



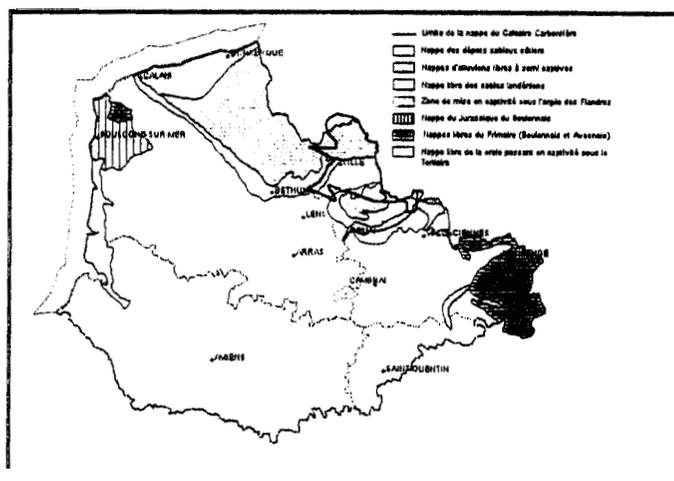
Laboratoire cycle urbain
et pollution des eaux

AGENCE DE L'EAU
ARTOIS PICARDIE



D.E.A. Instrumentation et Analyses Avancées

L'Arsenic et le Chrome dans les eaux souterraines Exemple du bassin Artois-Picardie



REMERCIEMENTS

B 9319AP

Je remercie

- Mr MAILLOT, Directeur du laboratoire cycle urbain et pollution des eaux, pour m'avoir confié cette étude et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de cette année.
- Melle VALLEE, de la Société des Eaux du Nord, pour sa gentillesse, sa disponibilité et l'aide précieuse qu'elle m'a apportée lors de cette année
- Mr BERNARD de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie ainsi que Mr BLIN, qui a toujours été disponible malgré un emploi du temps chargé et pour sa gentillesse
- Mme RIZET, Mr HIPPOLITE et le personnel du laboratoire de la Société des Eaux du Nord, pour m'avoir permis d'effectuer mes analyses et pour leur accueil

Ainsi que

- Les DDASS du Pas-de-Calais, du Nord et de la Somme, sans lesquels la campagne de mesures n'aurait été possible

Et tous ceux qui, d'une façon ou d'une autre, ont apporté leur Contribution à ce travail

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	P.1
 <u>1" PARTIE : L'ARSENIC DANS LES EAUX SOUTERRAINES</u>	
 <u>A) PRESENTATION DE L'ARSENIC</u>	
<i>A 1) Chimie de l'Arsenic</i>	P.2
<i>A 2) Origine</i>	
• Etat naturel	P.2
• Origine anthropique	P.3
<i>A 3) Toxicologie de l'Arsenic</i>	P.3
<i>A 4) Norme et implications iii changement de norme</i>	P.4
 <u>B) LE COMPORTEMENT DE L'ARSENIC DANS L'EAIC ET LES SOLS</u>	
<i>B 1) Hydrochimie</i>	P.4
<i>B 2) Spéciation dans les sols et les sédiments</i>	P.5
 <u>C) LES TECHNIQUES ANALYTIQUES</u>	
<i>C 1) Echantillonnage</i>	P.6
<i>C 2) Techniques d'analyses de l'arsenic total</i>	P.6
 <u>D) LES METHODES DE TRAITEMENT :</u>	
<i>D 1) Elimination par traitement de coprécipitation</i>	P.9
<i>D 2) Coprécipitation lors de traitements de décarbonatation à la chaux</i>	P.10
<i>D 3) traitement d'oxydation de l'As (III) en As(V)</i>	P.10
<i>D 4) Elimination par adsorption sur colonnes</i>	P.10
<i>D 5) Utilisation de membranes</i>	P.10
 <u>E) RESULTATS DANS LE BASSIN ARTOIS-PICARDIE</u>	
<i>E 1) Intercalibration</i>	P.10
<i>E 2) Réflexions sur le bassin Artois-Picardie</i>	P.11
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	
	P.13

2° PARTIE : LE CHROME DANS LES EAUX SOI TERRAINES

A) PRESENTATION DE L'ELEMENT

<i>A.1) Chimie du Chrome</i>	P.15
<i>A.2) Origine</i>	
• Etat naturel	P.15
• Origine anthropique	P.16
<i>A.3) Toxicologie titi Chrome</i>	P.16
<i>A.4) Normes</i>	P.17

B) LE COMPORTEMENT DU CHROME DANS L'EAU ET LES SOLS

<i>B 1) Hydrochimie</i>	P.17
<i>B 2) Spéciation dans les sols et les sédiments</i>	P.17

C) LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

<i>C.1) Echantillonnage</i>	P.18
<i>C.2) Techniques de dosage du chrome total</i>	P.19
<i>C.3) Techniques de dosage du chrome hexavalent</i>	P.20

D) METHODE DE TRAITEMENT

• Elimination du chrome hexavalent	P.20
• Elimination du chrome trivalent	P.21

E) RESULTATS DANS LE BASSIN ARTOIS-PICARDIE

<i>E 1) Intercalibration</i>	P.21
<i>E 2) Concentrations dans l'eau potable du bassin</i>	P.22
<i>E 3) Exemple régional Ir Vimeu</i>	P.23

BIBLIOGRAPHIE

P.25

CONCLUSION

P.27

INTRODUCTION

A l'heure où les ressources en eau doivent être gérées au mieux et préservées, il demeure indispensable d'évaluer les risques de contamination par les micropolluants, utilisés abondamment dans le secteur industriel et présents parfois naturellement

A cet effet, une campagne de mesures du chrome dans les eaux souterraines du Bassin Artois-Picardie a été envisagée. Ceci afin de connaître l'état de la ressource en eau souterraine, qui constitue le principal mode d'approvisionnement en eau potable du bassin, les zones vulnérables et mieux cerner encore le comportement de du chrome dans l'eau et les sols.

Un groupe de travail, créé par la Commission d'Hydrologie Appliquée, appartenant à l'Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux (AGHTM), applique la même démarche pour l'ensemble de la France, en ce qui concerne le Chrome, le Nickel et l'Arsenic

En effet, dans le cas de l'arsenic, cette recherche est motivée par le changement de norme, celle-ci passera de 50 µg/l à 10 µg/l. Les implications seront alors nombreuses d'un point de vue tant économique qu'analytique

D'autre part, cela poserait de graves problèmes en terme de ressource en eau potable. Ainsi, la présence naturelle d'Arsenic a été démontrée dans certains secteurs du Haut Rhin et du Sud de la France, ce qui provoque la présence en quantités non négligeables de ce composé dans certains captages d'eau potable, avec des concentrations cependant, inférieures à la concentration maximale admissible actuelle.

Par conséquent, la baisse de la norme impliquerait pour ces cas, la mise en place de traitements coûteux ou encore inadaptés, voire la recherche de nouvelles ressources d'eau potable.

L'étude présentée ici s'intéressera plus particulièrement au mode de propagation de ce composé, aux techniques analytiques employées actuellement et aux améliorations à envisager, compte tenu de la baisse de la norme, aux méthodes d'élimination et enfin une synthèse de la présence de l'arsenic dans le bassin Artois-Picardie.

1ere PARTIE

ARSENIC

A) PRESENTATION DE L'ELEMENT

A.1) Chimie de l'Arsenic

74.92

33 AS

L'arsenic est un métalloïde à l'état naturel, c'est un solide gris, d'aspect cristallin, cassant. On le trouve sous trois formes allotropes : As jaune, noir ou gris [1]

Ces propriétés physiques sont telles qu'il se ternit rapidement à l'air et s'oxyde facilement à chaud pour donner du tetroxyde de diarsenic ou arsenic blanc (As_2O_3), qui sert de base dans la majorité des produits renfermant de l'arsenic [2]

Les formes chimiques lui confèrent plusieurs états d'oxydation (-3,0,3,5). Ils forment de nombreux édifices chimiques avec plusieurs composés

Avec le soufre, As_2S_3 , AsS et As_2S_5 .

Avec les halogénés et chauffage, $AsCl_3$ qui est décomposé par l'eau pour former As_2O_3 et HCl.

$NaAsO_2$ (très soluble dans l'eau) et $Ca_3(AsO_4)_2$ (peu soluble dans l'eau). As_2O_3 (légèrement soluble dans l'eau) et As_2O_5 (très soluble dans l'eau).

Chimie de l'Arsenic en milieu aqueux

Dans les eaux, l'arsenic peut se trouver sous deux valences +3 et +5. D'après le diagramme Eh-pH (annexe I), il est possible de déterminer les domaines de prévalence des deux états d'oxydation. [3]-[4]-[5]

Les principales formes en présence pour un pH de 5 à 9 sont :

Pour l'arsenic(III) : H_3AsO_3

Pour l'arsenic(V) : $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$.

A.2) Origine

○ Etat naturel

En raison de la météorisation et de l'érosion des roches, l'arsenic est naturellement présent dans l'environnement aquatique et terrestre. [1] Largement distribué dans la nature, il représente environ 2 mg/kg de la croûte terrestre mais peut atteindre 10 mg/kg dans certaines régions. L'arsenic occuperait le 20^{ème} rang mondial dans l'ordre d'abondance des éléments dans la croûte terrestre [6]. Présent dans les minéraux de base entrant dans la composition des roches (feldspath, quartz) à l'état de trace. L'arsenic se trouve également dans les roches ignées (péridotites, serpentinites), dans les roches basaltiques et dans les granits. [3]

On estime à 245 le nombre de minerais à base d'arsenic. Celui-ci y est présent soit comme élément constitutif dans des proportions variables (79,7 % dans la skutterudite ($CoNiAs_3$), soit sous formes d'impuretés. On peut citer par exemple, l'arsénopyrite ($FeAsS$ aussi appelée Mispickel), réalgar (AsS), orpiment (As_2S_3), Nickeline ($NiAs$) [1]

Il existe des teneurs élevées dans certains dépôts calcaires, phosphates ou dans les schistes. En France, il existe un bruit de fond élevé pour des sols sur roches magmatiques, volcaniques ou riches en pyrite.

☉ Origine anthropique

L'arsenic et ses composés minéraux entrent dans la composition de très nombreuses applications industrielles. Il est utilisé à la fois dans le domaine industriel et agricole. En effet, l'arsenic métal est utilisé dans la préparation de certains alliages, en raison de ces propriétés de résistance, dans la fabrication de plomb de chasse et de semi-conducteurs. C'est aussi un sous-produit (As_2O_3) de l'extraction minière du cuivre, de l'argent, du plomb, du cobalt et de l'or. Ainsi, une grande partie des métaux lourds est trouvée dans la combustion des minerais et de fines particules sont émises dans l'environnement et s'accumulent dans les cendres volantes. [6]-[7]

De même, les composés arsénicaux ont eu très longtemps une action de phytosanitaires, ils ont été utilisés pour lutter contre les insectes nuisibles dans les cultures (arséniate de plomb pour traiter les arbres fruitiers). Cependant, cette utilisation a changé ces dernières années avec la découverte des produits organiques et de nombreux pays ont limité l'emploi de ces composés (en France, seulement deux peuvent être utilisés : l'arsénite de sodium (insecticide et fongicide pour la vigne) et le diméthylarsénate de sodium (pour lutter contre les fourmis). Mais, l'utilisation ancienne de composés à base d'arsenic comme désherbants, défoliants et dessiccants (pour le coton), fongicides (traitement du bois), insecticides peut être à la base de certaines pollutions des sols et des eaux [8]-[9]

Enfin, l'industrie du verre (As_2S_3), les tanneries (épilage des peaux et empaillage), l'industrie pharmaceutique (humaine et vétérinaire) ont besoin de l'arsenic dans leurs procédés

A.3) Toxicologie de l'Arsenic

***L'arsenic est un élément non essentiel.** on ne lui connaît pas de fonctions biochimiques essentielles. Il entre dans la composition de certains aliments comme les poissons et les coquillages et dans certains légumes et buissons. [9]

• Tous les composés de l'arsenic présentent des risques toxiques pour l'homme. ceux-ci varient en fonction de la solubilité de chacun des composés dans l'eau. L'arsenic trivalent est 25 à 60 fois plus toxique que l'arsenic pentavalent et environ 100 fois plus que les composés méthylés. Le degré de toxicité est inversement proportionnel à la capacité d'excrétion du corps. on a arsine AsH_3 > $As(III)$ > $As(V)$ > arsenic méthylé. L'augmentation de la toxicité de l'arsenic trivalent par rapport à l'arsenic pentavalent est due à l'aptitude de la forme à réagir avec les groupements sulfohydroxydes du corps. L'arsenic agit dans l'organisme par blocage des groupements thio, entraînant des perturbations, des processus d'oxydoréduction cellulaire et des troubles glucidiques. [6] [7]

• L'arsenic absorbé se fixe facilement dans la peau où il peut entraîner l'hyperkératose, l'hyperpigmentation et le cancer de la peau. Il est absorbé par voie digestive (80 % de l'As absorbé), respiratoire et cutanée ; il est transporté par le sang et distribué rapidement aux divers organes. Les composés trivalents sont transformés en composés pentavalents et l'élimination se fait par le rein (90 % en 6 jours), les poils et les cheveux sont un autre mode d'élimination. [10]-[11]

• Il a été mis en évidence une association entre l'apparition de cancers de la peau et des organes internes (vessie, reins, foie, poumon) et la consommation d'eaux possédant des teneurs élevées en arsenic [1]. Une étude américaine a estimé un risque de un pour mille, pour une consommation quotidienne de 1,6 l d'eau à 2,5 µg/l d'arsenic. De plus, l'ingestion d'arsenic a été associée à la maladie du pied noir (maladie vasculaire des orteils et des pieds) et la prévalence de lésions dermatiques non cancéreuses [9]

A.4) Norme et implications d'un changement de norme

La concentration maximale admissible (CMA) de $50 \mu\text{g/l}$ va être modifiée à $10 \mu\text{g/l}$ compte tenu des risques de cancers et des lésions dermiques. Normalement, la dose journalière dans l'alimentation n'excède pas $50 \mu\text{g/l}$ ($0,7$ à $0,8 \mu\text{g/kg}$ de poids corporel/jour). Si l'eau contient 2% de l'apport en Arsenic, la dose hebdomadaire tolérable provisoire est de $15 \mu\text{g/kg}$ de poids corporel. Le respect de celle-ci conduit à fixer la valeur à ne pas dépasser dans l'eau de consommation à environ $10 \mu\text{g/l}$ [18].

Cet abaissement de la norme est motivé par l'observation de relations entre la contamination de l'eau en arsenic et l'apparition de problèmes cutanés et de cancers [11].

Cependant, il s'avère indispensable de mieux cerner encore les données toxicologiques et préciser les relations cause-effet. Car, l'abaissement de la CMA actuelle implique des difficultés tant au niveau économique (décontamination des sites pollués à cause d'une origine naturelle, par exemple) qu'analytique. En effet, cela justifierait la nécessité de doser cet élément à de très faibles concentrations et donc d'améliorer les performances des méthodes de mesures. De même que la non-potabilité de certaines eaux, naturellement chargées (exemple du haut Rhin), impliquerait la recherche de solutions alternatives, économiquement défavorables (traitement ou recherche de nouvelles ressources).

B) LE COMPORTEMENT DE L'ARSENIC DANS L'EAU ET LES SOLS

Dans les phénomènes de pollution des eaux et des sols par les métaux lourds, les interactions sels-cations métalliques jouent un rôle-clé, elles règlent le comportement de ceux-ci, leur distribution dans la phase solide et leur transfert dans l'eau [5]. Ces interactions font intervenir plusieurs types de phénomènes (précipitation, coprécipitation et adsorption sur des composés minéraux et organiques).

Les facteurs influençant la mobilisation dans le sol sont [12]

- **Le pH du sol** : pour l'arsenic, la mobilité augmente avec le pH.
- **Les conditions redox** : En conditions d'aération satisfaisante du sol, les composés de fer et de manganèse sont très peu solubles et maintiennent donc 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.

B.1) Hydrochimie : [8]-[10]-[5]

L'arsenic est stable sous deux états d'oxydation (trivalent et pentavalent) suivant certaines conditions Eh et pH du milieu

➡ **Dans les eaux oxygénées**, ayant de fortes valeurs d'Eh ($>0,1 \text{ V}$) et pH (5-8), les formes d'acides arseniques sont stables (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , 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^- , HASO_3^{2-})

➡ AsH_3 , peu soluble dans l'eau n'apparaît que pour de faibles valeurs d'Eh

⊖ Dans des conditions anaérobies sans H₂S, les arsénates subissent une réduction chimique en arsenite. En présence d'H₂S, l'As(III) précipite sous forme de sulfures [7]

⊖ Si les eaux contiennent du fer, de l'arséniate ferrique peut se former, sa stabilité étant limitée à une petite zone correspondant à un pH < 2,3 et Eh > 0,74V

B.2) Spéciation dans les sols et les sédiments

L'arsenic adopte un comportement chimique similaire à celui du phosphore.

Les oxydes de fer, manganèse et aluminium sont considérés comme les seuls composés de la phase solide qui contrôlent l'adsorption de l'arsenic dans les sols. Les formes réduites des composés à base d'arsenic sont beaucoup moins fixées par le sol et leurs solubilités sont de quatre à dix fois supérieures à celles des arsénates. [3]-[9]

Les différents composés résultant de l'adsorption sont (Mn₃(AsO₄)₂, FeAsO₄, Ca₃(AsO₄)₂, AlAsO₄). [8]-[3]

⊖ Adsorption sur le fer [5]

Elle est maximale pour les arsénites à pH=7 et pH=5 pour As(V). L'équation est de la forme Fe(OH)₃ + H₃AsO₄ ⇌ FeAsO₄·2H₂O + H₂O.

Sur la montmorillonite, l'arséniate est très rapidement adsorbé à petit pH (maximum pour pH=5) et moins à pH élevé.

⊖ Sur hydroxydes de manganèse [5]

L'adsorption est effective à pH=5-8

L'équation est de la forme HAsO₂ + MnO₂ ⇌ (MnO₂)HAsO₂

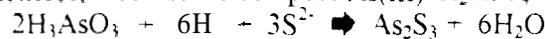
Cependant, ce produit est instable en milieu acide (pH=2-3) et donne :



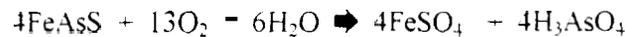
En milieu acide, cela produit l'oxydation de l'arsenic (III) en arsenic (V)

○ Rôle du soufre [3]

Le soufre joue un rôle important dans la rétention ou la remobilisation de l'arsenic dans les sols contaminés [5]. En effet, il peut, sous les pH naturellement présents et sous conditions réductrices, mobiliser le composé As(III) H₂AsO₄⁻ + 3H⁺ + 2e⁻ ⇌ H₃AsO₃ + H₂



Les composés soufrés (pyrite par exemple) peuvent également être réduits et provoquer alors la remobilisation de l'arsenic. Ceci se passe sous conditions aérobies ou sous une zone de dénitrification



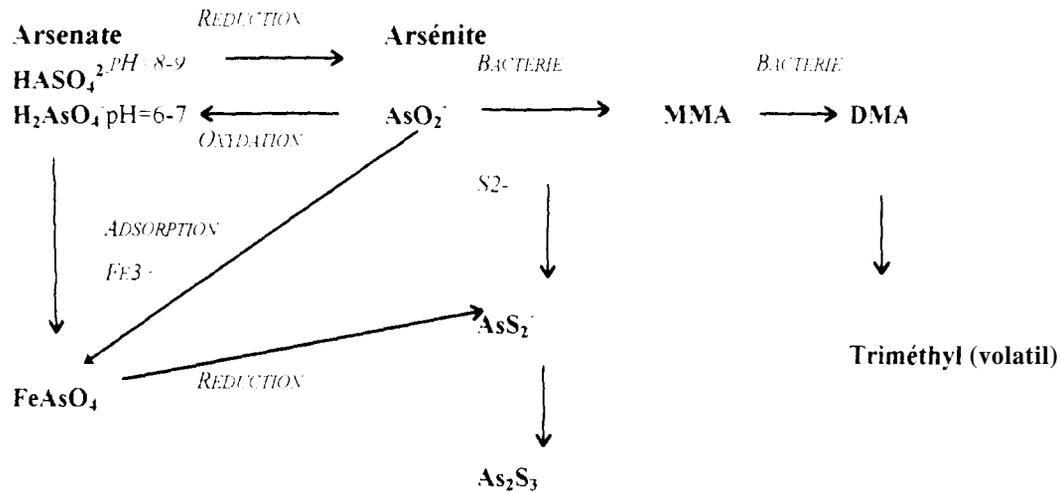
○ Rôle des phosphates [1]

Les phosphates (H₂PO₄⁻) peuvent être en compétition avec l'arsenic pour les sites d'adsorption (particulièrement sur l'aluminium et les oxydes de fer). Ainsi, environ 60% de l'arsenic pentavalent et 70% de l'arsenic trivalent sont déplacés par H₂PO₄⁻ présent dans une solution à 10⁻⁶ mole de phosphate

☉ La méthylation biologique^[3]

Sous l'action de certaines bactéries, l'arsenic inorganique est transformé en composés méthylés moins toxiques et mobiles (Voir schéma 3)

Schéma N°3



MMA Monosodium methylarsonate DMA diçodium methviarsonate Triméthyl arsenic

C) LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

C.1) Echantillonnage :

La difficulté du dosage de l'arsenic, dans les eaux, réside dans les conditions de conservation et de préparation de l'échantillon.

Ainsi, il est impératif d'acidifier jusqu'à pH=2 et de conserver au frais, lorsque l'on veut faire une étude des spéciations en présence dans l'échantillon.^[3]

Pour le dosage de l'arsenic total, une acidification à l'acide nitrique est nécessaire pour stabiliser les composés

C.2) Techniques d'analyses de l'arsenic total ^[14]

Les performances des méthodes analytiques actuelles sont insuffisantes par rapport aux exigences du projet de norme. Il est indispensable d'améliorer les limites de détection des appareillages de routine, pour être capable d'imposer une détection supérieure à 10 % de la norme (ici 1 µg/l) en ayant une reproductibilité et une répétabilité parfaites des mesures effectuées.

Plusieurs méthodes peuvent être envisagées actuellement :

- **La technique des hydrures.**
- **La fluorescence atomique.**
- **La spectrométrie d'émission.**
- **La spectrométrie d'absorption atomique.**

Des méthodes plus anciennes comme

la méthode de Cribier, basée sur une formation d'hydrures ($\text{As} \rightarrow \text{AsH}_3$) par de l'hydrogène naissant en milieu acide dans un appareil de Cribier et sur la coloration (par AsH_3) d'un papier sensibilisé par du chlorure mercurique. Le dosage est obtenu par comparaison avec une échelle étalon.

La spectrométrie d'absorption moléculaire dont le principe est le même que le précédent pour la formation d'hydrures. Mais, celui-ci donne avec le diméthylthiocarbamate d'argent, une coloration rouge susceptible d'être dosée par spectrophotométrie.

Ces méthodes ont été abandonnées, car le travail de préparation était trop long et l'appareillage était spécifique au dosage de l'arsenic.

Les méthodes d'analyses, actuellement utilisées, ont l'avantage d'utiliser un appareillage permettant le dosage d'autres éléments.

Le générateur d'hydrures, également utilisé pour le sélénium, est couplé à un instrument de mesure. La création de l'hydrure permet de baisser les limites de détection, elle sera explicitée en même temps que la fluorescence.

☉ La spectrophotométrie atomique avec atomisation électrothermique : [15]

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

Cette méthode 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 programme électrothermique du four de graphite comprend quatre phases. Le séchage qui permet l'évacuation du solvant, la pyrolyse qui élimine la matrice, l'atomisation qui permet la dissociation complète en atomes à l'état fondamental et le nettoyage du four pour éviter tout effet de mémoire.

La solution est injectée à l'intérieur du four et subit le programme.

Pour le dosage de l'arsenic, il est nécessaire d'ajouter un modificateur de matrice, afin d'optimiser l'élimination de celle-ci et d'éviter d'augmenter trop fortement la température d'atomisation. Ce qui résulterait à des pertes pour ce composé très volatil. Il est conseillé d'utiliser le Nitrate de nickel.

Cette méthode est celle qui est actuellement utilisée, en routine, au laboratoire des Eaux du Nord, partenaire de cette étude.

Le programme électrothermique a été optimisé en ce qui concerne les températures d'atomisation et de pyrolyse. Les expériences consistaient à faire varier la température et à mesurer les absorbances pour une solution identique. Les températures maximales correspondant aux absorbances les plus élevées. Des essais ont été également effectués sur le débit en Argon.

Le programme choisi est le suivant [16]

	120	10	300	non
Pyrolyse	1300	20	300	non
	1300	20	300	non
	1300	2	0	non
Atomisation				
	3300	5	0	oui
Nettoyage	2700	7	200	non
	2700	2	300	non

☉ La spectrophotométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma :

Cette méthode est basée sur l'émission atomique. Ainsi, les atomes portés à haute température (limitée par la dissociation du solvant), émettent des photons, avant de retomber dans leur état fondamental. Le principe repose sur des mesures d'intensités.

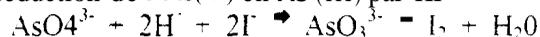
Les essais effectués sur l'appareil du laboratoire ne sont pas concluants. En effet, il est nécessaire (pour avoir une sensibilité correcte) de disposer d'un nébuliseur ultrasonique et d'effectuer la purge de la torche avant démarrage de l'expérience.

☉ La fluorescence atomique couplée au générateur d'hydrures :

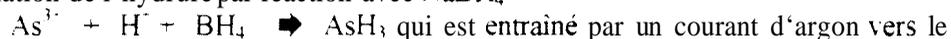
La fluorescence atomique combine les avantages de la spectrophotométrie d'absorption atomique (spécificité et quantification) et de la spectrophotométrie d'émission atomique (dynamique de réponse et absence d'absorption non spécifique) [17]

Le principe est le suivant :

Après réduction de l'As(V) en As(III) par KI



et formation de l'hydrure par réaction avec NaBH₄



qui est entraîné par un courant d'argon vers le brûleur d'argent du détecteur. Après décomposition thermique, on a $\text{AsH}_3 + \text{chaleur} \rightarrow \text{As} + \text{H}_2$.

Les atomes sont excités par les photons émis à partir d'une lampe à double cathode. Ils réémettent une radiation, dite de fluorescence, qui permet de quantifier l'élément considéré (à l'aide d'un détecteur).

Des essais ont été effectués au laboratoire sur cette méthode

Ils nous ont permis d'envisager un abaissement des limites de détection par rapport au dosage par absorption atomique, la méthode générant des hydrures et évitant donc les pertes par chauffage

Cependant, d'autres laboratoires utilisent le couplage générateur d'hydrures-Absorption atomique ou torche ce qui permet de diminuer les limites de détection

☉ tableau comparatif des méthodes le plus couramment utilisées :

Méthodes	Principe	Détection	Remarques
SAAE	Mesure d'absorbance	<5 µg/l	Ajout d'un modificateur
SAAE*		<1 µg/l	Préparation facile
ICP*	Mesure de l'intensité lumineuse	<2 µg/l	Ajout d'un nébuliseur ultrasonique
F*	Mesure de radiations fluorescentes	2 µg/l	Préparation des étalons longue. Rentable. car sert pour le mercure et le sélénium

SAAE spectrophotométrie d'absorption atomique avec programme électrothermique

SAAE* SAAE couplée à un générateur d'hydrures

ICP* spectrophotométrie d'émission atomique couplée à un nébuliseur ultrasonique

F* fluorescence atomique couplée à un générateur d'hydrures

DI METHODE DE TRAITEMENT

De par sa toxicité et la modification de la norme, il est indispensable de maîtriser les différentes voies d'élimination de l'arsenic.

Il peut être éliminé par des traitements de coagulation par réaction avec des sels de fer et d'aluminium. par adsorption soit sur des colonnes d'alumine active. soit sur des matériaux imprégnés de fer di ou trivalent (alumine. charbon actif). L'arsenic donne également avec les sulfures des composés insolubles.[¹]

D.1) Elimination par traitement de coprécipitation :

L'arsenic peut donner. avec certains éléments, des composés insolubles qui peuvent être coprécipités .

☉ élimination par les sels de fer :

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

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

Les facteurs entrant en jeu sont alors :

- La valence de l'arsenic, l'As(V) est éliminé à plus de 90%, l'As (III) à 50-60%. (ceci s'explique par une oxydation de l'arsenic trivalent par le fer trivalent).
- La quantité de fer ajoutée. plus elle est importante. meilleure est l'élimination.
- La quantité d'arsenic à éliminer, plus la norme à atteindre est basse. plus il est nécessaire d'ajouter de coagulants.
- La nature du sel de fer utilisé. Il est nécessaire d'utiliser des sels de fer III (FeCl₃. Fe₂(SO₄)₃ . FeCl(SO₄)). De plus. la présence de manganèse en quantité importante (> 1500 ppm) permet d'augmenter les rendements.

- Le pH joue un rôle important. Les résultats sont bons jusqu'à pH 7, mauvais pour pH > 8.5, les meilleurs rendements étant à pH 6.

⊖ **élimination par les sels d'argent :**

Les résultats sont moins bons que le procédé précédent. L'arsenic V est éliminé à 60-80% et l'arsenic III à 10%.

D.2) Coprécipitation lors des traitements de déca. bouillatation à la chaux .

Le calcium peut former des composés insolubles avec l'arsenic V, à un pH > 10.5. Cette méthode permet de mieux éliminer l'arsenic pentavalent.

D.3) Traitement d'oxydation de l'As(III) en As(V)

L'arsenic trivalent est très mal éliminé par les traitements de coagulation. il est nécessaire de l'oxyder en arsenic pentavalent.

Cependant, cette oxydation ne s'effectue pas rapidement par l'oxygène de l'air. on applique alors une oxydation chimique (chlore, ozone, permanganate de potassium). Des chercheurs se sont également orientés vers une oxydation par le dioxyde de manganèse :

$$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HAsO}_4^{2-} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$$
 il peut se former ensuite $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ par adsorption sur MnO_2 .

De même, il a été mis en évidence l'oxydation biologique, lors de l'oxydation de la pyrite par *Thiobacillus ferrooxidans*.

D.4) Elimination par adsorption sur colonnes

On utilise l'alumine activée, les oxydes de fer et sulfates de fer

⊖ **sur alumine activée** on observe une bonne élimination de l'arsenic sous formes organiques et méthylées

○ **sur colonne d'oxydes de fer** la goélithe et l'hématite donnent de bons résultats. Pour un meilleur rendement, on utilise l'antracite ou du charbon actif avec dépôt de fer ferreux

○ **Sur sulfure de fer** Le sulfure de fer (FeS) ou la Pyrite (FeS₂) sont utilisés. Les rendements sont meilleurs que pour l'alumine activée

○ **Autres adsorbants** utilisation d'oxydes de titane, de charbon actif enrichis (Ag, Cr)

D.5) Utilisation de membranes :

Les procédés membranaires qui conduisent à une déminéralisation des eaux peuvent être aussi utilisés. L'osmose inverse, la nanofiltration, la microfiltration qui améliore le rendement, après une étape de coagulation.

E) RESULTATS DANS LE BASSIN ARTOIS-PICARDIE :

E.1) Intercalibration :

Dans le but de vérifier la concordance des résultats et la fiabilité des différentes méthodes, une intercalibration a été effectuée entre quatre laboratoires

- ⊖ le laboratoire départemental de la Somme
- ⊖ le laboratoire de la société des Eaux du Nord
- ⊖ Le laboratoire de l'Institut Pasteur de Lille
- ⊖ Le laboratoire de chimie minérale de l'université de Nancy.

[As] en µg/l échantillon	Labo A SAAE	Labo B SAAE	Labo C F*	Labo D SAAE
1	<5	4	<5	1
2	20.5	24	16	19
3	5.1	6	<5	4
4	29	31	22	23
5	10.9	11	8	7
6	<5	<2	<5	0
7	<5	<2	<5	0
8	8.8	6.5	10	9
9	5	<2	<5	0
10	14.4	12	15	14

Dans l'ensemble. Les résultats sont corrects. compte tenu des différentes méthodes utilisées. Les différences perçues pour les échantillons 2 et 4, de concentration supérieure à 20 ppb sont probablement causées par l'utilisation de deux méthodes différentes.

En conclusion, cette intercalibration nous montre la fiabilité des deux méthodes utilisées. Cependant, à la lecture des limites de détection, il est indispensable d'améliorer chacune d'elles afin de diminuer les limites de détection et s'adapter à la nouvelle norme.

E.2) Réflexions sur le bassin Artois-Picardie

Il a été décidé, en accord avec les partenaires de la présente étude (Agence de l'eau Artois-Picardie) de réfléchir aux risques potentiels ; à savoir une recherche des zones à risques *et* un aperçu historique des teneurs en arsenic de celles-ci.

En effet, les analyses complètes type CEE, réalisées sur certains captages du bassin Artois-Picardie, montrent pour une majorité, des concentrations en arsenic n'excédant pas 5 ppb. Des analyses systématiques de l'eau des captages, comme celles entreprises pour le chrome ne seraient pas judicieuses.

Nous avons recensé les secteurs industriels susceptibles d'utiliser l'arsenic dans leurs procédés et les secteurs historiquement pollués (bassin minier, douaisis, cristallerie). Les analyses effectuées sur ces secteurs ne nous ont pas fait apparaître de contamination de l'eau des captages (valeurs inférieures à 5 ppb).

Cependant, les problèmes de pollution au niveau du bassin Artois-Picardie semblent plus importants au niveau des sols et des sédiments.

En effet, deux exemples nous montrent la présence de ce micropolluant dans les sédiments (Deule) et dans les sols (Calais).

Des teneurs non négligeables en arsenic et autres métaux lourds ont été détectées dans les sédiments de la Deule dans le secteur du douaisis et de la région lilloise. Il semble être le résultat du travail des minerais et les cendres froides demeurent le principal mode de propagation de la pollution, à cause d'un piégeage dans les sédiments.

Un autre exemple concerne une friche industrielle polluée dans la région du calais. Des teneurs élevées en arsenic ont été détectées dans les sols situés à proximité de la friche.

Cependant, il n'y avait aucune utilisation du micropolluant dans les procédés de l'usine.

La presence, soit d'origine ancienne, compte tenu de l'histoire du site tres agricole, peut indiquer l'utilisation de produits phytosanitaires arsenicaux, ou d'origine naturelle par la ptesence de composes sulfures (pyrite) en profondeur et de tourbe a la surface, laissant penser a une remobilisation de l'arsenic par reduction de la pyrite et l'influence des matieres organiques de la tourbe

Enfin, Une these en cours s'interesse a la presence des metaux dans les sediments, lors d'une relation canal-nappe, le cas choisi est celui de la Deule

RESUME :

L'arsenic, element historiquement indésirable, est connu comme cancerigene a long terme. C'est pourquoi, l'OMS a modifie la CMA de 50 a 10 $\mu\text{g/l}$

Ainsi, les techniques analytiques doivent s'adapter et il est indispensable d'obtenir de faibles detections limites (1 $\mu\text{g/l}$)

De ineme, les voies d'elimination devraient etre de plus en plus performantes afin d'eviter des difficultes sur certains secteurs

Enfin, compte tenu de la faible haleur imposee par la norme (10 $\mu\text{g/l}$), il est indispensable de surveiller les secteurs susceptibles d'apport en Arsenic, tels les industries de la verrerie et le travail des mineraux et estimer le risque lie a la presence de ce polluant dans les sols des friches industrielles, dans les sediments et plus particulierement dans les boues de curage des cours d'eau

BIBLIOGRAPHIE

- [¹] « Les micropolluants dans les boues résiduelles de stations d'épuration urbaines »,
Document ADEME.
- [²] Fiche toxicologique de l'INRS. N°192 : l'Arsenic.
- [³] « A review of Arsenic (III) in groundwater »
Critical reviews in environmental control 21(1) 1-39(1991)
Nic E KORTE
- [⁴] « Elimination de l'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine. »
Communication présentée au séminaire spécialisée AIDE(1995)
A .Montiel- B.Welté (SAGEP).
- [⁵] « Arsenic in the environment »
Advances in environmental science and technology
Part I cycling and characterization Vol 26
J O Niagru.
- [⁶] Guide de l'analyse des eaux potables.
- [⁷] « Industrial contributions of arsenic to the environment »
Environmental health perspectives (vol 9,p 31-34, 1977)
K.w Nelson.
- [⁸] « Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales »
Document AFEE. Rapport n°7 : l'Arsenic.
- [⁹] « L'arsenic et ses composés »
Loi canadienne sur la protection de l'environnement
- [¹⁰] « Arsenic in water supplies »
Inter.J environmental studies (92-vol41, p 159-167)
T Viraraghanan
- [¹¹] « Impact de la nouvelle directive européenne relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. »
Etude interagence, agence de l'Eau Haut-Rhin
Ecodecision. conseil en environnement, 29 sept 95 Document du ministere de l'environnement
Langumter A et AI

[¹²] « Filtration géochimique de métaux lors de leur transfert d'une rivière vers une nappe alluviale »

Thèse soutenue a Bordeaux III. 1986

Darmendrail D

[¹³] « Biochemistry of arsenic in natural waters. The importance of methylated species »

Environ Sci Technology (91-25,420-427)

Linda C D Anderson

[¹⁴] « L'analyse de l'eau »

Rodier (8ème édition)

[¹⁵] « Le nickel dans les eaux souterraines du bassin .&rois-Picardie»

DEA Instrumentation et Analyses Avancées. 1996 (EUDIL)

K. Vallee

[¹⁶] « Dosage des éléments minéraux

(Al,cr,Mn,Co,Ni,Ag,Cu,Cd,Pb,V,Sn,Ba,As,Se,Mo,Ti)-méthode par

spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique.

Afnor 1987 Norme NFT90-119 de mai 87

[¹⁷] Fiche technique de l'appareil Perkin-Elmer

[¹⁸] « Définition d'une position sanitaire vis à vis de la présence d'arsenic dans les eaux destinées a la consommation humaine. A propos de la contamination des eaux observée dans le canton de Ferrette (Haut-Rhin) »

Conseil d'hygiène publique de France, section des Eaux. 18 02 97

2nde PARTIE

CHROME

A) PRESENTATION DE L'ELEMENT :

A.1) Chimie du Chrome :

24

51.996 **CR**

Dans sa forme élémentaire, le chrome est un métal lustré qui résiste extrêmement bien aux agents corrodants [1]. Dans la nature, la majorité des complexes de chrome trivalent existe sous forme de sels cationiques, ammoniacaux ou amines. [3]

Les composés les plus souvent rencontrés sont : CrO_2Cl_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, Cr_2O_3

Il peut exister dans les états d'oxydation de -2 à 6 mais les états 0, 2, 3 et 6 sont rencontrés le plus souvent.

Le chrome hexavalent est le plus utilisé dans l'industrie.

Les métaux à base de chromate sont divisés en trois catégories : [3]

- peu soluble : chromate de zinc, de fer, de baryum et de strontium
- Solubilité intermédiaire : chromate de calcium et dichromate de potassium
- Très soluble : chromate de potassium et de sodium.

Chimie du Chrome en milieu aqueux

Les conditions d'oxydoréduction et le pH déterminent la forme chimique du chrome, en présence dans l'eau. On peut trouver le chrome dans les deux états d'oxydation +3 et -6.

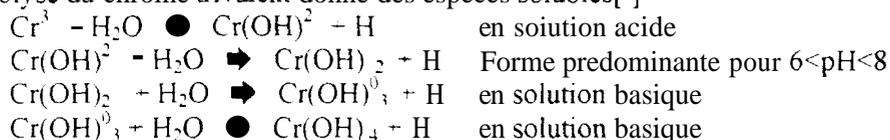
Ainsi, on a : [1]

⇒ **5 < pH < 9** : Cr(III) précipite sous forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_3$ et Cr(VI) est sous forme CrO_4^{2-} (ion chromate).

⇒ **2 < pH < 6** : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ions dichromates) et HCrO_4^-

⇒ **pH < 1** : H_2CrO_4

L'hydrolyse du chrome trivalent donne des espèces solubles [1]



A.2) Origine :

☉ Etat naturel

Le chrome, naturellement présent dans les sols, est hérité de la roche mère. Il est rangé au dixième rang mondial dans l'ordre d'abondance des éléments dans la croûte terrestre. La teneur moyenne des sols mondiaux est de 54 mg/kg, mais les sols formés sur la serpentinite peuvent en contenir jusqu'à 40 000 mg/kg. [3] [9]

Presque tout le chrome trouvé dans la roche est de forme trivalente

Le minerai le plus important est la chromite (FeCr_2O_4).

Le chrome est entraîné dans le milieu aquatique en quantités limitées, par l'altération et l'érosion des roches

○ Origine anthropique

Les minerais de chrome ont trois domaines d'application [5] [3]

- **Industries métallurgiques** : le ferrochrome est un alliage servant à la production d'aciers inoxydables et réfractaires. Il est utilisé en milieu corrodant, comme pour le matériel pétrochimique et en milieu à température élevée, comme les turbines et les fours et dans les articles de consommation (coutellerie et moules décoratives). L'industrie de l'automobile est l'un des principaux utilisateurs d'alliages de chrome.
- **Industrie des pierres réfractaires** : Les minerais de chromite servent à la fabrication de matériaux réfractaires, comme les briques et les mortiers, le ciment Portland et les verres.
- **industrie chimique** : Le traitement de surface a pour but de conférer aux métaux une bonne résistance à la corrosion. obtenir un effet décoratif, permettre une bonne résistance aux peintures. Les agents anticorrosion ont pour principe l'ajout de composés de Cr(VI), sous forme de bichromate dans les eaux de circuit fermé (eaux de refroidissement, radiateur automobile). & textile en utilise afin de permettre une meilleure fixation des peintures. Les tanneries possèdent des eaux résiduaires très chargées en sel de chrome. sous forme VI. Enfin, le chrome est utilisé dans la composition de certains engrais phosphatés, dans les résidus de laboratoire, dans la pharmacologie, la préservation du bois, la photographie, la fabrication de pigments. De même, un certain nombre d'éléments métalliques dont le chrome se retrouvent dans l'environnement urbain (salage des routes, poussières industrielles).

A.3) Toxicologie du chrome :

○ Rôle du chrome [7]

Le chrome trivalent est un oligo-élément. il tient un rôle essentiel dans le métabolisme du glucose chez l'Homme et l'animal. Des études ont montré qu'une alimentation adéquate en chrome améliorerait la croissance et favoriserait un bon métabolisme du glucose, des lipides et des protéines. Il est utilisé comme cofacteur dans les réactions de l'insuline et stimule la synthèse de plusieurs enzymes ainsi que celle des acides gras et du cholestérol du foie. La National Academy of Sciences des USA a recommandé, pour les adultes, des doses journalières de Cr (III) variant entre 50 µg/j et 200 µg/j ; en se basant sur l'absence de signe de déficience chez la majorité de la population consommant une dose moyenne de 50 µg/j.

● Mode d'action de la toxicité : [6]

La toxicité des composés du chrome dépend principalement de leur valence et de leurs propriétés physico-chimiques. La toxicité augmente en fonction de la solubilité dans l'eau. Le chrome hexavalent est le plus toxique des deux éléments. Il traverse avec une certaine facilité les membranes biologiques et est largement distribué dans l'organisme, y compris chez le fœtus, par la circulation sanguine. Le chrome trivalent a une mobilité limitée dans les organismes vivants, il passe difficilement les membranes cellulaires et se lie fortement aux protéines. Les fortes concentrations de HCl et de la matière organique, provenant des aliments sont probablement responsables de la conversion d'une bonne partie du Cr(VI) ingéré en Cr(III).

☉ Effet de la toxicité : [1]

Pour la santé de l'Homme, le plus important danser se trouve dans l'industrie ou le chrome hexavalent est responsable de dommages au niveau des voies respiratoires et de la peau. Il existe une relation entre l'exposition au Cr(VI) et le cancer de l'appareil respiratoire.

L'ingestion de Cr(VI) peut provoquer une importante irritation du tube gastro-intestinal, des hémorragies, des hypersensibilisations cutanées. En revanche, l'ingestion de Cr(III) a peu d'effet sur l'appareil digestif de l'Homme mais peut provoquer des accumulations significatives de chrome dans les tissus et entraîner des dermatites de contact chez les sujets sensibilisés.

Le chrome hexavalent est un cancérigène connu au niveau des voies respiratoires et de la peau.

A.4) Normes : [12]

En raison des risques que présente, pour la santé, l'ingestion de chrome hexavalent, des normes ont été instituées pour limiter sa présence dans les aliments (boissons, fruits) et l'eau de consommation.

Il a été admis que les matières alimentaires ne doivent pas contenir plus de 0.1 mg de chrome total par kg et la concentration maximale admissible pour l'eau est de 50 µg/l.

B) LE COMPORTEMENT DU CHROME DANS L'EAU ET LES SOLS

B.1) Hydrochimie: [1] [2] [4]

Le chrome hexavalent est très soluble et existe sous forme bichromates (HCrO_4^-) et chromates (CrO_4^{2-}).

Le chrome trivalent est un ion chargé positivement qui a tendance à donner des complexes stables avec les espèces organiques et inorganiques chargées négativement.

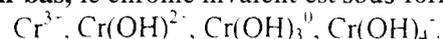
L'intervalle de pH où le Cr(III) est le moins soluble est celui des eaux naturelles.

[1] [10]

○ **En conditions aérobies** : le Cr(VI) est stable.

○ **En conditions anaérobies** : le Cr(VI) se réduit en Cr(III) qui s'hydrolyse et sédimente sous forme d'oxyde de chrome à un pH neutre ou légèrement alcalin.

○ **A pH bas**, le chrome hexavalent est sous forme :



pH < 3.6 pH = 5 pH = 6-8 pH > 10

○ **Sous conditions oxydantes**, la forme aqueuse du chrome est le chrome hexavalent, sous forme : HCrO_4^- à bas pH et CrO_4^{2-} à pH alcalin.

Le chrome hexavalent peut devenir soluble, par formation de complexes avec les substances humiques ou les acides fulviques.

B.2) Spéciation dans les sols et les sédiments : [4] [1] [2] [10]

☉ le chrome trivalent [8]

Le Cr(III) tend à s'associer à des substances en phase solide. Il peut s'accumuler et persister dans les sédiments et les sols. Il est rapidement adsorbé par les oxydes de fer, manganèse, argiles et les sables.

L'adsorption augmente avec l'augmentation du pH et de la concentration en oxydes

A $6 < \text{pH} < 8$, le Cr(III) devient et reste soluble par la formation de complexes avec les ligands organiques et inorganiques dissous dans l'eau, comme les phosphates, citrates, acides humiques et fulviques

il existe également des conditions d'oxydation du chrome trivalent qui le transforme en chrome hexavalent mobile. Cette réaction se réalise en trois étapes qui sont

- Adsorption du Cr(III) sur les sites de surface de MnO₂
- Oxydation du Cr(III) en Cr(VI) par Mn(IV) en surface
- Désorption de Cr(VI) et Mn(II)

Sous condition acide, il y a une désorption de chrome trivalent complexé.

○ Le chrome hexavalent : [8]

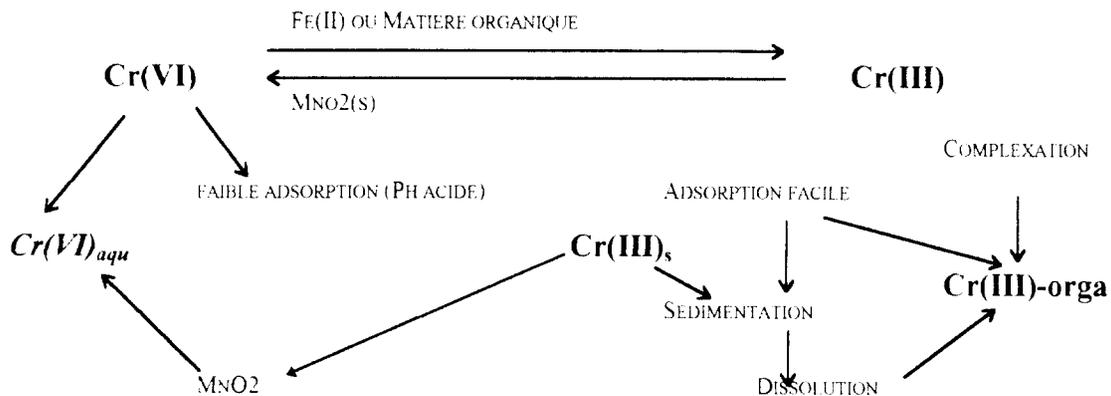
Le Cr(VI) est le plus mobile des deux états de valence, il n'est pas adsorbé de façon importante par le sol ou les matières en suspension.

Dans les sols à haute concentration en oxydes de fer et manganèse, sous conditions acides et Eh oxydant, le chrome hexavalent est adsorbé. A pH alcalin, il n'y a pas de sorption. De plus, la fraction adsorbée baisse quand la concentration en Cr(VI) augmente. Et quand le pH augmente. A pH=8.5, il n'y a plus d'adsorption.

Les principaux mécanismes qui contrôlent la mobilité du chrome VI sont la réduction de Cr(VI) en Cr(III) par le Fe(II) et la matière organique.



○ Cycle du chrome : [4]



C) LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

C.1) Echantillonnage: [2]

Le dosage du chrome total requiert une acidification pour la bonne conservation de l'échantillon

En revanche, il ne faut pas acidifier la solution pour doser le Chrome hexavalent, car la réaction de réduction du chrome (VI) en chrome (III) est très rapide à pH acide. De plus, il faut conserver à 4 °C et doser dans les 24 heures afin d'obtenir un échantillon stable

C.2) Techniques de dosage du chrome total :^[12] ^[13]

Les méthodes de dosage du chrome total se sont perfectionnées au fil des années. Ainsi, l'utilisation de la colonne a fait place à la spectrophotométrie d'absorption atomique et d'émission.

Plusieurs méthodes sont actuellement utilisées :

- **La spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique.**
- **La spectrophotométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP).**

Des méthodes plus anciennes comme :

La spectrométrie d'absorption moléculaire qui consistait en une réduction du Cr(VI) en Cr(III) par le bisulfite de sodium en milieu acide, et une oxydation par une solution de permanganate de potassium, suivie d'un dosage par colorimétrie a été abandonnée, au profit de méthodes moins coûteuses en temps de préparation.

Le dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme a été abandonné à cause d'une limite de détection trop importante.

Les deux méthodes actuellement utilisées permettent d'obtenir des limites de détection relativement faibles et une préparation de l'échantillon simplifiée.

○ **La spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique :^[13]**

Elle repose sur le même principe que celui de l'arsenic (page 7), mais l'utilisation de modificateur de matrice n'est pas indispensable, on utilise une lampe à cathode creuse de chrome.

Des essais concluants ont été effectués selon le programme suivant ; Celle-ci est le résultat d'une optimisation des températures de pyrolyse et d'atomisation.

Longueur d'onde : 357.9 nm
Température de séchage : 130 °C
Température de minéralisation : 1650 °C
Température d'atomisation : 2500 °C

La limite de détection est de 5 µg/l.

Cependant, le choix de la méthode de dosage des échantillons s'est porté sur la spectrophotométrie d'émission atomique. En effet, la technique précédente impose un dosage monoélémentaire alors que la seconde méthode permet un dosage de plusieurs éléments simultanément.

○ **Spéctrophotométrie d'émission atomique à l'aide d'un générateur inductif de plasma (ICP) :^[14]**

Les essais ont été effectués en dosant simultanément le nickel, le bore et le chrome.

Les résultats obtenus ont permis d'obtenir une détection de 3 µg/l.

Les essais ont été effectués à l'aide d'une torche à plasma JY 385, il consistait à mesurer la sensibilité, les intensités pour différentes longueurs d'onde.

La longueur d'onde choisie (205.552 nm) correspond à celle permettant d'obtenir une sensibilité maximale, en présence des autres éléments dosés simultanément. La courbe d'étalonnage permet

le dosage de solutions plus au moins soncentrees. elle inclut les valeurs 5 10 25 50 100 250 ppb

Ainsi. la spectrophotométrie d'émission apparait adripte au dosage du chrome total En effet. elle allie la possibilite d'un dosage iniiltieleinentaie avec l'obtention d'une bonne liinite de détection

C.3) Techniques de Dosage du chrome hexavalent :^[13]

La majorite du chrome en presence dans l'eau est sous l'etat d'oxydation -6 Lors de detection de valeurs élevees en chrome total. il est indispensable de connaitre les teneurs en chrome VI, qui est tres toxique et principalement d'origine industrielle

Le dosage du chrome VI se fait actuellement par **spectrométrie d'absorption moléculaire** Le principe est la reaction de la diphenylcarbazine, en inilieu acide. avec le chrome VI pour donner une coloration rouge violet, susceptible d'un dosage par colonmeme La limite de detection est actuellement de 5 µg/l

○ Tableau comparatif des méthodes

SAAE	Mesure d'absorbance	<5 µg/l	préparation facile technique monoclement
ICP*	Mesure de l'intensite lumineuse	<3 µg/l	preparation facile technique multiélément
Colorimétrie	spectrometrie d'absorption moleculaire	<5 µg/l	dosage demandant une preparation plus longue

D) METHODE DE TRAITEMENT ^[11]

Compte tenu de la toxicité du chrome hexavaient et des réactions allergiques que peut provoquer la présence du chrome trivalent , il est indispensable de mettre en place des méthodes de traitement permettant ainsi la limitation des risques encourus.

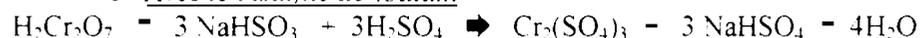
Les principales méthodes d'élimination du chrome dans les eaux naturelles sont basées sur le phénomène de précipitation chimique et l'échange d'ions.

~ Elimination du chrome hexavalent ^[1] ^[11]

○ Réduction du chrome hexavalent-

La reduction du Cr(VI) en Cr(III), qui est moins toxique et precipitable sous forme d'hydroxydes, s'effectue en milieu acide par l'action du bisulfite de sodium ou de sulfate ferreux

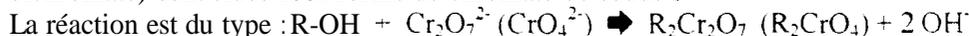
- Avec le bisulfite de sodium





Q Traitement par résines anioniques :

On utilise des échangeurs « anioniques faibles ». Les anions retenus (chromate, bichromate) sont élués sous forme de chromate de soude :



Les résines parvenues à saturation sont traitées dans une usine de détoxication, afin d'être régénérées.

Ce mode d'élimination est très utilisé pour les industries du traitement de surface (circuit fermé).

⇒ Elimination du chrome trivalent : [11]

○ Procédé par précipitation

Ce procédé consiste à former un hydroxyde chromique insoluble $\text{Cr}(\text{OH})_3$ par addition de soude ou de chaux. L'effluent est amené à $\text{pH}=8-9$ correspondant au minimum de solubilité de l'hydroxyde.

○ Charbon actif en poudre. Alumine activée

On utilise des charbons de noix de coco. La nature du charbon, sa granularité et la vitesse de percolation sont les facteurs principaux à optimiser. Ceci permet l'adsorption de complexes organo-métalliques solubles.

Q Argiles

L'une des propriétés principales caractérisant les argiles est la capacité d'échange vis-à-vis des cations. Les montmorillonites sont les plus intéressantes.

Q Techniques de filtration

On utilise préférentiellement la microfiltration tangentielle

Q Les résines échangeuses d'ion

Cette technique est interdite en France, elle utilise des résines « cationiques » selon la réaction $3 \text{R-H} + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{R}_3\text{-Cr} + 3 \text{H}^+$

Ainsi, les techniques utilisées sont nombreuses. certaines sont plus adaptées à l'épuration d'effluents industriels (résine), d'autres sont préférentiellement utilisées par le traitement d'eau potable (filtration, charbon actif).

E) RESULTATS SUR LE BASSIN ARTOIS-PICARDIE :

E.1) Intercalibration :

Une intercalibration, dans le but de vérifier la concordance des résultats et la fiabilité des différentes mesures, a été effectuée avec les mêmes partenaires et échantillons que celle de l'arsenic (page 11).

Dans l'ensemble, les résultats sont corrects. Seuls deux échantillons n'ont pas de valeurs concordantes, cela est certainement le résultat de l'utilisation de deux techniques de dosage différentes.

Cependant, il est à noter que les différents seuils de détection utilisés sont assez hétérogènes (<3 , <1.0 ppb) et ne permettent donc pas certaines critiques vis-à-vis de faibles valeurs (<3).

Finalement, la fiabilité des deux méthodes est montrée

[Cr] en µg/l	Labo A	Labo B	Labo C	Labo D
échantillon	ICP	SAAE	ICP	SAAE
1	50.5	40.5	57	35
2	<3	2.5	<5	3
3	20.2	21	19	13
4	3.6	4.9	5	4
5	10.5	9.9	10	7
6	25	26	30	28
7	<3	<1	<5	0
8	<3	<1	<5	0
9	<3	<1	<5	0
10	30.5	21	20	21

E.2) Concentrations dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie

Une campagne de mesures des teneurs en Chrome a été envisagée dans le bassin Artois-Picardie. **Celle-ci incluait des captages du Pas-de-Calais, prélevés par la DDASS du Pas de Calais et dosé par l'institut Pasteur de Lille ; des captages dans le Nord, prélevés par la DDASS du Nord et dosé à la Société des Eaux du Nord ; des captages dans la Somme, prélevés par la DDASS de la Somme et dosés par le laboratoire départemental de la Somme.**

Les résultats sont synthétisés sur la carte ci-jointe et les tableaux de valeurs en annexe VI. La majorité des eaux souterraines du bassin (98 %) ne dépasse pas la norme, les captages d'eau potable ont des teneurs inférieures à 5 ppb.

Les différences perçues sur la carte ne sont dues qu'à des limites de détection différentes pour chacun des laboratoires. Celui de la Somme détecte des valeurs inférieures à 1 µg/l et celui du Pas-de-Calais ne descend pas en-dessous de 5 µg/l.

Seule, la région du Vimeu, dans le département de la Somme montre la présence de chrome hexavalent à des teneurs élevées, dans les captages d'Embreville et de Fressenneville.

C'est pourquoi, il est apparu plus judicieux de s'intéresser à cette zone, historiquement polluée.

E.3) Exemple régional : le Vimeu [15]

La région du Vimeu est située à l'ouest de la Picardie, sur le plateau crayeux, entre Abbeville et le Tréport. Elle s'étend sur un rayon de 20 km. (voir carte en annexe II).

La plupart des communes du bassin sont alimentées en eau potable par les captages du syndicat des eaux de Picardie, situé à Ponts et Marais (Seine maritime). (23000 hab).

Les autres champs captant sollicités sont ceux de

- Fressenneville (3920 hab)
- Acheux en Vimeu (1800 hab)
- Embreville (2500 hab)
- Quesnoy le montant (3000 hab)

Ces quatre champs mobilisent la ressource en eau souterraine à raison de 800 000 m³ :an.

La zone urbanisée regroupe les principales communes de Friville-escarbotin, Fressenneville, Feuquières en Vimeu, Woincourt, Bethencourt/mer et représente près de 20 000 hab.

➤ Le Vimeu a vu se développer, depuis la fin du XVIII^{ème} siècle, une sidérurgie essentiellement axée sur le travail des métaux. C'est ainsi que la région produit près de 60 % de la robinetterie et serrurerie française. On y distingue les ateliers de traitement de surface.

➤ Le Vimeu se caractérise par une forte densité de petits ateliers de traitement de surface qui, jusqu'aux années 70, ont déversé leurs effluents bruts, non détoxiqués, dans la nappe de la craie, par l'intermédiaire de puisards ou d'anciens puits. La nappe de la craie fut progressivement contaminée.

Aujourd'hui, le parc d'ateliers est d'environ 36 ateliers, localisés à Feuquières en Vimeu, Fressenneville, Friville-Escarbotin, Chépy.

Leur mode de rejet s'effectue :

- dans le réseau hydrographique par l'intermédiaire de fossés ou de raccordement aux réseaux d'assainissement municipaux.
- Dans l'aquifère de la craie, au moyen de puits ou d'infiltration.

➤ Les captages de Fressenneville et d'Embreuille font l'objet d'une surveillance particulière, à cause de la pollution importante constatée depuis les années 70 et de la forte densité d'ateliers de traitement de surface dans le secteur.

Au milieu des années 70, les teneurs en chrome (de 140 à 60 ppb) dépassaient largement la concentration maximale admissible.

Cependant, au début des années 80, de nombreux efforts ont été effectués en matière d'épuration par la construction de stations industrielles d'épuration. Ainsi, depuis 1990, il a été observé une baisse des concentrations en chrome total et en chrome hexavalent, mais les quantités sont toujours importantes, voire supérieures à la CMA. (voir courbes en annexe III).

➤ Ainsi, il apparaît que même si les aménagements et la construction d'unités d'épuration ont été effectués, les problèmes demeurent.

Ceux-ci ont pour cause, les rendements encore faibles des unités d'épuration industrielles. De nombreux procédés d'épuration installés dans les ateliers fonctionnant encore en circuit ouvert, c'est à dire, qu'ils rejettent toujours dans le milieu naturel, après un traitement plus ou moins poussé des eaux contaminées.

Il apparaît également, que le raccordement des industries aux stations d'épuration de collectivités n'est pas une alternative efficace.

Ainsi, l'arrivée d'effluents toxiques provoque l'inhibition du phénomène biologique épuratoire et impose de fortes teneurs en chrome dans les boues résiduelles. De plus, le sous-dimensionnement des stations sur lesquelles les ateliers sont raccordés provoque des phénomènes de « trop plein », qui ont pour résultat le départ d'une partie de l'eau dans le milieu naturel, sans traitement.

Il est également apparu dans ces captages des solvants chlorés, montrant l'inadaptabilité des procédés épuratoires à ce type de pollutions.

➤ Ainsi, L'Agence de l'Eau Artois-Picardie, dans son 7^{ème} programme a décidé d'aider le secteur du traitement de surface, en essayant de financer des ouvrages épuratoires plus adaptés et performants (circuit fermé).

➤ Malheureusement, les captages d'Embreuille et de Fressenneville, trop touchés par une pollution en métaux lourds et en solvants chlorés restent impropres à la production d'eau potable. L'ampleur de la pollution est telle que l'élimination serait une solution trop coûteuse et difficile à mettre en œuvre.

Ainsi, la recherche de nouvelles ressources plus éloignées du front de pollution est envisagée.

RESUME :

Le chrome trivalent est un element indispensable a la vie, il est peu mobile, present naturellement et tres peu toxique

Le chrome hexavalent principalement d'origine industrielle, est un cancereux connu. il est tres toxique et tres mobile

C'est pourquoi, lors de constatations de teneurs élevees de chrome total dans certains captages ou prises d'eau, il est indispensable d'évaluer la proportion de chrome hexavalent par rapport au chrome total. Ceci afin d'évaluer plus précisément les risques encourus et essayer de connaitre l'origine de la pollution.

Les techniques analytiques de dosage sont adaptées aux exigences de la norme (<50 µg/l de Cr total et Cr (VI) .

Enfin, des efforts doivent être entrepris en ce qui concerne la construction d'ouvrages industriels d'épuration, afin de réduire les rejets très toxiques en chrome hexavalent.

[¹¹] « **Traitement de potabilisation d'une eau souterraine contaminée par le chrome : l'usine de Meulan (Yvelines, France)** »

Water supply Vol 3 p 165-176

O.Pascal, J.M Philippot, F. Chaffange

[¹²] **Guide des eaux potables**

[¹³] **L'analyse de l'Eau**

Rodier (8^{ème} édition)

[¹⁴] **Fiche technique de la torche à plasma Jobin Yvon**

[¹⁵] « **Etude générale d'assainissement.Evacuation des eaux dans le Vimeu** »

Rapport d'Ecopol.BRGM.Chambre départementale de l'agriculture de la Somme.(1981).

CONCLUSION

L'Arsenic et le Chrome posent de plus en plus de problèmes pour le maintien de la qualité des ressources en eau potable. Leurs utilisations dans l'industrie et leur présence naturelle dans certains secteurs provoquent leur apparition dans les captages.

Dans le bassin Artois-Picardie, la ressource en eau potable provient à 90 % de l'exploitation des aquifères souterrains.

C'est pourquoi, dans le souci d'estimer la qualité de ceux-ci, une campagne de mesures sur l'ensemble du bassin Artois-Picardie est entreprise. Elle concerne le chrome, le nickel, le bore et l'arsenic. La présente étude fait état de la répartition des teneurs en chrome et d'un compte rendu des concentrations en arsenic dans le bassin.

L'exploitation que j'ai faite des résultats ne nous montre pas de zones contaminées ; les valeurs n'excédant pas 5 µg/l dans la majorité des captages d'eau potable pour les deux éléments. Seuls, ceux de Fressenneville et Embreville, dans le département de la Somme, historiquement pollués en chrome par les industries du traitement de surface, risquent de devenir impropre à la distribution d'eau potable. Ainsi, l'Agence de l'Eau Artois-Picardie implante un réseau piézométrique à l'amont de cette région afin de trouver d'autres ressources de meilleure qualité.

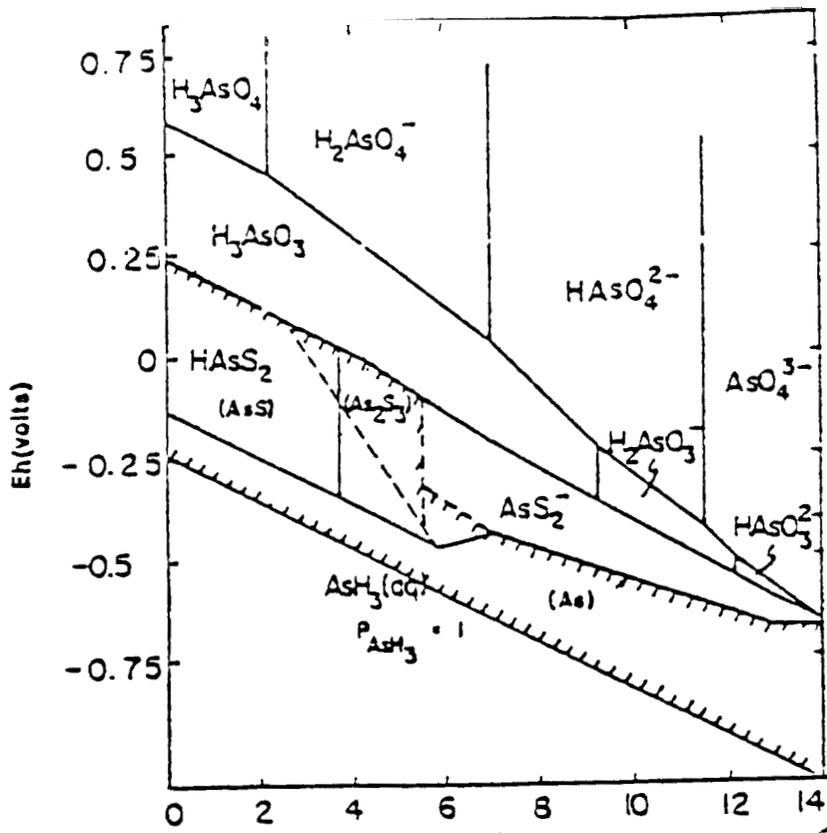
Ce travail s'applique à l'échelle du bassin. La même démarche est entreprise par la commission d'Hydrologie Appliquée de l'AGHTM, à l'échelle nationale pour le nickel, chrome et arsenic. Ceci dans le but de parfaire les connaissances sur ce type de polluant en s'appuyant sur des exemples nationaux (Haut-Rhin).

Mais, des problèmes de pollutions, où la présence de métaux lourds ou métalloïdes est en cause, sont rencontrés dans de nombreux pays. Ainsi, les exemples de Taiwan, confronté à une pollution par l'Arsenic, d'origine industrielle [⁵ partie 1] et celui de Mexico impliquant une pollution par le chrome, d'origine anthropique et naturelle [² partie 2] sont significatifs.

Par conséquent, les études de la complexité des phénomènes de migration dans les sols et les eaux, des effets toxicologiques, du choix de la méthode de traitement à appliquer nécessiteraient un échange des expériences vécues et des connaissances à l'échelle mondiale.

ANNEXES

Annexe I



The Eh - pH diagram for As at 25°C and 1 atm with total arsenic 10^{-5} mol/l and total sulfur 10^{-3} mol/l. (from Ferguson, J. F and Gavis J. water Research, 6, 1259, 1972).

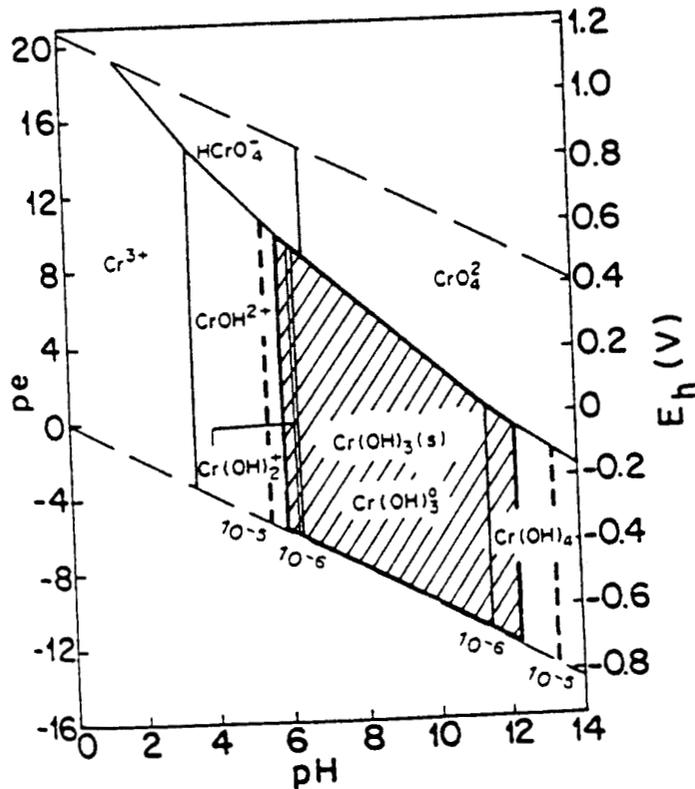
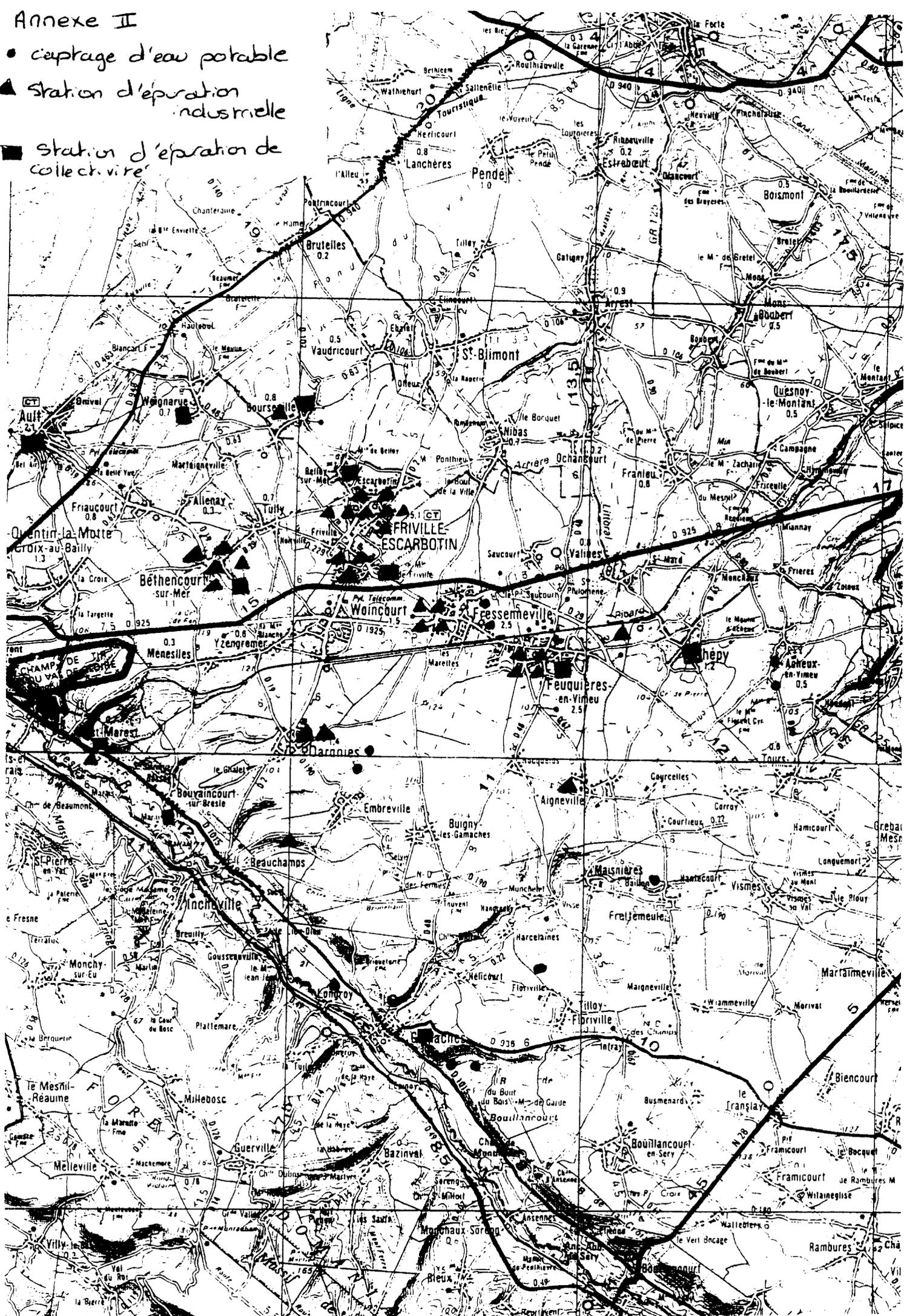


Fig. 3. pe-pH relationships for dissolved aqueous chromium species in presence of $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$. Equilibrium data from Rai *et al.* (1987). The hatched zone represents the domain of stability of $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ for 10^{-6} M of total dissolved Cr, which can be extended to the dashed lines for 10^{-5} M of total dissolved Cr. At total concentrations of chromium lower than $10^{-6.84}$ M ($7.5 \mu\text{g/l}$), all chromium will be in dissolved form.

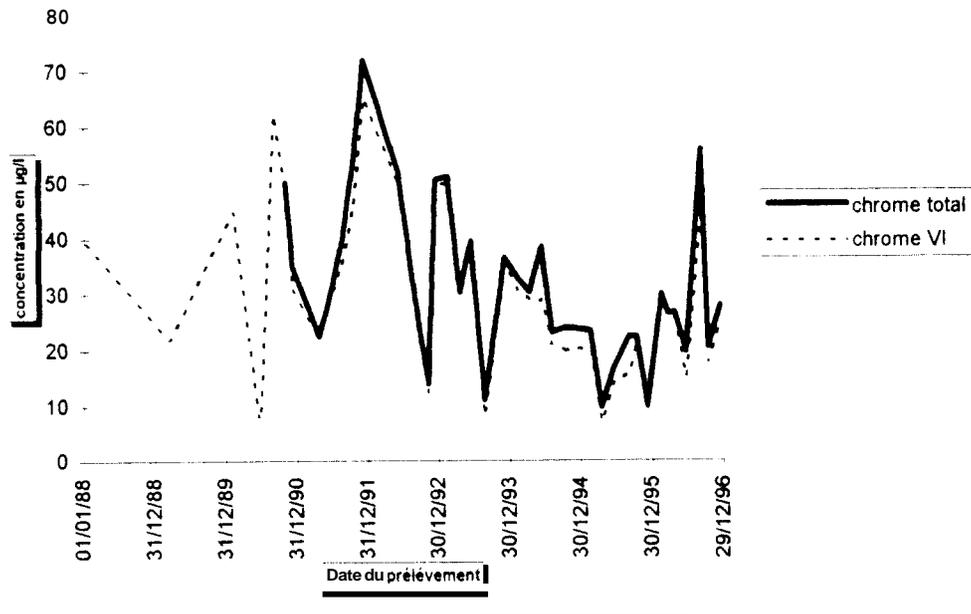
Annexe II

- captage d'eau potable
- ▲ Station d'épuration industrielle
- Station d'épuration de collectivité

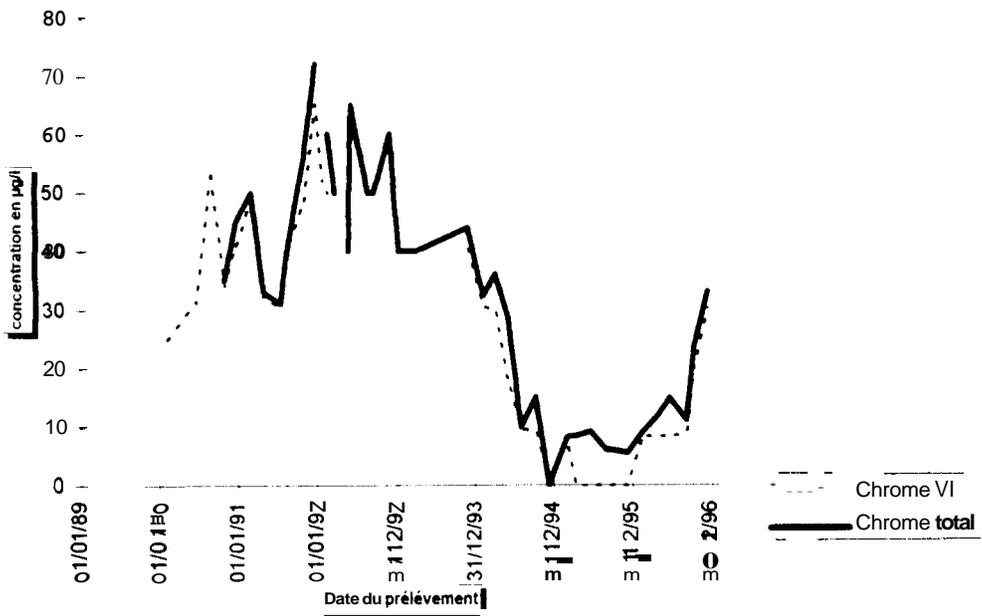


ANNEXE III

Evolution des concentrations en chrome total et chrome VI dans le captage de Fressenneville



Evolution des concentrations en chrome total et chrome VI dans le captage d'Embreville



Resultats_par_parametre

Annexe IV:						
ID_BRGM	NOM-COMMUNE	DATE	détection			
00144D1167	WATTRELOS	22/04/97	< 3	00346x0005	VICOGNE	08/04/97 < 1
00333X0046	ONEUX	26/03/97	1,1	00346x0008	LONGUEVILLE	08/04/97 < 1
00343X0072	DOULLENS	05/03/97	< 1	00348x0007	ARQUEVES	01/04/97 < 1
00636x0042	GUERBIGNY	07/04/97	< 1	00348x0008	RAINCHEVAL	01/04/97 < 1
00057x0004	WIMEREUX	18/03/97	< 5	00353x0060	BUCQUOY	17/04/97 < 5
00062x0156	ANDRES	28/03/97	< 5	00355x0017	BERTRANCOURT	01/04/97 < 1
00066x0149	BALINGHEM	25/03/97	< 5	00356X0021	ENGLEBELMER	11/03/97 < 1
00068X0122	EPERLECQUES	23/04/97	< 3	00357X0052	IRLES	05/03/97 14
00068X0127	BAYENGHEM-LES-EPERLECQUES	23/04/97	< 3	00365x0203	MESNIL-EN-ARROUAISE	02/04/97 3
00075X0001	MOULLE	23/04/97	< 3	00376X0004	LIGNY-HAUCOURT	22/04/97 < 3
00075X0005	HOULLE	23/04/97	< 3	00376X0008	CLARY	22/04/97 < 3
00103x0002	SAINT-LEONARD	07/05/97	< 5	00381X0044	POIX-DU-NORD	17/04/97 < 3
00104x0156	BELLEBRUNE	25/04/97	< 5	00381X0053	LANDRECIES	22/04/97 4
00118x0095	SAINT-MARTIN-D'HARDINGHEM	10/04/97	< 5	00384X0029	SAINT-AUBIN	17/04/97 < 3
00122x0156	ARQUES	07/04/97	< 5	00384X0216	SAINT-HILAIRE-SUR-HELP	22/04/97 < 3
00127x0773	ROMBLY	23/05/97	< 5	00395X0002	FERON	22/04/97 < 3
00135x0012	SAINT-VENANT	19/03/97	< 5	00442x0020	EMBREVILLE	10/12/96 33
00135x0013	SAINT-VENANT	19/03/97	< 5	00454X0005	BELLOY-SUR-SOMME	11/03/97 < 1
00144D0002	ROUBAIX	22/04/97	< 3	00455x0007	HEUCOURT-CROQUISOI	23/04/97 < 1
00181x0126	LISBOURG	15/04/97	< 5	00455x0048	FONTAINE-LE-SEC	23/04/97 < 1
00188x0044	MAGNICOURT-EN-COMTE	16/04/97	< 5	00457x0030	MONTAGNE-FAYEL	09/04/97 < 1
00191x0108	FOUQUEREUIL	17/03/97	< 5	00462x0007	BERTANGLES	08/04/97 < 1
00191x0158	CHOCQUES	17/03/97	< 5	00463x0014	SAINT-GRATIEN	08/04/97 < 1
00192x0030	HINGES	17/03/97	< 5	00464X0007	CONTAY	04/03/97 1
00192x0110	BEUVRY	22/05/97	< 5	00465x0078	FERRIERES	09/04/97 < 1
00192x0110	BEUVRY	14/05/97	< 5	00468X0121	CORBIE	04/03/97 < 1
00192x0137	BEUVRY	22/05/97	< 5	00471X0002	HENENCOURT	10/03/97 < 1
00193x0020	AUCHY-LES-MINES	24/03/97	< 5	00471x0004	MILLENCOURT	14/04/97 < 1
00194d0038	WINGLES	13/05/97	< 5	00471x0009	SENLIS-LE-SEC	23/04/97 < 1
00194d0214	DOUVVIN	24/03/97	< 5	00472x0007	AVELUY	14/04/97 < 1
00195x0079	HOUDAIN	19/03/97	< 5	00472x0059	OVILLERS-LA-BOISSELLE	14/04/97 < 1
00195x0163	HOUDAIN	22/05/97	< 5	00473x0006	SUZANNE	15/04/97 < 1
00197x0036	LIEVIN	16/05/97	< 5	00473x0007	CARNOY	02/04/97 < 1
00197x0037	LIEVIN	16/05/97	< 5	00473x0023	CONTALMAISON	15/04/97 < 1
				00476x0002	SAILLY-LAURETTE	15/04/97 < 1

Resultats_par_parametre

00198x0081	AVION	16/04/97	< 5	00477x0004	CHUIGIOLLES	15/04/97	1
00198x0089	VENDIN-LE VIEIL	20/03/97	< 5	00483x0002	UYENCOURP-SAULCOUF	22/04/97	1
00198x0312	ELEU-DIT-LEAUWETTE	16/05/97	< 5	00485X0002	BRIE	12/03/97	1
00205x0001	ANNAY	22/04/97	< 5	00485X0017	PERONNE	17/03/97	1
00205x0091	COURRIERES	28/03/97	< 5	00486x0001	BUSSU	22/04/97	1
00205x0126	ESTEVELLES	22/04/97	< 5	00613X0019	MOYENCOURT-LES-POIX	26/03/97	1
00205x0214	HENIN-BEAUMONT	26/03/97	< 5	00618x0001	VELENNES	02/04/97	1
00206x0326	NOYELLES-GODAULT	26/03/97	< 5	00622x0004	ESTREES-SUR-NOYE	21/04/97	1
00208X0010	AUCHY-LEZ-ORCHIES	25/04/97	< 3	00623X0003	COTTENCHY	11/03/97	1
00215X0044	MARCHIENNES	25/03/97	< 3	00625x0003	TILLOY-LES-CONTY	02/04/97	1
00216X0020	SAINT-AMAND-LES-EAUX	12/03/97	< 3	00628x0028	SAUVILLERS-MONGIVAL	01/04/97	1
00216X0021	MILLONFOSSE	25/03/97	< 3	00628x0031	MAILLY-RAINEVAL	01/04/97	1
00216X0115	WANDIGNIES-HAMAGE	12/03/97	< 3	00631x0051	DEMUIN	09/04/97	1
00217X0175	RAISMES	12/03/97	< 3	00643x0016	DOUILLY	22/04/97	1
00218X0344	FRESNES-SUR-ESCAUT	12/03/97	< 3	00646x0012	OFFOY	22/04/97	1
00225X0011	V'ICQ	12/03/97	< 3	00804x0029	VILLERS-TOURNELLE	01/04/97	1
00225X0016	QUAROUBLE	12/03/97	< 3	00057x0001	LEULINGHEN-BERNES	03/06/97	5
00248x0029	QUOEUX-HAUT-MAINIL	11/04/97	< 5	00113x0090	NIELLES-LES-BLEQUIN	10/04/97	5
00248x0053	AUXI-LE-CHATEAU	11/04/97	< 5	00117x0001	THIEMBRONNE	10/04/97	5
00254x0007	LIGNY-SAINT-FLOCHEL	16/04/97	< 5	00125x0005	GRANDE-SYNTHÉ	26/03/97	5
00256x0020	FREVENT	25/03/97	< 5	00126x0002	MAMETZ	10/04/97	5
00264x0025	WILLERVAL	09/04/97	< 5	00181x0038	BOMY	10/04/97	5
00266x0066	RIVIERE	14/04/97	< 5	00183x0157	AUMERVAL	07/05/97	5
00266x0068	GOUVES	14/04/97	< 5	00185x0012	BLANGY-SUR-TERNOISE	24/03/97	5
00268x0126	WANCOURT	09/04/97	< 5	00186x0016	MONCHY-CAYEUX	24/03/97	5
00271x0016	HENIN-BEAUMONT	26/03/97	< 5	00188x0019	OURTON	17/04/97	5
00271x0019	NEUVIREUIL	19/03/97	< 5	00205x0210	HENIN-BEAUMONT	26/03/97	5
00271x0037	ROUVROY	26/03/97	< 5	00251x0005	OEUF-EN-TERNOIS	35/03/97	5
00272x0029	QUIERY-LA-MOTTE	16/04/97	< 5	00251x0016	FILLIEVRES	24/33/97	5
00272x0105	CORBEHEM	16/04/97	< 5	00252x0013	CROIX-EN-TERNOIS	24/03/97	5
00273X0001	FERIN	21/04/97	< 3	00253x0006	MAISNIL	11/04/97	5
00274X0193	PECQUENCOURT	25/03/97	< 3	00254x0009	TINCQUES	09/04/97	5
00276x0027	SAILLY-EN-OSTREVENT	19/03/97	< 5	00257x0002	HOUVIN-HOUVIGNEUL	21/03/97	5
00277X0034	ESTREES	25/03/97	< 3	00257x0012	AGNICOURT-SUR-CANCHE	11/04/97	5
00278X0099	BUGNICOURT	25/03/97	< 3	00262x0012	FREVIN-CAPELLE	25/03/97	5
00281X0007	ERRE	25/04/97	< 3	00263x0123	ANZIN-SAINT-AUBIN	09/04/97	5

Resultats_par_parametre

00282X0094	ESCAUDAIN	25/03/97	< 3	00265x0008	AVESNES LE-COMTE	09/04/97	< 5
00283X0131	RAISMES	12/03/97	- 3	00266x0028	WANQUETIN	14/04/97	5
00288X0010	ARTRES	12/03/97	< 3	00266x0030	BERNEVILLE	14/04/97	5
00302X0005	VIEUX-RENG	17/04/97	< 3	00266x0035	SIMENCOURT	14/04/97	5
00305x0292	ROUSIES	17/04/97	< 3	00268x0042	BEAURAINS	09/04/97	5
00324X0010	SAILLY-FLIBEAUCOURT	19/03/97	< 1	00268x0120	TILLOY-LES-MOFFLAINES	09/04/97	5
30326x0068	FRESSENNEVILLE	10/12/96	28	00271x0014	FRESNOY-EN-GOHELLE	02/06/91	5
00334x0004	MONTIGNY-LES-JONGLEURS	16/04/97	< 1	00271x0023	IZEL-LES-EQUERCHIN	19/03/97	5
00334x0023	HIERMONT	08/04/97	< 1	00275x0014	HAUCOURT	15/04/97	5
00336X0002	PONT-REMY	26/03/97	< 1	00275x0023	MONCHY-LE-PREUX	09/04/97	.5
00342x0009	BARLY	08/04/97	< 1	00275x0036	PLOUVAIN	29/05/97	.5
00343x0015	BOUQUEMAISON	11/03/97	< 1	00276x0024	ILLERS-LES-CAGNICOUR	15/04/97	.5
00285X0059	ROEULX	25/04/97	< 3	00285X0059	ROEULX	25/04/97	< 3
00333X0020	YVRENCEUX	19/03/97	< 1	00333X0020	YVRENCEUX	19/03/97	< 1
00334x0011	MAZICOURT	16/04/97	< 1	00334x0011	MAZICOURT	16/04/97	< 1
00338x0002	FRANSU	08/04/97	< 1	00338x0002	FRANSU	08/04/97	< 1
00341x0003	HEUZECOURT	16/04/97	< 1	00341x0003	HEUZECOURT	16/04/97	< 1
00341x0007	REMAISNIL	16/04/97	< 1	00341x0007	REMAISNIL	16/04/97	< 1
00343x0207	ORVILLE	21/03/97	< 5	00343x0207	ORVILLE	21/03/97	< 5
00346X0012	CANDAS	10/03/97	< 1	00346X0012	CANDAS	10/03/97	< 1
00347X0001	PUCHEVILLERS	11/03/97	< 1	00347X0001	PUCHEVILLERS	11/03/97	< 1
00347X0009	BEAUQUESNE	05/03/97	2,9	00347X0009	BEAUQUESNE	05/03/97	2,9
00348X0002	TOUTENCOURT	11/03/97	2,2	00348X0002	TOUTENCOURT	11/03/97	2,2
00348X0021	LOUVENCOURT	11/03/97	1	00348X0021	LOUVENCOURT	11/03/97	1
00348x0028	VAUCHELLES-LES-AUTHIE	23/04/97	< 1	00348x0028	VAUCHELLES-LES-AUTHIE	23/04/97	< 1
00348X0028	VAUCHELLES-LES-AUTHIE	05/03/97	< 1	00348X0028	VAUCHELLES-LES-AUTHIE	05/03/97	< 1
00352x0010	GOMMECOURT	14/04/97	< 5	00352x0010	GOMMECOURT	14/04/97	< 5
00355x0006	VARENNES	23/04/97	< 1	00355x0006	VARENNES	23/04/97	< 1
00357X0010	MIRAUMONT	18/03/97	2	00357X0010	MIRAUMONT	18/03/97	2
00358x0011	LIGNY-THILLOY	17/04/97	< 5	00358x0011	LIGNY-THILLOY	17/04/97	< 5
00361x0005	RIENCOURT-LES-CAGNICOURT	30/04/97	< 5	00361x0005	RIENCOURT-LES-CAGNICOURT	30/04/97	< 5
66362x0010	BUISSY	26/05/97	< 5	00362x0010	BUISSY	26/05/97	< 5
00362x0010	BUISSY	15/04/97	< 5	00362x0010	BUISSY	15/04/97	< 5
00362x0022	INCHY-EN-ARTOIS	15/04/97	< 5	00362x0022	INCHY-EN-ARTOIS	15/04/97	< 5
00365x0013	BEUGNY	02/06/97	< 5	00365x0013	BEUGNY	02/06/97	< 5
00365x0033	TRANSLOY	17/04/97	< 5	00365x0033	TRANSLOY	17/04/97	< 5

Resultats_par_parametre

00367x0019	TRESCAULT	26/05/97	< 5	00367x0019	TRESCAULT	26/05/97	< 5
383X0049	TAISNIERES-EN-THIERACHE	22/04/97	3	00383X0049	TAISNIERES-EN-THIERACHE	22/04/97	3
00444x0006	NEUVILLE-AU-BOIS	23/04/97	- 1	00444x0006	NEUVILLE-AU-BOIS	23/04/97	< 1
00452X0020	AIRAINES	11/03/97	< 1	00452X0020	AIRAINES	11/03/97	< 1
00457X0001	MOLLIENS-DREUIL	11/03/97	1	00457X0001	MOLLIENS-DREUIL	11/03/97	< 1
00463X0015	HERISSART	11/03/97	- 1	00463X0015	HERISSART	11/03/97	< 1
00466X0146	AMIENS	03/03/97	< 1	00466X0146	AMIENS	03/03/97	< 1
00467X0047	AMIENS	03/03/97	< 1	00467X0047	AMIENS	03/03/97	< 1
00473X0013	FRICOURT	18/03/97	< 1	00473X0013	FRICOURT	18/03/97	< 1
00474x0002	LESBOEUFS	02/04/97	3,9	00474x0002	LESBOEUFS	02/04/97	3,9
00475X0035	VAUX-SUR-SOMME	12/03/97	< 1	00475X0035	VAUX-SUR-SOMME	12/03/97	< 1
00476X0003	CERISY	12/03/97	< 1	00476X0003	CERISY	12/03/97	< 1
00615X0001	FOURCIGNY	26/03/97	2,5	00615X0001	FOURCIGNY	26/03/97	2,5
00617X0012	SENTELIE	04/03/97	< 1	00617X0012	SENTELIE	04/03/97	< 1
00618x0007	FREMONTIERS	02/04/97	< 1	00618x0007	FREMONTIERS	02/04/97	< 1
00621x0002	PROUZEL	02/04/97	< 1	00621x0002	PROUZEL	02/04/97	< 1
00621x0044	NAMPTY	02/04/97	< 1	00621x0044	NAMPTY	02/04/97	< 1
00622x0015	GRATTEPANCHE	29/04/97	< 1	00622x0015	GRATTEPANCHE	29/04/97	< 1
00622X0024	SAINT-FUSCIEN	11/03/97	< 1	00622X0024	SAINT-FUSCIEN	11/03/97	< 1
00625X0014	BOSQUEL	18/03/97	< 1	00625X0014	BOSQUEL	18/03/97	< 1
00637X0031	ROYE	03/03/97	< 1	00637X0031	ROYE	03/03/97	< 1
00638x0002	BALATRE	09/04/97	< 1	00638x0002	BALATRE	09/04/97	< 1
00638X0010	LIANCOURT-FOSSE	17/03/97	< 1	00638X0010	LIANCOURT-FOSSE	17/03/97	< 1
00645X0003	ERCHEU	17/03/97	< 1	00645X0003	ERCHEU	17/03/97	< 1
00811x0009	MESNIL-SAINT-GEORGES	07/04/97	< 1	00811x0009	MESNIL-SAINT-GEORGES	07/04/97	< 1
00053x0002	WISSANT	09/04/97	< 5	00053x0002	WISSANT	09/04/97	< 5
00185x0009	TENEUR	24/03/97	< 5	00185x0009	TENEUR	24/03/97	< 5
00396X0113	TRELON	22/04/97	< 3	00396X0113	TRELON	22/04/97	< 3
00061x0093	GUINES	10/04/97	< 5	00061x0093	GUINES	10/04/97	< 5
00122X0212	ECQUES	23/04/97	< 3	00122X0212	ECQUES	23/04/97	< 3
00358x0213	FLERS	02/04/97	< 1	00358x0213	FLERS	02/04/97	< 1
00367X0082	GOUZEAUCOURT	22/04/97	3	00367X0082	GOUZEAUCOURT	22/04/97	3
00262x0002	ABLAIN-SAINT-NAZAIRE	21/03/97	< 5	00262x0002	ABLAIN-SAINT-NAZAIRE	21/03/97	< 5
00184x0140	ALLOUAGNE	07/05/97	< 5	00184x0140	ALLOUAGNE	07/05/97	< 5
00186x0012	BERGUENEUSE	25/03/97	< 5	00186x0012	BERGUENEUSE	25/03/97	< 5
00122X0002	BLENDECQUES	23/04/97	< 3	00122X0002	BLENDECQUES	23/04/97	< 3

Resultats_par_parametre

00188x0067	CAMBLAIN-CHATELAIN	22/05/97	< 5	00188x0067	CAMBLAIN-CHATELAIN	22/05/97	: 5
00353x0062	COURCELLES-LE-COMTE	17/04/97	< 5	00353x0062	COURCELLES-LE-COMTE	17/04/97	: 5
00206x0075	COURCELLES-LES-LENS	09/04/97	< 5	00206x0075	COURCELLES-LES-LENS	09/04/97	: 5
00188x0014	DIVION	22/05/97	< 5	00188x0014	DIVION	22/05/97	: 5
00276x0032	ECOURT-SAINT-QUENTIN	15/04/97	< 5	00276x0032	ECOURT-SAINT-QUENTIN	15/04/97	- 5
00126x0001	ENQUIN-LES-MINES	02/04/97	< 5	00126x0001	ENQUIN-LES-MINES	02/04/97	: 5
00257x0003	ESTREE-WAMIN	21/03/97	< 5	00257x0003	ESTREE-WAMIN	21/03/97	: 5
00061x0119	HAMES-BOUCRES	10/04/97	< 5	00061x0119	HAMES-BOUCRES	10/04/97	- 5
00252x0003	HAUTECLOQUE	21/03/97	< 5	00252x0003	HAUTECLOQUE	21/03/97	: 5
00188x0009	MAGNICOURT-EN-COMTE	16/04/97	< 5	00188x0009	MAGNICOURT-EN-COMTE	16/04/97	< 5
00255x0036	NOEUX-LES-AUXI	11/04/97	< 5	00255x0036	NOEUX-LES-AUXI	11/04/97	< 5
00344x0001	PAS-EN-ARTOIS	14/04/97	< 5	00344x0001	PAS-EN-ARTOIS	14/04/97	< 5
00248x0059	PONCHEL	11/04/97	< 5	00248x0059	PONCHEL	11/04/97	< 5
00248x0059	PONCHEL	25/03/97	< 5	00248x0059	PONCHEL	25/03/97	< 5
00108x0004	SAMER	07/05/97	< 5	00108x0004	SAMER	07/05/97	< 5
00125x0003	THEROUANNE	10/04/97	< 5	00125x0003	THEROUANNE	10/04/97	< 5
00452X0001	AIRAINES	11/03/97	< 1	00452X0001	AIRAINES	11/03/97	< 1
00448X0027	AUMATRE	17/03/97	< 1	00448X0027	AUMATRE	17/03/97	< 1
00617X0001	BERGICOURT	11/03/97	< 1	00617X0001	BERGICOURT	11/03/97	< 1
00486X0012	BUIRE-COURCELLES	12/03/97	< 1	00486X0012	BUIRE-COURCELLES	12/03/97	< 1
00355x0021	BUS-LES-ARTOIS	01/04/97	2,3	00355x0021	BUS-LES-ARTOIS	01/04/97	2,3
00467X0076	CAMON	10/03/97	< 1	00467X0076	CAMON	10/03/97	< 1
00333x0006	CONTEVILLE	08/04/97	< 1	00333x00061	CONTEVILLE	08/04/97	- 1