



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique
Université de Tébessa



Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de Fin d'Études Pour l'Obtention
du Diplôme de Master
Option : Chimie organique

Thème :

Pollution des métaux lourds dans le sol de la ville de Sétif

Présenté par :

Sarra ZEDIRI

Devant le jury de soutenance :

Wafia BOUKHEDENA	M.A.A U.Tébessa	Président
Mr Seifeddine SELLAMI	M.A.A U.Tébessa	Rapporteur
Meriem BOUMEDJOUT	M.A.A U.Tébessa	Examinatrice

Promotion 2018

Dédicace

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,
L'amour, le respect, la reconnaissance...
Aussi, c'est tout simplement que
Je dédie ce Travail.....*

« Qui existe toujours avec moi »

*A mon père **Ali***

*A ma mère **FATMA***

*A ma mère **GARMIYA***

*« Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma
considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et
mon bien être. »*

« Que dieu nous garde toujours unis, heureux et sincères »

*A mes frères **Seifeddine et aymen***

*A mes sœurs **Lamia, houda, malika et tata « saliha »***

*A une personne qui a de la patience avec moi malgré tout « **Ali** »*

A mes chères oncles et tantes, leurs époux et épouses

*Surtout **Youcef, Mimoun, ahmed et mayssaa (daloula)***

A mes chères cousins et cousines

*Surtout **Ghanou, Zayneb, Ibtissem, Rahma, Rabab, Hiba, Siham***

Aux plus fidèles des amis

Remerciement

Premièrement et dernièrement, tout le remerciement à Dieu qui nous a donné la patience, le courage et la force pour réaliser ce travail.

*Je tiens à exprimer toutes mes reconnaissances à **Mr SELLAMI Seifeddine** d'avoir accepté d'encadrer ma recherche, et de m'avoir guidée dans la conduite de ce travail. Je le remercie pour la confiance qu'il a eue en moi, Je le remercie aussi profondément de m'avoir donné tout son temps et son information utile pour la concrétisation de mon projet*

*Mes remerciements vont aussi à **M^{me} BOUKHEDENA Wafia** d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je tiens à lui témoigner ici ma respectueuse reconnaissance et ma très haute considération.*

*J'adresse mes remerciement à **M^{me} TOUAHRIA Souraya** d'avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à professeur **ELALOUI Elimam** responsable de l'Unité de Recherche Matériaux, Environnement et Energie à la Faculté des sciences de Gafsa Université de Gafsa-TUNISIE.*

*Je remercie **Raouf** et Amel des doctorants dans le département de chimie à la Faculté des sciences de Gafsa Université de Gafsa-TUNISIE.*

Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation au cours de mes années universitaires.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire pour leurs aides et leurs amitiés.

*Je remercie ma famille et surtout ma vie et mon amour « **ma mère** » pour la patience, le soutien, l'encouragement durant tout le période de l'étude.*

*Je remercie **DJELLAB Ali** pour la patience et la reconnaissance avec moi*

*Je remercie mon beau-frère **DJEDDI Mouad** et ma sœur **Lamia***

*Mes vifs remerciements s'adressent à mes amis **Wafa, Wided, Assia, Amina, Meriem, Salima, Hadjer, Rima, Salwa, Nadjwa, Marwa.***

Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé directement ou indirectement à ce travail.

Résumé

La pollution affecte plus la vie, et lorsque les métaux lourds sont on contributeur majeur à la pollution en augmentent la proportion a la situation normale, par conséquent , l'étude réside dans la connaissance du rapport des métaux lourds, spécifiquement le taux de plomb et de calcaire dans le sol de Sétif , puisque est la deuxième ville la plus peuplée, en utilisant le spectrométrie d'absorption atomique pour le plomb, et le calcaire par le dosage, si nous avons constatés que la quantité de plomb et de calcaire sont considérable ce que signifie que l'environnement est pollué, et doit compléter l'étude pour savoir l'étendue de ses effets dans la ville pour attendre des solutions pour éliminer la pollution dans cette ville .

Abstract

Pollution is most affecting the life and the fact that heavy metals are the main impact of pollution when increasing the proportion of the normal situation so the study lies in the knowledge of the proportion of heavy metals specifically lead and the proportion of lime in the soil of the city of Setif being the second city in terms of population density through the use of atomic absorption spectrometer In the flame for the lead, lime by calibrating acid with strong, we found that the quantity of lead and lime, which means that the environment is contaminated and need to complete the study to see the impact on the city and access to solutions to help get rid of pollution in this city

ملخص

التلوث هو اكثر ما يؤثر على الحياة وكون المعادن الثقيلة هي مؤثر اساسي للتلوث عند زيادة نسبتها عن الحالة العادية لذلك تكمن الدراسة في معرفة نسبة المعادن الثقيلة تحديدا الرصاص ونسبة الجير في تربة مدينة سطيف كونها هي المدينة الثانية من حيث الكثافة السكانية عن طريق استخدام مطياف الامتصاص الذري بالذهب بالنسبة للرصاص اما الجير عن طريق معايرته بالحمض القوي اذ وجدنا ان الكمية معتبرة من الرصاص و الجير مما يعني ان البيئة ملوثة وتحتاج الى اكمال الدراسة لمعرفة مدى تأثيراتها على المدينة و الوصول الى حلول تساعد على التخلص من التلوث في هذه المدينة

Liste des figures

Numéro	Titre	Page
Figure 01	Schéma d'une coupe de sol	05
Figure02	Triangle des textures (USA)	13
Figure03	Complexe argilo-humique	14
Figure04	localisation des ETM dans le sol	17
Figure05	Schéma générale montrant la spéciation chimique des métaux en solution	19
Figure06	Origines des ETM dans le sol	22
Figure07	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	26
Figure08	carte géologique de Sétif	32
Figure09	carte géologique de la zone industrielle de Sétif	34
Figure10	carte de réseau routier de la wilaya de Sétif	35
Figure11	Répartition de la population occupée par secteur d'activité	37
Figure12	Localisation de la zone d'étude et des stations d'échantillonnage.	38
Figure13	Le cycle réactionnel de CaCO_3	40
Figure14	l'appareillage de dosage du calcaire	43
Figure15	Distributions spatiales de métal du calcaire en Sétif à 2D	45
Figure16	Distributions spatiales de métal du calcaire en Sétif à 3D	45
Figure17	la technique de SAAF	51
Figure18	la flamme de SAAF	51
Figure 19	le spectre de l'interférence additive	53
Figure 20	le spectre de l'interférence additive après la correction	54
Figure 21	courbe d'étalonnage	55
Figure 22	Distributions spatiales de métal du plomb en Sétif à 2D	58
Figure 23	Distributions spatiales de métal du plomb en Sétif à 3D	58

Liste des tableaux

Numéro	Titre	Page
<i>Tableau 01</i>	<i>Classification de la pollution</i>	<i>03</i>
<i>Tableau 02</i>	propriétés biologique, chimique et physique influencées par la structure du sol	<i>11</i>
<i>Tableau 03</i>	échelle granulométrique de la texture du sol	<i>12</i>
<i>Tableau 04</i>	<i>Test d'estimation de la texture dominante d'un sol</i>	<i>12</i>
<i>Tableau 05</i>	Métaux lourds dans la classification périodique	<i>15</i>
<i>Tableau 06</i>	Spéciation chimique des métaux	<i>20</i>
<i>Tableau 07</i>	origine naturelles et humaines des ETM dans l'environnement	<i>22</i>
<i>Tableau 08</i>	Effet du pH et du potentiel sur la mobilité ETM du sol	<i>27/28</i>
<i>Tableau 09</i>	Zone industrielle de Sétif	<i>34</i>
<i>Tableau 10</i>	les teneurs et les volumes du calcaire.	<i>43/44</i>
Tableau 11	Conditions particulières d'analyse pour la détermination des éléments traces dans le sol (sédiments).	<i>48/49</i>
Tableau 12	la masse du plomb dans le sol étudié	<i>56</i>

Introduction générale	01
Chapitre I : généralité pour la pollution dans le sol	
I. La pollution.....	02
I.1 Définition.....	02
I.2 Polluant	02
I.3 Classification de la pollution.....	02
I.4. La pollution du sol par les métaux lourds.....	03
I.4.1 Définition des métaux lourds.....	04
1.4.1.1. Définition du métalloïde	04
II. Le sol	05
II.1 Définition	05
II.2 Les constituants du sol.....	05
II.2.1 Phases gazeuse.....	06
II.2.2 Phases liquide	06
II.2.3 Phase solide.....	06
II.3 Constituants des sols impliquent dans la mobilité des éléments métalliques ..	07
II.3.1 Les minéraux primaires	07
II.3.2 Les minéraux secondaires	07
II.3.2.1 Les argiles	07
II.3.2.2 Les oxydes et les hydroxydes.....	08
II.3.2.3 Les carbonates, phosphates, sulfates, sulfures et chlorures	08
II.3.2.4 La matière organique	09
A/ La fraction vivante	09

B/ la fraction morte	09
II.4 La structure du sol	10
II.4.1 Définition	10
II.4.2 Stabilité de la structure	10
II.4.3 Lien entre la structure et les autres propriétés d'un sol.....	10
II.5 La texture du sol	11
II.5.1 Le complexe argilo-humique.....	13
III. Généralités sur les E.T.M	14
III.1. caractéristiques chimiques	14
III.2. Dans le tableau périodique	14
III.3. Propriétés	16
III.3.1. Propriétés physicochimiques.....	16
III.3.2. Propriétés électriques.....	17
III.3.3. Propriétés magnétiques.....	17
III.4. Spéciation chimique	18
III.4.1. Oxydation et réduction	20
III.4.2. Composition isotopique.....	20
III.4.3. Composé et complexe inorganique.....	20
III.4.4. Composé organique	21
III.4.5. Composé organométallique	21
III.4.6. Composé ou complexe macromoléculaire	21
III.5. Origines des métaux lourds dans l'environnement	21
III.5.1. Origine naturelle des ETM	21

III.5.2. Origine anthropiques des ETM	22
III.7. Phénomènes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds dans les sols	22
III.7.1. Précipitation / dissolution	23
1-/ Transformation physique	23
2-/ Transformation chimique	23
III.7.2. Adsorption/désorption	23
III.7.2.1. Adsorption physique	24
III.7.2.2. Adsorption chimique.....	24
III.7.3. Echange cationique	25
III.7.4. Paramètres influençant la spéciation des métaux	26
III.7.4.1. pH du sol	27
III.7.4.2. matière organique	27
III.7.4.3. concentration des ligands.....	27
III.7.4.4. force du lien ionique ou covalent.....	27
III.7.4.5. stœchiométrie.....	27
III.7.4.6. Potentiel d'oxydoréduction.....	27
III.7.4.7. Température et humidité du sol.....	28
III.8. Méthodes d'analyse des ETM.....	28
III.8.1. Méthodes chimiques	28
III.8.1.1. Gravimétrie.....	28
III.8.1.2. Colorimétrie visuelle	28
III.8.2. Méthodes physico-chimiques.....	29
III.8.2.1. Potentiométrie.....	29

III.8.2.2. Voltampérométrie	29
III.8.2.3. Colorimétrie ; Spectrophotométrie.....	29
III.8.2.4. Chromatographie ionique.....	29
III.8.2.5. Spectrométrie d'absorption atomique.....	30
III.8.3. Méthodes nucléaires	30
III.8.3.1. Méthode par observation de réactions nucléaire	30
III.8.3.2. Méthode par activation.....	30
III.8.3.3. Méthode par activation neutronique	30.
III.8.3.4. Méthode par activation par photons gamma ou particules chargées ...	30
III.8.3.5. Spectroscopie de fluorescence X	30
III.8.4. Méthodes biochimiques ; luminescence bactérienne.....	30

Chapitre II : la ville d'étude Sétif

I Sétif	31
I.1 Présentation de la région	31
I.1.1 Situation géographique	31
I.1.2 Superficie.....	32
I.1.3 Topographie	32.
I.1.4 Population	32
I.1.5 Le climat.....	32
I.1.6 Couverture végétarienne et espèces animales	33
I.1.7 Le relief.....	33
I.1.7.1 Zone montagneuse	33
I.1.7.2 Zone des Hauts Plateaux.....	33
I.1.7.3 Zone du Sud et du Sud Est.....	34
I.1.8 Foncier industriel	34
I.2 Infrastructures de base	34
I.2.1 Réseau routier	34

I.2.2 Réseau Ferroviaire	35
I.2.3 Réseau aéroportuaire	35
I.2.4 Réseau électrique	35
I.2.5 Alimentation en Eau Potable (AEP) et assainissement	36
I.2.6 Environnement	36
I.3 Ressources Naturelles et Humaines	36
I.3.1 Naturelles	36.
I.3.1.1 Les terres agricoles	36
I.3.1.2 L'hydraulique	36
I.3.2 Humaines.....	36
Chapitre III : Méthodes et matériels	
Partie I	
38	
❖ Plan d'échantillonnage	38
I.1 Le calcaire	38
I.2 Utilité du calcaire.....	38
I.3 Composition du calcaire	40
I.4 Formation du calcaire	40
I.5 Influence de la présence de calcaire sur certaines propriétés essentielles du sol	40
I.6 Importance du calcaire dans le sol.....	41
I.2 Dosage du calcaire	41
I.2.1 Principe	41
I.2.2 Manipulation du calcimètre	41
I.2.2.1 Réactifs	41
I.2.2.2 Appareillage	42
I.2.2.3 Mode d'opérateur.....	42
I.2.2.4 Calculs et expression des résultats	42
I.2.2.5 Interprétation teneur en calcaire	42

Partie II	45
II Le plomb	45
II.1 Les méthodes d'analyse utilisées pour le dosage du plomb dans le sol	45
II.1.1 Méthodes spectrométrie d'absorption et d'émission atomique	45
II.1.2 Les méthodes spectrométriques d'absorption moléculaire	45
II.1.3 Méthode spectrométrique par plasma	46
II.1.4 La spectrométrie de masse	46
II.1.5 Analyse par activation du neutron	46
II.2 Choix des méthodes de dosage	46
I.3 Spectroscopie d'absorption atomique	47
II.3.1 Principe	47
I.3.2 Appareillage	49
II.3.3 Les interférences	50
II.3.3.1 Interactions dues à la flamme	51
II.3.3.2 Interactions d'ionisation	51
II.3.3.3 Interaction dues à la matrice	52
II.3.3.4 Interactions chimiques	52
II.3.3.5 Interférences spectrales	53
II.3.4 Corrections des interférences	53
II.4 Dosage par absorption atomique	54
II.5 Quelques applications	54
II.5.1 Des avantages	55
II.5.2 Des inconvénients	55
Conclusion générale	58

Introduction générale

Le transfert des éléments trace métalliques au sein des chaînes alimentaires constitue une des conséquences possibles de la pollution des écosystèmes.

Un sujet inquiétant est la pollution des sols par des activités industrielles, minières ou même agricoles, sur lesquels se développent des activités sociales. Parce que les sources de pollution chimique sont très diverses, le nombre de substances toxiques susceptibles d'être rencontrées sur un sol pollué est quasiment illimité. La nature et le degré de contamination d'un sol sont donc très variables selon l'origine de la pollution, les activités locales, la topographie du lieu, etc... Les pollutions multiples sont courantes.

L'objectif général de ce mémoire est l'analyse du sol de la ville de Sétif considérée comme la deuxième ville plus peuplée de l'Algérie en commençant par déterminer des polluants qu'il contient, en suite améliorer l'évaluation de la biodisponibilité, des transferts et des effets de polluants métalliques (principalement le cadmium mais aussi le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc) dans des réseaux trophiques.

I. La pollution :

I.1 Définition :

La définition la plus précise du terme de pollution a été donné par le 1^{er} rapport du conseil sur la qualité de l'environnement de la Maison Blanche 1965 :

« La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparait en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de :

- Répartition des flux de l'énergie.
- Répartition physico-chimique du milieu naturel
- Niveaux de radiation.
- L'abondance des espèces vivantes.

Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologique. Elles peuvent aussi affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités récréatives du milieu» [1].

En conclusion, la pollution désigne l'accumulation d'un composé en quantité telle qu'il peut induire un danger pour les organismes vivants ou compromettre l'usage qui est habituellement fait du milieu récepteur [2].

I.2 Polluant :

Tout altéragène physique, chimique ou biologique qui est à l'origine d'une altération de la qualité de l'environnement et/ou des effets délétères sur les organismes, même s'ils y sont présents à des niveaux inférieurs au seuil de nocivité [3].

I.3 Classification de la pollution :

La pollution peut être classée à partir de nombreux critères. On peut grouper les agents de la pollution selon leur natures (chimique, physique, biologique...), de façon écologique ou d'un point de vue anthropogénique et considéré le milieu ou la matière par laquelle ils contaminent l'organisme [4,5].

Tableau 1. Classification de la pollution [5].

1-pollution physique			
-rayonnement			
-pollution thermique			
-bruit et vibration à basse fréquence (infrasons)			
2-pollution chimique	Atmosphère	Eau	Sol
Dérivés gazeux du carbone et hydrocarbures liquides	+	+	+
Détersifs		+	+
Matières plastiques	+	+	+
Pesticides et autres composés organiques de synthèse	+	+	+
Dérivés de soufre	+	+	+
Dérivés de l'azote	+	+	+
Métaux lourds	+	+	+
Fluorures	+	+	+
Articles solides (aérosols)	+		+
Matières organiques fermentescibles		+	
3-pollution biologique			
-contamination microbiologique des milieux inhalés et ingérés (bactéries et virus)			
-modification des biocénoses pour introduction intempestives d'espèces animales ou végétales.			

I.4. La pollution du sol par les métaux lourds :

Les micropolluants inorganiques ou ETM, sont présents naturellement dans les sols, sous une forme le plus souvent peu mobile et à des teneurs très faibles [6].

Il est important de distinguer l'origine des niveaux de teneurs en éléments métalliques (ETM) pour comprendre leur fonctionnement dans les sols et définir des bases d'évaluation de pratiques de gestion agricole ou forestière, de détection de contaminations ou de suivi à long terme de teneurs au niveau d'un site précis[7].

Les ETM sont accumulés dans le sol le plus souvent sous formes non mobile. Quand les conditions du sol considéré ne changent pas, il y aura un effet de stockage. Le sol sert de passage si les ETM sont sous une forme mobile ; dans ce cas, le flux des ETM peut polluer les aquifères profonds ainsi que les végétaux pendant leur période végétative [8].

I.4.1 Définition des métaux lourds :

On appelle en général « métaux lourds » les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas **métalloïdes**[9] caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5g/cm^3 [10], qui forment des sulfures insolubles[11]. Certaines de ces substances inorganiques sont des oligo-éléments essentiels à la vie (Cu, Zn, Ni...) alors que d'autres (Pb, Hg...) n'ont pas de fonction biologique connue, même à faible concentration[12]. Le Cadmium, le Manganèse, le Cobalt, le Chrome, le Cuivre, le Plomb, le Mercure, le Nickel et le Zinc sont les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les sols [11].

L'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé humaine et l'environnement sont désignés par le nom de métaux lourds [13].

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement : air, eau, sol, et dans les organismes animaux et végétaux, généralement en quantités très faibles [14,15].

La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « **lourds** » (le **zinc** par exemple). Tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (exemple : l'arsenic). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation de métaux lourds, l'appellation « éléments traces métalliques » **ETM** « ou par extension éléments traces » [16].

1.4.1.1. Définition du métalloïde :

Le métalloïde est un élément chimique semi métallique, c'est-à-dire dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal. La plupart des métalloïdes sont des semi-conducteurs, à titre d'exemple on

cite : l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le tellure (Te), le sélénium (Se) et le polonium (Po) [17].

II. Le sol :

II.1 Définition :

Le sol est la couche la plus superficielle de la géosphère, il repose sur le sous-sol rocheux. Un sol est un milieu hétérogène, polyphasé, dispersé et poreux [18]. Il est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes [19]. C'est le substrat habituel de la croissance des plantes [18].

II.2 Les constituants du sol :

Le sol est une matrice complexe [20]. C'est un système ouvert formé par trois phases : solides, liquides et gazeuse. Les sols sont également considérés comme des milieux chimiquement réactifs où toutes les phases sont en équilibre [21].



Figure 1: Schéma d'une coupe de sol [21].

II.2.1 Phases gazeuse :

L'air atmosphérique et la phase gazeuse du sol ont les mêmes éléments constitutifs.

L'activité biologique change considérablement les teneurs de chaque composant. La composition de la phase gazeuse dépend elle-même de la profondeur [22].

A la surface, l'oxygène et le dioxyde de carbone jouent un rôle important. L'acidité du sol et la chimie des carbonates sont influencées par le dioxyde de carbone [10]. L'oxygène assure les conditions aérobies qui ont une influence sur la mobilité des polluants dans le sol.

II.2.2 Phases liquide :

Les ions minéraux et les molécules organiques sont présents dans l'eau qui représente le constituant principal de la phase liquide du sol et qui varie dans sa composition et sa mobilité.

Sa composition dépend essentiellement du milieu géologique avec lequel elle est en contact, mais également de la composition de l'eau de pluie, et de l'eau de surface [23].

II.2.3 Phase solide :

Presque un demi ou deux tiers du volume du sol sont représentés par la phase solide. 90% du solide est formé par des composants inorganiques. Les deux principaux éléments composants les sols sont : l'oxygène et la silice [10]. Du point de vue minéralogique les constituants solides du sol peuvent être classés en deux groupes : les minéraux primaires et les minéraux secondaires [22].

La fraction organique est une partie de la phase solide, elle est formée d'organismes vivants divers (racines, micro- populations, faune du sol) et de résidus organiques à différents stades de leur décomposition [24].

II.3 Constituants des sols impliqués dans la mobilité des éléments métalliques :

Les minéraux des sols sont hérités de la roche mère sous-jacente. Ils permettent de caractériser la composition des sols [21]. On distingue les minéraux primaires et les minéraux secondaires. L'ensemble de ces éléments forme la phase de rétention des métaux, en équilibre dynamique avec l'eau du sol.

II.3.1 Les minéraux primaires :

Les minéraux primaires des sols sont hérités de la roche mère. Certains se trouvent intacts dans les sols et sont très résistants aux agents de l'altération. D'autres ont une structure cristalline et une composition chimique permettant de subir des transformations plus ou moins grandes et conduisant à de nouveaux minéraux [21].

La structure de la plupart de ces minéraux et leur taille importante ne leur confèrent que de très faibles propriétés réactives vis-à-vis des métaux lourds [25].

II.3.2 Les minéraux secondaires :

L'origine des minéraux secondaires peut être soit des minéraux primaires altérés, soit des minéraux résultants de précipitations [21]. Les principaux représentants de minéraux secondaires sont les minéraux argileux, les oxydes, les hydroxydes et les carbonates [22].

II.3.2.1 Les argiles :

Les argiles sont des silicates d'Alumine hydratés. Ils contiennent des alcalins, des alcalino-terreux et du fer [26]. Leur organisation est complexe. La texture des argiles concerne les Couches, Feuilletts, Particules élémentaires et Cristallites [27].

Les argiles se caractérisent par une surface électrique non neutre, qui détermine leurs capacités d'échange ioniques. Ces minéraux portent en fait deux types de charge. La première, de signe négatif, est structurelle et non modifiable. Elle est liée aux substitutions Al^{3+} - Si^{4+} ou Mg^{2+} , Fe^{2+} - Al^{3+} dans les feuilletts de l'argile. La seconde, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux, est une charge de surface variable en fonction du pH du milieu [28,25].

II.3.2.2 Les oxydes et les hydroxydes :

Les (**hydr**) oxydes de fer et d'aluminium, sous forme amorphe ou cristalline, sont des constituants communs dans les sols naturels. Les (hydr) oxydes de fer sont les plus abondants (Fe_2O_3) : hématite et maghémite ; FeOOH : goethite et lepidocrocite et $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: ferrihydrite). Les (hydr) oxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$: gibbsite ; AlOOH : boehmite) sont relativement moins fréquents. Enfin, les (hydr) oxydes de manganèse qui sont pas bien définis à cause de leur structure minérale complexe, sont généralement minoritaires dans les sols naturels [25].

Comme les argiles, la réactivité des (**hydr**) oxydes de fer et d'aluminium provient de leur importante surface spécifique et de la charge de surface, variable avec le pH du milieu [25].

En outre, les (**hydr**) oxydes peuvent précipiter en piégeant les métaux à l'intérieur des mailles cristallines, permettant ainsi la fixation de métaux en quantité supérieure à leur CEC. Cette cristallisation peut avoir lieu sous l'influence de microorganismes de genres différents tels que *Thiobacillium* et *Metallogenium*[25].

II.3.2.3 Les carbonates, phosphates, sulfates, sulfures et chlorures :

La forme prédominante des carbonates ($\text{R}^{2+}\text{CO}_3^{2-}$; $\text{R}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}$ mais aussi beaucoup de métaux divalents présents dans les sols pollués tels que **Pb, Zn, Cu**, etc.) dans la plupart des sols est la calcite (CaCO_3). Assez soluble, cette espèce a une influence majeure sur le pH des sols, et par conséquent sur les phénomènes de sorption des métaux. En outre, les réactions de dissolution/précipitation des carbonates favorisent le piégeage des ions métalliques au sein des cristaux formés.

Les phosphates (groupement PO_4^{3-}) sont des minéraux peu abondants dans les sols, mais susceptibles, comme les carbonates, de substitution du calcium par des éléments métalliques divalents (ex. **Pb, Zn, Cu**), en particulier dans des sols à tendance basique [25].

Les sulfates (généralement de la forme $\text{R}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$) et les arsénates (minéraux d'arsenic As^{5+} comprenant le groupement AsO_4^{3-}), les sulfates (souvent $\text{R}^{2+}\text{S}^{2-}$) les arséniures (minéraux d' As^{3+}) et les chlorures (principalement R^{2+}Cl_2) sont des espèces présentes en quantité généralement négligeable dans la plupart des sols, mais qui

peuvent être abondantes en contexte industriel ou minier. Les couples sulfates-sulfure et arséniate-arséniure sont très sensibles aux conditions d'oxydoréduction du milieu, et les microorganismes peuvent jouer un rôle essentiel à cet égard. En condition anoxique, la réduction du sulfate en sulfure est fréquente, et inversement, l'oxydation de certains sulfures est rapide lorsque la saturation en oxygène est atteinte. Les solubilités des formes réduites et oxydées d'un élément chimique donné lorsqu'elles existent peuvent être différentes, rendant les cations métalliques plus ou moins disponibles. Or ceux-ci sont facilement assimilables par les plantes, et ils représentent une voie privilégiée de contamination de la chaîne alimentaire.

La spéciation des éléments chimiques dans les phases solides et liquides du sol est donc un critère déterminant de leur disponibilité pour les plantes.

II.3.2.4 La matière organique :

La matière organique du sol est un mélange complexe de constituants qui peuvent subir une décomposition. Elle provient principalement des plantes, des animaux et des microorganismes [29]. Elle est principalement issue de l'activité biologique des végétaux et des animaux et de leur produit de décomposition, elle peut également être d'origine anthropique : composts, boues, pesticides, hydrocarbures. La matière organique est composée de : 50% de Carbone, 40% d'Oxygène, 5% d'Hydrogène et 4% d'Azote [29]. Elle se compose de deux fractions :

A/ La fraction vivante : (micro-organismes, faune épilithique, rhizosphère des végétaux supérieur, animaux fouisseurs). Son influence sur la fixation des éléments traces est importante, et elle participe largement aux modifications de certains facteurs pédologiques comme le potentiel redox ou le pH [25].

B/ la fraction morte : (débris végétaux et animaux plus ou moins décomposés en humus, carbone rapporté) on retrouve les cires, les lipides, les protéines, les peptides, les acides organiques, les acides aminés ou encore les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HPA) [25].

Ces composés s'associent entre eux pour former les substances humiques (humine, acides humiques, acides fulviques) piégeant différents éléments.

La matière organique est donc un facteur clef des échanges ioniques et des cycles géochimiques des éléments métalliques.

II.4 La structure du sol :

II.4.1 Définition :

Bien qu'il soit universellement utilisé, le concept de structure du sol ne fait pas l'objet d'une définition unique et également acceptée. D'après Stengel, 1990 ; la structure du sol est une façon dont les particules sont disposées les unes par rapport aux autres, la nature et l'intensité des liaisons qui existent entre elles [30].

Pour avoir une approche complète et globale, la structure du sol devrait être décrite par les arrangements de ses constituants à différentes échelles. Mais pour de multiples raisons, historiques, techniques et scientifiques, on limite souvent l'étude de la structure du sol aux échelles des assemblages des particules élémentaires en agrégats et en mottes [21].

II.4.2 Stabilité de la structure :

La structure du sol n'est pas nécessairement permanente, elle peut se modifier en fonction des circonstances (pluie, vent, tassement par les engins et le piétinement par les animaux...).

Ainsi la stabilité de la structure représente la capacité d'un sol à conserver l'arrangement de sa phase solide et de sa porosité quand il est exposé à des stress [21].

La stabilité structurale est une caractéristique importante de la structure du sol. Elle dépend de :

- Phénomènes ioniques et électrostatiques.
- La constitution des agrégats[31].

II.4.3 Lien entre la structure et les autres propriétés d'un sol :

La structure du sol est une propriété fondamentale dans un sol puisqu'elle conditionne plusieurs autres propriétés (**Tableau 2**) [32].

Par leur arrangement dans l'espace, les éléments structuraux ménagent des pores dont l'ensemble du volume et l'architecture définissent la porosité d'un sol. Deux types de

porosité sont définis selon l'origine des pores : la porosité texturale formée par l'arrangement des particules élémentaires du sol, et la porosité structurale correspondant à la fraction de porosité en rapport avec l'histoire du matériau : travail du sol, facteurs climatiques, activités biologiques [33].

La porosité totale peut être aussi subdivisée, selon la taille des pores, en deux parties. La microporosité, correspond aux pores d'un diamètre de l'ordre de 2 à 8µm dans laquelle l'eau est retenue par des forces capillaires. Les pores de diamètre plus grands correspondent à la macroporosité, où se déroule l'essentiel des processus de transferts d'eau et d'air [32]. La porosité influence la vitesse d'infiltration de l'eau dans le sol, la capacité du sol à stocker de l'eau et la circulation de l'air dans le sol. Elle est en relation étroite avec la densité apparente selon :

$$\text{Porosité} = (1 - (\text{densité apparente} / \text{densité réelle})) * 100.$$

L'espace poral, en conditionnant les volumes d'air et d'eau dans le sol, contrôle aussi la vie du sol, en ménageant des espaces qui facilitent le développement des racines des plantes et la circulation des organismes vivants [34, 33].

Tableau 2 : propriétés biologique, chimique et physique influencées par la structure du sol

Propriété	Action de la structure
Biologique	-protection de la faune et la microflore du sol -cycles biogéochimiques -croissance des plantes
Chimique	-sorption-désorption des composés organiques et inorganiques
Physique	-érosion par l'eau et le vent -infiltration et mouvement de l'eau et de solutés -circulation des gaz, aération

II.5 La texture du sol :

Elle est la résultante du mélange argile, sable et limon, dont les pourcentages varient d'un sol à l'autre.

Tableau 3 : échelle granulométrique de la texture du sol [35].

Terre fine					Terre grossière	
Argile	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	Graviers	cailloux
< 2mm	2 mm à 20 mm	20 mm à 50 mm	50 mm à 200mm	200 mm à 2 mm	2 mm à 20 mm	> 20 mm

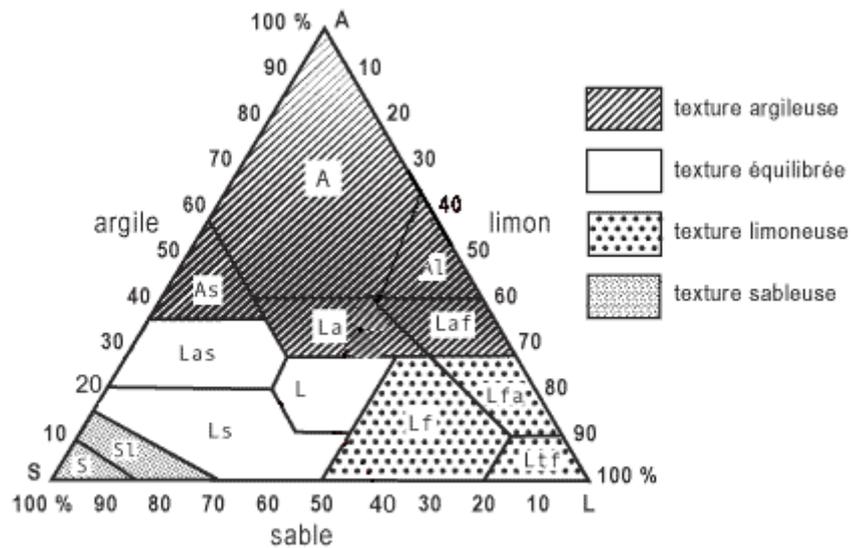
Certains spécialistes, notamment agronomes et pédologues, savent déterminer approximativement, après humidification, si le sol est plutôt argileux, limoneux ou sableux.

En effet, l'argile colle aux doigts, au toucher le limon est doux et le sable rugueux.

Tableau 4 : Test d'estimation de la texture dominante d'un sol [31].

TEST	RÉSULTAT	CONSÉQUENCE SUR LA TEXTURE
Toucher de la terre sèche	Soyeux ou talqueux	Abondance de limons fins
	Savonneux	Abondance de limons grossiers
	Rugueux	Sables grossiers
Réalisation d'un boudin de terre humide	Possible	A > 10 %
	Impossible	A < 10 %
Réalisation d'un anneau avec le boudin de terre	Fissuration avant 1/2 fermeture de l'anneau	L > A A < 30 %
	Fissuration au 3/4 de la fermeture	L < A A < 30 %
	Anneau réalisable	A > 30 %
D'après A. Fleury et B. Fournier, INA P.G.		

❖ TRIANGLE DES TEXTURES



A : argileux	L : limoneux
As : argilo-sableux	Ls : limono-sableux
Al : argilo-limoneux	Lfa : limoneux fins argileux
La : limono-argileux	Lf : limoneux fins
Laf : limono-argileux fins	Ltf : limoneux très fins
Las : Limono-argileux sableux	Sl : sablo-limoneux
	S : sableux

Figure 2: Triangle des textures(USA)[35].

II.5.1 Le complexe argilo-humique :

Le calcium du sol va constituer ce qu'on appelle un pont calcique. En effet, par réactions chimiques et mises en commun d'électrons, il va se lier à l'humus et à l'argile, pour former le complexe argilo-humique (**CAH**). En retenant, certaines pollutions, celui-ci joue rôle prépondérant. Cependant, il est bon de savoir que cette capacité, appelée pouvoir épurateur est très limitée [31,35].

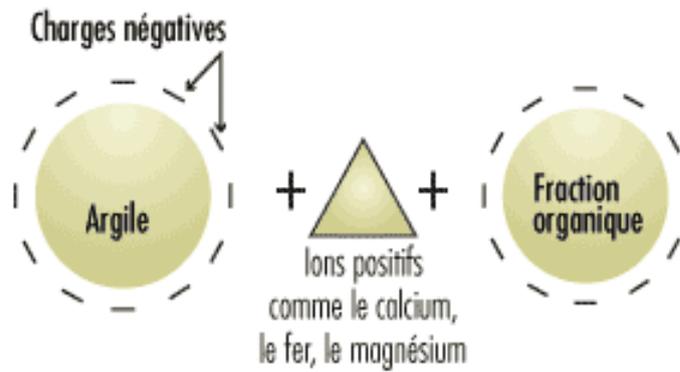


Figure 3 : Complexe argilo-humique [31].

III. Généralités sur les E.T.M :

III.1. caractéristiques chimiques :

Un métal est un élément chimique qui peut perdre des électrons pour former des cations et former des liaisons métalliques ainsi que des liaisons ioniques dans le cas des métaux alcalins. Les métaux sont des trois groupes d'éléments distingués par leurs propriétés d'ionisation et de liaison chimique ; les deux autres sont les métalloïdes et les non-métaux [36].

Les métaux possèdent des bandes de valence et de conduction qui se recouvrent. Cette définition permet d'intégrer à la catégorie des métaux les polymères métalliques et autres composés organométalliques. Le carbone n'est pas un métal mais il possède une phase alpha nommée graphite qui correspond à cette définition [15].

III.2. Dans le tableau périodique :

D'après Mendeleïev, le tableau périodique nous donne une idée générale sur la classification des métaux des éléments chimiques.

Tableau 5: Métaux lourds dans la classification périodique [36,37].

	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
1	H ₁																		He ₂
2	Li ₃	Be ₄											B ₅	C ₆	N ₇	O ₈	F ₉	Ne ₁₀	
3	Na ₁₁	Mg ₁₂											Al ₁₃	Si ₁₄	P ₁₅	S ₁₆	Cl ₁₇	Ar ₁₈	
4	K ₁₉	Ca ₂₀	Sc ₂₁	Ti ₂₂	V ₂₃	Cr ₂₄	Mn ₂₅	Fe ₂₆	Co ₂₇	Ni ₂₈	Cu ₂₉	Zn ₃₀	Ga ₃₁	Ge ₃₂	As ₃₃	Se ₃₄	Br ₃₅	Kr ₃₆	
5	Rb ₃₇	Sr ₃₈	Y ₃₉	Zr ₄₀	Nb ₄₁	Mo ₄₂	Tc ₄₃	Ru ₄₄	Rh ₄₅	Pd ₄₆	Ag ₄₇	Cd ₄₈	In ₄₉	Sn ₅₀	Sb ₅₁	Te ₅₂	I ₅₃	Xe ₅₄	
6	Cs ₅₅	Ba ₅₆	La ₅₇	Hf ₇₂	Ta ₇₃	W ₇₄	Re ₇₅	Os ₇₆	Ir ₇₇	Pt ₇₈	Au ₇₉	Hg ₈₀	Tl ₈₁	Pb ₈₂	Bi ₈₃	Po ₈₄	At ₈₅	Rn ₈₆	
7	Fr ₈₇	Ra ₈₈	Ac ₈₉	Rf ₁₀₄	Db ₁₀₅	Sg ₁₀₆	Bh ₁₀₇	Hs ₁₀₈	Mt ₁₀₉	Uum ₁₁₀	Uuu ₁₁₁	Uub ₁₁₂	Uut ₁₁₃	Uuq ₁₁₄	Uup ₁₁₅	Uuh ₁₁₆	Uus ₁₁₇	Uuo ₁₁₈	

Métaux

Semi-conducteur

Non-métaux

Gaz nobles

Le tableau périodique (Mendeleïev) est constitué de 7 lignes horizontales (périodes ou séries) et 16 colonnes verticales (groupes ou familles). Les métaux sont caractérisés par l'existence d'un réseau métallique à l'état solide (des ions positifs dans une mer d'électrons) et par une tendance à céder des électrons (s'oxyder) [15].

Dans le tableau périodique des éléments la diagonale partant du bore (**B**) et allant jusqu'au polonium (**Po**) sépare les éléments métalliques (en bas à gauche) des éléments non métalliques (en haut à droite). Les éléments placés sur cette ligne sont des metalloïdes [37].

De plus, le caractère métallique des éléments d'une même colonne augmente avec le nombre d'électrons (c'est-à-dire lorsque l'on descend dans le tableau). Par exemple, le carbone-diamant (**Z=6**) est un isolant, le silicium (**Z=14**) est un semi-conducteur et l'étain (**Z=50**) est un métal [37].

Généralement, le tableau périodique se compose de différents éléments : les gaz rares inertes (6), les halogènes (5), l'H, le B, le C, l'N, l'O, le P et le S sont des non-métaux. Si, Ge, As, Se, Sb et Te sont des metalloïdes. Les 68 éléments naturels restants sont des

métaux et ont, sous leur forme élémentaire pure, des caractères physiques communs : bonne conductivité électrique et thermique, haute densité, malléabilité et ductilité [15].

III.3. Propriétés :

III.3.1. Propriétés physico-chimiques :

Les métaux sont en général des solides propres et cristallins dans les conditions normales de température et de pression (CNTP)[38]. Ils sont retrouvés principalement, dans l'environnement associés à d'autres molécules (composés inorganiques ou organiques)[39].

Les métaux ont toujours un nombre d'oxydation positif : ils ne forment donc que des cations. Ils forment des précipités insolubles avec les sulfures [15]. La plupart du temps, les métaux sont extraits sous forme minérale plus ou moins cristallisée (cristal) dans leurs minerais et presque toujours combinés à un ou plusieurs autres atomes[39]. Les métaux sont présents à l'état naturel sous forme :

1/ Associée à des éléments non-métalliques, sous forme :

- D'oxyde (cas le plus fréquent), dans des minerais : bauxite pour l'aluminium, hématite pour le fer, ilménite ou rutil pour le titane...etc.
- De sulfures pyrite pour le fer ou de sulfate.
- Plus compliquées et même sous plusieurs formes différentes comme on l'a vue pour le fer [40,41].

2/ Pure ou associée à des éléments métalliques (alliage) : Ces des métaux nobles qui résistent à la corrosion et à l'oxydation. Ces derniers peuvent être présents dans la nature sous forme :

- Pure : Or, Argent et Platine.
- Platinoïde : des métaux associés au platine dans un minerai, par exemple le Ruthénium.

Seul l'Or, l'Argent, le Cuivre et le platine sont présent dans la nature en grande quantité à l'état natif [40,41].

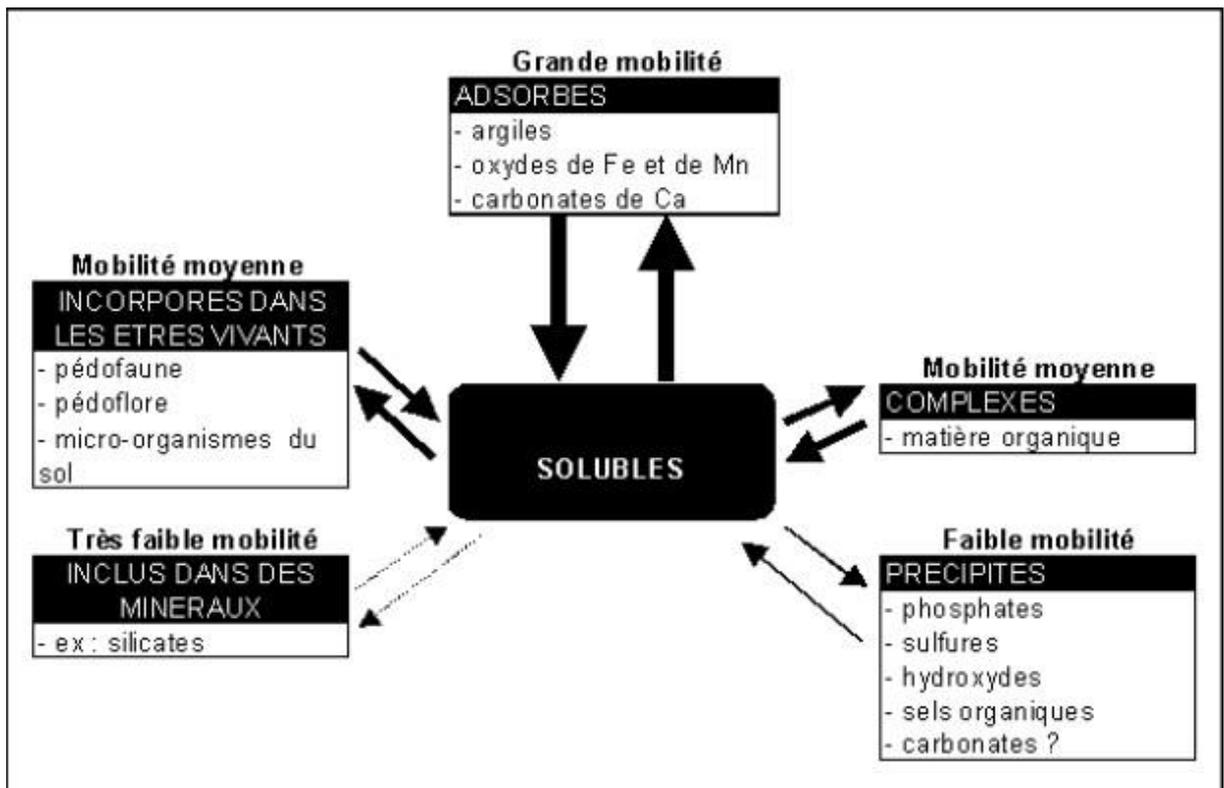


Figure 4 : localisation des ETM dans le sol [41].

III.3.2. Propriétés électriques :

Généralement, les métaux sont des bons conducteurs de l'électricité et la chaleur ; en tête : l'argent, le cuivre et l'or. Cette conduction électrique résulte de « électron de la conductivité ». C'est des électrons à peu près libres circulent entourés des atomes dont ils sont issus. C'est ce mouvement électronique qui est responsable de la bonne conduction. ; Plus ces électrons sont libres, plus le métal est bon conducteur [38].

III.3.3. Propriétés magnétiques :

Quelques métaux présentent des propriétés magnétiques remarquables comme le ferromagnétisme, essentiellement le fer, le cobalt et le nickel à température ambiante [39].

Certaines terres rares (Lanthanides dans la classification périodique) sont également ferromagnétiques à basse température [38].

III.4. Spéciation chimique :

La spéciation chimique des éléments métalliques donne leurs comportements dans le milieu. Elle se base sur l'analyse de la distribution des éléments traces dans les différentes phases chimiques du sol : réductible, oxydable, échangeable et résiduelle [42].

Les métaux ne sont pas dégradables, mais leur spéciation c'est-à-dire leur état physico-chimique peut être modifié [43].

Les différents états d'oxydation, conformation, complexes ou formes transitoires représentent des espèces chimiques distinctes d'un élément et jouent un rôle majeur sur leur biodisponibilité et leur toxicité ou écotoxicité [38].

Les formes principales de spéciation des ETM sont : métallique (forme élémentaire), organique (le métal inséré dans une molécule organique) et inorganique (il s'associe avec un ou plusieurs autres éléments non métallique, tels que l'oxygène, le chlore, le soufre) [43].

***Spéciation chimique des métaux en solution :** elle donne :

- 1 -/ L'ion métallique libre (par exemple ; Cd^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2}).
- 2 -/ Des complexes inorganiques, impliquant les anions inorganiques couramment trouvés dans les eaux naturelles (ex : HO^- , F^- , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).
- 3 -/ Des complexes organiques, impliquant les ligands monomères simples (ex ; acides aminés, acides hydro-xamiques, acides poly-carboxylique).
- 4 -/ Des complexes organiques, impliquant des ligands polymères complexes (ex ; acides fulviques et humiques ; protéines)[44].

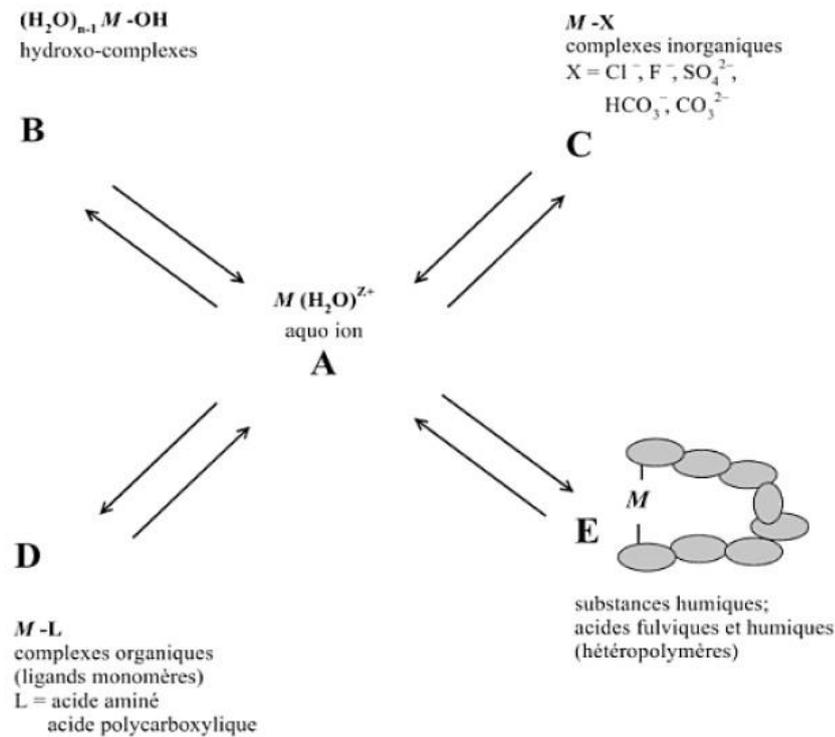


Figure 5: Schéma générale montrant la spéciation chimique des métaux en solution [44].

***Catégories d'espèces chimiques relatives aux ETM :**

Les principales catégories d'espèces chimiques relatives aux ETM sont les suivantes :

- 1- Spéciation chimique : c'est la distribution d'un élément selon différentes catégories d'espèces chimiques dans un système.
- 2- Fractionnement : c'est la classification d'un élément ou d'un groupe analysé par rapport à ses propriétés physiques et/ou chimiques (grosseur de particules, solubilité, force de liaison, etc.)
- 3- Partition : Répartition d'un composé dans les différentes phases d'un système (solide, liquide, atmosphère, matière organique, etc.) selon des coefficients de partition spécifiques [38].

La présence des ETM dans un sol, provoque des interactions complexes avec la matrice qui sont contrôlées par des nombreux processus incluant les mécanismes d'oxydoréduction et de complexation avec les fractions organiques et inorganiques, les réactions de précipitation et de dissolution ainsi que des réactions d'adsorption et de désorption [20].

Tableau 6 : Spéciation chimique des métaux[20].

Forme (A → E dans la figure 1.1)	Exemples
A. Ion métallique libre	$Al^{3+}(H_2O)_6$ $Cu^{2+}(H_2O)_6$
B. Hydroxo-complexes	$AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$ $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_4^-$ $Cu(OH)_2^0$
C. Complexes simples inorganiques	AlF^{2+} , AlF_2^+ $CdCl^+$, $CdCl_2^0$, $CdCl_3^-$ $HgCl_2^0$, $HgOHCl^0$ $CuCO_3^0$ $CdSO_4^0$
D. Complexes simples organiques	
i) synthétiques	$Cu-EDTA^{2-}$ $Cd-NTA^-$
ii) naturels	$Cd-alanine$ $Cd-citrate$ $Fe-sidérophore$
E. Complexes polymères organiques	Al, Fe, Cu, Pb ou Hg - acide fulvique ou humique

III.4.1. Oxydation et réduction :

L'état d'oxydation ou de réduction des métaux dans un système influence leurs effets sur les organismes. Par exemple, le chrome oxydé **Cr(III)** est un élément nécessaire pour le bon fonctionnement de l'organisme et pénètre difficilement les membranes lipidiques des cellules. En revanche, le **Cr (VI)** est cancérigène et pénètre facilement dans les cellules grâce à des transporteurs spécifiques [39].

III.4.2. Composition isotopique :

La composition isotopique de quelques éléments influence leur abondance ou leur toxicité dans l'environnement. Par exemple, le plomb comporte une vingtaine d'isotopes au total et quatre d'entre eux sont sous une forme stable : ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb et ^{206}Pb et ^{207}Pb . [39].

III.4.3. Composé et complexe inorganique :

Les métaux sont souvent liés à des ligands inorganiques pour former des composés ou complexes inorganiques possédant des propriétés physico-chimiques

différentes. Par exemple, la charge, la solubilité, le coefficient de diffusion ou la force de liaison de ces composés influence le transport et par conséquent la biodisponibilité et la toxicité des métaux dans les organismes [45].

III.4.4. Composé organique :

Les métaux ont une affinité importante avec les composés organiques (les sucres, acides organiques, lipides...) ou avec les autres composés organiques à faible poids moléculaire.

Les acides organiques comme l'acide citrique et l'acide malique, contiennent un groupement fonctionnel (l'hydroxy carboxyle) qui se lie facilement aux métaux et qui diminuent leur biodisponibilité [46].

III.4.5. Composé organométallique :

Les composés organométalliques contiennent une liaison entre le carbone et le métal.

Cette liaison peut être de nature covalente ou ionique. La plupart des produits organométalliques résultant d'une bio-alkylation sont d'origine anthropogénique, comme certains fongicides ou produits de combustion d'essence [47].

III.4.6. Composé ou complexe macromoléculaire :

Les composés ou complexes macromoléculaires sont à la limite de représentation des espèces chimiques. Ils forment malgré tout une catégorie distincte car ils jouent rôle particulièrement important dans la biodisponibilité des métaux pour les organismes vivants [47].

III.5. Origines des métaux lourds dans l'environnement :

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement proviennent des sources naturelles et de sources anthropogènes (activités humaines)[48].

III.5.1. Origine naturelle des ETM :

La source naturelle des ETM est les roches mères (roches magnétiques, métamorphiques et sédimentaires), l'activité volcanique et les feux de forêts. Ainsi l'érosion des roches, le lessivage des sols, les réactions d'oxydoréduction et les précipitations entraînent une redistribution de ces éléments vers les compartiments aquatiques et atmosphériques [43].

Les microparticules (ETM) peuvent transférées à grande distance par les vents, donc les retombés atmosphériques représentent une source importante d'enrichissement en ETM [45].

III.5.2. Origine anthropiques des ETM :

On distingue différentes origine, les plus importantes sont :

- 1/ L'utilisation d'engrais et de produits phytosanitaires.
- 2/ Le recyclage de déchets organiques.
- 3/ Activités industrielles [4].

Tableau 7 : origine naturelles et humaines des ETM dans l'environnement [28].

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Chrome	161
Cadmium	1897
Arsenic	2786
Mercure	27500
Plomb	34583

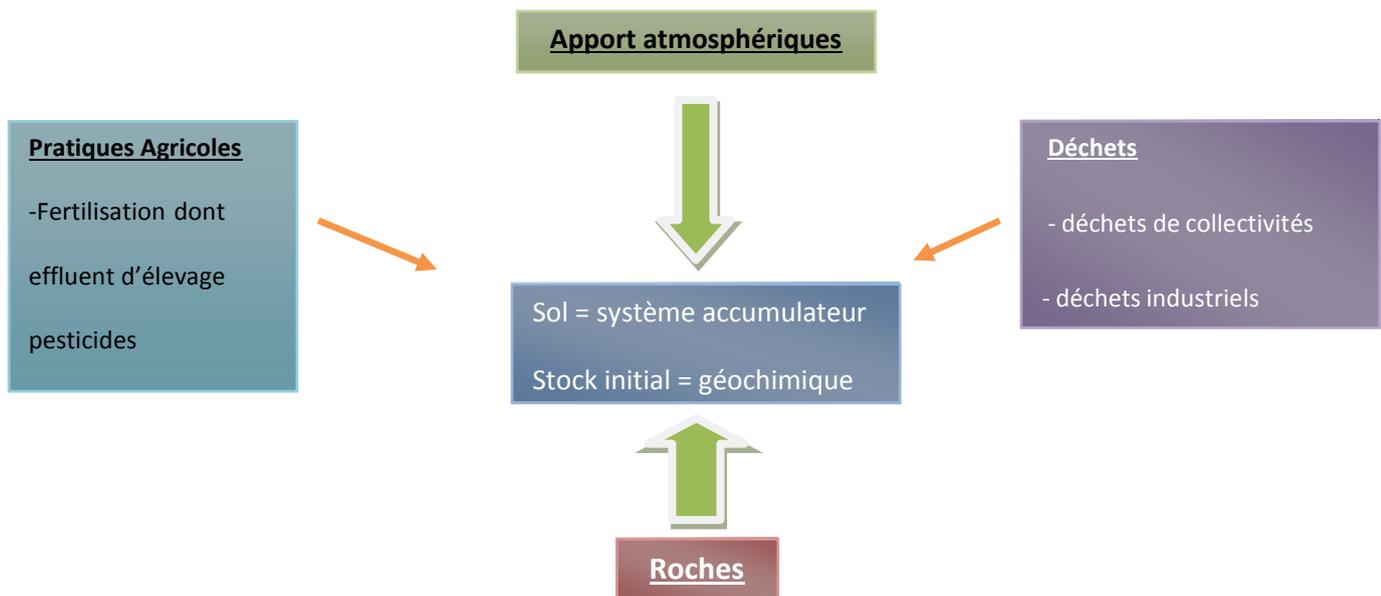


Figure 6: Origines des ETM dans le sol [28].

III.7. Phénomènes physico-chimiques responsables de la rétention des métaux lourds dans les sols :

Les processus physico-chimiques à l'interface solide solide/liquide, qui peuvent permettre le piégeage des ETM, sont les suivants [50]:

III.7.1. Précipitation / dissolution :

Phénomènes de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface [211], c'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide [50]. Ces phénomènes interviennent dans les milieux carbonatés et d'une façon générale dans les sols à réaction alcaline étant donné très faible solubilité dans l'eau des carbonates et des hydroxydes métalliques [211]. La précipitation des ETM est définie selon l'équilibre [38]:



$$K_s = (\alpha^n (M^{m+})_{(aq)} \cdot \alpha^m (X^{n-})_{(aq)}) / \alpha(M_n X_m)_{(s)} \dots (1.2)$$

Où : K_s est le produit solubilité de la réaction d'équilibre et α l'activité.

S'il s'agit d'une phase solide pure, par convention, l'activité de la phase solide est égale à 1, donc l'équation peut être simplifiée :

$$K_s = \alpha^n (M^{m+})_{(aq)} \cdot \alpha^m (X^{n-})_{(aq)} \dots (1.3)$$

Dans le cas où les solutions des solutés sont très diluées, les coefficients d'activité sont proches de 1 et les activités peuvent être remplacées par les concentrations [99]. Dans

Les milieux naturels, les ETM précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures [50].

Les transformations physico-chimiques qui ont une influence sur ces phénomènes sont :

1-/ Transformation physique : c'est la complexation par des ligands organiques. Elle a tendance à accroître la solubilité des métaux et à favoriser leur maintien en solution et donc, à permettre leur transport [51].

2-/ Transformation chimique : elle a une influence sur la répartition des ETM entre les phases liquide et solide [51].

III.7.2. Adsorption/désorption :

Phénomènes de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus [50]. Deux mécanismes d'adsorption

sont habituellement identifiés : l'adsorption physique ou physisorption, et l'adsorption chimique ou chimisorption[49].

III.7.2.1. Adsorption physique :

L'adsorption par complexation de surface (complexes à sphère interne) retient fortement les ETM qui sont alors difficilement désorbés, elle contribue donc l'effet protecteur [51]. Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité. la faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée CEC (capacité d'échange cationique) [50].

III.7.2.2. Adsorption chimique :

L'adsorption par interactions électrostatiques (complexes à sphère externe) est à l'origine d'une rétention moins efficace puisque les cations ainsi retenus peuvent facilement être échangés et être libérés dans la solution du sol [51].

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est pas possible qu'entre élément ayant une configuration électronique adaptée [50].

Comme il a été écrit précédemment, les sites **OH** à la surface des oxydes ou de la matière organique réagissent selon le domaine de **pH**, comme des acides ou des bases. Ces réactions acide-bases peuvent être formulées de la manière suivante [38]:

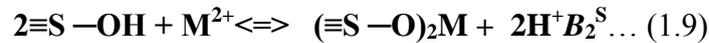


Pour laquelle $\equiv\text{S}-\text{OH}$ représente un groupe OH de surface. Les constantes d'acidité sont donc définies de la façon suivante :

$$K\alpha_1^s = ([\text{H}^+]) / [\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+] \dots (1.6)$$

$$K\alpha_2^s = ([\equiv\text{S}-\text{O}^-][\text{H}^+]) / [\equiv\text{S}-\text{OH}] \dots (1.7)$$

Les sites de surface sur la forme $\equiv\text{S}-\text{OH}$, peuvent jouer le rôle de ligand vis-à-vis d'un ion métallique M^{2+} . Les réactions de la complexation peuvent être écrites de la manière suivante :



Les constantes conditionnelles associées à ces équilibres sont :

$$B_1^{\text{S}} = \frac{[\equiv\text{S}-\text{OM}^+][\text{H}^+]}{[\equiv\text{S}-\text{OH}][\text{M}^{2+}]} \dots (1.10)$$

$$B_2^{\text{S}} = \frac{[(\equiv\text{S}-\text{O})_2\text{M}][\text{H}^+]^2}{[\equiv\text{S}-\text{OH}]^2[\text{M}^{2+}]} \dots (1.11)$$

Les cations se fixent sur la surface en fonction de pH selon les équilibres (1.8) et (1.9) ; leur fixation sur la surface augmente avec le pH. Le domaine de pH, dans lequel l'adsorption a lieu, dépend donc des propriétés acido-basiques de la surface, des constantes B_1^{S} et B_2^{S} , ainsi que du rapport des concentrations des groupements de surface et des espèces dissoutes [38].

Les complexes formés entre les ions métalliques et les ligands inorganiques sont généralement beaucoup plus faibles que ceux formés par les ligands organiques [38].

III.7.3. Echange cationique :

L'échange ionique est la substitution d'une espèce ionique d'un composé solide par une autre espèce ionique issue d'une solution aqueuse en contact avec le solide. Les ions doivent être de même signe [52]. Les principaux représentants des échangeurs d'ions dans les sols sont la matière organique et les argiles.

La charge électrique sur une surface peut être fixe ou variable. Selon son origine, elle dépend ou non du pH. A proximité de surface chargées électriquement, une charge opposée se forme en solution ; les molécules d'eau s'orientent en rapport avec leur charge dipolaire [52].

Dans le cas général, la réaction de l'échange d'un cation métallique M^{Z+} présent dans la solution avec un cation $\text{B}_\text{S}^{\text{W}+}$ fixé sur la surface du solide est :



A cet échange est associé un coefficient de sélectivité :

$$K_{M^{Z+}/B^{W+}} = [M^{Z+}]^w [B^{W+}]^z / [M^{Z+}]^w [B^{W+}]^z \dots (1.13)$$

Où : $[M^{Z+}]$ et $[B^{W+}]$ représentent les concentrations molaires de M_s^{Z+} et B_s^{W+} échangée sur le solde. L'électro neutralité de la phase solide s'exprime par la relation :

$$CEC = z[M^{Z+}] + w[B^{W+}] \dots (1.13)$$

Où : CEC désigne la capacité d'échange cationique du solide. La CEC est fonction de plusieurs paramètres, dont le principal est le pH. La différence entre les modèles d'échange d'ions et de complexation de surface est dans la nature des liaisons mises en jeu au cours des mécanismes de fixation [52].

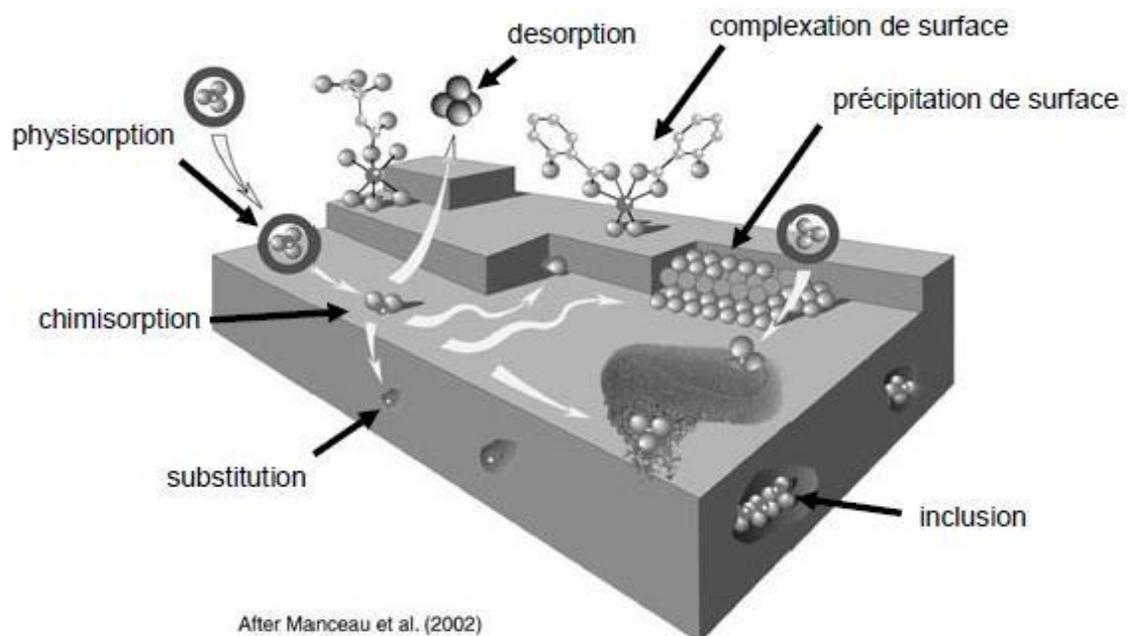


Figure 7 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [53].

III.7.4. Paramètres influençant la spéciation des métaux :

La spéciation des métaux dans les phases aqueuse et solides est influencée par plusieurs paramètres :

III.7.4.1. pH du sol :

En général, un **pH** acide tend à solubiliser les métaux alors qu'un **pH** alcalin favorise leur adsorption. La variation du **pH** est le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante. La spéciation aqueuse des **ETM** change avec le **pH** et cela influence la fixation sur la phase solide[50].

III.7.4.2. matière organique : la matière organique adsorbe les métaux et est synonyme de stabilité (non biodisponibilité) [54].

III.7.4.3. concentration des ligands : plus la concentration des ligands inorganiques est élevée, plus le métal se lie à ce ligand et forme une espèce chimique populeuse [54].

III.7.4.4. force du lien ionique ou covalent : plus le lien métal composé est fort, plus l'espèce chimique associée à ce composé sera stable[54].

III.7.4.5. stœchiométrie : les principes stœchiométrie doivent évidemment être respectés pour engendrer la formation des composés [54].

III.7.4.6. Potentiel d'oxydoréduction : le degré d'aération du sol est déterminé par les pratiques culturales (irrigation, tassement par passage répétés d'engin, apport de matière organique biodégradable donc consommatrice d'oxygène) et par les événements climatiques (précipitations massives entraînant des conditions hydromorphes).

L'ensemble de ces facteurs favorise l'anoxie, modifiant ainsi la mobilité de certains **ETM** dont les formes réduites sont plus mobiles dans les sols que les formes oxydées. Les travaux de, présentés dans le tableau 9, résument le degré de mobilité relative des **ETM** en fonction du **pH** et du potentiel d'oxydoréduction [55].

Tableau 8 : Effet du **pH** et du potentiel sur la mobilité **ETM** du sol [56].

Mobilité relative	pH		Potentiel redox	
	Neutre – Alcalin	Acide	Oxydant	Réducteur
Très haute	Se , Mo	B	B	-
Haute	As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, (Mn)	Mo , Se	-
Moyenne	Mn	Cu, Al, Pb, Cr	Cu, Co, Hg, Ni,	Mn

			Zn, Cd	
Basse	Pn, Fe, Zn, Cd, Tl	Fe(III), Tl	Pb, Tl	Fe, Zn, Co, Ni, Tl
Très basse	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co	Mo, Se, As	Al, Cr, Fe, Mn	Al, Cr, Hg, Cu, Se, B, Mo, Cd, Pb

III.7.4.7. Température et humidité du sol :

Elles jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol, et donc la production de substances acides ou complexantes issues de la biodégradation de matières organiques. L'élévation de la température agit directement sur la dissolution de composés fixant les ETM, facilitant ainsi leur absorption par la flore. On distingue trois valeurs pour caractériser l'humidité du sol : humidité à saturation, humidité équivalente et humidité critique [35].

III.8. Méthodes d'analyse des ETM :

III.8.1. Méthodes chimiques :

III.8.1.1. Gravimétrie :

La méthode gravimétrique est une méthode ancienne, dont le principe est le suivant ; on considère un échantillon liquide, dans lequel des ions Ag^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc. sont en solution. On les fait précipiter, et après filtration, on récupère le précipité et on le pèse [57]. Les constantes de précipitation des différents ions étant connues, on déduit de la masse du précipité la quantité d' Ag^+ , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc...[61].

III.8.1.2. Colorimétrie visuelle :

On utilise des bandelettes dont le principe est proche de celui du papier pH. Différentes substances sont placées sur le bout de la bandelette que l'on trempe dans l'échantillon (nécessairement liquide) que l'on souhaite étudier. On compare ensuite la couleur de partie trempée dans le liquide avec une référence donnée par le fabricant de la bandelette, et on en déduit une concentration indicative en Cu^{2+} , par exemple [57].

III.8.2. Méthodes physico-chimiques :

III.8.2.1. Potentiométrie : Les méthodes potentiométriques sont fondées sur la mesure d'un potentiel électrochimique d'une solution en l'absence de courant électrique. La concentration en ions est alors obtenue en fonction du potentiel mesuré à une électrode à membrane spécifique à chaque ion [57].

L'équipement nécessaire à la mise en place de ces méthodes est simple et requiert une électrode de référence, une électrode de mesure et un système de mesure des potentiels électrochimiques [57].

III.8.2.2. Voltampérométrie : les méthodes voltampérométriques sont des méthodes électroniques fondées sur la mesure d'un courant en fonction d'un potentiel appliqué à l'échantillon sous des conditions spécifiques favorisant la polarisation.

En général, pour accroître la polarisation, les électrodes utilisées dans ces méthodes sont des microélectrodes de quelques millimètres carrés au maximum [57].

III.8.2.3. Colorimétrie ; Spectrophotométrie :

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil ancien, qui présentait de sérieux inconvénients en termes d'interfaces spectrales, ce qui en faisait un appareil inutilisable dans l'industrie pour des mesures précises et faibles.

La méthode repose sur la loi de *Beer-Lambert* :

$$\text{Absorbance} = \log (I^{\circ} / I)$$

Où: I° est l'intensité lumineuse avant l'échantillon, et I celle en sortie d'échantillon [57].

III.8.2.4. Chromatographie ionique :

Cette technique due à trois scientifiques américaines (Small, Stevens et Baumant), est apparue en 1975. Aujourd'hui, cette désignation regroupe toutes les méthodes de dosage d'ions par chromatographie en phase liquide, et ce quel que soit le mode de séparation et de détection. La séparation des ions est très importante dans toute chromatographie [57].

III.8.2.5. Spectrométrie d'absorption atomique : (voir 3^{ème} chapitre)**III.8.3. Méthodes nucléaires :****III.8.3.1. Méthode par observation de réactions nucléaire :**

Les méthodes basées sur la physique nucléaire permettent d'analyser des échantillons solides, liquides ou gazeux afin d'établir leur composition chimique ou doser des éléments présents à l'état de traces [57].

III.8.3.2. Méthode par activation :

Cette méthode est une méthode de référence, quand on effectue une mesure, on n'est jamais sûr d'avoir dosé l'élément sous toutes ces formes, l'analyse par activation le permet [57].

III.8.3.3. Méthode par activation neutronique :

Cette méthode est basée sur l'idée que l'on peut doser élément par les rayonnements qu'émet une réaction nucléaire ou les radionucléides obtenus par une telle réaction. Elle permet de doser la plupart des éléments de nombre de masse supérieur à : 8, en utilisant des réactions nucléaires (n, γ) , (n, p) ou (n, α) [57].

III.8.3.4. Méthode par activation par photons gamma ou particules chargées :

Elles permettent de doser de très faibles concentrations avec une grande sûreté ; elles sont très intéressantes pour doser les traces. Elles permettent également de faire des analyses multi-élémentaires (**aluminium**) [57].

III.8.3.5. Spectroscopie de fluorescence X :

Elle permet de détecter des éléments dont le numéro atomique est compris entre 5 (**Bore**), 9 (**Sodium**), ou 13 (**Aluminium**) selon les appareils et 92 (**Uranium**) [57].

III.8.4. Méthodes biochimiques ; luminescence bactérienne :

Il s'agit d'étudier les effets des métaux lourds sur des micro-organismes au travers d'expériences in-vitro. Elles permettent de quantifier la toxicité des métaux plus que de définir leur nature exacte [57].

I.1 Présentation de la région

I.1.1 Situation géographique

La wilaya de Sétif est située dans l'Est Algérien, dans la région des hauts plateaux, elle est distante de la Capitale Alger de 300 Kms, et s'élève à 1100 m d'altitude, au Nord, elle est limitrophe des wilayas de Bejaia et de Jijel au Sud, elle jouxte les wilayas de M'sila et de Batna, à l'Est la wilaya de Mila et à l'Ouest, la wilaya de Bordj-Bou-Arréridj.

Elle occupe une position prédominante parmi les wilayas des hauts plateaux de l'Est, ce qui fait d'elle leur capitale. Elle constitue également un point de passage d'une grande importance du fait qu'elle est traversée par la route Nationale N° 5, et récemment par l'autoroute Est Ouest sur un tronçon de 75 Kms, et par la route nationale N° 09 qui relie Bejaia à Sétif. A cela s'ajoute le fait qu'elle sert de lieu de transit aux convois de marchandises provenant du Sud et qui se dirigent vers les ports de Bejaia et de Jijel, de plus, elle dispose d'un aéroport ouvert au réseau tant National qu'International [58].

La wilaya de Sétif s'étend sur une superficie estimée à 6.549,64 Km².

Le SNAT 2025 lui accorde une place importante dans le cadre de l'armature urbaine du territoire national ; Elle est inscrite dans la Région-Programme définie avec les autres régions limitrophes pour consolider sa complémentarité en terres d'espaces d'études et d'aménagement du territoire et qui se présente dans l'axe : « **Sétif- Bejaia - Bordj.Bou Arréridj- M'sila** ». Cette même région est hissée aussi au rang de « POC », pôle d'excellence et de compétitivité.

La Wilaya est limitée par les wilayas suivantes :

- Au Nord: par Jijel et Béjaia ;
- A l'Est: par Mila ;
- Au Sud: par Batna et Msila ;
- A l'Ouest: par Bordj-Bou-Arreridj(01) [59].



Figure 8 : carte géologique de Sétif

I.1.2 Superficie

La ville de Sétif s'étend sur une superficie estimée à 127.3 Km²

I.1.3 Topographie

La structure naturelle de la ville de Sétif caractériser par la non homogénéité parce qu'elle se situe entre deux régions différentes l'atlas tellien dans le nord et la chaîne du désert dans le sud, et la région des plaines au milieu, cette diversité fait de la ville de Sétif, en particulier une région caractérisée par la largeur et la hauteur allant à 1000 mètres[60].

I.1.4 Population

Recensement de la population de la ville de Sétif était 288 461 en 2008. Et la population estimée d'environ 410.000 personnes pour l'an 2015. La deuxième ville plus peuplée de l'Algérie [61].

I.1.5 Le climat

De nombreux facteurs interviennent pour déterminer le climat de ville de Sétif, et qui sont :

- ❖ L'altitude estimée à 1100 m ;
- ❖ L'éloignement de 100 Kms de la mer méditerranée ;

- ❖ Sa situation sur les hauts plateaux de l'Est et le fait qu'elle soit, bien sûr, entourée de montagnes, La conjugaison de ces facteurs fait que la wilaya de Sétif jouit d'un climat continental semi- aride se caractérisant par des étés chauds et secs et des hivers pluvieux et froids. La région enregistre en hiver une importante pluviométrie, mais qui n'est pas uniforme pour toutes les zones, en effet, si la zone du Nord reçoit 700 mm annuellement, la zone des hauts plateaux ne reçoit que 400mm par an [62].

I.1.6 Couverture végétarienne et espèces animales

Le champ de la ville de Sétif caractérise en particulier d'un couvert végétarienne faible loin de pourcentage minimale de l'équilibre écologique. Ce pourcentage est estimé à 25 % de la superficie totale de wilaya. Sachant que les forêts représentent 66.15 % de la superficie totale de wilaya dont 62750 hectares de forêts naturelles et 39144 hectares de forêts plantées qui représentent jusqu'à 41.38 % de la superficie totale des forêts.

Parmi les espèces animales à Sétif nous trouvons des vaches et des moutons et des chèvres, en plus des diverses volailles de poulet.

Recensement de la population de la ville de Sétif était 288 461 en 2008. Et la population estimée d'environ 410.000 personnes pour l'an 2015[63].

I.1.7 Le relief

Le relief de la wilaya de Sétif se divise en trois principales zones qui sont :

I.1.7.1 Zone montagneuse

Elle se situe au Nord de la wilaya et se compose des monts suivants ;

- Les monts des Babors
- Les monts des Bibans
- Les monts du Hodna, en plus du haut sommet, Djebel Boutaleb qui atteint 1890 m d'altitude.
- Ainsi, les montagnes couvrent 84,43% de la superficie de la wilaya.

I.1.7.2 Zone des Hauts Plateaux

La Zone des hauts plateaux se situe au centre de la wilaya, elle couvre une superficie de 3217,19 Km² et qui s'élève à une altitude oscillant entre 900 et 1200 m, cette zone comprend des collines et quelques montagnes, dont les plus importantes sont, Djebel Megress, Djebel Braou et Djebel Youcef [64].

I.1.7.3 Zone du Sud et du Sud Est

Il s'agit d'une zone basse qui s'étend au sud et au sud et au Sud Est de la wilaya, elle se compose de Chotts, tels que le Chott El- Beida dans la région de Hammam Soukhna, Chott El Frein à Ain Lahdjar et celui d'El Melloul près d'Ain Oulméne, la superficie de cette zone est de 460,84 Km² [65].

I.1.8 Foncier industriel

Tableau 9 : Zone industrielle de Sétif

dénomination	Superficie totale (ha)	Superficie cessible (ha)	Nombre de lots créés	Nombre de lots attribués	Nombre de lots vacants	Superficie disponible (ha)
Z.I Sétif	286	224	115	114	1	14
Ext Z.I Sétif	140	127	164	131	33	20
Z.I El Eulma	248	225	93	92	1	99

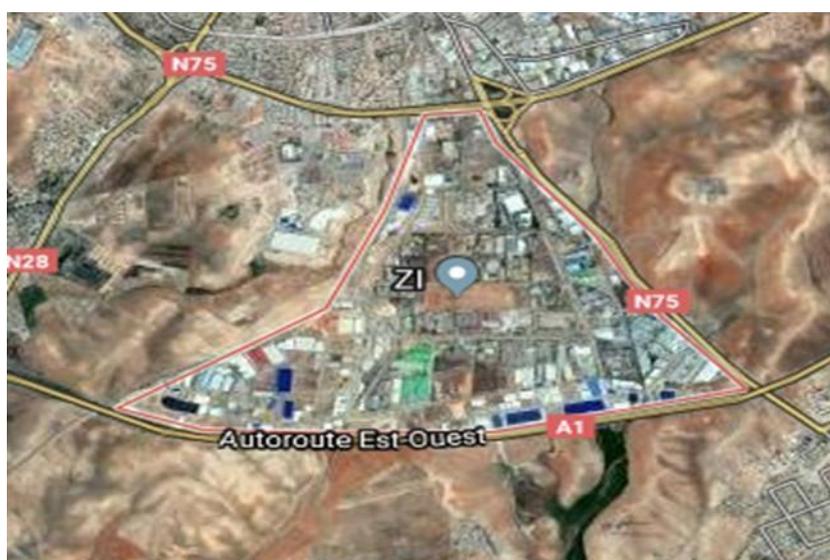


Figure 9 : carte géologique de la zone industrielle de Sétif

I.2 Infrastructures de base

I.2.1 Réseau routier

La vaste étendue de la wilaya (6.549,64 km²), elle est desservie par un important réseau routier à caractère national constitué de (Fig. I.5): la RN5 reliant Alger à Constantine, la RN9 reliant Bejaïa à Sétif, la RN28 reliant Biskra à Sétif, la RN75

Taux de couverture en gaz de ville : 44 %.

I.2.5 Alimentation en Eau Potable (AEP) et assainissement

Taux de raccordement au réseau AEP: 98%

Taux de raccordement au réseau assainissement: 86%

I.2.6 Environnement

Centre d'enfouissement Technique: 7

Nombre de décharges Contrôlées: 1

Nombre de décharges Non contrôlées: 51

Volume des déchets Traités (T/J): 1 116

I.3 Ressources Naturelles et Humaines

I.3.1 Naturelles

L'exploitation des ressources naturelles contribue à l'émergence d'un tissu industriel générateur de richesses, ces ressources consistent en:

I.3.1.1 Les terres agricoles

La superficie agricole utile est de 360992 ha dont 23221 ha irrigués, les superficies forestières sont d'une superficie de 101706 ha.

I.3.1.2 L'hydraulique

Le potentiel hydrique reconnu de la wilaya est très important, il est estimé à environ 785 millions de m³ dont 615 millions de m³ superficielles et 170 millions de m³ souterraines.

I.3.2 Humaines

- Taux de croissance de la population : 2,16%
- Population active (2009): 423.873hab.
- Population occupée (2009): 325.581hab [67].



Figure 11 : Répartition de la population occupée par secteur d'activité

Partie I :**❖ Plan d'échantillonnage :**

La première partie L'entame des travaux englobe un prélèvement d'échantillon (au nombre de 100) selon un plan défini par le GPS (aire de 10x10 Kms) autour de la région de la ville de Sétif.

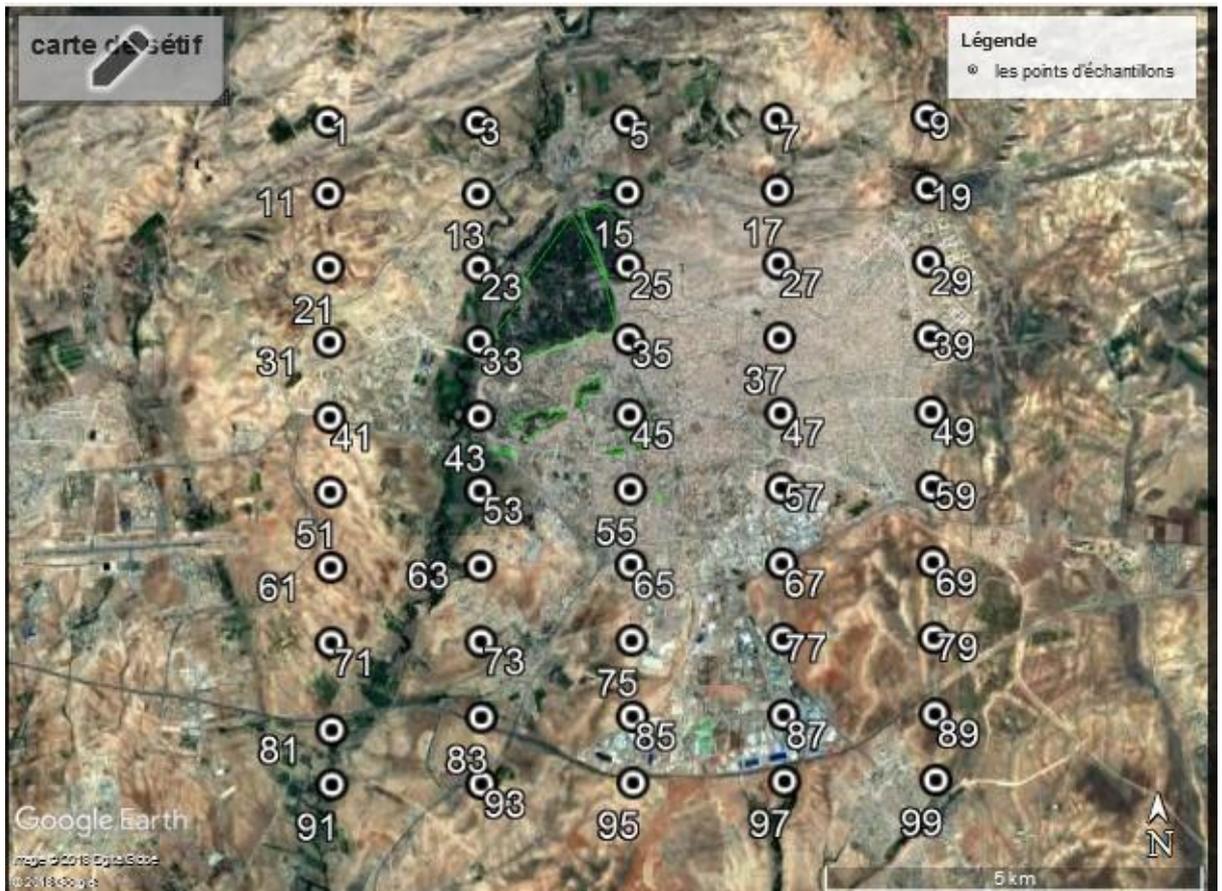


Figure 12 : Localisation de la zone d'étude et des stations d'échantillonnage.

La deuxième étape est réservée pour le broyage des échantillons prélevés à l'aide d'un broyeur de type à bille.

I.1 Le calcaire

Le calcaire est une roche sédimentaire, troisième par ordre d'abondance après le schiste et le grès. Le calcaire est facilement soluble dans l'eau, composé majoritairement de carbonate de calcium CaCO_3 , mais aussi de carbonate de magnésium MgCO_3 . Lorsque la roche comporte une proportion non négligeable d'argile, on parle plutôt de marne.

Le calcaire se forme par accumulation, au fond des mers, à partir de coquillages et squelettes des micro-algues et animaux marins. Il est reconnaissable par sa teinte blanche et généralement par la présence de fossiles.

Il existe de nombreuses variétés de calcaires :

- le calcaire coquillier est fait de reste de coquillages
- le calcaire oolithique est fait de grains de sable ou de coquilles enrobées de calcite
- la craie est un calcaire blanc à grain très fin. Quand le sous-sol est composé de craie, on dit que le paysage est crayeux [70].

I.2 Utilité du calcaire

Les calcaires peuvent être soit adaptés, soit inutilisables dans les divers usages auxquels ils sont destinés. Les roches sédimentaires sont utilisées :

- comme matériau en sculpture
- comme roche à bâtir utilisée dans la construction
- comme matériau d'empierrement de la voirie
- comme sable et granulats dans la fabrication des bétons
- comme charge minérale pulvérulentes dans divers matériaux (plastiques, peinture, colles...)
- comme fondant dans la fusion du verre et dans la fusion des métaux ferreux
- comme amendement calcique agricole pour lutter contre l'acidification du sol
- comme apport de calcium dans l'alimentation des animaux d'élevage
- comme matière première entrant dans la fabrication du ciment

Un minerai est une roche contenant des minéraux utiles en quantité suffisante pour que l'exploitation soit rentable. Comme le calcaire est exploité pour ses minéraux, il existe donc du minerai de calcaire. La production de la chaux représentée à la page suivante en est un bon exemple [71].

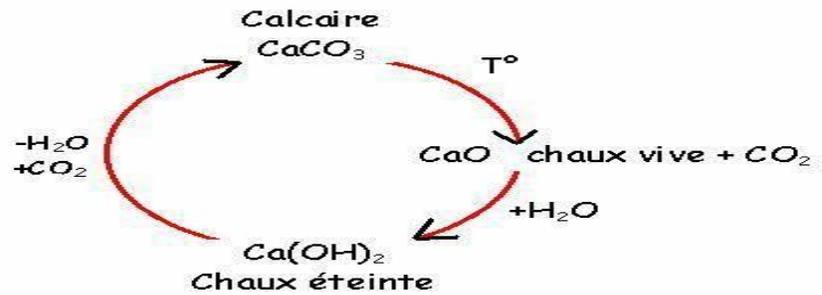


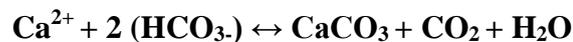
Figure 13 : Le cycle réactionnel de CaCO_3

I.3 Composition du calcaire

Le calcaire est composé d'au moins 70% de calcite et peut contenir de la silice, de l'argile et de la matière organique. D'autres minéraux sont présents comme la dolomite, l'aragonite et la sidérite.

I.4 Formation du calcaire

Le carbonate de calcium se forme dans les milieux aquatiques et résulte de la précipitation d'ions dissous. Cette précipitation suit la réaction suivante :



I.1.5 Influence de la présence de calcaire sur certaines propriétés essentielles du sol

❖ Nature de la matière organique :

La présence de calcaire dans un sol, dès la surface, provoque une augmentation de la teneur en matière organique totale, ainsi qu'une incorporation de matière organique sur une grande épaisseur. A ces modifications quantitatives s'ajoutent des modifications qualitatives. Nous avons pu montrer que ces modifications se traduisaient surtout au niveau de la proportion d'humine, c'est-à-dire de la matière organique non extractible par les réactifs alcalins. Il y a ainsi formation d'une forte quantité d'humine résiduelle, résistante à l'action des micro-organismes et protégée physiquement par de fines particules de carbonate de calcium. En présence de calcaire, il y aurait oxydation rapide de la lignine, ce qui ralentirait sa fragmentation, ainsi que sa minéralisation par les micro-organismes. Cette stabilisation de la matière organique humifiée entraînerait un blocage des protéines [72].

I.1.6 Importance du calcaire dans le sol :

Le calcium est présent dans tous les sols, mais sous différentes formes et en proportion variable. Les formes insolubles (calcaire inactif et calcaire actif) sont liées à l'altération de la roche mère, on les retrouve donc surtout dans les sols de nature calcaire. Le calcaire inactif est présent sous forme de blocs, de graviers ou sables calcaires. Le calcaire actif est de même nature que le précédent mais présent sous des formes plus fines avec des particules de la taille de limons ou de certaines argiles.

Ces formes très fines sont transformées chimiquement par l'eau et le CO₂ en calcium soluble.

Le calcium soluble et le calcium échangeable sont présents dans tous les sols.

Le calcium soluble se trouve sous diverses formes dans la solution du sol et toutes ses formes chimiques peuvent libérer des ions. Ces ions sont ceux capable d'être adsorbés sur le complexe argilo humide où se font les échanges cationiques.

Les quantités de calcium présenté sous chaque forme, définissent l'état calcique du sol. La CEC des analyses chimiques correspond à cette capacité d'échanges cationique sur le complexe argilo humide du sol [73].

I.2 Dosage du calcaire :

I.2.1 Principe :

On attaque un poids connu de terre par l'acide chlorhydrique :



Cette réaction permet d'utiliser une méthode gazométrique puisque l'on distingue qu'une mole de CaCO₃ permet le dégagement d'une mole de gaz carbonique [74].

Remarque : on peut utiliser une méthode volumétrique où l'on dose la perte d'acidité d'une solution d'HCl par la soude (NaOH).

I.2.2 Manipulation du calcimètre :

I.2.2.1 Réactifs :

- HCl 10%.
- Eau distillée saturée en NaCl (95g/250ml).

I.2.2.2 Appareillage :

Le calcimètre de Bernard est composé d'une burette graduée en ml reliée par le bas au moyen d'un tube en caoutchouc à une ampoule et par le haut à un erlenmeyer muni à l'intérieur d'un petit tube à essai [75].

I.2.2.3 Mode d'opérateur :

- ❖ Remplir le tube en U d'eau salée de manière à ce que le niveau corresponde à l'origine des mesures.
- ❖ Peser 0,1g de CaCO_3 pur et sec et le déposer d'HCl 10% que l'on place délicatement dans l'erlenmeyer au moyen de pinces en ayant soin, qu'aucune goutte ne tombe sur le CaCO_3 .
- ❖ Boucher soigneusement l'erlenmeyer.
- ❖ Faire la lecture du niveau de la burette : soit V_0 le volume lu.
- ❖ Renverser l'acide sur le CaCO_3 en ayant soin de ne pas échauffer le mélange avec la main
- ❖ Laisser la réaction se faire et attendre la stabilisation du niveau de l'eau salée dans le tube, marquant la fin du dégagement gazeux.
- ❖ Faire la lecture soit V_1 le volume lu, le volume réel est donc $V = V_1 - V_0$.
- ❖ Renouveler l'opération en remplaçant le CaCO_3 par les échantillons de sol tamisés prise d'essai de 0,1g selon la richesse en calcaire, soit V' le volume dégagé par l'échantillon de sol [76].

I.2.2.4 Calculs et expression des résultats :

$\text{CaCO}_3\% = \left[\frac{V' \times 0,1}{V \times P} \right] \times 100$ $V =$ volume de CO_2 produit par 0,1g de CaCO_3 pur et sec.

$V' =$ volume de CO_2 produit par x g de CaCO_3 contenu dans un poids P de sol.

$P =$ poids de la prise d'essai de terre en gramme .

I.2.2.5 Interprétation teneur en calcaire

En % <55 à 20 20 à 50 >50 la nomination normal calcaire (suffixe) calcaire (préfixe) calcaire exemple argileux.



Figure 14 : l'appareillage de dosage du calcaire

Résultat & Discussions

Calcaire: $V = 26.7 \text{ cm}^3$

Tableau 10 : les teneurs et les volumes du calcaire.

Ech	V (cm³)	%	Ech	V (cm³)	%	Ech	V (cm³)	%
01	9,6	35,95	36	-		71	9,9	37,07
02	-		37	6,3	23,59	72	-	
03	5,1	19,10	38	-		73	10,2	38,20
04	-		39	6,9	25,84	74	-	
05	7,2	26,96	40	-		75	11,7	43,82
06	-		41	7,8	29,21	76	-	
07	6,0	22,47	42	-		77	8,4	31,46
08	-		43	9,0	33,70	78	-	
09	10,2	38,20	44	-		79	8,1	30,33
10	-		45	10,2	38,20	80	-	
11	17,1	64,04	46	-		81	8,7	32,58
12	-		47	6,3	23,59	82	-	
13	14,1	52,80	48	-		83	10,5	39,32
14	-		49	8,4	31,46	84	-	

15	17,4	65,16	50	-		85	9,6	35,95
16	-		51	10,8	40,44	86	-	
17	12,6	47,19	52	-		87	9,0	33,70
18	-		53	4,2	15,73	88	-	
19	6,3	23,59	54	-		89	9,6	35,95
20	-		55	9,6	35,95	90	-	
21	10,2	38,20	56	-		91	5,4	20,22
22	-		57	9,3	34,83	92	-	
23	7,5	28,08	58	-		93	5,1	19,10
24	-		59	8,1	30,33	94	-	
25	16,2	60,67	60	-		95	10,5	39,32
26	-		61	9,3	35,95	96	-	
27	9,6	35,95	62	-		97	6,0	22,47
28	-		63	7,2	26,96	98	-	
29	5,1	19,10	64	-		99	9,6	35,95
30	-		65	9,3	35,95	100	-	
31	12,0	44,94	66	-				
32	-		67	11,7	43,82			
33	4,2	15,73	68	-				
34	-		69	6,3	23,59			
35	7,2	26,96	70	-				

D'après, si le sol contient un taux de calcaire (CaCO_3) compris entre 10 et 25%, il est considéré comme peu calcaire. Et d'après, une teneur élevée en calcaire rend le sol alcalin et favorise certains modes de fixation. Ceci est le cas de l'ensemble des sols étudiés, ce qui nous permet d'expliquer le pH faible (acide) de notre sol.

D'autre part, montre que l'existence d'une forte teneur en calcaire dans le sol réduit la mobilité des ETM, par conséquent, la faible teneur en cette fraction augmente la mobilité de ces derniers. Puisque le calcaire joue deux rôles dans le sol ; il contrôle partiellement le pH par leur équilibre de dissolution, et leur surface peut être le siège de phénomène de rétention des ETM. Tout ça nous donne une explication sur le taux en régression des ETM.

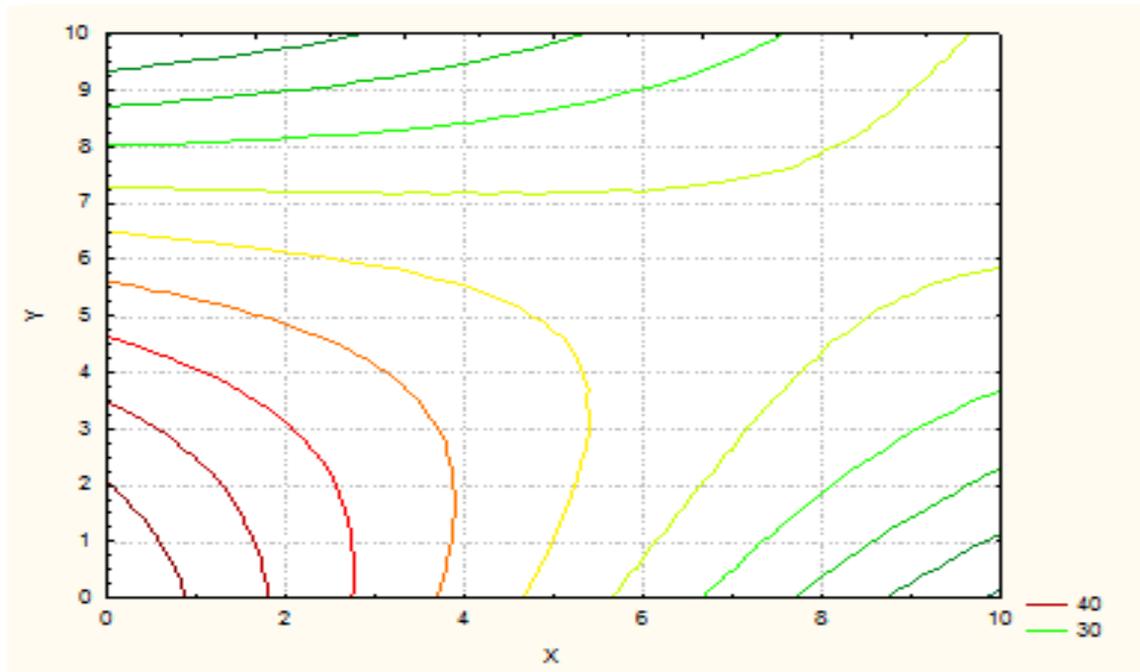


Figure15 : Distributions spatiales de métal du calcaire en Sétif à 2D

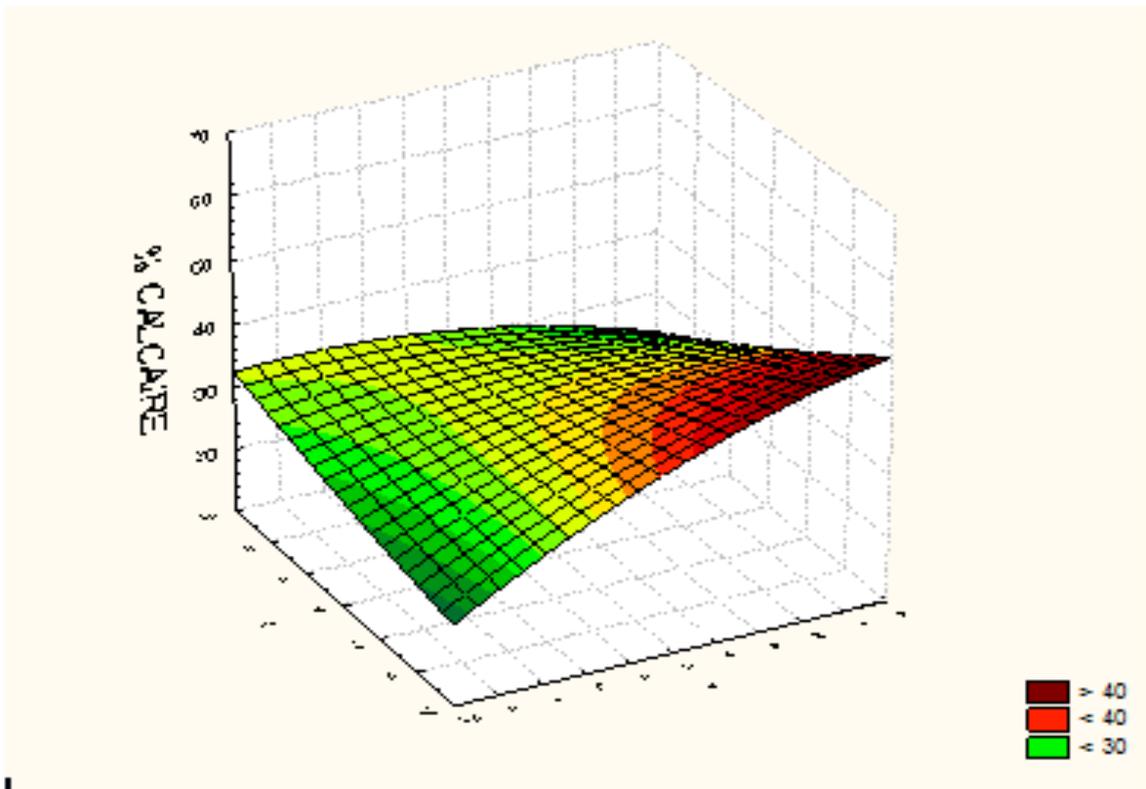


Figure16 : Distributions spatiales de métal du calcaire en Sétif à 3D

Partie II :

II Le plomb

C'est un élément métallique de couleur gris bleuâtre, de symbole **Pb** et de numéro atomique **82** et une masse volumique de 207,19 g/mol à 20°C il est situé dans le groupe IV A et le période 6 dans le tableau périodique. Il existe sous trois formes essentielles: le plomb dissous, le plomb colloïdal et le plomb particulaire [80].

II.1 Les méthodes d'analyse utilisées pour le dosage du plomb dans le sol

Plusieurs méthodes qui permettent de doser les métaux lourds ont été développées dans la littérature. Pour le dosage du plomb les techniques d'analyse les plus utilisées sont la spectrométrie d'absorption moléculaire, la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme, la spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (atomisation électrothermique), la spectrométrie d'émission avec plasma à couplage inductif (ICP), la spectrométrie de masse et l'activation neutronique [81].

II.1.1 Méthodes spectrométrie d'absorption et d'émission atomique

La méthode spectrométrique d'émission atomique (SEA) et la méthode spectrométrique d'absorption atomique (SAA) consistent généralement à introduire l'échantillon dans une flamme (SAAF) (souvent air-acétylène ou acétylène-N₂O-air) ou les éléments de l'échantillon seront atomisés. La mesure de la (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres de l'élément dans leur état fondamental absorbent les photons générés par une lampe à cathode creuse contenant ce même élément. La (SEA) mesure l'émission des espèces atomisées et excitées quand ils reviennent à leur état fondamental [82].

II.1.2 Les méthodes spectrométriques d'absorption moléculaire

Certaines méthodes spectrométriques d'adsorption moléculaire sont basées sur l'utilisation des agents spécifiques permettant de donner une coloration à la solution à doser. Le principe de ces méthodes repose sur le fait que lorsqu'un faisceau lumineux de longueur d'onde donnée traverse une solution colorée, une fraction de la lumière incidente est absorbée en fonction de la concentration du composé coloré [83].

II.1.3 Méthode spectrométrique par plasma

L'utilisation du plasma comme source d'ionisation et le développement des instruments ont permis d'atteindre une grande sensibilité et une capacité de détection minimale pour le dosage des métaux par rapport à ceux par spectrométrie (SEA) et (SAA) à flamme. Il y a plusieurs type de plasmas à courant direct (DCP), plasma à courant inductif (ICP), plasma induit par microonde (MCP) et plasma d'arc à décharge (GDP) [84].

II.1.4 La spectrométrie de masse

La méthode TIMS est la méthode la plus précise pour le dosage des isotopes de l'élément à étudier dans l'échantillon. La TIMS comprend quatre étapes : la première est la décomposition de l'échantillon, ensuite la séparation de l'élément à analyser de la matrice, après l'ionisation, enfin la détermination des rapports m/z par SM [85].

II.1.5 Analyse par activation du neutron

En général, l'échantillon est bombardé avec des neutrons, ainsi l'élément étudié devient radioactif et le dosage s'effectue par la mesure de la radioactivité. Cette méthode a l'avantage de ne pas être destructive, permettre la détection de plusieurs éléments et présente une limite de détection faible [86].

II.2 Choix des méthodes de dosage

Pour un élément donné, la limite de détection de la méthode dépend d'une part de l'appareillage utilisé (type d'atomiseur en particulier) et de la technique mise en œuvre (nature de la par exemple), mais aussi de l'élément analysé et de l'emploi de modificateurs chimiques. Pour le dosage des métaux lourds (plomb) on va choisir la méthode d'absorption atomique. D'une manière générale, on peut dire que la SAAF est souvent mieux adaptée aux concentrations les plus fortes, alors que la SAAE se distingue pour l'analyse des traces [87].

Pour le dosage du plomb ; on optera pour la méthode d'absorption atomique avec flamme (SAAF) en utilisant un spectromètre d'absorption atomique avec flamme (Analytica Jena Nova).

I.3 Spectroscopie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique qui s'est largement développée ces dernières années mais dont le phénomène de base a été connu depuis très longtemps. Les séduisantes possibilités de la méthode et en particulier sa rapidité, l'ont fait adapter au dosage d'un certain nombre d'éléments rencontrés dans les sols [87].

II.3.1 Principe

Cette méthode est utilisée pour le dosage des éléments totaux et principalement pour le Zinc, le Fer, le Chrome, le Plomb, le Cadmium, le Cuivre, le Manganèse et Nickel.

L'échantillon est soumis à l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique (3/1) et d'acide nitrique (3/1) pendant 12 heures à température ambiante, puis à 180 °C pendant 2 heures.

L'extrait est ensuite filtré et ajusté au volume avec de l'eau déminéralisée. C'est à partir de cette solution que l'on procède aux dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Pour un atome à l'état libre, le passage de l'état fondamental à l'état excité est conditionné à la fourniture d'un quantum d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre le niveau excité E_n et le niveau fondamental E_0 [88].

En spectrométrie d'absorption atomique (SAA) on utilise un générateur de photons dont la fréquence correspond à l'élément à doser. Une population d'atomes, générée par un atomiseur à partir de l'échantillon, est éclairée par ce rayonnement lumineux de longueur d'onde donnée. Les atomes absorbent cette énergie incidente pour passer du niveau fondamental au niveau énergétique excité et le nombre de photons absorbés dans ce rayonnement incident peut être relié à la concentration par la relation :

$$A = K C$$

Avec :

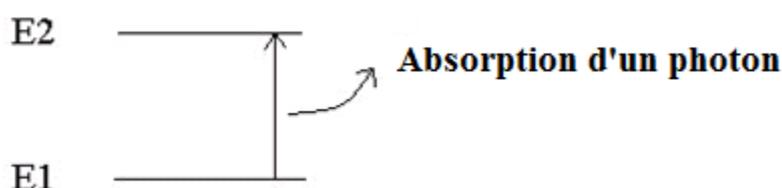
A : absorbance,

C : concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser,

K : coefficient spécifique à chaque élément.

Cette relation permet la quantification de l'élément en procédant préalablement à un étalonnage avec des solutions de concentrations connues. L'absorbance est proportionnelle au nombre d'atomes présents à l'état fondamental sur le trajet optique.

Pour doser un élément par absorption atomique à partir, il faut donc le faire passer sous forme d'atomes libres. C'est le rôle du générateur d'atomes (ou atomiseur) qui permet d'obtenir un gaz atomique à partir d'un échantillon nébulisé en un aérosol très fin (brouillard de particules) [88].



Plusieurs systèmes d'atomisation sont utilisés en absorption atomique et leurs performances respectives permettent à cette technique d'ouvrir son champ d'applications à de très nombreux éléments. L'atomisation la plus connue repose sur l'utilisation d'une flamme : c'est la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (SAAF). Un brûleur alimenté par un mélange combustible/comburant produit une flamme dans laquelle les molécules vont se dissocier en atomes [88].

Tableau 11: Conditions particulières d'analyse pour la détermination des éléments traces dans le sol (sédiments).

Elément	Longueur d'onde (nm)	Atomisation	Limite de détection ($\mu\text{g/l}$)	Gamme d'étalonnage (mg/l)
Cd	228.8	Flamme : air/acétylène	2.0	0.2-0.4-1-2.5-5
Cr	357.9	Flamme : air/acétylène	6.0	0.5-1-2-4-6
Cu	324.8	Flamme : air/acétylène	3.0	0.5-1-2-4-6
Mn	279.5	Flamme : air/acétylène	2.0	0.5-1-2-4-6
Pb	283.3	Flamme : air/acétylène	10.0	1-2.5-5-10-15

Zn	213.7	Flamme : air/acétylène	1.0	0.5-1-2-4-6
Fe	450	Flamme : air/acétylène		

I.3.2 Appareillage

L'appareillage utilisé est la spectroscopie d'absorption atomique avec flamme, elle comprend généralement un générateur de photons (la source) un générateur d'atomes (la flamme), un monochromateur simple (réseau + fente) et un récepteur (détecteur) [88].

_un générateur de photons, destiné à fournir un flux de photons d'intensité constante dans le temps et de fréquence bien définie correspondant à l'élément à doser. Le plus répandu est la lampe à cathode creuse constituée du métal (ou des métaux) à doser qui est volatilisé et excité par décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à très basse pression.

Pour les éléments volatils, ces lampes à cathodes creuses présentent des performances réduites, ce qui conduit souvent à leur préférer des lampes à décharge sans électrode. C'est le cas en particulier pour le Pb et d'autres éléments qui sont : As, Bi, Cd, Sb, Se et Zn.

_un générateur d'atomes, constitué par un système de nébulisation comparable à celui employé en photométrie de flamme ; suivi d'une chambre de pré mélange et de décantation, il alimente un bruleur généralement de type laminaire, long cylindre ou parallélépipède muni d'une fente longitudinale pouvant atteindre 15cm ou de plusieurs séries de fentes transversales.

L'alimentation en gaz combustible et comburant doit faire l'objet d'une régulation de débit très poussée par des ensembles de détendeurs, débitmètres et manomètres de contrôle [88].

La flamme est essentiellement caractérisée par sa température et sa vitesse de combustion.

Une flamme froide de type air-propane est utilisée pour des éléments ayant tendance à s'ioniser (alcalins) à une faible vitesse de combustion : le temps de séjour des atomes

dans la flamme est alors long. Une flamme chaude de type hydrogène-oxygène ou acétylène-oxygène est utilisée avec des brûleurs de type chalumeau à injection directe dans le cas du dosage des éléments réfractaire. La vitesse de combustion étant élevée, il est nécessaire d'accroître le temps de séjour des photons dans la flamme en utilisant, par exemple, des trajets multiples à l'aide de renvois optiques. La flamme acétylène-protoxyde d'azote, de plus en plus utilisée, permet d'atteindre des températures relativement élevées avec une faible vitesse de combustion [88].

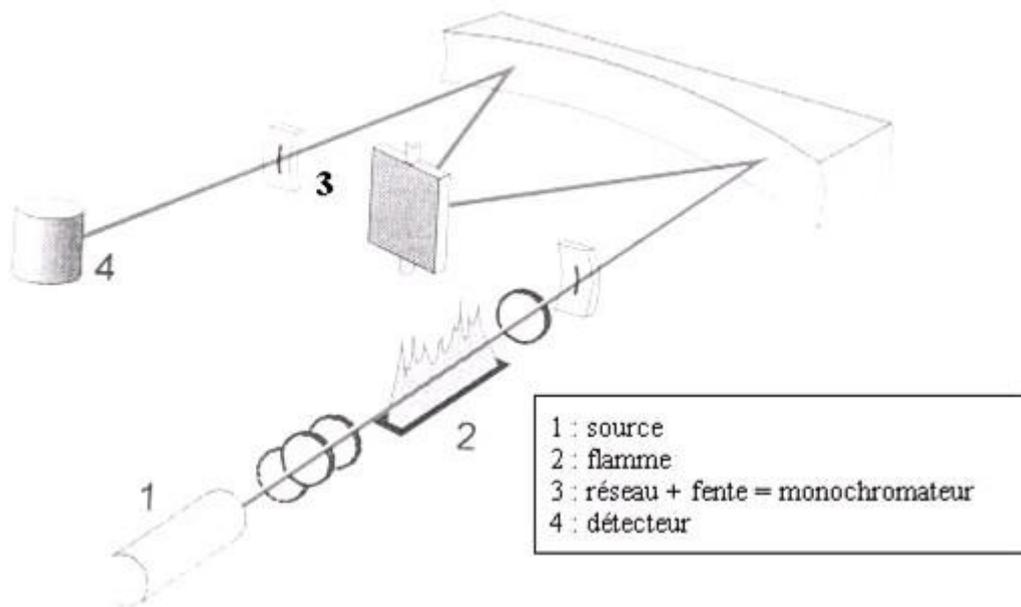


Figure 17 : la technique de SAAF

_un monochromateur simple, destiné à la sélection de la longueur d'onde. L'utilisation du monochromateur à double faisceau, dont l'un atteint directement le récepteur sans traverser la flamme, permet d'éliminer les fluctuations de la source ;

_un récepteur, constitué par un photomultiplicateur, associé à un amplificateur linéaire ou logarithmique, permet la mesure du signal émis (intensité lumineuse transmise). Dans les appareils de précision, on utilise de plus en plus un faisceau lumineux modulé mécaniquement ou électriquement et une amplification accordée sur cette modulation ; de ce fait les radiations non modulées émises par les atomes excités dans la flamme ne perturbent pas la mesure.

II.3.3 Les interférences

Il existe plusieurs types de perturbations dues à des interactions ou interférences.

II.3.3.1 Interactions dues à la flamme

La flamme émet naturellement des radiations d'intensité variable, pouvant entraîner un rapport signal/bruit trop faible. Pour combattre ces interactions, on peut changer de flamme, ou changer de longueur d'onde, au détriment de la sensibilité. La flamme peut également être le siège d'une émission parasite due à une solution trop chargée en corps dissous, ou encore à une mauvaise nébulisation. De ce fait, les particules qui parviennent dans la flamme sont trop volumineuses et réfléchissent les photons incidents dans toutes les directions. Il s'ensuit une augmentation de l'absorption observée, qui n'est pas spécifique de l'élément dosé, et qui porte le nom d'effet *scattering* [89].



Figure 18 : la flamme de SAAF

Pour diminuer ce type d'interaction, on peut évidemment utiliser des solutions moins visqueuses ou moins concentrées. On peut également mesurer l'absorption apparente de la solution à la longueur d'onde caractéristique de l'élément dosé, puis mesurer l'absorption non spécifique de la même solution à une fréquence voisine de la fréquence précédente. La différence donne l'absorption réellement [89].

II.3.3.2 Interactions d'ionisation

Lorsqu'un élément est ionisé, il quitte l'état fondamental et de ce fait ne peut plus absorber les photons issus de la lampe et l'absorption diminue. Ce phénomène est

fréquent dans le dosage des alcalinoterreux et des alcalins, ainsi que pour certains éléments dosés en flamme chaude (protoxyde d'azote/acétylène). Il est possible de réduire ce type d'interaction en ajoutant à la solution à doser, ainsi qu'aux solutions étalons, 1,5 à 2 g L⁻¹ d'un élément plus ionisable que le plomb.

II.3.3.3 Interaction dues à la matrice

Ces interactions interviennent pour des concentrations en corps dissous supérieures à 2% et lorsque la viscosité est différente de celle des étalons. Elles entraînent un effet *scattering*, une baisse du nombre d'atomes neutres produits par suite d'une diminution du débit d'aspiration, et un encrassement rapide des brûleurs avec les risques d'explosion associés. Le moyen le plus simple d'éliminer ces interactions est de diluer les solutions ou d'utiliser des solvants organiques. L'effet de matrice est en général faible ou nul dans le cas de l'atomisation sans flamme.

II.3.3.4 Interactions chimiques

Ce sont les plus importantes et les plus fréquentes ; elles sont dues au milieu extrêmement réactionnel que constitue la flamme. Dans un tel milieu les radicaux libres sont nombreux et les possibilités de recombinaisons importantes. Ce phénomène tend à contrarier la production d'atomes libres. Il peut avoir pour origine :

_une dissociation incomplète des combinaisons chimiques. C'est le cas lorsque la solution est trop visqueuse ou trop chargée, ou lorsqu'il se forme des oxydes. On réduira ce type d'interaction en procédant à des dilutions, en augmentant la température et en utilisant une flamme oxydante (cas du fer, du nickel, du cuivre) ou une flamme réductrice (molybdène, chrome, calcium, magnésium) ou, enfin, en employant une flamme très chaude et très réductrice (aluminium, silicium, vanadium, uranium) ;

_la formation de composés réfractaires dans lesquels le corps à doser est englobé et échappe à l'analyse. C'est le cas :

- Du calcium en présence de sulfate, phosphates et silicates ;
- Du magnésium en présence d'aluminium.

L'emploi d'une flamme protoxyde d'azote/acétylène diminue ou supprime ces interactions [89].

II.3.3.5 Interférences spectrales

Elles sont produites par un élément possédant une raie ou une bande d'absorption identique ou proche de celle de l'élément à doser. Un choix convenable de la longueur d'onde permet en principe d'éliminer ce type d'interférence. On peut également utiliser une flamme plus chaude ou pratiquer une séparation de l'élément gênant [90].

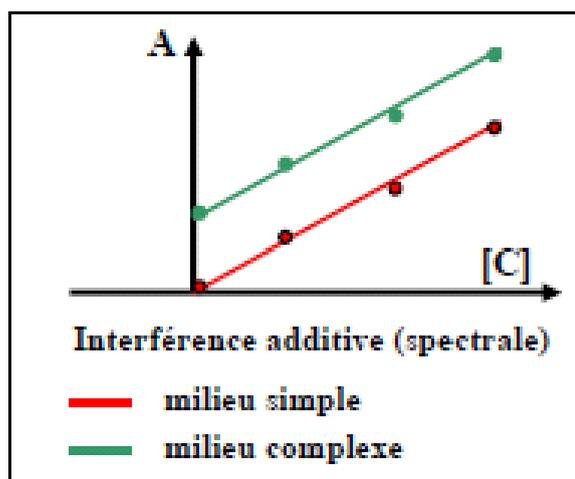


Figure 19 : le spectre de l'interférence additive

II.3.4 Corrections des interférences

La réduction des interférences peut être abordée par différents moyens. Pour la correction des interférences spectrales liées à des absorptions non spécifiques, les systèmes instrumentaux actuels proposent des dispositifs permettant une correction automatique de bonne qualité (arc au deutérium, effet Zeeman, systèmes Smith-Hieftje). Les interférences physiques liées à la viscosité de l'échantillon sont facilement corrigées en ajoutant les mêmes quantités d'acide aux solutions étalons et aux échantillons [90].

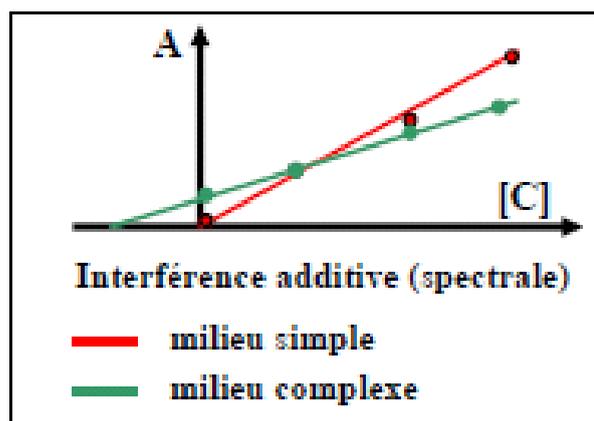


Figure 20 : le spectre de l'interférence additive après la correction

Pour la réduction des interférences chimiques, une utilisation raisonnée de modificateurs chimiques conduit généralement à de bons résultats. Leur effet porte soit sur la matrice de l'échantillon (modificateurs de matrice) pour augmenter la volatilité des composés interférents, soit sur l'analyte lui-même, pour lui conférer une plus grande stabilité thermique. Parmi ces modificateurs on trouve l'hydrogénophosphate d'ammonium, le nitrate de magnésium sont disponibles dans le commerce [90].

II.4 Dosage par absorption atomique

La courbe d'étalonnage est déterminée de deux manières différentes :

- **Étalonnage direct** → matrice simple (un seul élément à doser)
- **Méthode des ajouts dosés** → matrice complexe ou inconnue

Remarque :

- S'assurer de la similitude de composition (solvant, concentration en acide, teneur en sels...) entre les solutions d'étalonnage et d'échantillons. - Ne pas comparer des échantillons en solution organique à des étalons aqueux [91].

II.5 Quelques applications

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions (Gestion des déchets). Citons quelques exemples :

- L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques

- Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- l'analyse des éléments traces pour identification des pierres
- La dégradation des verres
- Dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier
- l'analyse des eaux
- l'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques
- l'analyse des aliments et boissons,
- l'analyse des sols, engrais et sédiments
- L'analyse des produits industriels [91].

II.5.1 Des avantages:

Haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

II.5.2 Des inconvénients :

Nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc....), nécessité d'avoir des concentrations assez faibles [92].

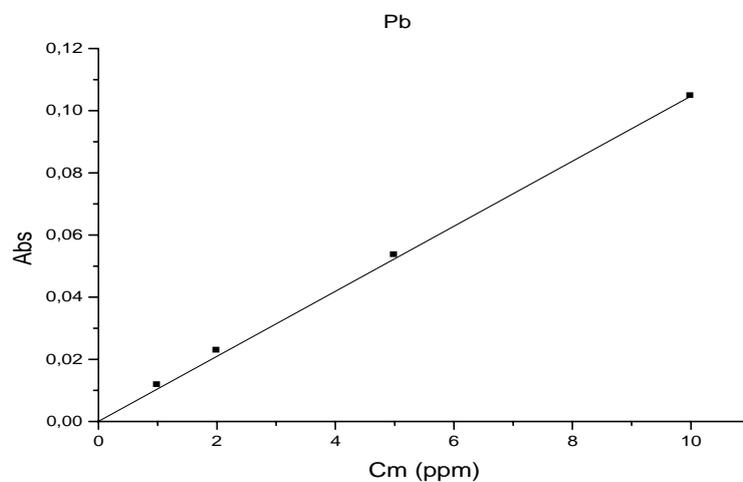


Figure 21 : courbe d'étalonnage

Résultat & Discussions

Tableau 12: la masse du plomb dans le sol étudié

Ech	Pb (mg/l)	Ech	Pb (mg/l)	Ech	Pb (mg/l)
01	4,359	36	-	71	3,426
02	-	37	3,323	72	-
03	3,094	38	-	73	3,509
04	-	39	3,377	74	-
05	3,548	40	-	75	10,670
06	-	41	2,766	76	-
07	4,030	42	-	77	15,740
08	-	43	2,409	78	-
09	3,943	44	-	79	3,889
10	-	45	7,908	80	-
11	4,733	46	-	81	4,065
12	-	47	3,153	82	-
13	4,483	48	-	83	3,231
14	-	49	3,461	84	-
15	2,516	50	-	85	4,620
16	-	51	3,137	86	-
17	2,926	52	-	87	3,510
18	-	53	2,693	88	-
19	2,890	54	-	89	2,748
20	-	55	21,830	90	-
21	3,045	56	-	91	2,889
22	-	57	6,682	92	-
23	5,727	58	-	93	2,941
24	-	59	3,674	94	-
25	5,571	60	-	95	2,917
26	-	61	3,107	96	-
27	3,505	62	-	97	2,914
28	-	63	3,818	98	-
29	3,326	64	-	99	3,756
30	-	65	8,026	100	-
31	3,076	66	-		
32	-	67	5,854		
33	2,869	68	-		
34	-	69	4,017		
35	3,143	70	-		

Teneurs total des ETM dans le sol :

Comme pour la majorité des autres wilayas algériennes, la wilaya de Sétif n'échappe pas au fléau de la pollution. L'activité anthropique reste la cause principale. La dégradation de la qualité du sol et des eaux superficielles et souterraines est continue. Les rejets des eaux usées urbaines et industrielles et aux activités agricoles notamment l'utilisation excessive des engrais et des pesticides restent la cause principale [93].

Le Plomb :

Nos résultats peuvent nous renseigner que les teneurs en Plomb total du sol dépassent la norme internationale établie par [94] (35ppm). Ce dépassement est remarquable au niveau de toutes les stations étudiées. De même nous remarquons que la teneur en plomb est très élevée dans la période estivale dès le mois de mars.

Cette contamination en plomb pourrait être expliquée et justifier par la forte présence de véhicules dans cette période estivale, qui par conséquent dégage de plus en plus du plomb engendré par les moteurs et les freins de ces moyens de transport. De même par des décharges publiques non contrôlés. Nous pouvons expliquer aussi la disparition de cette teneur par la circulation routière, par la mobilité de ce métal dans le sol et son dégagement par les pluies saisonnières [95].

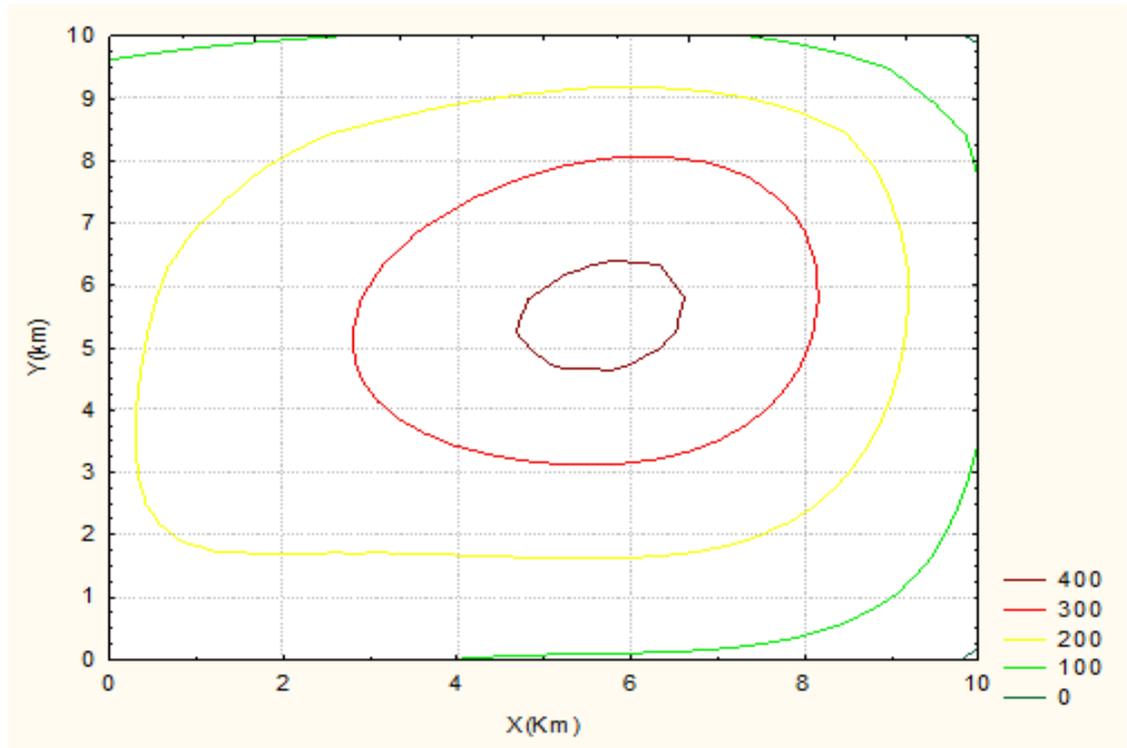


Figure 22 : Distributions spatiales de métal du plomb en Sétif à 2D

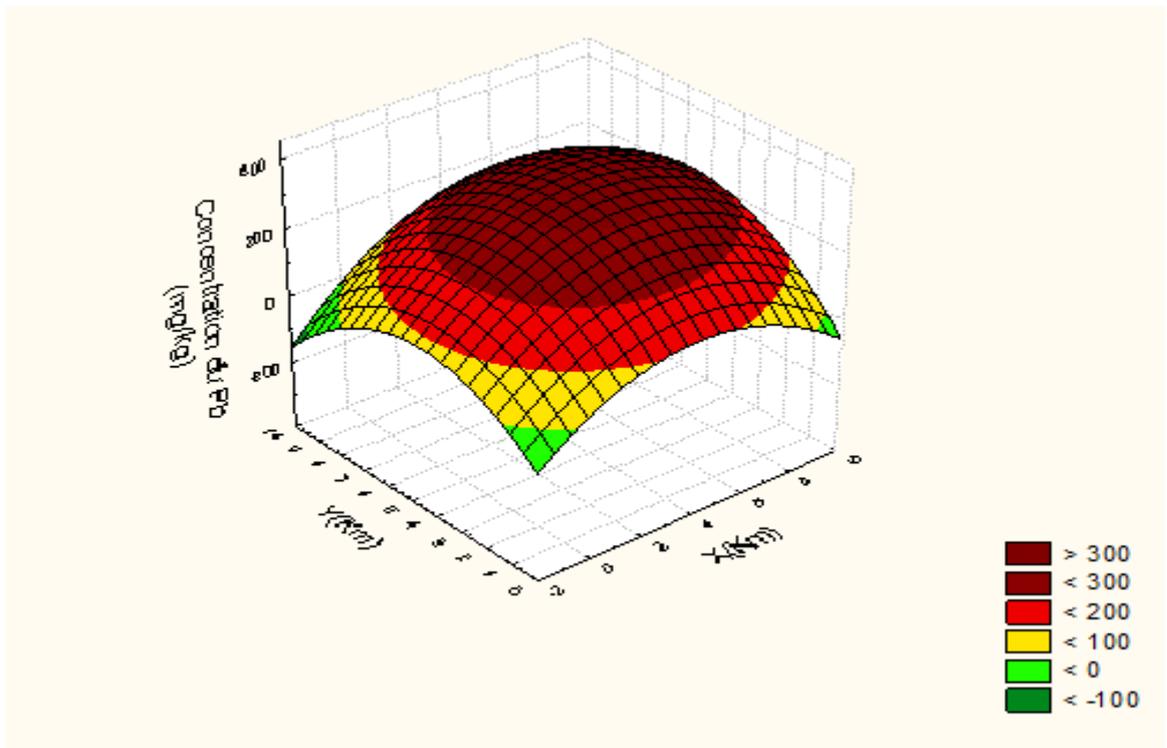


Figure23 : Distributions spatiales de métal du plomb en Sétif à 3D

Conclusion générale

Au cours de ces dernières années, la politique de gestion des sols et des sites pollués par des espèces métalliques s'est principalement focalisé sur l'étude de l'évaluation de la mobilité des ETM présentes dans les sols, et ce dans le but de prévoir leur impact sur l'environnement en fonction des usages prévus pour les sites. Cependant, il n'existe pas de base méthodologique claire et générale pour évaluer ce type de comportement, du moins à moyen et long terme.

En effet, l'objectif majeur de notre travail s'inscrit dans cette thématique et propose l'analyse d'une méthodologie expérimentale, la plus habituelle, à travers une étude de l'évaluation du comportement de 02 métaux dans la deuxième ville peuplée en Algérie. Nous nous sommes proposés d'évaluer le niveau actuel de la contamination de cette zone par les ETM et la spéciation (mobilité) de ces derniers dans les sols.

D'après les analyses effectuées, nous avons constaté que le sol étudié est caractérisé par un taux élevé de calcaire, une capacité d'échange cationique normale, sachant que notre sol à un caractère sableux-limoneuse.

Les concentrations du plomb est supérieure au valeurs des sols non pollués.

Cette étude devra être suivie par d'autres études complémentaires pour protéger l'environnement (le sol, végétation, oiseaux....) et la santé publique de la toxicité des métaux. La variation de la spéciation pour chaque métal montre qu'il est indispensable d'étudier la spéciation des métaux afin de pouvoir analyser leur mobilité et toxicité éventuelle pour l'écosystème.

Généralement, les métaux particuliers dans la zone étudiée ont une mobilité plus importante et poseraient donc un risque important de toxicité dans l'écosystème.

Références bibliographique

- [1] : Premier rapport du conseil sur la qualité de l'environnement de la maison blanche, 1965. In Ramade F, 2002- dictionnaire encyclopédique de l'écologie et de science de l'environnement. Ed, EDISCIENCE Internationale, p : 651.
- [2] : Chassin P, Baize D, Cambier Ph et Sterckeman T. Les éléments traces métalliques et la qualité des sols. Impact à moyen et à long terme. Paris, octobre 1996. Numéro spécial, 297 p.
- [3] : Bodin N, Origine et devenir des polluants organiques persistants (POP) dans les écosystèmes marins. IRD – UMR 212 EME.
- [4] : UDC Consortium. Classification décimale universelle, Index. Pp230-231
- [5] : Ramade F, 1993- dictionnaire encyclopédique de l'écologie et de science de l'environnement. Ed, EDISCIENCE Internationale, Paris, 153.
- [6] : Zein O A, Abdelilah D et Mohamed E M, Vertical Dynamics of the Trace Elements (TE) in Cultivated Soils Subject to an Application by the Sewage (Ourzirha, Meknes-Morocco).European Journal of Scientific Research. ISSN 1450-216X Vol.43 No.2 (2010), pp.221-229.
- [7] : Gilles C, Jean L, Marie E, Daniel L et Laurent B. intérêt d'une stratification pédologique pour la constitution de référentiels régionaux sur les régionaux sur les teneurs en éléments traces métalliques dans les sols de Wallonie. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2004 8(2), 83-94.
- [8] : Jacques A H, Jean M F. Etudes d'impact sur l'environnement.
- [9] : Aurélien G et Géraldine D. La connaissance des éléments traces métallique : un défi pour la gestion de l'environnement. Projet SOCOPSE 2009 à Maastricht, Pays-bas.in european Water.
- [10] : Bliefert, Perraud. Chimie de l'environnement air, eau, sols et déchets. De Boeck. 2ème édition française. p 347.
- [11] : Jeannot R, Lemiére B et Chiron S.2001. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Document du BRGM 298. Edition BRGM, France. p19.

- [12] : Burnol A, avec Blanc P et Guyonnet D. Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. Rapport final 2004. BRGM/RP -52910-FR.
- [13] : Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation. Dossier SAM 1997 les métaux lourds. Axe « Génie des procédés », centre SPIN, école des Mines de Saint-Etienne.
- [14] : Aurélien G et Géraldine D. 2008. La connaissance des éléments traces métalliques : un défi pour la gestion de l'environnement. Air pure. N° 75. P 1. INERIS / DECI / EDEN. N° 75. P 1.
- [15] : Anne T-S et Isabelle F.2005. Contamination des sols. Transferts des sols vers les plantes.EDP Sciences / ADEME. Pp 9.10.
- [16] : Coddeville P. 2008- Editorial. Ecole des mines de Douai. Département chimie et environnement. RAPPORT n° 75. p 3.
- [17] : Burnol A, Duro L. 2006. Guide méthodologique, ETM. Rapport final.N° INERIS-DRC-06-66246/DESP-RO1a. p 23.
- [18] : Lemiére B, Seguin J.J, Le guern C, Guyonnet D et Baranger Ph.2001. Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Document du BRGM 300. Edition BRGM, France. P35.
- [19] : Rabate, 2003- les engrais et leurs applications. Précis à l'usage des agents de vulgarisation agricole, 4ème édition.
- [20] : Pr Louise D et al.2006.Développement d'une méthode d'évaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments traces métalliques d'un sol. PARDE. Rapport d'étape final. p 1.
- [21] : Calvet R. Le sol propriétés et fonctions. Tome 1, constitution et structure, phénomènes aux interfaces. DUNOD, Ed : France Agricole. pp : 82, 83, 84, 85,86,96,142,143,393,456.
- [22] : Jean Pierre M. description, identification et classification des sols. Technique d'ingénieur, traité construction. C 208 pp : 2,3.
- [23] : Chamayou H, legros J P, 1989- les bases chimiques, physiques et minéralogiques de la science du sol, Presses universitaires de France Agence de coopération culturelle et technique, 593 p.

- [24] : Duchaufour P, 1970- Précis de pédologie, Paris ; MASSON 3^{ème} Ed, 482 p. in www.google-books.com.R
- [25] : Duchaufour, PH., 1997. Abrégé de Pédologie : sol, végétation, environnement. MASSON, Paris, Milan, Barcelone. pp 24-29.
- [26] : Henri Charpentier, 1900. Géologie et minéralogie appliquées : les minéraux utiles et leurs appliquées. Dunod. P534.
- [27] : Plumelle C. Etude geotechnique des sols. CNAM Paris -Géotechnique. p 11.
- [28] : Blanchard, C., 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués in Thèse : Ecole Doctorale de Chimie de Lyon.
- [29] : Moni C, Mendez M et Naoise N. biogéochimie et écologie des milieux continenntaux. UPMC. CNRS. INRA. ENS. ENSCP. INA-PG. Bioemco.
- [30] : Octobre 2010.Fertilité des sols : constituants du sol et cycles géochimiques de N P K. FORMATION CasDar Prairies AOC. « Gérer la fertilisation des prairies ». p 15.
- [31] : Davet P. 1996.Vie microbienne du sol et production végétale. Ed ; INRA. p 25.
- [32] : Alain ALBRECHT, Luc RANGON et Pierre BARRET-. Effets de la matière organique sur la stabilité structurale et la détachabilité d'un vertisol et d'un ferrisol (Martinique). *Cah. Orstom, sér. Pédol., vol. XXVII, no 1,1992* : 121-133
- [33] : Marc soutter A et Mermoud andré M. Ingénierie des eaux et du sol : processus et aménagement. P 264.
- [34] : Godwin R J. La ginie agricole au service du développement. P 10.
- [35] : Lambert S et Rhône P.1994. Manuel environnement à l'usage des industriels. AFNOR. Ed ; ISBN. Pp 190-191-194-195-196.
- [36] : Lemièrre B, Seguin J J, Guyonnet D, Barranger D et Ph Baranger. 2001. Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes. Ed ; BRGM.
- [37] : In <http://www.lennetech.fr/periodique/tableau-periodique.htm#ixzz1Ght1gnwI>.
- [38] : In <http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal>. Pp 1-10.

- [39] : Laurent C, Cyril F et François L.2005. Contamination des sols. Transferts des sols vers les animaux.EDP Sciences / ADEME. Pp 17,19.
- [40] : Wohler F. Eléments de chimie inorganique et organique. Ed ; Emille meller. Paris.pp 132-133.
- [41] : Morelot S. Cours élémentaire d'histoire naturelle pharmaceutique. Tome 1. Pp 119-120.
- [42] :Tiglyene S, Jaouad A et Mandi L. 2008 . Mobilité et spéciation du chrome dans un système à phragmites australis de traitement des eaux usées de tanneries. Journal of Water Science, vol. 21, p. 1-16.
- [43]: Philippe B et Benoit G. Quel futur pour les métaux ? Raréfaction des métaux : un nouveau défi pour la société. Ed; EDP Science. P 136.
- [44] : Pelletrie S, Campbell P G C et Denizeau F. Eco-toxicologie moléculaire, principes fondamentaux et perspectives de développement. Presses de l'université de Québec. Pp 16, 17.
- [45] : Sidney F A et Kettle Cécile M. Physico-chimique: une approche basée sur la chimie de coordination. P 55.
- [46] : Sigg L., Stumn W., Behra PH. Chimie des milieu aquatiques. Masson: Paris. 567 p., 1992.
- [47] : Pitter P. Hydrochimi, VSCHT 3^e édition, 568 p., 1999.
- [48] : David C. Revue de la pollution dans l'environnement africain. p 38.
- [49] : Brillouet G. 2003. Bulletin trimestriel à l'adresse des utilisateurs de boues de station d'épuration urbaine du Maine et Loire. La boussoul. MRAD 49.
- [50] :Thomas D, Mostafa B, Bruno B, Tikou B et Mamert M. 2006. Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. Vertigo- la revue électronique en sciences de l'environnement. Pp 1-20.
- [51] : Raoul C. Le SOL propriétés et fonctions. Tome 2, phénomènes physiques et chimique ; applications agronomiques et environnementales. DUNOD, Ed France Agricole. p 391.

- [52] : SIN S.N., Lo W.et Ng L.M., 2001. Assessment of heavy metal captions in sediments of Shing Mun River, Hong Kong. Environ. Inter., 26: 297-301p.
- [53] : T. Deschamp, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, M. Mbonimpa. Mécanismes de retention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. VertigO. La revue en sciences de l'environnement, septembre 2006. Vol 7 no 2.
- [54] : Thérèse Encrenaz. Le système solaire. P 529.
- [55] : Pierre Davet. Vie microbienne du sol et production végétale.
- [56] : Ablin F., 2002- Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de boue de station d'épuration dans un sol agricole, thèse doctorat, Université de Rennes 1, 137p.
- [57] : Méthodes spectrométriques d'analyse et caractérisation, dossier SAM 1997les métaux lourds, Axe Génie des procédés, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne., 15-42p.
- [58] : Mebarki A ., 2005-Hydrologie des bassins de l'est Algérien : ressource en eau, aménagement et environnement, Thèse de doctorat, Université de Constantine, 360 PP.
- [59] : Qualité des sols. Recueil de normes Françaises, 3  edition, paris, 372 PP.
- [60] : Duthyl J., 1988- Guide des analyses courantes en pédologie. Choix, expression, présentation, interprétation. INRA, Paris, 172 PP.
- [61] : Luoma, S.N. & Rainbow, P, S (2008) Metal contamination in aquatic environments, Cambridge University Press, Cambridge.
- [62] : Clement Mathieu & Françoise Piethains, (1998), Analyse chimique des sols: Méthodes choisies Edition Tec et Doc Lavoisier 387p.
- [63] : S. Kribi, Décomposition de la matière et stabilisation des ETM dans les sédiments de dragage. Thèse de doctorat en science et technique des déchets, institue national des sciences appliquées Lyon, 2005.
- [64] : Association Française de normalisation (AFNOR), Qualité du sol ; description du sol NF-31-003, 1998.

- [65] : Clement Mathieu & Françoise Piethains, (1998), Analyse chimique des sols: Méthodes choisies Edition Tec et Doc Lavoisier 371p.
- [66] : Hoening, M., Dupire S & Wollast R., 1979- L'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique et son application dans les études de l'environnement. Ed technique et documentation, Paris.
- [67] : Igor A. VOINIVITCH. 1988. Analyse des sols roches et ciments, methods choisies. Masson Paris. Pp 14-89.
- [68] : BCR. Pèlerin isabelle. 2006-Extraction de métaux lourds: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn dans les sédiments, par méthode d'extraction séquentielle. Présentation de publication, université de TOULON et du VAR ; UFR sciences et techniques.
- [69]: Tessier A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M..(1979). Sequential Extraction Procedure for the speciation of particulate trace metals; Anal. Chem., 51, 7,844-850.
- [70]: URE A.M QUEVAUVILIER PH., MUNTAU H., GRIEPINK B. (1993). Speciation of heavy Metals and sediments. An account of improvement and harmonization of extraction techniques under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. Int. J.Environ. Anal. chem., 51,135-151.
- [71]: SHUMAN L.M. (1985). Fractionation method for soil microelements. Soil. Sci. 140, 11-22.
- [72]: Gatonne JC., 2000 techniques d'ingénieur, analyses des sols. Université de paris.
- [73] : Wang P., QU E., Li Z., SHUMAN L.M. (1997). Fraction and availability of Nickel in loessial soil amended with sewage sludge. J. Environ. Qual., 26, 795-801.
- [74]: Doussef S., Morel J.L & Wiart J., 1999- Influence du chaulage sur la biodisponibilité des éléments métallique métalliques en traces incorporés au sol lors de l'épandage des boues. Etude et gestion des sols, 6,5 :105-114.
- [75] : E. descamps ; M. Benzaazoua ;T. Belem ;M. Mbonimpa ;Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide cas des sols contaminées et déchets industrielles; 2006, Vertigo la revue de science de l'environnement, Vol 07, pp 1-10.

- [76] : B .Durin ; Transfer de transport colloïdal des polluants métalliques. Thèse de doctorat université de Nante ; 2006.
- [77] : S.M. Manskaya ;T.V. Drozdova ; Geochemistry of organic substance; 1986, edition Shapiro & Berger; Pergamon Press.
- [78] : P.C. Singer ;influence of dissolved organics on the distribution. transport. And fate of heavy metals in aquatic systems; 1977, In Forstner U. & Wittmann G.T.W. Pollution in aquatic environnements.
- [79]: Mebarki A.,1984- Ressources en eau et aménagement en Algérie. Le bassin Rhumel-Kebir, O.P.U Algérie, 302 PP.
- [80] : Sparks D.L. (1995). Environnemental soil chemistry. Academic Press.
- [81] : Baisic D., 1988- Guide des analyses courantes en pédologie. Choix, expression, présentation, interprétation. INRA, Paris, 172 pp.
- [82] : Ph. Duchofour ; E. Cremille ; T. Pelte ; K.Pojer ; Quand les toxiques se jettent à l'eau ; Guide technique n^o7- Pollution toxique et éco-toxicologie- Notions de base ; 200, pp3-5.
- [83] : Duthyl J., 1971- Eléments d'écologie et d'agronomie : Tome I. Ed. Ballière et fils, 301-306 pp.
- [84] : United states environmental protection agency (USEPA) ;Water disposal practies and their effects on ground water. Office of water supply. Office of solid waste management programs; 1977.
- [85] : H.J.M. Bowen; Environmental Chemistry of the Elements; 1979, Academic Press. London.
- [86]: Netherlands. Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation. <http://www2.minvrom.nl>.Access;2004.
- [87]: US EPA; National Sediment quality Survey / NSQS. Screening values for Chemicals evaluated. <http://www.epa.gov/waterscience/cs/vol1/appdx d.pdf>.Accessed; 2004.
- [88]: K.P. Raven; R.H. Leoppert; trace element composition of fertilizers and soil Amendments; 1979, Enviro. Qua, vol 26,pp 551-557.

- [89]: Luoma, S.N. & Rainbow, P.S. (2008) *Metal Contamination in Aquatic Environments*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [90]: C.R. Priadi, S. ayrault, S. pacini, P. Bonté. 2009. Variation spatiale et temporelle de la spéciation des métaux particulaires en Seine : Approche par l'extraction séquentielle. Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement, CEA-CNRS-UVSQ/IPSL, 91198 Gif-sur-Yvette, France.
- [91]: Pepe, M., Gaillard, A., Harault, L., Groleau, A. & Benedetti, M.F. (2008) *Les métaux dissous en Seine à Paris*. PIREN Seine, Paris.
- [92] : Heijerick, D.G., Janssen,C.R., Karlen, C., Wallinder, I.O.& Leygraf, C. (2002) Bioavailability of zinc in runoff water from roofing materials. *Chemosfere*, 47, 1073-1080.
- [93]: Pernet-Coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-Vuillemin, M.H., Verger, A. & Mouchel, J.M.(2008) Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant : Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosfere*, 73, 593-599.
- [94]: Du Laing, G., Meers, E., Dewispelaere, M., Vandecasteele, B., Rinklebe, J., Tack, F.M.G. & Verloo, M.G.(2009) Heavy metal mobility in intertidal sediment of the Scheldt estuary: Field monitoring. *Science of the total environment*, 407, 2919-2930.
- [95]: Lin, J.G. & Chen, S.Y. (1998) The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment international*, 24, 345-352.