036	0,010 0,014