



République Algérienne Démocratique Et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Tébessi Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et Science De La Nature et de la Vie
Département des Sciences de da Matière

MEMOIRE DE MASTER

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie Organique**

Thème

**DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DES
METAUX MAJEURS (OLIGOELEMENTS) DANS LES
ECHANTILLONS DE SOLDE LA VILLE D'ANNABA
(NORD-EST DE L'ALGERIE)**

Présenté par :

M^{elle} MOUCI Nouha

M^{elle} BOUMAHDEF Safia

Devant le jury :

Mr. SELLAMI Seifeddine	MCB Université Larbi Tébessa Tébessa	Encadreur
Mr. BELGHIT Chafik	MCB Université Larbi Tébessa Tébessa	Président
Mr. DINAR Karim	MCB Université Larbi Tébessa Tébessa	Examineur

Soutenu le :

2021/2022

Dédicace

Je tiens, tout d'abord, à remercier Allah le tout puissant, pour m'avoir donné la foi et de m'avoir permis d'en arriver là où je suis.

Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés et m'ont durablement soutenu tout au long de mes longues et laborieuses années d'études. En signe de ma reconnaissance, ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti comme efforts et moyens m'ayant permis de réussir dans mes études.

A ma mère, ciel de ma vie, elle m'a soutenu et a lutté avec moi tout au long de mon parcours et a insisté pour que je termine mes études et ne m'a pas privé de ses prières et à mon cher père, qui a été mon soutien et mon modèle, que Dieu vous bénisse à jamais ;

A mon cher frère **Ahmed**.

A mes sœurs, **Rahma** et ses enfants **Mouayed et Alaa al-rahman, Bouthaina, Awatif**

Toute la famille de ma mère **Gharbi**.

Ainsi que la famille de mon père **Boumahdef**.

Je remercie beaucoup mon amie, ma copine et ma petite sœur **Nouha**.

Un merci particulier à mon encadreur **Dr Seifeddine SELLAMI** qui nous a accompagnées le long de notre parcours et qui ne m'a rien épargné côté connaissances.

Et à la fin, dédicace spéciale à mon fiancé et sa famille **Debabia** pour leur soutien et leur attachement durable à moi.

SAFIA

Dédicace

A l'aide d'**Allah**, le tout puissant qui nous éclaire le bon chemin Je dédie ce travail :

A mon très cher père Bouzid

Mon refuge universel aucun mot ; aucune dédicace ne peut exprimer mon respect ;
ma considération et mon amour éternel pour les sacrifices que vous avez consentis
pour mon instruction et mon bien être :

Votre générosité ; votre bonté a été un exemple pour nous tous puisse dieu le tout
puissant vous garder et vous procurer santé et bonheur

A ma très chère mère Farida

La source de tendresse ; de noblesse et de réussite ; qui m'a soutenu et encouragée à
aller de l'avant, ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à
mes cotes a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles, qui
m'a épargné toute inquiétude et tout souci tout au long de mes années d'étude, et de
prier pour moi puisse dieu ; le tout puissant vous garder et vous procurer santé et
bonheur

A mes chers frères : M^{ed} Cherif et Abd el basset

A ma chère sœur : Lina Marane

Mes bras, en témoignage de la fraternité, je vous souhaite
une vie pleine de joie et de bonheur.

A mes chères grandes mères.

A tous les membres de ma famille et surtout les familles : Mouici et Azzi

A mes chères amies

A toutes les personnes qui m'ont encouragé ou aidé au long de mes études.

A mon binôme et ma grande sœur Safia

A Anfel, Souhila, Nour, Hanan, qui ont partagé avec nous les moments difficiles
de ce travail.

A mon encadreur et avant tout notre grand frère

Dr Seifeddine SELLAMI

A tous ceux qui n'aiment et **A** tous ceux qui j'aime.

Et **A** tous mes collègues de la promotion de master chimie organique

NOUHA

Remerciement

Au nom du dieu le clément et le miséricordieux louange à ALLAH le tout puissant.

*En premier lieu, je remercie Messsieur **seif eddine SELLAMI** (MCB à l'Université de larbi tébessi -Tébéssa) de m'encadrer dans cette étude, pour sa patience, ses conseils et orientations durant toute la période de la réalisation de ce travail*

La gentillesse et la bienveillance avec lesquelles vous avez guidé mes pas dans ce travail ont suscité ma bonne volonté de donner de mon mieux.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de ma haute considération, ma profonde reconnaissance et ma sincère gratitude. En tant que Directeur de mémoire, merci pour votre soutien et votre accompagnement tout le long de notre recherche. Ainsi que pour votre disponibilité et vos précieuses observations tout au long de ce travail.

*Nous exprimons toutes nos reconnaissances à Messsieur **Chafik BELGHIT** (MCB à l'Université de larbi tébessi -Tébéssa) d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.*

*Nos plus vifs remerciements vont à Messsieur **Karim DINAR** (MCB à l'Université de larbi tébessi -Tébéssa) membre du jury (examineur) et de me faire l'honneur de juger ce travail.*

*Notre remerciement s'adresse au personnel du Centre de Recherche en Biotechnologie de Constantine (**CRBt**) pour l'aide apporté à terminer le travail pratique qui nous a permis d'atteindre des résultats probants.*

Notre remerciement s'adresse également à tous nos professeurs pour leur générosité et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges pédagogiques.

Enfin, nous tenons à témoignerons sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à réaliser ce modeste travail.

TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE.....

Partie I. Synthèse Bibliographique

Chapitre I. Pollution du sol

I.1. Définition du sol.....	5
I.1.1 Caractéristiques générales des phases du sol.....	5
<i>I.1.1.1. La phase solide du sol.....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.1.2. La phase liquide du sol.....</i>	<i>7</i>
<i>I.1.1.3. La phase gazeuse du sol.....</i>	<i>7</i>
I.2. Pollution des sols.....	7
I.2.1. Les polluants présents dans le sol.....	8
<i>I.1.2.1. Polluant minéraux.....</i>	<i>8</i>
<i>I.1.2.2. Polluants organiques.....</i>	<i>9</i>
<i>I.1.2.3. Polluant métalliques et non métalliques.....</i>	<i>9</i>
<i>I.1.2.4. Autres types des polluants.....</i>	<i>10</i>
I.1.2.2. Les effets de la pollution de sol.....	10
<i>I.1.2.2.1. Agricole.....</i>	<i>10</i>
<i>I.1.2.2.2. Industriel.....</i>	<i>10</i>
<i>I.1.2.2.3. Urbain.....</i>	<i>10</i>
<i>I.1.2.2.4. Écologique.....</i>	<i>11</i>

Chapitre II. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)

II.1. Les métaux lourds.....	13
II.1.1. Les propriétés communes des métaux	14
II.2. Métaux lourds – Sol.....	15
II.2.1. Pollution des sols par les métaux lourds.....	15

II.2.2 Les origines des métaux lourds dans les sols.....	16
II.2.2.1. Sources naturelles de contamination.....	16
II.2.2.2. Sources anthropiques de contamination.....	17
II.2.2.3. Les contaminations diffuses.....	17
II.2.2.4. Les contaminations ponctuelles.....	18
II.3. Les métaux lourds.....	18
II.3.1. Origine et toxicité.....	18
II.3.2. Le Plomb.....	19
II.3.2.1. Le Plomb dans le sol.....	19
II.3.2.2. L'origine de plomb.....	19
II.3.2.3. Toxicité.....	19
II.3.3. Zinc.....	20
II.3.3.1. Le zinc dans le sol.....	20
II.3.3.2.L'origine de Zinc.....	20
II.3.3.3. Toxicité.....	20
II.3.4. Nickel.....	20
II.3.4.1. Le Nickel dans le sol.....	20
II.3.4.2. L'origine de Nickel.....	21
II.3.4.3. Toxicité.....	21
II.3.5. Le cuivre.....	22
II.3.5.1. Le cuivre dans le sol.	22
II.3.5.2. L'origine de cuivre.....	23
II.3.5.3. Toxicité.....	23
II.3.6. Chrome.....	24
II.3.6.1. Le Chrome dans le sol.....	24
II.3.6.2. L'origine de Chrome.....	24
II.3.6.3. Toxicité.....	24

Chapitre III. La Spectrophotométrie d’Absorption Atomique (SAA)

III.1. Spectrophotométrie d’Absorption Atomique.....	27
III.1.1. Introduction à la technique.....	27

III.1.2. Opération de l'appareil.....	29
III.1.2.1. Mise en marche et optimisation du spectromètre.....	29
III.1.2.2. Ajustement du brûleur.....	30
III.1.2.3. Mise en marche du brûleur acétylène-air.....	30
III.1.2.4. Entrée des paramètres.....	30
III.1.2.5 Analyses.....	30
III.1.3. Courbe de calibration.....	31
III.1.3.1. Dosage des échantillons.....	31
III.1.3.2. Expression des résultats.....	31
III.1.3.3. Limite de détection.....	31
III.1.4. Quelques Applications.....	32

Chapitre IV : Généralités sur la ville d'ANNABA

IV.1. Présentation de la ville d'ANNABA.....	34
IV.1.1. Situation géographique de la ville.....	34
IV.1.2. Population.....	35
IV.1.3. Relief et hydrographie.....	35
IV.1.4. Climat.....	35
IV.1.5. Transports.....	36
IV.1.6. Urbanisme.....	36
IV.1.7. Economie.....	37
IV.1.7.1. Industrie.....	37
IV.1.7.2. Tourisme.....	37
IV.1.8. Demographie.....	37
IV.1.9. Les différents facteurs de pollution dans la ville d'ANNABA.....	38

Partie II. Partie expérimentale

Chapitre I. Matériel et méthodes

I.1. Site étudié.....	41
I.1.1. Echantillonnage.....	41
I.2. Mesure du pH.....	43
I.3. Technique d'analyse des métaux lourds (SAAF).....	45

I.3.1. Principe.....	45
I.3.2. Préparation des étalons pour les courbes d'étalonnages.....	46
<i>I.3.2.1. Préparer la solution mère.....</i>	<i>46</i>
<i>I.3.2.2. Préparation des étalons pour le Pb.....</i>	<i>46</i>
I.3.3. Minéralisation.....	47

Chapitre II. Résultats et Discussions

II.1. Résultats des mesures physico-chimiques du sol.....	50
II.1.1. Evolution du pH	50
II.2. Teneurs totales des ETM dans le sol.....	51
II.2.1. Le Chrome.....	52
II.2.2. Le Cuivre.....	54
II.2.3. Le Plomb.....	56
II.2.4. Le Zinc.....	58
CONCLUSION GENERALE.....	62
Résumés	

Liste des Abréviations

RTE: Complexe de transport et des stockage des hydrocarbures.

CP1/K: Le complexe des matières plastiques.

RA1/K: Le complexe de raffinage.

GL1/K: Le complexe de liquéfaction de gaz naturel.

Poly: Complexe de polyéthylène à haute densité.

CTE: Centrale thermique de Skikda.

EGZIK: Complexe de gestion de la zone industrielle.

PCDD: Poly chloro dibenzodioxines.

PCB: Les polychlorobiphényles.

PCDF: Polychlorodibenzo-furanes.

HAP: Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

COV: Composés organiques volatiles.

EDTA: Ethylène diamine tétra acétique.

AFNOR: Association française de normalisation.

GPL: le gaz de pétrole liquéfié.

GNL: le gaz naturel liquéfié.

UNESCO: l'organisation des nations unies pour l'éducation la science et la culture.

PNB: Le produit naturel brut.

ETM: éléments de trace métalliques.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Pages
	Partie I. Synthèse Bibliographique	
	Chapitre II.	
II.1	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	18
II.2	Les concentrations des métaux lourds dans les sols selon la réglementation.	25
	Chapitre IV.	
IV.1	La densité de population de la Wilaya d'Annaba.	35
	Partie II Partie expérimentale	
	Chapitre I. Matériel et méthodes	
I.1	Représentation des coordonnées GPS des points de prélèvement des échantillons.	43
I.2	La gamme de pH des sols.	45
I.3	Analyse instrumentale des éléments respectifs par SAA	46
	Chapitre II. Résultats et Discussions	
II.1	Positions et pH de 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA	50
II.2	Concentrations de Cr dans les sols de la ville d'ANNABA (mg kg ⁻¹) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.	53
II.3	Concentrations de Cu dans les sols de la ville d'ANNABA (mg kg ⁻¹) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.	55
II.4	Concentrations de Pb dans les sols de la ville d'ANNABA (mg kg ⁻¹) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.	57
II.5	Concentrations de Zn dans les sols de la ville d'ANNABA (mg kg ⁻¹) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.	59

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Pages
	Partie I. Synthèse Bibliographique	
	Chapitre I.	
I.1	Cartes des sols de l'Algérie (UNESCO)	5
I.2	La texture du sol.	6
	Chapitre II.	
II.1	Des métaux.	13
	Partie I. Synthèse bibliographique	
	Chapitre III	
III.1 a	L'absorption atomique	27
III.1 b	L'absorption atomique	28
III.2	Principe du spectrophotomètre d'absorption atomique.	28
III.3	Interférences spectrales d'absorbance	31
	Chapitre IV.	
IV.1	Situation géographique de la ville d'ANNABA.	34
IV.2	Température et pluviométrie à Annaba.	36
	Partie II. Partie expérimentale	
	Chapitre I. Matériel et méthodes	
I.1	Emplacement de la zone d'étude	41
I.2	Emplacement de la zone d'étude avec les 25 points d'échantillonnage	42
I.3	pH-mètre numérique inolab pH 7310	44
I.4.	Schéma de l'absorption atomique	46

I.5.	Organigramme des étapes de préparation des échantillons du sol.	48
Chapitre II. Résultats et Discussions		
II.1	<i>Histogramme de pH pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA.</i>	51
II.2	<i>Histogramme de concentration du Chrome pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA.</i>	54
II.3	<i>Histogramme de concentration du Cuivre pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA</i>	56
II.4	<i>Histogramme de concentration du Plomb pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA</i>	58
II.5	<i>Histogramme de concentration du Zinc pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA</i>	60

Introduction Générale



La pollution des sols par les métaux lourds a été une préoccupation sans cesse croissante en raison de la menace potentielle pour la sécurité alimentaire et ses effets néfastes sur la santé humaine et animale. Les métaux lourds sont introduits dans les sols et l'environnement à travers les sources naturelles et anthropiques. Les intrants naturels de métaux lourds dans les sols sont attribués à des matériaux parentaux géologiques¹. D'autre part, les sources anthropiques de métaux lourds sont devenues plus complexes au cours des dernières décennies, y compris les mines métallifères et la fonte, l'industrie chimique, la combustion des carburants fossiles, l'incinération des déchets, les activités agricoles, et les dépôts atmosphériques. Les métaux lourds ne sont pas biodégradables et peuvent mener à l'accumulation dans les organismes vivants, provoquant diverses maladies et affections².

Il est bien connu que certains métaux sont nuisibles à la vie, tels que l'antimoine, le chrome, le cuivre, le plomb, le manganèse, le mercure, le cadmium, etc., ils sont significativement toxique pour les êtres humains et les milieux écologiques³.

Développement de l'urbanisation, la croissance du nombre d'installations industrielles, augmentation permanente de la densité du transport urbain à Annaba accompagné d'un certain nombre de phénomènes négatifs et surtout l'accumulation excessive dans l'atmosphère des gaz divers et les contaminants en phase vapeur⁴. Les principaux composants de la réception des substances nocives dans l'atmosphère sont les émissions des produits de combustion à haute température (les gaz d'échappement des véhicules, les avions, les émissions industrielles et les centrales thermiques)⁵.

Plusieurs études dans les villes industrielles de la partie nord-est de l'Algérie, y compris la

¹ E. De Miguel, M.J. de Grado, J.F. Llamas, A. Martín-Dorado, L.F. Mazadiego, **1998**. The overlooked contribution of compost application to the trace elements load in the urban soils of Madrid (Spain), *Science of the Total Environment* 215: 113–122.

² Kirpichtchikova, T.A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M.A., Jacquet, T., **2006**. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 70, 2163–2190.

³ E. De Miguel, I. Irribarren, E. Chacón, A. Ordoñez, S. **2007**. Charlesworth, Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain), *Chemosphere* 66: 505–513

⁴ Cotran, R.S., Kumar, V. et Robbins, S.L., **1990**. *Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid*, p 499-546.

⁵ Callender, E., **2003**. *Heavy Metals in the Environment-Historical Trends*. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry*. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, p. 67-105.

détermination de la quantité totale des métaux lourds, ont été effectuées à plusieurs reprises⁶. Notre étude a été effectuée aux niveaux du laboratoire de chimie du département des sciences de la matière en collaboration avec le centre de recherche en biotechnologie (CRBt) Constantine, consiste en l'analyse du sol de la ville d'ANNABA par la spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme. Il s'agit d'une technique analytique élémentaire reposant sur réarrangement électronique au sein d'un atome en présence d'une lacune dans les couches inférieures⁷.

Notre travail comprend deux parties:

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique divisée en quatre chapitres. Le premier concernant une étude générale sur le sol et la pollution des sols et le deuxième chapitre comprend des généralités sur les ETM à savoir : les caractéristiques, les propriétés physico-chimiques, l'origine, toxicité.

Le troisième chapitre donne une formation théorique concernant le principe et le fonctionnement du Spectromètre d'Absorption Atomique à Flamme

Le quatrième chapitre décrit la région étudiée, un aperçu sur leur site géographique et climatique, ainsi la topographie, la population et les ressources naturelles et humaines.

La deuxième partie est composée de deux chapitres. Le premier chapitre est réservé pour la description de matériel et méthodes utilisés pour la caractérisation et le dosage des ETM. Le chapitre qui suit, expose les résultats, interprétation des analyses physico-chimiques du sol, le dosage des métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique.

Finalement, ce travail sera terminé par une conclusion générale et des perspectives.

⁶ Alloway, B.J. et Ayres, D.C., **1997**. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, p 394

⁷ Runnels, D.D., Sheperd, T.A. et Angino, E.E., **1992**. Metals in water, determining natural background concentrations in mineralized areas. *Environmental Science and Technology*, 26(12): 2316-2323.

Partie I.
Synthèse Bibliographique



Chapitre I.
Le sol



I.1. Définition du sol

Le sol est un milieu fragile et vivant, interface entre la biomasse, l'atmosphère et l'hydrosphère. Le sol joue un rôle prépondérant dans le déterminisme de la qualité des eaux, de l'air et de la chaîne alimentaire. C'est aussi un milieu de transit, de stockage et de transport de nombreuses substances, quelle que soit leur nature, organique ou inorganique, résultant de processus naturels ou d'activités domestiques^{1,2}.

En Algérie, 11 à 20 grands types de sols ont été distingués (Figure I.1). Chacun d'entre eux présente des variations considérables en matière de propriétés physiques, chimiques et biologiques.

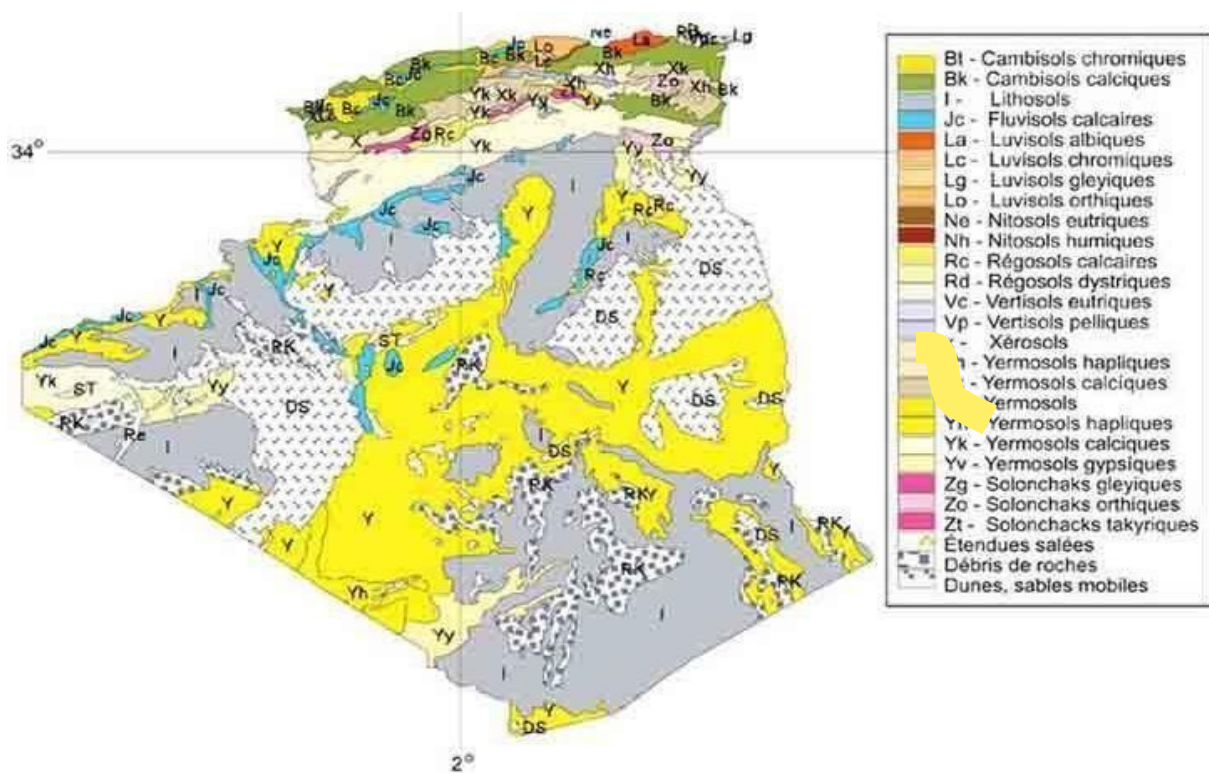


Figure I.1. Cartes des sols de l'Algérie (UNESCO)

I.1.1 Caractéristiques générales des phases du sol

Le sol est constitué de trois phases : solide, liquide et gazeuse. Leurs proportions sont

¹ Calvet R., 2000. *Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces*. Tome 1. Edition France Agricole. Paris, 83-90

² Bodin N, *Origine et devenir des polluants organiques persistants (POP) dans les écosystèmes marins*. IRD – UMR 212 EME.

variables en fonction, notamment, de leur état hydrique et des contraintes mécaniques qu'ils subissent :

1.1.1.1. La phase solide du sol

Elle est constituée par des minéraux et des matières organiques en proportions variables. On pourrait considérer les organismes vivants du sol comme une partie de la phase solide, puisqu'ils ne sont ni gazeux ni liquides³. On distingue deux fractions dans le sol :

➤ Les minéraux constituent, en général, de 91 à 99% du sol. La composition minérale dépend de la nature de la roche-mère. La nature des minéraux peut être extrêmement diverse avec des tailles granulométriques différentes⁴:

- ❖ Sable ($\varnothing = 2000$ à $10 \mu\text{m}$).
- ❖ Limon ($\varnothing = 10$ à $2 \mu\text{m}$).
- ❖ Argile granulométrique ($\varnothing < 2\mu\text{m}$).

La texture d'un sol correspond à la répartition des minéraux par catégorie de grosseur, indépendamment de la nature et de la composition de ces minéraux. Les sols sont classés suivant leurs proportions relatives en particules argileuses, limoneuses et sableuses^{5,6}.

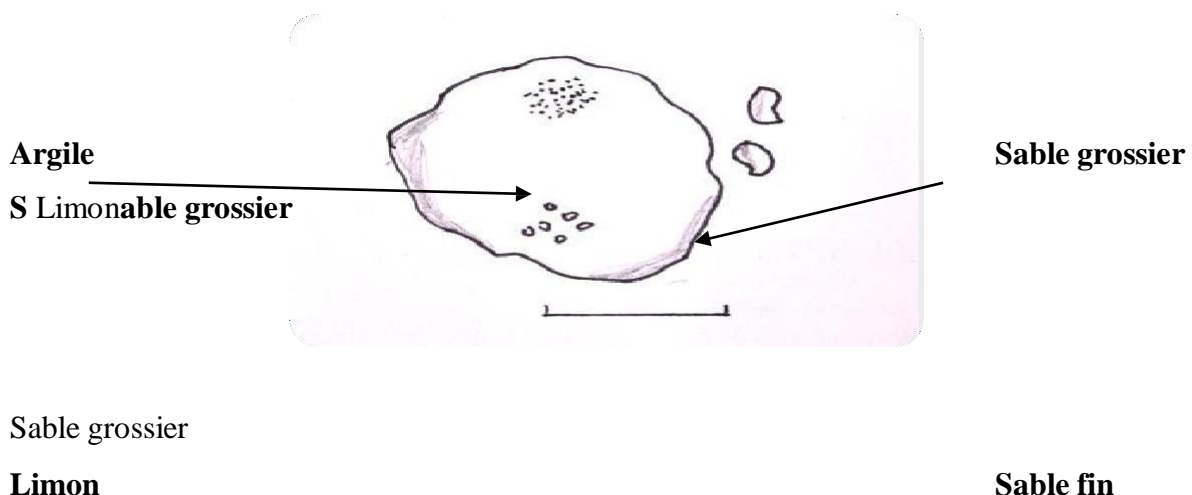


Figure I.2. *La texture du sol.*

³ Clapp, R.B. et Hornberger, M., **1978**. Empirical equations for some soil hydraulic properties, *Water Resources Research* 14(4): 601-604.

⁴ Morel-Seytoux, Kluwer., **1989**. *Nato Advanced Research Workshop*, 1988, Arles (France) *Unsaturated Flow in Hydrologic Modeling, Theory and Practice* éd., Academic Publishers.p.531.

⁵ Sposito, G., **1989**. *The chemistry of soil*, New York : Oxford University Press Inc., p 277.

⁶ Ksiezopolska, A., **2002**. Physico-chemical characterization of organic-mineral complexes. *World Congress of Soil Science*. 17: 14-21.

➤ La fraction organique d'un sol est constituée à plus de 80% de matière organique morte (résidus de plantes et d'animaux en état de décomposition naturelle)⁷. On trouve aussi des organismes vivants : des bactéries dont beaucoup d'actinomycètes, des champignons et une microfaune formée de protozoaires, nématodes, insectes, vers de terre⁸.

1.1.1.2. La phase liquide du sol

La phase liquide du sol n'est pas de l'eau pure mais une solution dont la composition est complexe et très variable. On la désigne par l'expression « solution du sol ». Elle contient de très nombreuses substances dissoutes organiques et inorganiques, ionisées et non. D'une façon générale, la solution du sol est difficile à décrire et à étudier en raison de sa très grande variabilité spatiale et temporelle⁹.

1.1.1.3. La phase gazeuse du sol

La phase gazeuse du sol est souvent appelée l'atmosphère du sol. Sa composition est souvent voisine de celle de l'air mais elle peut être très variable dans l'espace et dans le temps. Elle dépend principalement de deux facteurs, la proximité de l'atmosphère, c'est-à-dire la profondeur dans le sol et l'activité biologique¹⁰.

I.2. Pollution des sols

La contamination des sols et la pollution du sol ont été définies différemment dans diverses publications. La récente définition donnée se réfère à la contamination du sol que le sol dont l'état chimique dévie de la composition normale mais ne pas avoir un effet néfaste sur les organismes¹¹. La pollution se produit lorsqu'un élément ou une substance présente plus des concentrations naturelles en raison de l'activité humaine et a un effet négatif net sur

⁷ Quéénéa, K., 2004. *Etude structurale et dynamique des fractions lipidiques et organiques réfractaires de sols d'une chronoséquence forêt/maïs (CESTAS, Sud-ouest de la France)*. Thèse de Doctorat. Université de Paris 6 (France).

⁸ Flogeac, K., 2004. *Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaire par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques*. Thèse doctorat (université de Reims Champagne-Ardenne). Chapitre 1 (p10-20).

⁹ Atlas, R.M. et Bartha, R., 1992. *Microbial ecology*. Fundamentals and applications. 3rd edition. The Benjamin/Cummings Publishing Company. San Francisco, California (USA), p 563.

¹⁰ Calvet, R., 2000. *Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces*. Tome 1. Edition France Agricole. Paris (France), 83-90

¹¹ Raoul Calvet. 2003. *Le sol : propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces*. Editions France Agricole/ Dunod, pp : 82-86,96,142,143,393,456,511.

l'environnement et sur ses composants. Les auteurs ont déclaré : "A partir d'une plante, un animal, et la perspective de la santé humaine, les sols ne sont pas considérés comme pollués, à moins qu'une concentration de seuil existe qui commence à affecter les processus biologiques¹².

La pollution du sol peut être due à l'accumulation sur le sol des substances non biodégradable comme les métaux lourds et ETM¹³, mais dont la vitesse de biodégradabilité excède le taux d'accumulation. Alors ces substances peuvent être stockées sur le sol ou être lessivées par les eaux de ruissèlement vers les cours d'eau voisins ou vers la nappe phréatique, ou encore s'évaporer vers l'atmosphère.

Certains sols sont souvent utilisés comme décharge pour le déchet ménager et industriel. Dans beaucoup de régions cultivées, le lessivage des engrais et des effluents d'élevage épandus en excès provoque une augmentation importante de teneur en nitrate et autres éléments minéraux dans les nappes phréatiques.

Enfin, La pollution représente une problématique importante, elle présente des risques pour les écosystèmes, les chaînes alimentaires, et donc pour la santé humaine et animale¹⁴.

I.2.1. Les polluants présents dans le sol

On appelle polluant, toute substance d'origine naturelle ou anthropique qui s'accumule dans le sol et modifie l'équilibre naturel de ce dernier à la suite d'une intervention humaine¹⁵, beaucoup de substances qui parviennent dans le sol peuvent être dangereuses pour le microorganisme, les plantes, les animaux, et aussi les êtres humains.

I.1.2.1. Polluant minéraux

Il s'agit d'un ensemble d'éléments ou de composée dont l'accumulation est responsable d'une pollution du sol définie par rapport à¹⁶ :

¹² Guymon, G.L., **1994**. *Unsaturated Zone Hydrology*. Prentice Hall, Englewood Cliffs. p 210

¹³ Li, L.Y., Li, R.S., **2000**. The role of clay minerals and the effect of H⁺ ions on removal of heavy metal (Pb²⁺) from contaminated soils. *Can. Geotech.* 37(2): 296-307.

¹⁴ Alloway, B.J., **1992**. *Heavy metals in soil*. B.J. Alloway Eds, p 339.

¹⁵ Y. Lu, Z. Gong, G. Zhang, W. Burghardt, **2003**. Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China, *Geoderma*. 115: 101–111.

¹⁶ Drever, J.I., **1988**. *The geochemistry of natural waters*, Prentice Hall, Inc.p 437.

I.1.2.1.1. La santé humaine ou animale du fait de la contamination des récoltes ou de l'ingestion de poussières qui peuvent entraîner un dépassement des doses maximale admissible.

I.1.2.1.2. Des phénomènes de phytotoxicité généralement rencontré dans les zones les plus contaminées, par exemple sur des sols industriels et/ou connexes.

I.1.2.1.3. L'apparition d'effets négatifs sur différents êtres vivants, notamment sur la microflore et la méso faune du sol. Ces effets peuvent être estimés à court et à moyen terme (toxicité aigüe ou chronique) ou à long terme (génotoxicité, mutagénèse, cancérogénèse).

I.1.2.1.4. Des transferts vers les milieux adjacents : eaux superficielle et profondes (risques éco toxicologiques), et de l'air (ingestion de particules contaminées) dont la qua s'en trouve affectée.

I.1.2.2. Polluants organiques

Les hydrocarbures aliphatiques et les pesticides d'autres polluants organiques sont largement rencontrés dans les sols, les polychlorobiphényles (PCB), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), huiles minérales, polychlorodibenzo-dioxines (PCDD) et polychlorodibenzo-furanes (PCDF), composés organiques volatiles (COV), hydrocarbures halogénés volatils¹⁷.

I.1.2.3. Polluant métalliques et non métalliques

Les micropolluants minéraux métalliques et non métalliques les plus rencontrés sont :

Le Plomb, Cadmium, Mercure, Nickel, Chrome, Cuivre, Sélénium Le Zinc, l'Arsenic, le Molybdène, le Cobalt, le Bore, et l'hélium¹⁸.

Certains micropolluants sont des oligo-éléments rencontrés dans le règne végétale (B, Co, Cu, Mo, Ni et Zn) et animal (As, Cu, Co, F, Mo, Ni, Se, Zn). Ces éléments sont également désignés sous le terme « d'éléments potentiellement toxique » lorsqu'ils sont définis dans l'absolu, c'est-à-dire sans référence explicite de la cible pour laquelle ils présentent une toxicité.

¹⁷ Bliefert, C., Perraud, R., 2001. *Chimie de l'environnement Air-Eau-Sols, déchets*. Edition, Paris ; Bruxelles : De Boeck université. Chapitre 21 (p 343-350) et chapitre 22 (p 359-360).

¹⁸ Roussel, T., 2001. *Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du Laboratoire Meuse Haute-Marne*. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 2.

I.1.2.4. Autres types des polluants

Acides, bases, substances chimiques à usage militaire, esters phtaliques, explosifs, munition non explosée, les éléments radioactifs¹⁹.

I.1.2.2. Les effets de la pollution de sol**I.1.2.2.1. Agricole**

- Réduction de la fertilité des sols.
- Fixation de l'azote réduit.
- Érodabilité accrue.
- Aggraver la perte du sol et des éléments nutritifs.
- Le dépôt de limon dans les réservoirs.
- Le rendement des cultures réduit.
- Déséquilibre dans la faune et la flore du sol.

I.1.2.2.2. Industriel

- Les produits chimiques dangereux entrant dans l'eau souterraine.
- Déséquilibre écologique.
- Les rejets de gaz polluants.
- Libération des rayons radioactifs causant des problèmes de santé.
- Salinité accrue.
- Végétation réduite.

I.1.2.2.3. Urbain

- Colmatage des drains.
- Inondation des zones.
- Les problèmes de santé publique.
- La pollution des sources d'eau potable.
- Odeur et libération de gaz foie.
- Les problèmes de gestion des déchets.

¹⁹ Dridi-Dhaouadi, S., 1997. *Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures polycycliques en milieux poreux naturelle saturés : Expérience en colonne et modélisation des processus d'équilibre et des cinétiques d'interactions*. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 1 (p 13-17) et chapitre 2 (p 46-55).

I.1.2.2.4. Écologique

- Le sol devient indisponible pour cultiver la nourriture.
- Si le sol contaminé est utilisé pour produire de la nourriture, la terre produira généralement des rendements plus faibles.
- Peut causer encore plus de mal à cause d'un manque de plantes sur le sol provoquera plus d'érosion.
- Les polluants vont changer la composition du sol et les types de micro-organismes qui y vivent.
- Ainsi, il est possible pour la pollution des sols pour modifier des écosystèmes entiers.

Chapitre II.

Les Eléments Traces Métalliques



II.2. Les métaux lourds

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 1.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques¹.

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

■ Métaux

■ Semi-conducteurs

■ Non-métaux

■ Gaz nobles

■ Lanthanides et actinides

Li : Solide à 25°C, sous 1 bar

He : Gaz à 25°C, sous 1 bar

Br : Liquide à 25°C, sous 1 bar

Tc : Obtenu par synthèse

I												III							IV	V	VI	VII	VIII		
1	H																		B	C	N	O	F	He	
2	Li	Be																		Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	Na	Mg																		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
7	Fr	Ra	Lw	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub													

Série des Lanthanides

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70

Série des Actinides

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102

Figure II.1. Des métaux.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue par

¹ Davies, B.E., 1995. Lead. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 206-223.

exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine².

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Zn.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : As, Cd ; Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Zn.

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 1, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et /ou pour l'homme.

Dès qu'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se trouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses. En effet, à côté des formes minérales les plus simples par exemple le Pb^{2+} , les métaux lourds peuvent exister aussi sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le Plomb tétraéthyle des essences) mais aussi sous forme de complexe (Exemple : le salicylate de plomb) ou encore sous forme de chélate (exemple : complexe de plomb EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la « spéciation des métaux lourds »³

II.2.1. Les propriétés communes des métaux

- Structure cristalline à température ambiante, à l'exception du mercure qui est liquide.
- Aspect brillant.
- Ductilité, malléabilité.
- Électrons de conduction faiblement liés, d'où une propension à former des cations et des liaisons ioniques.
- Bonne, voire excellente conductivité thermique et électrique.

² Bowen HJM, 1979. *Environmental chemistry of the elements*. New York : Academic Press.

³ Ouakki M. & Fekher-eddine N. 2001. *Etude de l'impact de l'irrigation par les eaux usées sur la qualité des sols : évaluation des risques de contamination du sol et de certaines cultures par les métaux lourds (Cd, Zn, Pb et Cu)*. Projet de fin d'études, MST Protection de l'Environnement, FST de Béni Mellal.

Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels à la vie en très faible quantité⁴ : ce sont les oligo-éléments. À trop faible dose ils provoquent des carences dans l'organisme, mais ils deviennent toxiques à haute dose.

II.3. Métaux lourds – Sol

Le sol est un milieu de conservation capable de réduire la mobilité des substances (métaux lourds) par un phénomène d'adsorption aux particules du sol et aux racines des plantes. Mais le sol est également réactif c'est à dire qu'il transforme chimiquement les substances (métaux lourds) et ce à l'aide d'organismes vivants. Ceci se traduit au niveau du cycle de la nature par la décomposition continue de la biomasse morte et dont les éléments s'accumulent avec les éléments humiques et minéraux argileux. De ce fait les sols ne sont pas uniquement un lieu de déposition des substances (métaux lourds), ils sont également des sources de substances (métaux lourds) disponibles pour la constitution d'une nouvelle biomasse.

Finalement, les sols sont un milieu d'écoulement des substances (métaux lourds) qui ne sont pas adsorbées ou ne le sont que difficilement et qui sont transportées avec l'eau de percolation dans les couches plus profondes ou même dans les eaux souterraines.

En résumé, le sol représente pour nombre de métaux lourds :

- Un lieu de déposition ou un dépôt retenant les substances grâce à ses propriétés Colloïdales (matières organiques – argiles).
- Une "usine" de transformation des substances grâce aux réactions chimiques et à Ses cortèges microbiens spécialisés.
- Un distributeur de substances aux organismes vivants (animaux et végétaux) par le Biais des racines des plantes.
- Un "liquidateur" des substances qu'il n'arrive pas à fixer⁵.

II.3.1. Pollution des sols par les métaux lourds

Les métaux se répartissent dans les sols sous des formes variées. On les trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique qui leur permet d'être absorbés par les

⁴ Jorhem, L., **2008**. Promoting analytical quality control of trace-element data to be presented in international journals and reports. *Accreditation and Quality Assurance*. 13: 289-292.

⁵ Möller, A., Müller, H.W., Abdullah, A., Abdelgawad, G., Utermann, J., **2005**. Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta. *Geoderma*. 124: 63-71.

plantes, sous forme de complexes ou associés à des molécules organiques. Ils peuvent être inclus dans des phases cristallines ou directement adsorbés sur des particules d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Ils peuvent être retenus dans les restes d'un organisme vivant qui les contenait.

La forme des métaux dans les sols dépend de manière dynamique de leur composition minéralogique, des conditions de salinité, de pH, d'oxydoréduction, de la granulométrie du sol, de sa teneur en eau, de la présence de ligands en solution et de micro-organismes.

Tous ces facteurs influencent la solubilisation des métaux ou au contraire, leur précipitation ou leur adsorption^{6,7}.

Les métaux lourds provenant de différentes sources peuvent finalement atteindre la surface du sol et leur sort dépend des propriétés chimiques et physiques des sols et en particulier sur leur spéciation. La plupart des sources de métaux lourds dans les sols sont aussi liées à l'activité humaines : stockage de déchets industriels et urbains (mines et fonderies de métaux non ferreux, décharges publiques) ; pratique agricoles (pratique de la fertilisation à l'aide de compost urbain, de déjections animales ou de boues de station d'épuration), pollutions dues à des retombées atmosphériques (utilisation de combustibles fossiles, essence au plomb, poussières des industries métallurgiques, incinérations des ordures ménagères)⁸.

II.2.2 Les origines des métaux lourds dans les sols

La teneur en métaux des sols peut être d'origine naturelle ou d'origine anthropique, c'est-à-dire issue des activités humaines. L'apport en métaux se fait par des voies différentes dans les deux cas.

II.2.2.1. Sources naturelles de contamination

Les sols ont une concentration naturelle en métaux provenant de l'altération de la roche-mère. L'effritement de celle-ci et l'érosion conduisent à la formation des sols.

Ces processus géochimiques associés à d'autres phénomènes, en particulier biologiques, sont

⁶ Adriano, D.C., **2001**. *Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals*. Springer-Verlag, New York, 866p.

⁷ Davies, B.E., **1995**. *Lead*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 206-223.

⁸ L. Poggio, B. Viščaj, E. Hepperle, R. Schulín, F.A. Marsan, **2008**. Introducing a method of human health risk evaluation for planning and soil quality management of heavy metal-polluted soils-an example from Grugliasco (Italy), *Landscape and Urban Planning* 88: 64–72.

désignés (Cr, V, Zn) que pour d'autres (Co, Mo, Pb, Se) dont l'abondance dans le sol peut être plus fortement liée au cycle bio-géochimique⁹. Dans certains cas les sols ainsi formés peuvent donc être fortement concentrés en métaux, au point que cette contamination naturelle soit problématique sur le plan écologique.

D'autres sources de contamination naturelle des sols par les métaux sont identifiables, mais leur contribution est relativement faible comparée à l'apport d'origine géologique¹⁰. Citons :

- Le cycle bio-géochimique entre les sols et les plantes. Celles-ci absorbent des métaux dans le sol ou bien par voie atmosphérique, puis les redéposent à la surface (feuilles mortes, décomposition des végétaux...).
- Processus d'accumulation, dans un horizon du sol, des métaux provenant d'un autre horizon (illuviation).
- Apport par lessivage du sol et érosion en surface.
- Apports lointains d'origine atmosphérique : volcans (émissions d'As, Hg, Ni, Zn), feux de forêt (émission de Zn), embruns marins (émissions de Hg, Na), poussières et aérosols transportés par les vents.

II.2.2.2. Sources anthropiques de contamination

La pollution des sols due à l'activité humaine intervient sur une échelle de temps beaucoup plus courte, de l'ordre de la décennie, voire moins. On distingue deux types de contamination¹¹.

II.2.2.3. Les contaminations diffuses

Mettant en jeu un faible nombre de polluants aux concentrations peu variables provenant de sources non stationnaires ou de grande étendue, ou bien d'un grand nombre de sources. Dans ce cas, la pollution se fait par voie atmosphérique sous forme de poussière et d'aérosols issus de l'activité industrielle, des chauffages domestiques, des automobiles, etc., se déposant sur les sols, sur les végétaux et sur les eaux de surface sous forme de précipitations sèches (transport par les vents, sédimentation) ou humides (pluie, neige, grêle), ou par interception de

⁹ S. Cheng, 2003. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control, *Environmental Science and Pollution Research* 10: 192–198.

¹⁰ P. Guo, Z. Xie, J. Li, C. Kang, J. Liu, 2005. Relationships between fractionations of Pb, Cd, Cu, Zn and Ni and Soil properties in urban soils of Changchun, China, *Chinese Geographical Science*. 15:179–185.

¹¹ Nadaska G, Lesny J, Michalik I. 2010. Environmental aspect of man-ganese chemistry. *Hungarian Elect J Sci* 100702:1–6

particules en suspension (brouillards). On parlera alors de sol pollué.

II.2.2.4. Les contaminations ponctuelles

Qui peuvent faire intervenir un grand nombre de polluants fortement concentrés, sur des zones localisées. C'est typiquement le cas d'une usine ou d'une mine, dans ce cas on préférera parler de site pollué ; mais il peut s'agir également d'apports agricoles bien délimités : engrais (notamment phosphatés, riches en cadmium), boues de station d'épuration (contenant la plupart des métaux toxiques), traitements phytosanitaires (pesticides et autres), lisiers de porcs (chargés en zinc), compost, sulfate de cuivre (« la bouillie bordelaise » employée dans les vignes), etc

II.4. Les métaux lourds

II.4.1. Origine et toxicité

Les métaux sont présents à l'état naturel dans les roches, l'eau, l'air et le sol ; mais ils sont également produits par les activités humaines, notamment les activités industrielles (tableau 1). Certains métaux sont des oligo-éléments essentiels à l'homme, tel que le Plomb, le Zinc, le Chrome, Nickel et le Cuivre. Dont le déficit provoque des problèmes de santé.

Tableau II.1. Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement¹².

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils Électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudure	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

¹² Alloway, B.J. et Ayres, D.C., 1997. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Professional, an imprint of Chapman and Hall, London, p 394.

II.4.2. Le Plomb

II.4.2.1. Le Plomb dans le sol

Le plomb est l'un des métaux les plus anciennement connus dans la terre. C'est un élément chimique métallique d'un gris bleuâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, dense et malléable. Le plomb est naturellement présent en moyenne à 0,002% dans la croûte terrestre (36^e élément de la croûte terrestre) généralement sous forme peu soluble (Pierre Godin, 2010). Des dérivés inorganiques sont présents dans les eaux, les sédiments, les sols, l'atmosphère et éventuellement en microtraces chez les organismes vivants. Les sols non contaminés contiendraient de 10 à 30 mg.kg⁻¹.

II.4.2.2. L'origine de plomb

La présence généralisée du plomb dans l'environnement est essentiellement due aux activités humaines. Activités métallurgiques, protection contre les radiations, accumulateurs (batteries et autres appareils électriques), alliage et soudure¹³, Munitions (cartouches et grenailles de plomb), apprêts et cristal. Il a été de nouveau très utilisé dans la peinture et des carburants automobiles¹⁴. Il a aussi trouvé son application dans l'imprimerie, Certains traitements de surface et du verre (verre au plomb). L'usage du plomb est soumis à de nombreuses contraintes réglementaires qui font qu'il tend à disparaître même si de nouvelles applications se développent (pigments et stabilisants de certaines matières plastiques).

II.4.2.3. Toxicité

Le plomb est un contaminant de l'environnement, toxique et écotoxique à des effets pour l'environnement. Il n'est que très peu soluble dans le sol et les poussières contenant Pb se déposent sur les fruits et légumes poussant près des sources atmosphériques fortement polluées (exemple autoroutes) sont retirées à 90% par lavage. Il s'accumule dans les sols, empoisonnement de la faune du sol par le plomb .il a des effets pour la santé de l'homme comme :

La Perturbations Neurologiques hématologiques et rénales, Perturbation du comportement des

¹³ Baize D, 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. Références et stratégies d'interprétation. Paris : Inra éditions

¹⁴ D. Baize. 2002. *Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française*. In Un point sur les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales. Editions INRA. Paris, p565.

enfants : agressivité, comportement impulsif, hyperactivité¹⁵.

II.4.3. Zinc

II.4.3.1. Le zinc dans le sol

Le zinc est un élément chimique métallique bleuâtre de symbole Zn. Il s'agit d'un oligo-élément indispensable au développement de la vie. La teneur moyenne en Zn de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg¹⁶. Il est lié dans le sol aux oxydes de fer hydratés et Aluminium (14 à 38 % de Zn total) et aux argiles (24 à 63 %).

II.4.3.2. L'origine de Zinc

Le Zinc utilisé pour ses qualités anticorrosives dans différents secteurs industriels : la galvanisation, le laiton, les alliages les demi-produits et comme revêtement pour diverses structures (bateaux, bâtiments...). Son usage est aussi répandu dans l'industrie des semi-conducteurs et des piles (Zn). Dans l'agriculture en tant que pesticide, fongicide ou engrais. Il trouve aussi son utilisation dans des secteurs aussi variés que la pharmacie, l'industrie du papier ou la conservation du bois et des peaux.

II.4.3.3. Toxicité

L'excès de Zinc peut provoquer une toxicité. Pour le sol ; il augmente l'acidité des eaux, bioaccumulation du zinc dans la flore et la faune marine. Chez l'homme on observe une toxicité aiguë par le Zinc, mais à très forte concentration, se manifestant par des nausées, des vomissements, une rigidité musculaire et une irritation des muqueuses ; alors qu'il occasionne dans l'eau une très forte astringence dès 1mg/l¹⁷. Crampes d'estomac ; des irritations de la peau, l'anémie. Endommage le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériosclérose à de fortes doses.

¹⁵ J.R. Sanders, S.P McGrath and T.M. Adams. 1986. Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH, *J. Sci. Food Agr.* 37: 961-968.

¹⁶ D. Baize. 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Références et stratégies d'interprétation*. Editions INRA. Paris. France, p408.

¹⁷ I. Pais et J. Benton Jones. 2000. *The handbook of Trace Elements*. Boca Raton, FL, St. Lucie Press, p223.

II.4.4. Nickel

II.4.4.1. Le Nickel dans le sol

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe des métaux non-ferreux la plupart des roches de la lithosphère renferme du Ni qui occupe la 23ème place dans l'ordre d'abondance des éléments minéraux de la croûte terrestre. Il présente environ 0.016% de celle-ci. Dans le sol la teneur totale moyenne de Ni est de 40 ppm¹⁸. Pour Rousseau (1988) le maximum "normal" est de 10 ppm, avec une moyenne de 40 ppm. Ces variations sont fonction des roches mères, du type de sol, du degré d'évolution, des teneurs en fractions fines (argiles) et en sesquioxydes métalliques et surtout des teneurs en humus¹⁹.

Le nickel est classé comme métal de transition, et il est solide dur et ductile ou malléable. Le nickel est relâché dans l'air par les centrales et les incinérateurs de déchets. Ensuite, il se dépose sur les sols ou retombe après réaction avec l'eau de pluie.

La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines.

II.4.4.2. L'origine de Nickel

Le Nickel c'est un métal largement utilisé dans l'industrie car elle répandue dans la métallurgie aux alliages (acier Inoxydable par exemple) solidité et de revêtement. Il est utilisé également dans les monnaies et dans la chimie organique en tant que catalyseur réactionnel, résistance à la corrosion, batteries et autres propriétés électrique additif dans la sidérurgie pour ses propriétés physique et comme un catalyseur chimique. Elles proviennent essentiellement du volcanisme, de l'érosion des sols et du dégagement du nickel contenu dans la biosphère lors des feux de végétation.

II.4.4.3. Toxicité

Le Nickel, à doses relativement élevées, produit une toxicité qui se traduit par la modification de plusieurs paramètres. Chez certaines bactéries du sol, on enregistre une régression du métabolisme, une inhibition de la croissance et des changements morphologiques. En ce qui concerne les végétaux, on a remarqué des sensibilités différentes suivantes les espèces. Néanmoins, des concentrations toxiques induisent une diminution de croissance, une

¹⁸ R.M. McKenzie. 1980. The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of Manganese and Iron. *Aust. J. Soil. Res.* 18: 61-73.

¹⁹ H. Babich and G. Stotzky. 1980. Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit. Rev. Microbiol.* 8: 99-145.

inhibition de l'activité cellulaire générale avec diminution de la chlorophylle et modification du taux des macromolécules (diminution des protéines et augmentation des glucides). Les effets sur la santé de l'exposition au nickel dépendent, comme pour toute autre substance, du type, de la concentration et de la durée de l'exposition. Il faut également tenir compte de certains facteurs comme l'âge, le sexe, l'alimentation, les antécédents familiaux, le style de vie et la santé de la personne.

II.4.5. Le cuivre

II.4.5.1. Le cuivre dans le sol

Le cuivre est élément chimique métallique de couleur rouge-brun, de symbole **Cu** et est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments). Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 41 et 70 mg/kg selon les auteurs²⁰; elle est de l'ordre de 10 ppm²¹. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure.

Les teneurs moyennes en Cu d'un sol non contaminé sont comprises entre 13 et 24 ppm²². Rousseaux (1988) donne une concentration maximale "normale" de 100 ppm et une moyenne dans les sols de 20 ppm.

Les nombreuses formes minérales libérées au cours des processus d'altération sont très solubles²³, notamment en milieu acide. Le Cuivre est donc considéré comme l'élément le plus mobile des métaux lourds, par référence aux processus super gènes. Bien que la formule la plus commune soit, dans les sols, Cu^{2+} ; de nombreuses espèces chimiques sont également libérées au cours des processus d'altération. Parmi elles : Cu^{2+} ; CuOH^+ ; $\text{Cu}(\text{OH})^{-2}$; CuO ; $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$; CuCO_3 ; $\text{Cu}(\text{CO}_3)^{2-}$; $\text{Cu}(\text{OH})^{3-}$; $\text{Cu}(\text{OH})^{4-}$; CuO^{2-} . Il est facilement précipité en présence de différents anions, plus particulièrement les anions sulfures,

²⁰ P.H. Bourrelrier et J. Berthelin. **1998**. *Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion*. CR. Acc Sci, 42. Edition Lavoisier . Paris p98.

²¹ E.J. Underwood and N.F. Suttle. **1999**. *Copper*. In *The mineral nutrition of livestock*. 3rd Edition. CABI Publishing . Wallingford. Royaume-Uni, p283-342.

²² G.M. Hettiarachchi and G.M. Pierzynski. **2002**. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *J. Environ. Qual.* 31: 564-572.

²³ J.P. Dubois, N. Benitez, T. Liebig, M. Baudraz et F. Okopnik. **2002**. *Le cadmium dans les sols du haut jura suisse*. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord. INRA Editions . Paris, p46.

carbonates, hydroxydes. De sorte que finalement le Cu est très peu mobile dans les sols²⁴, sauf dans les conditions extrêmes d'acidité²⁵. Ceci fait que le principal danger du Cu vient de son accumulation à la surface des sols. Il semble que dans les sols cultivés très pauvres en argile, sable ou limon, les apports massifs opérés en surface (traitement fongicide) soient capables de migrer en profondeur.

II.4.5.2. L'origine de cuivre

Cuivre est principalement utilisé (seul ou sous forme d'alliage) dans la confection de feuilles métalliques, de câbles électriques ou de tuyaux (très largement utilisé pour les conduites d'eau), carbu râtes, agents de catalyse. La fabrication d'ustensiles de cuisine, Les canalisations des réseaux de distribution d'eau.

Aux teneurs naturelles, les sols se trouvent également enrichis par l'utilisation excessive de fertilisants et de produits agro sanitaires tels que les insecticides, les fongicides, les algicides qui sont à la base de sels de cuivre, notamment les sulfates de cuivre, l'utilisation directe des boues d'épuration sans oublier l'activité industrielle (bains de décapage et bains de plaquage dans l'industrie du cuivre et de ses alliages) ; les eaux de drainage des régions minières ; l'industrie électrique, les activités urbaines (ordures ménagères, brûlage de comestibles, circulation automobiles salage des routes²⁶.

II.4.5.3. Toxicité

Malgré la grande réactivité des ions cupriques, la toxicité du cuivre est relativement faible. A forte dose le cuivre devient toxique, d'où son usage en viticulture (comme fongicide), du fait qu'il a une affinité particulière pour l'azote des peptides (liaison de coordination), ce qui entraîne l'inactivation des enzymes contaminées. Les effets de toxicité chronique (cardio-vasculaires et hématologiques) ont été observés au cours des expérimentations sur les animaux²⁷, et par un apport excessif dans l'alimentation du bétail.

²⁴ D.C.;Adriano. **2001**. *Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry bio- availability and risks of metals*, 2nd Edition. New York: Springer-Verlag.

²⁵ P. Duchaufour. **2001**. *Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement*. Edition DUNOD . Paris, p331.

²⁶ M.J. Eick, J.D. Peak, P.V. **1999**. Brady and J.D. Pesek. Kinetics of lead dsorption/desorption on goethite: residence time effect, *J. Soil. Sci.* 164: 28-39.

²⁷ S.H. Badawy, M.I.D. Helal, **2002**. A.M. Chaudri, K. Lawlor and S.P. McGrath. Soil solid-phase controls lead activity in soil solution, *J. Environ. Qual.* 31: 162-167.

Chez l'homme la pathologie du cuivre est soit hypercuprémie comme dans le cas des maladies génétiques de Wilson (accumulation de cuivre dans le foie et les noyaux gris centraux) soit hypocuprémie comme dans le cas des maladies de Menkes (carence de cuivre)²⁸ 1 gramme de CuSO_4 constitue une dose mortelle ; pour plus de 44 mg/l d'eau de boisson, il y a manifestation de gastro-entérites, la toxicité chronique du cuivre n'a pas été démontrée chez l'homme, mais une partie de la population y est sensible..

II.4.6. Chrome

II.4.6.1. Le Chrome dans le sol

Le chrome fait partie de la série des métaux de transition, c'est un métal très dur, d'une couleur gris acier-argenté, occupe le 21ème rang dans le classement des éléments par ordre d'abondance, on le trouve entre 100 et 200 mg/kg dans la croûte terrestre sous la forme de dérivés. Le chrome est un élément essentiel pour les organismes.

Le Chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation : Cr^{3+} ; CrO^{4-} ; CrOH^{2+} ; $\text{Cr}(\text{OH})^3$; CrO , etc. D'après le Cr se trouve dans le sol sous deux formes : Cr (III) et Cr (VI). Le Cr (VI) est largement transformé en Cr (III) dans les sols et les sédiments (favorisé en conditions anaérobies et pH bas).

II.4.6.2. L'origine de Chrome

Ce métal utilisé principalement dans l'industrie, le chrome est produit en chauffant le minerai brut en présence de silicium ou d'aluminium.

Il est particulièrement cultivé dans la fabrication de l'acier et d'autres alliages, industrie de traitement de surface²⁹, de pigments et dans le traitement du cuir, du bois et de l'eau. Textile et aussi dans les engrais et peintures. De la sidérurgie et de la transformation des métaux ferreux, la production de matériaux de construction, comme le verre ou le ciment agents de blanchiment, bandes magnétiques, et les rejets issus des combustibles fossiles, qui contiennent des traces de ce métal (concentrations faibles).

II.4.6.3. Toxicité

Le chrome métal est biologiquement inerte et sans effets toxiques chez l'homme. Les

²⁸ B.J. Alloway. 1997. *The mobilisation of trace elements in soils. Contaminated soils*. INRA. Paris. France, p133-145.

²⁹ W. Smith and H. Javad. 2003. *Foundations of Materials Science and Engineering*. Edition McGraw-Hill Professional. ISBN: 0-07-292194-3, p223.

II.4.6.4. Toxicité

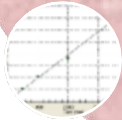
Le chrome métal est biologiquement inerte et sans effets toxiques chez l'homme. Les composés trivalents (Cr III) n'ont pas une toxicité bien établie. Ces composés sont les plus stables et ne sont que faiblement absorbés. Le chrome trivalent est la forme courante du chrome. Les composés hexavalent du chrome sont responsables des effets toxiques associés. Ils sont à l'origine de la plupart des intoxications aiguës ou chroniques³⁰. Les effets cytotoxiques des composés du chrome (CaCr₄, NaCr₄) altèrent les moyens de défense du poumon³¹. Le chrome hexavalent est le second allergène après le nickel.

Tableau II.2. Les concentrations des métaux lourds dans les sols selon la réglementation.

Les métaux	Teneur en (mg/kg) selon norme AFNOR
Plomb	100
Chrome	150
Cuivre	100
Nickel	50
Zinc	300

³⁰ A. Yukselen Y, Kaya A. **2008**. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Eng Geol* 102:38–45

³¹ P. Babula, V. Adam, R. Opatrilova, J. Zehnalek, L. Havel, R. Kizek, **2008**. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review, *Environmental Chemical Letter* 6:189–213.



Chapitre III.

La SAAF

III.1. Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

III.1.1. Introduction à la technique

La spectrométrie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solutions. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale et la plus stable des électrons est appelée *état de base*. Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée *état d'excitation*. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse.

Lors du procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée *lampe à cathode creuse*. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée¹.



Figure III.1. a *L'absorption atomique*

¹ Gestion des déchets dangereux GCI-63617. LABORATOIRE – Description des appareils et procédures. Département de génie civil ; Université Laval.

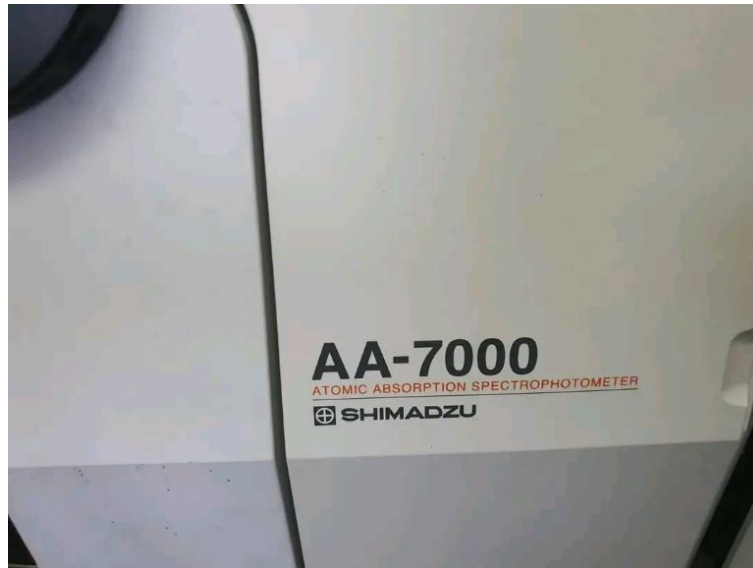


Figure III.1. b *L'absorption atomique*

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la *cellule d'absorption*. La cellule d'absorption est en fait une flamme générée par la combustion d'acétylène en présence d'oxygène. L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol et les place en travers du faisceau de la lampe à cathode creuse.

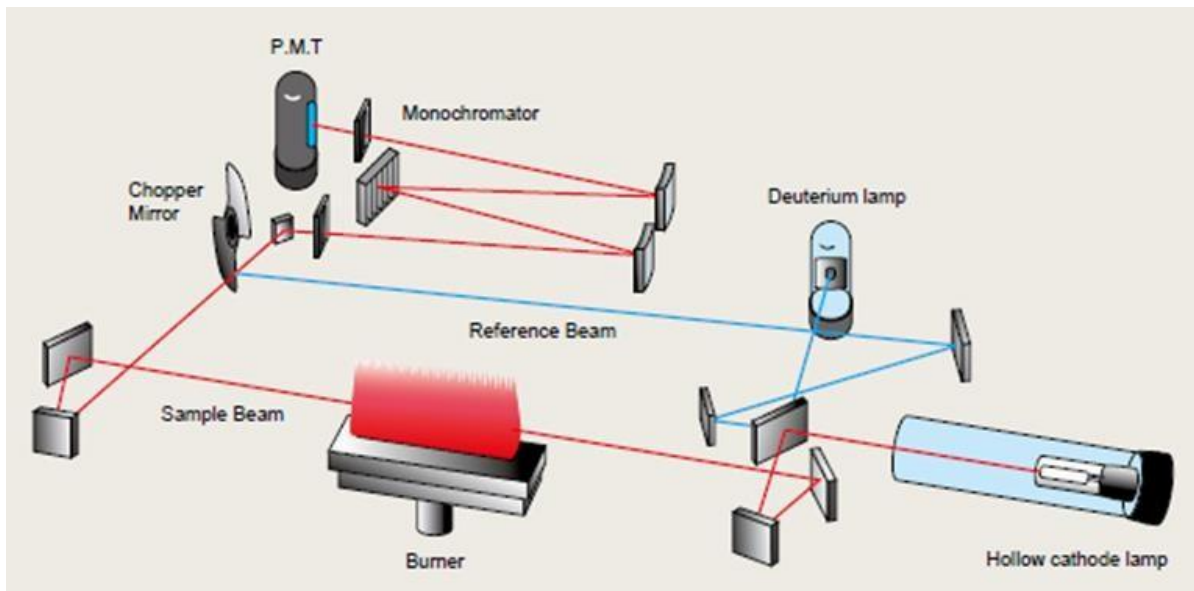
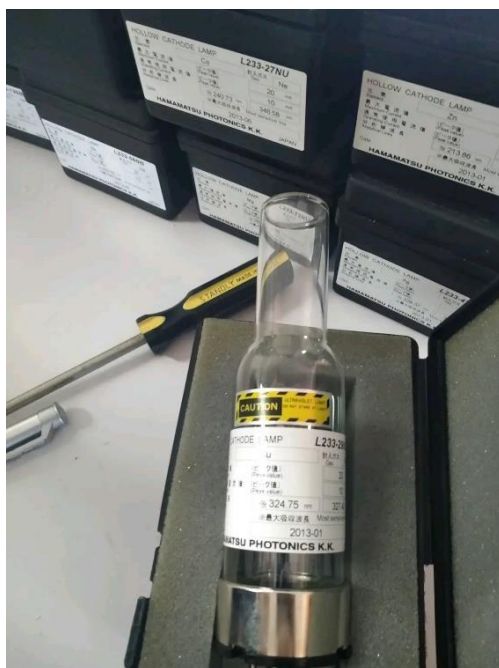


Figure III.2. *Principe du spectrophotomètre d'absorption atomique².*

² P. Duchaufour: Précis de Pédologie, 3e édition. Masson et Cie, Paris 1970. 482 S, 18 × 24 cm, 80 Fig., 23 Abb. (2 Farbtafeln). Brosch. 80 F, kart. 90 F

La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz contenu dans la lampe. Les ions de gaz vont ensuite entrer en collision avec la cathode, ce qui déloge des atomes métalliques. Ces atomes vont aussi entrer en collision avec les ions de gaz ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base ce qui produit l'énergie lumineuse désirée.



III.1.2. Fonctionnement de l'appareil

III.1.2.1. Mise en marche et optimisation du spectromètre

- 1- Mettre l'appareil à On.
 - 2- Appuyer sur **AA-BG** pour choisir la méthode d'analyse par absorption atomique avec correction automatique du bruit de fond.
 - 3- Choisir la cathode creuse correspondant à l'analyte qui est dosé et l'installer dans le compartiment à la droite de l'appareil.
 - 4- Appuyer sur **Param Entry**. À **Lamp Current** écrire la valeur du courant indiquée sur la lampe et appuyer sur **Enter**.
 - 5- Appuyer sur **Energy**.
 - 6- Ajuster le détecteur à la longueur d'onde d'absorption de l'élément à doser à l'aide de la roulette située à gauche de l'appareil. La longueur d'onde est ajustée lorsque l'énergie
-

affichée est maximale. Lorsque **CTS** est plus grand que 125, appuyer sur **Gain**.

7- Ajuster la largeur de la fente spectrale à 0,2 ou 0,7 nm selon l'élément à doser.

8- À l'aide des vis d'ajustements de la cathode creuse, ajuster cette dernière de manière à avoir le maximum d'énergie.

III.1.2.2. Ajustement du brûleur

1- Ajuster la hauteur du brûleur à environ 5 mm sous le faisceau de la lampe.

2- À l'aide des deux vis d'ajustement (translation horizontale et rotation) situées sous le brûleur, ajuster la fente du brûleur de manière parallèle avec le faisceau de la cathode.

III.1.2.3. Mise en marche du brûleur acétylène-air

1- Ouvrir les valves derrière l'appareil et ajuster la pression d'air à 60 lbs/po².

2- Ouvrir les valves du cylindre d'acétylène et ajuster la pression à la sortie du cylindre à 14 lbs/po². **Ne pas dépasser 15 lbs/po²**. Vérifier que la pression du cylindre est **supérieure à 75 lbs/po²**.

3- Placer le bouton **Oxidant** à la position **Air**.

4- À l'aide des vis situées sous les manomètres, ajuster le débit d'acétylène, **Fuel** à 2,5 (sous la bille), et le débit d'air, **Oxidant** à 4.

5- Appuyer sur **Ignite**.

III.1.2.4. Entrée des paramètres

Appuyer sur **Param Entry**, pour changer les titres appuyer et appuyer sur **Enter** pour valider.
LAMP CUR. : Lamp current. Courant indiqué sur la cathode creuse. Ne pas excéder la valeur indiquée.

INT. TIME: Integration time. Temps d'accumulation des cycles de lecture par l'appareil. Normalement entre 0,2 et 1 seconde.

REPLICATES: Nombre de lecture faites. Normalement entre 10-20.

AA TECHNIQUE: Mode d'analyse. Choisir FLAME (1), soit atomisation par flamme.

III.1.2.5 Analyses

1- Appuyer sur **Cont** et faire aspirer de l'eau déionisée. Appuyer sur **A/Z**.

2- Faire aspirer un étalon du domaine linéaire.

3- Ajuster le brûleur pour avoir le maximum d'absorbance. Prendre garde de ne pas obstruer le faisceau de la lampe avec le brûleur.

4- Appuyer sur **Data**.

- 5- Faire aspirer de l'eau déionisée et appuyer sur **A/Z**.
- 6- Faire aspirer l'étalon le plus dilué et appuyer sur **Read**. Noter l'absorbance et l'écart-type.
- 7- Répéter l'étape précédente pour tous les étalons.
- 8- Faire aspirer l'échantillon et appuyer sur **Read**. Noter l'absorbance et l'écart-type.

III.1.3. Courbe de calibration

À partir des lectures d'absorbance pour les étalons, tracer un graphique nuage de points (utiliser un chiffrier ex. EXCEL) de l'absorbance en fonction de la concentration. Tracer la courbe de régression linéaire et obtenir l'équation de la régression ainsi que le coefficient de détermination. L'équation de régression représente la courbe de calibration de l'appareil.

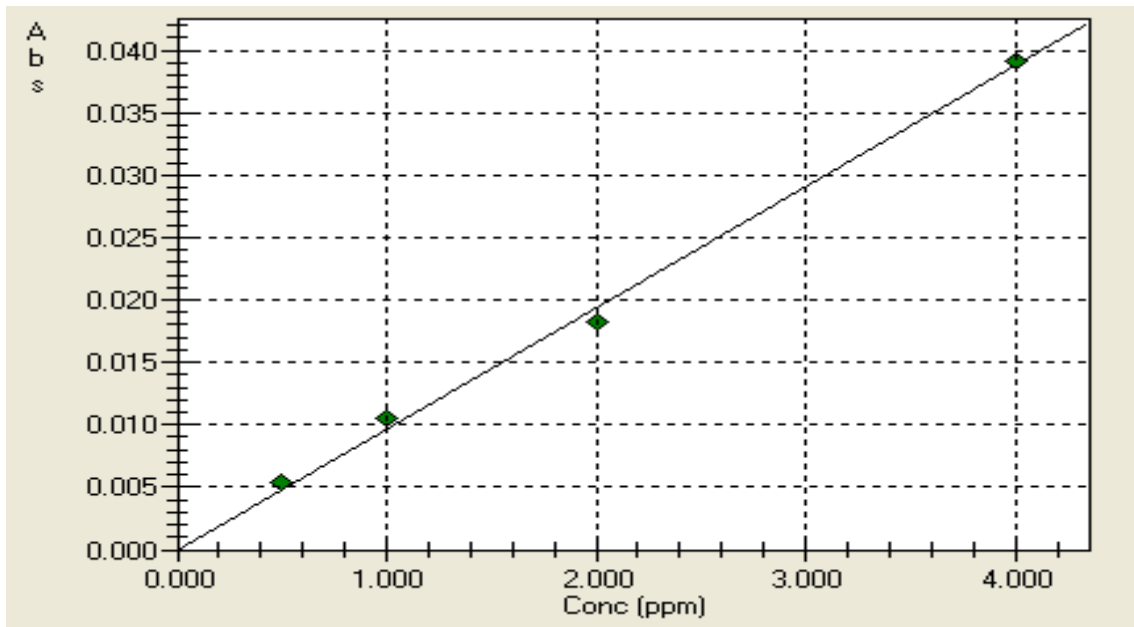


Figure III.3. *Interférences spectrales d'absorbance*

III.1.3.1. Dosage des échantillons

À l'aide de la courbe de calibration déterminer les concentrations des éléments à doser. Pour les échantillons dilués, multiplier la concentration déterminée par le facteur de dilution.

III.1.3.2. Expression des résultats

Exprimer les résultats obtenus en mg/kg selon la relation suivante :

$$\text{mg/kg} = (\text{mg/L} \times \text{dilution primaire} \times \text{dilution secondaire}) / \text{masse (g)}$$

III.1.3.3. Limite de détection

Exemples : Fe : 0.03 mg/L ; Pb : 0.18 mg/L ; Zn : 0.01 mg/L

III.1.4. 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

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.

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.



Chapitre IV.

ANNABA

IV.1. Présentation de la ville d'ANNABA

IV.1.1. Situation géographique de la ville

Annaba est une ville portuaire et industrielle située dans nord-est de l'Algérie, entre les latitudes $36^{\circ}30' N$ et $37^{\circ}30' N$ et longitude $7^{\circ}20'$ et $8^{\circ}40' E$. Sur la rive sud du bassin algéro-provençal, à l'extrémité nord-est de sa wilaya. Elle est distante de 600 km de la capitale Alger et 106 km la séparent de la frontière tunisienne. La ville s'élève au fond d'une baie ouverte à l'est sur le golfe d'Annaba. Elle est dominée à l'ouest par la chaîne de montagne de l'Edough (1 008 m d'altitude).

Communes limitrophes d'Annaba

Mer Méditerranée

Seraïdi



Mer Méditerranée

El Bouni



Figure IV.1. Situation géographique de la ville d'ANNABA.

IV.1.2. Population

En 2020, la population de la wilaya d'Annaba était de 640 050 habitants sur une superficie de 1 439 km² contre 453 951 en 1987. Et en 2008 elle compte 609 500 habitants sur une superficie de 1 412 km². La densité de population de la Wilaya d'Annaba est donc de 431,6 habitants par km² en 2008.

Tableau IV.1. *La densité de population de la Wilaya d'Annaba.*

2020	2008	1998	1987
640 050	609 500	555 485	453 951

IV.1.3. Relief et hydrographie

- Le massif de l'Edough : Annaba se situe sur le bord est de l'Edough, massif montagneux culminant à 1 008 m d'altitude.
- L'oued Seybouse : il a son embouchure (détournée au début des années 1970, à l'occasion de la construction d'une usine de production d'engrais chimiques) au sud-est de la ville qui rejoint la mer Méditerranée. Son bassin est le plus étendu d'Algérie et ses terres sont des plus fertiles.
- Le Lac de Fetzara : il est situé à l'ouest de la ville, à 14 km de la mer Méditerranée. Il s'allonge dans le sens est-ouest sur 17 km de long et sur 13 km de large. Il est limité au nord par le massif de l'Edough, par les collines de Aïn Berda au sud et les cordons dunaires situés à l'est et à l'ouest. À la périphérie du lac existent plusieurs agglomérations : au nord, le chef-lieu de la commune de Berrahal, au sud les territoires des communes d'El Eulma (Oued El Hout) et de Cheurfa et, à l'est, les petits villages d'El Gantra et d'Oued Zied

IV.1.4. Climat

Annaba bénéficie d'un climat méditerranéen. Elle est connue pour ses longs étés chauds et secs. Les hivers y sont doux et humides ; les jours de neige sont rares. Les pluies sont abondantes et peuvent être diluviennes. Il fait généralement chaud surtout de la mi-juillet à la mi-août¹

¹ « Weather Statistics: Annaba, Algeria » [archive], sur www.weatherbase.com (consulté le 17 mars 2011).

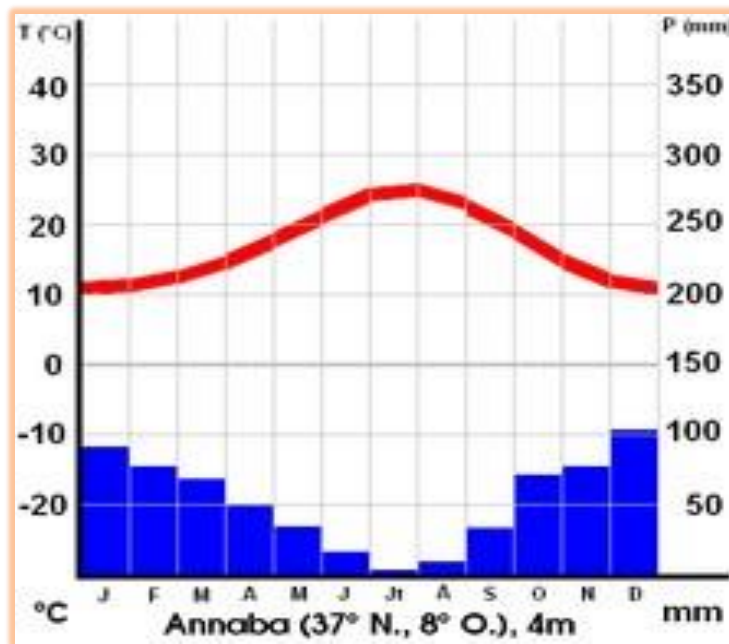


Figure IV.2. Température et pluviométrie à Annaba.

IV.1.5. Transports

Annaba dispose d'une gare ferroviaire située à proximité de la gare maritime et de la gare routière. L'aéroport d'Annaba - Rabah Bitat est situé à 9 km au sud de la ville. Des vols opérés par la compagnie Air Algérie relient Annaba à Alger et à Oran, et aux villes françaises de Paris, Lyon, Marseille et Nice, à la ville turque d'Istanbul ainsi qu'à Milan en Italie. Des liaisons avec des villes d'Arabie saoudite sont également effectuées lors du pèlerinage de la Mecque. La ville est dotée d'un port faisant partie des dix ports de commerce algériens et abritant des bateaux qui assurent le transport de passagers jusqu'à Marseille ou l'Italie. Aéroport d'Annaba Rabah Bitat, situé au sud-Est de la ville. Une nouvelle gare maritime y est en construction. Sa mise en service est prévue pour la fin de l'année 2019 ²

IV.1.6. Urbanisme

L'agglomération englobe les villes d'El Bouni, El Hadjar et Sidi Amar, qui forment à présent une véritable couronne autour de la ville d'Annaba et dont les liens avec cette dernière sont de plus en plus denses. La ville s'est considérablement développée depuis l'implantation de l'usine métallurgique d'El Hadjar (à une dizaine de kilomètres au sud) qui draine de la main d'œuvre de toute la région. Le centre-ville d'Annaba, où est situé le cours de la Révolution (ancien cours Bertagna), déborde d'arcades en tous genres où s'abritent restaurants, terrasses et kiosques divers.

² « Gare maritime de Annaba » [archive]

IV.1.7. Economie

IV.1.7.1. Industrie

L'agglomération d'Annaba constitue le deuxième pôle industriel du pays après celui de la capitale Alger. La ville est un important lieu pour la sidérurgie³, avec le complexe sidérurgique d'El Hadjar (qui est le plus grand d'Afrique) privatisé en 2001 et renationalisé en octobre 2013 après le basculement de 51 % du capital sous le contrôle de l'État algérien par le rachat des parts d'ArcelorMittal qui demeure cependant le maître-d'œuvre du site⁴. Situé à huit kilomètres au sud de la ville, il s'étend sur 800 hectares, est associé à l'exploitation des mines d'Ouenza et de Bouhadjar, comprend deux hauts fourneaux, trois aciéries et des laminoirs à chaud, à froid et à fil et rond. Les industries du phosphate et du métal sont présentes à travers le complexe phosphatier de la Seybouse et le complexe métallurgique d'Allelik.

L'industrie privée est très importante à Annaba et se concentre notamment dans l'agro-alimentaire, la transformation métallique, le bois et ses dérivés, le BTP.

Les zones industrielles occupent près de 400 ha entre Pont Bouchet, Meboudja, Berrahal, Kherraza. Des zones d'activités sont situées dans la banlieue de la ville, à Sidi Salem, El-Eulma et Oued El-Aneb. L'extension de la zone industrielle d'Annaba est associée à la construction de la nouvelle ville de Draa Errich, distante de 20 km.

IV.1.7.2. Tourisme

La ville d'Annaba est une des principales communes touristiques d'Algérie mais elle reste encore assez peu fréquentée par les étrangers. Annaba a vu la mise en place d'un plan d'aménagement touristique qui sera destiné à promouvoir ce secteur dans les années à venir, elle dispose d'immenses plaines longeant des montagnes, tel que les monts de l'Edough. La ville ainsi que son agglomération sont bordées par près de quarante kilomètres de côtes, ces plages attirent durant l'été des milliers de touristes nationaux.

³ <http://ensmm-annaba.org/?q=ecole/Annaba> [archive].

⁴ [ArcelorMittal cède la majorité du complexe sidérurgique d'El Hadjar à l'État algérien](#) [archive], www.econostrum.info, 6 octobre 2013

IV.1.8. Demographie

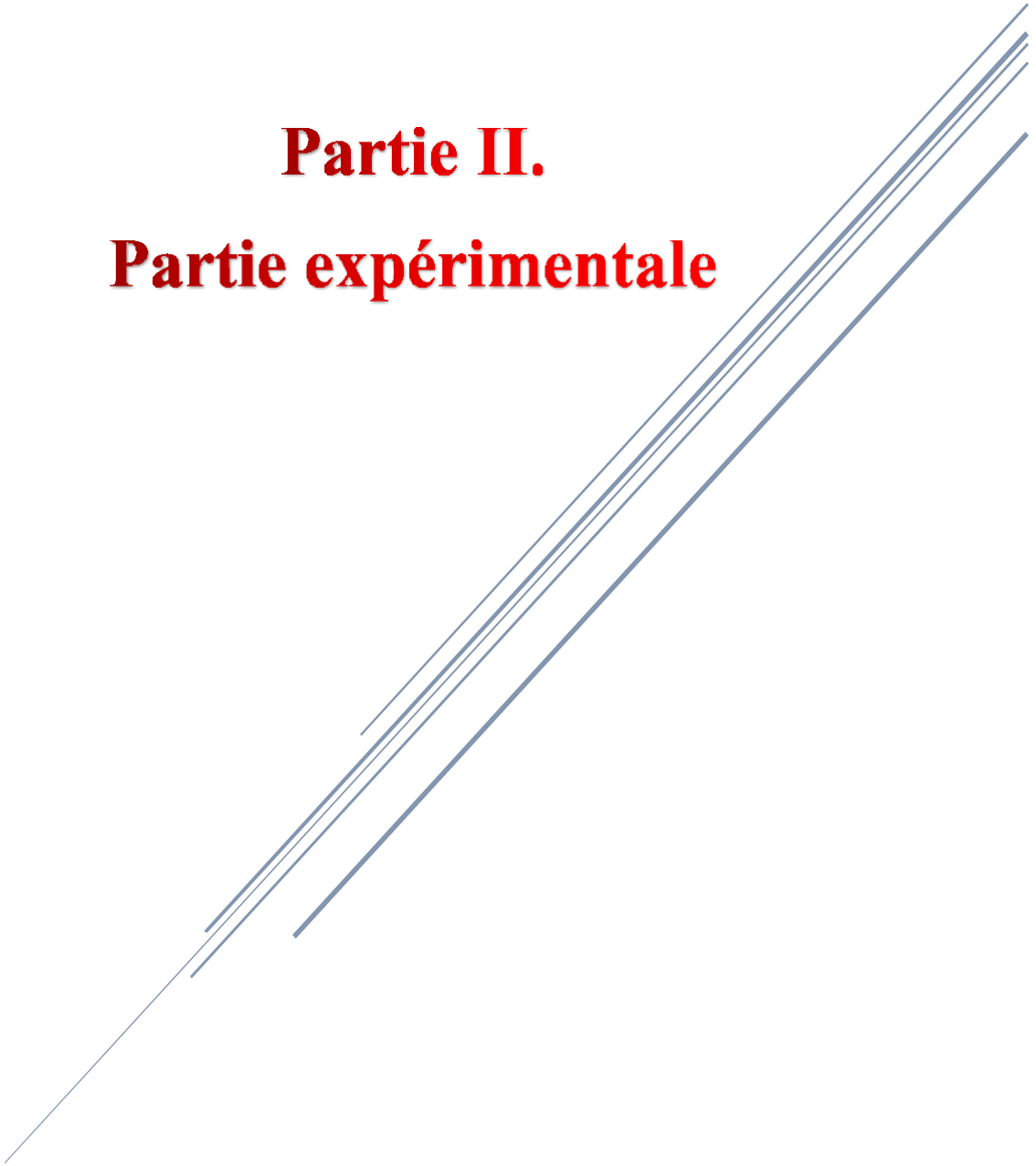
La ville d'Annaba comptait 257 359 habitants en 2008 (Recensement général de la population et de l'habitat). Son agglomération comptait 359 657 (avec 111 956 habitants à El Bouni en 1998). Si l'on y inclut El Hadjar, et Sidi Amar dont les extrémités tendent à se rejoindre, c'est près de 500 000 personnes qui appartiennent au « Grand Annaba ». La métropole d'Annaba comptait 1 000 000 habitants en 2008 si on ajoute les villes très proches comme Berrahel la nouvelle ville Mostafa Ben Aouda Echat Ben Mhidi Drean ..

2008 : Population provisoire (enquête annuelle). (Source : Historique de population)

IV.1.9. Les différents facteurs de pollution dans la ville d'ANNABA

La ville industrielle d'Annaba souffre énormément de la pollution. Elle a affecté négativement la santé des habitants qui ont des problèmes notamment respiratoires. Nous nous sommes alors interrogés sur les différentes sources de pollution et les moyens de les combattre. Après enquête, nous avons trouvé les sources de pollution que sont la pollution atmosphérique, l'industrie, la circulation automobile, la décharge publique, la haute tension, les eaux usées et la pollution acoustique. Pour lutter contre la pollution, la ville doit disposer d'un centre de gestion satellite des ressources naturelles. Les dangers, les risques technologiques et les risques dus aux activités humaines. Il est également nécessaire de mobiliser tous les acteurs impliqués dans le domaine, de sensibiliser les habitants et de respecter les réglementations internationales et les législations nationales.

Partie II.
Partie expérimentale





Chapitre I.
Matériels et
méthodes

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de Département de Science de la matière, Faculté des sciences exacte, Université Larbi tebessi Tébessa en collaboration avec le Centre de Recherche en Biotechnologie de Constantine (CRBt).

I.1. Site étudié

ANNABA est une ville portuaire et industrielle située dans nord-est de l'Algérie, entre les latitudes $36^{\circ}30' N$ et $37^{\circ} 30' N$ et longitude $7^{\circ} 20' E$ et $8^{\circ} 40' E$ (Figure I.1). Sur la rive sud du bassin algéro-provençal, à l'extrémité nord-est de sa wilaya. Elle est distante de 600 km de la capitale Alger et 106 km la séparent de la frontière tunisienne. La ville s'élève au fond d'une baie ouverte à l'est sur le golfe d'Annaba. Elle est dominée à l'ouest par la chaîne de montagne de l'Edough (1 008 m d'altitude). Elle s'étend sur une superficie de 1 439 km², regroupant une importante population, estimée à plus de 640 050 habitants (2020). Le climat est typiquement méditerranéen, avec une moyenne annuelle température de $18^{\circ}C$ et une pluviométrie annuelle allant de 650 à 1000 mm avec un pic hivernal et un déclin pendant l'été¹.



Figure I.1. Emplacement de la zone d'étude

I.1.1. Echantillonnage

Un total de 25 échantillons de sol de surface a été collecté dans la région d'ANNABA, en fonction de ses différentes activités du sol (Tableau I.1), qui sont des terrains industriels,

¹ Debieche, T.H., 2002. *Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle eApplication à la basse plaine de la Seybouse (Nord-Est Algérien)*. Thèse d'Etat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté.

résidentiels, jardins, cimetières et parcs. Les coordonnées géographiques ont été prises à chaque point d'échantillonnage à l'aide d'un GPS (Figure I.2). Les échantillons ont été prélevés en Novembre, Décembre 2021 et Janvier 2022 à une profondeur de 0 à 2 cm, d'environ 1kg. Les points de prélèvement ont été systématiquement répartis dans la ville d'ANNABA et ses environs, basés sur une grille régulière de 1x1 km pour 25 points d'échantillonnage à l'aide d'une cuillère en acier inoxydable, puis placés dans un sac en polyéthylène et transportés au laboratoire². Les échantillons de sol de surface ont été séchés à l'air et homogénéisés à l'aide d'un pilon et d'un mortier. Après le processus d'homogénéisation, les échantillons ont été passés à travers un tamis à mailles de 2 mm et stockés dans des sacs en polyéthylène. Afin d'assurer le contrôle de qualité, tous les appareils ont été lavés à l'acide pendant une nuit et rincés avec de l'eau désionisée avant d'être utilisés.

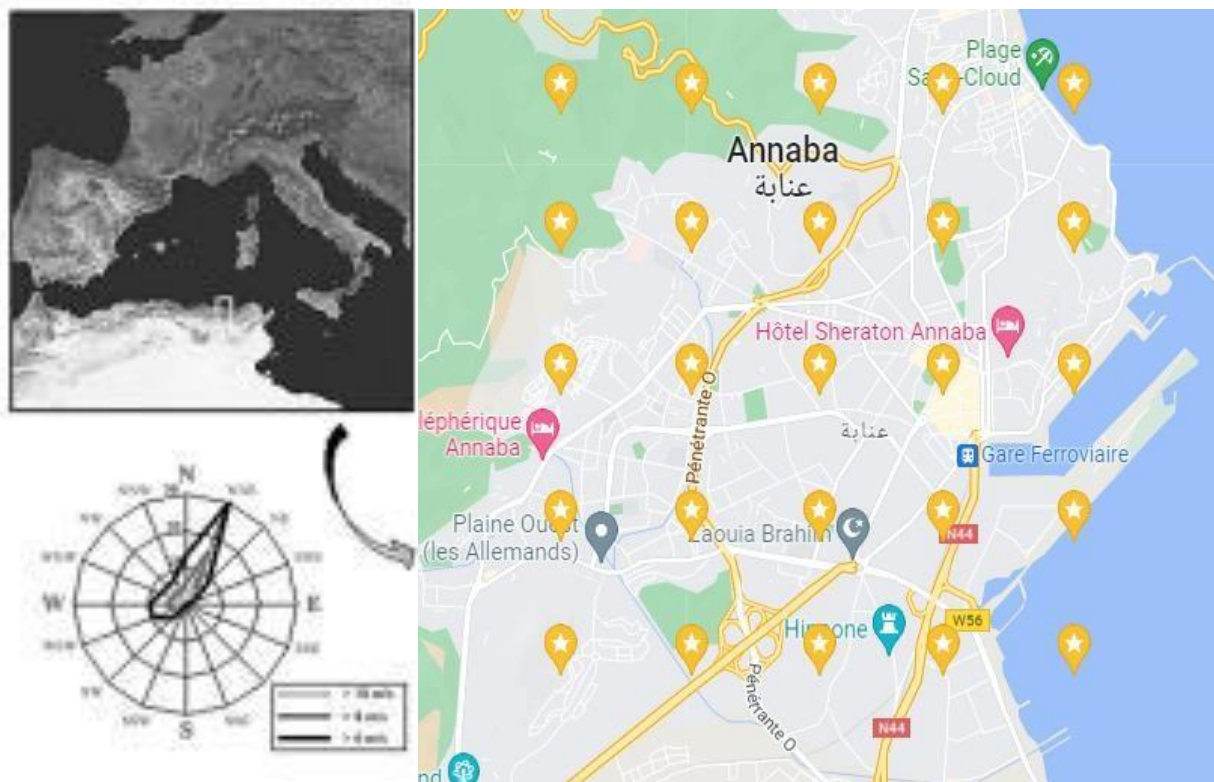


Figure I.2. Emplacement de la zone d'étude avec les 25 points d'échantillonnage

² S. Maas a, R. Scheifler a, M. Benslama b, N. Crini a, E. Lucot a, Z. Brahmia b, S. Benyacoub b, P. Giraudoux a., 2010. Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. *Environmental Pollution*. 158: 2294-2301.

Tableau I.1. Représentation des coordonnées GPS des points de prélèvement des échantillons.

Site	N Latitude	E Longitude
Ech01	36°55'05	7°43'24
Ech02	36°55'05	7°44'05
Ech03	36°55'05	7°44'45
Ech04	36°55'05	7°45'24
Ech05	36°55'05	7°46'05
Ech06	36°54'33	7°43'24
Ech07	36°54'33	7°44'05
Ech08	36°54'33	7°44'45
Ech09	36°54'33	7°45'24
Ech10	36°54'33	7°46'05
Ech11	36°54'00	7°43'24
Ech12	36°54'00	7°44'05
Ech13	36°54'00	7°44'45
Ech14	36°54'00	7°45'24
Ech15	36°54'00	7°46'05
Ech16	36°53'26	7°43'24
Ech17	36°53'26	7°44'05
Ech18	36°53'26	7°44'45
Ech19	36°53'26	7°45'24
Ech20	36°53'26	7°46'05
Ech21	36°52'55	7°43'24
Ech22	36°52'55	7°44'05
Ech23	36°52'55	7°44'45
Ech24	36°52'55	7°45'24
Ech25	36°52'55	7°46'05

I.2. Mesure du pH

Le pH des sols est une donnée essentielle car l'existence d'une phase minérale, sa spéciation et sa toxicité sont autant des paramètres liés au pH du milieu³. La mesure du pH d'une suspension de sol dans l'eau rend compte de la concentration en ions H_3O^+ à l'état dissocié dans le liquide surnageant.

Un pH-mètre numérique inoLab pH 7310 équipé d'une combinaison d'électrode de verre et de calomel a été utilisé pour la mesure du pH (Figure I.3). On a pesé avec précision 10 g de l'échantillon de sol broyé et tamisé dans un bécher en verre propre de 50 ml et on a ajouté 25 ml d'eau tiède désionisée pour former une solution à 1 : 2,5 de sol / eau. Ensuite, le bécher contenant le mélange a été placé sur un agitateur automatique et agité pendant 30 min⁴. Pour mesurer le pH, le compteur a été étalonné avec les solutions tampons standard à pH 4 et 7 avant utilisation

Les mesures de pH des mélanges sol / eau ont été effectuées immédiatement après le transfert des échantillons de sol au laboratoire. Les mesures ont été effectuées en immergeant les sondes de pH-mètre étalonnées dans la partie supérieure de la solution de suspension des mélanges jusqu'à ce que les lectures soient stables⁵.

On compare les valeurs du pH selon l'échelle de *Gaucher* (Tableau I.2)



Figure I.3. pH-mètre numérique inoLab pH 7310

³ Duthyl J., 1988. Guide des analyses courantes en pédologie. Choix, expression, présentation, interprétation. INRA, Paris, p 172.

⁴ Odiyo J O, Bapela H M, Mugwedi R, Chimuka L, 2005. Metals in environmental media: A study of trace and platinum group metals in Thohoyandou, South Africa. *Water*. 31 (4): 581-587

⁵ Binggan W;ei a,b, Linsheng Yang a, 2010. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*. 94:99–107.

Tableau I.2. La gamme de pH des sols⁶.

pH	Désignation des sols
3 - 4,5	Extrêmement acides
4,5 – 5	Très fortement acides
5 - 5,5	Très acides
5,5 – 6	Acides
6 - 6,75	Faiblement acides
6,75 - 7,25	Neutres
7,25 - 8,5	Alcalins
8,5	Très alcalins

I.3. Technique d'analyse des métaux lourds (SAAF)

I.3.1. Principe

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon. Elle fait partie des méthodes classiques d'analyse en chimie analytique. Basée sur des méthodes optiques, elle conduit aussi bien à des résultats qualitatifs qu'à des données quantitatives. L'absorption est utilisée généralement pour faire un dosage d'un élément⁷.

Les concentrations en métaux lourds ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAAF; Shimadzu AA-7000)⁸ au sein de Centre de Recherche en Biotechnologie (CRBt) de Constantine (Figure I.4). Cette méthode était la plus pratique et pouvait être adaptée de manière appropriée à une concentration de mesure supérieure à 30 éléments et une calibration de courbe de 1-5mgL⁻¹.

Les caractéristiques de l'appareil utilisé ainsi que les conditions sont répertoriées dans le tableau I.4.

⁶ Gauchers F, & Soltser H, **1981**. Base de la production végétale : le sol, Edition Techniques agricoles. p 829

⁷ Sarmani, S. B. **1989**. The determination of heavy metals in water, suspended materials and sediments from Langat River, Malaysia. *Hydrobiologia*, 176(1), 233–238.

⁸ PINTA M., **1973**. Méthodes de références pour détermination des éléments dans végétaux : Détermination des éléments Ca, Mg, Fe, Mn, Zn et Cu par absorption atomique, *Oléagineuse*, 28 : 87-92.

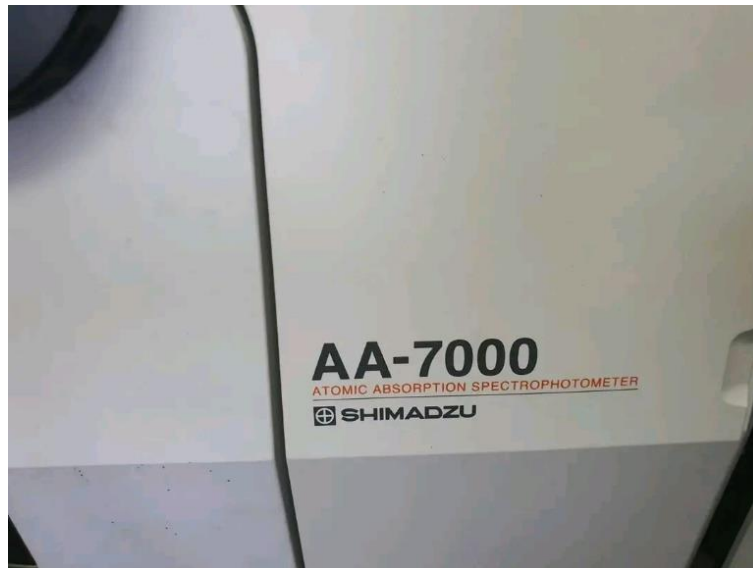


Figure I.4. Schéma de l'absorption atomique

Tableau I.3. Analyse instrumentale des éléments respectifs par SAA

Élément	Longueur d'onde (nm)	Concentration (ppm)	Coefficient de Correlation (r)	Récupération (%)	Limite de détection (mg / L)
Zn	307.59	0.2, 0.5, 1.0	1.0000	100.2	0.04
Pb	283.30	0.5, 1.0, 2.0	1.0000	99.9	0.25
Cr	425.447	0.25, 0.5, 1.0	0.9999	98.8	0.2
Cu	327.40	0.1, 0.5, 1.0	0.9974	97.9	0.1

L'analyse des éléments traces métalliques a été réalisée par la méthode d'attaque acide (l'eau régale).

I.3.2. Préparation des étalons pour les courbes d'étalonnages

Avant de faire passer les solutions obtenues, les courbes d'étalonnages doit d'être préparé pour chaque élément (Cr, Cu, Pb et Zn) suivant les étapes :

I.3.2.1. Préparer la solution mère

Nous avons pesé 1 g de nitrate de Pb pour 0,5 ml d' HNO_3 et 0,5 ml d'eau distillé puis mélanger et verser dans une fiole de jaugé de 500 ml et compléter avec de l'eau distillé jusqu'au très de jaugé. Les mêmes étapes ont été suivies pour la préparation des solutions mères des autres éléments.

I.3.2.2. Préparation des étalons pour le Pb

La gamme d'étalonnage du Pb : 0,1-15 mg/L. On a préparé des étalons de 50 ml comme suite:

15 mg/L ----- 1000 ml Correspond à 0,75 mg/L----- 50 ml

On divise 0,75 par 4 pour avoir les nouvelles concentrations des 4 étalons et on calcule avec la relation de trois les différents volumes qu'on doit prélever de la solution mère les mettre dans des fioles de jaugés de 50 ml puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jaugé, les mêmes étapes ont été suivi pour les autres éléments. Le tableau I.4 représente les concentrations des étalons préparés.

I.3.3. Minéralisation

L'étape de digestion est une étape essentielle car elle limite les interférences liées à la matière organique. Dans notre étude, la minéralisation humide a été favorisée et réalisée comme suit: Un échantillon de 5 g de l'échantillon de sol a été digéré dans une solution contenant 5 ml d'acide nitrique (65%), 10 ml d'acide chlorhydrique (37%) et 10 ml d'eau. L'ensemble est maintenu dans un bain de sable à une température d'environ 300°C jusqu'à séchage complet de l'échantillon. On ajoute 50 ml d'eau à l'échantillon. Après agitation et filtration, Les échantillons sont mis dans des flacons en verre étiquetés et conservés. Les concentrations en métaux totaux ont ensuite été déterminées dans des échantillons acides en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique à la flamme pour le Pb, le Zn, le Cr et le Cu⁹.

L'organigramme ci-dessous illustre les étapes précédentes

⁹ Y. Zhao, X. Shi, B. Huang, D. Yu, H. Wang, W. Sun, I. Oboern, K. Blomback, **2007**. Spatial distribution of heavy metals in agricultural soils of an industry-based peri-urban area in Wuxi, China, *Pedosphere*. 17: 44–51

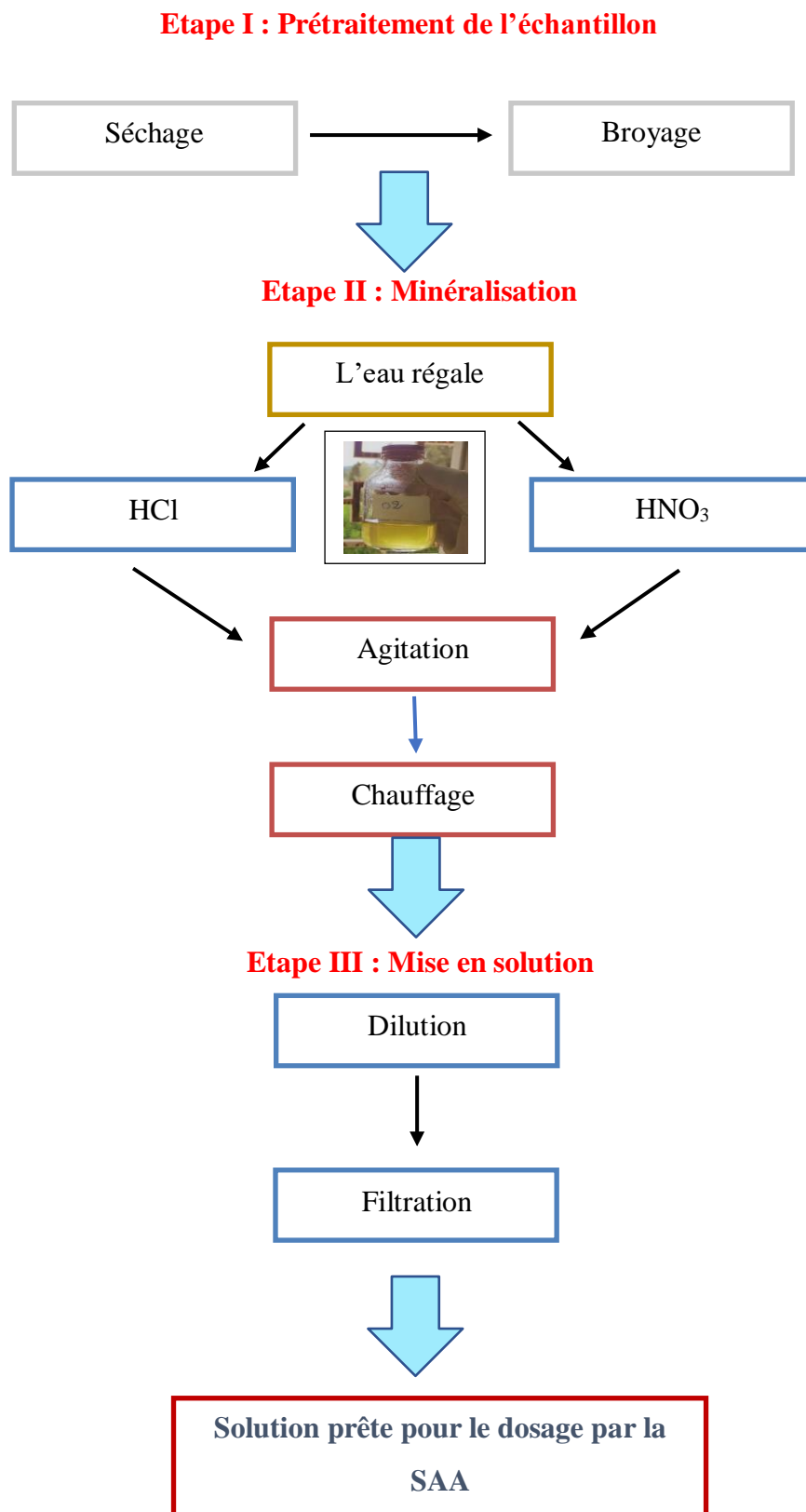
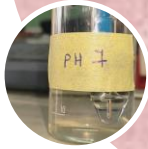


Figure I.5. Organigramme des étapes de préparation des échantillons du sol



Chapitre II.
Resultats et
Discussions

Dans ce chapitre nous allons exposer la totalité des résultats obtenus le long de notre étude.

II.1. Résultats des mesures physico-chimiques du sol

Les résultats de caractérisation physicochimiques de 25 échantillons de sol basés sur une grille régulière de 1x1km pour 25 points sont récapitulés dans des Tableau et illustrés dans des Figure.

II.1.1. Evolution du pH

Les résultats de la mesure du pH des échantillons du sol sont représentés dans le Tableau II.1 et sous forme graphique dans la Figure II.1.

Tableau II.1. Positions et pH de 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA

	N Latitude	E Longitude	pH
Ech01	36°55'05	7°43'24	7,5
Ech02	36°55'05	7°44'05	7,7
Ech03	36°55'05	7°44'45	7,8
Ech04	36°55'05	7°45'24	7,7
Ech05	36°55'05	7°46'05	7,7
Ech06	36°54'33	7°43'24	7,8
Ech07	36°54'33	7°44'05	7,8
Ech08	36°54'33	7°44'45	7,7
Ech09	36°54'33	7°45'24	7,6
Ech10	36°54'33	7°46'05	7,7
Ech11	36°54'00	7°43'24	7,7
Ech12	36°54'00	7°44'05	7,7
Ech13	36°54'00	7°44'45	7,7
Ech14	36°54'00	7°45'24	7,6
Ech15	36°54'00	7°46'05	7,6
Ech16	36°53'26	7°43'24	7,5
Ech17	36°53'26	7°44'05	7,4
Ech18	36°53'26	7°44'45	7,2
Ech19	36°53'26	7°45'24	7,3
Ech20	36°53'26	7°46'05	7,9
Ech21	36°52'55	7°43'24	7,5
Ech22	36°52'55	7°44'05	7,7
Ech23	36°52'55	7°44'45	7,6
Ech24	36°52'55	7°45'24	7,6
Ech25	36°52'55	7°46'05	7,9

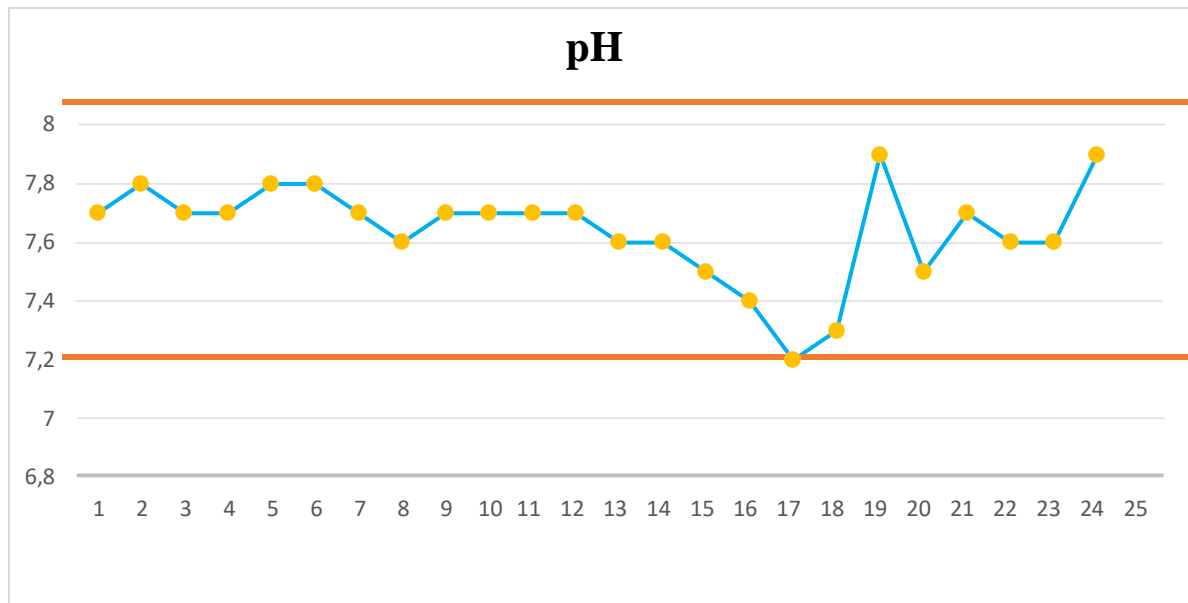


Figure II.1. Histogramme de pH pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA.

Le pH est le premier indicateur de toute évolution physico-chimique des sols. La variation de pH (naturelle ou anthropique) semble être le coefficient dont l'action sur la mobilité des métaux lourds est la plus déterminante^{1,2}.

Les valeurs du pH du sol dans la région d'ANNABA mesurées durant 25 échantillons de sol montrent que la valeur minimale de pH= 7,2 et la valeur maximale du pH= 7,9 avec une moyenne de pH= 7,6 et un écart type de 0,164 ce qui indique que le sol est de type alcalin³. L'alcalinité du sol attribuée à la présence de carbonates dans le sol.

¹ W. Smith and H. Javad. **2003**. *Foundations of Materials Science and Engineering*. Edition McGraw-Hill Professional. ISBN : 0-07-292194-3, p 223.

² A. Manceau, M.C. Boisset, J.L. Sarret, J.L. Hazemann, M. Mench, P.Cambier and R. Prost. **1996**. Direct determination in contaminated soils by EXAFS spectroscopy, *J. Environ. Sci. Technol.* 30: 1540-1552.

³ Manta, D., Angelone, M., Bellanca, A., Neri, R., Sprovieri, M., **2002**. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci. Total Environ.* 300 : 229–243.

II.2. Teneurs totales des ETM dans le sol

Nous représentons ci-dessous les concentrations des ETM dans les sols de la région de la ville d'ANNABA (mg Kg^{-1}) par rapport aux valeurs limites réglementaires françaises décrites par AFNOR U44-041⁴.

Les concentrations de Cr, Cu, Pb, et Zn pour 25 échantillons du sol de la région de la ville d'ANNABA, ainsi que les valeurs de fond des ETM dans le sol sont récapitulés dans des Tableau (II.2, II.3, II.4, II.5)

Le logiciel GIS peut être utilisé pour produire des cartes de répartition spatiale et identifier les sources potentielles de ETM dans les zones urbaines⁵. Dans la présente étude, les concentrations en Cr, Cu, Pb et Zn ont été interpolées par krigeage.

II.2.1. Le Chrome

Les concentrations totales du Cr dans le sol de la région de la ville d'ANNABA montrent que la médiane des teneurs est de $49,68 \text{ mg kg}^{-1}$. Ces teneurs varient entre une valeur minimale de l'ordre de $15,24 \text{ mg kg}^{-1}$ et une concentration maximale de l'ordre $89,71 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tableau II. 2). D'une manière générale, les teneurs en Cr obtenues au cours de notre étude ne dépassent pas la limite réglementaire donc ils sont relativement faibles.

Les concentrations de Cr observées dans les sols de la région de la ville d'ANNABA sont en accord avec les valeurs de fond pédo-géochimiques^{6,7}. Les faibles concentrations de Cr mesurées dans les sols de notre échantillon principal suggèrent que les activités agricoles n'utilisent pas de matériaux contenant du Cr ou n'ont pas encore conduit à une contamination de la zone.

La courbe de concentration du Cr dans les zones urbaines de la ville d'ANNABA sont présentées dans la figure qui suivent (Figure II.2)

⁴ Agence Française de NORmalisation (AFNOR), **1996**. *Qualité des sols*. Recueil de normes Françaises 1996. AFNOR, Paris.

⁵ Li X D, Lee S L, Wong S C, Shi WZ, Thornton I, **2004**. The study of metal contamination in urban soils of Hong Kong using a GIS-based approach. *Environmental Pollution*. 129(1): 113–124.

⁶ McGrath, S.P., **1995**. *Chromium and nickel*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 152-178.

⁷ Möller, A., Müller, H.W., Abdullah, A., Abdelgawad, G., Utermann, J., **2005**. Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta. *Geoderma*. 124: 63-71

Tableau II.2. Concentrations de Cr dans les sols de la ville d'ANNABA (mg kg^{-1}) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.

	Position		Cr
	N Latitude	E Longitude	
Ech01	36°55'05	7°43'24	32,05
Ech02	36°55'05	7°44'05	72,10
Ech03	36°55'05	7°44'45	23,25
Ech04	36°55'05	7°45'24	80,57
Ech05	36°55'05	7°46'05	35,24
Ech06	36°54'33	7°43'24	48,23
Ech07	36°54'33	7°44'05	15,24
Ech08	36°54'33	7°44'45	85,38
Ech09	36°54'33	7°45'24	49,68
Ech10	36°54'33	7°46'05	62,54
Ech11	36°54'00	7°43'24	31,56
Ech12	36°54'00	7°44'05	78,25
Ech13	36°54'00	7°44'45	42,79
Ech14	36°54'00	7°45'24	89,71
Ech15	36°54'00	7°46'05	42,56
Ech16	36°53'26	7°43'24	69,63
Ech17	36°53'26	7°44'05	54,28
Ech18	36°53'26	7°44'45	45,92
Ech19	36°53'26	7°45'24	37,58
Ech20	36°53'26	7°46'05	55,43
Ech21	36°52'55	7°43'24	41,34
Ech22	36°52'55	7°44'05	47,39
Ech23	36°52'55	7°44'45	58,36
Ech24	36°52'55	7°45'24	69,45
Ech25	36°52'55	7°46'05	70,56
Intervalle			15,24-89,71
Moyenne			53,56
Valeurs de fond			61
Limite réglementaire			150

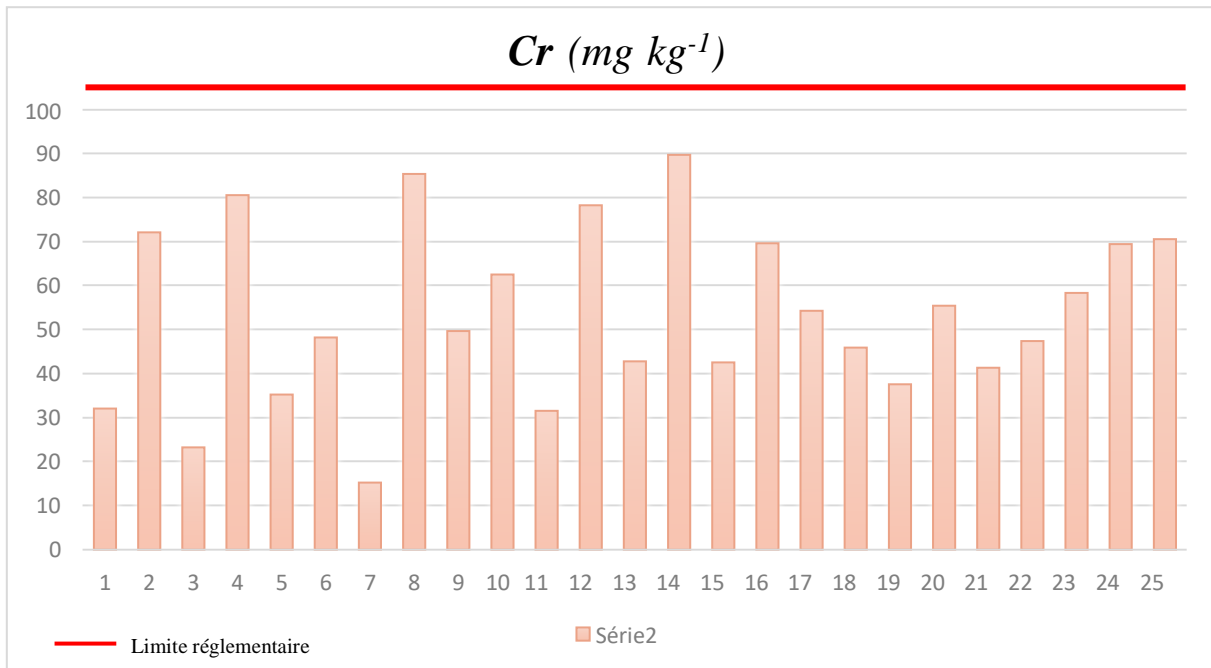


Figure II.2. Histogramme de concentration du Chrome pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA.

II.2.2. Le Cuivre

La plage des concentrations de Cu est comprise entre 26,95 à 109,68 mg kg⁻¹. La valeur de concentration médiane du Cu est de 52,8 mg kg⁻¹ (Tableau II.3). Cette valeur est similaire à celles obtenues dans les sols « naturels » en Espagne⁸ et correspond aux valeurs de fond typiques dans les sols non pollués⁹. Cependant, la limite réglementaire française AFNOR U44-041 (100 mg kg⁻¹) est respectée pour tous les échantillons. Habituellement, la contamination du sol par le Cu provient de matières agricoles (et en particulier de fongicides comme la bouillie bordelaise)¹⁰ ou de dépôts atmosphériques provenant de sources industrielles¹¹. Ainsi, il est probable que les concentrations de Cu dans la plaine agricole

⁸ Navas, A., Machin, J., 2002. Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*. 17: 961-973.

⁹ Baker, D.E., Senft, J.P., 1995. *Copper*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 179-205.

¹⁰ Y. Zhao, X. Shi, B. Huang, D. Yu, H. Wang, W. Sun, I. Oboern, K. Blomback, 2007. Spatial distribution of heavy metals in agricultural soils of an industry-based peri-urban area in Wuxi, China, *Pedosphere*. 17: 44-51

¹¹ Odiyo J O, Bapela H M, Mugwedi R, Chimuka L, 2005. Metals in environmental media: A study of trace and platinum group metals in Thohoyandou, South Africa. *Water*. 31 (4): 581-587.

proviennent des activités agricoles plutôt que des activités industrielles de l'usine métallurgique.

Tableau II.3. Concentrations de Cu dans les sols de la ville d'ANNABA (mg kg^{-1}) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.

	Position		
	N Latitude	E Longitude	Cu
Ech01	36°55'05	7°43'24	32,05
Ech02	36°55'05	7°44'05	30,56
Ech03	36°55'05	7°44'45	62,35
Ech04	36°55'05	7°45'24	68,23
Ech05	36°55'05	7°46'05	72,54
Ech06	36°54'33	7°43'24	69,45
Ech07	36°54'33	7°44'05	41,28
Ech08	36°54'33	7°44'45	26,95
Ech09	36°54'33	7°45'24	41,66
Ech10	36°54'33	7°46'05	37,52
Ech11	36°54'00	7°43'24	51,54
Ech12	36°54'00	7°44'05	39,94
Ech13	36°54'00	7°44'45	99,68
Ech14	36°54'00	7°45'24	87,56
Ech15	36°54'00	7°46'05	54,23
Ech16	36°53'26	7°43'24	68,65
Ech17	36°53'26	7°44'05	45,87
Ech18	36°53'26	7°44'45	52,24
Ech19	36°53'26	7°45'24	47,82
Ech20	36°53'26	7°46'05	44,36
Ech21	36°52'55	7°43'24	52,80
Ech22	36°52'55	7°44'05	77,25
Ech23	36°52'55	7°44'45	50,29
Ech24	36°52'55	7°45'24	105,64
Ech25	36°52'55	7°46'05	109,68
Intervalle			106,35
Moyenne			26,95-109,68
Valeurs de fond			61,77
Limite réglementaire			22,6

Les concentrations du Cu dans les zones urbaines de la ville d'ANNABA sont présentées dans la figure qui suit (Figure II.3)

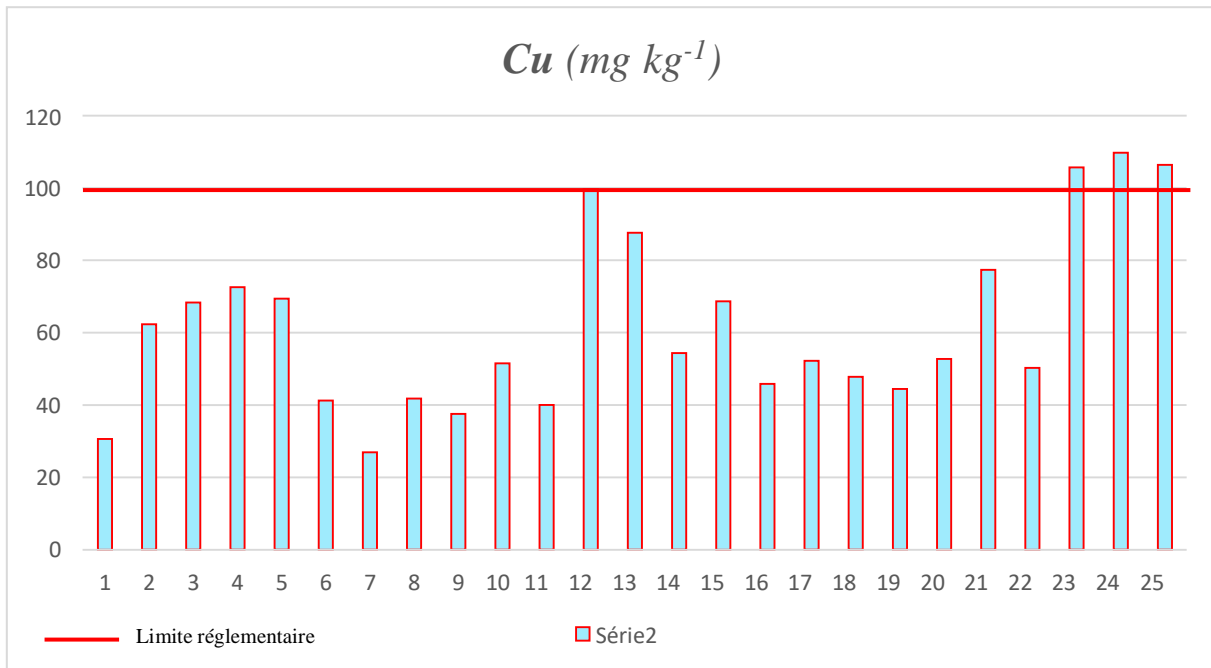


Figure II.3. Histogramme de concentration du Cuivre pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA

II.2.3. Le Plomb

Les concentrations totales de Pb présentent une médiane de 73,23 mg kg⁻¹ avec une plage considérable (26,93 à 218,30 mg kg⁻¹). Il est probable que dans les régions éloignées ou récemment colonisées, les concentrations totales de Pb soient inférieures à 30 mg kg⁻¹, mais ailleurs, une contamination générale entre niveau moyen et élevé de 30 à 100 mg kg⁻¹¹². Dans notre étude, 23% des échantillons dépassaient 100 mg kg⁻¹, avec un maximum de 218,30 mg Kg⁻¹ à la position 21. Ce point se situe à côté d'une station de distribution de carburant NAFTAL. La plupart des sols contaminés sont situés au centre-ville, les autres points sont situés dans la zone industrielle prêle d'un axe routier fortement fréquenté par les véhicules, où le trafic est intense (Figure II.4). Une telle augmentation des concentrations de Pb dans les zones à trafic dense a été observée dans d'autres villes¹³. En effet, malgré la forte augmentation de l'utilisation de carburant sans plomb dans les pays européens, le niveau de

¹² Davies, B.E., 1995. *Lead*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 206-223.

¹³ Sánchez-Martin, M.J., Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L.F., 2000. Cadmium and lead contents in suburban and urban soils from two medium-sized cities of Spain: influence of traffic intensity. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 64: 250-257.

Pb dans les sols urbains reste élevé en raison de la non-dégradabilité des métaux¹⁴. De plus, dans les pays dits en développement, l'essence au plomb est encore largement utilisée. Par exemple, en Algérie, 89% de la consommation d'essence est au plomb¹⁵. Par conséquent, la localisation des sols contaminés par le Pb montre que le trafic routier est la source la plus probable de Pb dans ces sols

Tableau II.4. Concentrations de Pb dans les sols de la ville d'ANNABA (mg kg^{-1}) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.

	Position		Pb
	N Latitude	E Longitude	
Ech01	36°55'05	7°43'24	68,54
Ech02	36°55'05	7°44'05	100,01
Ech03	36°55'05	7°44'45	52,30
Ech04	36°55'05	7°45'24	101,62
Ech05	36°55'05	7°46'05	86,71
Ech06	36°54'33	7°43'24	121,93
Ech07	36°54'33	7°44'05	60,76
Ech08	36°54'33	7°44'45	51,70
Ech09	36°54'33	7°45'24	91,43
Ech10	36°54'33	7°46'05	86,83
Ech11	36°54'00	7°43'24	73,23
Ech12	36°54'00	7°44'05	81,18
Ech13	36°54'00	7°44'45	64,09
Ech14	36°54'00	7°45'24	54,62
Ech15	36°54'00	7°46'05	79,08
Ech16	36°53'26	7°43'24	46,49
Ech17	36°53'26	7°44'05	63,23
Ech18	36°53'26	7°44'45	86,65
Ech19	36°53'26	7°45'24	26,93
Ech20	36°53'26	7°46'05	176,40
Ech21	36°52'55	7°43'24	218,30
Ech22	36°52'55	7°44'05	45,98
Ech23	36°52'55	7°44'45	66,82

¹⁴ Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stanzione, D., Violante, P., 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*. 124: 247-256.

¹⁵ <http://www.mem-algeria.org/francais/index.php?page¼4le-marche-algerien>.

Ech24	36°52'55	7°45'24	114,50
Ech25	36°52'55	7°46'05	61,07
Intervalle			26,93-218,30
Moyenne			83,216
Valeurs de fond			26
Limite réglementaire			100

La courbe de concentration du Pb dans les zones urbaines de la ville d'ANNABA est présentée dans la figure qui suit (Figure II.4)

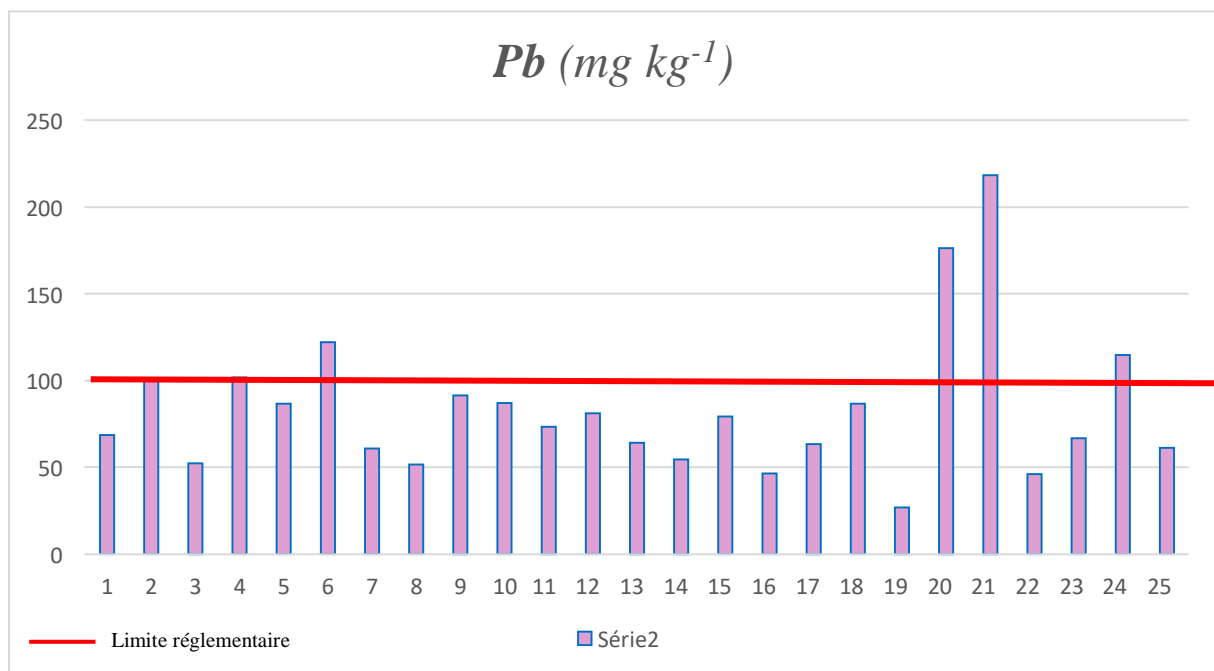


Figure II.4. Histogramme de concentration du Plomb pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA

II.2.4. Le Zinc

Il est porté que, les concentrations les plus élevées de Zn se trouvaient presque aux mêmes points d'échantillonnage que les valeurs les plus élevées pour le plomb. D'autres études ont montré que les concentrations urbaines de Zn pouvaient dépasser de plus de 10 fois les valeurs maximales rapportées dans cette étude¹⁶. De plus, dans notre étude, environ 59% des

¹⁶ Ordonez, A., Loredó, J., de Miguel, E., Charlesworth, S., 2003. Distribution of heavy metals in the street dusts and soils of an industrial city in Northern Spain. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 44: 160-170.

échantillons était supérieure à la limite applicable en France (Tableau II.5). Cela indique que la zone étudiée présente de contamination significative en Zn. Certains endroits du centre de la ville ont été pollués par du zinc (jusqu'à $713,2 \text{ mg kg}^{-1}$).

Les concentrations dans les sols des parcs et des principales zones riveraines étant inférieurs aux valeurs de référence, les concentrations dans les zones commerciales, résidentielles et industrielles dépassaient légèrement ces valeurs.

Tableau II.5. Concentrations de Zn dans les sols de la ville d'ANNABA (mg kg^{-1}) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.

	Position		Zn
	N Latitude	E Longitude	
Ech01	36°55'05	7°43'24	103,95
Ech02	36°55'05	7°44'05	468,57
Ech03	36°55'05	7°44'45	106,15
Ech04	36°55'05	7°45'24	374,8
Ech05	36°55'05	7°46'05	622,5
Ech06	36°54'33	7°43'24	425,9
Ech07	36°54'33	7°44'05	290,4
Ech08	36°54'33	7°44'45	394,8
Ech09	36°54'33	7°45'24	228,8
Ech10	36°54'33	7°46'05	388,5
Ech11	36°54'00	7°43'24	267,1
Ech12	36°54'00	7°44'05	482,4
Ech13	36°54'00	7°44'45	487,9
Ech14	36°54'00	7°45'24	578,1
Ech15	36°54'00	7°46'05	472,5
Ech16	36°53'26	7°43'24	651,9
Ech17	36°53'26	7°44'05	444,1
Ech18	36°53'26	7°44'45	360,5
Ech19	36°53'26	7°45'24	402,5
Ech20	36°53'26	7°46'05	713,2
Ech21	36°52'55	7°43'24	632,5
Ech22	36°52'55	7°44'05	507,8
Ech23	36°52'55	7°44'45	369,4
Ech24	36°52'55	7°45'24	434,2
Ech25	36°52'55	7°46'05	268,9
Intervalle			103,95-713,2
Moyenne			419,09

Valeurs de fond	100
Limite réglementaire	300

La courbe de concentration du Zn dans les zones urbaines de la ville d'ANNABA sont présentées dans la figure qui suivent (Figure II.5)

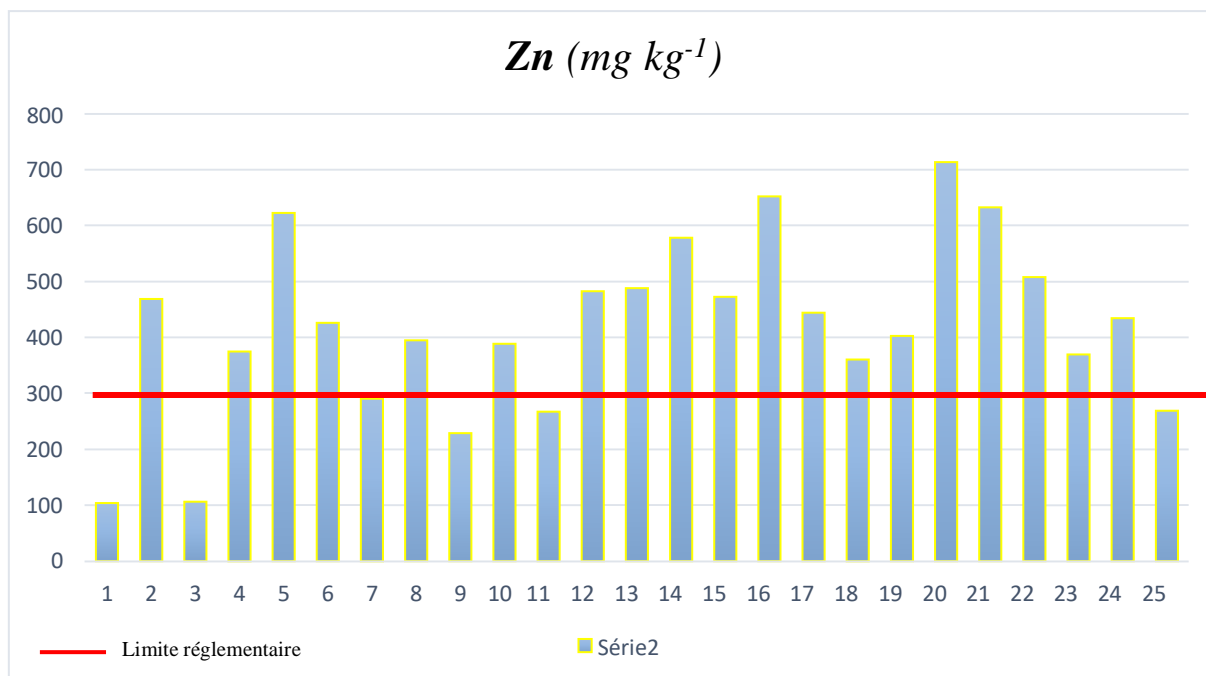
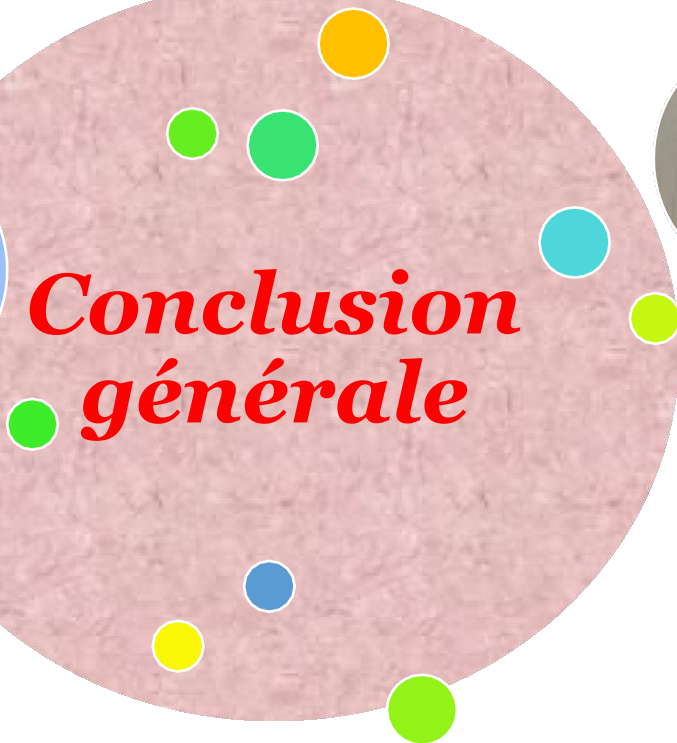
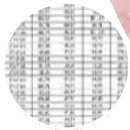


Figure II.5. Histogramme de concentration du Zinc pour 25 échantillons de sol de la région de la ville d'ANNABA

Conclusion générale



CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif d'étudier la pollution du sol et précisément la pollution par éléments traces métalliques (ETM). Ce sujet est choisi et ciblé pour des raisons très variées en relation avec plusieurs secteurs, environnement, agriculture et santé.

Cette mémoire présente les résultats obtenus sur la caractérisation chimique de la pollution métallique dans le sol de la région de la ville d'ANNABA. Une étude détaillée a été menée pour caractériser le sol par analyse physico-chimique et dosage par absorption atomique.

Les résultats de caractérisation physicochimiques qui ont été réalisés pour 25 échantillons de sol basés sur une grille régulière de 1x1 km permettent de dire que le sol d'ANNABA est de type alcalin.

Un nombre de 25 échantillons des sols urbains prélevés dans la région de la ville d'ANNABA ont été analysés pour déterminer la teneur des ETM à savoir ; le Cr, Cu, Pb et Zn. Les concentrations de Cr et de Cu étaient similaires aux valeurs de fond, tandis que les concentrations de Pb et de Zn dépassaient leur valeur correspondante.

Les résultats des concentrations des ETM dans les sols urbains de la ville d'ANNABA combinées et des schémas de distribution spatiale des ETM ont indiqué que les activités industrielles et les émissions des véhicules étaient les sources les plus importantes de contamination par le Pb et le Zn, alors que les concentrations étaient dominées par les matériaux parents du sol.

Il n'y avait pas de contamination de Cr et Cu évidente, mais environ 80% et 87% des échantillons de sol étaient moyennement ou fortement contaminés par le Pb et le Zn, respectivement. Les échantillons de sol dans les zones urbaines les plus anciennes présentaient une contamination en métaux modérée ou élevée en raison d'activités anthropiques intensives et d'une accumulation à long terme des ETM. En revanche, les échantillons de sol de zones urbaines plus récentes présentaient une pollution relativement moins élevée.

Les échantillons de cette étude ont été prélevés en 2021, une deuxième collecte sera programmée dans dix ans avec 100 échantillons de sol basés sur une grille régulière de 1x1km pour faire une étude comparative de pollution surtout avec la non utilisation du diesel sans plomb déclarée par l'état algérienne l'année en cours et la création d'une cartographie détaillée.

D'autres éléments toxiques sont envisagés pour la caractérisation afin d'avoir une étude complète de pollution par ETM, par exemple : le nickel, arsenic, manganèse et le mercure.

Résumé

La contamination par les métaux lourds (ETM) est un problème sérieux qui menace l'environnement du sol et la santé humaine dans le monde entier. Le présent travail était pour but d'étudier la distribution spatiale des éléments suivants : Cr, Cu, Pb et Zn pour 25 échantillons du sol prélevés sur une grille régulière de 1x1 km sur une large zone autour de la ville d'ANNABA. Nous avons étudié les propriétés physico-chimiques à savoir le pH. Les échantillons ont été analysés par la spectrométrie d'absorption atomique à la flamme (SAAF). Pour identifier les concentrations et les sources de ETM et évaluer la qualité de l'environnement des sols, 25 échantillons de sol ont été collectés dans la ville d'ANNABA dans lequel les concentrations moyennes en Cr, Cu, Pb et Zn étaient de 49.68, 52.8, 73.23 et 419.09mg / kg respectivement, les valeurs de pH du sol varient entre 7,2 et 7,6. Toutefois. Les concentrations indiquent que le Pb et le Zn étaient principalement contrôlés par des activités anthropiques, alors que le Cr et le Cu pouvait être principalement représenté par les matériaux parents du sol. Environ 78 à 89% des échantillons de sol étaient moyennement ou fortement contaminés par le Pb et le Zn. les niveaux de pollution par les ETM sont plus élevés dans les zones urbaines que dans les zones agriculture. De plus, les principales sources de minéraux dans le sol sont également différentes.

Mots clés: Annaba ; Pollution ; Métaux lourds ; SAA.

Abstract

Heavy metal contamination (HME) is a serious problem that threatens the soil environment and human health worldwide. The aim of this work was to study the spatial distribution of the following elements: Cr, Cu, Pb and Zn for 25 soil samples taken on a regular grid of 1*1 km over a large area around the city of ANNABA. We studied the physico-chemical properties, namely the pH. The samples were analyzed by flame atomic absorption spectrometry (SAAF). To identify the concentrations and sources of ETM and assess the quality of the soil environment, 25 soil samples were collected in the city of ANNABA in which the average concentrations of Cr, Cu, Pb and Zn were respectively 49.68; 52.8; 73.23 and 419.09mg/kg, soil pH values vary between 7.2 and 7.6. Nevertheless. The concentrations indicate that Pb and Zn were mainly controlled by anthropogenic activities, while Cr and Cu could be mainly represented by soil parent materials. About 78-89% of the soil samples were moderately or highly contaminated with Pb and Zn. MTE pollution levels are higher in urban areas than in agricultural areas. Moreover, the main sources of minerals in the soil are also different.

Keywords: *Annaba; Pollution; Heavy metals ; SAA.*

ملخص

يعد التلوث بالمعادن الثقيلة مشكلة خطيرة تهدد بيئة التربة وصحة الانسان في جميع انحاء العالم. الهدف من هذا العمل هو دراسة التوزيع المكاني للعناصر التالية: Zn و Pb و Cu و Cr ل 25 عينة تربة مأخوذة على شبكة منتظمة بطول 1x1 كم على مساحة كبيرة حول مدينة عنابة. درسنا الخصائص الفيزيائية والكيميائية، وهي الكمونات الهيدروجينية تم تحليل العينات بواسطة مطياف الامتصاص الذري للهب (SAAF). لتحديد تركيزات ومصادر ETM وتقييم جودة بيئة التربة، تم جمع 25 عينة من التربة في مدينة عنابة حيث كان متوسط تراكيز Zn و Pb و Cu و Cr على التوالي 49.68، 52.8، 73.23 و 419.09 ملغم / كجم، وتتراوح قيم pH للتربة بين 7.2 و 7.6. مع ذلك تشير التراكيز الى ان الرصاص والزنك تم التحكم فيهما بشكل أساسي من خلال الأنشطة البشرية، في حين يمكن تمثيل الكروم والنحاس بشكل أساسي بواسطة المواد الام للتربة. حوالي 78-89 % من عينات التربة كانت ملوثة بدرجة متوسطة او عالية بالرصاص والزنك. مستويات التلوث اعلى في المناطق الحضرية منها في المناطق الزراعية. علاوة على ذلك، فان المصادر الرئيسية للمعادن في التربة مختلفة أيضا.

كلمات مفتاحية عنابة، التلوث، معادن ثقيلة، مطياف الامتصاص الذري للهب