

N° d'ordre.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
Département des Sciences de l'Environnement

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par :

Mr. **BENAHMED Mohamed**

Spécialité : Sciences de L'Environnement

Option : Sciences du sol

Intitulé

***Effet des précipitations sur la distribution du Zn et du Pb
issus de retombées atmosphériques dans le sol :
Cas de la fonderie de Tiaret (ALFET).***

Soutenue le : 12/01/ 2017

Devant l'honorable jury composé de :

Président de jury : Mr. BENYAHIA Mohamed (Professeur, UDL/SBA)

Examineurs : Mr. BACHIR-BOUIADJRA S.E (M.C.A, UDL/SBA)

Mr. MAATOUG M'Hamed (Professeur, Univ. Tiaret)

Directeur de thèse : Mr. DELLAL Abdelkader (Professeur, Univ. Tiaret)

Co-Directeur de thèse : Mr. HELLAL Benchaben (Professeur, Univ. Tiaret)

Année universitaire 2016 – 2017

Remerciements

Mes remerciements vont à Mr. DELLAL Abdelkader, Directeur de thèse et Professeur à l'université de Tiaret, pour avoir accepté de diriger ce travail tout au long de sa réalisation, je le salue également pour ses précieux conseils, remarques et corrections qui ont permis l'élaboration de ce manuscrit.

J'aimerais aussi remercier mon co-Directeur de thèse, Mr. HELLAL Benchaben, Professeur à l'université de Tiaret, pour la confiance qu'il m'a témoigné du début à la fin du travail, pour son aide, sa disponibilité et ses conseils judicieux.

Je porte toute ma gratitude à Mr. BENYAHIA Mohamed, Professeur à l'université de Sidi-Belabbes, pour avoir honoré de présider le jury.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à :

Mr. MAATOUG M'hamed, Professeur à l'université de Tiaret, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mr. BACHIR-BOUADIJA S.E, Maître de conférences à l'université de Sidi-Belabbes, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Doivent être également remerciés toute personne ayant participés de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé:

La pollution des sols par les métaux lourds est principalement due aux activités humaines (rejet de fonderie, mines ... etc). L'objectif principal de ce travail est d'étudier le devenir et la mobilité du Pb et du Zn dans le sol issus de retombées atmosphériques de la fonderie (ALFET) dans la zone industrielle de Tiaret (Ouest d'Algérie) et d'identifier l'effet des eaux de précipitations totales et les paramètres physico-chimiques du sol sur leurs mobilités dans la couche superficielle du sol. Les analyses physico-chimiques de 99 échantillons de sol durant trois campagnes de prélèvement (2012), (2013) et (2014) ont montré que la mobilité du Pb et Zn dans la couche superficielle (0-30cm) est influencée par l'eau des précipitations totales qui agit sur la dissolution de composés qui interviennent dans la fixation et l'adsorption des métaux lourds dans le sol et affecte le processus de précipitation et de solubilisation.

L'analyse statistique des résultats obtenus montre clairement l'effet majeur de certains paramètres physico-chimiques du sol tels que le pH, le calcaire total, la teneur en eau et la texture du sol (fractions granulométriques) qui influencent de façon hautement significative la mobilité du Pb et Zn dans le sol. Les résultats de cette étude révèlent que les teneurs en Pb dans le sol varient entre 0,00 ppm et 13,70 ppm avec une moyenne de $3,42 \pm 2,47$ ppm. Le plomb dans le sol est principalement influencé par le pH et le calcaire total qui montrent des corrélations hautement significatives ($r = 0,365^{**}$, $r = 0,352^{**}$) respectivement, le taux de limon fin ($r = 0,514^{**}$) et limon grossier ($r = 0,259^{**}$). Les corrélations négatives hautement significatives sont avec le taux d'argile ($r = -0,328^{**}$), sable fin ($r = -0,406^{**}$) et sable grossier ($r = -0,299^{**}$). Tandis que les teneurs en Zn varient de 0,00 ppm à 21,96 ppm avec une moyenne de $7,45 \pm 5,02$ ppm, le Zn est influencé d'une manière hautement significative par la teneur en plomb ($r = 0,275^{**}$) et le taux d'humidité du sol (H%) ($r = 0,239^{*}$). Cette étude nous a permis de déterminer que les métaux lourds issus de retombées atmosphériques, une fois déposés au niveau du sol, leur devenir est régi par les eaux de précipitations et les propriétés physico-chimiques du sol.

Mots clés: Distribution, Pb, Zn, retombées atmosphériques, précipitations, Sol, Tiaret, Algérie.

Abstract:

Heavy metal contamination of soil is mainly due to human activities. (foundry rejection, mines ... etc). The main aim of this work was to study fate and mobility of lead and zinc from atmospheric deposits in a contaminated soil from the foundry (ALFET) in the industrial zone of Tiaret (in the West of Algeria) and to determine the effect of total precipitations and physicochemical parameters of the soil on their mobility in the topsoil.

Physicochemical analysis of 99 soil samples during three companions (2012) (2013) and (2014) have shown that zinc and lead levels contents in the surface layer soil (0-30cm) are influenced by precipitation water which acts on the compounds dissolution that intervene in fixation and adsorption of heavy metals and affect the precipitation and solubilization process.

Results clearly show major impact of some physicochemical parameters of soil such as pH, total limestone, moisture content and soil texture (granulometric fractions) that influence significantly mobility of Pb and Zn in soil. Results revealed also that total contents of Zn and Pb in soil varies from 0,00 ppm to 13,70 ppm with an average of $3,42 \pm 2,47$ ppm. Soil Pb content is principally influenced by pH and total limestone who show high significant correlations ($r = 0,365^{**}$, $r = 0,352^{**}$) respectively, fine silt ($r = 0,514^{**}$) and coarse silt ($r = 0,259^{**}$). Negative significant correlations were with clay content ($r = -0,328^{**}$), fine sand ($r = -0,406^{**}$) and coarse sand ($r = -0,299^{**}$). While Zn contents varies from 0,00 ppm to 21,96 ppm with an average of $7,45 \pm 5,02$ ppm. Soil Zn content is significantly influenced by Pb ($r = 0,275^{**}$) and moisture content (H%) ($r = 0,239^{*}$). This study allowed us to determine that the fate of heavy metals from atmospheric deposits, once deposited in the soil, is governed by the precipitation waters and the physicochemical properties of the latter.

Keywords: Distribution, Pb, Zn, atmospheric depositions, precipitations, Soil, Tiaret, Algeria.

ملخص:

إن تلوث التربة بالمعادن الثقيلة ينتج أساسا عن النشاط البشري (نفايات معمل السباكة، المناجم ... الخ). الهدف الأساسي من هذا العمل هو دراسة سلوك و حركة الزنك و الرصاص المتساقطة على الأرض من معمل السباكة (ALFET) المتواجد في المنطقة الصناعية لولاية تيارت (غرب الجزائر) و تبين تأثير مياه التساقطات و الخصائص الكيميائية للتربة على توزيع و حركة هذه المعادن في الطبقة السطحية للتربة.

التحاليل الفيزيو-كيميائية للتربة لـ 99 عينة تربة خلال ثلاثة مواسم (2012)، (2013) و (2014) تبين بأن حركة الزنك و الرصاص في الطبقة السطحية (0-30cm) للتربة تأثرت بمياه التساقطات التي تأثر على تحليل المركبات المسؤولة على تثبيت و إدمصاص المعادن الثقيلة في التربة التي بدورها تأثر على ظاهرة الترسيب و الذوبان.

التحاليل الاحصائية للنتائج المتحصل عليها تبين تأثير بعض الخصائص الفيزيو-كيميائية للتربة كدرجة الحموضة pH، الكلس، كمية الماء، قوام التربة لها تأثير على حركة الزنك و الرصاص في التربة. النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة تبين بأن كمية الرصاص في التربة تتغير بين 0,00 جزء من المليون و 13,70 جزء من المليون مع معدل $2,47 \pm 3,42$ جزء من المليون. الرصاص في التربة يتأثر أساسا بدرجة الحموضة pH، كمية الكلس التي تبين الارتباط الكبير ($r = 0,365^{**}$, $r = 0,352^{**}$) على التوالي، كمية الطمي الدقيق ($r = 0,514^{**}$) و الطمي الخشن ($r = 0,259^{**}$) الارتباطات المتبادلة السلبية مع كمية الرمل الدقيق ($r = -0,406^{**}$) و الرمل الخشن ($r = -0,299^{**}$). بينما كميات الزنك في التربة تتغير ما بين 0,00 جزء من المليون و 21,96 جزء من المليون مع معدل $5,02 \pm 7,45$ جزء من المليون. الزنك في التربة تأثر بصفة كبيرة بكمية الرصاص ($r = 0,275^{**}$) و كمية الماء في التربة ($r = 0,239^{*}$). هذه الدراسة تبين لنا بأن المعادن الثقيلة المتساقطة من الجو، حين وصولها إلى التربة، سلوكها يتأثر بكمية مياه التساقطات و الخصائص الفيزيو-كيميائية للتربة.

الكلمات المفتاحية: توزيع، رصاص، زنك، تساقطات جوية، تساقطات، تربة، تيارت، الجزائر.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	01

PREMIÈRE PARTIE : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Le sol et ses constituants

I.1. Définition	03
I.2. Constituants du sol	04
I.2.1. La phase solide du sol	06
I.2.1.1. Fraction minérale	07
I.2.1.1.1. Minéraux argileux	07
I.2.1.1.2. Minéraux sableux	09
I.2.1.2. La fraction organique	10
I.2.1.2.1. Les organismes vivants	11
I.2.1.2.2. La lignine	13
I.2.1.2.3. Les substances humiques	14
I.2.1.3. Oxydes et oxyhydroxydes	14
I.2.1.4. Les carbonates	14
I.2.2. La phase liquide du sol	15
I.2.3. La phase gazeuse du sol	16

CHAPITRE II : Pollution des sols par les métaux lourds

II.1. Les métaux lourds	18
II.2. Pollution des sols par des métaux lourds.	11
II.2.1. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds	19
II.2.1.1. Origine naturelle	19
II.2.1.2. Origine anthropique	20
II.3. Adsorption des métaux	21
II.3.1. Adsorption de sphère externe ou adsorption non spécifique	21
II.3.2. Adsorption de sphère interne ou adsorption spécifique	22
II.3.3. Adsorption des métaux dans les sols	22
II.3.4. Désorption des métaux dans les sols	25
II.4. Mobilité des métaux lourds	26

II.4.1. Facteurs influençant la mobilité des métaux dans le sol	26
II.4.1.1. Influence du pH	27
II.4.1.2. Influence des conditions d'oxydo-réduction Eh	29
II.4.1.4. L'activité biologique.....	31
II.4.2.3. Influence de la matière organique du sol	32
II.4.2.4. Influence des micro-organismes	33
II.4.2.5. Influence de la teneur en argile	34
II.4.3. Interactions des ETM avec les constituants du sol.....	35
II.4.3.1. Réactions d'adsorption et de désorption	36
II.4.3.1.1. Adsorption non spécifique	37
II.4.3.1.2. Adsorption spécifique	38
II.4.3.2. Réaction aux interfaces	38
II.4.3.3. Complexation	39
II.4.3.4. Précipitation, co-précipitation	39
II.4.4. Principaux constituants responsables de la fixation	40
II.4.4.1. Argiles	40
II.4.4.2. Carbonates et phosphates	41
II.4.4.3. Silice	41
II.4.4.4. (Hydr)oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium	42
II.4.4.4.1. Oxydes de fer	43
II.4.4.4.2. Oxydes d'aluminium	44
II.4.4.4.3. Oxydes de manganèse	44
II.5. Mobilité du plomb et du zinc dans le sol	45
II.5.1. Le Plomb	45
II.5.1.1. Éléments de chimie du plomb.....	45
II.5.1.2. Le plomb dans l'environnement	46
II.5.1.3. Origines de la pollution au plomb	47
II.5.1.3.1. Plomb d'origine naturelle	47
II.5.1.3.2. Plomb d'origine anthropique	48
II.5.1.4. Effets du plomb sur la santé	49
II.5.1.5. Mobilité du plomb dans le sol	50
II.5.1.6. Teneurs limites en plomb dans le sol	52
II.5.2. Le zinc	52
II.5.2.1. Éléments de chimie du zinc	52
II.5.2.2. Origines de la pollution au zinc	53

II.5.2.2.1. Zinc d'origine naturelle	53
II.5.2.2.2. Zinc d'origine anthropique	53
II.5.2.3. Effets du zinc sur la santé humaine	54
II.5.2.4. Teneurs limites en zinc dans le sol	54
II.5.2.5. Mobilité du zinc dans le sol	55

CHAPITRE III : Les retombées atmosphériques

III.1. L'atmosphère	57
III.1.1. Structure de l'atmosphère	57
III.1.2. Composition de l'atmosphère	57
III.2. Les retombées atmosphériques	58
III.3. Les éléments traces dans l'atmosphère	58
III.4. Les éléments traces dans les réseaux d'eaux pluviales	59
III.4.1. Les ruissellements	59
III.5. Transport et dispersion des polluants	60
III.5.1. Dispersion des polluants atmosphériques	60
III.5.1.1. Principales phases de la dispersion	60
III.5.1.2. Facteurs météorologiques influant la dispersion des polluants atmosphériques	61
III.5.1.2.1. La température	62
III.5.1.2.2. La hauteur de la couche de mélange	64
III.5.1.2.3. Le vent	64
III.5.1.2.4. La topographie : effet mécanique et thermique	65
III.5.1.2.5. Les précipitations	66
III.5.1.2.5.1. Formation des précipitations	66
III.5.1.2.5.2. Les différents types de précipitation	67
III.5.1.2.6. Influence de la pression de l'atmosphère	67
III.6. Le dépôt atmosphérique des éléments traces métalliques	67
III.6.1. Le dépôt humide et les aérosols en phase aqueuse	68
III.6.1.1. Le passage en phase aqueuse	68
III.6.1.2. Dépôt des particules	69
III.6.1.3. Les modes de dépôts	70
III.6.1.4. Les retombées sèches	70
III.6.1.5. Les retombées humides	71

DEUXIÈME PARTIE : MATÉRIEL & MÉTHODES

CHAPITRE I : Présentation de la zone d'étude

I.1. Situation géographique de la zone d'étude	72
I.2. Site de prélèvement	72
I.3. Géologie	73
I.4. La couverture pédologique	73
I.4.1. Sols alluviaux, de plaines ou terrasses alluviales	73
I.4.2. Sols bruns et sols rouges méditerranéens peu évolués	73
I.4.3. Sols bruns ou rouges à horizon humifère	73
I.4.4. Lithosols	74
I.5. Etude climatique	74
I.5.1. La pluviométrie	75
I.5.2. Températures	75
I.5.3. Le vent	76
I.5.4. Le siroco	76
I.5.5. Synthèse climatique	76
I.5.5.1. Diagramme Ombrothermique de Bagnouls et Gaussen	76
I.5.5.2. Le quotient pluviométrique.....	77

CHAPITRE II : Analyses physico-chimiques du sol

II.1. Echantillonnage	79
II.1.1. Choix des sites de prélèvement	79
II.1.2. Prélèvement	79
II.2. Analyses physico-chimiques du sol	80
II.2.1. Le pH	80
II.2.2. L'humidité du sol	80
II.2.3. La densité apparente (Da)	80
II.2.4. La conductivité électrique (CE)	81
II.2.5. La capacité d'échange cationique (CEC)	81
II.2.6. Granulométrie du sol	81
II.2.7. Calcaire total et actif (CaCO ₃)	82
II.2.7.1. Le calcaire total	82
II.2.7.2. Le calcaire actif	83
II.2.8. Matière organique	83
II.2.8.1. Carbone organique (Méthode Walkley et Black modifiée)	83

II.2.8.2. L'azote total	83
II.2.9. La conductivité hydraulique saturée (Ks)	84
II.3. Dosage du Pb et Zn dans le sol	84
II.4. Analyse statistique	84

TROISIÈME PARTIE : RÉSULTATS & DISCUSSION

CHAPITRE I : Résultats des analyses physico-chimiques

I.1. Analyses granulométriques du sol	86
I.2. Analyses physico-chimiques du sol	86
I.2.1. Le pH	87
I.2.2. L'Humidité (H%)	89
I.2.3. La conductivité électrique (CE)	91
I.2.4. La capacité d'échange cationique (CEC)	92
I.2.5. Le calcaire total (CaCO ₃)	94
I.2.6. La matière organique	96
I.2.6.1. Le carbone organique	96
I.2.6.2. L'Azote total	98

CHAPITRE II : Mobilité du Pb et du Zn dans le sol

II.1. Le Plomb (Pb)	99
II.2. Le Zinc (Zn)	100
II.3. Influence des précipitations totales sur la mobilité du plomb Zn dans le sol	102
II.3.1. Variation des précipitations totales	102
II.3.2. Variation de la teneur en Pb et Zn en fonction des précipitations	103
II.4. Influence des paramètres physico-chimique sur la mobilité du Pb et Zn dans le sol	106
II.4.1. Influence du pH	106
II.4.2. Influence du calcaire (CaCO ₃)	107
II.4.3. L'interaction Zn-Pb	109
II.4.4. Influence de la texture du sol	110
II.4.4.1. Influence d'argile	111
II.4.4.2. Influence du sable fin	112
Conclusion générale.....	114
Références bibliographiques.....	117

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique de la constitution d'un volume de sol	04
Figure 2 : Triangle des textures (USDA)	05
Figure 3 : Origine des ETM dans le sol	19
Figure 4 : Schéma illustrant la mobilité des métaux lourds	26
Figure 5 : Equilibres solide/solution contrôlant la teneur en ETM de la solution du sol	27
Figure 6 : Différentes formes et mécanismes de fixation des ETM dans le sol	36
Figure 7 : Importance de la formation de complexes de surface de quelques cations métalliques sur un oxyhydroxyde de fer en fonction du pH (90 mg de FeOOH(s) avec 2.10^{-4} mol de sites de surface par litre, concentrations totales en métaux 5.10^{-7} M ; force ionique 0,1 M NaNO ₃)	43
Figure 8 : Les utilisations du plomb dans l'industrie	49
Figure 9 : Diagramme Eh-pH du système Pb-O-H (10-10 mol.kg ⁻¹ de Pb et conditions standards de température et pression	51
Figure 10 : Diagramme Eh-pH du système Zn-O-H (10-10 mol.kg ⁻¹ de Zn et conditions standards de température et pression	55
Figure 11 : Localisation de la zone d'étude	72
Figure 12 : Carte des classes de sols de la Wilaya de Tiaret (Durand, 1954)	74
Figure 13 : Diagramme ombrothermique de la zone d'étude (1987-2015)	77
Figure 14 : Emplacement de la station de Tiaret dans le climagramme d'EMBERGER, période (1971-2009)	78
Figure 15 : Plan d'échantillonnage du sol	79
Figure 16 : Variabilité du pH du sol durant les trois campagnes de prélèvement	88
Figure 17 : Variation du pH en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement	88
Figure 18 : Variabilité de l'humidité du sol durant les trois campagnes de prélèvement	90
Figure 19: Variation de l'humidité du sol en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement	90
Figure 20 : Variabilité de la CEC en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes	92
Figure 21 : Variation de la CEC en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement	93
Figure 22 : Variabilité du CaCO ₃ total dans le sol durant les trois campagnes de prélèvement	94
Figure 23 : Variation du CaCO ₃ total en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement	95
Figure 24 : Variation de la teneur en carbone organique durant les trois campagnes de prélèvement	96

Figure 25 : Variation de la teneur en azote total durant les trois campagnes de prélèvement	98
Figure 26 : Variabilité de la teneur en Pb dans le sol durant les trois campagnes de prélèvement	99
Figure 27 : Variabilité de la teneur en Zn dans le sol durant les trois campagnes de prélèvement	101
Figure 28 : Variation des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement	102
Figure 29 : Corrélation entre la teneur en Pb et les précipitations totales	104
Figure 30 : Variation de la teneur en Pb (a) et du Zn (b) dans le sol en fonction des précipitations totales	104
Figure 31 : Corrélation entre la teneur en Zn et les précipitations totales	105
Figure 32 : Corrélation entre la teneur en Zn et l'humidité du sol	105
Figure 33 : Corrélation entre la teneur en Pb et le pH du sol	106
Figure 34 : Corrélation entre la teneur en Pb et le calcaire total	107
Figure 35 : Corrélation entre la teneur en Zn et Pb dans le sol	109
Figure 36 : Corrélation entre la teneur en Pb et le taux d'argile	111
Figure 37 : Corrélation entre le taux de sable fin et le Pb (a) et le Zn (b) dans le sol ...	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Classification des sols selon le Département d'Agriculture des États-Unis (USDA)	05
Tableau 2 : Nombre relatif et biomasse approximative des micro-organismes telluriques pour un mollisol fertile	12
Tableau 3 : Effets du pH sur la mobilité des micropolluants métalliques des sols et des sédiments	29
Tableau 4 : Effets de pH et Eh sur la mobilité des ETM dans les sols	30
Tableau 5 : Valeurs du pe à pH 7 en fonction de l'état d'oxydation des sols	31
Tableau 6 : Mécanismes microbiens intervenant sur la mobilité d'éléments minéraux dans les sols	34
Tableau 7 : Les acteurs de co-précipitation	40
Tableau 8 : Teneurs limites en Pb acceptables dans les sols	52
Tableau 9 : Teneurs limites en Pb acceptables dans les sols	54
Tableau 10 : Moyennes pluviométrique de la région de Tiaret (1984 – 2015)	75
Tableau 11 : Températures moyennes de la région de Tiaret (1984–2015)	76
Tableau 12 : Echelle d'interprétation du pH	80
Tableau 13 : Normes d'interprétation du taux de calcaire dans le sol	82
Tableau 14 : Analyse descriptive des différentes fractions granulométriques du sol ...	86
Tableau 15 : Analyse descriptive des principaux paramètres physico-chimiques du sol	87
Tableau 16 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre le pH, l'argile, les limons fins, la CEC, le CaCO_3 T et le carbone organique	89
Tableau 17 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre l'humidité du sol (H%), le pH, le pH_{KCl} , la MO, le rapport C/N, le CaCO_3 total et le carbone organique (CO)...	91
Tableau 18 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre la CEC du sol et le carbone organique, l'azote total et les limons fins	93
Tableau 19 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre le CaCO_3 total et les fractions granulométriques du sol	95
Tableau 20 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre le carbone organique (CO), l'humidité (H), le pH, la CEC, les limons grossiers (LG) et sables fins (SF)	97
Tableau 21 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre la teneur en Pb et le pH, la CEC, le calcaire total et le taux d'humidité	100
Tableau 22 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre la teneur en Zn et le pH, la CEC, le calcaire total et le taux d'humidité	101
Tableau 23 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre le Pb, le Zn et les fractions granulométriques du sol	110

LISTE DES ABRÉVIATIONS

°C : Degrés Celsius

°F : Degré français

AFNOR : Association Française de la Normalisation

ALFET : Algérienne des fonderies de Tiaret

BNEDER : Bureau National des Etudes de Développement Rural

C : Carbone de la matière organique ou du CO₂

C/N : Rapport entre le carbone total et l'azote total

CE : Conductivité électrique

CEC : Capacité d'échange cationique

CO : Carbone organique

Da : Densité apparente

EDTA : Ethylène diamine tétracétique

Eh : Potentiel redox

ETM : Eléments traces métalliques

FAO : Food and Agriculture Organization

Km : Kilomètre

m : Mètre

m/s : Mètre par seconde

mg/l : Milligramme par litre

mm : Millimètre

MO : Matière organique

mol : Mole

mol : Mole

MOS : Matière Organique Synthétique

mS/cm : Millisiemens par centimètre

N : normalité

NT : Azote total

O.M.S : Organisation mondiale de la santé

O.N.M : Office national météorologique

P : Précipitation

pH : Potentiel d'hydrogène

pH : Potentiel d'hydrogène

Sig : Signification

T : Température

USDA :

V : Volume

µm : Micromètre

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le sol est une ressource naturelle qui supporte la croissance des plantes et assure ainsi la production primaire dont dépend directement la population humaine, c'est un milieu vivant et fragile, qui abrite d'intenses échanges et transformations biologiques et physico-chimiques, il est constitué d'un fond géochimique correspondant à la teneur naturelle en éléments traces trouvée dans les sols. C'est une interface biologique et géochimique déterminante dans le maintien du fonctionnement des écosystèmes (Robert., 1996).

La pollution des sols par les métaux lourds résulte des conséquences cumulées de diverses activités humaines, cette pollution se fait sous forme de rejets directs à partir des sites producteurs, ou bien par retombées atmosphériques après la dispersion des éléments dans l'atmosphère. Le sol est un support de nombreuses activités humaines (industrialisation, urbanisation, agriculture), son rôle clef en matière d'environnement a été reconnu récemment : il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions (Robert, et Juste., 1999).

Les activités anthropiques peuvent conduire à une augmentation de la concentration naturelle en métaux lourds, leur accumulation peut avoir des impacts néfastes sur l'environnement, avec un risque de contamination des sols, des eaux de surface ou des eaux souterraines. Cette accumulation dans l'environnement est liée à leur utilisation comme matières premières pour de nombreux produits industriels ou comme catalyseurs chimiques (Crosinier, 1999).

La concentration des ETM dans les sols varie selon le fond géochimique mais dépend aussi des retombées atmosphériques d'origine naturelle ou anthropique. Une fois dans le sol, les métaux lourds peuvent être redistribués dans le sol, en surface par l'érosion et le ruissellement, ou en profondeur, en migrant avec la solution du sol. La mobilité d'un métal dépend fortement de sa spéciation chimique dans le sol, du système sol-polluant et des propriétés physico-chimiques et minéralogiques du sol.

Les métaux lourds choisis pour cette étude sont le Pb et le Zn, deux métaux fréquemment rencontrés dans les sols pollués. Le plomb est un élément minéral naturellement présent dans la croûte terrestre, en général à de faibles teneurs, son origine dans les sols étant liée à sa présence dans la roche mère. Il est considéré comme un élément peu mobile dans les milieux naturels, ceci a pour conséquence son accumulation dans les horizons superficiels du sol. Une fois le sol contaminé, le plomb peut être transféré aux écosystèmes et donc

représenter un danger pour la santé humaine. Le comportement du plomb dans un sol dépend de différents facteurs comme sa dynamique propre mais également des caractéristiques pédologiques et physico-chimiques du sol (Baize, 1997).

Le zinc est un oligo-élément présent naturellement dans la croûte terrestre. L'apport anthropique du Zn dans l'environnement résulte des sources minières industrielles, des épandages agricoles et des activités urbaines. Les formes les plus mobiles du Zn seraient facilement adsorbées par les constituants organiques et minéraux des sols, de sorte que le zinc tendrait à s'accumuler dans les horizons de surface de la plupart des sols (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement. De plus, ces métaux peuvent être nocifs pour tous les écosystèmes à cause de leurs stabilités et de leurs persistances dans la nature. Parmi les nombreux polluants, qui sont rejetés dans l'environnement, les ETM constituent une préoccupation majeure compte tenu des dangers qu'ils peuvent présenter. Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet des précipitations totales et certains paramètres physico-chimiques du sol sur la mobilité et la distribution des métaux lourds (Pb et Zn) dans le sol issus de retombées atmosphériques de la fonderie (ALFET) durant trois campagnes de prélèvement 2012), (2013) et (2014) sous des conditions climatiques semi-arides dans la région de Tiaret.

Le présent document est articulé en trois parties, la première est consacrée à une synthèse bibliographique sur le sol et ses constituants, la pollution des sols par les métaux lourds, la mobilité du plomb et zinc dans les sols, ainsi que les retombées atmosphériques.

La deuxième partie est axée sur la connaissance des conditions pédoclimatiques de la zone d'étude avec une présentation du site d'échantillonnage et des méthodes adoptées pour la réalisation de ce travail.

Une troisième partie, est consacrée à la présentation des résultats, ainsi qu'une analyse statistique, afin de mieux identifier les corrélations entre les différentes variables étudiées suivies d'une discussion et interprétation des résultats obtenus pour les différents paramètres mesurés.

PREMIÈRE PARTIE
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

Le sol et ses constituants

I.1. Définitions

Le sol est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes (NF ISO 15799, 2004). Cependant le sol est un milieu vivant, complexe et dynamique, en évolution constante sous l'effet de différents paramètres tels que le climat, la topographie, la végétation et l'action de l'homme. Il joue un rôle d'interface entre les phases liquides et gazeuses dans l'environnement où il intervient comme système source, système transformateur, et système de transfert des éléments en trace (Berthelin et Leyval., 2000).

Le sol est composé de constituants minéraux et organiques, d'eau et de gaz. Les constituants minéraux se divisent en deux catégories : des minéraux primaires résultant directement de la désagrégation de la roche mère, et des minéraux secondaires néoformés. Les matières organiques du sol, quant à elles, se composent d'une fraction organique vivante (flore du sol, faune et racines végétales) de taille grossière (20 mm), non évoluée et d'une fraction organique morte (des résidus d'origine animale et végétale) en perpétuelle évolution, composées de substances humiques (acides humiques, fulviques et humine se distinguant principalement par leur solubilité en fonction de la méthode d'extraction) et de biomolécules issus d'organismes non transformées (polysaccharides) (Robert., 1996).

L'ensemble de ces constituants s'agrègent de façon plus ou moins stable et forment ainsi des structures poreuses dans lesquelles circulent la solution du sol et les phases gazeuses et également les éléments dissous et les particules les plus fines des sols (colloïdes, matières en suspension particulières).

Le changement de l'occupation des sols entraîne des modifications sur les propriétés physiques et chimiques (de matières organiques, pH, potentiel redox), hydriques (infiltrabilité, écoulements préférentiels, drainage du sol), et biologiques (activité de la micro, meso et macro faune et flore du sol) (Andersen et *al.*, 2002).

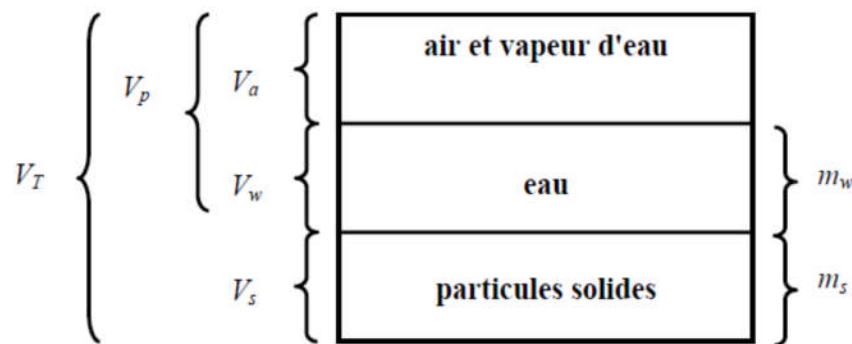
Le sol assure ainsi des fonctions de transformation, de transfert et d'accumulation, tout en pouvant aussi subir des modifications importantes et rapides d'origine naturelle ou anthropique ; dégradation, érosion, changement d'usage... c'est pour cela qu'il est considéré comme un réacteur biogéochimique complexe (multiphasique, interactif) (Bourlier et Berthelin, 1998).

I.2. Constituants du sol

Le sol est considéré comme un milieu poreux triphasique (Figure 1) rempli partiellement d'eau (phase liquide) et d'air, ou de vapeur d'eau (phase gazeuse). La phase solide est constituée des particules minérales agrégées de différentes tailles. C'est un milieu poreux dont la phase solide, constituée par des minéraux et des composés organiques, forme des assemblages plus ou moins volumineux et donne au sol sa structure.

Cette phase solide n'est pas continue et délimite un espace poral de dimensions variés et de géométrie complexe. Cette caractéristique explique la présence de phases fluides, liquide et gazeuse, susceptibles de se déplacer et donner lieu à des flux de matières (Henin S, 1976).

Les différentes proportions des différentes tailles de particules d'un sol en déterminent sa texture. Comme tout système ouvert, il subit nombres d'échanges de matière et d'énergie avec l'atmosphère, la biosphère et l'hydrosphère. Les sols sont également considérés comme des milieux chimiquement réactifs où toutes les phases sont en équilibre.



VT : volume total apparent

Vs : volume de la phase solide

Vw : volume de la phase liquide

Va : volume de la phase gazeuse

mT : masse totale

ms : masse de la phase solide

mw : masse de la phase liquide

Figure 1 : Représentation schématique de la constitution d'un volume de sol.

La texture du sol est donc définie par une analyse de la distribution de taille de particules par différentes méthodes représentatives. En général, les méthodes sont utilisées pour séparer les particules de sol en trois différentes classes : sable, limon et argile. La classification donnée par le Département d'Agriculture des États-Unis (USDA) est montrée dans le tableau 1.

Tableau 1 : Classification texturale USDA par classes de tailles de grains (Guymon, 1994).

Matériau (Texture)	Diamètre minimal	Diamètre maximal
Cailloux, galets	20 mm	200 mm
Graviers, gravillons	2 mm	20 mm
Sable grossier	0,5 mm	2 mm
Sable moyen	250 μm	500 μm
Sable fin	100 μm	250 μm
Sable très fin	50 μm	100 μm
Limon (moyen, grossier)	20 μm	50 μm
Limon fin (Silt)	2 μm	20 μm
Argile	0	2 μm

Le sol est aussi classé en fonction de la proportion des grains appartenant aux trois classes principales qui sont représentées sous forme de triangle Figure 2.

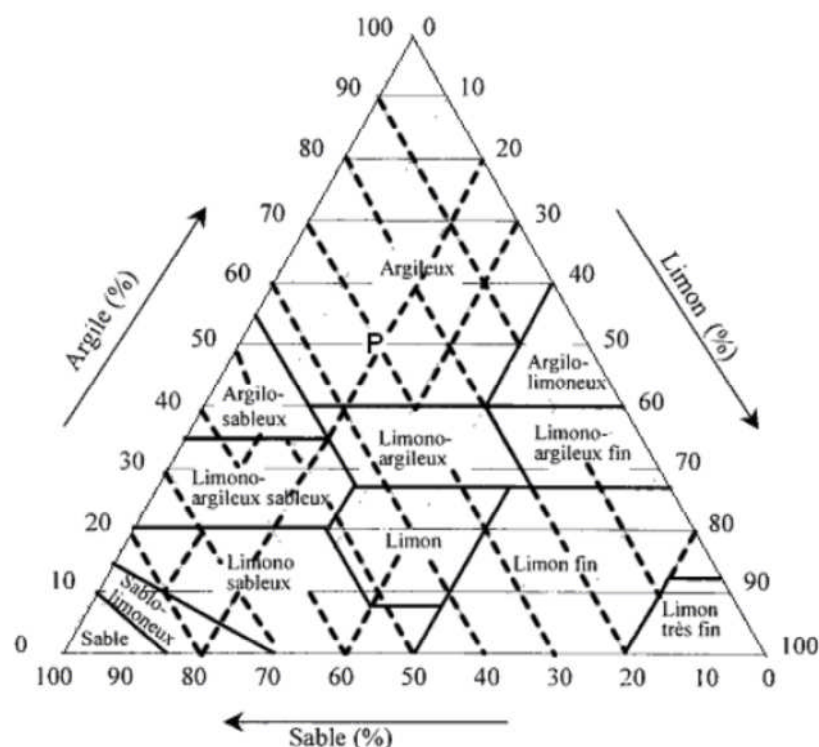


Figure 2 : Triangle des textures selon USDA (Clapp et al 1978 ; Morel 1989).

L'arrangement des particules définit la structure du sol ; contrairement à la texture, elle est une caractéristique "dynamique" du sol, dans le temps et l'espace. Elle ne peut pas être classifiée en fonction d'une propriété physique simple. La structure, combinée à la matière

organique, permet de définir la matrice poreuse caractéristique du réseau poral au travers duquel se feront les mouvements de fluides.

Les sols sont composés d'un ensemble de particules solides, de tailles, de formes et de natures diverses, formant ce que l'on appelle la matrice. La répartition en taille de ces particules permet de déterminer la texture (ou granulométrie) du sol. Les particules de la matrice ne pouvant s'imbriquer parfaitement les unes dans les autres, le sol va nécessairement contenir une certaine proportion volumique de pores nommée porosité. Les pores peuvent être remplis par un fluide, généralement de l'eau ou de l'air.

La texture et son complémentaire, la porosité (le volume de vides laissés par les particules), agissent sur les propriétés physiques du sol (structure, aération, rétention de l'eau) :

➤ les sols sableux sont « perméables » et « filtrants » : la grosseur des particules de sable et les grands espaces qui les séparent favorisent la pénétration de l'eau et de l'air mais retiennent peu l'eau. Les sols sableux s'agglomèrent difficilement en motte ce qui les rend légers et faciles d'accès aux racines mais aussi sensibles à l'érosion.

➤ les sols limoneux sont « battants » et « asphyxiants » : leurs particules fines laissent peu d'espace, ce qui conduit le sol à se tasser sous l'effet de la pluie et à retenir l'eau qui ne s'infiltre pas en profondeur provoquant la suffocation des racines

➤ les sols argileux sont imperméables : leurs fines particules agissent comme une colle qui empêche l'infiltration de l'eau.

I.2.1. La phase solide du sol

La phase solide représente entre un demi et deux tiers du volume du sol. En général, 90% du solide est formé par des composants inorganiques. L'une des exceptions sont les sols tourbes qui contiennent plus de 50 % de matière organique. Les deux principaux éléments composant les sols sont : l'oxygène et la silice. Du point de vue minéralogique les constituants solides du sol peuvent être classés en deux groupes : les minéraux primaires et les minéraux secondaires. Les minéraux primaires sont les silicates qui apparaissent dans les sols par désintégration physique des roches, avec comme représentants dominants les minéraux sableux.

Les minéraux secondaires sont le résultat de l'altération des silicates primaires. Les principaux représentants de minéraux secondaire sont les minéraux argileux, les oxydes

et hydroxydes et les carbonates (Sposito, 1989). On pourrait considérer les organismes vivants du sol comme une partie de la phase solide, puisqu'ils ne sont ni gazeux ni liquides (Calvet, 2000). On distingue deux fractions dans le sol :

I.2.1.1. Fraction minérale

Le sol possède une phase solide qui est constituée de fragments des minéraux composant la terre fine ($< 2\text{mm}$) et de la matière organique. La partie minérale provient de la désagrégation physique et de l'altération chimique de la roche-mère. Les minéraux du sol peuvent être séparés par une analyse granulométrique recelant une fraction entre 2mm et $50\mu\text{m}$ (sables), une fraction entre 50 et $2\mu\text{m}$ (limons) et la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$ (argiles). Les deux premières catégories sont relativement inertes contrairement aux argiles qui possèdent des surfaces spécifiques énormes (Ksiezopolska, 2002).

Les constituants minéraux du sol sont issus de la dégradation des roches. Cette dégradation se fait par désagrégation mécanique qui donne des fragments, et par altération chimique qui produit des ions solubles (cations alcalins et alcalino-terreux, silicates,...), des gels colloïdaux, des argiles et autres constituants cristallins ou amorphes (oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium) (Flogeac, 2004).

Les minéraux constituent, en général, de 95 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 différentes (Quénéa, 2004) :

- Sable ($\varnothing = 2000$ à $50\mu\text{m}$)
- Limon ($\varnothing = 50$ 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 (Atlas & Bartha., 1992).

I.2.1.1.1. Minéraux argileux

En minéralogie, les argiles sont définies comme des roches composées principalement par les phyllosilicates d'aluminium, plus ou moins hydratés. Les argiles se présentent sur les formes de feuillets, de lattes et d'aiguilles. Elles sont constituées de couches d'octaèdres «O» $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres « T » SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en

commun. D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles T/O (1 couche tétraédrique +1 couche octaédrique) et les argiles 2T/O (2 tétraédriques pour 1 octaédrique) (Alloway, 1992). Des exemples de minéraux argileux sont la kaolinite (T/O) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et l'illite $\text{K}_1-1,5\text{Al}_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ (2T/O).

Trois propriétés principales caractérisent les argiles :

- Leur forme et leur surface spécifique,
- Leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement ainsi que
- Leur capacité d'échange cationique.

Les argiles ont, grâce à leur fine taille, une grande surface spécifique par rapport au volume des particules. La surface spécifique peut varier de 15 m²/g pour la kaolinite à 800 m²/g de smectite (Alloway, 1992). Certaines argiles ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau dans leur structure (c'est par exemple le cas de la smectite), cette eau modifiant la dimension de la couche en provoquant son gonflement.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau. La réactivité des argiles dépend très fortement de la charge de surface. La charge de surface peut être majoritairement soit fixe (ex. illite), soit variable (ex. kaolinite).

A contrario, si la charge de surface est liée à l'adsorption d'un ion sur la surface, elle varie selon le pH du milieu : on parle alors de charge de surface variable (Li and Li, 2000). Les surfaces avec la charge variable à pH très acide se caractérisent par une charge positive et à pH basique, par une charge négative. Par exemple, la charge négative est compensée par les cations hydratés échangeables situés entre et sur la surface des feuillets d'argile.

Cette propriété rend possible la rétention par échange des cations métalliques en solution, en fonction de leur affinité avec l'argile, on parle alors d'échange cationique (Van Bladel et al., 1993). D'après Drever (1988), les capacités d'échange cationique peuvent varier selon l'argile de 1 à 200 meq par 100 g.

Les argiles sont des hydroaluminosilicates constitués en couches ; ils sont réactifs et peuvent gonfler par ajout de molécules d'eau dans leur structure. Ils sont en général caractérisés par des particules de petites dimensions. Les argiles peuvent fixer des cations qui sont faiblement liés à la surface ou entre les couches des structures aluminosilicates.

Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres SiO_4 (couches T) et de couches d'octaèdres AlO_6 (couches O) en alternance. Ils sont séparés par des espaces interfoliaires dans lesquels se placent divers cations. Quatre ions principaux forment la trame structurale des feuillets : Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} et OH^- (Bliefert et Perraud., 2001 ; Roussel, 2001).

Les différentes argiles

Les différentes argiles (illites, smectites, kaolinites,...) se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+}) (Flogeac K, 2004).

Propriétés des argiles

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent à la fois des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent (Flogeac, 2004).

La structure des argiles conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- Très grande surface spécifique (Bliefert et Perraud., 2001).
- La présence de charges électriques qui conditionne la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables) (Flogeac, 2004).
- Les argiles apportent une contribution importante à l'effet tampon du sol et, comme elles stockent les cations des substances nutritives (K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}), elles ont en outre une action déterminante sur sa fertilité (Bliefert et Perraud., 2001).
- Les minéraux argileux peuvent fixer puis larguer des cations métalliques. Leur capacité d'échange cationique dépend du type d'argile : elle est relativement faible pour les illites et la kaolinite (3-40 méq/100g) mais importante pour les smectites (70-130 méq /100g) (Roussel, 2001).

I.2.1.1.2. Minéraux sableux

Les minéraux de silice sont les composés inorganiques les plus abondants dans les milieux naturels. Ils sont basés sur l'anion silicate qui a une structure tétraédrique.

Les principaux représentants de ces minéraux sont le quartz et le feldspath. Ils font partie de la fraction la plus grossière où la taille des particules varie de 50µm à 2mm. D'après Sposito (1989), dans les sols, les sables constituent le plus souvent un support inerte, contenant tout au plus une réserve minérale, non utilisable par les plantes de façon immédiate.

I.2.1.2. La fraction organique

La fraction organique du sol comprend tous les composés organiques simples ou complexes, isolés ou bien associés entre eux dans des ensembles vivants ou non vivants. D'après Stevenson (1994), ils peuvent être classifiés en quatre catégories : les organismes vivants constituant la biomasse ; les organismes morts en voie de dégradation ; les composés organiques des chaînes réactionnelles de la minéralisation et les substances humiques.

Le sol est un habitat généralement favorable à la prolifération des microorganismes, leur nombre est supérieur à celui trouvé dans les eaux douces ou marines : la population microbienne s'élève à des valeurs comprises entre 10^6 et 10^9 bactéries par gramme de sol (Artiola-Fortuny et Fuller., 1982). Leur abondance et leur nature dépendent du type de sol, de la végétation, du climat et des diverses actions anthropiques et de leurs variations (Calvet, 2000).

La profondeur est une variable écologique qui affecte significativement la survie des microorganismes. Dans les zones tempérées, si une grande partie d'entre eux se concentre dans le premier mètre de la couche superficielle, ce sont en fait les premiers centimètres qui en contiennent le plus grand nombre (Crosnier, 1999) (Tableau 2). Les bactéries et les champignons constituent les microorganismes les plus représentés dans les sols où ils sont les principaux responsables de la minéralisation des matières organiques (Quénéa, 2004). Ils participent aussi à un processus appelé humification qui conduit à la formation de l'humus (Paul et *al.*, 1996.) qui est un composé complexe et majeur du cycle de la matière organique tellurique et de la fertilité du sol.

La microflore du sol recouvre aussi une grande diversité physiologique et écologique, ainsi coexistent des micro-organismes hétérotrophes et autotrophes, aérobies et anaérobies. Il faudrait, pour compléter le panorama de la microflore des sols, ajouter les lichens surtout en surface du sol, les champignons mycorhiziens qui vivent en symbiose avec les racines et les virus qui sont particulièrement mal connus.

Les espèces appartenant à la microflore et la microfaune sont particulièrement diversifiées et l'on peut estimer que moins de 10% des espèces sont connues, le sol constitue

donc une réserve génétique importante pouvant être affectée par des pollutions organiques ou métalliques (Robert, 1996 ; Stengel et *al.*, 1998).

La matière organique des sols résultant de la biodégradation et de la décomposition chimique des plantes et animaux morts au niveau des sols est appelée humus (Atteia, 2005). La matière organique totale peut se diviser en plusieurs catégories :

- Les organismes vivants constituant la biomasse (racines, faune du sol, microorganisme...),
- Les composés en voie de dégradation (cellulose, hémicellulose, lignine, protéines,...),
- Les substances humiques. Les sols agricoles en contiennent normalement 1 à 2%, les sols noirs de 2 à 7 %, les prairies 10% et les sols marécageux de 10 à 20 % Bliefert et Perraud., 2001).

I.2.1.2.1. Les organismes vivants

Bien que très petits, les micro-organismes vivants ont une importance dans le sol qui est de loin supérieure à leur taille. Ils décomposent les résidus animaux, synthétisent l'humus et les éléments de cycles tels que le carbone et l'azote. Les sous-produits chimiques des réactions microbiennes lient ensemble les particules du sol sous forme d'agrégats stables résistant à l'érosion.

L'activité biologique des organismes vivants du sol contribue à construire et à maintenir la structure du sol et à le garder meuble. Les fourmis, les insectes et les vers de terre par exemple, creusent des tunnels (macropores) qui permettent à l'eau de pénétrer dans le sol et d'y circuler rapidement.

➤ Microflore du sol

Le sol constitue un milieu particulièrement favorable à la vie, l'humidité, l'air et les matières organiques diverses permettent le développement et la conservation d'une multitude d'organismes vivants (Diehl, 1974). La biomasse microbienne joue un rôle primordial dans la décomposition de la matière organique dans les cycles des nombreux éléments nutritifs et dans l'organisation du sol (Robert et Chenu., 1992).

On peut considérer la microflore du sol comme étant à la fois transformateur d'espèces appartenant aux groupes suivants : Bactéries, actinomycètes, champignons, algues et protozoaires (Dommergues, 1977). Les sols peuvent contenir de très fortes populations

microbiennes. Dans un sol de surface la population bactérienne mesurée au microscope, peut approcher les 10^8 à 10^9 cellules par gramme de poids sec de terre. (Prescott et *al*, 1999).

Les bactéries et les mycètes des sols adoptent des stratégies fonctionnelles différentes. Les mycètes ont tendance à se développer à la surface des agrégats tandis que les micro colonies bactériennes sont communément associées avec les pores de petite taille. (Prescott et *al*, 1999).

La communauté microbienne du sol contribue de façon importante au recyclage biogéochimique et aux cycles du carbone, de l'azote, du soufre, du fer et du manganèse. Parce que le sol est essentiellement un milieu oxydé. Si le sol contient des milieux localisés saturée en eau, où la diffusion de l'oxygène est plus lente, les cycles biogéochimiques se déplaceront vers les formes réduites (Prescott et *al*, 1999).

Tableau 02 : Nombre relatif et biomasse approximative des micro-organismes telluriques pour un mollisol fertile (Islam and Wright., 2006).

Organismes	Nombre par g	Biomasse (g/m ²)
Bactéries	$10^8 - 10^9$	40 – 500
Actinomycètes	$10^7 - 10^8$	40 – 500
Champignons	$10^5 - 10^6$	100 – 1500
Micro-algues	$10^4 - 10^5$	1 – 50

▪ Bactéries

Les bactéries sont les microorganismes les plus abondants et métaboliquement les plus actifs du sol. En fonction des propriétés du sol, tous les types physiologiques bactériens sont représentés : autotrophes et hétérotrophes, mésophiles, thermophiles et psychrophiles, aérobies et anaérobies. On estime d'ailleurs que tous les groupes de bactéries connus pourraient être isolés d'un échantillon du sol, si les techniques et les milieux adéquats sont utilisés. Ce qui ne signifie pas que le sol soit le milieu naturel de toutes les bactéries. Par sa nature de milieu ouvert et sensible aux facteurs de l'environnement, le sol est le réceptacle d'apport continu de microorganismes exogènes qui disparaissent ou survivent en situation de dormance, en raison des conditions défavorables d'un milieu qui n'est pas le leur. Mais certains d'entre eux peuvent ponctuellement s'implanter.

Les bactéries du sol sont à dominante GRAM positif, avec comme groupes principaux : les *Corynébactéries*, les Actinomycètes, les *Mycobactéries* et les *Nocardiformes*. Les genres les plus communément isolés sont *Arthrobacter*, *Pseudomonas*, *Achromobacter* et *Bacillus*, dans les couches aérobies alors que les bactéries du genre *Clostridium* sont dominantes dans les conditions anaérobies. Les variations du potentiel nutritionnel du sol favorisent l'apparition de bactéries autotrophes du cycle de l'azote : *Nitosomonas* et *Nitrobacter* et du soufre : *Thiobacillus*.

▪ Les champignons

En général, les champignons du sol forment une biomasse aussi importante que celle des bactéries. Leurs activités métaboliques sont multiples et fondamentales à l'équilibre écologiques des sols, par : leurs interactions avec les systèmes racinaires des plantes, leur aptitude de colonisation et de dégradation des débris organiques de grande taille et des composés de structures complexes. De nombreux travaux indiquent la prédominance de : *Mucor*, *Trichoderma* et *Aspergillus*, alors que *Rhizopus*, *Fusarium*, *Zygorhynchus*, *Cephalosporium*, *Cladosporium* et *Verticillium* sont couramment isolés.

▪ Algues et protozoaires

Les algues sont considérées comme relativement peu abondantes dans le sol. Mais leur présence est cependant commune. Les algues du sol incluent des espèces coccoïdes ou filamenteuses.

Les groupes les plus courants sont des *Chlorophyceae*. Parmi les microorganismes photosynthétiques du sol, les Cyanobactéries sont dominantes dans les sols neutres et alcalins, alors que les algues sont les plus communes dans les sols acides.

Les protozoaires isolés des sols sont variés et se développent dans les zones superficielles humides, au niveau des films d'eau entourant les particules.

I.2.1.2.2. La lignine

Les matières végétales constituent la principale source de carbone du sol. Certains composés tels que la cellulose ou les hémicelluloses sont facilement décomposables et disparaissent rapidement contrairement aux lignines très résistantes aux attaques fongiques et bactériennes. Très répandue dans certains tissus végétaux, la lignine représente une fraction souvent importante de la masse végétale (18 à 35 % dans les bois, 20 à 30 % dans les pailles) (Dridi-Dhaouadi, 1997).

I.2.1.2.3. Les substances humiques

L'humus est le composé final de la dégradation de la matière organique. C'est un composé organique stable à noyaux aromatiques et, comme la lignine, riche en radicaux libres. Il est la source naturelle d'azote la plus importante, et régularise l'agencement du sol en eau, en air et en chaleur (Bliefert et Perraud., 2001).

Il comprend des acides fulviques (solubles en milieu aqueux quelque soit le pH) et humiques (solubles en milieu alcalin), ainsi que l'humine (totalement insoluble quelque soit le pH). Il comprend également des composés de masse moléculaire élevée. L'humus est généralement associé aux minéraux argileux et forme les complexes argilo-humiques qui jouent un rôle essentiel dans la structure du sol, ses propriétés mécaniques, physiques, et chimiques (Flogeac, 2004).

Les composants de l'humus consistent en des segments de polymères (de masse molaire de 2000 à 500000 g/mol) de plantes relativement non altérés qui ont été oxydées en acides carboxyliques à un bout ou plus des segments (Alfred et Conklin., 2005 ; Dridi-Dhaouadi, 1997).

I.2.1.3. Oxydes et oxyhydroxydes

Les oxydes et les hydroxydes de fer (goethite : FeOOH), de manganèse (manganite : MnOOH) et d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), sont les oxydes et les hydroxydes les plus couramment rencontrés dans les sols. Selon Soulier (1995), ce sont des minéraux de petite taille, finement dispersés, qui ont tendance à recouvrir d'autres particules de plus grande taille, comme le quartz. De la même manière, comme les argiles, les oxydes et oxyhydroxydes possèdent de grandes surfaces spécifiques : $10 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$ (Tardy, 1980).

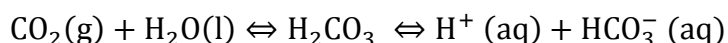
L'unité de base des oxydes ou des oxyhydroxydes est un octaèdre $\text{Fe}(\text{O})_6$ ou $\text{Fe}(\text{O})_3(\text{OH})_3$ (Robert, 1996). Ces octaèdres sont assemblés de différentes manières selon les structures. En milieu aqueux, la surface des oxydes peut former des complexes avec l'eau.

I.2.1.4. Les carbonates

Les minéraux carbonatés présents dans les sols sont la calcite (CaCO_3), la magnésite (MgCO_3), la dolomite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), le carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) et la sidérite (FeCO_3). La calcite et la dolomite apparaissent comme des minéraux primaires ainsi que des minéraux secondaires. La calcite primaire est le produit de la désagrégation des silicates contenant du calcium, comme les pyroxènes ou amphiboles. La calcite, minérale

secondaire, est le résultat de la précipitation de la solution du sol souvent enrichie en magnésium : on parle de magnésium calcite ($\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y\text{CO}_3$). Ces carbonates sont le siège de processus d'adsorption-coprécipitation avec par exemple substitution d'éléments traces divalents comme Cu^{2+} (Rimstidt et *al.*, 1998).

La formation du carbone dissous est possible par dissolution de CO_2 dans l'eau ou par dissolution de la calcite par les ions de H^+ (Stumm et Morgan., 1996).



La présence de carbonates et de dioxyde de carbone dans le sol joue un rôle primordial. Leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH. De plus, une teneur élevée en carbonate rend le sol alcalin, favorisant ainsi l'ensemble des modes de fixation des métaux. Les carbonates sont caractérisés par le groupement CO_3^{2-} auquel viennent s'associer habituellement des cations bivalents comme Ca^{2+} (calcite, aragonite), Ca^{2+} et Mg^{2+} (dolomite) ou Fe^{2+} (sidérite).

Lors de la fixation des métaux, le mécanisme mis en jeu n'est pas une adsorption de surface, mais l'incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates (Bourg, 1988 cité par Plassard, 1999). Ce phénomène de co-précipitation a été mis en évidence en comparant l'affinité de l'ion Zn^{2+} pour le carbonate de calcium et le carbonate de magnésium. La fixation de l'ion Zn^{2+} est favorisée par un meilleur ajustement spatial dans la maille du carbonate de magnésium. Les exemples des espèces co-précipités sont l'hydrozincite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$, la malachite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ou l'azurite $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ (Sposito, 1989).

I.2.2. La phase liquide du sol

La phase liquide du sol est principalement constituée par l'eau, dans laquelle sont présents les ions minéraux et des molécules organiques, et qui varie dans sa composition et sa mobilité. Sa composition dépend essentiellement du milieu géologique avec lequel elle est en contact, mais également de la composition de l'eau de pluie et de l'eau de surface. La minéralisation des roches est plus effective en présence de dioxyde de carbone ou d'acides minéraux. Cela permet, par exemple, la transformation des carbonates qui sont peu solubles en bicarbonates très solubles. Dans ce cas, l'eau s'enrichit de plusieurs cations comme Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ et anions HCO_3^- , NO_3^- . Si elle est en contact avec la pyrite (FeS_2), la pyrite peut s'oxyder chimiquement ou biochimiquement en formant des concentrations en solution

importantes en fer et en sulfate. Au cours du temps, tous les composants présents dans l'eau du sol peuvent subir des modifications qui sont le résultat des différentes réactions comme des échanges ioniques, les oxydations et les réductions chimiques ou biochimiques.

Du point de vue de la réactivité chimique et biologique, le pH de l'eau du sol est une des principales propriétés. Il détermine l'acidité ou la basicité du sol. Chamayou et Legros (1989) ont souligné que la valeur de pH est fondamentalement donnée par l'équilibre des carbonates et varie le plus souvent entre 5,5 et 7,5.

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 temporelle, de sorte qu'il n'existe pas de composition type. On peut cependant donner quelques indications générales en distinguant deux catégories de solutés:

- Les microéléments dont la concentration est inférieure à 1 mmol/m^3 , beaucoup d'éléments traces métalliques entrent dans cette catégorie.

- Les macroéléments dont la concentration est supérieure à cette limite; les éléments les plus fréquents et les composés chimiques correspondants sont: C (HCO_3^-), N (NO_3^-), Na (Na^+), Mg (Mg^{2+}), Si (Si(OH)_4), S (SO_4^{2-}), Cl (Cl^-), K (K^+), Ca (Ca^{2+}) et O_2 .

La solution du sol est principalement une solution d'électrolytes, généralement peu concentrée et dont la molarité totale est souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mol/l . Elle contient également des ions H^+ et OH^- dont les concentrations déterminent la réaction du sol caractérisée par le pH (Calvet, 2000).

I.2.3. La phase gazeuse du sol

La phase gazeuse du sol est constituée par les mêmes éléments que l'air atmosphérique, mais à cause de l'activité biologique, les teneurs de chaque composant peuvent changer considérablement. Sa composition dépend elle-même de la profondeur. A la surface, l'oxygène et le dioxyde de carbone jouent un rôle important. Le dioxyde de carbone a une influence significative sur l'acidité du sol ainsi que sur la chimie des carbonates. L'oxygène assure les conditions aérobies qui ont, comme nous le montrerons plus loin, une influence sur la mobilité des polluants dans le sol. L'air du sol contient en général les mêmes substances que l'air atmosphérique mais sa composition peut être très différente en raison, en particulier, de l'activité biologique (Soulas et *al.*, 1983).

Les sols bien aérés contiennent environ 180 à 205 ml d'O₂ par litre d'air mais cette teneur peut être abaissée à 100 ml ou moins dans les sols inondés et dans des microenvironnements alentours des racines des plantes. La teneur en CO₂ est généralement comprise entre 3 et 30 ml par litre de sol et peut atteindre 100 ml par litre d'air en profondeur ou au voisinage des racines et en milieux saturés en eau. Dans les profondeurs plus importantes, où le taux d'oxygène est très faible (conditions anaérobies), les microorganismes produisent les gaz comme NO, N₂O, NH₃, CH₄ et H₂S (Sposito, 1989). Ces gaz existent dans les sols, soit à l'état libre, soit dissous dans la solution des sols.

La phase gazeuse du sol est conditionnée par plusieurs phénomènes, notamment, les échanges des gazes avec l'atmosphère par diffusion moléculaire couplée à la volatilisation et à la dissolution, la respiration des organismes vivants, les échanges de gazes avec la solution du sol et les apports volontaires ou accidentels de diverses substances organiques volatiles.

L'atmosphère du sol est contrôlée par deux gaz à l'état libre ou dissous : l'oxygène qui conditionne la respiration des racines et des organismes et qui intervient dans des réactions d'oxydation, et le dioxyde de carbone qui est essentiel aux organismes autotrophes pour leur synthèse organique (Chamayou et Legros., 1989).

La teneur en oxygène de la phase gazeuse du sol joue un rôle déterminant dans de nombreux processus biologiques. L'oxygène a une influence directe sur la croissance racinaire et elle permet des biotransformations en milieu aérobique qui conduisent à la production de substances nutritives comme le nitrate et l'ortho phosphate (Calvet, 2003).

CHAPITRE II

Pollution des sols par les métaux lourds

II.1. Les métaux lourds

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. D'un point de vue physique, le terme «métaux lourds» désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à g.cm^{-3} (Adriano, 2001). Dans le domaine des sciences de l'environnement, à propos de ces métaux lourds, on utilise couramment la notion d'éléments traces métalliques (ETM). Cette notion de « traces » s'applique aux éléments dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1 % en masse.

Le terme métaux lourds, « heavy metal », implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement (Baker et Walker., 1989). Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et les environnements. D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques (Loué, 1993). Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides (Kabata-Pendias et Pendias., 2001). Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration.

II.2. Pollution des sols par des métaux lourds

Un sol est considéré pollué lorsque la dégradation de sa qualité par l'apport anthropique d'élément toxique peut porter atteinte à la santé humaine ou/et à l'environnement. La présence d'un polluant dans le sol n'est pas en soit un danger, le risque apparaît dès que ce polluant peut être mobilisé et agit sur l'environnement (faune, flore) ou sur l'homme (Dubey et Dwividi., 1988). La pollution des sols et sous-sols résulte des conséquences cumulées au cours du temps des diverses activités humaines tant industrielles qu'agricoles, urbaines, militaires etc.

Cette contamination trop négligée jusqu'à une époque récente est préoccupante par ses conséquences sanitaire, environnementale et socio-économiques (Colin, 2000).

La pollution du sol peut se présenter sous des aspects très variés, essentiellement ponctuelle ou locale, la nature des sites pollués est très hétérogène, de quelques mètres carrés pollués par un épandage accidentel jusqu'à une superficie de plusieurs dizaines d'hectares. Elle est avant tout une conséquence de l'expansion de certaines techniques agricoles modernes : engrais, pesticides... même dans les régions les plus reculées, il n'existe pas de sols intacts (Koller, 2004).

II.2.1. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropogénique (Figure 3).

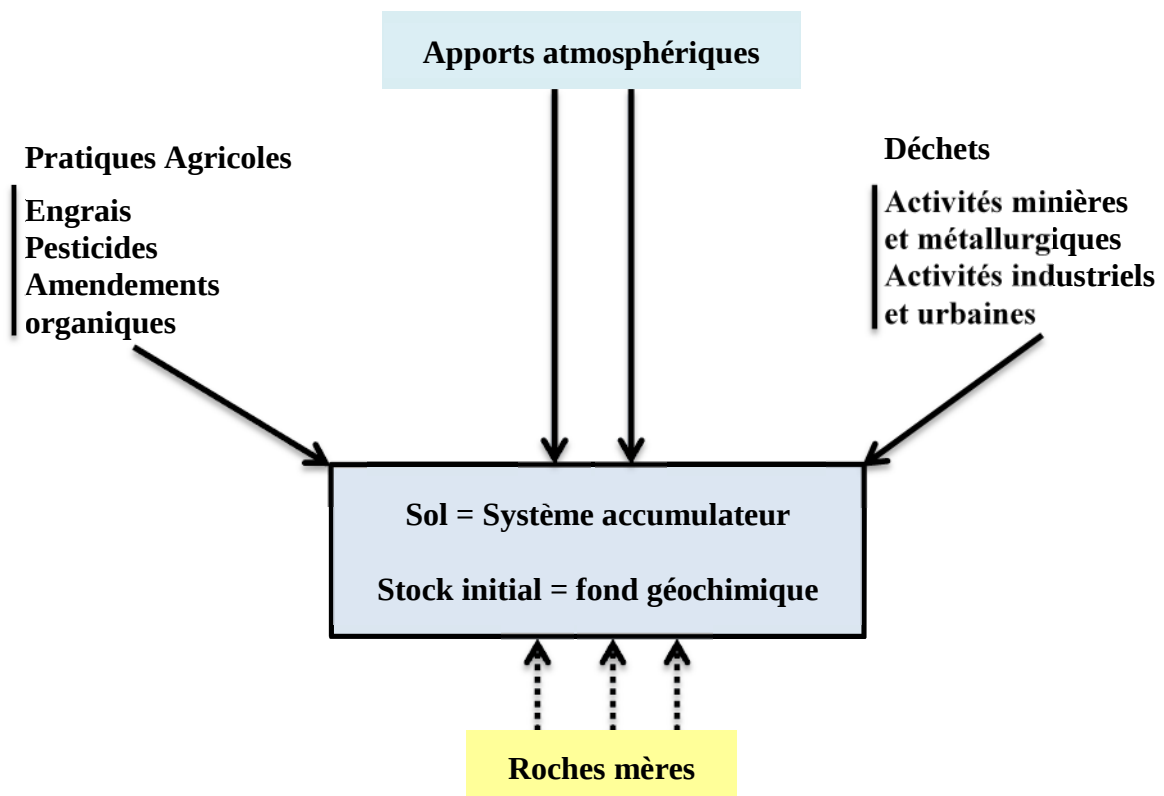


Figure 3. Origine des ETM dans le sol (Robert & Juste., 1999).

II.2.1.1. Origine naturelle

Les métaux sont naturellement présents dans les roches mères sur lesquelles se développent les sols. En effet, que ces roches soient d'origine magmatique ou sédimentaire,

qu'elles soient acides ou basiques, elles contiennent à des teneurs variables des ETM. Les ETM sont donc naturellement présents dans les sols à des niveaux de concentration qui dépendent du type de sol. Le fonds pédogéochimique local traduit la concentration naturelle d'une substance dans un sol résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport anthropique (Baize, 1997).

Les ETM sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique (Bourrelier et Berthelin., 1998). La concentration naturelle de ces éléments dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation, son âge et de la nature de l'élément.

Les retombées atmosphériques sont également une source potentielle d'ETM pour les sols mais aussi pour les systèmes aquatiques. En effet des particules très fines d'origine naturelle peuvent se déplacer sur de très longues distances ; c'est le cas notamment des poussières libérées dans l'atmosphère par l'activité volcanique. En raison des transferts possibles, notamment par ruissellement érosif, à partir des sols du bassin versant, les sédiments et la colonne d'eau des systèmes aquatiques contiennent également des teneurs naturelles en métaux appelées fonds géochimique.

II.2.1.2. Origine anthropique

La source majeure de contamination est d'origine anthropique. Au cours des décennies dernières, l'apport de métaux lourds au sol dans le monde s'est étendu ; à l'heure actuelle on l'estime à 22000 tonnes de cadmium, 939000 t de cuivre, 783000 t de plomb, et 1350000 t de zinc (Singh et *al.*, 2003). Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de métaux, sont la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle.

➤ La pollution atmosphérique résulte des activités industrielles (rejets d'usine) et urbaines (gaz d'échappement, etc....). Il faut distinguer les apports diffus aériens d'origine lointaine des apports massifs localisés d'origine proche. Dans les apports diffus sont classés les poussières et aérosols provenant des chauffages ainsi que des moteurs d'automobiles. Les apports massifs localisés résultent d'apports anthropiques accidentels liés aux activités industrielles sans protection efficace contre la dispersion dans l'environnement (Baize, 1997).

➤ Certaines pratiques agricoles sont à l'origine de l'introduction de métaux lourds dans le sol. Les produits destinés à améliorer les propriétés physico-chimiques du sol sont

souvent plus riches en métaux lourds que le sol lui-même par exemple les engrais, les composts et les boues de station d'épuration (Robert et Juste., 1999).

➤ La pollution industrielle provenant des usines de production de l'activité humaine tels que les matières organiques et graisses (industries agro-alimentaires), les produits chimiques divers (industries chimiques), les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) et la métallurgie (Godin *et al.*, 1985). Les déchets miniers et les terrils industriels sont une source particulièrement importante de pollution par le zinc, le plomb et le cadmium.

Le rôle des pratiques industrielles et agricoles dans la contamination des sols doit être pris en compte : cela concerne une grande partie du territoire. Leur accumulation et leur transfert constituent donc un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble (Bourrelier et Berthelin., 1998).

II.3. Adsorption des métaux

L'adsorption est un processus de concentration spontanée d'une substance à la surface d'un corps marqué par la variation de sa concentration de la substance dans la couche superficielle par rapport à celle interne. Il y a donc augmentation de molécules constituant cette substance ou des ions aux interfaces en particulier dans la phase hétérogène. Les interfaces peuvent être liquides-gaz, liquides-liquides, liquides-solides, gaz-solides et solides-solides. En outre, elles peuvent être mobiles en cas d'énergie cinétique élevée des molécules ou des ions (interface liquide-gaz) ou immobiles (interfaces liquide-solide et solide-solide) (Marcos, 2001).

L'adsorption des cations à l'interface liquide-solide s'effectue en particulier avec la compétition de diverses forces attractives entre les sites du SA et les cations en solution (liquide adsorbant). Selon la nature et la prédominance d'une force attractive, on distingue deux types d'adsorption:

II.3.1. Adsorption de sphère externe ou adsorption non spécifique

Selon Yong *et al.* (1992) cité par (Delmas-Gadras, 2000), l'adsorption spécifique appelé également adsorption physique ou physisorption se caractérise par un cation adsorbé comportant les molécules d'eau d'hydratation. Dans ce cas, l'interaction entre les complexes qui en découlent et les sites de sorption est de type ion-dipôle (Bernard, 1994). C'est donc une

interaction de faible énergie et réversible. Cette faculté d'un SA à retenir les cations par adsorption spécifique est sa CEC (Deschamps et *al.*, 2006).

La propension de la surface adsorbante à former les complexes externes varie en fonction de la valence et du rayon du cation hydraté. Si le rayon en question est élevé, l'affinité de la SA est forte et favorise la formation des complexes ci-haut cités. Si par ailleurs, les valences des deux métaux qui s'adsorbent sont identiques, celui à rayon hydraté élevé formera de tels complexes en proportions considérables. Ainsi l'ion plomb (Pb^{2+}) dont le rayon hydraté est de 120 pm formera plus de complexes d'hydratation à la SA dans la sphère externe que l'ion cuivre Cu^{2+} (72 pm) (Marcos, 2001).

II.3.2. Adsorption de sphère interne ou adsorption spécifique

L'adsorption de sphère interne se manifeste par la perte de molécules d'eau par un cation auquel elles sont liées par coordinence et établissement de véritables liaisons chimiques (covalence, coordinence avec des sites de sorption) d'énergie plus élevée que dans le cas de physisorption par échange de ligands entre la surface du SA et les complexes hydratés (Evans, 1989 ; Marcos, 2001 ; Meleshyn, 2009).

Dans ce cas, on parle aussi d'adsorption chimique ou de chimisorption. Cette dernière est généralement irréversible et aboutit à la formation d'une couche monomoléculaire sur la surface adsorbante. Au cours de ce processus, il se forme des complexes de surface dont la stabilité dépend du type de ligand mais aussi du cation en question et de sa charge. Les ligands inorganiques intervenant à cette fin sont OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , etc. alors que ceux organiques sont les acides fulviques et humiques doués d'une grande sélectivité vis-à-vis des cations (Deschamps et *al.*, 2006). La chimisorption est fonction du pH et est reliée à l'hydrolyse des cations.

Selon Marcos (2001), la prédominance d'une adsorption donnée sur une SA en considérant différents cations en solution dépend de la force ionique c.à.d. de la concentration de la solution en cation donné et de la charge de ce dernier.

II.3.3. Adsorption des métaux dans les sols

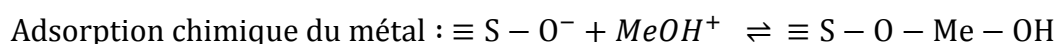
Les composés minéraux et organiques, plus particulièrement les substances humiques contribuent à la rétention de métaux lourds dans les sols (Evans, 1989). Ayant une capacité d'échange cationique (CEC) élevée et d'importantes surfaces spécifiques, les phyllosilicates du sol contribuent à adsorber de fortes quantités de métaux lourds (Kabata-Pendias, 2001).

Ainsi, les sols argileux qui contiennent un pourcentage de phyllosilicates plus élevé que les sols sablonneux, adsorbent une quantité élevée de métaux lourds.

En général, les sols sablonneux contiennent peu de phyllosilicates et sont acides. Ils possèdent donc une faible capacité d'échange cationique (CEC) et par conséquent, une faible capacité de rétention des métaux lourds cationiques (Kabata-Pendias, 2001). Toutefois, l'application de chaux aux sols sablonneux acides augmente leur pH, conduisant ainsi à l'augmentation de l'adsorption des métaux anthropiques dans le sol, ce qui a pour conséquence de réduire la teneur de la fraction facilement soluble du métal toxique (Singh et Oste., 2001).

Les différents types d'interactions entre les ions et les sites de sorption présents sur la surface varient selon les mécanismes de rétention des ions sur ces sites. L'importance de l'adsorption est régie par les charges de ces sites de sorption, des cations devant être adsorbés mais aussi de la spontanéité de cette adsorption (Deschamps et *al.*, 2006).

D'après les études de Evans (1989) cité par Delmas-Gadras (2000), la réaction d'adsorption des métaux sur les sols peut être décrite selon un mécanisme en deux étapes:



Les oxyhydroxydes métalliques (FeOOH, MnOOH) et les phyllosilicates ont la propension à former plus de complexes internes (chimisorption) avec le Pb ($\text{pK} = 7$) qu'avec d'autres métaux tels le cuivre ($\text{pK} = 7$) et le zinc ($\text{pK} = 9$) (Marcos, 2001).

Par ailleurs, la proportion d'ions adsorbés dépend du pH du sol en question (Rengel, 2003), de sa composition minéralogique et de sa teneur en matières organiques (Basta et Tabatabai., 1992). L'échange de cations prédomine en milieu acide (adsorption de sphère externe) par l'entremise des oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse (McBride et B1asiak., 1979) alors que l'adsorption de sphère interne prédomine en milieu neutre ou alcalin (Marcos, 2001).

L'adsorption des espèces chimiques dans le sol est aussi influencée par les conditions redox de ce dernier. En effet, plusieurs éléments tels le chrome, le fer et le manganèse changent facilement d'état quand les conditions redox du sol le sont aussi contrairement aux éléments tels le Pb, le zinc et le cadmium. Néanmoins, le changement de composition du sol par les réactions redox rend moins disponibles les espèces propices à la rétention de ces

derniers métaux: agents complexants, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, etc. (Marcos, 2001).

L'adsorption de métal correspond en réalité à celle du complexe qu'il forme en solution. Cependant, l'adsorption des métaux va dépendre de la nature du complexe ligand-métal formé. Si le complexe est chargé négativement, l'adsorption du métal va être inhibée considérablement.

Selon les études de Kurdi et Donner (1999) et celles de Serpaud et *al.*, (1994), l'adsorption d'un métal cationique sur la surface du sol en présence de ligands organiques dépend également du pH, du métal et de la nature de ces ligands, des concentrations individuelles et relatives respectives du métal et des ligands et de la concentration de l'électrolyte support. Le rôle du pH est aussi marqué par la capacité d'adsorption des cations métalliques plus accrue quand il s'agit d'acides humiques sous forme déprotonée c.à.d. dont les fonctions carboxyliques et phénol, sans oublier la forme amine, sont en grande proportion. Cette dernière ne saurait être grande que si le pH est élevé ou atteint un certain optimum. En outre, au cours de cette complexation, la compétition du Pb avec les cations calcium, sodium et aluminium est réelle et gouvernée par ce pH mais le mécanisme de compétition pour les sites de sorption n'est pas élucidé (Gossart, 2001a).

L'augmentation de pH favorise la désorption des complexes chargés négativement. Il en est de même pour les complexes chargés positivement en solution dont le pH diminue. Par ailleurs, il a été montré par Zhu et Alva (1993) et Tessier et *al.* (1989) cités par Serpaud et *al.* (1994) que le pH influençait largement l'adsorption. En effet, une augmentation de pH favorise l'adsorption des métaux sur la fraction réductible après échange de cations avec les protons H^+ .

Ayala et *al.* (2008) ont montré que la concentration de métal adsorbé dans la bentonite augmentait quand le pH passait de 1 à 5 : cuivre (42, 3% à 93,8%), zinc (33,2 à 68,4%), cobalt (28,1 à 65,1%) et nickel 18,3 à 62,6%). Karam et *al.* (1983) ont trouvé des corrélations très significatives entre les paramètres d'adsorption du zinc et le pH de la solution d'équilibre, le pH du sol, le contenu en particules argileuses du sol (argile) et le rapport % argile/CEe du sol. Bar-Yosef (1979) et Assaad et Nielsen (1985) ont observé que l'adsorption du zinc par les sols augmentait avec le pH. À des valeurs élevées de pH, les mécanismes de précipitation sous forme d'hydroxydes et (ou) de carbonates dominant.

Yong et Phadungchewit (1993) ont trouvé qu'à des valeurs de pH de la solution du sol au-dessus de 4-5, lorsque la précipitation domine, l'ordre de sélectivité est obtenu comme suit:

$Pb > Cu > Zn \geq Cd$, tel que démontré pour l'illite, la montmorillonite, et les sols argileux utilisés dans l'étude.

II.3.4. Désorption des métaux dans les sols

La désorption est un phénomène de surface et s'accompagne de la formation de complexes avec le métal adsorbé. Les études de Nowack et *al.* (1997) cités par Marcos (2001) montrent que la dissolution de ce complexe de surface qu'est la désorption varie en fonction du pH, de la nature des substances telles les oxydes de fer, les acides humiques et fulviques qui jouent un grand rôle dans la séquestration du métal qui s'adsorbe.

En effet, la formation du complexe Fe(III)-EDTA, dans le cas de l'adsorption du fer, est dominante à des valeurs plus basses (entre 4 et 5,5) alors qu'à des valeurs de pH supérieures le complexe peut être détruit, rendant ainsi libre le métal (Nowack et *al.*, 2001). Par ailleurs, Li et *al.* (2001) ont trouvé qu'il y avait une relation directe entre l'intensité de désorption du cérium (III) et la CEC. Cette dernière est liée à l'échange spontané d'ions (cations ou anions) à la surface d'adsorption (en cas de liaison ionique) (Kurdi et Donner., 1999).

Dans l'étude de l'effet de l'acidification et des agents chélatants sur la désorption des métaux, Rengel (2003) a trouvé que la désorption de l'uranium des sols contaminés atteignait son maximum au pH de 4-5. La désorption d'uranium se fait donc mieux aux basses valeurs de pH et en présence de l'acide citrique comme agent chélatant. Cet acide est important car il permet d'acidifier le sol et ensuite de complexer l'uranium. En revanche, la désorption de l'anion d'arsenic des sols contaminés croît avec l'apport de chaux aux sols contaminés à ce métal donc avec l'augmentation de pH (Rengel, 2003). Cependant, cela n'est pas sans nuire à l'environnement car l'arsenic ainsi désorbé peut polluer les eaux de surfaces et celles souterraines par lixiviation.

Les expériences menées sur les sols ont prouvé que le cuivre s'adsorbait à des teneurs de 34,7-37%. Une désorption effectuée sur les culots y relatifs montraient par la suite une moindre désorption du cuivre (0,6-11%) contre 12,9-21,6% pour le zinc pour une solution de concentration initiale de 3148 μmol de Pb/L (Arias et *al.*, 2005).

II.4. Mobilité des métaux lourds

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) autant que des facteurs environnementaux (Babich, 1980). Dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme d'ion libre ou sous forme liée à des particules de sol. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre ; il est alors biodisponible. Comme tout élément chargé positivement, les cations métalliques peuvent interagir dans le sol avec toute particule organique ou minérale chargée négativement. De l'équilibre entre les formes libres et fixées de l'ion va dépendre sa biodisponibilité, directement liée à sa toxicité. Enfin, la biodisponibilité (Figure 4) des métaux lourds varie en fonction de plusieurs facteurs du sol.

Parmi lesquels, la capacité d'échange de cation (CEC), le pH, le potentiel redox (Eh), la teneur en phosphate disponible, la teneur en matière organique et les activités biologiques.

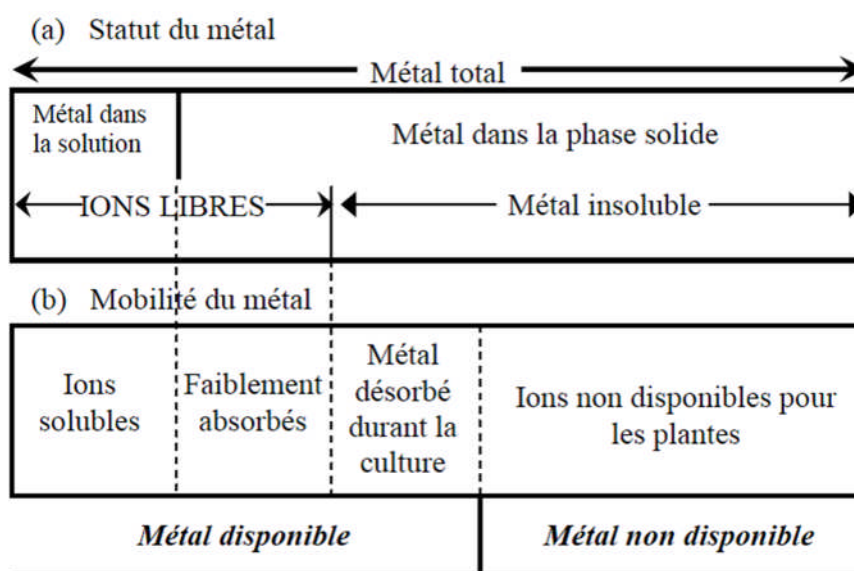


Figure 4 : Schéma illustrant la mobilité des métaux lourds (Shallari, 1997).

II.4.1. Facteurs influençant la mobilité des métaux dans le sol

L'ensemble des processus de mobilité des ETM décrit précédemment (Figure 5) est contrôlé par des facteurs bio-physico-chimiques tels que le pH, Eh et la température. Bien que l'effet de pH et Eh ait été abordé précédemment, une forme résumée est proposée ici.

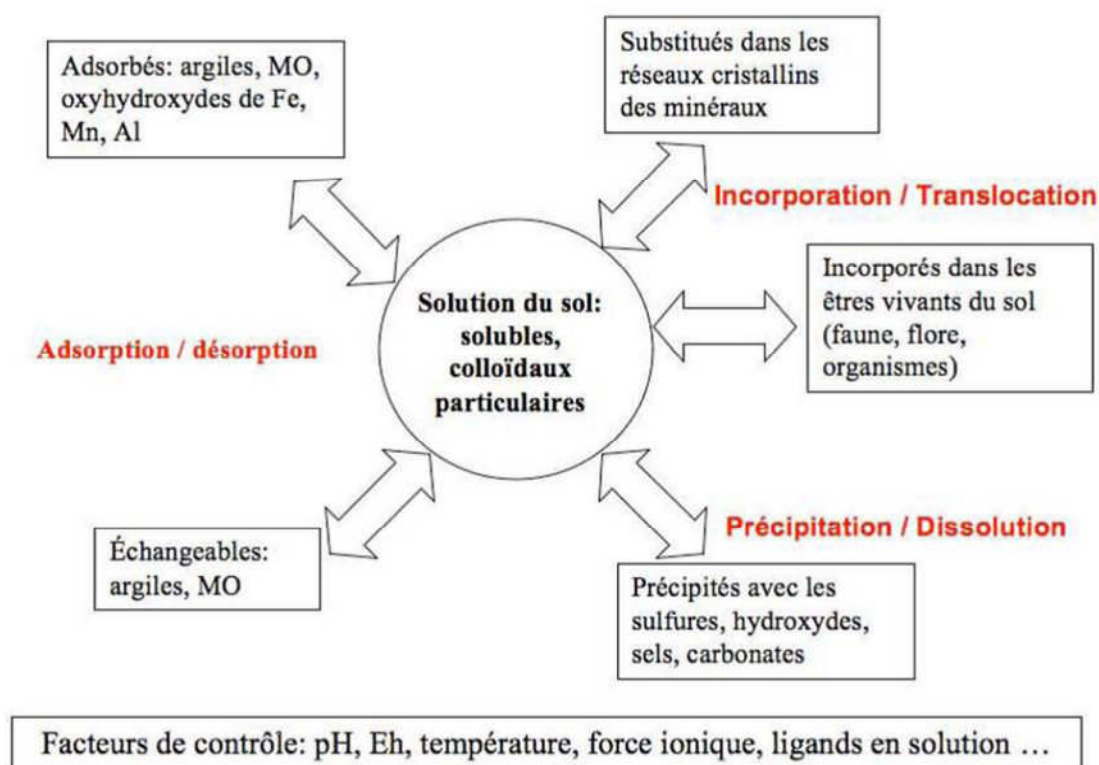


Figure 5 : Equilibres solide/solution contrôlant la teneur en ETM de la solution du sol (Juste et al., 1995).

Ces équilibres résultent de l'action des processus d'adsorption/désorption et d'incorporation/incorporation soumis à des facteurs de contrôle tels que la température, le pH et/ou le potentiel redox (Eh) (Juste et al., 1995).

II.4.1.1. Influence du pH

Le pH est un autre facteur important influençant la solubilité et la spéciation du métal et donc sa toxicité (Babich et Stotzky, 1977a et b). Quand le pH diminue d'une unité, la concentration des cations métalliques libres augmente d'environ un facteur 2 dans la solution de sol et par conséquent améliore la phytoextraction (Sanders et al., 1986). Les organismes et les microorganismes eux-mêmes peuvent influencer la disponibilité des métaux lourds dans leur environnement proche par acidification locale lors d'une réaction métabolique ou par la production de composés complexant les métaux lourds (Giller et al., 1998).

La variation de pH (naturelle ou anthropique) semble être le facteur dont l'action sur la mobilité des ETM est la plus déterminante. Le pH est susceptible d'avoir un effet non seulement sur le soluté (effet direct) mais aussi sur l'adsorbant et sur le milieu liquide :

- **Effet direct** : l'acidité de la solution de sol augmente généralement la solubilité des ETM précipités en modifiant l'équilibre précipitation/dissolution. Lorsque les ETM se présentent

sous forme cationique (Cd, Pb, Zn, Hg), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des sites d'adsorption et augmente donc la fixation des cations (phénomène de compétition entre protons et ETM cationiques). Au contraire, lorsque les ETM se présentent sous forme anionique (As), la solubilité augmente avec le pH.

• **Effet indirect** : les carbonates tels que la calcite (CaCO_3) se dissolvent partiellement lorsque le pH diminue, entraînant ainsi la libération des ETM qui lui sont associés. Le pH influence fortement la charge de surface des particules du sol. En effet, les groupes fonctionnels des particules du sol ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) acceptent ou libèrent des protons selon les conditions de pH. A faible pH, l'association avec les protons confère une charge positive à la surface tandis qu'en conditions moins acides, la dissociation des protons confère une charge négative.

Les protons sont fournis essentiellement par la dissociation de CO_2 (aq), qui provient de la respiration des racines et de la microflore. L'oxydation des sulfures favorise la diminution du pH. A l'inverse, l'hydrolyse des minéraux altérables consomme les protons et conduit à une augmentation de pH (Academie Des Sciences., 1998).

Lorsque les éléments sont stables sous forme anionique i.e. Cr(VI), As et Se, la solubilité augmente lorsque le pH augmente (Bourg et Loch., 1995). minimum de solubilité des hydroxydes est très bas ($< 10^{-7}$ M) et situé à $\text{pH} > 8.5$ dans le cas de Cd, Zn, Cu, Ni et Cr(III) ; il est nettement plus haut pour Pb (10^{-6} M à pH 9.2). Hg est un métal noble et l'oxyde est très soluble. En conditions oxydantes, la solubilité des cations métalliques est limitée par la formation de carbonates et de phosphates. En conditions fortement réductrices, les sulfates sont réduits en sulfures et les éléments chalcophiles (Cd, Pb, Zn, Cu, Hg) sont insolubilisés.

Le pH constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution (McLaughlin et al., 2000). Les protons proviennent majoritairement de la respiration végétale et microbienne, de l'oxydation des sulfures. D'une façon générale, lorsque le pH augmente, les cations sont moins soluble et les anions sont plus solubles (Blanchard, 2000).

De plus, l'augmentation de pH induit la formation d'espèce précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques (Deneux-Mustin, 2003). Cependant, elle entraîne également la dissolution de matières organiques et la formation consécutive de complexes organométalliques plus solubles (Chaignon, 2001).

Les variations de pH ont donc des conséquences complexes et parfois contraires sur la mobilité des métaux lourds, ceci est classé dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Effets du pH sur la mobilité des micropolluants métalliques des sols et des sédiments (Chaignon, 2001).

Mobilité relative	Activité protonique	
	Neutre -alcalin	Acide
Très haute	Se, Mo	B
Haute	As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Mn
Moyenne	Mn	Cu, Al, Pb, Cr
Basse	Pb, Fe, Zn, Cd, Tl	Fe (3) ,Tl
Très basse	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co	Mo ,Se ,As

II.4.1.2. Influence des conditions d'oxydo-réduction Eh

Le potentiel redox (Eh) permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les faibles valeurs d'Eh favorisent la dissolution des hydroxydes et entraînent une augmentation de la concentration des métaux associés avec des composants (Chaignon, 2001). De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds. Par exemple, en conditions réductrices, les sulfates sont réduits en sulfure qui piègent volontiers les éléments métalliques tels que Pb, Cd, Zn (Deneux-Mustin et *al.*, 2003).

Bien que l'influence des conditions oxydoréductrices du sol semble très importante au regard de la mobilité des éléments métalliques, il n'en demeure pas moins que ce facteur apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH. En effet, pour un sol donné l'Eh varie en fonction inverse du pH, il augmente quand le pH diminue (Deneux-Mustin et *al.*, 2003).

Le degré d'aération du sol est déterminé par les pratiques culturales (irrigation, tassement par passage répété d'engin, apport de MO biodégradable et donc consommatrice d'oxygène) et par les événements climatiques (précipitations massives entraînant des conditions hydromorphes). L'ensemble de ces facteurs favorise l'anoxie, c'est-à-dire la baisse du potentiel d'oxydo-réduction. Dans les sols, les principaux éléments concernés par les réactions d'oxydo-réduction sont C, N, O, S, Mn et Fe (Berthelin et Bourrelier., 1998).

Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité des ETM dans les sols par 2 voies différentes :

➤ Le changement du degré d'oxydation de l'élément peut influencer directement sa solubilité et sa mobilité, comme par exemple la réduction de As(V) en As(III) plus mobile ou la réduction de Hg(II) en Hg(0) volatil.

➤ Le changement du degré d'oxydation induit des phénomènes de précipitation/dissolution :

- la formation ou la dissolution de phase porteuse des ETM. La solubilisation des oxyhydroxydes de Fe et Mn, en conditions réductrices et à pH acide, est considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses (Berthelin et Bourrellet., 1998).

- la dissolution des sulfures qui libèrent les éléments associés, quand le milieu réducteur devient oxydant, ou la précipitation des sulfates en sulfures, qui vont fixer les éléments quand le milieu oxydant devient réducteur.

Les travaux de Förstner (1985) résument le degré de mobilité relative des ETM en fonction de pH et Eh.

Tableau 4 : Effets de pH et Eh sur la mobilité des ETM dans les sols (Förstner, 1985).

Mobilité relative	pH		Eh	
	Neutre-alkalin	Acide	Oxydant	Réducteur
Haute	As	Zn, Cd, Hg, (Mn)		
Moyenne	Mn	Al, Pb	Hg, Zn, Cd	Mn
Basse	Pb, Fe, Zn, Cd	Fe(III)	Pb	Fe, Zn
Très basse	Al, Hg	As	Al, Fe, Mn	Al, Hg, Cd, Pb

Ainsi Cr(III) subit une oxydation directe en Cr(VI). De manière indirecte, les conditions rédox peuvent augmenter la production de ligands par des fermentations ou allonger la durée de vie de ces ligands du fait du ralentissement de leur biodégradation. Le potentiel de l'électron-libre ($p_e = -\log[e^-]$) ou potentiel d'oxydo-réduction permet de caractériser les équilibres rédox. Les fortes valeurs de p_e favorisent les espèces oxydées (accepteurs d'électrons) alors que les faibles valeurs de p_e favorisent les espèces réduites (donneurs d'électrons). Les valeurs de p_e les plus fréquemment rencontrées dans les sols sont comprises entre -6.8 et +13.5.

Tableau 5 : Valeurs du pe à pH 7 en fonction de l'état d'oxydation des sols (Académie des Sciences., 1998).

	Limite inférieure	Limite supérieure
Sols oxydés	7	13.5
Sols modérément réduits	2	7
Sols réduits	- 2	2
Sols fortement réduits	- 6.8	- 2

Lorsque le pe devient inférieur à -2, la formation de sulfures métalliques est rendue possible (Connell et Patrick., 1968), entraînant l'immobilisation de Mn, Fe et des éléments chalcophiles Pb, Cu, Zn, Cd et Hg.

Les faibles valeurs de pe jouent également un rôle important sur :

- La préservation ou la production de composés organiques qui peuvent alors former des complexes organo-métalliques stables. Sims et Patrick (1978) montrent ainsi qu'à $pe = -2.5$, Fe, Cu et Zn sont plutôt associés à la matière organique alors qu'à $pe = +5.0$, ceux-ci sont plutôt associés à la fraction inorganique des sols ;
- La solubilisation des oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de Mn et Fe, connus comme phase porteuse de métaux. La dissolution de ces minéraux en conditions réductrices et à pH acide constitue la voie essentielle de transfert des métaux du solide à la solution du sol.

II.4.1.4. L'activité biologique

La compréhension globale des phénomènes biologiques jouant sur la solubilité des métaux lourds dans les sols est rendue difficile par la multiplicité des actions et interactions à tous les niveaux. Nous nous attacherons à développer principalement l'action des microorganismes et des végétaux supérieurs.

Parmi les microorganismes on retrouve de nombreuses populations bactériennes et fongiques dont les activités métaboliques influencent la mobilité des métaux lourds. Cependant, beaucoup de ces phénomènes sont également communs aux plantes. Les principaux modes d'action sur la mobilité des polluants métalliques sont la solubilisation, l'insolubilisation et la volatilisation :

- ❖ La solubilisation provient de la production de composés acides tels que les acides carboxyliques, phénoliques, aliphatiques, nitrique et sulfurique. Certaines bactéries

chimolithotrophes (*Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Galionella*) oxydent les formes réduites du fer et du soufre contenues dans les sulfures et produisent de l'acide sulfurique, susceptible de dissoudre les silicates, les phosphates, les oxydes et les sulfures, libérant ainsi les métaux lourds. Les champignons et les racines des plantes excrètent eux aussi des acides afin d'augmenter leur absorption de nutriments, ou tout simplement comme déchets métaboliques (Deneux-Mustin et *al.*, 2003). Cette acidification favorise aussi la mobilité des autres éléments qui ne sont pas indispensables pour le métabolisme végétal. D'autre part plusieurs autres molécules organiques, capables de complexer spécifiquement certains éléments en solution, peuvent être également libérées en cas de carence nutritive. Parmi ces agents complexants, les sidérophores, composés organiques de faible masse moléculaire, produits par les bactéries et les champignons mais aussi par les plantes. Ces molécules favorisent les déplacements d'éléments métalliques et un transfert diffusif se fait jusqu'aux plantes dans lesquelles ils s'accumulent (Chaignon, 2001).

❖ L'insolubilisation constitue le phénomène opposé. Bien que le phénomène de détoxification externe des métaux lourds par des exsudats racinaires n'ait jamais été démontré (Baker et Walker., 1990), certains acides organiques de faible masse moléculaire, comme les acides oxalique, citrique ou fumarique qui interviennent dans la complexation intracellulaire d'éléments nutritifs, peuvent être sécrétés dans le milieu extérieur. Ils limiteraient ainsi les transferts par des processus de complexation.

La volatilisation repose sur l'action directe de certains microorganismes sur le degré d'oxydation de l'espèce métallique. C'est le cas du mercure, de l'arsenic et du sélénium (Se). La biométhylation permet le transfert de groupements méthyl directement aux atomes, Pb, Sn (étain), As, Sb (antimoine) et Se, permettant leur volatilisation dans l'atmosphère.

II.4.2.3. Influence de la matière organique du sol

Les ligands organiques, en modifiant la nature de la sphère de coordination du cation peuvent ainsi profondément en modifier la réactivité. Dans les réactions de dissolution induites par des ligands (Zinder et *al.*, 1986), les complexes superficiels formés polarisent des liaisons critiques métaloxygène, déstabilisent l'équilibre ionique du métal et facilitent sa mobilisation, mais aussi parfois son immobilisation. Les ligands organiques bidentés (oxalate) ou multidentés (citrate, EDTA) sont particulièrement efficaces dans la chélation des surfaces (Furrer et Stumm., 1986). La liaison multidentée procure en effet une stabilité

supplémentaire aux complexes organo-métalliques en augmentant l'entropie totale du système (McBride, 1989).

Dans certains cas, cependant, l'effet polarisant d'un chélate peut ne pas être suffisant pour amorcer l'étape dite de « détachement » du cation : il faut alors imposer au milieu des conditions réductrices pour modifier la sphère de coordination des cations réductibles les plus superficiels et faciliter leur mise en solution (Zinder et *al.*, 1986).

De nombreux travaux ont permis de mettre en évidence l'affinité des ETM pour les MOS (Dumat et *al.*, 2006). Cette affinité se traduit par des réactions d'absorption, qui sont contrôlées par des complexes de sphère interne ou externes ou bien par des mécanismes d'échanges ionique (Evans, 1989 ; Kinniburgh et *al.*, 1996). Les métaux se complexent à des matières organiques de poids moléculaires variables (Stevenson, 1982), par exemple aux substances humiques, qui sont les constituants majeurs de la fraction organique de la plupart des sols. Ces substances possèdent une capacité à fixer des métaux, qui a été mise en évidence dans de nombreux travaux (Tipping et *al.*, 1995). Les interactions entre cations métalliques et substances humiques font intervenir des groupements fonctionnels : -COOH (carboxyles), -NH₂ (amines), >C=O (carbonyles), >N-H (imines) et -S-H (thiols) (Alloway, 1995). La lignine est un composé parmi les plus persistants dans le sol, qui possède également une capacité de fixation des métaux. Enfin, d'autres matières organiques peuvent fixer des métaux, telles que des acides organiques de faible poids moléculaire (acide acétique, oxalique..), des sucres (formation de complexes entre les métaux et les groupements hydroxyles des monosaccharides) ou des protéines.

Des corrélations entre le taux de MOS et leur effet sur l'adsorption du plomb ont été établies dans le cadre de plusieurs travaux (Gerritse et *al.*, 1982). Ils ont montré que les concentrations en plomb trouvées dans les sols étaient étroitement corrélées à la teneur en MOS, l'adsorption du plomb augmentant avec la teneur en MO. Les travaux de Morin et *al.* (1999) et Dumat et *al.* (2001) sur des sols pollués du nord de la France ont montré une forte association entre le plomb et la matière organique dans la fraction <2µm.

II.4.2.4. Influence des micro-organismes

Nous recensons dans ce paragraphe les principaux processus non spécifiques et spécifiques de solubilisation et d'insolubilisation microbienne des éléments en traces. La solubilisation peut se faire par exemple par dissolution d'une phase porteuse d'un élément,

tandis que l'insolubilisation peut résulter de la formation de sulfures métalliques insolubles par l'action de bactéries sulfato-réductrices.

La prise en compte des phénomènes biologiques dépasse le cadre de notre étude, aussi nous présentons seulement un inventaire de ces phénomènes.

Tableau 6 : Mécanismes microbiens intervenant sur la mobilité d'éléments minéraux dans les sols (Bonneau et Souchier., 1994, Académie des Sciences, 1998).

Solubilisation
1. Production d'acides et de composés complexants : dissolution de silicates, phosphates, carbonates, oxydes, sulfures. 2. Réduction du fer et du manganèse : dissolution d'oxyhydroxydes et d'éléments associés. 3. Oxydation du fer et du soufre : dissolution des sulfures et d'éléments associés. 4. Modification des conditions de milieu (pH, Eh).
Insolubilisation
1. Réduction des sulfates : formation de sulfures métalliques insolubles. 2. Oxydation du fer et du manganèse : coprécipitation avec des oxyhydroxydes. 3. Biodégradation de complexes organo-métalliques solubles : précipitation du métal. 4. Bioaccumulation et biosorption par des cellules vivantes ou des constituants cellulaire : formation de complexes organo-minéraux insolubles.
Insolubilisation
1. Méthylation : cas de l'arsenic, du mercure, du sélénium, de l'antimoine. 2. Réduction : cas du mercure.

II.4.2.5. Influence de la teneur en argile

Les argiles sont des silicates d'aluminium organisés en feuillets formés d'un empilement successifs de couches tétraédriques ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$) et octaédriques ($\text{Al}_2\text{OH}_4^{2+}$). Des substitutions isomorphiques de Si par Al dans la couche tétraédrique et de Al par Fe et Mg dans la couche octaédrique vont générer des charges négatives sur les feuillets qui sont compensées par des cations majeurs tels que K^+ , Na^+ ou Ca^{2+} mais aussi des éléments traces tels que le Pb^{2+} . Chaque zone de cassure des feuillets est également chargée électriquement, or ces cassures sont nombreuses car les argiles sont des particules de petite taille ($2\mu\text{m}$).

Elles possèdent donc une forte réactivité chimique et physique, ainsi qu'une importante surface de contact. Elles peuvent développer de grande surface spécifique, et peuvent fixer les métaux par 3 mécanismes principaux : l'échange ionique, l'adsorption physique

et l'adsorption chimique (Alloway, 1995). Bittel et Miller (1974) ont établi un ordre de réactivité pour l'adsorption du plomb sur 3 types de minéraux argileux : kaolinite > illite > montmorillonite. Cependant Li et Li (2000) montrent, qu'un sol riche en illite adsorbe plus de plomb qu'une kaolinite et ils attribuent ce résultat aux différences de charge de surface entre la kaolinite et l'illite. Parmi les minéraux argileux, on compte aussi la vermiculite qui présente une forte affinité pour les réactions d'échange avec le plomb (Rickard et Nriagu., 1978).

Les argiles, de par leurs propriétés physico-chimiques, jouent un rôle très important dans la disponibilité des métaux lourds. Li et Li (2000) ont montré que les métaux lourds peuvent être absorbés et immobilisés par les minéraux argileux ou également être complexés par la matière organique du sol en formant alors un complexe organométallique (Lamy, 2002).

En effet, la charge électronégative des argiles les rend aptes à contracter des liaisons électrostatiques avec toute entité chargée positivement, comme les cations métalliques. Ces liaisons sont réversibles et les cations fixés sont échangeables, ils peuvent être remplacés par d'autres cations présents dans la phase aqueuse du sol.

II.4.3. Interactions des ETM avec les constituants du sol

Les processus les plus importants du devenir et de la mobilité des éléments traces métalliques dans les sols, sont les transferts de la phase solide vers la phase liquide et inversement. Plusieurs mécanismes physico-chimiques interviennent au cours de ces transferts : l'échange ionique, l'adsorption spécifique sur les phases minérales, la complexation avec la matière organique, la précipitation et la co-précipitation (Figure 6).

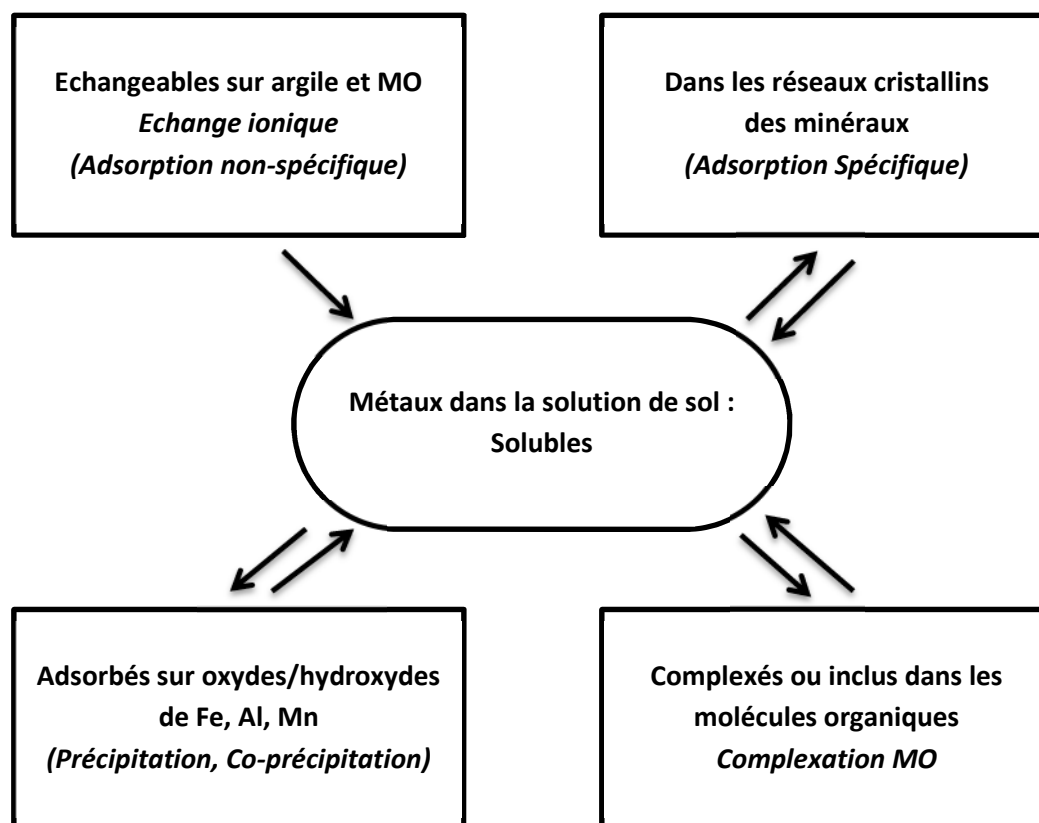


Figure 6 : Différentes formes et mécanismes de fixation des ETM dans le sol (Singh et Steinness., 1994).

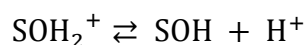
La rétention caractérise la capacité d'un sol à retenir une molécule et à empêcher son transport à l'intérieur de la matrice solide ou vers l'extérieur. La rétention se traduit par le phénomène d'adsorption, mais également par le phénomène d'absorption par la matrice solide, par les organismes du sol (végétaux et micro-organismes). Pour faciliter la compréhension de la rétention des métaux dans les sols, il convient d'étudier séparément chacun des mécanismes mis en jeu. Les nombreuses compositions des contaminants et les différentes sortes de phases solides doivent être distinguées pour établir les processus exacts régissant les interactions entre solutés, phase aqueuse (eau des pores) et phases solides.

II.4.3.1. Réactions d'adsorption et de désorption

Les éléments en traces contenus dans les phases solides porteuses, les argiles, les oxydes de fer et d'aluminium sont libérés lorsque ces phases sont dissoutes, entre autre, par hydrolyse acide qui peut avoir pour effet la variation de la solubilité des oxydes et la variation du degré de dissociation des groupements hydroxylés de surface.

II.4.3.1.1. Adsorption non spécifique

Les cations en solution chargés positivement sont attirés par des forces électrostatiques de type Van der Waals ou coulombiennes, vers les charges négatives de la surface des particules du sol. La présence de charges à la surface du solide provient soit de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin (par exemple Na^+ et Ca^{2+}) soit de réactions chimiques de surface telles :



Afin de maintenir l'électroneutralité, la charge négative de la surface des solides du sol est compensée par celle d'une quantité équivalente (sphère externe) de cations. La présence de ces contre-ions à la surface du solide forme une couche diffuse, qui avec la surface constituent la double couche électrique. Si le cation ne se lie pas par liaison covalente avec la surface, il forme accompagné de sa sphère externe une paire d'ion en solution (Sigg et *al.*, 1992).

Ce processus de complexation non-spécifique, appelé communément échange cationique, est une réaction réversible contrôlée par la diffusion, la stoechiométrie et l'affinité de l'ion pour l'adsorbant. Différentes particules du sol peuvent participer à ce type de complexation avec les métaux:

- Les particules argileuses par leurs charges permanentes peuvent retenir les cations métalliques par des forces électrostatiques et, en l'absence de conditions qui pourraient favoriser l'hydrolyse des métaux (pH élevé), on observe un échange ionique entre les cations métalliques et les sites d'échanges des charges permanentes (Majone et *al.*, 1996).

- Les oxydes peuvent se complexer aux métaux tel que le Cu et le Pb à travers des réactions d'échanges d'ions ou coprécipités à la surface des oxydes, ou précipités comme des oxydes individuels (Martinez et McBride., 1998).

- Les SH peuvent former avec les métaux différents types d'association non-spécifique suivant la concentration en métal et le métal impliqué (Hatira et *al.*, 1990):

- (a) attraction électrostatique et formation d'une liaison hydrogène entre l'ion métallique hydraté et un groupe OH.

- (b) réaction d'un COOH avec le métal pour former un complexe monodenté.

Ces réactions décrivent la formation de complexes de sphère externe (complexe nonspécifique).

II.4.3.1.2. Adsorption spécifique

L'échange de cations métalliques et d'anions avec des ligands de surface pour former des liaisons partiellement covalentes, sans molécule d'eau interposée entre le groupe fonctionnel de surface et l'ion, aboutit à la formation de complexes de sphère interne. Le complexe de sphère interne fait intervenir des liaisons ioniques, covalentes ou une combinaison des deux, plus stables que la liaison électrostatique de sphère externe.

Comme les liaisons covalentes dépendent de la configuration des électrons, des groupes de surface et de l'ion complexé, il est approprié de considérer la complexation de sphère interne comme une adsorption spécifique (Sposito, 1989). Les ions mis en jeu sont généralement considérés comme des ions spécifiques. Cette adsorption spécifique aussi appelée chimiosorption (Yong et *al.*, 1992) est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions métalliques.

Les argiles, oxyhydroxydes métalliques et les SH peuvent être impliqués dans ce type d'adsorption. La complexation spécifique des métaux par les oxydes de Fe et Al a été observé dans de nombreuses études (Davis et Leckie., 1980; Benjamin et Leckie., 1981; Bruemmer et *al.*, 1988). Cependant la capacité de sorption des oxydes de Fe est très variables selon le degré de cristallinité, les impuretés associés, la taille, la présence de co-précipités et le degré d'altération des oxydes par les microorganismes (Warren et Haack., 2001). Les mécanismes de liaisons peuvent être différents d'un oxyde à l'autre et semblent être influencés par la disponibilité des différents types de sites d'adsorption à la surface des oxydes.

Enfin, des résultats en spectroscopie infra-rouge ont confirmé que l'interaction AHmétaux se déroulant aux niveaux des fonctions carboxyliques et phénoliques (Gossart, 2001b) par des mécanismes d'échanges cationiques et des échanges protons-cations aux niveaux des fonctions carboxylates et carboxyliques.

II.4.3.2. Réaction aux interfaces

Les éléments en traces peuvent interagir avec les groupements $M-OH^{2+}$, $M-OH$ ou $M-O^-$ de surface, où M peut être Si, Al, Fe, Mg dans les « oxydes » et les aluminosilicates ou encore C dans les constituants organiques (radicaux phénoliques et carboxyliques). Des complexes de sphère interne $M-O-M'$ ou des complexes de sphère externe $M-O-(H_2O)-M'$ se forment alors, les premiers étant plus stables que les seconds. La dissociation des groupements de

surface lorsque le pH augmente se traduit par une augmentation de la capacité de fixation des éléments en traces cationiques et une diminution de la capacité de fixation des éléments en traces anioniques (Sposito, 1989).

II.4.3.3. Complexation

Les ions métalliques peuvent être complexés à la MON du sol par association entre les cations métalliques et les groupes fonctionnels des substances humiques. Les groupes de surface de ces substances se comportent comme des ligands organiques complexants (Evans, 1989). Une réaction de complexation se produit quand un cation métallique réagit avec un anion ayant une fonction de ligand. Ces réactions sont liées aux :

- Groupements de surface basiques : -NH_2 (amine), C=O (carbonyle), -OH (alcool) et -S-OR (thioéther),

- Groupements acides : -COOH (carboxyle), -OH (hydroxyle) et -SH (thiol).

D'après Alloway (1995), les groupes carboxyles jouent un rôle prédominant dans les liaisons métal-acide humique ou acide fulvique.

II.4.3.4. Précipitation, co-précipitation

D'après Sposito (1989), la précipitation et la co-précipitation font partie des principaux mécanismes de rétention des ETM dans les sols. Elles correspondent au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les phénomènes de précipitation peuvent avoir lieu sur la surface des phases solides du sol ou dans la phase aqueuse interstitielle du milieu. Sur les phases solides, elles se traduisent soit par un accroissement de la surface du solide, soit par la formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel. La précipitation a lieu quand le produit de solubilité est dépassé (McBride, 1989).

La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée d'un agent chimique conjointement avec d'autres éléments (Alloway, 1995). Cela se produit quand par exemple les alumino-silicates précipitent et incorporent du zinc dans leurs structures pour remplacer l'aluminium. Le plomb, par exemple, peut précipiter dans les feldspaths (en se substituant au potassium), les micas, les oxydes de manganèses, les illites, les smectites et la MON (Sposito, 1989).

En l'absence de formation de phases solides propres, les éléments en traces peuvent entrer en substitution ou en insertion dans les réseaux cristallins, ou s'adsorber par simple

échange ionique ou par chimisorption sur les phases minérales. Les « oxydes » de fer et d'aluminium et les argiles constituent les phases porteuses dominantes des éléments en traces cationiques. La précipitation de ces minéraux entraîne les éléments métalliques dont l'activité peut être maintenue à un niveau plus bas que celui correspondant à l'équilibre avec la phase pure correspondante.

La co-précipitation peut être considérée comme la précipitation simultanée d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments sans qu'il y ait de contrôle de la réaction. La réaction est analogue à un phénomène de floculation (Martinelli, 1999). Les principaux minéraux contenus dans le sol et concernés par la co-précipitation d'éléments en traces sont répertoriés dans le tableau suivant (Colandini, 1997).

Tableau 7 : Les acteurs de co-précipitation (références).

Matière minérale de la matrice solide	Métaux traces co-précipités
Oxyde de fer	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Oxyde de manganèse	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Carbonate de calcium	V, Mn, Fe, Cd, Co
Minéraux argileux	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

II.4.4.Principaux constituants responsables de la fixation

La nature et la proportion des composés du sol influencent pour une grande part la rétention des métaux dans le milieu. Nous nous intéresserons en particulier au rôle des argiles, des carbonates, de la silice, des oxydes métalliques et de la matière organique.

II.4.4.1. Argiles

Les argiles sont les particules du sol dont le diamètre n'excède pas 2 µm selon la définition de l'Association Internationale de la Science du Sol. Leur faible taille leur confère une forte réactivité chimique et physique ainsi qu'une importante surface de contact. D'autre part, les minéraux des argiles possèdent des propriétés spécifiques colloïdales.

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets composé de couches tétraédriques à base de Si-O(ct) et de couches octaédriques à base de Al-OH ou Mg-OH (co) (Alloway, 1995), entre lesquels se placent divers cations tels que K⁺, Na⁺ et Ca²⁺.

Les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, jusqu'à 700-800 m²/g et possèdent des propriétés d'absorption et d'adsorption importantes (Alloway, 1995). Les trois mécanismes de fixation des ions métalliques sur les argiles sont :

- L'échange ionique
- L'adsorption physique
- L'adsorption chimique.

II.4.4.2. Carbonates et phosphates

Les carbonates jouent un rôle important dans les sols. Leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH et une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin, favorisant ainsi l'ensemble des modes de fixation. De plus, la surface des carbonates est le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques par (Plassard, 1999) :

- Précipitation (croissance de la phase solide)
- Adsorption (accumulation de matière entre les phases solide et liquide)
- Absorption (diffusion à l'intérieur de la phase solide).

Ce type d'associations se produit le plus souvent lorsque les métaux quittent la solution du sol pour précipiter au sein des phases minérales (Diyab, 2005). Une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin. Au-delà de l'adsorption de surface, il peut aussi se produire une incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates (Bourg et *al.*, 1988).

Des études ont ainsi montré que le plomb était capable de s'adsorber à la surface de la calcite et d'occuper les sites du calcium, malgré les différences de rayons ioniques entre le plomb et le calcium (Sturchio et *al.*, 1997).

D'autres associations sont possibles avec les phosphates. Nriagu (1984) démontre que la chloropyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) est un minéral très peu soluble, et qu'elle est capable de fixer le plomb dans les sols. Les travaux de Cotter-Howells et *al.* (1994) ont permis de l'identifier comme phase dominante dans un sol minier par des méthodes spectroscopiques.

II.4.4.3. Silice

La silice est présente en abondance dans les milieux naturels, à l'état cristallin (quartz, stishovite, cristobaltite) ou amorphe. Par hydratation, des groupements hydroxyles de surface se forment et permettent la fixation des cations métalliques par adsorption physique et chimique (Bourg, 1983).

Cependant, sous forme cristalline, elle présente une surface nettement plus faible que les autres composés du sol, tels que les argiles ou les oxydes amorphes de fer ou de manganèse, qui masquent son rôle dans les phénomènes de rétention des cations métalliques (Plassard, 1999).

II.4.4.4. (Hydr)oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium

Les oxydes de fer, manganèse et aluminium, présents en abondance sous forme amorphe ou cristalline dans la majorité des sols, jouent un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques de par leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH (Sposito, 1989). Les ions métalliques sont chimisorbés à la surface des (hydr)oxydes de fer et de manganèse.

L'acidité du milieu contrôle la quantité d'ions adsorbés et le pH de charge protonique nulle (pH_{ZNPC}) permet une estimation du domaine d'activité des oxydes (7.9 à 8.1 pour les oxydes de fer amorphes, 2.3 pour les oxydes amorphes de manganèse et supérieur à 9 pour les oxydes d'aluminium) (Buffle, 1988). Les niveaux d'énergie mis en œuvre dans la chimisorption sont élevés, donc la fixation des ions métalliques par les (hydr)oxydes métalliques s'avère stable (Plassard, 1999). La coprécipitation de surface peut également être un facteur de rétention des cations métalliques.

En raison des phénomènes de surface, elle se produit à un pH inférieur de 0.5 à 2 unités à celui de la précipitation des hydroxydes en solution. Elle conduit à une rétention plus forte que la chimisorption : les cations chimisorbés sont extraits par une solution d'EDTA tandis que les cations coprécipités ne sont pas affectés (Karthikeyan et *al.*, 1997, cité par Plassard, 1999). Des groupements OH^- se forment par la dissociation d'un proton et recouvrent la surface pour compléter la coordination des ions métalliques. Il y a apparition d'une surface hydrolysée (Tardy, 1980).

Ainsi, de la même manière que les argiles avec charge variable, la charge de la surface hydrolysée des oxydes et des oxyhydroxydes dépend du pH. Les sites OH^- réagissent selon le domaine du pH, comme des acides ou des bases faibles. Ils peuvent également jouer le rôle de ligands vis-à-vis d'un ion métallique. Le mécanisme de fixation est analogue à une réaction de complexation, avec échange de protons (Subramaniam et *al.*, 2003). La fixation ne s'applique pas seulement à des ions libres, mais également à des formes complexées organiques ou inorganiques. Si la quantité de métal adsorbée augmente avec le pH, on considère l'association Surface – Métal - Ligand. Au contraire, si la quantité de métal

adsorbée diminue avec le pH, le type d'adsorption est Surface - Ligand – Métal (Stumm et Morgan., 1996).

II.4.4.4.1. Oxydes de fer

Les principaux oxydes de fer des milieux pédologiques sont l'hématite, la maghémite, la goethite, la lépidocrocite et la ferrihydrite. Les oxydes de fer sont des colloïdes à charge variable. Cette appellation signifie que leur charge de surface est déterminée par les paramètres de la solution avec lesquels ils s'équilibrent (pH, nature des électrolytes et concentration en électrolytes). Selon le pH, ils peuvent jouer le rôle soit d'échangeurs d'anions, soit d'échangeurs de cations. Ils peuvent également devenir des espèces neutres selon que leur surface adsorbe ou non les protons de la solution. Il existe en effet un pH pour lequel ces oxydes ne sont pas chargés, appelé point isoélectrique. Les oxydes de fer comme les oxydes d'aluminium possèdent un point isoélectrique très élevé (pH 8-9 environ). Dans la plupart des environnements pédologiques, les oxydes de fer sont donc susceptibles de posséder des sites de surface participant à l'échange d'anions.

Les oxydes de fer sont surtout impliqués dans les phénomènes d'adsorption spécifique qui concernent aussi bien cations, anions que molécules neutres. Contrairement à l'échange ionique de nature purement électrostatique, l'adsorption spécifique implique une réaction chimique par échange de ligands et modifie le point de charge nulle de l'oxyde impliqué. Elle met en jeu des réactions de surface impliquant des anions comme les phosphates, les sulfates, des anions d'acides organiques et des cations de métaux lourds (Cu, Co, Zn ou Cd par exemple) (Bonneau M et Souchier B., 1994). La Figure 7. illustre la fixation de plusieurs ions métalliques sur un oxyhydroxyde de fer.

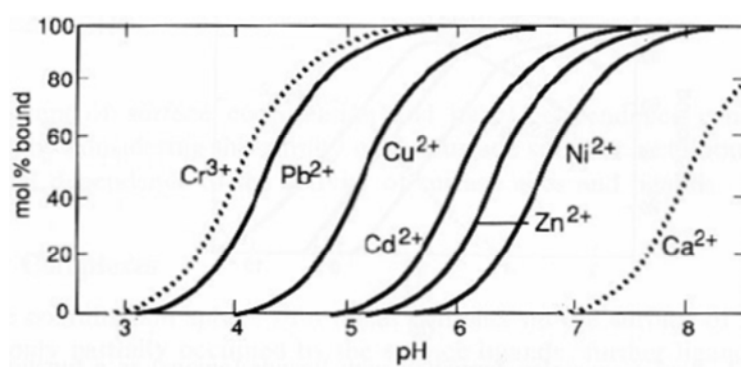


Figure 7 : Importance de la formation de complexes de surface de quelques cations métalliques sur un oxyhydroxyde de fer en fonction du pH (90 mg de FeOOH(s) avec 2.10^{-4} mol de sites de surface par litre, concentrations totales en métaux 5.10^{-7} M ; force ionique 0,1 M NaNO₃) (Stumm et Morgan., 1996).

II.4.4.4.2. Oxydes d'aluminium

Les oxydes d'aluminium comprennent principalement la gibbsite (majoritaire), la boehmite et la nordstrandite.

La gibbsite et plus généralement tous les oxydes d'aluminium sont aussi des minéraux à charge variable caractérisés par des points isoélectriques situés au-delà de la neutralité (pH 7-9). Il est donc probable que dans la plupart des sols, les gibbsites soient chargées positivement et puissent participer (mais faiblement au vu de leur surface réactionnelle limitée) à la rétention d'anions d'acides forts tels que Cl^- et NO_3^- . Avec les ions de bases et d'acides plus faibles (phosphates, sulfates, cations métalliques, anions inorganiques), la gibbsite peut être impliquée dans des phénomènes d'adsorption spécifique semblables à ceux auxquels participent les oxydes de fer (Bonneau et Souchier., 1994).

II.4.4.4.3. Oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse représentent moins d'un pour cent des constituants minéraux des sols, mais montrent une affinité particulière pour les éléments en traces, notamment les métaux lourds. Les oxydes de manganèse diffèrent sensiblement des oxydes de fer et d'aluminium, car ils possèdent des points isoélectriques à des pH beaucoup moins élevés (2 à 4 environ selon les variétés cristallographiques). Dans la plupart des sols, les oxydes de manganèse jouent donc le rôle d'échangeurs de cations. Avec les cations de bases faibles, et typiquement avec des métaux lourds comme Cu, Zn, Ni, Pb, etc., l'adsorption est spécifique et les quantités adsorbées peuvent dépasser largement celles qui seraient prévisibles sur la base de considérations purement électrostatiques.

En outre les oxydes de manganèse contiennent dans des sites cristallographiques relativement accessibles des cations étrangers (Ba^{2+} , Pb^{2+} par exemple) qui sont parfois susceptibles de participer aussi à des «échanges» avec les cations des solutions du sol. Ces phénomènes d'échanges et d'adsorption spécifique conduisent à des accumulations de quantités relativement fortes d'éléments en traces (parfois plusieurs milliers de ppm) et parmi eux de métaux lourds dans les oxydes de Mn du sol. Certains de ces métaux, particulièrement le cobalt, sont d'ailleurs susceptibles de piégeages plus importants encore par incorporation dans la maille cristalline de l'oxyde après adsorption (Bonneau et Souchier., 1994).

II.5. Mobilité du plomb et du zinc dans le sol

II.5.1. Le Plomb

Le Pb appartient au groupe IV A de la classification périodique des éléments. Les deux états d'oxydation Pb (II) et Pb (IV) sont stables mais la chimie environnementale de cet élément est dominée par l'ion Pb^{2+} . Le Pb est largement véhiculé par les particules atmosphériques submicroniques (Varga et *al.*, 2000) et s'accumule facilement dans les horizons de surfaces des sols et du fait de sa faible mobilité et n'est pas entraîné vers les horizons profonds (Jervis et *al.*, 1995 ; Van Herck et *al.*, 2000).

Les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32mg.kg^{-1} (Pais et Benton., 2000) et varient entre 2 et 200 mg.kg^{-1} .

La principale source de plomb, jusqu'au début des années 90, provenait de l'utilisation de composés organo-métalliques comme anti-détonnant dans les moteurs à explosion. On estime ainsi que 95% de la pollution atmosphérique en plomb provenait du plomb des essences. Ces retombées atmosphériques représentaient en Europe d'après Alloway (1995) entre 87 et 536 g/ha/an . Ce Pb provenait également de l'industrie principalement sous forme de sulfure de plomb (galène (PbS)), des déblais industriels et de certains pesticides (disparus aujourd'hui).

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique (Hettiarachchi et Pierzynski., 2002). Ces interactions avec la phase solide contribuent à la faible solubilité et mobilité de cet élément (Badawy et *al.*, 2002). Le coefficient de transfert du sol vis-à-vis des plantes est de l'ordre de 0.01 à 0.1 et le temps de résidence est évalué de la centaine à des milliers d'années (Manceau et *al.*, 1996).

L'immobilisation et la rétrogradation du plomb sous forme organique et minérale expliquent qu'il soit difficilement biodisponible sauf dans les cas exceptionnels de végétaux métallophytes (Dahmani-Muller, 1996). Sa mobilité peut être augmentée temporairement dans le cas d'hydromorphie (Charlatchka et Cambier., 2000).

II.5.1.1. Éléments de chimie du plomb

Le plomb est un métal gris bleuâtre et malléable reparti entre différents compartiments de l'environnement d'où il constitue un enjeu de taille étant donné qu'il y a un échange

permanent entre eux. En effet, sa densité est élevée et son point de fusion est bas. Il est ductile et peut être travaillé avec des techniques peu coûteuses. L'essentiel de ses caractéristiques est mentionné ci-dessous (Bliefert et Perraud., 2009) :

Masse atomique relative = 207,2 u.

Nombre atomique (Z) = 82.

Rayon de covalence = 147 pm.

Rayon ionique = 120 pm.

Étages d'oxydations: +2 et +4.

Densité = 11,34 g.cm⁻³.

Température de fusion = 327 °C.

La demande mondiale du Pb grimpeait de 2 % par an jusqu'en 2004 (à 80 % pour fabriquer des batteries) (ILZSG, 2009).

II.5.1.2. Le plomb dans l'environnement

Le plomb a été et reste encore utilisé par les technologies innovantes depuis quelques décennies. La dispersion de Pb résultant des activités industrielles (Fabrication de peinture, d'accumulateurs au Pb, de piles, des plastiques,...), agricoles et minières affecte les matrices environnementales telles le sol, l'eau et l'air et à partir desquelles il migre dans différents maillons de la chaîne alimentaire.

La pollution du sol, de l'air et de l'eau, a fait apparaître de nouveaux problèmes de santé. En particulier, la qualité de vie des humains et des récepteurs écologiques à proximité, voire loin des centres industriels (Beaulne, 2008), a été affectée par la recrudescence de nouvelles maladies ou de nouveaux risques environnementaux. La teneur en Pb est notable dans des lieux où étaient concentrés des centres industriels susdits utilisant le Pb comme matière première ou des solides à base de ce métal, à proximité des routes et décroît exponentiellement quand on s'en éloigne comme l'ont montré différentes études (Li, 2006 ; Albasel et Cottenie., 1985).

L'accumulation massive dans les sols du Pb indestructible et peu mobile, demeurant en particulier dans les horizons supérieurs des sols où il reste très accessible, par contact, à l'homme et surtout aux enfants, représente donc une menace permanente pour la santé des populations (Bliefert et Perraud., 2009). La mobilité et la biodisponibilité du Pb dans les sols dépend de leurs propriétés physico-chimiques (conditions redox, CEC, pH).

Ainsi, dans certains sols, le Pb pourrait se présenter sous formes de composés insolubles alors que dans d'autres, il se trouverait en grande proportion sous forme soluble. Cette mobilité et sa biodisponibilité se concluent en particulier par sa concentration par [es plantes, par sa diffusion dans l'atmosphère sous forme particulaire et par percolation vers les aquifères (CEAEQ, 1998).

Peu d'études ont été menées sur l'adsorption et la désorption du Pb dans les sols sablonneux contaminés au Pb et amendés par des solides biologiques et minéralogiques. En effet, l'adsorption et la désorption prouveraient, en premier lieu, la capacité d'un sol sablonneux de retenir le Pb et, en deuxième lieu, l'efficacité des amendements apportés à ce type de sol en tenant compte de la variabilité des facteurs tels la concentration en Pb, le pH, la température, le rapport solution/solide (Gupta et *al.*, 2001) c.à.d. la surface de contact disponible (quantité d'adsorbant ou de mélange d'adsorbants par rapport à celle de la solution), la nature et le type d'amendement pour l'optimisation de la capacité d'adsorption.

II.5.1.3. Origines de la pollution au plomb

La pollution au Pb a des origines naturelles mais relève aussi et surtout d'émissions variées de produits hétérogènes occasionnées par les activités de l'homme. Ces émissions sont des poussières atmosphériques ramenées par les pluies ou des rejets directs dans les matrices environnementales.

En particulier, les impératifs économiques de productivité et de rentabilité soumis aux industries d'extraction et de transformation des minerais en produits à plus haute valeur ajoutée sont le reflet de pollutions importantes par les métaux lourds (Sirven, 2006). Parmi la variété de polluants en métaux lourds qui affectent en particulier le sol figure le Pb en ce sens qu'il n'est pas biodégradable et s'accumule dans le sol tant que la source de contamination perdure (Sirven, 2006).

II.5.1.3.1. Plomb d'origine naturelle

Le Pb d'origine naturelle résulte de l'altération et de l'effritement de la roche-mère puis transfert des débris sous forme d'alluvions, de colluvions, etc. qui contribueront à former le sol.

En particulier, le Pb se trouve dans la nature sous différentes formes inorganiques dans la croûte terrestre telles les carbonates, les sulfures, les chlorures, etc. Ainsi, on distingue divers minerais de plomb tels la galène PbS (86,6%) la plus exploitée dans la métallurgie du

Pb, la cérusite PbCO_3 , l'anglésite PbSO_4 , etc. (Bliefert et Perraud., 2009). D'autres sources de Pb méritent d'être signalées (Sirven, 2006) :

- Les plantes absorbent des métaux dans le sol via le cycle biogéochimique³ ou bien par voie atmosphérique, puis les redéposent à la surface (feuilles mortes, décomposition des végétaux) ;
- Lessivage du sol et érosion en surface ;
- Apports lointains d'origine atmosphérique: poussières et aérosols transportés par les vents.

II.5.1.3.2. Plomb d'origine anthropique

Les activités de l'homme contribuent pour une grande part à la pollution des matrices environnementales par le Pb. L'évaluation quantitative de l'impact de l'activité humaine sur les émissions globales en métaux lourds se fait en se référant au facteur d'interférence atmosphérique qui n'est autre que le rapport entre les émissions d'origine anthropique totales et les émissions naturelles totales. Selon Bolger (2000) cité par Sirven (2006), ce rapport qui reste, par ailleurs, difficile à déterminer est estimé à 28.

Différentes sources anthropiques de Pb ont été documentées: secteur agroalimentaire (épandages de lisiers, engrais, foies et rognons de bœuf et de veau, légumes verts, fruits à baies et concentrés de tomates), contamination ponctuelle (peintures des habitations anciennes, accumulateurs au Pb, plastiques, sidérurgie-métallurgie-fonderie, traitements de déchets notamment par incinération de déchets ménagers et municipaux, textiles, antirouille, mastics, munitions, jouets, poteries, émaux, les poids utilisés pour la pêche et dans la soudure, des pigments de Pb ajoutés au verre pour empêcher l'exposition aux rayonnements des écrans de télévision et d'ordinateur, aux conteneurs de stockage des déchets nucléaires et aux tabliers de protection contre les rayons X, etc.) (Bliefert et Perraud., 2009), contaminations diffuses (précipitations,...) (Sirven, 2006).

En particulier, l'incinération de déchets ménagers et municipaux revêt une grande importance dans la pollution des matrices environnementales en Amérique du Nord. En effet, les résidus de contrôle de la pollution de l'air ainsi que les chaux usées résultant des incinérations des déchets ménagers et municipaux représentent 1,5 millions de tonnes et constituent des déchets dangereux car riches en métaux lourds dont le Pb (Levasseur et *al.*, 2006). Par ailleurs, les statistiques de l'ILZSG montrent que le Pb provient en grande partie de son utilisation dans les batteries (Figure 8) (ILZSG, 2009).

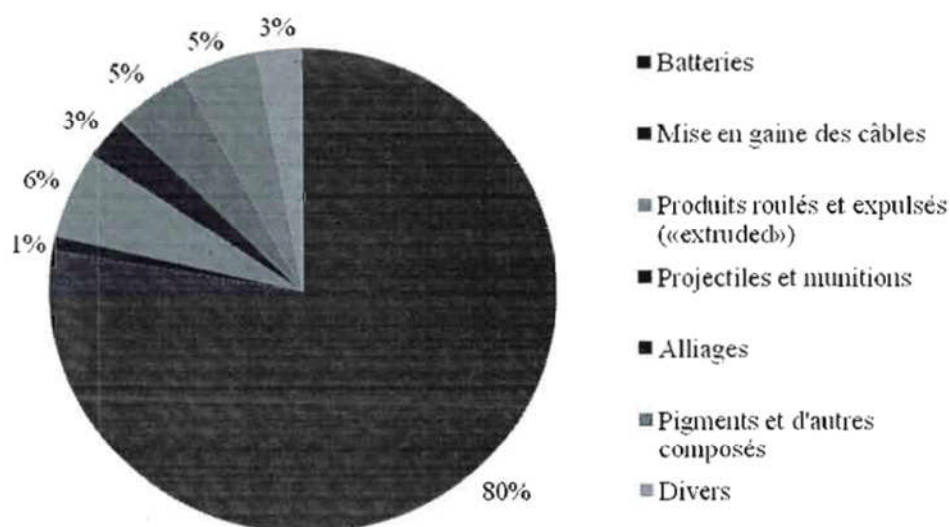


Figure 8 : Les utilisations du plomb dans l'industrie (ILZSG, 2009).

II.5.1.4. Effets du plomb sur la santé

Les métaux lourds sont omniprésents dans notre société moderne. Leur développement a contribué à rendre la vie plus facile par le biais de différentes technologies, mais les dangers afférents et encourus par l'humain et les récepteurs écologiques sont importants.

Il existe différentes voies et médias d'exposition au Pb chez les humains et les récepteurs écologiques. Les voies principales d'exposition chez l'homme sont l'ingestion, l'inhalation et le contact cutané.

Pour l'individu exposé, le Pb stocké dans l'os est une source rémanente de contamination endogène, dont les effets nocifs touchent différents organes ci-haut cités. Les effets du Pb documentés en milieu professionnel sont divers (Bliefert et Perraud, 2009 ; Sirven, 2006) : Action sur le tissu hématopoïétique, altération morphologique des précurseurs des globules rouges, inhibition de la production d'ostéocalcine par les ostéoblastes, néphrotoxicité, neurotoxicité périphérique et centrale, encéphalopathie (troubles du comportement, moteurs, anémie, ..), «liseré de Burton», inhibition de la reproduction et de la croissance en particulier chez les crustacés, le saturnisme dans le cas chronique. Il est à l'origine de l'interférence sur la synthèse de l'hème par inhibition de l'acide o-aminolévulinique et de la ferrochélatase. Il diminue la glutamine synthétase et l'acide glutamique déshydrogénase de même que les niveaux de glutathion. Il augmente le stress oxydant et la peroxydation lipidique.

Les symptômes perceptibles suite à une intoxication au Pb sont aussi divers: allergies, déficit d'attention, constipation, mauvaise coordination, délinquance, dyslexie, maux de tête,

hyperactivité, hypothyroïdie, insomnie, irritabilité, humeur instable, faiblesse musculaire, dyspraxie, faible tonus musculaire, anomalies de la perception visuelle et auditive, pica, ... (Usuman, 2006). Selon le même auteur, l'intoxication au Pb augmente de manière exponentielle avec l'effet synergique du mercure.

Les métaux lourds sont éliminés très lentement comme en témoigne leur demi-vie biologique correspondant au temps après lequel la moitié du métal présent dans l'organisme est évacuée. En ce qui regarde le Pb, la demi-vie biologique varie selon les auteurs mais présente une analogie pour certains organes. Elle va de 20 à 30 jours dans le sang, de 40 à 60 jours dans les reins, la moelle, le foie, le cerveau et de 2 à 10 ans dans les os selon Sirven (2006); de 15 à 30 jours dans le sang et de 2 ans dans le squelette selon Bliefert et Perraud (2009).

II.5.1.5. Mobilité du plomb dans le sol

La concentration moyenne du plomb dans les sols dépend de la roche mère et est comprise entre 20 et 50 mg.kg^{-1} . Les retombées atmosphériques (processus de combustion, fonderies ; Badawy et *al.*, 2002) et les gaz d'échappement contribuent à 68 % de l'enrichissement moyen annuel des sols (Berthelin et Bourrelier., 1998). Manosa et *al.* (2001) estiment que l'accumulation dans le sol de cartouches de Pb (utilisées pour la chasse) est responsable de la mort de quelques 16 300 oiseaux d'eau dans le delta de l'Ebre chaque année. La toxicité de Pb concerne son atteinte au système nerveux (saturnisme en particulier). Dans la plupart des sols urbains industriels, le Pb se situe à des teneurs comprises entre 100 et 200 mg.kg^{-1} .

Le Pb possède trois états de valence (0, +II et +IV) mais il n'est présent dans les eaux naturelles que sous sa forme divalente (Figure 9). A $\text{pH} < 5-6$, la forme dominante en solution est Pb^{2+} alors qu'à $\text{pH} > 5-6$, on observe majoritairement la formation de PbCO_3 . L'adsorption du Pb sur des surfaces minérales concernerait donc plutôt les pH faiblement acides à neutres.

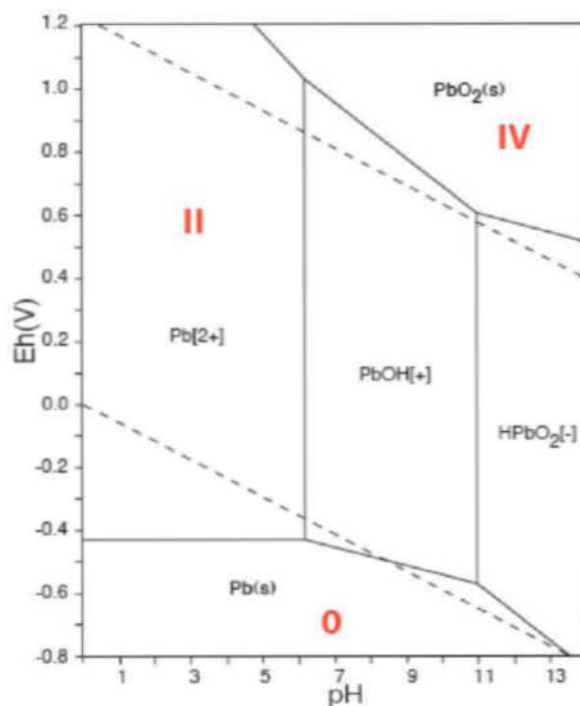


Figure 9 : Diagramme Eh-pH du système Pb-O-H (10^{-10} mol.kg⁻¹ de Pb et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005).

Le Pb est généralement considéré comme étant fortement retenu dans les sols et donc peu mobile, en particulier en conditions réductrices (Blanc et *al.*, 2004). Les proportions de Pb piégées dans les sols dépendent fortement de la CEC et du pH du sol ce qui indique une fixation forte par le biais des phénomènes d'échange d'ions et de complexation de surface respectivement (Morin et *al.*, 2001). Les oxydes de Fe et de Mn seraient des substrats particulièrement favorables à la complexation du Pb dans le sol (Morin et *al.*, 2001). Le Pb est également présent dans de nombreuses phases minérales :

- Carbonates et phosphates en conditions oxydantes,
- Sulfures en conditions réductrices.

La forte rétention de Pb vient également de sa propension à se fixer à la MO et notamment par complexation avec les substances humiques (Johnson et Petras., 1998). Le Pb est généralement retenu dans les premiers centimètres d'un sol si celui-ci contient au moins 5 % de MO ou présente un pH supérieur à 5. Mais sa solubilité peut augmenter en raison de la formation de complexes organiques dissous. Ces complexes sont particulièrement présents de pH neutre à acide. Sauvé et *al.* (1997) estiment que 30 à 50 % du Pb dissous est sous forme de complexe organique à bas pH (3 à 6,5) et 80 à 99 % lorsque le pH est proche de la neutralité.

II.5.1.6. Teneurs limites en plomb dans le sol

Le tableau 8 présente les teneurs limites en plomb acceptables dans les sols sont variables suivant les sources:

Tableau 8 : Teneurs limites en Pb acceptables dans les sols.

Teneurs limites (ppm)	Références
300 ppm	FAO, 1975 ; in Cottenie, 1977
300 ppm	OMS, 1975
150-300 ppm	UNEP, 1994
100 ppm	AFNOR, 1998 ; in Baize, 2000

II.5.2. Le zinc

Le Zn appartient au groupe II B de la classification périodique des éléments. C'est un oligo-élément présent naturellement dans la croûte terrestre. Son état d'oxydation est Zn^{2+} . Il est le moins nocif de ces trois éléments. Cependant, certains composés du Zn (chlorures ($ZnCl_2$), sulfates ($ZnSO_4$), acétate ($(CH_3COO)_2 Zn \cdot 2H_2O$), nitrate ($ZnNO_3$)) sont plus toxiques que d'autres. En raison de leur solubilité, le taux d'absorption du Zn dépend de la taille des particules et de la solubilité des espèces porteuses et donc de sa spéciation (Tessier et *al.*, 1979).

II.5.2.1. Éléments de chimie du zinc

Propriétés physico-chimiques du zinc (Lenntech., 2007).

Symbole chimique : Zn

Numéro atomique : 30

Masse volumique : 7.11 g/cm^3 à 20°C

Masse atomique : 65.37 g/mol

Etat d'oxydation : +2

Température de fusion : 420°C

Température d'ébullition : 907°C

Le zinc, dernier élément de la première série de transition de la classification périodique des éléments, de masse atomique 65.37 g/mol , appartient au groupe II-B. sa structure électronique est $[Ar]3d^{10}4s^2$. En raison du remplissage complet de la couche 3d, le zinc est exclusivement présent sous l'état d'oxydation (+II) dans le milieu naturel.

Les principaux gisements minéraux de zinc sont constitués de sphalérite et de wurtzite (blende) (ZnS) et de smithsonite (ZnCO_3).

La concentration en zinc de la solution du sol dépend de sa concentration totale dans le sol, de la solubilité de ses composés et de l'ampleur de l'absorption. Le sulfate de zinc est très soluble alors que l'oxyde est relativement insoluble. Le pH du sol semble être un des principaux facteurs affectant la mobilité ou la rétention de Zn. Dans des sols acides ($\text{pH} < 5$) et oxydés, le zinc est un des éléments traces les plus mobiles (El Zahaby, 1998). Le zinc est généralement considéré comme peu toxique.

II.5.2.2. Origines de la pollution au zinc

La concentration totale en Zn dans la lithosphère est approximativement de 80 mg.kg^{-1} et la gamme de concentration rencontrée dans les sols varie entre 10 et 300 mg.kg^{-1} avec une concentration moyenne de 50 mg.kg^{-1} . Les dépôts de Zn ont pour origine une double source (Duchaufour, 1993) : les retombées atmosphériques provenant de combustions et les fumures organiques et composts urbains. Dans certaines zones industrielles, des concentrations de quelques milliers à des dizaines de milliers de mg.kg^{-1} ont été rencontrées dans les sols.

II.5.2.2.1. Zinc d'origine naturelle

Dans la nature, le zinc se présente surtout sous forme de minerai de sulfures, de carbonates ou de silicates. D'ordinaire, le minerai est grillé pour donner de l'oxyde qui est, soit réduit avec du carbone pour produire du métal, soit dissous dans de l'acide sulfurique et la solution ainsi obtenue est soumise à électrolyse pour recueillir le métal. Celui-ci doit être encore purifié par distillation (OCDE, 1995).

À certains endroits, le zinc a été concentré à des niveaux beaucoup plus importants sous l'influence de procédés géologiques, géochimiques, des variations saisonnières, ainsi que de diverses conditions biologiques et physico-chimiques (IZA, 1997).

II.5.2.2.2. Zinc d'origine anthropique

Les différentes sources sont l'industrie principalement sous forme de sulfures (ZnS), l'épandage agricole d'effluents d'élevage ou de boues urbaines, l'activité urbaine et le trafic routier. Les apports par voie atmosphérique ont été estimés entre 80 et 500 g/ha/an (Baize, 1997).

Le zinc convenait en particulier pour les alliages avec d'autres métaux et c'est la raison pour laquelle il a d'abord été utilisé en tant que composant de pièces de monnaie.

Les minerais de zinc sont certes utilisés depuis l'âge du bronze, mais ce n'est que beaucoup plus tard qu'on n'a constaté que le zinc était un élément, c'est-à-dire une matière de base ne pouvant pas être soumise à une décomposition plus poussée. Jusqu'à la fin du 18^{ème} siècle, le zinc était importé d'Inde et était considéré comme étant très cher (Schönnenbeck et Neumann., 2012).

II.5.2.3. Effets du zinc sur la santé humaine

Le zinc joue un rôle essentiel dans le métabolisme de l'être humain. Il est par exemple vital pour le fonctionnement correct de plus de 200 enzymes, pour la stabilisation de l'ADN et l'expression des gènes, ainsi que pour la transmission des signaux du système nerveux. Le corps humain contient 2 à 3 g de zinc (pour 7 g de fer), que l'on retrouve partout dans le corps mais avec toutefois des concentrations plus élevées dans les muscles, le foie, les reins, les os et la prostate (IZA., 1997).

Le zinc joue un rôle pertinent dans la croissance et le développement. Les mécanismes de base d'action de cet oligo-élément sont intimement liés avec la structure et l'action d'enzymes innombrables impliquées dans beaucoup de processus métaboliques différents (Brandao-Neto et *al.*, 1995). Le zinc agit spécifiquement sur la croissance de cartilage il est impliqué dans les réactions enzymatiques multiples qui ceci font un événement de multifactorielle.

Le zinc agit réciproquement avec d'autres hormones d'une façon ou d'une autre liées à la croissance d'os comme la testostérone, des hormones de thyroïde, l'insuline et la vitamine D. L'intégration de ces mécanismes contribue au fonctionnement physiologique parfait d'os (Brandao-Neto et *al.*, 1995).

II.5.2.4. Teneurs limites en zinc dans le sol

Le tableau 9 présente les teneurs limites en zinc acceptables dans les sols sont comparables entre les organismes :

Tableau 9 : Teneurs limites en Pb acceptables dans les sols.

Teneurs limites	Références
300 ppm	FAO, 1975; in Cottenie, 1977
300 ppm	OMS, 1975
150-300 ppm	UNEP, 1994
300 ppm	AFNOR, 1998

II.5.2.5. Mobilité du zinc dans le sol

Le zinc, relativement mobile est facilement adsorbé par les constituants du sol organiques et minéraux. Une baisse d'une unité pH multiplie la solubilité du zinc par 100. Dans les sols lessivés acides le Zn accompagne l'argile dans sa migration et s'accumule dans l'horizon enrichi en argile (Duchaufour, 2001). Le zinc peut donc être mobile et migrer facilement en profondeur.

Le Zn possède 2 états de valence (+I, +II) mais n'est présent dans les eaux naturelles que sous sa forme divalente. En solution, en deçà de pH 8, la forme prédominante de Zn est Zn^{2+} . Au-delà de pH 9, l'espèce neutre $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{O}$ est majoritaire (Figure 10).

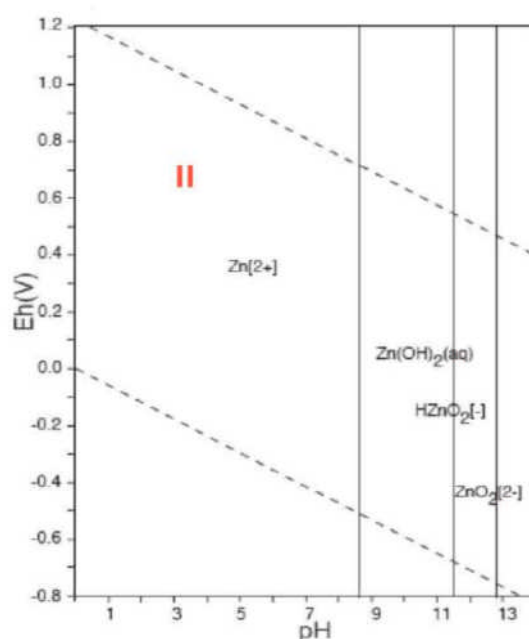


Figure 10 : Diagramme Eh-pH du système Zn-O-H ($10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$ de Zn et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005).

Le Zn peut précipiter avec les ions hydroxydes, carbonates, phosphates, sulfures mais aussi avec les acides humiques, fulviques et d'autres ligands organiques. Le Zn peut former des complexes en solution avec les ions chlorures, phosphates, nitrates et sulphates. Il semble que les complexes ZnSO_4O et ZnHPO_4O soient les formes majoritaires complexées en solution, mais il existe également des formes organiques complexées de Zn. Les acides fulviques peuvent former des complexes avec le Zn sur une large gamme de pH, augmentant la solubilité et la mobilité du Zn. La complexation de Zn avec les acides humiques augmente avec le pH. Enfin, les composés organiques simples tels que les aminoacides, les hydroxyacides ainsi que les acides phosphoriques contribuent également à la complexation

du Zn. Luo et *al.*, (2006), étudiant la mobilité de Zn dans des sols agricoles contaminés, estiment que 92 % du Zn dissous est présent sous forme de complexes organiques à pH > 6.

Les composés du sol participant à l'adsorption du Zn sont les argiles, les oxydes de Fe, Al et Mn et la MO. Zn s'adsorbe préférentiellement de manière non-spécifique (échange d'ions) (de Matos et *al.*, 2001). Mais, il semble que l'échange d'ions ait lieu en conditions acides tandis que la complexation de surface entrerait en jeu pour des conditions plus alcalines (Alloway, 1990 ; Kabata-Pendias et Pendias., 2001). Dans les sols sableux acides, la MO semble être le principal responsable de la rétention du Zn, alors que les oxydes de Al, Mn et Fe sont de moindre importance (Kabata-Pendias et Pendias., 2001).

CHAPITRE III

Les retombées atmosphériques

III.1. L'atmosphère

L'atmosphère est un compartiment complexe au sein duquel coexistent différents composés gazeux ainsi que des particules solides et des gouttelettes liquides (Reyez-Perez, 2009; Desboeufs, 2001). Des interactions peuvent avoir lieu entre ces deux phases étudiées dans le domaine de la chimie multiphasique. Les dépôts qu'ils soient secs ou humides, constituent une voie d'introduction des polluants au sein des bassins versants urbains.

III.1.1. Structure de l'atmosphère

L'atmosphère est l'enveloppe gazeuse qui entoure notre planète, elle joue un rôle très important dans l'équilibre thermique de la terre. La densité et la pression diminuent au fur et à mesure que l'altitude augmente et l'on observe que la moitié de la masse atmosphérique est située en dessous de 5 km, les $\frac{3}{4}$ en dessous de 10 km. La limite avec le milieu interplanétaire n'est pas bien connue et l'on peut considérer que l'épaisseur géométrique de l'atmosphère supposée parfaitement homogène n'est que de 7.9 km (Iqbal, 1983).

III.1.2. Composition de l'atmosphère

La composition chimique de l'atmosphère comprend pour l'essentiel, de l'azote (78%), de l'oxygène (21%). Dans la troposphère, l'ensemble des gaz, dans les proportions restent constantes, forme l'air sec considéré comme un gaz parfait.

Les constituants de l'air atmosphérique peuvent être classés en deux catégories :

- Les constituants comme l'azote, les gaz rares, dont la concentration est constante, tout au moins dans les couches de l'atmosphère.
- Les constituants dont la teneur varie dans l'atmosphère tels que le dioxyde de carbone, l'ozone et certaines particules en suspension dans l'air (les polluants par exemple) et surtout la vapeur d'eau (l'eau existe dans les trois phases : liquide, solide et gazeux, et cela, à cause des températures caractéristiques et variables de notre planète).

Aux molécules de gaz constituant l'atmosphère et dont les dimensions sont de l'ordre de quelques Angstrom ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) s'ajoutent des particules plus grosses, dont le diamètre varie de 10^{-6} à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$. Il s'agit des aérosols, qui jouent un rôle clé dans le fonctionnement du système sol-atmosphère en absorbant ou diffusant une partie du rayonnement solaire ou en intervenant dans la formation des nuages. Ces aérosols résultent pour une bonne part de la combustion industrielle ou émissions volcaniques, mais aussi de transport de poussières par

les vents ou de la pulvérisation de météorites rentrant dans les couches denses de l'atmosphère terrestre.

III.2. Les retombées atmosphériques

Les retombées atmosphériques métalliques sont la résultante d'un mélange de différents types d'émissions qui incluent les émissions industrielles, les émissions domestiques et les émissions automobiles (Pacyna et Graedel., 1995). Les principales sources de métaux (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn) sont dans l'ordre : l'industrie manufacturière, le résidentiel/tertiaire et la transformation d'énergie. L'ensemble de ces sources émet vers l'atmosphère des ETM principalement sous forme de particules de taille et de composition variables suivant leurs origines. La nature dynamique de l'atmosphère favorise ensuite le transport de ces ETM sur des distances qui peuvent être considérables.

Les dépôts métalliques peuvent se produire directement sur les sols non imperméabilisés ou dans les systèmes aquatiques. Il s'agit dès lors d'une contamination directe des milieux récepteurs. Des travaux récents, menés sur des sols agricoles du Nord de la France, ont mis en évidence l'importance des flux métalliques (Cu, Ni, Pb et Zn) résultant des dépôts atmosphériques comparés aux autres apports métalliques tels que les intrants agricoles (Azimi et *al.*, 2004).

En zone urbaine, où les sols sont majoritairement imperméabilisés, les métaux déposés vont alors pouvoir être transférés vers les milieux récepteurs suite à des épisodes de ruissellement.

III.3. Les éléments traces dans l'atmosphère

Les éléments traces une fois rejetés dans l'atmosphère du fait de leur faible volatilité sont majoritairement adsorbés sur la fraction particulaire des aérosols (Koutrakis, 1984) dans (Garnaud et *al.*, 2001) à l'exception du mercure qui peut se retrouver sous forme gazeuse (Witt et *al.*, 2010). Leur temps de résidence va dépendre de la taille des particules auxquelles ils sont associés, en effet les particules les plus fines vont pouvoir être transportées sur de plus longues distances avant leur dépôt par voie sèche ou par voie humide.

La spéciation de l'élément va donc être susceptible de changer entre son point d'émission et son point de dépôt. La nature des sources va conditionner la taille des particules associées aux éléments traces métalliques, en effet celles issues de processus de combustion auront tendance à être beaucoup plus fines que celles issues de processus naturel ce qui va

influencer fortement le temps de résidence et l'évacuation du compartiment atmosphérique pour les métaux associés.

La majorité des métaux traces sont associés au mode accumulation des particules atmosphériques (Allen et *al.*, 2001) ce qui traduit leur origine anthropique (industrielles, trafic automobile).

III.4. Les éléments traces dans les réseaux d'eaux pluviales

Les métaux sont parmi les composés les plus étudiés dans les eaux pluviales. Les éléments les plus récurrents sont Cu, Pb et Zn, avec des concentrations pouvant varier fortement selon le type d'urbanisation et l'intensité de l'activité (Bressy, 2010; Zgheib, 2009).

Les éléments traces métalliques se retrouvent majoritairement sous forme particulaire (Lamprea, 2009) et Gromaire (1998) dans Zgheib (2009). Comme pour les retombées atmosphériques, on constate globalement une baisse des concentrations en métaux depuis une vingtaine d'années, notamment en ce qui concerne le plomb l'abondance relative des métaux suit l'ordre suivant : $Zn > Cu > Pb > Cr \text{ et } Ni > Cd$.

III.4.1. Les ruissellements

Les dépôts atmosphériques secs ou humides constituent une part non négligeable des flux métalliques dans les eaux de ruissellement (Garnaud et *al.*, 1999). D'autres sources de métaux existent comme les matériaux de façade et de chaussée et les automobiles (fuite d'huile, plaquette de freins, pneus) (Davis et *al.*, 2001). A Paris, dans le quartier du Marais, il a été montré que les ruissellements de toiture constituaient des sources très importantes de cadmium, zinc et plomb (Garnaud et *al.*, 1999; Gasperi et *al.*, 2010; Gromaire et *al.*, 2001). Les ETM contenus dans ces ruissellements proviennent à la fois des retombées atmosphériques (humides et sèches) mais également de la corrosion des feuilles de zinc qui peuvent composer les toitures ainsi que d'autres matériaux constitutifs du toit.

En effet, les concentrations en ETM sont très différentes d'un type de toit à l'autre (Robert-Sainte et *al.*, 2009) et varient selon l'orientation, l'âge et la nature du matériau constitutif. En outre, d'une manière générale, les flux d'ETM dans les ruissellements urbains dépendent de nombreux paramètres environnementaux : le volume d'eau précipitée, l'acidité des pluies, l'occurrence des périodes sèches et humides, la direction et la vitesse du vent dominant.

Les sols non imperméabilisés, par ruissellement érosif, peuvent également être une source d'ETM pour les systèmes aquatiques. Les sols sont donc un milieu récepteur mais aussi une source de contaminants pour les systèmes aquatiques.

III.5. Transport et dispersion des polluants

Les concentrations dans l'air ambiant des polluants primaires sont maximales à proximité des sources puis tendent à diminuer au fur et à mesure que l'on s'en éloigne sous l'influence du vent, de la pluie et des différences de température, paramètres qui participent à leur transport et à leur dispersion.

Des facteurs prépondérants tels que les caractéristiques de l'émission (flux émis, altitude et température d'émission), la topographie du site (présence ou non de relief), la climatologie (température et hygrométrie de l'air, vitesse du vent, pression atmosphérique...), la taille des particules (pour les poussières et les aérosols), influencent le transport (Masclat, 2005).

Le temps de séjour du polluant dans l'atmosphère dépend de sa capacité à se déposer sous forme sèche (sur le sol, sur les végétaux ou constructions...) ou humide (lessivage ou dissolution) ou à se transformer chimiquement.

III.5.1. Dispersion des polluants atmosphériques

La pollution de l'air peut résulter d'émissions diffuses (circulation automobile, installations industrielles,...) ou d'émissions ponctuelles et canalisées. Cependant, le devenir des polluants après leur émission dans l'atmosphère peut être illustré au moyen d'un exemple simple, celui des rejets issus d'une cheminée. Dans ce cas, les effluents gazeux sont souvent émis à des températures supérieures à la centaine de degrés et à des vitesses pouvant atteindre la dizaine de mètres par seconde.

III.5.1.1. Principales phases de la dispersion

La diffusion des polluants issus d'une telle cheminée peut schématiquement être décomposée en quatre phases successives en fonction du temps et de la distance par rapport à la source (Jacobson, 1999).

Première phase : la surélévation du panache

Cette première phase se traduit par une surélévation du panache au-dessus de la cheminée. Cette surélévation, qualifiée de "sur-hauteur", est en pratique égale à la hauteur au-dessus de la cheminée à laquelle le panache est devenu horizontal, la hauteur effective étant alors la somme de la hauteur de la cheminée et de la surélévation du panache.

Seconde phase : l'évolution du panache

La seconde phase d'évolution du panache débute lorsque sa densité est devenue sensiblement égale à celle de l'air ambiant. Le panache qui est devenu horizontal n'a plus de mouvement propre, sa diffusion dépend principalement des conditions météorologiques locales et de la turbulence atmosphérique. La turbulence et le vent vont accroître les dimensions du panache initial, le diluer et l'entraîner sur une zone plus ou moins étendue.

Au cours de cette phase, le panache peut atteindre le sol; ce phénomène commence à se manifester à des distances de l'ordre de dix à vingt fois la hauteur effective d'émission. Au-delà, les concentrations de polluants mesurées au sol pourront atteindre leur valeur maximale.

Troisième phase : la diffusion à l'échelle régionale

La troisième phase d'évolution d'un panache se situe dans le domaine de la diffusion à l'échelle régionale, qui correspond à des distances de l'ordre de 20 à 400 kilomètres en aval de la source.

Au début, le panache peut encore se différencier du point de vue physico-chimique de l'atmosphère environnante, puis progressivement, les polluants tendent à se répartir uniformément à l'intérieur d'une tranche d'atmosphère que l'on appelle la couche de mélange. Son épaisseur oscille de 1 à 2 kilomètres le jour, où la convection thermique est plus ou moins importante, à 200 ou 300 mètres la nuit.

Quatrième phase : le transport des polluants sur de longues distances

La quatrième phase d'évolution correspond au transport des polluants sur de longues distances, à plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de kilomètres des points d'émission. Les mouvements de l'atmosphère à l'échelle synoptique conditionnent la trajectoire des polluants.

III.5.1.2. Facteurs météorologiques influant la dispersion des polluants atmosphériques

Les facteurs météorologiques influant la dispersion des polluants atmosphériques sont les éléments de l'atmosphère qui contribuent à la formation des climats. Ce sont :

- la température,
- la hauteur de la couche de mélange,
- le vent,
- la topographie (indirectement),
- Les précipitations.

Aucune des substances polluantes libérées dans la biosphère ne reste en place, dans la plus part des cas, elles émigrent mêmes fort loin du lieu d'émission, (Ramade, 1982). La météorologie et la topographie jouent un rôle important dans la circulation des polluants dans l'atmosphère, cette dernière obéit à certains facteurs climatiques ainsi que d'autres facteurs topographiques.

Les mouvements de l'atmosphère contribuent à la dispersion des polluants. On distingue les vents; les mouvements ascendants, la température et la pluie, (Popescu et *al.*, 1998). Il faut signaler que d'autres facteurs ont un rôle moins important tel que l'humidité, les nuages, les radiations solaires et tous les autres phénomènes météorologiques.

III.5.1.2.1. La température

L'origine du phénomène de circulation générale de l'air est due à la différence de la quantité de chaleur du soleil reçue par la terre à l'équateur et aux deux pôles. Ainsi la température de l'air diminue avec l'altitude, ce qui provoque une différence thermique entre les couches basses les plus hautes de l'atmosphère.

La turbulence atmosphérique joue un rôle important dans la dispersion des polluants, notamment à l'échelle locale et régionale. Cette turbulence qui se manifeste par des variations de la vitesse et de la direction du vent autour d'une valeur moyenne, a principalement deux origines : l'une dynamique (due aux obstacles et à la non homogénéité du sol), l'autre thermique (due à la structure thermique de l'atmosphère) Drobinski (2005).

Pour comprendre le rôle de la structure thermique de l'atmosphère dans la dispersion des polluants, on peut imaginer une parcelle d'air déplacée verticalement au sein d'un air au repos. La pression atmosphérique diminuant avec l'altitude, cette parcelle d'air se dilate et se refroidit lors de son ascension, comme tout gaz que l'on décomprime. Son taux de refroidissement est constant, il s'agit du gradient adiabatique, dont la valeur est voisine de 10 degrés par kilomètre gagné en altitude pour un air sec. Toutefois cette parcelle d'air va traverser les couches d'air dont la température décroît elle aussi avec l'altitude; la basse atmosphère étant chauffée principalement par le rayonnement terrestre, l'air est en effet plus chaud près du sol (Sportisse, 2005).

Cette décroissance est en moyenne égale à 7 degrés par kilomètre sous nos latitudes, mais elle n'est pas constante, contrairement au gradient adiabatique, et varie en fonction des conditions météorologiques. Il en résulte que l'ascension de la parcelle d'air va dépendre de la valeur de la poussée d'Archimède créée par sa différence de densité avec l'air ambiant, cette

différence liée à l'écart entre le taux de refroidissement adiabatique et le taux de refroidissement des couches de l'air ambiant en fonction de l'altitude.

Lorsque le taux de refroidissement de l'air avec l'altitude est plus élevé que le gradient adiabatique (c'est-à-dire supérieur à 10 degrés par kilomètre), la parcelle d'air qui s'élève demeure plus chaude et plus légère que les masses d'air environnantes. Elle poursuit son ascension. Dans ces mêmes conditions, une parcelle d'air soumise à un mouvement descendant se réchauffe moins vite que l'air ambiant : plus lourde, elle poursuit sa descente.

Dans certaines conditions, on observe une inversion du gradient de température, situation au cours de laquelle, contrairement à la normale, de l'air chaud surmonte une couche d'air froid. L'atmosphère y est alors particulièrement stable (Bisson, 1986). Ces inversions peuvent se produire par rayonnement, le phénomène étant accentué lors des nuits sans vent et par ciel clair. Le refroidissement nocturne du sol entraîne la formation d'une couche d'air froid surmontée par de l'air demeuré plus chaud.

La couche d'inversion s'épaissit progressivement et devient maximale à l'aube, pour se dissiper en matinée avec le lever du soleil et le réchauffement du sol. Ce phénomène est par ailleurs à l'origine des brumes et brouillards matinaux qui se forment en période humide par condensation de la vapeur d'eau atmosphérique.

Jusqu'à sa dissipation, la couche d'inversion va constituer un véritable couvercle qui bloque l'extension verticale des masses d'air qui rencontre en altitude des couches d'air plus chaudes et plus légères. Lors de telles situations, les panaches de cheminée peuvent prendre une allure typique, avec une faible dispersion verticale mais aussi une faible dispersion latérale, le vent étant généralement faible lors des inversions de rayonnement.

Les phénomènes d'inversion de température peuvent durer plusieurs jours si le rayonnement solaire est insuffisant pour briser l'inversion. Cette situation est naturellement plus fréquente en hiver où conjuguée à des rejets importants d'oxydes de soufre et d'azote dus à l'utilisation plus intense des chauffages, elle peut conduire à des épisodes de pollution particulièrement aigus.

Les inversions de température peuvent aussi concerner de vastes zones, notamment en situation anticyclonique, régime de haute pression au cours duquel l'abaissement des masses d'air et leur réchauffement par compression adiabatique peuvent conduire à la formation d'une couche d'air chaud en altitude (inversion de subsidence).

Les inversions de température peuvent également résulter de conditions géographiques particulières, par exemple dans les régions encaissées où l'air froid des sommets s'écoule de nuit vers les vallées, ou lors des brises côtières.

III.5.1.2.2. La hauteur de la couche de mélange

La diffusion verticale du polluant est concernée à l'intérieur d'une couche, dite couche de mélange, limitée en bas par le sol, et en haut par la base de l'inversion de température d'altitude (altitude à partir de laquelle s'observe une augmentation du gradient vertical de température). Cette altitude s'observe couramment aux environs de quelques centaines de mètres (Menut, 2004).

La hauteur jusqu'à laquelle la pollution est mélangée, est de loin le plus important des paramètres déterminants pour les niveaux de concentration au sol. Les concentrations diminuent quand la hauteur de la couche de mélange augmente. Avec une couche de mélange de 800 m de haut, la pollution se disperse dans un volume quatre fois plus grand qu'avec une couche de mélange de 200 m de haut. Dans le dernier cas, les concentrations au sol sont quatre fois plus élevées.

III.5.1.2.3. Le vent

Le vent résulte du déplacement des masses d'air (mouvement conditionné par des variations de pression et de températures atmosphériques). Il dilue continuellement, dans la direction du transport du panache, les polluants libérés au point d'émission. L'absence de vent (situation calme), contribue à l'accumulation des polluants près des sources.

La vitesse du vent intervient dans le temps de transport des polluants entre la source et les récepteurs, et limite l'ascension des panaches flottants dans l'atmosphère. Elle varie en fonction de l'altitude du fait du freinage de l'air par le sol. Le vent est un facteur météorologique important qui intervient dans l'étude générale de la pollution, il contribue dans la circulation des polluants ainsi que leur balayage.

La direction du transport du panache est très importante pour l'estimation de l'impact d'une source sur des récepteurs sensibles. Lors des estimations à partir de modèles de diffusion, il est extrêmement important d'avoir une bonne connaissance de la direction du vent car un simple écart angulaire de 10° (la précision d'une mesure courante) peut faire la différence entre une concentration élevée et une valeur presque nulle (Avila et *al.* 1993 ; Hanna, 1985).

La direction du vent peut être modifiée au niveau du sol par les effets de la friction, et en altitude par la stratification thermique horizontale de l'atmosphère. Le changement de direction du vent produit un cisaillement horizontal (transversal à la direction du vent) qui augmente la dispersion horizontale d'un panache de polluants. Cet effet est particulièrement important dans le cas de grandes centrales électriques, dont la hauteur des cheminées peuvent atteindre 300 m de hauteur; dans ce cas, il est souhaitable de faire des mesures de la direction du vent en altitude à l'aide de tours, radiosondages, sodars, etc. pour estimer le transport sur la base de la direction observée à la hauteur effective du panache (Hanna et Egan, 1984 ; Smith et Frankenberg, 1975).

Pour résumer ce phénomène, le vent assure la dispersion horizontale des polluants, mais la présence d'une inversion de la température peut créer une situation de stagnation des contaminants localement, cette action peut être renforcée par le vent qui les rabat vers le sol, (Alioua, 2001).

III.5.1.2.4. La topographie

L'influence d'une obstruction au vent se fait sentir, en amont, sur une distance relativement courte, de l'ordre de grandeur de la taille de l'obstruction, et se manifeste principalement par des variations locales de la distribution, de la vitesse et de la direction du vent. Il n'y a pas de modifications importantes de la structure turbulente. Par contre, à l'aval de l'obstruction, la turbulence, la vitesse et la direction du vent moyen sont affectées de façon appréciable.

Dans le cas de bâtiments isolés, il est assez rare que la production de chaleur soit suffisante pour créer une ascendance thermique importante. On admet toutefois que dans le centre des villes, la température peut être supérieure de 5 °C à celle de la campagne environnante (Ung, 2003).

La topographie d'un site peut influencer sur la circulation des masses d'air. Par exemple les rues canyon, les bords de mer et les vallées peuvent jouer un rôle très important sur la dispersion et la concentration des polluants (Nicolas, 2003).

 **Les vallées :** Les masses d'air ne se déplacent pas dans le même sens, le jour et la nuit. En effet, le jour, l'air s'échauffe sur les pentes et crée un courant, qui remonte la vallée. Les polluants se dispersent rapidement, mais la nuit, ce phénomène s'inverse: l'air froid s'écoule le long de pentes et s'accumule au fond de la vallée, tout en descendant la pollution évacuée dans la journée, est alors ramenée dans la vallée, la nuit (Viala, 1998).

✚ **Les versants** : Milieux récepteurs de pollution (obstacles naturels), plus ils sont redressés plus les dépôts de polluants sont importants sur la partie exposée aux vents (brise) et faible sur le côté opposé.

✚ **Cultures et prairies** : Ce sont des obstacles qui retiennent les impuretés par absorption et réaction avec les feuilles. (Merabti, 2008).

III.5.1.2.5. Les précipitations

Les polluants ne séjournent pas à l'infini dans l'air, les précipitations contribuent à abaisser le niveau de pollution grâce aux gouttes d'eau qui captent les impuretés atmosphériques; comme l'affirme, (Popescu et *al.*, 1998), la pluie est un facteur de nettoyage de l'atmosphère.

L'air chaud contient de la vapeur d'eau. Comme il est plus léger que l'air froid il s'élève en altitude. Du même coup, sa pression diminue et il se refroidit. Ce refroidissement provoque la condensation de la vapeur d'eau en fines gouttelettes minuscules autour de fines particules de poussière (sels, embruns, etc...) Ces gouttelettes s'agglomèrent ensuite entre elles... et grossissent. Il faut environ un million de ces gouttelettes minuscules pour fabriquer une goutte de pluie. La taille et la forme d'un nuage dépendent de la force et du degré d'humidité du courant ascendant (ou courant thermique). Ce sont eux qui donnent naissance aux nuages de "convection". Par exemple, un courant ascendant suffisamment humide qui atteint 8 km d'altitude donne naissance à un cumulus.

III.5.1.2.5.1. Formation des précipitations

A l'origine de la formation d'une goutte de pluie, la présence de microparticules en suspension dans l'air est nécessaire pour créer un noyau de condensation (Triplet et Roche., 1986). Les précipitations se forment autour de noyaux de condensation qui permettent d'amorcer la réaction de coalescence.

Dans les basses couches de l'atmosphère ces noyaux sont constitués d'impuretés solides d'origine naturelle (poussières terrigènes microscopiques, de grains de sable, pollen, cristaux de sels marins), ou anthropique (process industriels, trafic routier, chauffage,...), de scories. Les pluies plaquent les particules au sol et peuvent dissoudre certains polluants. Elles contribuent au lavage ou lessivage de l'air, (Viala, 1998).

III.5.1.2.5.2. Les différents types de précipitation

Toute précipitation nécessite la condensation de la vapeur d'eau. Mais lorsque les gouttelettes d'eau des nuages sont assez grosses, elles deviennent trop lourdes pour être supportées dans le nuage; elles se mettent donc à chuter vers la terre. Trois éléments déterminent la forme finale sous laquelle elle se présente: ce sont les courants aériens, la température et l'humidité. Il y a deux types de précipitation:

❖ **Précipitation stratiforme** : qui couvre une grande étendue, qui dure longtemps mais de faible intensité, qui se produit dans les zones de basse pression et qui est associée à des nuages de type "stratus".

❖ **Précipitation convective** : qui couvre des petites surfaces, qui ne dure pas mais qui est intense, qui est très localisée et produite par l'instabilité convective de l'air, et enfin qui est associée à des nuages de type "cumulus".

Les précipitations peuvent tomber sous trois formes :

- ✚ Précipitation liquide : pluie et bruine,
- ✚ Précipitation verglaçante : pluie verglaçante et bruine verglaçante,
- ✚ Précipitation solide : neige, neige roulée, neige en grains, cristaux de glace, grésil et grêle.

III.5.1.2.6. Influence de la pression de l'atmosphère.

Les situations dépressionnaires (basses pressions) correspondent généralement à une turbulence de l'air assez forte et donc de bonne condition de dispersion. En revanche, des situations anticycliques (hautes pressions) où la stabilité de l'air ne permet pas la dispersion des polluants, entraînent des épisodes de pollution (Mackenzi, 2000).

III.6. Le dépôt atmosphérique des éléments traces métalliques

Les métaux s'évacuent du compartiment atmosphérique par voie sèche et par voie humide. Les études qui ont été menées pour évaluer le dépôt atmosphérique des métaux ont données des résultats très hétérogènes, obtenus avec des méthodes variables. Lamprea (2009) a étudié le dépôt total, Becouze (2010) les dépôts sec et humide, tandis que Kaya et Tuncel (1997) et Van Daalen (1991) ont évalué le dépôt sec par différence entre le dépôt total et le dépôt humide.

Jusqu'à présent la mesure du dépôt sec des métaux a peu été suivie en raison des difficultés techniques que cela engendre. Mais il est important de comprendre et de connaître

ce dépôt sec des métaux et ainsi connaître le mode de dépôt préférentiel afin de mieux déterminer leurs cycles biogéochimiques.

Dans l'ensemble la part de dépôt sec est toujours beaucoup plus importante que la part humide malgré des variations d'un site à l'autre mais aussi des variations temporelles (Azimi, 2004).

Dans les retombées humides les métaux se retrouvent préférentiellement dans la fraction dissoute (Garnaud et *al.*, 1999; Becouze, 2010) en raison du faible pH des eaux de pluies. Les teneurs sont fortement variables d'un site à l'autre et dépendent fortement des durées de temps sec avant le lessivage de l'atmosphère. De plus, les modèles actuels de rabattement des aérosols montrent que le rabattement des composés dépend fortement de leur taille (Affrezo et Colin., 1988). Cet aspect pourrait expliquer la différence d'abondance de certains éléments entre les retombées sèches et humide.

En termes de flux, l'apport des flux de métaux par dépôt sec est beaucoup plus important que le flux humide. Le Zinc semble être l'élément majoritaire avec ensuite par ordre décroissant Cu > Pb > Cr t Ni et Cd. Les variations entre les éléments sont notables avec une baisse forte du plomb due à l'utilisation de carburant sans plomb à partir des années 2000. (Azimi et *al.*, 2005; Lamprea, 2009).

III.6.1. Le dépôt humide et les aérosols en phase aqueuse

III.6.1.1. Le passage en phase aqueuse

Les nuages sont le siège des réactions de chimie multiphasique atmosphérique. En effet il s'agit du seul endroit dans l'atmosphère où l'on retrouve les trois phases atmosphériques (solides, liquides et gazeuses). Les nuages ne peuvent se former sans la présence des particules de l'aérosol atmosphérique que l'on appelle également noyaux de condensation nuageuse (Cloud Condensation Nuclei : CCN) (Hallberg et *al.*, 1994; Svenningsson et *al.*, 1994; Gieray et *al.*, 1997).

La capacité de l'aérosol à devenir un CCN dépend de sa taille ainsi que de sa solubilité en phase aqueuse atmosphérique. L'importance des gouttes d'eau dans les nuages est fonction du nombre et de la taille croissante des CCN Warneck (1988); Flossmann (1998). De plus la capacité de dissolution de la fraction soluble de l'aérosol va conditionner la composition chimique de la goutte d'eau Hegg (1991); Vong et *al.* (1997).

La connaissance des réactions chimiques au sein des gouttes de pluie est d'autant plus intéressante que les conséquences du point de vue environnemental sont importantes, comme la réaction du dioxyde de soufre provoquant la formation d'acide sulfurique responsable des pluies acides (Graedel et *al.*, 1985; Jacob et *al.*, 1989).

La précipitation au sol se fera une fois que la goutte d'eau aura atteint une taille suffisante. La croissance se fait de deux manières :

- Tout d'abord l'humidité relative ambiante. En effet si elle est élevée la condensation va se poursuivre à la surface des gouttelettes et ainsi augmenter leur taille.
- Les phénomènes de collision coalescence qui permettent de diminuer le nombre de gouttes dans le nuage et d'augmenter leur taille.

III.6.1.2. Dépôt des particules

Selon leurs tailles et leurs masses volumiques, les particules vont être soumises à différents mécanismes de dépôt (Petroff et *al.*, 2008; Sportisse., 2007) :

La diffusion brownienne : Les particules très fines (typiquement des particules de taille inférieure au dixième de micromètre) sont mises en mouvement par les molécules du gaz porteur soumises à l'agitation thermique. A plus grande échelle, le phénomène est décrit par une loi de diffusion. Ainsi, les particules diffusent vers la surface de l'obstacle. Le facteur limitant cette forme de dépôt est le transfert à travers la couche limite entourant l'obstacle.

L'interception : Ce processus intervient lorsque les particules sont de faible inertie mécanique, elles suivent parfaitement les lignes de courant de l'écoulement moyen, passent à proximité d'un obstacle et sont retenues. L'importance de l'interception est liée au rapport de la taille des particules et de la taille de l'obstacle.

L'impaction : Un aérosol, transporté par un écoulement qui se dirige sur un obstacle peut, lorsque son inertie est trop grande, ne pas suivre les changements de direction de l'écoulement à proximité de l'obstacle et ainsi l'impacter. L'influence de l'inertie de la particule se fait sentir lorsque la taille des aérosols est proche du micromètre.

La sédimentation : Une particule en chute libre est soumise à la gravité et à la force de traînée. Lorsque l'équilibre de ces forces est atteint, la vitesse limite de la particule est nommée vitesse terminale de chute ou vitesse de sédimentation (VTS en m.s^{-1}). Les particules proches d'une surface se déposent alors sous l'action conjuguée des mécanismes physiques évoqués précédemment (diffusion brownienne, impaction, interception et sédimentation).

Ce sont ces processus physiques qui sont modélisés en premier lieu, étant donné leur prépondérance sur le dépôt.

La vitesse de dépôt sec des particules atmosphériques va dépendre de nombreux paramètres micro météorologiques mais également de la taille de celles-ci (Ruijgrok et *al.*, 1995).

III.6.1.3. Les modes de dépôts

Les particules peuvent être éliminées de l'atmosphère par des processus de piégeage, lessivage ou par gravitation. Le premier phénomène concerne les particules qui se trouvent piégées lors de la formation des gouttes d'eau nuageuses. Le second mécanisme se produit lorsque les particules atmosphériques sont lessivées durant les précipitations. Le dernier phénomène est le dépôt sec (Renoux, 1990 ; Vukmirovic et *al.*, 1997). Ces modes d'élimination des particules de l'atmosphère permettent de définir deux processus de dépôt atmosphérique : les retombées sèches et les retombées humides.

La nature des sources, les conditions météorologiques et les caractéristiques physiques des composés piégés sur ces particules (taille de la particule, pression de vapeur, solubilité, température) déterminent ces deux processus (Galloway et *al.*, 1982 ; Harrison et *al.*, 1993).

III.6.1.4. Les retombées sèches

Ce type de retombées atmosphériques fait intervenir des processus physico-chimiques complexes qui dépendent principalement de deux paramètres (Bidleman, 1988 ; Golomb et *al.*, 1997). D'une part, le dépôt sec est fonction de la nature des particules, à savoir du type de la source émettrice, de la taille et de la composition des particules et de leur vitesse de chute. D'autre part, les conditions extérieures, regroupant les conditions météorologiques (vitesse du vent, turbulence, température) ou la nature des milieux récepteurs (herbe, sol, surface imperméable, eau, etc.) interviennent sur ce type de dépôt. Ainsi, les retombées sèches, nettement influencées par la granulométrie des particules, peuvent être distinguées en 3 modes :

- la gravitation, qui concerne généralement les grosses particules ($> 2 \mu\text{m}$) ;
- le mouvement Brownien, concerne les plus petites particules ($< 0,1 \mu\text{m}$) qui migrent grâce à leur agitation thermique propre ;
- l'impaction et l'interception, qui mettent en cause l'interaction entre les particules et les surfaces réceptrices et qui concernent toutes les classes de taille de particule.

III.6.1.5. Les retombées humides

Le dépôt humide est composé de deux processus distincts d'élimination des aérosols : le "rain-out" et le "wash-out".

Le "wash-out" est le piégeage des particules lors d'évènements pluvieux, entre le nuage et le sol, soit par capture à la suite de chocs, soit par entraînement de l'air déplacé lors de la chute des gouttes (Flament, 1985 ; Golomb et *al.*, 1997). Ce lessivage dépend notamment de la hauteur des nuages et de l'efficacité de la collision (rôle du diamètre des gouttes et des particules). Flament (1985) a trouvé que l'efficacité deviendrait négligeable pour des aérosols de taille inférieure à 2 μm . Ce processus d'élimination des aérosols ne concerne donc pas la même classe de taille que le processus de "rain-out".

Le dépôt humide rassemble l'ensemble des mécanismes de transfert de matières de l'atmosphère vers le sol par le biais de précipitations. Ces précipitations peuvent être sous formes diverses (pluie, neige, grêle, brouillard,...). Ce transfert de l'atmosphère à la surface se fait par l'intermédiaire de deux processus fondamentaux, le "rain-out" et le "wash-out".

Le premier phénomène définit la capture par les gouttes de pluie de polluants gazeux ou particulaire dans le nuage, le second la capture sous le nuage. Dans le "rain-out" le lessivage des particules se fait soit par la formation de gouttelettes à partir de particules (autrement appelées noyaux de nucléation d'Aïtken), soit par la collision des particules avec les gouttes. Dans le "wash-out" le lessivage se fait exclusivement par la collision des particules avec les gouttes de pluie. Dans ce cas l'importance du wash-out se fait par trois mécanismes de dépôts dépendant de la taille des particules Bishop et Cramp (1988) :

- La diffusion pour des particules présentant un diamètre inférieur à 0,2 μm .
- L'interception pour des particules avec des diamètres inférieurs à 2 μm .
- L'impaction pour les particules supérieures à 2 μm .

La fraction gazeuse dans le dépôt humide se présente sous deux formes : libre ou adsorbée sur les particules. Le taux d'adsorption des gaz dans les gouttelettes des nuages, dans les précipitations ou dans les flocons de neige dépend de la pression de vapeur relative de l'air, de la surface des gouttelettes ainsi que du pH et de la charge électrique.

DEUXIÈME PARTIE

MATÉRIEL & MÉTHODES

CHAPITRE I

Présentation de la zone d'étude

I.1. Situation géographique de la zone d'étude

La wilaya de Tiaret occupe une superficie de 20.086,62 km². Elle s'étend sur un espace délimité entre 0.34° à 2.5° de longitude Est et 34.05° à 35.30° de latitude Nord, située à 340 km de la capitale Alger au Nord-Ouest du pays, elle couvre une partie de l'Atlas tellien au Nord et les hauts plateaux au centre et au Sud. De sa part sa position stratégique dans l'Atlas Tellien, Tiaret constitue une porte incontestable et passage obligé pour les aboutissements dans les étendues du Sud. Les limites géographiques sont :

- ✚ Au Nord et Nord-Est, la wilaya de Relizane, Tissemsilt et Médéa ;
- ✚ A l'Est, la wilaya de Djelfa ;
- ✚ A l'Ouest, la wilaya de Saida et Mascara ;
- ✚ Au Sud et Sud-Est, la wilaya de Laghouat, El Bayadh.

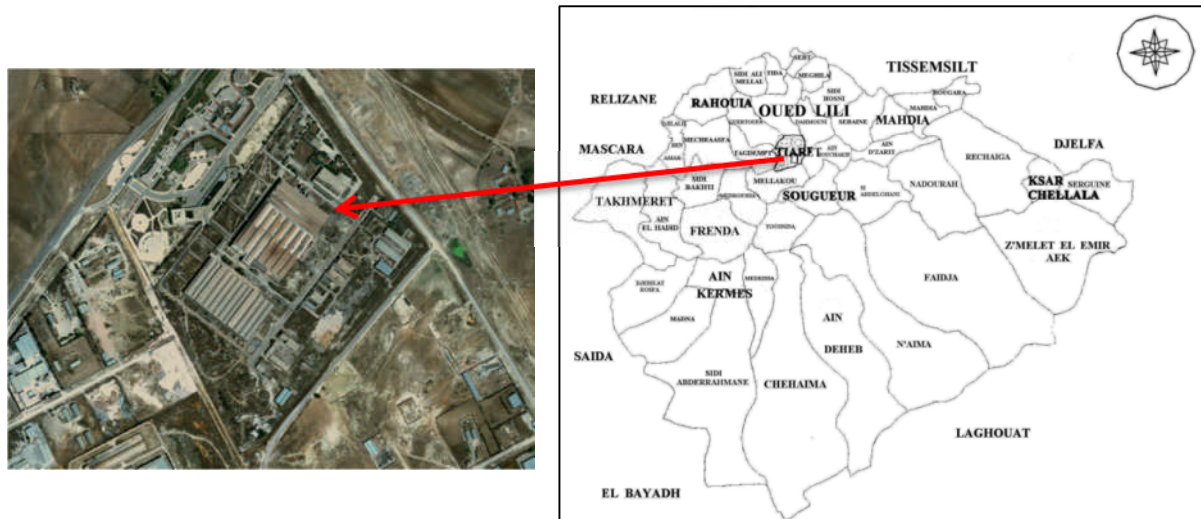


Figure 11 : Localisation de la zone d'étude.

I.2. Site de prélèvement

L'Algérienne des fonderies de Tiaret (ALFET) se situe au Sud-Ouest de la ville de Tiaret. Son activité consiste à fabriquer des pièces moulées en fonte et en acier, étude et conception des outillages, fabrication de pièces moulées de différents alliages sur demandes, production et commercialisation de produits de fonderies, et destinées aux besoins de l'industrie de transformation.

L'entreprise ne possède pas d'une station d'épuration mais elle a deux stations de traitement. Une pour l'adoucissement de l'eau et l'autre pour la neutralisation de l'eau qui se fait au niveau du laboratoire.

I.3. Géologie

La zone d'étude est caractérisée par les formations qui correspondent aux placages Plio-Quaternaire; le Miocène supérieur et moyen relatif; le Miocène inférieur; l'Oligo-Miocène et enfin, l'Eocène calcaire.

I.4. Couverture pédologique

Il s'agit dans ce contexte de sols anciens selon le concept de (Duchaufour, 1983) c'est-à-dire des sols ayant évolué pendant plus de dix milles ans, avec des phases d'accélération et de ralentissement, mais dont le processus fondamental est resté pratiquement le même pendant toute la durée de l'évolution. D'après l'étude de (B.N.E.D.E.R., 1992), on a quatre classes de sols.

I.4.1. Sols alluviaux, de plaines ou terrasses alluviales

Constitue les terres à hautes potentialités agricoles, ce sont des sols alluviaux de plaines ou de terrasses alluviales avec une profondeur supérieure à 80cm, leur texture est souvent équilibrée à lourde. Ils évoluent sur des quaternaires d'âges indifférenciés des plaines et des terrasses alluviales néanmoins, cette catégorie de sol reste marquée par quelques phénomènes d'érosion légers tels que le ruissellement diffus ou linéaire (rigoles). Les pierres de surface sur des sols restent insignifiantes voire nulles.

I.4.2. Sols bruns et sols rouges méditerranéens peu évolués

Ces sols très étendus dans la zone d'étude. Ils occupent les versants moyennement déclives (à mi-versant des reliefs élevés) mais aussi de grands espaces des plateaux.

Ils sont pauvres en matière organique, de texture généralement équilibrée à lourde, des traces de calcaire s'y trouvent et leur profondeur avoisine les 50cm. Le décapage est parmi les contraintes de ces sols.

I.4.3. Sols bruns ou rouges à horizon humifère

Des sols à deux horizons (A-B) et un horizon humifère, ces sols ont connu un processus de brunification dû à l'humus de l'horizon superficiel, la profondeur de ces sols est appréciable en atteignant facilement 80cm ; la texture est moyenne à lourde avec une structure polyédrique en profondeur. Mis à part l'horizon humifère, la matière organique est bien présentée mais variable selon les conditions de développement du profil, notamment la couverture végétale sous-jacente, le ravinement comme manifestation érosive affecte les terrains sur lesquels dominant ces types de sols et ce, sans grande importance.

I.4.4. Lithosols

Sont assez étendus et se retrouvent sur presque tous les versants dénudés. Ils sont peu épais (moins de 20cm généralement) et parfois laissant la place aux affleurements rocheux, ces sols portent parfois une broussaille ou un maquis très dégradé. Outre les affleurements de la roche mère (calcaire, grès ou dolomie), le ravinement y est intense.

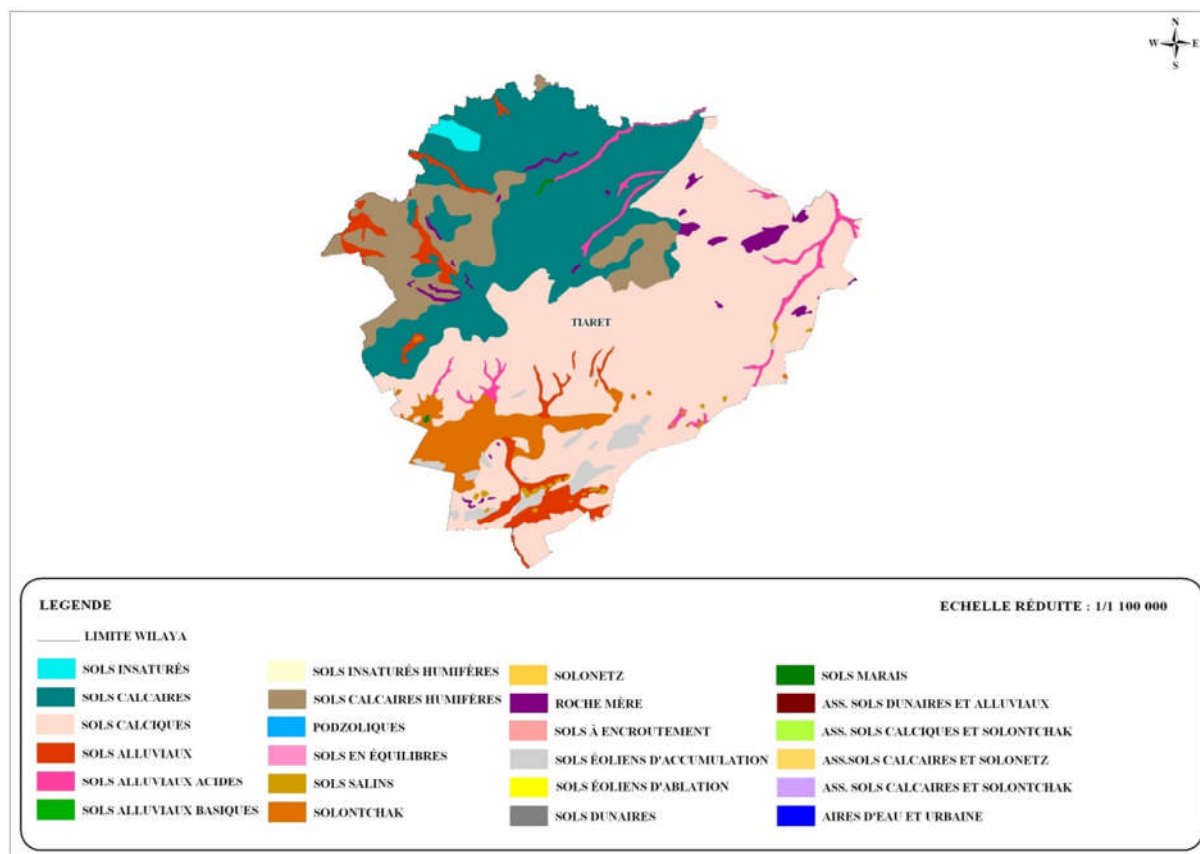


Figure 12 : Carte des classes de sols de la Wilaya de Tiaret (Durand, 1954).

I.5. Etude climatique

Le climat de la région de Tiaret est de type semi-aride, froid et humide en hiver, chaud et sec en été. La hauteur moyenne annuelle de précipitations est d'environ 350 mm se produisant essentiellement en hivers et au printemps. Le régime pluviométrique est irrégulier, ne dépassant pas souvent 450 mm d'eau par an en zones nord et inférieures à 300 mm/an en zones sud de Tiaret.

La moyenne thermique maximale (26 °C) est enregistrée au mois d'août et la moyenne minimale (6 °C), au mois de janvier. On y relève l'importance de la saison chaude et sèche qui peut s'étendre sur six mois (de Mai jusqu'à Octobre).

Les vents dans l'ensemble de la région de Tiaret, sont extrêmement violents surtout ceux venant de Nord-Ouest durant la saison hivernale. En été c'est le sirocco Sud-Ouest qui est à craindre (augmentation brusque de la température).

I.5.1. La pluviométrie

L'étude de facteur pluviométrique, sa répartition sur toute l'année et son intensité est très importante puisqu'il représente un facteur abiotique d'importance significative sur l'évolution et la répartition des espèces dans le milieu naturel. La pluviosité est le facteur primordial qui permet de déterminer le type de climat. L'altitude, la longitude et la latitude sont les principaux gradients définissant la variation de la pluviosité.

La hauteur moyenne annuelle de précipitations est d'environ 350 mm se produisent essentiellement en hivers et au printemps. Le régime pluviométrique est irrégulier, ne dépassant pas souvent 450 mm d'eau par an en zones nord et inférieurs à 300 mm/an en zones sud de Tiaret.

Tableau 10 : Moyennes pluviométrique de la région de Tiaret (1984 – 2015).

Mois	Jan	Fév	Mars	Avr	Mai	Jui	Juil	Aout	Sep	Oct	Nov	Déc
Moy (mm)	40.205	39.25	35.16	35.4	27.73	11.62	3.365	9.49	32.77	31.823	41.55	35.4

Source : <http://www.tutiempo.net/en/> et station météorologique O.N.M – Tiaret (2015)

La moyenne pluviométrique calculée sur une période de 31 ans (1984 à 2015) (Tableau 10) est égal à 386,055 mm, tandis que les valeurs pluviométriques enregistrées pendant ces années sont comprise entre un minimum de 143,3mm en 1969 et un maximum de 646,4mm en 1983.

I.5.2. La température

La température est un facteur écologique fondamental et un élément vital pour les formations végétales, le facteur climatique a été défini par Peguy (1970) comme une qualité de l'atmosphère et non une grandeur physique mesurable. L'une de nos préoccupations est de montrer l'importance des fluctuations thermiques dans l'installation et l'adaptation des espèces dans la région.

La température est l'un des éléments les plus importants pour caractériser le type de climat et déterminer son régime d'humidité. Les conditions de température varient au cours de la journée et selon l'intensité d'insolation. Dans la région de Tiaret, la moyenne thermique maximale (26,65 °C) est enregistrée au mois de Juillet et la moyenne minimale (5,71 °C), au mois de janvier (Tableau 11).

Le Tableau 11, indique les variations des températures moyennes mensuelles de la station de Tiaret calculées sur une période de 31 ans (1984 à 2015).

Tableau 11 : Températures moyennes de la région de Tiaret (1984–2015).

Mois	Jan	Fév	Mars	Avr	Mai	Jui	Juil	Aout	Sep	Oct	Nov	Déc
Moy (°C)	5.71	6.71	9.35	12.02	16.45	22.31	26.65	26.27	21.17	16.175	10.41	6.84

Source : <http://www.tutempo.net/en/> et station météorologique O.N.M – Tiaret (2015)

I.5.3. Le vent

Le vent est l'un des facteurs les plus caractéristiques du climat, et la connaissance de sa force et de sa direction s'avère aussi nécessaire. Il possède un régime de déplacement variable en fonction de l'altitude, la pression atmosphérique et les saisons. C'est un facteur climatique qui entraîne aussi des variations de températures et d'humidité. Les vents dominants pour la région de Tiaret sont ceux d'une direction nord-ouest, les vents d'une direction sud-est sont les moins fréquents atteignent une vitesse de 13,2 à 14,9 m/s.

I.5.4. Le siroco

C'est un vent très chaud et très sec soufflant du sud au nord souvent associé à des particules des sables et de terres et fréquemment durant la période estivale. C'est durant cette période sèche, qu'il cause plus de dégâts aux sols déjà déshydratés par l'effet de la chaleur estivale. On enregistre 14 jours/an, il commence à souffler en moyenne de 0,9 à 1,9 jours dès le début de mois d'avril. Les maximums sont observés aux mois de Juillet avec 3.6 jours en moyenne et 2.8 jours au mois d'août.

I.5.5. Synthèse climatique

I.5.5.1. Diagrammes Ombrothermiques de Bagnouls et Gaussen

Bagnouls et Gaussen en 1953, ont établi un diagramme qui permet de dégager la durée de la période sèche en s'appuyant sur la comparaison des moyennes mensuelles des températures en °C avec celles des précipitations en mm ; on admettant que le mois est sec lorsque « P est inférieur ou égal à 2T ».

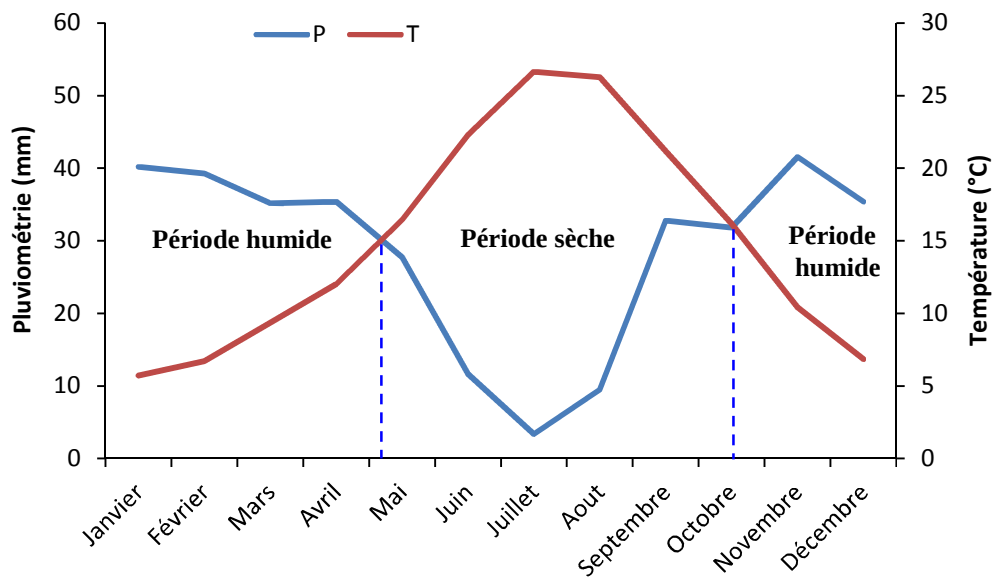


Figure 13 : Diagramme ombrothermique de la zone d'étude (1987-2015).

Selon le diagramme ombrothermique (Figure 13), la période humide s'étend depuis le début du mois de mai jusqu'à la mi-octobre. Les mois de Juin, Juillet et Août demeurent les mois les plus secs.

I.5.5.2. Le quotient pluviométrique

C'est un indice qui permet de déterminer l'étage bioclimatique de la région d'étude selon EMBERGER il est donné par la formule suivante

$$Q_2 = \frac{2000P}{(M^2 - m^2)}$$

- Q₂ : quotient pluviométrique d'EMBERGER
- P : pluviométrie moyenne annuelle
- M : t° maximale du mois le plus chaud.
- m : t° minimale du mois le plus froid.

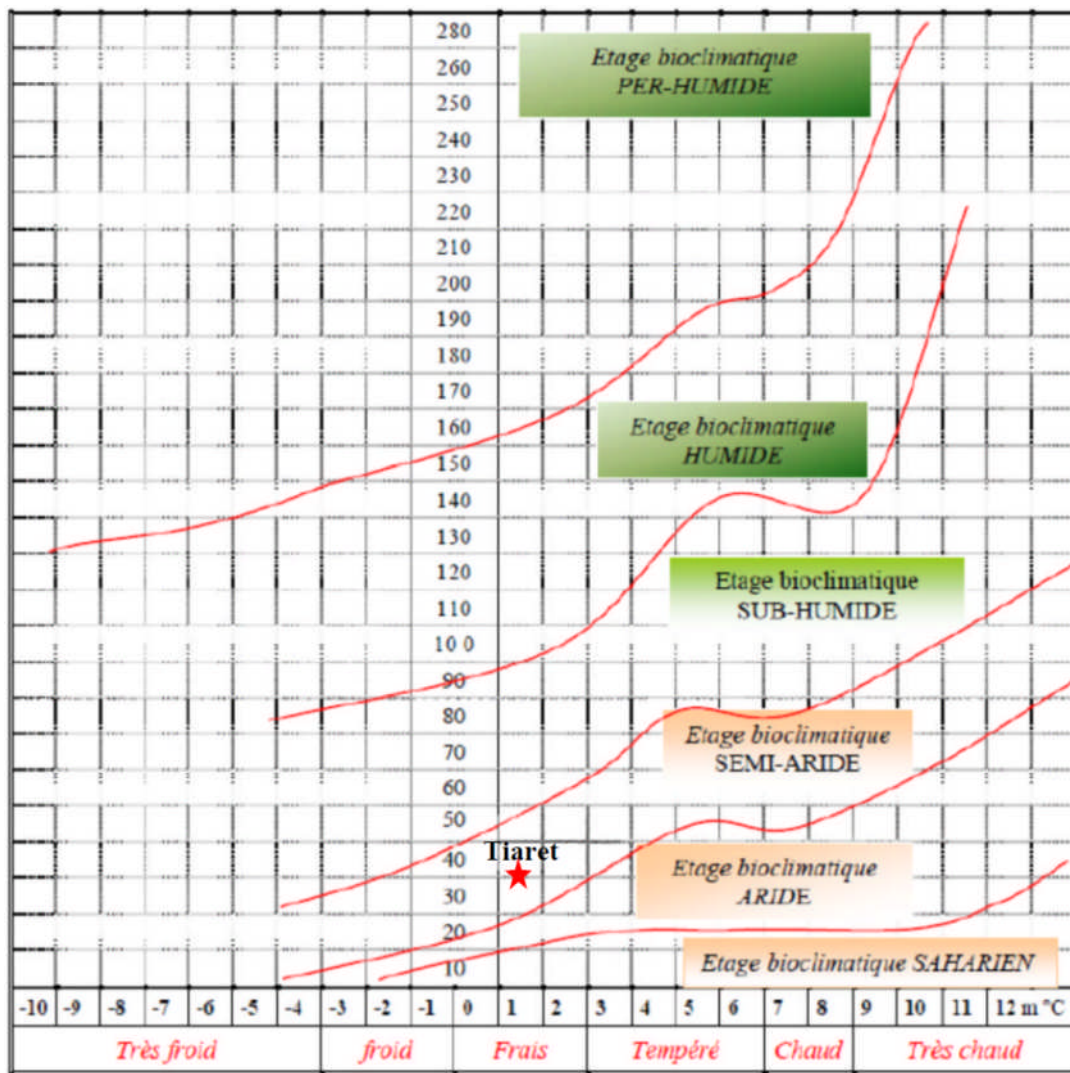


Figure 14 : Emplacement de la station de Tiaret dans le climagramme d'EMBERGER, période (1971-2009).

Suit à la représentation de la valeur de Q2 sur le climagramme, nous constatons que la zone d'études qui est située dans la wilaya de Tiaret, appartient à l'étage bioclimatique semi-aride à hiver doux (Figure 14).

CHAPITRE II

Analyses physico-chimiques du sol

II.1. Échantillonnage

II.1.1. Choix des sites de prélèvement

Les sites de prélèvement ont été choisis de telle sorte qu'ils se trouvent sous l'influence des retombées atmosphériques de la fonderie et également sous les vents dominants dans la région. Tenant compte de ces critères, deux parcelles. Les deux parcelles se situant à une distance équivalente de la fonderie et dans la direction des vents dominants, nous avons émis l'hypothèse qu'elles avaient reçu une quantité de pollution.

Il est donc difficile de caractériser sur de grandes surfaces la variabilité des teneurs sur une zone contaminée par les retombées atmosphériques bien que les études montrent que la distribution de la pollution du sol autour des usines dépend de la distance et de la direction des vents dominants (Meshalkina et *al.*, 1996).

II.1.2. Prélèvement

Pour étudier les propriétés physico-chimiques des sols ainsi que la mobilité et la distribution du Pb et Zn, des échantillons de sol de la couche superficielle ont été prélevés. Les points d'échantillonnages, localisés dans deux parcelles situés à l'intérieure de la fonderie avec un maillage de 6 mètres afin de limiter l'hétérogénéité horizontale du milieu (Figure 15), soit 33 échantillons de sols qui ont pu être prélevés durant chaque campagne (2012), (2013) et (2014). Dans chaque point d'échantillonnage, un prélèvement de sol sur une profondeur de 0-30 cm.

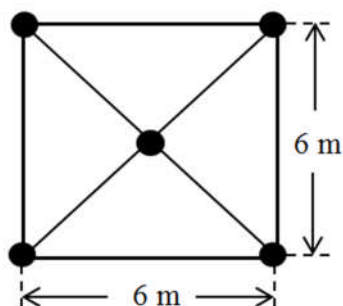


Figure 15 : Plan d'échantillonnage du sol.

Le choix d'une épaisseur constante de prélèvement de la couche 0-30 cm, permet la comparaison de stocks de polluants. Les résultats d'une étude réalisée sur des profils de sols au voisinage de deux fonderies de la région Nord-Pas-de-Calais (Sterckeman et *al.*, 2000) qui montrent que le plomb est essentiellement concentré dans les 30 premiers centimètres de ces profils.

Les sols prélevés ont été séchés à l'air libre puis broyé et tamisé à 2mm de diamètre, et conservé dans des sacs en plastique bien fermé dans un endroit sec et propre.

II.2. Analyses physico-chimiques

II.2.1. Le pH

Le pH_{eau} du sol exprime une acidité "actuelle" qui correspond à la concentration en ions H^+ libres libérés dans la solution d'extraction; sa mesure ne donne pas toujours des résultats reproductibles due probablement à la variabilité de l'échantillonnage, c'est pourquoi la mesure du pH_{KCl} est intéressante ; sa valeur sera plus basse en raison de l'échange d'ions K^+ avec des ions H^+ fixés sur le complexe adsorbant. La différence entre ces deux pH traduit donc l'acidité potentielle du sol.

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre électro métrique étalonné avec deux solutions à pH connu (pH 4 et pH 10) à 20°C, dans une suspension de sol et d'eau distillée, dans un rapport (2/5), après agitation pendant 1 h, suivie d'un repos de 18 h, selon la norme (NF X 31-117 1999). Les valeurs d'interprétation du pH sont résumées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Echelle d'interprétation du pH Baize, 1989.

pH	< 5,5	5,5 - 6,5	6,5 - 6,8	6,8 - 7,2	7,2 - 7,5	7,5 - 8,5	> 8,5
Appréciation	Fortement acide	Acide	Très légèrement acide	Voisin de la neutralité	Légèrement alcalin	Alcalin	Fortement alcalin

II.2.2. L'humidité du sol

L'humidité du sol est déterminée selon la méthode gravimétrique avec séchage dans l'étuve des échantillons prélevés à 105°C. La différence entre poids avant et après séchage exprime la teneur en eau des échantillons. Les poids frais (PF) et sec (PS) sont déterminés avec une balance de précision. L'humidité pondérale (H %) du sol est déduite par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{PF - PS}{PS} \times 100$$

II.2.3. La densité apparente (Da)

La densité apparente a été mesurée par la méthode du cylindre (norme AFNOR X 31-501, 1992). Les prélèvements sont effectués à l'aide d'un cylindre métallique de volume connu (V en cm^3) sur la surface du sol. Le cylindre métallique, est enfoncé verticalement dans le sol sans le perturber ou le tasser.

Chaque échantillon du sol prélevé est mis séparément dans un sac en plastique étiqueté. Une fois l'échantillon extrait du cylindre, connaissant le poids de l'échantillon à l'état sec après mise à l'étuve pendant 24 heures à 105° C et le volume du cylindre, on calcule la densité apparente (Da) par la formule :

$$Da = \frac{P}{V}$$

P : C'est le poids sec de l'échantillon, V : Le volume de l'échantillon prélevé et séché.

II.2.4. La conductivité électrique (CE)

Elle définit la quantité totale en sels solubles correspondant à la salinité globale du sol. Elle dépend de la teneur et de la nature des sels solubles présents dans ce sol (Baize, 1989). Elle est déterminée selon le rapport (1/5).

La mesure est effectuée sur le surnageant obtenu après centrifugation, à l'aide d'un conductimètre, les lectures sont exprimées en $\mu\text{S/cm}$.

II.2.5. La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) d'un sol est la quantité totale de cations que ce sol peut adsorber sur son complexe et échanger avec la solution environnante dans des conditions de pH bien définies. La détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) est effectuée par la méthode de déplacement à l'acétate de sodium (NaOAc), recommandée pour les sols calcaires et salins.

Le principe de cette méthode est basé sur l'échange des cations retenus par un échantillon de terre et les ions sodium d'une solution aqueuse d'acétate de sodium tamponnée à pH 8,2. Ceux-ci sont ensuite déplacés grâce à une solution de nitrate de magnésium et dosés par photométrie à flamme.

Dans la plupart des cas, les valeurs de la CEC varient entre 2 et 35 méq/100g selon le type de sol. Les sols avec une CEC élevée ont généralement des teneurs plus élevées d'argile et de matière organique.

II.2.6. Granulométrie du sol

L'analyse granulométrique a pour but de quantifier les particules minérales élémentaires groupées en classes, et de définir la composition granulométrique d'un sol. Elle permet de classer les particules minérales constitutives des agrégats en un certain nombre de fractions par catégorie de diamètre.

L'analyse granulométrique a été effectuée selon le protocole standardisé des fractionnements granulométriques suivant la méthode internationale de la pipette Robinson (AFNOR X31-107, 2003). Il s'agit de réaliser une dispersion de l'échantillon par agitation dans une solution alcaline. Après dispersion, l'échantillon est abandonné au repos pour permettre la sédimentation des particules. Il est cependant nécessaire de détruire au préalable le calcaire s'il est présent dans le sol (attaque par HCl), et la matière organique (qui jouent le rôle de ciment) à chaud par l'eau oxygénée H_2O_2 à 30% sur une prise d'essai de 10 g de sol.

La détermination des fractions les plus fines ($< 50\mu m$) s'effectue au moyen de 3 prélèvements successifs dans une suspension de sol en cours de sédimentation. Des fractions aliquotes de 20ml de suspension de 0-50 μm sont prélevées à 10cm au bout de 4 minutes environ, puis au bout de 8 heures pour estimer les teneurs des fractions : argiles + limons fins (0-20 μm) et argiles (0-2 μm). Les prélèvements sont séchés à 105°C puis pesés. La dispersion finale est réalisée par une addition de dispersant, le pyrophosphate de sodium à 40g/l. Les pesées après séchage des fractions sableuses permettent de déterminer les proportions des différentes classes granulométriques.

II.2.7. Calcaire total et actif ($CaCO_3$)

II.2.7.1. Le calcaire total

La quantité totale de calcaire est déterminée par la méthode gazométrique, moyennant le calcimètre de Bernard décrite par Duchaufour (1976), en dosant la quantité totale des carbonates. Le principe est basé sur le volume de gaz carbonique dégagé lors de l'attaque d'un échantillon de terre par l'acide chlorhydrique dilué.

Cette technique est basée sur le dosage des carbonates dont la quantité est proportionnelle au volume de CO_2 dégagé lors de leur réaction avec l'acide chlorhydrique selon la réaction ci-dessous :



Les normes d'interprétation du taux de calcaire du sol sont résumées dans le tableau ci-dessous (Baize, 1989).

Tableau 13 : Normes d'interprétation du taux de calcaire dans le sol.

Taux du $CaCO_3$	< 1 %	1 à 5 %	5 à 25 %	25 à 50 %	50 à 80 %	> 80 %
Appréciation	Non calcaire	Peu calcaire	Modérément calcaire	Fortement calcaire	Très fortement calcaire	Excessivement calcaire

III.7.2. Le calcaire actif

Le taux du calcaire actif est plus important à connaître que celui du calcaire total. C'est la forme de calcaire qui peut passer dans la solution du sol sous l'action de l'eau chargée de CO_2 et d'acides humiques (Gros, 1979). Sa détermination est selon la méthode Drouineau-Galet (1942), utilisant l'oxalate d'ammonium pour complexer le calcium sous forme d'oxalate de calcium insoluble. L'excès d'oxalate d'ammonium est dosé par le permanganate de potassium (KMnO_4) en milieu sulfurique.

II.2.8. Matière organique

II.2.8.1. Carbone organique (Méthode Walkley et Black modifiée)

Le dosage du carbone organique a été effectué par la méthode de Walkley- Black dont le principe est basé sur l'oxydation à froid du carbone organique de l'échantillon du sol par une solution de bichromate de potassium en excès ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en milieu fortement acide. L'excès du bichromate dans la réaction est dosé par une solution de sel de Mohr (réductrice), la quantité réduite est proportionnelle à la teneur en carbone organique.

La terre étant mise dans un excès de bichromate, le surplus de ce réactif est titré avec une solution de sulfate ferreux ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en présence de diphenylamine. La matière organique est obtenue par la formule suivante : $\text{MO} \% = \text{C} \% \times 1.72$.

II.2.8.2. L'azote total

L'azote total du sol comprend l'azote organique et l'azote minéral, ce dernier représentant seulement 4 à 5% de l'azote total, de ce fait l'on peut confondre azote organique et azote total.

Sa détermination a été effectuée par la méthode Kjeldhal qui consiste en une minéralisation de la matière organique à chaud par de l'acide sulfurique concentré H_2SO_4 en présence de catalyseurs CuSO_4 et K_2SO_4 .

L'azote ammoniacal (NH_4^+) produit est piégé, après une distillation dans la première solution d'acide borique 4%. Nous dosons l'azote total après une titration de la solution d'acide borique ayant piégé l'ammonium (NH_4^+) avec de l'acide sulfurique H_2SO_4 (0,05 N).

L'azote organique (% N) est dosé par la méthode Kjeldahl où on transforme l'azote des composés organiques en azote ammoniacal par l'acide sulfurique concentrés, à l'ébullition, qui agit comme oxydant et détruit la matière organique.

Le carbone et l'hydrogène se dégagent à l'état de gaz carbonique et l'eau. L'azote transformé en ammoniacque est fixé par l'acide sulfurique à l'état de sulfate d'ammonium. Puis l'ammoniacque est distillée dans une solution d'acide borique. On titre avec une solution d'acide sulfurique à 0.02 N.

II.2.9. La conductivité hydraulique saturée (K_s)

La conductivité hydraulique s'exprime par un coefficient caractérisant la vitesse à laquelle l'eau s'infiltre dans le sol, selon son état hydrique (Bottinelli, 2010). Elle est principalement contrôlée par la macroporosité du sol : taille, connectivité et stabilité des vides agencés entre les agrégats (Sasal et al, 2006).

Au laboratoire, le cylindre a été fixé sur une table. Un système d'alimentation en eau réglable est mis en haut des cylindres afin d'assurer une alimentation continue sur les échantillons du sol prélevés. Une charge d'eau constante sur la surface du sol est assurée à l'aide d'un trop plein qui évacue tout excès d'eau durant l'expérience.

L'eau qui s'infiltre est récupérée dans un bac en aluminium placé sous les cylindres. La quantité (Q) d'eau récupérée après la saturation du sol représente une heure de mesure d'infiltration du sol. $K_s = Q \text{ (cm}^3\text{)}/S \text{ (cm}^2\text{)}/1\text{heure}$.

K_s : coefficient de la conductivité hydraulique à la saturation (cm/heure).

Q : volume d'eau percolé (cm³).

S : section en (cm²).

II.3. Dosage du Pb et Zn dans le sol

L'analyse des éléments traces métalliques a été réalisée par la méthode d'attaque triacide (HCl-HNO₃-HF). A partir de chaque échantillon de sol sec, ainsi préparé, 150 mg ont été minéralisés à 120°C pendant 4h en présence de 4 ml d'acide fluorhydrique (HF) et 2 ml d'un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide nitrique (HNO₃).

Les analyses des métaux lourds ont été effectuées par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) au laboratoire de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université de Tiaret.

II.4. Analyse statistique

L'analyse statistique a été réalisée à l'aide du Logiciel SPSS 23. Les données ont été analysées à l'aide de l'analyse de la variance et la comparaison des moyennes a été faite par le test de Pearson.

Le test a été appliqué à un niveau de probabilité de $p = 0,05$ à trouver des différences significatives entre les moyennes. Ces analyses ont été réalisées dans le but de comparer les caractéristiques moyennes des sols étudiés. Cette comparaison a été faite sans distinction entre les trois compagnes.

TROISIÈME PARTIE

Résultats & Discussion

CHAPITRE I

Résultats des analyses physico-chimiques

I.1. Analyses granulométriques du sol

Les résultats des analyses statistiques descriptives des fractions granulométriques du sol prélevé durant les trois campagnes de prélèvement sont résumés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Analyse descriptive des différentes fractions granulométriques du sol.

	N	Min	Max	Moyenne	Ecart type
Argile (%)	33	7,06	33,65	13,49	5,29
Limon Fin (%)	33	0,00	31,06	11,48	9,53
Limon Grossier (%)	33	1,39	39,22	24,56	10,58
Sable Fin (%)	33	2,17	39,37	22,44	10,22
Sable Grossier (%)	33	17,42	44,07	28,00	5,83

Le sol étudié présente une teneur en argile $13,49 \pm 5,29$ %, limons fins $11,48 \pm 9,53$ % et un taux de sable fin $22,44 \pm 10,22$ %. Tandis que les teneurs en limons grossiers varient de 1,39 % à 39,22 % avec une moyenne de 24,56 % et un écart type de 10,58.

En ce qui concerne le taux de sable grossier, les teneurs oscillent entre 17,42 % et 44,07 %, avec une moyenne de 28,00 % et un écart type de 5,83 (Tableau 14).

En effet, les contaminants sont souvent fortement liés à la fraction fine d'un sol qui favorise la dispersion de la contamination par les métaux lourds. Dans plusieurs sols contaminés par du Cu, Fe, Pb et Zn, la fraction la plus fine contient souvent les plus fortes concentrations de ces métaux (Peters, 1999).

Selon les résultats obtenus (Tableau 14), le sol étudié présente une texture légère limoneuse à limono-sableuse, la couche superficielle ne présente aucune aptitude à la fissuration, avec l'absence totale de risque d'asphyxie.

Cette texture favorise la dissolution et le lessivage des métaux en présence de teneurs faibles en argiles et en matière organique et influe sur les propriétés physico-chimiques du sol.

I.2. Analyses physico-chimiques du sol

L'évaluation des caractéristiques des sols en relation avec les évolution des teneurs en métaux au cours du temps et l'optimisation des plans d'échantillonnage demeurent également nécessaires (Desaules et *al.*, 2000).

Les résultats des analyses statistiques descriptives des principaux paramètres physico-chimiques du sol étudié sont présentés dans le (Tableau 15).

Tableau 15 : Analyse descriptive des principaux paramètres physico-chimiques du sol.

	N	Min	Max	Moyenne	Ecart type
Pb (ppm)	99	0,00	13,70	3,42	2,47
Zn (ppm)	99	0,00	21,96	7,45	5,02
Humidité (%)	98	3,73	26,58	11,98	4,90
pH_{eau}	99	6,94	9,39	8,10	0,52
pH_{KCl}	99	6,14	8,92	7,69	0,42
CE (µS/cm)	99	49,00	1410,00	291,80	185,23
CEC (méq/100g)	99	6,20	15,01	10,25	2,05
CaCO₃ Total (%)	99	0,00	40,00	9,73	8,89
CaCO₃ Actif (%)	99	0,06	11,00	2,56	2,34
Ks (cm/h)	99	7,80	74,92	28,4756	17,06
CO (%)	99	0,02	0,58	0,22	0,11
MO (%)	99	0,04	1,00	0,38	0,19
NT (%)	99	0,05	0,22	0,12	0,03
C/N	99	0,12	5,64	1,97	1,20

Cette étude a nécessité l'utilisation des données climatiques comprenant les précipitations totales annuelles (2011-2014). En ce qui concerne le sol, on y inclut les propriétés physico-chimiques du sol qui ont une influence sur la mobilité du plomb et du zinc. L'apport d'eau au sol se fait sous forme de précipitations (pluie, neige, rosée, brouillard, etc.), et pourrait influencer sur l'ensemble des résultats d'analyse consigne ci-dessus.

I.2.1. Le pH

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

Les valeurs du pH mesurées durant les trois campagnes de prélèvements montrent que la valeur minimale de pH a été observée dans la troisième campagne 6,94, et la valeur maximale a été signalée dans la première campagne 9,39 avec une moyenne de 8,10 et un écart type de 0,52, ce qui indique que le sol est légèrement neutre à alcalin. (Tableau 15 ; figure 16)

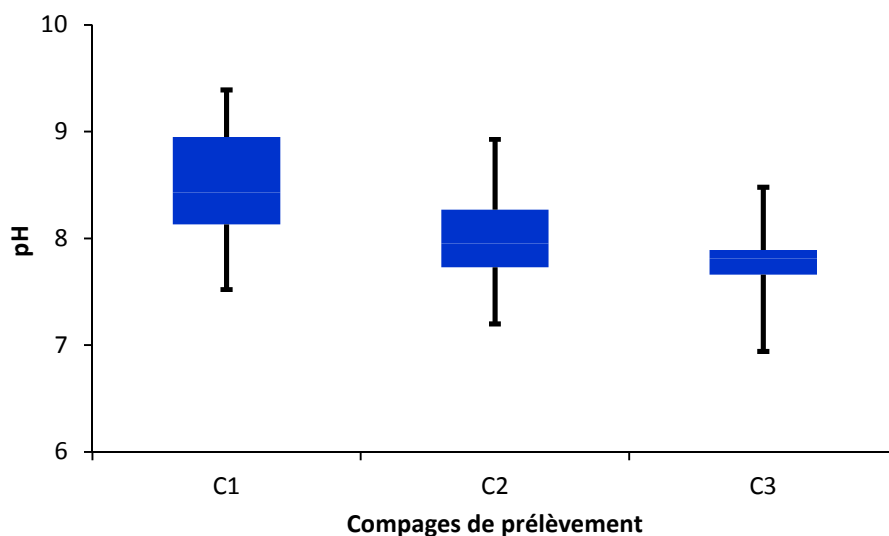


Figure 16. Variabilité du pH du sol durant les trois campagnes de prélèvement.

La Figure 17, montre que le pH du sol diminue au cours du temps, dans la deuxième campagne, cette diminution accompagnée d'une augmentation des précipitations totales qui influence le statut hydrique du sol (paramètres hydrodynamiques : mouvement de convection et de diffusion de l'eau dans le sol). Le pH est influencé aussi par quelques paramètres physico-chimiques tels que la texture (taux d'argile et limons fins), la capacité d'échange cationique (CEC), le carbone organique (CO) et le calcaire total (CaCO_3) qui provoquent une variation du pH. (Tableau 16).

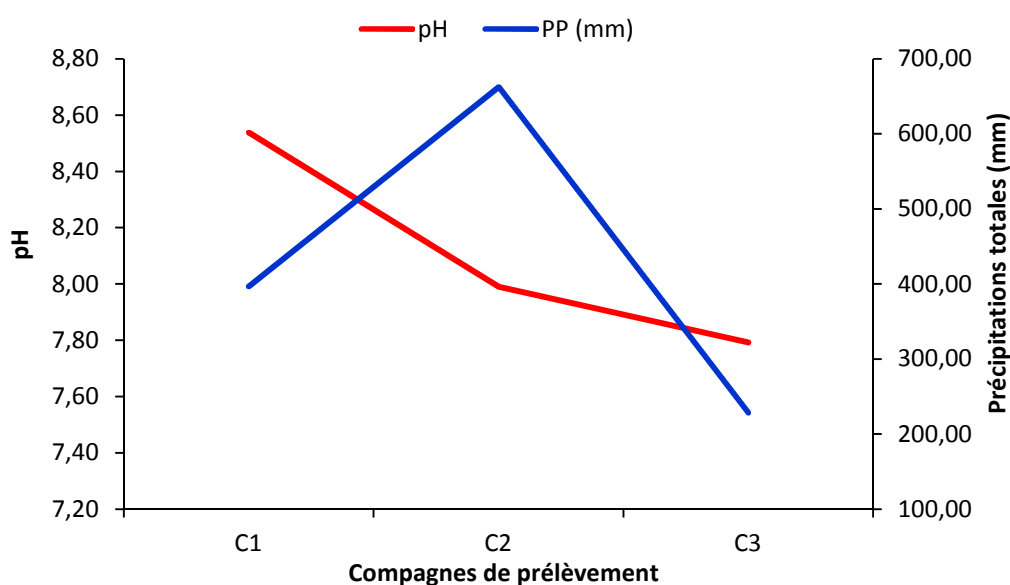


Figure 17 : Variation du pH en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement.

D'après le tableau 16, il existe des corrélations négatives très significatives entre le pH et, la CEC ($r = -0,519^{**}$, $p = 0,000$), le taux d'argile ($r = -0,358^{**}$, $p = ,000$) ainsi que le carbone organique (CO) ($r = -0,240^*$, $p = 0,017$), le pH est positivement corrélé avec le calcaire total (CaCO_3) ($r = 0,310^{**}$, $p = 0,002$). Dans un milieu alcalin, la compétition des éléments métalliques avec les protons diminue, les sites de liaison sont occupés par les éléments métalliques et donc immobilisés.

L'analyse statistique des résultats (Tableau 16) montre un effet hautement significatif de la teneur en limons fins sur le pH ($r = 0,484^{**}$, $p = 0,000$). Selon Baize (2000), cette corrélation positive est due à la structure minéralogique de cette fraction caractérisée par un déficit de charges positives dans leur cristal. Lorsque le pH augmente, l'hydrogène lié se dissocie et les cations du calcium (Ca^{++}) viennent compenser ce déficit par adsorption sur le complexe adsorbant du sol.

Tableau 16 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre le pH, l'argile, les limons fins, la CEC, le CaCO_3 Total et le carbone organique.

		pH	Argile (%)	Limons Fins (%)	CEC (méq/100g)	CaCO_3 Total (%)	CO (%)
pH	Corrélation de Pearson	1	-0,358**	0,484**	-0,519**	0,310**	-0,240*
	Sig. (bilatérale)		0,000	0,000	0,000	0,002	0,017
	N	99	99	99	99	99	99

** La corrélation est significative au niveau 0.01 (bilatéral).

* La corrélation est significative au niveau 0.05 (bilatéral).

I.2.2. L'Humidité (H%)

Les valeurs de l'humidité du sol se situent entre une valeur minimale de l'ordre de 11,98 % observée dans la troisième campagne de prélèvement et une valeur maximale de l'ordre 26,58 %, enregistrée dans la deuxième campagne, et une moyenne de 11,98 % avec un écart-type de 4,90 % (Tableau 15; Figure 18). L'humidité du sol ne constitue qu'une infime partie (0.15%) de l'eau présente à la surface de la terre (Dingman, 1994).

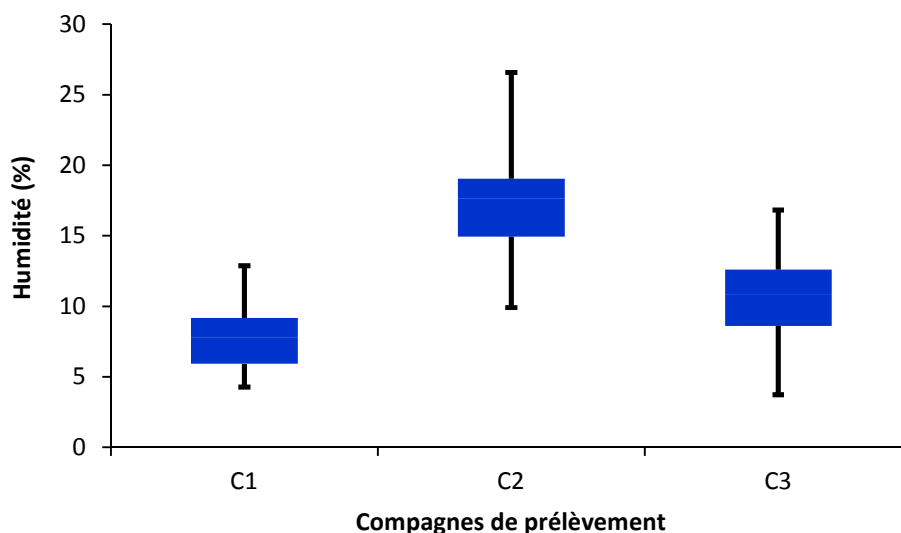


Figure 18 : Variabilité de l'humidité du sol durant les trois campagnes de prélèvement.

Cependant, l'humidité du sol contrôle la répartition des précipitations en ruissellement et infiltration, elle dépend en grande partie de la pluviométrie, lorsqu'il pleut, une partie de l'eau s'infiltre, l'autre ruisselle, seules les pluies efficaces s'infiltreront. Elles contribuent donc à augmenter le taux d'humidité du sol, ce qui confirme l'effet de précipitations totales sur la teneur en eau dans le sol (Figure 19).

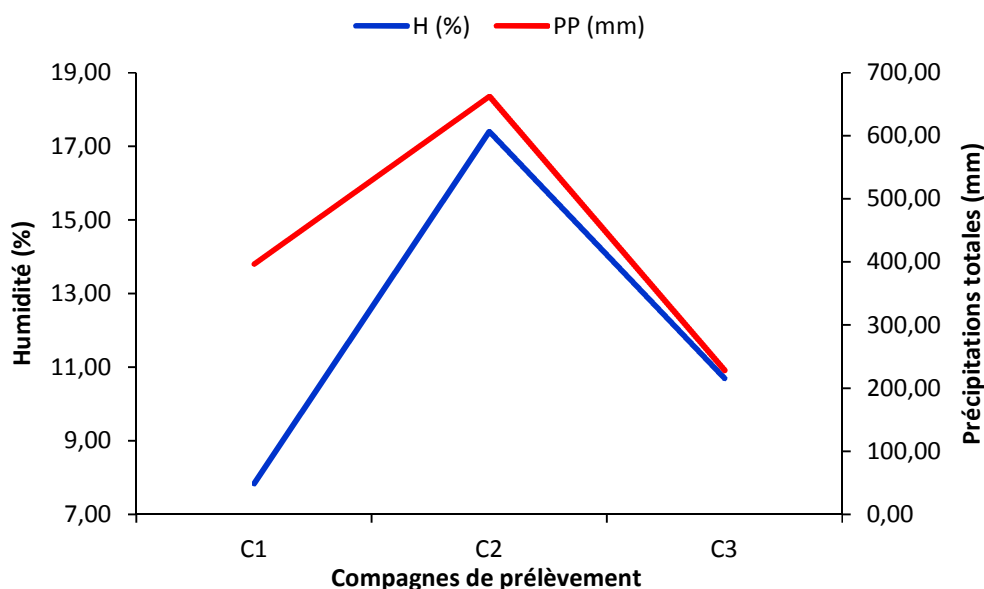


Figure 19: Variation de l'humidité du sol en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement.

D'après les résultats illustrés dans le tableau 17, le taux d'humidité du sol est aussi influencé par quelques paramètres physico-chimiques du sol tels que la teneur en matière organique, le carbone organique (CO) et le rapport C/N (vitesse de minéralisation).

Ces résultats pourraient s'expliquer par la corrélation significative entre l'humidité du sol et le taux de la matière organique (MO) ($r = 0,234^*$, $p = 0,020$), le carbone organique (CO) ($r = 0,236^*$, $p = 0,019$) et le rapport C/N ($r = 0,218^*$, $p = 0,031$).

Une relation négative existe entre l'humidité du sol et le calcaire total ($r = -0,045$, $p = 0,656$), le pH ($r = -0,182$, $p = 0,072$). Cette relation confirme l'effet de la teneur en eau du sol sur la solubilité du CaCO_3 et le pH.

Tableau 17 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre l'humidité du sol (H%) et le pH, le pH_{KCl} , la MO, le rapport C/N, le CaCO_3 total et le carbone organique (CO).

		H (%)	pH	pH_{KCl}	MO (%)	C/N	CaCO_3 Total (%)	CO (%)
H (%)	Corrélation de Pearson	1	-0,182	-0,227*	0,234*	0,218*	-0,045	0,236*
	Sig. (bilatérale)		0,072	0,024	0,020	0,031	0,656	0,019
	N	99	99	99	99	99	99	99

** La corrélation est significative au niveau 0.01 (bilatéral).

* La corrélation est significative au niveau 0.05 (bilatéral).

I.2.3. La conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique définit la quantité totale en sels solubles correspondant à la salinité globale du sol. Elle dépend de la teneur et de la nature des sels solubles présents dans ce sol (Guessoum, 2001).

Les sols de la zone d'étude possèdent de très faibles teneurs en sel, la moyenne de la conductivité électrique (CE) est de $291,80 \pm 185,23 \mu\text{S/cm}$, avec un minimum et un maximum respectivement de $49,00 \mu\text{S/cm}$ et $1410 \mu\text{S/cm}$ et un écart type de $0.5 \mu\text{S/cm}$ (Tableau 15).

Différents facteurs du milieu qui entraînent la dissolution de sels calcaires dans le sol, pouvant interagir les uns avec les autres, sont à l'origine de la variation de la conductivité électrique du sol. D'après Grisso et *al.*, (1999), la fraction sableuse possède une faible conductivité électrique.

Selon Julien et Turpin, (1999), la corrélation positive et significative entre la conductivité électrique et le calcaire total est due à la dissolution probable d'une partie des carbonates. Les cations du calcium qui en résultent seront fixés sur les surfaces spécifiques de la fraction fine (Tessier et *al.*, 1999 ; Saidi et *al.*, 2008).

I.2.4. La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) d'un sol est la quantité totale de cations que ce sol peut adsorber sur son complexe et échanger avec la solution du sol environnante dans des conditions de pH bien définies.

La moyenne de la capacité d'échange cationique (CEC) du sol est de $10,25 \pm 2,05$ méq/100g (Tableau 15). Cette valeur est moyenne, ce qui est dû aux faibles teneurs en argile et en matière organique dans le sol étudié. Les valeurs de la CEC varient entre 6,20 méq/100g enregistrées durant la première campagne et une valeur maximale de l'ordre de 15,01 méq/100g enregistrée dans la deuxième campagne. (Figure 20, Tableau 15).

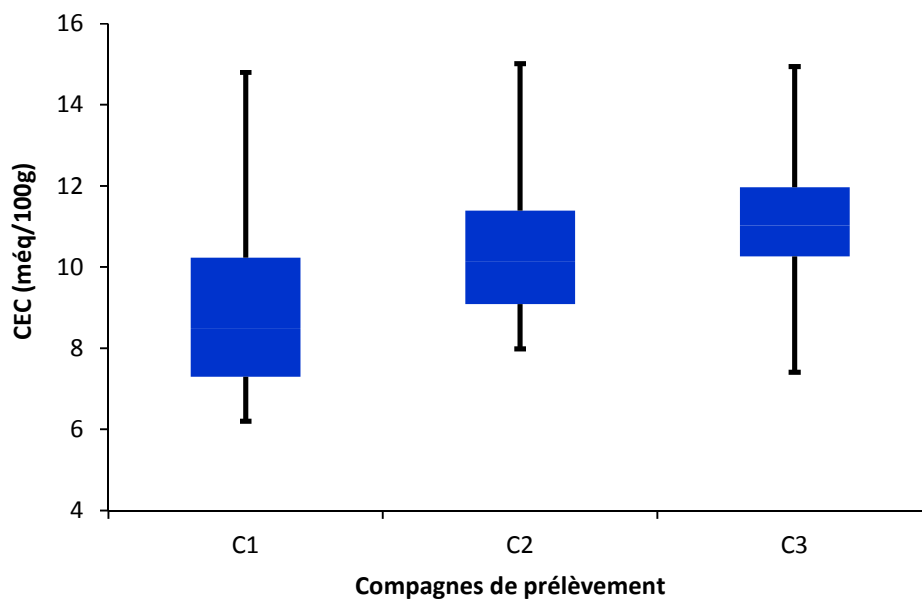


Figure 20 : Variabilité de la CEC en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes.

Dans notre travail nous avons constaté que la capacité d'échange cationique varie en fonction des précipitations totales (Figure 21), cette variation est aussi liée à la variation des taux d'argile et de matière organique dont elle dépend. L'augmentation de la CEC du sol au cours du temps est liée à la nature de la composition minéralogique des constituants. La valeur élevée de la CEC serait aussi liée à la présence de la matière organique, même en faible quantité, qui formerait des complexes avec certains métaux.

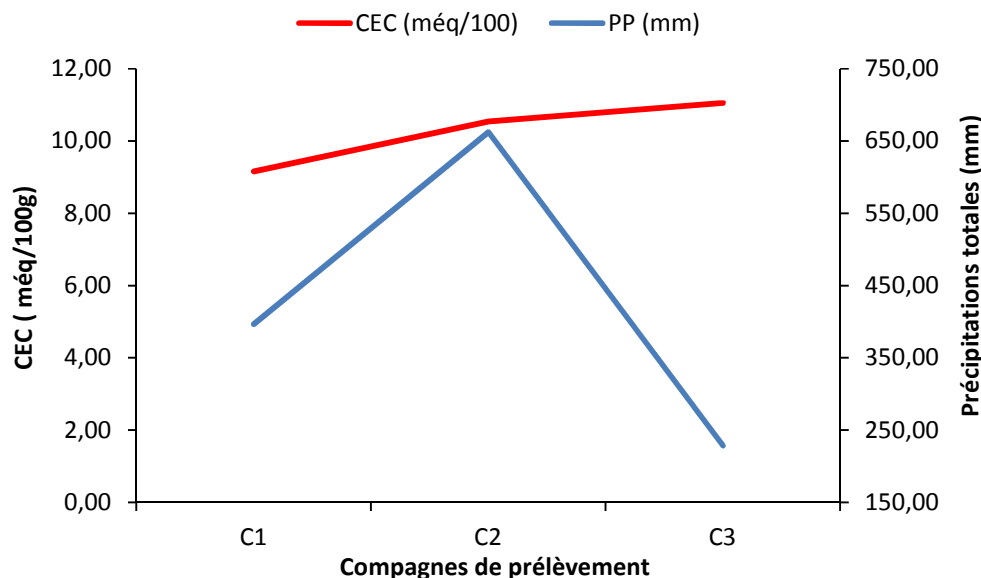


Figure 21 : Variation de la CEC en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement.

L'analyse statistique des résultats (Tableau 18) montre un effet hautement significatif négatif de la texture du sol (limons fins) sur la CEC ($r = -0,261^{**}$, $p = 0,009$). Selon Viard-La Rocca, (2004), la capacité d'échange cationique est liée à la teneur en argiles et aux limons du sol.

Dawson et *al.*, (1991) ont mis en évidence la contribution des fractions organiques et argileuses dans la capacité d'échange cationique du sol, ce qui confirme l'effet significatif négatif de la teneur en azote ($r = -0,303^{**}$, $p = 0,002$) et une corrélation hautement significative avec le carbone organique (CO) ($r = 0,276^{**}$, $p = 0,006$) (Tableau 18).

D'après Webber et Singh, 1999, la capacité d'échange cationique (CEC) augmente avec la teneur en argile du sol, donc que les concentrations maximales des éléments traces soient plus élevées dans le cas des sols à texture fine comme l'argile et le limon argileux que dans celui des sols à texture grossière comme le sable.

Tableau 18 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre la CEC du sol et le carbone organique, l'azote total et les limons fins.

		CEC még/100g	CO (%)	NT (%)	LF (%)
CEC még/100g	Corrélation de Pearson	1	0,276**	-0,303**	-0,261**
	Sig. (bilatérale)		0,006	0,002	0,009
	N	99	99	99	99

** La corrélation est significative au niveau 0.01 (bilatéral).

* La corrélation est significative au niveau 0.05 (bilatéral).

I.2.5. Le calcaire total (CaCO_3)

La teneur en calcaire total dans le sol est de $9,73 \pm 8,89$ % par combinaison du calcaire total et actif, ce qui signifie que le sol est modérément calcaire. Les métaux lourds peuvent se lier aux carbonates dans les sols. Selon les résultats obtenus, nous constatons que les teneurs en calcaire total varient entre 6.85 et 8.05 mg/l. les deux valeurs sont enregistrées dans la troisième campagne de prélèvement (Figure 22, Tableau 15).

Les carbonates et les phosphates doivent leur réactivité à l'hydratation de leur surface qui conduit à la formation de groupements $-\text{CaOH}^0$, $-\text{POH}^0$ (Thomas et *al.*, 1993; Bataillard, 2002). La dissociation de ces composés entraîne l'adsorption des métaux à leur surface. La précipitation ou co-précipitation de certains ETM avec ces composés sont également responsables de leur rétention dans les sols (Cotter-Howells & Caporn, 1996).

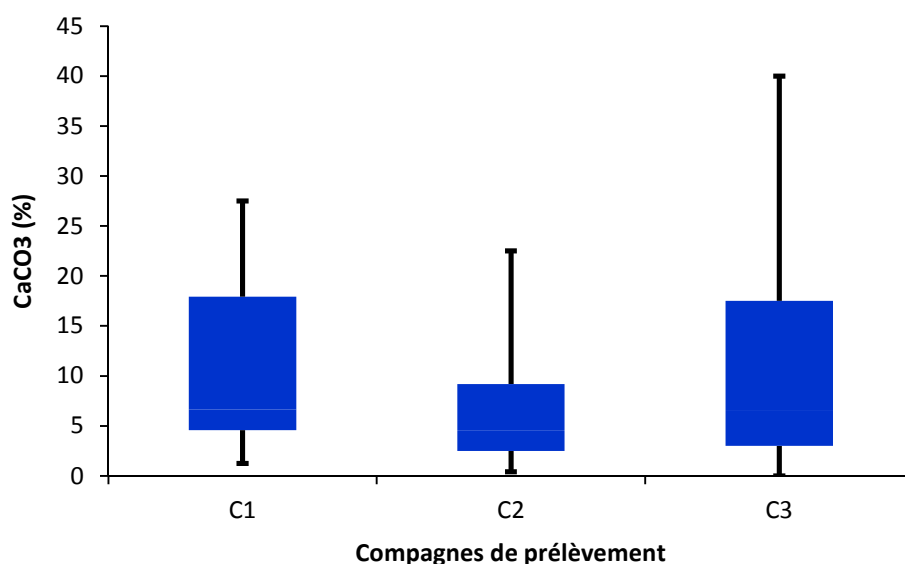


Figure 22 : Variabilité du CaCO_3 total dans le sol durant les trois campagnes de prélèvement.

D'après les résultats obtenus, les teneurs en CaCO_3 total varient au cours du temps et en fonction des précipitations totales (Figure 23), le taux de calcaire total dans le sol diminue avec l'augmentation des précipitations totales dans la deuxième campagne. L'eau de précipitations est susceptible de dissoudre le calcaire, en faible quantité, mais son pouvoir dissolvant est renforcé par la présence de CO_2 dissous qui accroît l'acidité.

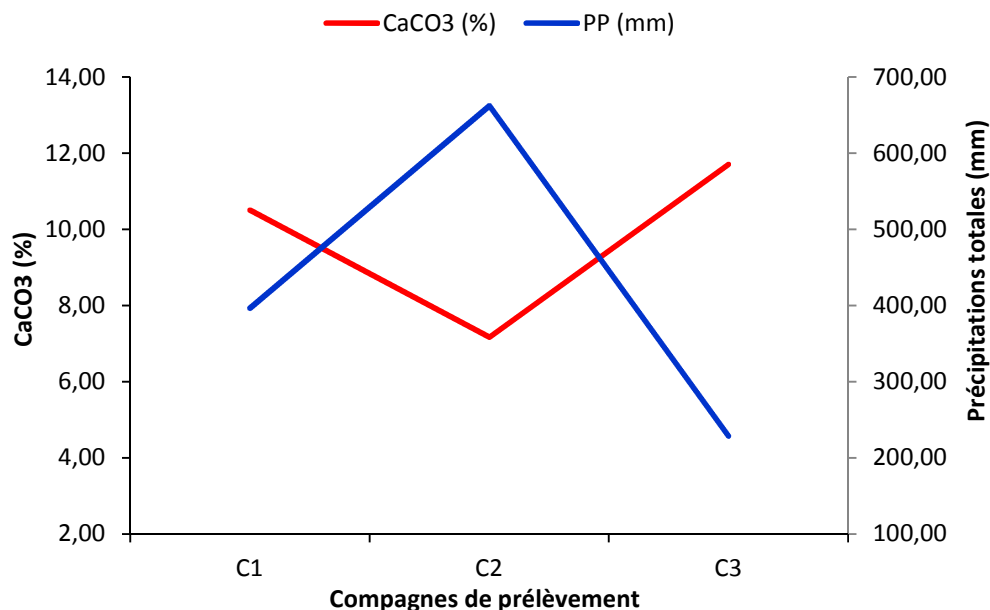


Figure 23 : Variation du CaCO₃ total en fonction des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement.

La dissociation de ces composés entraîne l'adsorption des ETM à leur surface, En effet, les carbonates avec leurs sites d'adsorption peuvent retenir les métaux lourds (Makram, 2010).

Les colloïdes électronégatifs dont la liaison nécessite la présence de ponts cationiques tels que celui de l'ion calcium après solubilisation des carbonates de calcium. Ceci, augmentera la capacité d'échange cationique et par conséquent la rétention des éléments minéraux dans le sol (Baize, 2000).

Tableau 19 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre le CaCO₃ total et les fractions granulométriques du sol.

		CaCO ₃ (%)	pH	A (%)	LF (%)	LG (%)	SF (%)	SG (%)
CaCO ₃ (%)	Corrélation de Pearson	1	0,310**	-0,218*	0,548**	0,264**	-0,479**	-0,336**
	Sig. (bilatérale)		0,002	0,030	0,000	0,008	0,000	0,001
	N	99	99	99	99	99	99	99

** La corrélation est significative au niveau 0.01 (bilatéral).

* La corrélation est significative au niveau 0.05 (bilatéral).

De plus, selon les résultats de corrélations illustrées dans le Tableau 19, le calcaire total dans le sol est influencé par quelques paramètres tels que le pH et la texture. Ces résultats sont justifiés par les corrélations positives très significatives qui existent entre le calcaire total et le pH ($r = 0,310^{**}$, $p = 0,002$), les limons fins (LF) ($r = 0,548^{**}$, $p = 0,000$) et les limons grossiers ($r = 0,264^{**}$, $p = 0,008$).

Une corrélation significative négative avec le taux d'argile (A) ($r = -0,218^*$, $p = 0,030$), le sable fin ($r = -0,479^{**}$, $p = 0,000$), sable grossier ($r = -0,336^{**}$, $p = 0,001$). La calcite, minérale secondaire, est le résultat de la précipitation de la solution du sol souvent enrichie en magnésium : on parle de magnésium calcite ($\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y\text{CO}_3$). Ces carbonates sont le siège de processus d'adsorption-coprécipitation avec par exemple substitution d'éléments traces divalents comme le Cu^{2+} (Rimstidt et *al.*, 1998).

I.2.6. La matière organique

La matière organique des sols possède une grande surface spécifique et peut aussi jouer un rôle important dans le contrôle de pH du sol. Les substances humiques peuvent fixer les ions métalliques par complexation.

La matière organique des sols peut chimisorber efficacement les ions métalliques avec un haut degré de sélectivité, il peut alors se former de fortes liaisons ioniques ou covalentes. L'effet de la matière organique sur la mobilité des métaux est difficile à prévoir, il dépend évidemment des conditions physico-chimiques du milieu, de l'élément complexé, mais également de la nature et de la quantité de la matière organique présente dans le sol.

I.2.6.1. Le carbone organique

Les matières organiques présentent différents groupes fonctionnels qui permettent la complexation des ETM avec des substances humiques insolubles intégrées à la matrice du sol (Madejón et *al.*, 2010).

Selon les résultats obtenus durant les trois campagnes de prélèvements, nous constatons que les teneurs en carbone organique varient entre 0,05 % et 0,22 % avec une moyenne de $0,12 \pm 0,03\%$. La valeur maximale est observée durant la deuxième campagne (Tableau 15, Figure 24).

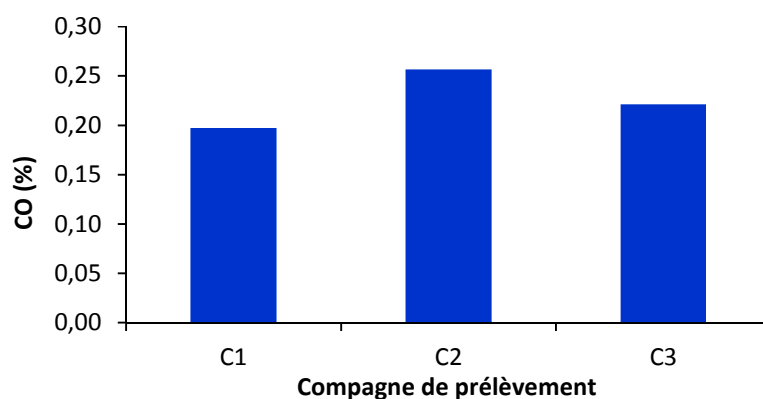


Figure 24 : Variation de la teneur en carbone organique (CO) durant les trois campagnes de prélèvement.

Dans notre travail nous avons constaté que le carbone organique du sol varie durant les trois campagnes de prélèvement (Figure 24), ce qui confirme l'effet significatif négatif du calcaire total ($r = -0,378^*$, $p = 0,014$), le taux d'argile ($r = -0,463^{**}$, $p = 0,014$) et le taux du sable fin ($r = -0,294^{**}$, $p = 0,003$) sur sa teneur dans le sol (Tableau 20), des corrélations significatives entre le carbone organique et le taux d'humidité du sol (H%) ($r = 0,236^*$, $p = 0,019$), et la capacité d'échange cationique (CEC) ($r = 0,276^{**}$, $p = 0,006$).

En effet, la matière organique des sols se caractérise comme les argiles par une grande surface spécifique et par son pouvoir gonflant permettant la pénétration de l'eau et la diffusion de molécules de petite taille qui peuvent ainsi se lier avec les substances humiques (Choudhry, 1984).

Les substances humiques, par leurs nombreux groupements réactifs (fonctions carboxylique $-\text{COOH}$ et phénolique $-\text{OH}$ notamment), sont susceptibles de fixer les ions métalliques par complexation et création de liaisons de coordination.

Tableau 20 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre le carbone organique (CO), l'humidité (H), le pH, la CEC, les limons grossiers (LG) et sables fins (SF).

		CO (%)	H (%)	pH	CEC méq/100g	LG (%)	SF (%)
CO (%)	Corrélation de Pearson	1	0,236*	-0,240*	0,276**	0,394**	-0,294**
	Sig. (bilatérale)		0,019	0,017	0,006	0,000	0,003
	N	99	99	99	99	99	99

** La corrélation est significative au niveau 0.01 (bilatéral).

* La corrélation est significative au niveau 0.05 (bilatéral).

L'effet de l'eau issue des précipitations sur le taux du carbone organique dans le sol est en général très variable; il dépend de plusieurs facteurs dont, le type de sol, la texture et la quantité d'eau apportée par les précipitations.

Selon Park et *al.*, 2011, la matière organique joue un rôle dans la partition des éléments métalliques, entre la phase solide et la phase liquide du sol, par complexation des éléments métalliques à la matière organique.

I.2.6.2. L'Azote total

Les teneurs en azote total obtenues au cours de notre étude varient entre une valeur minimale de l'ordre de 0,05 % observée dans la troisième campagne, et une concentration maximale de 0,22 % enregistrée dans la première campagne et une moyenne de $0,12 \pm 0,03$ % (Tableau 15 et Figure 25).

D'après les résultats obtenus, les teneurs en azote varient au cours du temps (Figure 25), cette diminution est due aux activités biologiques et la mobilité de l'azote dans le sol sous l'effet des eaux de précipitations totales qui provoque son lixiviation dans le sol.

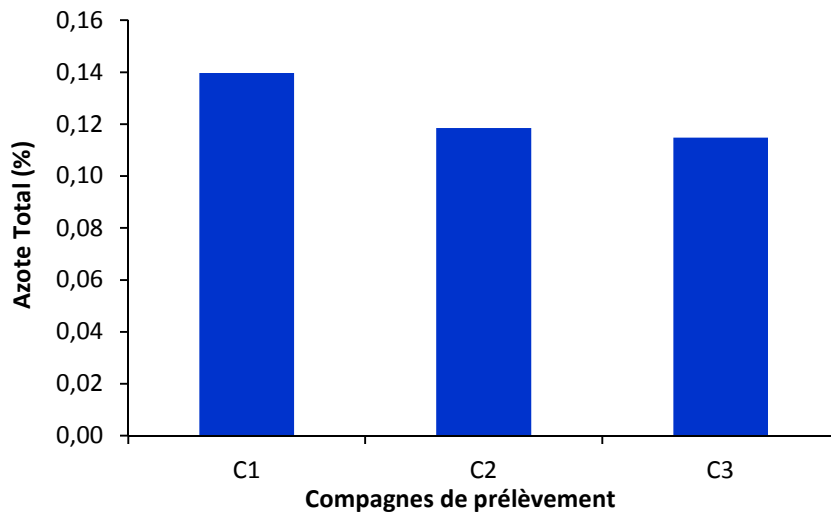


Figure 25 : Variation de la teneur en azote total durant les trois campagnes de prélèvement.

La lixiviation représente l'entraînement d'éléments minéraux dissous dans l'eau du sol. Pour l'ion nitrate NO_3^- , très soluble dans l'eau, on parlera donc de lixiviation et non de lessivage, qui représente l'entraînement de particules (argile, matière organique, ...) (Ferrugia A, 2001).

CHAPITRE II

Mobilité du Pb et du Zn dans le sol

II.1. Le plomb (Pb)

La mobilité des éléments en traces minéraux dans les sols peut s'expliquer par plusieurs mécanismes physico-chimiques impliquant une grande variété de facteurs. En effet, des analyses de corrélation (Pearson) ont été effectuées afin de mettre en évidence le potentiel impact des paramètres physico-chimiques sur la mobilité du Pb dans le sol.

La mobilité d'un élément dans les sols désigne l'aptitude de celui-ci à passer d'une forme où il est retenu avec une certaine énergie dans une autre forme où il est de moins en moins énergiquement retenu, pour aboutir dans la solution du sol (Mench et Baize, 2004).

Les résultats obtenus (Tableau 15 et Figure 26) montrent que la moyenne des teneurs en Pb dans le sol est de $3,42 \pm 2,47$ ppm. Ces teneurs varient entre une valeur minimale de l'ordre de 0,00 ppm observée dans la première campagne, et une concentration maximale de l'ordre 13,70 ppm signalée dans la deuxième campagne. D'une manière générale, les teneurs en Pb obtenues au cours de notre étude sont relativement faibles.

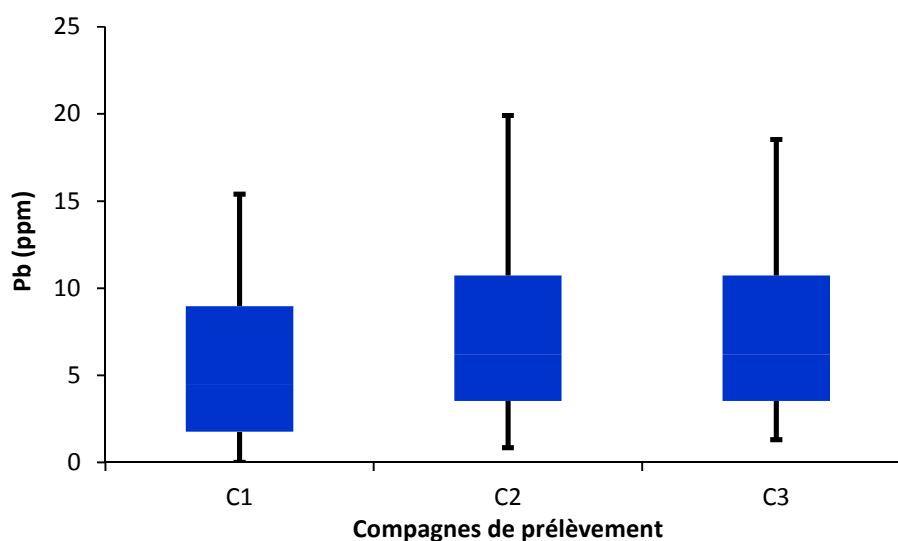


Figure 26 : Variabilité de la teneur en Pb dans le sol durant les trois campagnes de prélèvement.

Les corrélations qui résument les relations entre les principaux paramètres physico-chimiques du sol qui influencent la mobilité du Pb dans le sol sont présentées dans le (Tableau 21).

Les principaux facteurs de l'environnement influant sur la mobilité des ETM dans les sols sont le pH, le potentiel d'oxydoréduction et la capacité d'échange cationique (CEC). Ce dernier paramètre est lié à la quantité et la qualité de la matière organique ainsi qu'au pourcentage et aux types des minéraux argileux.

D'autres facteurs, comme le climat où les interactions entre les différents éléments présents dans les sols, peuvent aussi modifier la mobilité d'un ETM (Anne et Isabelle, 2005).

Tableau 21 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre la teneur en Pb et le pH, la CEC, le calcaire total et le taux d'humidité.

		Pb (ppm)	pH	CEC (méq/100g)	CaCO₃ Total (%)	Humidité (%)
Pb (ppm)	Corrélation de Pearson	1	0,365**	-0,218*	0,352**	0,275**
	Sig. (bilatérale)		0,000	0,030	0,000	0,006
	N	99	99	99	99	99

** . La corrélation est significative au niveau 0,01 (bilatéral).

* . La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

Selon les résultats illustrés dans le (Tableau 21), le Pb dans le sol est influencée par quelques paramètres tels que le pH, la CEC, le calcaire total (CaCO₃) et le Zn. Ces résultats sont justifiés par les corrélations qui existent entre la teneur en Pb dans le sol et le pH ($r = 0,365^{**}$, $p = 0,000$), le calcaire total (CaCO₃) ($r = 0,352^{**}$, $p = 0,000$) et le Zn ($r = 0,275^{**}$, $p = 0,006$).

Le Pb est négativement corrélé avec la CEC ($r = -0,218^{*}$, $p = 0,030$), les proportions de plomb piégées dans les sols dépendent fortement de la capacité d'échange cationique et du pH du sol ce qui indique une fixation forte par le biais des phénomènes de complexation de surface et d'échange cationique (Morin et *al.*, 2001).

II.2. Le Zinc (Zn)

Les résultats obtenus montrent que la moyenne des teneurs en Zn dans le sol est de $7,45 \pm 5,02$ ppm. La teneur la plus faible est de 0,00 ppm. elle est observée dans la première et la deuxième compagne alors que la teneur la plus élevée est celle enregistrée dans la première compagne (21,96 ppm). (Tableau 15 et Figure 27).

Les métaux lourds dans la phase liquide, en solution du sol, sont considérés comme les plus mobiles. D'après Liu et *al.*, 2013, la mobilité d'un élément est caractérisée par son aptitude à passer dans les compartiments du sol où il est de moins en moins énergiquement retenu, la phase liquide du sol représentant le compartiment ultime.

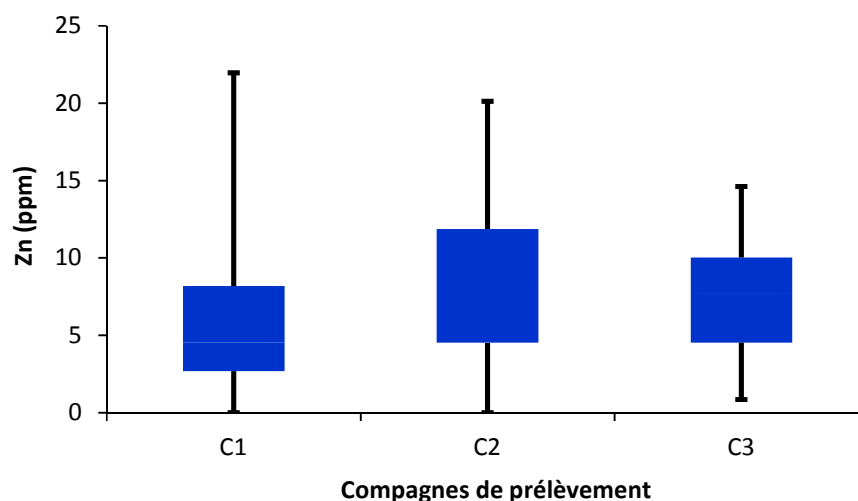


Figure 27 : Variabilité de la teneur en Zn dans le sol durant les trois campagnes de prélèvement.

La figure 27 montre une augmentation de la teneur en Zn dans le sol dans la deuxième campagne de prélèvement, cette teneur est influencée par plusieurs facteurs tels que le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), le calcaire total (CaCO_3) et le taux d'humidité (H%) (Tableau 22).

Les corrélations qui résument les relations entre les principaux paramètres physico-chimiques du sol qui influencent la mobilité du Zn dans le sol sont présentées dans le (Tableau 22).

Tableau 22 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre la teneur en Zn et le pH, la CEC, le calcaire total et le taux d'humidité.

		Zn (ppm)	Pb (ppm)	pH	CEC (méq/100g)	CaCO₃ Total	Humidité (%)
Zn (ppm)	Corrélation de Pearson	1	0,275**	-0,082	0,055	0,097	0,239*
	Sig. (bilatérale)		0,006	0,421	0,613	0,341	0,018
	N	99	99	99	99	99	99

**, La corrélation est significative au niveau 0,01 (bilatéral).

*, La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

D'après les résultats de l'analyse statistique (Tableau 22), le Zn est influencé d'une manière hautement significative par la teneur en plomb ($r = 0,275^{**}$, $p = 0,006$) et le taux d'humidité du sol (H%) ($r = 0,239^*$, $p = 0,018$). Une relation négative existe entre la teneur en Zn et le pH du sol ($r = -0,082$, $p = 0,421$). Selon Luo et *al.* (2006), à $\text{pH} > 6$, la majorité du Zn dissous est présent sous forme de complexes organiques dissous.

La corrélation entre la teneur en Zn dans le sol et la CEC n'est pas significative. La CEC représente pourtant la capacité d'échange liée aux processus d'échange d'ions. Les argiles et la MO étant les principaux contributeurs de la CEC (Römken et Salomons, 1999 ; François *et al.*, 2004), si les argiles gouvernent la solubilisation du Zn et la matière organique gouvernent sa rétention, il est compréhensible que la corrélation ne soit pas significative et qu'il faille séparer chaque contributeur (matière organique et argiles) plutôt que de ne considérer que la CEC.

II.3. Influence des précipitations sur la mobilité du Pb et Zn dans le sol

La capacité du sol à absorber l'eau fournie en surface est l'une de ses propriétés physiques importante, elle dépend du temps écoulé depuis le début de la pluie, de la teneur en eau initiale, de la conductivité hydraulique, de l'état du sol en surface (texture, porosité) et également de la présence de couches retardatrices dans le profil. Les couches retardatrices sont des couches ayant une structure différente de la couche supérieure qui peuvent retarder l'écoulement de l'eau (Hillel, 1988).

II.3.1. Variation des précipitations totales

Lorsque les conditions climatiques sont réunies, les nuages subissent une transformation et l'eau qui les forme regagne la surface de la terre sous la forme de précipitations. Selon la température et les conditions climatiques, l'eau tombe en précipitation de pluie, brouillard, neige ou grêle. Parvenue au sol, l'eau peut y stagner, s'évaporer à nouveau ou s'enfoncer dans le sol.

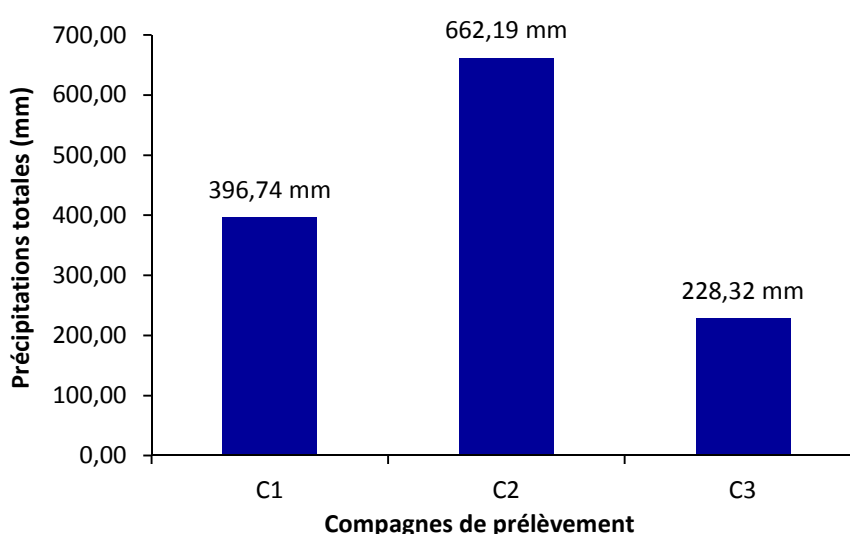


Figure 28 : Variation des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement.

La figure 28 montre que les précipitations totales varient au cours des trois campagnes de prélèvement. La valeur maximale est de 662,19 mm enregistrée dans la deuxième campagne alors que la quantité la plus faible est de 228,32 mm. elle est enregistrée dans la troisième campagne avec une moyenne de 429,08 mm.

Si la pluie est forte, le sol ne peut pas absorber toute l'eau tombée, la partie supérieure du sol devient saturée mais le transfert vers la profondeur n'est pas assez rapide. Une pellicule d'eau s'accumule en surface et s'écoule selon la pente, c'est le ruissellement.

La pluie est avec la brume, la neige, la grêle et le grésil l'une des formes de précipitations, c'est-à-dire un ensemble de particules d'eau liquide ou solide tombant en chute libre au sein de l'atmosphère. C'est la hauteur de précipitation qui conditionne la saturation des sols et la percolation verticale ou latérale.

II.3.2. Variation de la teneur en Pb et Zn en fonction des précipitations

La pollution par les métaux lourds varie généralement dans les trois dimensions de l'espace. Les concentrations montrent de grandes variations dans l'espace par rapport aux sources d'émission, le plus souvent avec de grands coefficients de variation mais il existe des zones de transition (Frassen et *al.*, 1997).

Les conditions climatiques favorisent les changements de phases du plomb et du zinc. En effet, on observe que dans les échantillons de la deuxième campagne, prélevés suite à une forte pluie, que le pourcentage du Pb augmente dans le sol, ces résultats ont été confirmés par les analyses statistiques qui nous ont montré la relation entre la teneur en Pb et les précipitations totales (Figure 29) d'une part et les corrélations entre le Pb et les propriétés physico-chimiques du sol (Tableau 23) d'autre part.

D'après les résultats présentés (Figure 29), nous pouvons constater que la mobilité du plomb dans le sol est influencée par les précipitations. Cette influence est justifiée par la relation positive qui existe entre le Pb et la quantité de précipitations totales durant les trois campagnes ($r = 0,268$, $p = 0,000$).

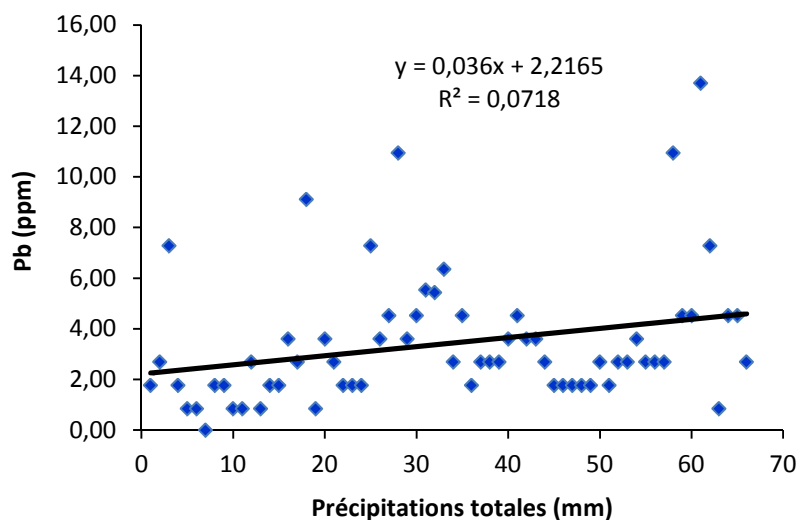


Figure 29 : Corrélation entre la teneur en Pb et les précipitations totales.

L'humidité et la température jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol, et donc la production de substances acides ou complexantes issues de la biodégradation de matières organiques.

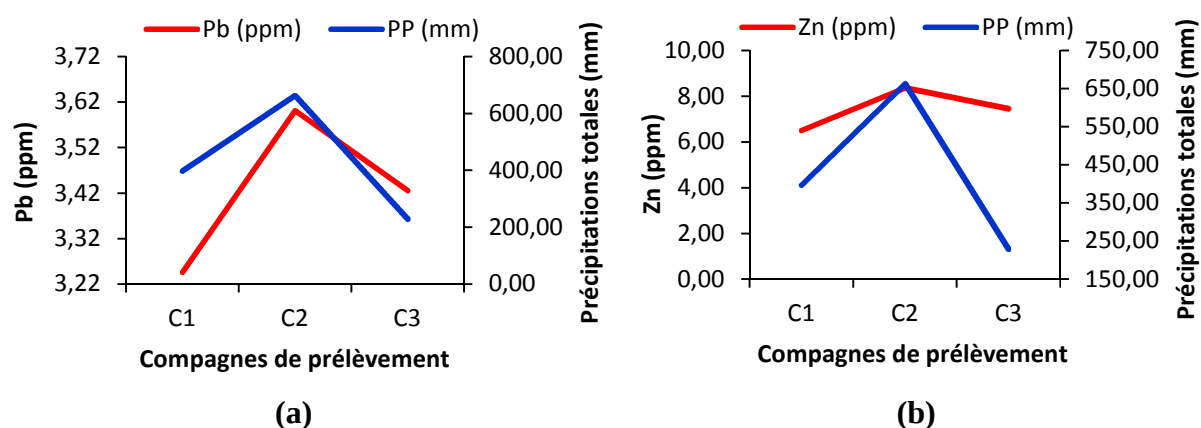


Figure 30 : Variation de la teneur en Pb (a) et du Zn (b) dans le sol en fonction des précipitations totales.

Les valeurs enregistrées pour les trois campagnes de prélèvement (Figure 31) nous montrent que la teneur en Pb et Zn dans le sol varie au cours du temps en fonction des précipitations totales. Ces résultats révèlent que l'eau de précipitation influe sur le taux de dissolution de ces derniers dans le sol. La pluviométrie augmente le temps de contact du plomb avec l'eau. Elle accroît ainsi les risques de contamination lors d'un transport par ruissellement des particules minérales ou organiques porteuses de plomb. Il existe également une possibilité de déplacement latéral de métaux en solution par l'intermédiaire des eaux de précipitation. L'augmentation de l'humidité agit directement sur la dissolution de composés fixant les métaux lourds et facilitant ainsi leur absorption par la flore et affecte le processus de précipitation et de solubilisation.

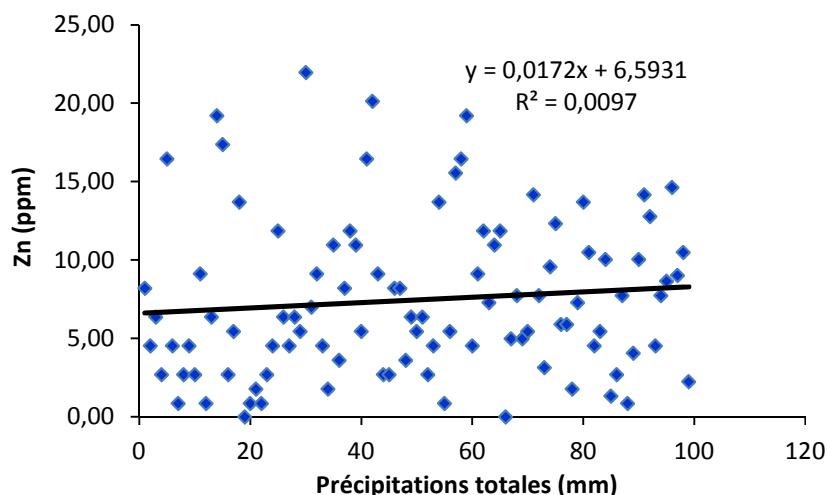


Figure 31 : Corrélation entre la teneur en Zn et les précipitations totales.

L'eau qui y pénètre est susceptible de dissoudre le calcaire, et donc modifié le pH qui influe sur la mobilité du Zn dans le sol. Ces résultats pourraient s'expliquer par la corrélation très significative qui existe entre la teneur en zinc dans le sol et l'humidité ($r = 0,239^*$, $p = 0,018$) (Figure 32).

De très nombreux paramètres extrinsèques tels que le climat influent sur la mobilité des métaux lourds dans le sol. La pluviométrie est un facteur primordial dans le phénomène d'adsorption, l'étude de l'effet de la pluviométrie sur l'adsorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, ce paramètre influe sur la mobilité et la distribution du plomb et zinc dans le sol d'une manière direct par la mise en solution et le transport dans les horizons de surfaces. La pluie peut aussi affecter la mobilité du plomb dans le sol d'une manière indirecte par l'effet sur les paramètres intrinsèques tels que le pH, la CEC, le CaCO_3 et la matière organique.

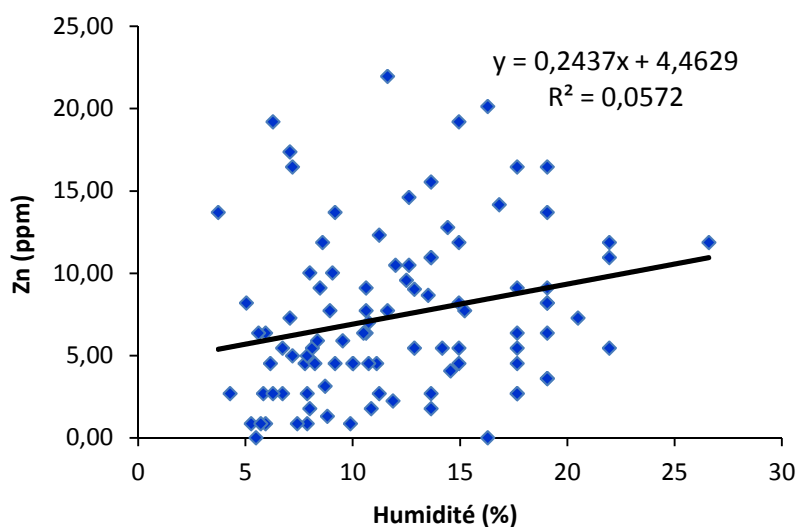


Figure 32 : Corrélation entre la teneur en Zn et l'humidité du sol.

II.4. Influence des paramètres physico-chimique sur la mobilité du Pb et Zn dans le sol

II.4.1. Influence du pH

Le pH constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution (McLaughlin et *al.*, 2000).

Les valeurs observées révèlent que le potentiel d'hydrogène est légèrement neutre à alcalin 6,94 à 9,39 (Tableau 15). Le pH du sol influence la solubilité des métaux en modifiant l'équilibre de sa répartition entre la phase liquide et la phase solide, il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution.

L'adsorption des métaux lourds dépend du pH du milieu. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau adsorbant que sur la répartition et la spéciation des cations (Sbaa et *al.*, 2000). Pour des pH basiques (pH > 9) la quantité adsorbée diminue, cette constatation a été confirmée par d'autres chercheurs (Belaib, 2006).

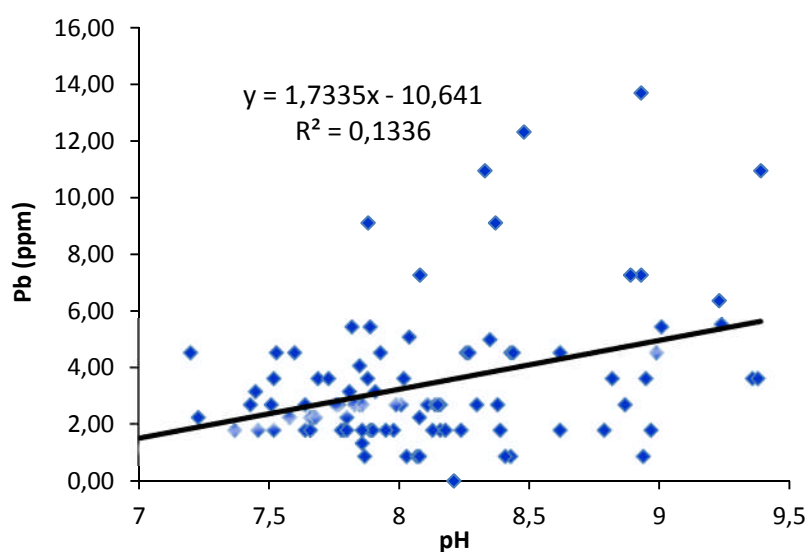


Figure 33 : Corrélation entre la teneur en Pb et le pH du sol.

A l'examen de la (Figure 33), il paraît évident qu'il existe une corrélation linéaire hautement significative entre le plomb et le pH. ($r = 0,365^{**}$). Cette influence du pH est également illustrée dans les travaux de Wu. (2002) qui mettent en évidence qu'un pH élevé favorise la dissolution des acides humiques et augmente la concentration dissoute de métal en raison de formation de complexes métal-organique en solution.

L'adsorption de l'ion Pb^{2+} semble être fortement affectée par le pH de la solution initiale, le taux d'adsorption du plomb diminue en augmentant le pH. Ceci peut être expliqué par la formation des hydroxydes de plomb.

L'augmentation du pH contribue également à la diminution du potentiel de surface, en diminuant également la concurrence des protons par rapport aux ions métalliques et elle favorise ainsi leur fixation. La précipitation se produit également à pH élevé. Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique (Zn^{2+} , Pb^{2+}) l'augmentation du pH favorise la déprotonation des particules du sol et donc augmente la fixation des cations par le sol.

D'après Martinez-Villegas et *al.* (2004), Le pH joue un rôle dans la mobilité du plomb. Plus le pH est faible plus le plomb passe en solution. Il a été montré que l'adsorption du Pb dans le sol augmente quand le pH augmente et que des hydroxydes métalliques peuvent se former, tel que $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions (Lions, 2004).

II.4.2. Influence du calcaire (CaCO_3)

Les taux de calcaire total enregistré dans les sols est de $9,73 \pm 8,89$ % (Tableau 15), ce sont des sols modérément calcaires. Les carbonates jouent un rôle important dans les sols, une teneur élevée en carbonates rend le milieu alcalin favorable à la fixation des cations.

La surface des carbonates favorise les phénomènes de rétention des ions métalliques tels que la précipitation (smithsonite (ZnCO_3), cérusite (PbCO_3)).

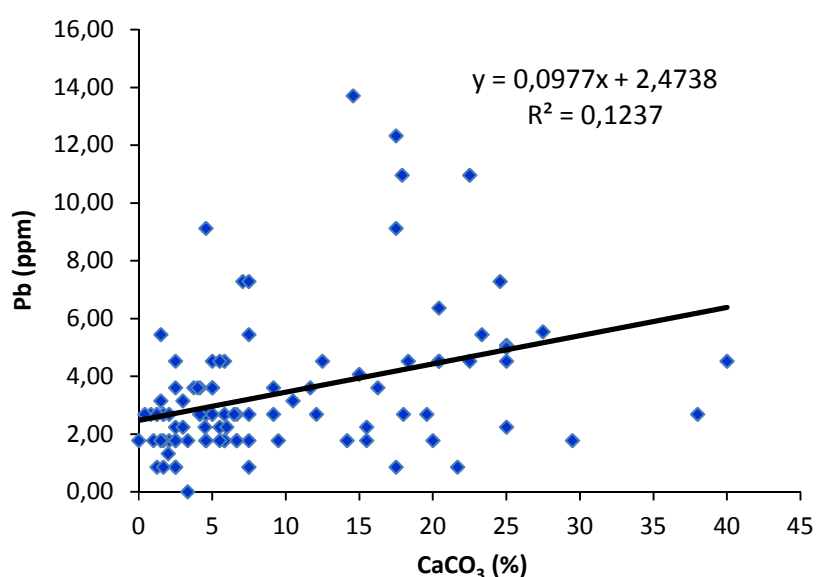


Figure 34 : Corrélation entre la teneur en Pb et le calcaire total.

L'analyse de la régression linéaire effectuée entre le taux du CaCO_3 et le plomb (Figure 34) a montré que, le plomb est principalement lié aux taux de carbonates dans le sol, ces résultats sont justifiés par une corrélation hautement significative ($r = 0,352^{**}$) entre la teneur en calcaire total et le Pb dans sol.

Des études ont pourtant montré que le plomb était capable de s'adsorber à la surface de la calcite et d'occuper les sites du calcium malgré les différences de rayon ionique entre Pb et Ca (Sturchio et *al.*, 1997).

L'équilibre de la dissolution des carbonates et du dioxyde de carbone dans le sol contrôle partiellement le pH. De plus, une teneur élevée en carbonate rend le sol alcalin et favorisant ainsi l'ensemble des modes de fixation des métaux. Lors de la fixation des métaux, le mécanisme mis en jeu n'est pas une adsorption de surface, mais l'incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates (Bourg, 1988).

Ce phénomène de co-précipitation a été mis en évidence en comparant l'affinité de l'ion Zn^{2+} pour le carbonate de calcium et le carbonate de magnésium. La fixation de l'ion Zn^{2+} est favorisée par un meilleur ajustement spatial dans la maille cristalline du carbonate de magnésium. Les exemples des espèces co-précipités sont l'hydrozincite $[\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$, la malachite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ou l'azurite $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ (Sposito, 1989, d'après le logiciel GEOCHEM qui nous donne les équilibres cationiques et anioniques dans les sols).

La dissolution des carbonates joue un rôle important dans le contrôle du pH du sol. Une forte teneur en carbonates relève le pH, les carbonates peuvent incorporer des cations métalliques dans leur maille cristalline (Bourg, 1988).

Dans les sols calcaires, le plomb et le zinc sont fixés par les carbonates du calcium soit par adsorption, par précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de CaCO_3 .

Les carbonates jouent un rôle important dans les sols. Leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH et une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin, favorisant ainsi l'ensemble des modes de fixation.

II.4.3. L'interaction Zn-Pb

Le rapport entre les teneurs totales entre un élément mobile (Zn) et un autre peu mobile (Pb), est utilisé comme un indicateur de la mobilité de ces éléments. D'après les résultats obtenus le rapport Zn/Pb varie entre 0,00 et 4,24 avec une moyenne de 0,68.

En effet, si on considère le Pb, l'élément peu mobile, il suffit alors d'appliquer le rapport Zn/Pb maximal mesuré sur l'ensemble des points de prélèvements et d'extrapoler la valeur du deuxième élément (Miquel, 2001).

D'après l'analyse des résultats obtenus (Figure 35), on constate que le plomb dans le sol corrèle positivement avec le zinc d'une façon très significative, avec un coefficient de corrélation de ($r = 0,275^{**}$).

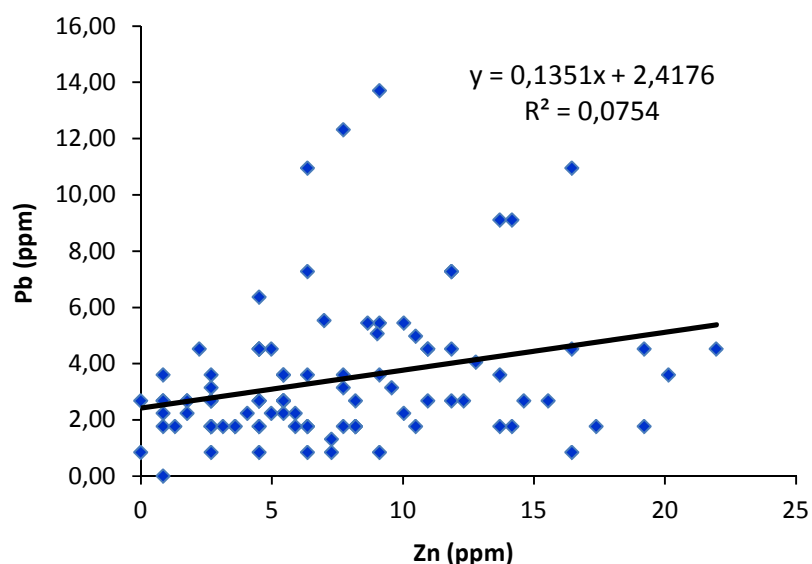


Figure 35 : Corrélation entre la teneur en Zn et Pb dans le sol.

La forme la plus courante et la plus mobile du zinc dans les sols est Zn^{2+} qui est facilement adsorbé sur les composants minéraux (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) et organiques, ce qui conduit à une accumulation dans les horizons superficiels (Perrono, 1999).

L'existence d'une corrélation importante entre le plomb et le zinc montre qu'il existe une grande affinité chimique entre ces deux métaux dans le sol. Le zinc s'accumule à la surface des sols, dans les cas de contamination superficielle, c'est rare où le zinc migre en profondeur. L'adsorption du zinc, dans le sol, peut se faire selon deux mécanismes en milieu acide, par échange de cation, en milieu alcalin, par chimisorption.

II.4.4. Influence de la texture du sol

La granulométrie joue un rôle important dans la rétention des polluants, ce sont les particules les plus fines qui présentent une forte surface spécifique et sont très actives vis-à-vis de la rétention. D'après Conil et Clozel, (1999), la proportion de particules fines est une information importante, car elle gouverne certaines propriétés physiques du sol comme la perméabilité ou la sensibilité à des entraînements mécaniques.

Les résultats du test de corrélation entre la teneur en Pb et Zn et les fractions granulométriques du sol sont représentés dans le (Tableau 23).

Tableau 23 : Résultats du test de corrélation de Pearson entre le Pb, le Zn et les fractions granulométriques du sol.

		A (%)	LF (%)	LG (%)	SF (%)	SG (%)
Pb (ppm)	Corrélation de Pearson	-0,328**	0,514**	0,259**	-0,406**	-0,299**
	Sig. (bilatérale)	0,001	0,000	0,010	0,000	0,003
	N	99	99	99	99	99
Zn (ppm)	Corrélation de Pearson	0,055	0,169	0,242*	-0,314**	-0,216*
	Sig. (bilatérale)	0,589	0,094	0,016	0,002	0,032
	N	99	99	99	99	99

** La corrélation est significative au niveau 0.01 (bilatéral).

* La corrélation est significative au niveau 0.05 (bilatéral).

D'après le (Tableau 23), on remarque qu'il y a une corrélation négative hautement significative entre la teneur en Pb dans le sol et le taux d'argile ($r = -0,328^{**}$, $p = 0,001$), le sable fin ($r = -0,406^{**}$, $p = 0,000$) et sable grossier ($r = -0,299^{**}$, $p = 0,003$). Le Pb est positivement corrélé avec les limons fins ($r = 0,514^{**}$, $p = 0,000$) et les limons grossiers ($r = 0,259^{**}$, $p = 0,010$).

La corrélation négative et significative entre le plomb et l'argile peut s'expliquer par le fait que les minéraux argileux possèdent une capacité d'échange cationique élevée qui traduit leur capacité de rétention. D'après Duchaufour (1979), la fraction fine (limon) fixe une quantité appréciable d'éléments traces grâce à ses propriétés colloïdales.

De plus, selon les résultats de corrélations illustrées dans le tableau 23, le Zn dans le sol est influencé par le taux de limons grossiers ($r = 0,242^*$, $p = 0,016$), sables fins ($r = -0,314^{**}$, $p = 0,002$) et sables grossiers ($r = -0,216^*$, $p = 0,032$). Mais dans l'ensemble, la réactivité du Pb semble plus prépondérante par rapport à celle du Zn.

II.4.4.1. Influence d'argile

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés qui sont généralement chargés négativement. En effet, la charge électronégative des argiles les rend aptes à contracter des liaisons électrostatiques avec toute entité chargée positivement, comme les cations métalliques.

Ce sont les minéraux argileux et la matière organique, souvent former de complexes, qui participent le plus à la charge négative du solide (Souad et *al.*, 2008).

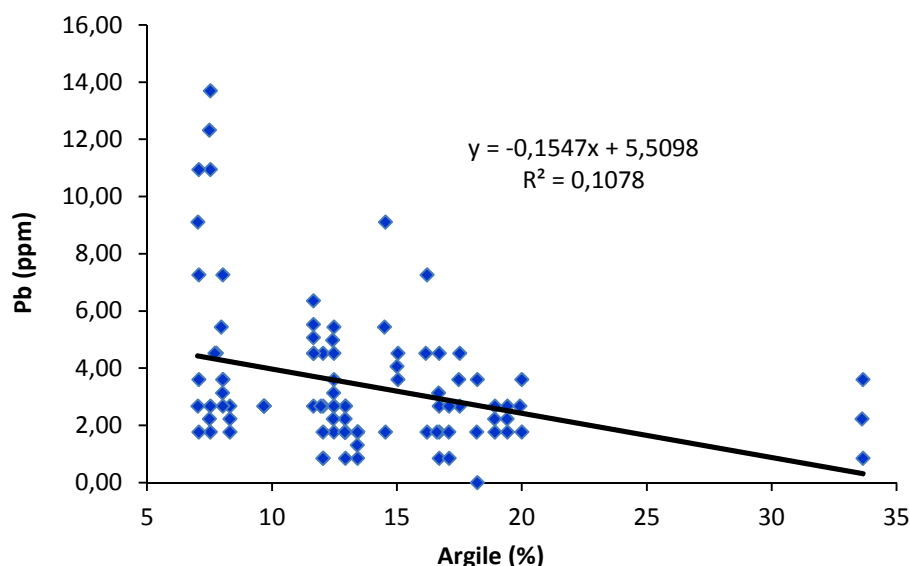


Figure 36. Corrélation entre la teneur en Pb et le taux d'argile.

D'après la (Figure 36), une corrélation négative très significative existe entre le taux d'argile et la teneur en plomb dans le sol ($r = -0,328^{**}$).

Les argiles présentent une grande surface spécifique et des charges négatives sur leurs feuillets, ce qui leur permet de retenir des cations par adsorption.

La capacité adsorbante d'une argile varie d'une famille à l'autre. Les phyllosilicates ayant une capacité d'échange cationique (CEC) élevée et d'importantes surfaces spécifiques, ils contribuent à adsorber de fortes quantités de métaux lourds (Kabata-Pendias, 2001), ce qui justifie les résultats obtenus (Tableau 21) par la corrélation négative significative qui existe entre la CEC et la teneur en plomb dans le sol ($r = -0,218^*$, $p = 0,030$).

Les argiles présentent des charges négatives permanentes, localisées en surface et dans l'espace interfoliaire, dues aux substitutions isomorphiques. De plus, elles possèdent des charges variables localisées en bordure de feuillet, dues à la discontinuité du réseau cristallin qui fait apparaître des groupements hydroxyles –OH, chargés positivement ou négativement en fonction du pH (Lions, 2004).

Les argiles peuvent donc retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption. Les travaux de (Li et Li, 2000) mettent en évidence le rôle important de la fraction argileuse sur l'adsorption du plomb. Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques et de grandes capacités d'échange cationique.

II.4.4.2. Influence du sable fin

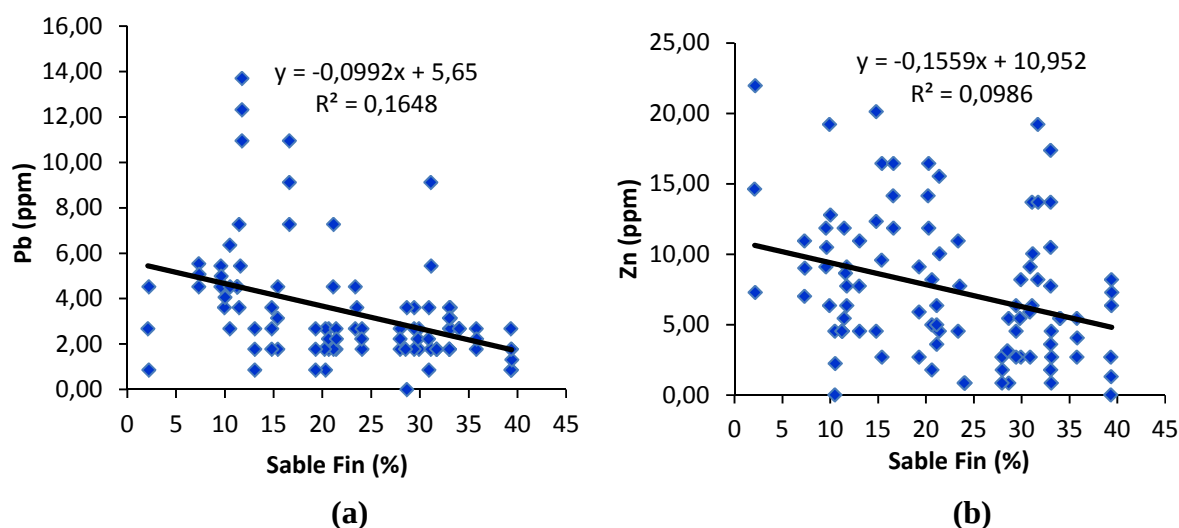


Figure 37 : Corrélation entre le taux de sable fin et le Pb (a) et le Zn (b) dans le sol.

Selon les résultats de corrélations illustrées dans la (Figure 37), la mobilité du plomb et du zinc dans le sol est influencée par le taux de sable fin. D'après (Deschamps et *al.*, 2006), le comportement des métaux lourds dans le sable dépend fortement de la nature et de la proportion des différents composants de ce sol, les argiles peuvent retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption.

A partir des résultats obtenus (Figure 37a), on remarque que la teneur en plomb dans le sol varie en fonction de la teneur en sable fin ce qui confirme l'existence d'une corrélation négatif hautement significatif ($r = -0,406^{**}$; $p = 0,000$). Ces résultats pourraient notamment expliqués par l'influence de la fraction sableuse sur la mobilité du zinc dans le sol.

Dans les sols de texture sableuse, ou à travers les chemins d'écoulement préférentiel, le transfert des micropolluants en profondeur est favorisé car les réactions avec les constituants n'ont pas le temps de s'établir ou du fait de la libération et du transport sous forme colloïdale des micropolluants dans la solution du sol.

La fraction granulométrique sableuse influe d'une manière négative très significative sur la mobilité du Zn dans le sol ($r = -0,314^{**}$; $p = 0,002$) (Figure 37b), la présence de sable réduit le temps de contact entre les micropolluants et la phase solide par l'augmentation de la capacité d'infiltration de l'eau dans le sol. La structure, la texture et la composition minéralogique d'un sol lui confèrent des caractéristiques particulières qui influencent les phénomènes d'infiltration et de rétention des éléments traces métalliques.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le sol constitue un des principaux compartiments d'accumulation des métaux lourds, ces derniers sont présents en solution ou plus ou moins liés aux surfaces solides suivant leur spéciation. Les métaux lourds se sont présents dans le sol sous des formes chimiques très variées dépendant de la composition du sol et des conditions du milieu. Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de métaux, sont la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle.

La problématique de la pollution des sols, tant en milieu naturel qu'urbain, s'est imposée comme une des préoccupations majeures actuelles. D'après les résultats obtenus, la teneur en plomb disponible dans le sol peut représenter une moyenne de $3,42 \pm 2,47$ ppm et varie entre 0,00 ppm et 13,70 ppm. ces teneurs restent inférieures aux normes admises.

La forme sous laquelle un métal se présente dans le sol dépend de plusieurs facteurs tels que leur composition minéralogique, les propriétés physico-chimiques, de la granulométrie et la teneur en eau. Les résultats obtenus durant les trois campagnes de prélèvement montrent que les eaux issues des précipitations influent de manière remarquable sur la mobilité du Pb et du Zn dans le sol et quelques facteurs, tels que le pH, la teneur en eau, la matière organique, le CaCO_3 et la capacité d'échange cationique (CEC).

Les résultats obtenus ont révélé que le Pb dans le sol est principalement contrôlé par sa spéciation en phase aqueuse sous l'effet des eaux de précipitations qui influent sur sa solubilisation et par certains paramètres physicochimiques du sol tels que le pH et le calcaire total qui montrent respectivement des corrélations hautement significatives ($r = 0,365^{**}$, $r = 0,352^{**}$). Les concentrations en Pb dans le sol sont corrélées négativement et significativement avec la capacité d'échange cationique (CEC) ($r = -0,218^*$). En effet, le plomb va pouvoir être piégé par simple adsorption à la surface de la calcite ou par précipitation minérale due aux pH du sol. Cependant, les métaux lourds peuvent être également complexés de manière non spécifique à la surface des oxydes à travers des réactions d'échange d'ions.

Le comportement des métaux lourds dans les sols dépend fortement de la nature et de la proportion des différents composants de ce sol. En effet, la mobilité du Pb et du Zn dans le sol est directement fonction de leur sensibilité aux conditions physico-chimiques du milieu,

notamment aux variations de pH, de force ionique, de la teneur en matière organique et du calcaire total qui favorisent ou inhibent la formation de complexes solubles dans le sol.

Le plomb étant en général considéré comme un élément peu mobile dans les milieux naturels, il a donc tendance à s'accumuler dans les horizons superficiels des sols. Il est à noter que les corrélations entre les teneurs en plomb et celles du zinc demeurent trop importantes et statistiquement hautement significatives ($r = 0,275^{**}$). De plus, les corrélations entre les teneurs en plomb et les fractions granulométriques du sol sont hautement significatives avec le taux de limon fin ($r = 0,514^{**}$) et limon grossier ($r = 0,259^{**}$). Les corrélations négatives hautement significatives sont avec le taux d'argile ($r = -0,328^{**}$), sable fin ($r = -0,406^{**}$) et sable grossier ($r = -0,299^{**}$). ce qui signifie que la mobilité du Pb et du Zn dépend de la texture du sol, c'est la fraction granulométrique (argile et sable) qui conditionne la mobilité des métaux dans le sol.

Les teneurs en Zn dans le sol étudié ont une moyenne de $7,45 \pm 5,02$ ppm et varient de 0,00 ppm à 21,96 ppm, ces teneurs restent inférieures aux normes admises. La forme la plus courante et la plus mobile du Zn dans les sols est Zn^{2+} qui est facilement adsorbé sur les composants minéraux et organiques, ce qui conduit à une accumulation dans la couche superficielle. Ces résultats restent justifiés par la corrélation qui existe entre le Zn et la teneur en eau du sol ($r = 0,239^*$), ce qui signifie que l'humidité du sol qui est fonction des précipitations totales durant les trois campagnes de prélèvement, influence les processus de précipitation et de solubilisation du Zn dans le sol.

L'effet négativement significatif de la teneur en sable fin et en sable grossier sur la teneur en Zn dans le sol ($r = -0,314^{**}$, $r = -0,216^*$) respectivement indique que la mobilité des deux métaux lourds dépend de la texture du sol, c'est la fraction granulométrique (argile et sable fin) qui conditionne la mobilité de ces métaux dans le sol. La composition spécifique des fractions granulométriques contrôle donc les processus d'accumulation du zinc, qui varie avec la quantité des eaux de précipitations.

Au terme de cette étude, nous pouvons conclure que la mobilité et la distribution du Pb et du Zn dans le sol dépend essentiellement des paramètres physico-chimiques et de la composition granulométrique du sol. De plus, ces métaux issus de retombées atmosphériques, une fois déposés au niveau du sol, leur devenir est régi par les eaux de précipitations totales.

Dans ce travail, nous n'avons pas pu prendre en considération l'ensemble des paramètres climatiques par faute de moyens et de disponibilité des données dans la zone d'investigation, pour cela nous nous sommes contentés que des données disponibles en l'occurrence les précipitations.

Afin d'étayer davantage ce travail, il serait plus judicieux de mettre en relation toute cette dynamique du Pb et du Zn avec l'ensemble des paramètres climatiques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Academie des Sciences., 1998.** Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42. Lavoisier Tec&Doc, Paris, août, 440 p.
- Adriano, D.C., 2001.** Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York, 866p.
- Affrezo, J. et Colin, J., 1988.** Rain aerosol coupling in urban area : scavenging ratio measurement and identification of some transfer processes. *Atmospheric Environment*, 22:929 –935.
- AFNOR., 1992.** Norm NF X 31-501. Soil quality - Physical methods. Measuring of the bulk density of a undisturbed soil sample. Cylinder method. French.
- AFNOR., 2003.** Norme NF X31-107. Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol- Méthode à la pipette. Paris, 20p.
- Albasel, N., et Cottenie, A., 1985.** «Heavy metal contamination near major highways, industrial and urban areas in belgian grassland». *Water, Air, & Soil Pollution*. vol. 24, no 1, p. 103-109.
- Alfred, R., Conklin., 2005.** Introduction to soil chemistry: Analysis & instrumentation. Edition J.D.WINEFORDNER (America). Chapitre1, p 23-31.
- Alioua, A., 2001.** Détection de la pollution plombique d'origine automobile à l'aide de bioindicateurs végétaux dans l'agglomération de Skikda (Algérie). Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier Grenoble, 136 pages.
- Allen, A., Nemitz, E., Shi, J., Harrison, R. et Greenwood, J., 2001.** Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the united kingdom. *Atmospheric Environment*, 35(27):4581 – 4591.
- Alloway, B.J., 1990.** Heavy Metals in Soils: Their Origins, Chemical Behaviour and Bioavailability. Wiley, John and Sons, London, 339 p.
- Alloway, B.J., 1992.** Heavy metals in soil. B.J. Alloway Eds., 339 p.
- Alloway, B.J., 1995.** Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, London, 2nd Edition.
- Andersen, M.K., Raulund-Rasmussen, K., Hansen, H.C.B. et Strobel, W., 2002.** Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *European Journal of Soil Science*, 53, 491-502.
- Anne, T., Isabelle, F., 2005.** Contaminations des sols : transfert sol-plante des éléments traces. Ed EDP sciences et Ademe, Paris, France.
- Arias, M., Pérez-Novo, C., Osorio, F., Lopez, E. et Soto, B., 2005.** «Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils». *Journal of Colloid and Interface Science*. vol. 288, no 1, p. 21-29.

- Artiola-Fortuny, J. et Fuller, W.H., 1982.** Adsorption of some mono-hydroxybenzene derivatives by soils. *Soil Science*, 133: 218-227
- Assaad, F.F. et Nielsen, J.O., 1985.** «Adsorption of Zinc in Selected Soils from Oenmark». *Acta Agriculturae Scandinavica*. vol. 35,no 1, p. 48-54.
- Atlas, R.M. et Bartha, R., 1992.** Microbial ecology. Fundamentals and applications. 3rd edition. The Benjamin/Cummings Publishing Company. San Francisco, California (USA), 563.
- Atmospheric Environment, 31(16):2491–2502., 1993.** The Great Dun Fell Cloud Experiment Eurotrac sub-project Ground-based Cloud Experiment (GCE).
- Atteia, O., 2005.** Chimie et pollutions des eaux souterraines. Editions TEC & doc, Lavoisier. Chapitre 2 (p 18-19).
- Avila, A., Ionescu, A., Colda, I. et Mayer, E., 1993.** Contribution à la détermination des sources de pollution atmosphérique à partir des données d'un réseau de mesure. I. Validation expérimentale du modèle, Recueil des articles du colloque pollution atmosphérique à l'échelle locale et régionale, 21_30, Cachan, France.
- Ayala, J., Vega, J., Alvarez, R., Loredó, J., 2008.** «Retention of heavy metal ions in bentonites from Grau Region (Northern Peru)». *Environmental Geology*. vol. 53, no 6, p. 1323-1330.
- Azimi, S., 2004.** Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Azimi, S., Cambier, P., Lecuyer, I., Thevenot, D., 2004.** Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystems. *Water Air and Soil Pollution*, 157, 295-313.
- Azimi, S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrault, G. et Thevenot, D.R., 2005.** Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere*, 61:645 – 651.
- Babich, H. and Stotzky, G., 1977a.** Effect of cadmium on fungi and on interactions between fungi and bacteria in soil: influence of clay minerals and pH. *Appl. Environ. Microbiol.* 33, 1059-1066.
- Babich, H. and Stotzky, G., 1977b.** Sensitivity of various bacteria, including actinomycetes and fungi to cadmium and the influence of pH on sensitivity. *Appl. Environ. Microbiol.*, 33, 681-695.
- Babich, H. and Stotzky, G., 1980.** Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit. Rev. Microbiol.* 8, 99-145.
- Badawy, S.H., Helal, M.I.D., Chaudri, A.M., Lawlor, K. et McGrath, S.P., 2002.** Soil solid-phase controls lead activity in soil solution. *J. Environ. Qual.*, 31, 162-167.
- Baize D., 1989.** Guide des analyses courantes en pédologie. INRA, Paris. 172 p.
- Baize, D., 2000.** Guide des analyses en pédologie-2ème Ed. Paris : INRA, 257p.

Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris, 408p.

Baker, A.J.M., and Brooks, R.R., 1989. Terrestrial higher plants which hyper accumulate metallic elements – Review of their distribution, ecology, and photochemistry. *Biorecovery* 1, 81-126.

Baker, A.J.M., and Walker, P.L., 1990. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. In: Shaw, J. (Ed.). *Heavy Metal Tolerance in plants: Evolutionary aspects*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 155-178.

Bar-Yosef, B., 1979. «pH-Dependent Zinc Adsorption by Soils». *Soil Sci Soc Am J.* vol. 43, no 6, p. 1095-1099.

Basta, N.T. et Tabatabai, M.A., 1992. «Effect of Cropping Systems on Adsorption of Metals By Soils: I. Single-Metal Adsorption 1». *Soil Science.* vol. 153, no 2, p. 108-114.

Bataillard, P., 2002. Évolution de la spéciation du plomb et du cadmium dans les sols. Paris, Thèse de Doctorat École Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, 150p.

Beaulne, J.S., 2008. «Modélisation de la présence de mercure dans la chair des brochets et des dorés des lacs les plus pêchés de l'Abitibi-Témiscamingue: une approche par les systèmes d'information géographique». Mémoire, Montréal Université du Québec à Montréal, 138 p.

Becouze, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon.

Belaib F., 2006. «Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.

Benjamin, M.M., J.O. Leckie, J.O., 1981. Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption. *Environmental Science & Technology*, 15, pp. 1050-1057.

Bernard, M., 1994. Cours de chimie minérale, 2. Paris: Dunod, 91-171 p.

Berthelin, J. et Bourrelrier, P.H., 1998. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences, rapport n° 42. TEC & DOC (Ed), Londres, Paris, New York. 440 pp.

Berthelin, J., et Leyval, C., 2000. Contamination des milieux par les éléments en traces. Les conséquences sur les sols et les eaux superficielles. *C.R. Agric. Fr.*, 86, 25-37.

Bidleman, T.F., 1988. Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology*, 22, 361 - 367.

Bishop, G.P. et Cramp, T.J., 1988. The effect of chemical and physical forma of atmospheric releases of radionuclides on environmental behaviour. Rapport technique, ANS Report No. 2132-1, Associated Nuclear Services Ltd. (Cité page 32.).

Bisson, M., 1986. Introduction à la pollution atmosphérique, Gouvernement du Québec.

- Bittel, J.R., Miller, R.J., 1974.** Lead, Cadmium, and Calcium selectivity coefficients on Montmorillonite, Illite and Kaollinite. *Journal of Environmental Quality*, 3: 250-253.
- Blanc, P., Burnol, A., Guyonnet D., 2004.** Atténuation des métaux de la liste de substances prioritaires dans la zone non saturée. Rapport BRGM/53096. 46 pp.
- Blanchard, C., 2000.** Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. L .France : INSA de Lyon, p301.
- Bliefert, C., et Perraud, R., 2009.** Chimie de l'environnement: Air, eau, sols, déchets, 2. Bruxelles: De Boeck Université.
- 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).
- Bolger, J.A. 2000.,** «Semi-quantitative Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Mineral Drill Core». *Appl. Spectrosc.* vol. 54, no 2, p. 181-189.
- Bonneau, M., Souchier, B., 1994.** Pédologie. 2. Constituants et propriétés du sol. Deuxième édition. Paris : Masson, , 479 p.
- Bottinelli, N., 2010.** Evolution de la structure et de la perméabilité d'un sol en contexte de non labour associé à l'apport d'effluent d'élevage : rôle de l'activité lombricienne. Thèse pour l'obtenir le diplôme de Docteur de l'Institut Supérieur des Sciences Agronomiques, Agro-alimentaires, Horticoles et du Paysage. Ecole Doctorale : Vie-Agro-Santé ; p 152.
- Bourg, A.C.M., 1983.** Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide – liquide dans les systèmes aquatiques. Thèse : Université Bordeaux I, 171 p.
- Bourg, A.C.M., 1988.** Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation. In: W. Salmons, U. Forstener (éditeur.), *Chemistry and biology of solid waste.* - Springer Verlag, New York pp. 3-30.
- Bourg, A.C.M., Loch, J.P.G., 1995.** Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In : *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments*, Salomons W, Stigliani, W.M. (eds). Berlin : Springer, 87-102.
- Bourrelier, P.H. and Berthelin, J., 1998.** Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion. *CR. Acc Sci*, 42. Ed. Lavoisier, Paris.
- Brandao-Neto, J., Stefan, V., Mendonca, B., Bloise, W., Castrom A.V., 1995.** The essential role of zinc in growth, nutrition *Research*, Vol. 15, N° 3, p 335-358.
- Bressy, A., 2010.** Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effets de différents modes de gestion des eaux pluviales. Thèse de doctorat, Université Paris Est.
- Bruemmer, G.W., Gerth, J., Tiller, K.G., 1988.** Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite: I. Adsorption and diffusion of metals. *Journal of Soil Science*, 39, pp. 37-52.
- Buffle, J., 1988.** Complexation reactions in aquatic systems : an analytical approach. Chichester : Ellis Horwood Ltd Publishers, 692 p.

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

Calvet, R., 2003. Le sol: Propriétés et fonctions. Editions France Agricole, 511pp.

Ceaq., 1998., «Procédure d'évaluation du risque écotoxicologique pour la réhabilitation des terrains contaminés». Ministère de l'Environnement et de la Faune, Gouvernement du Québec.

Chaignon, V., 2001. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille.

Chamayou, H. and Legros J.P., 1989. Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Paris : Presses universitaires de France Agence de coopération culturelle et technique. 593p.

Charlatchka, R. et Cambier, P., 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. Water, Air, and Soil Pollution, 118, 143-167.

Choudhry, G.G., 1984. Humic substances : sorptive interactions with environmental chemicals. In : Humic substances : structural, photophysical, photochemical and free radical aspects and interactions with environmental chemicals. New York : Gordon and Breach Science Publishers Inc. 95-134.

Clapp, R.B. et Hornberger, M., 1978. Empirical equations for some soil hydraulic properties, Water Resources Research, Vol . 14, No. 4, pp. 601-604.

Colandini, V., 1997. Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds. Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 162 p.

Colin, F., 2000. Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés. Académie des sciences, Rapport n°44, éditions TEC & DOC.

Conil, P., Clozel, B., 1999. Méthodes physiques de séparation des constituants d'un sol contaminé : une première étape pour déterminer la spéciation des métaux. In Spéciation des métaux dans le sol, Edition Les cahiers des clubs CRIN, p.41-55.

Connell, W.E., Patrick, W.H., 1968. Sulfate reduction in soil effects of redox potential and pH. Science, 159 : 86.

Cottenie, A., 1977. Le sol comme réservoir et tampon naturel dans l'environnement. Pédologie, 27 (1): 105-109.

Cotter-Howells, J., Champness, P.E., Charnock, J.M., 1999. Mineralogy of Pb-P grains in the roots of *Agrotis capillaries* L. by ATEM and EXAFS. Mineralogical Magazine 63: 777-789.

Cotter-Howells, J.D. et Caporn, S., 1996. Lead phosphate formation in soils. Environmental pollution, 93, 9-16.

Crosinier, J., 1999. Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales, influence du compartiment microbien et des alternances de dessiccation/réhumectation sur le

transfert du zinc dans la zone non saturée du sol. Thèse de Doctorat. Université de Claude Bernard – Lyon I (France).

Dahmani-Muller, H., 1996. Localisation et approche de spéciation de métaux lourds (Zn, Pb, Cd) dans des végétaux adaptés aux friches industrielles. INRA, Versailles, DEAS. T.E.Paris XII val de Marne, 46p.

Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S.B., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere*, 44, 997-1009.

Davis, J.A., Leckie, J.O., 1980. Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface: III Adsorption of anions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 74, pp. 32–43.

de Matos, A.T., Fontes, M.P.F., da Costa, L.M., Martinez, M.A., 2001. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Poll.*, 111, 429-435.

Delmas-Gadras, C., 2000. «Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier». Thèse de doctorat Adour, Université du Pau et des Pays de l'Adour., 192 p.

Deneux-Mustin, S., Roussel-Debet, S., Mustin, C., Henner, P., Munier-Lamy, C., Colle, C., Berthelin, J., Garnier-Laplace, J., Leyval, C., 2003. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. TEC & DOC, Paris.

Desaules, A., Sprengart, J., Wagner, G., Muntau, H. & Theocharopoulos, S., 2000. Description of the test area and reference sampling at Dornach. *Sci. Total Environ.*, 264, 17-26.

Desboeufs, K., 2001. Processus de dissolution des aérosols atmosphériques au sein des gouttes d'eau nuageuses. Thèse de doctorat, Université Paris-Diderot-Paris VII.

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T. et Mbonimpa, M., 2006. «Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels». *VertigO -la revue électronique en sciences de l'environnement*. vol. 7, no 2.

Diehl, R., 1974. Agriculture générale .Ed.J.B ,Baillière, Paris,396 p.

Dingman, S.L., 1994. Physical hydrology, vol. 575, Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ.

Diyab, C., 2005. Influence des plantes (Pois et Tomate) et des amendements phosphates (solide ou soluble) sur la spéciation et la phytodisponibilité des métaux (Pb et Zn) dans un sol contaminé par les retombées atmosphériques d'une usine pyrométallurgique. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 271p.

Dommergues, Y., 1977. 2ème éd La biologie des sols, Ed. Que sais-Je ?, Presse Universitaire France.

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

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).

Drobinski, P., 2005, Dynamique de la couche limite atmosphérique : de la turbulence aux systèmes de meso-échelle, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

Drouineau, G., 1942. Dosage rapide du calcaire actif du sol: nouvelles données sur la séparation et la nature des fractions calcaires. *Ann. Agron.*, 12: 441-450.

Dubey, B.L. et Dwividi P., 1988. Projective value of somatic Inkblot – séries II in case of stammering. *Journal of personality and clinical studies*. 8, 173-176.

Duchaufour, P., 1993. Abrégé de pédologie : Sol, végétation, environnement. 5ème Ed. Masson, 291 pp.

Duchaufour, P., 1997. Pédologie, sol, végétation, environnement. (5ième édition), Abrégés., Paris, éd : Masson., pp 264-266.

Duchaufour, P., 2001. Introduction à la science du sol: Sol, végétation, environnement. DUNOD, Paris, 331p.

Duchaufour, P., 1983 - Pédologie. 2ème éd. XVI. Tome I : pédogenèse et classification. Ed Masson. I.S.B.N. Paris .419 p.

Dumat, C., 2006. Transfert des éléments traces métalliques dans le système sol-plante. Influence de la spéciation. HDR de l'INPT 68e section.

Dumat, C., Chiquet, A., Goody, D., Aubry, E., Morin, G., Juillot, F., Benedetti, M., 2001. Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bulletin de la Société Géologique de France* 172: 539-548.

Durand, J.H., 1954. Les sols d'Algérie. Publication du S.C.H.

El Zahaby, M., 1998. Contribution à la définition d'une norme des sites pollués. Elaboration d'une méthodologie pour l'évaluation de la contamination d'un sol par éléments traces. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, 210 p.

Evans, L.J., 1989. «Chemistry of metal retention by soils». *Environmental Science & Technology*. vol. 23, no 9, p. 1046-1056.

Farrugia A., 2001. Détermination de la valeur azote d'effluents agro-industriels et urbains. Conditions de l'expression de la minéralisation de l'azote organique dans les émissions d'ammoniac gazeux. Mémoire d'ingénieur, ESA, Purpan, 81 p. + ann.

Flament, P., 1985. Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin du littoral Nord-Pas de Calais. Thèse de doctorat: Université des Sciences et Techniques de Lille, 189 p.

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

Flossmann, A.I., 1998. Interaction of aerosol particles and clouds. *J. Atmos. Sci.*, 55(5):879–887.

- Förstner, U., 1985.** Chemicals forms and reactivities of metals in sediments in "chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil", Leschber R., Davis R.D., L'Hermite P., CEC, Elsevier Applied Science publishers, 1-30..
- Francois, M., Dubourguier, H.C, Li, D., Douay, F., 2004.** Prediction of heavy metal solubility in agricultural topsoils around two smelters by the physico-chemical parameters of the soils. *Aquat. Sci.*, 66, 78-85.
- Frassen, H.J.W.M.H., Van Eijnsbergen, A.C. & Stein, A., 1997.** Use of spatial prediction techniques and fuzzy classification for mapping soil pollutants. *Geoderma*, 77, 243-262.
- Furrer, G., Stumm, W., 1986.** The coordination chemistry of weathering : I. Dissolution kinetics of d- Al_2O_3 and BeO. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 : 1847-1860.
- Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L. and McLean, R.A.N., 1982.** Trace metals in atmospheric deposition: a review and assessment. *Atmospheric Environment*; 16(7): 1677-1700.
- Garnaud, S., Mouchel, J.M., Chebbo, G. et Thevenot, D.R., 1999.** Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in paris district : comparison with urban runoff. *The science of the total environment*, 235:235–245.
- Garnaud, S., Mouchel, J.M., Chebbo, G. et Thevenot, D.R., 2001.** Caractérisation des retombées atmosphériques de métaux traces en milieu urbain. *Techniques Sciences Méthodes*, 5:30–40.
- Gasperi, J., Gromaire, M.C., Kafi, M., Moilleron, R., Chebbo, G., 2010.** Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems. *Water Research*, 44, 5875-5886.
- Gerritse, R.G., Vriesema, R., Dalenberg, J.W., De Roos, H.P., 1982.** Effects of sewage sludge on trace element mobility in soils. *Journal of Environmental Quality* 11: 359-364.
- Gieray, R., Wieser, P., Engelhardt, T., Swietlicki, E., Hansson, H.C., Mentés, B., Orsini, D., Martinsson, B., Svenningsson, B., Noone, K.J. et Heintzenberg, J., 1997.** Phase partitioning of aerosol constituents in cloud based on single-particle and bulk analysis.
- Giller, E.K., Witter, E. and Mcgrath, P.S., 1998.** Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils. *Soil. Biol. Biochem.* 30, 1389-1414.
- Godin, P.M., Feinberg, M.H. et Ducauze, C.J., 1985.** Modelling of soil contamination by airborne lead and cadmium around several emission sources. *Environ. pollut.* 10, 97-114.
- Golomb, D., Ryan, D., Eby, N., Underhill, J. et Zemba, S., 1997.** Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay-I. Metals. *Atmospheric Environment*, 31, 1349-1359.
- Gossart, P., 2001 (a) .** «Chimie de l'environnement (Thème 4)>>. In *Complexation du plomb (II), zinc (II) et cadmium (II) par les substances humiques extraites des sols (2003): Phys. Chem. News.*, 9, 101-108.

- Gossart, P., 2001 (b).** Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds. Etude structurale et analytique de molécules modèles. Thèse de Doctorat - Université des Sciences et technologies de Lille, p. 117.
- Graedel, T.E., Weschler, C.J. et Mandich, M.L., 1985.** Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity. *Nature*, 317(6034):240–242.
- Grisso, R., Wysor, W.G., Holshouser, D., Thomason, W., 1999.** Precision Farming Tools: Soil Electrical Conductivity. Virginia Polytechnic Institute and State University, 442-508.
- Gromaire, M., 1998.** La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : Caractéristiques et origines. Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Gros, A., 1979.** Guide pratique de la fertilisation .La maison rustique .Paris.
- Guessoum, A., 2001.** L'effet de l'irrigation sur la salinité du sol dans la région de Saada - Biskra., Thèse Ing, Agro, Univ Batna., 50 P.
- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S., 2001.** «Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions lising red mud--an aluminium industry waste». *Water Research*. vol. 35, no 5, p. 1125-1134.
- Guymon, G.L., 1994.** Unsaturated Zone Hydrology. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 210 p.
- Hallberg, A., Ogren, J.A., Noone, K.J., Okada, K., Heintzenberg, J. et Svenningsson, I.B., 1994.** The influence of aerosol particle composition on cloud droplet formation. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19:153–171. 10.1007/BF00696587.
- Hanna, S. et Egan, B., 1984.** A complex terrain dispersion model for regulatory applications at the Westvaco Luke Mill, *Atmospheric Environment*, 18(4):685_699.
- Hanna, S., 1985.** Air Quality Modelling over short Distance, John Wiley and Sons Inc.
- Harrison, S.J., Vale, J.A. et Watts, C.D., 1993.** The estimation of aerial inputs of metals to estuarine waters from point pattern data using an isoplething technique : Severn estuary, U.K. *Atmospheric Environment*, 27A, 2365-2373.
- Hatira, A., Gallali, T., Rouiller, J., Guillet, B., 1990.** Stabilité et solubilité des complexes formés entre le cuivre, le plomb, le zinc et les acides fulviques. *Science du Sol*, 28, pp. 123-135.
- Hegg, D.A., 1991.** Particle production in clouds. *Geophys. Res. Lett.*, 18(6):995–998.
- Henin, S., 1976.** Cours de physique du sol. Ed ORSTOM: 159P
- Hettiarachchi, G.M. et Pierzynski, G.M., 2002.** In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *J. Environ. Qual.* 31, 564 – 572.
- Hillel, D., 1988.** L'eau et le sol, principes et processus physiques. Edition Academia, 294 p.
- ILZSG (International Lead and Zink Study Group), 2009.** «Lead Background Data».
- Iqbal, M., 1983.** An introduction to solar radiation, Academic Press.

- Islam, K.R. and Wright, S.R., 2006.** Microbial communities. In: R.R. Lal (Editor), Encyclopedia of Soil Science. CRC Press.
- IZA., 1997.** Le zinc dans l'environnement 2ème édition. Document publié par l'Association Internationale du Zinc, p1-18.
- Jacob, D.J., Gottlieb, E.W. et Prather, M.J., 1989.** Chemistry of a polluted cloudy boundary layer. Journal of Geophysical Research, 94:12975–13002.
- Jacobson, M., 1999,** Fundamentals of atmospheric modeling, Cambridge University press, Oxford.
- Jervis, R.E., Krishnan, S.S. KO, M.M., Vela, L.D., Pringle, T.G., Chan, A.C., LuXing., 1995.** Biological incinerator emissions of toxics inorganics, their residues and their availability. Analyst, 120, 651-657.
- Johnson, C.E. et Petras R.J., 1998.** Distribution of zinc and lead fractions within a forest Spodosol. Soil Sci. Soc. Am. J., 62, 782-789.
- Julien, J.L., Turpin, A., 1999.** Surfaces réactives et raisonnement de quelques propriétés chimiques des sols acides. Comptes-Rendus d'Académie d'Agriculture (France), 85(2):25-35.
- Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères, M., Mocquot, B., Feix, I. et Wiart, J., 1995.** Les microéléments métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Ademe, 209 pp.
- Juste, C., Robert, M., 2000.** Les apports et les sources de contaminants en traces. Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France 86 (3), 13-24.
- Kabata-Pendias, A. and Pendias, H., 2001.** Trace elements in soils and plants. CRC Press, London.
- Kabata-Pendias, A., 2001.** Trace elements in soils and plants, Third Edition. NY: CRC Press, 415 p.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1992.** Trace Elements in Soil and Plants, 6 nd Ed. CRC Press. Ed., Boca Raton, NW, USA: 360-380.
- Karam, A., Jaouich, A. et De Coninck, A.S., 2008.** «Effet de deux solides calcaires résiduels sur la sorption du plomb par un sol marginal acide». In 400 ans d'évolution de la conscience environnementale (29 et 30 mai 2008): 12e colloque annuel du Chapitre St-Laurent SARSETAC.
- Karthikeyan, K.G., Elliott, H.A., Cannon, F.S., 1997.** Adsorption and coprecipitation of copper with the hydrous oxides of iron and aluminium. Environmental Science and Technology, 31 : 2721-2725.
- Kaya, G. et Tuncel, G., 1997.** Trace element and major ion composition of wet and dry deposition in Ankara, Turkey. Atmospheric Environment, 31(23):3985 – 3998.
- Kinniburgh, D.G., Milne, C.J., Benedetti, M.F., Pinheiro, J.P., Filius, J., Koopal, L.K., Van Riemsdijk, W.H., 1996.** Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan Model. Environmental Science and Technology 30: 1687-1698.

Koller, E., 2004. Traitement des pollutions industrielles ; eau, air, déchets, sols, boues, édition Dunod, Paris.

Koutrakis, P., 1984. Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multi-variable. Thèse de doctorat, Université Paris VII.

Ksiezopolska, A., 2002. Physico-chemical characterization of organic-mineral complexes. World Congress of Soil Science, 17th, 14-21 August 2002, Thailand.

Kurdi, F. et Donner, R.E., 1999. «Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interaction on Soil and Fresh Water Environments». *Soil Sci. Soc. Am.* 1. 47 (1983) 873, p. 55.

Lamprea, K., 2009. Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri urbains. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes.

Lamy, I., 2002. Réactivité des matières organiques des sols vis-à-vis des métaux. Journées nationales de l'étude des sols. p 22.

Lenntech., 2007. Zinc (Zn). Propriétés chimiques-Effets du plomb sur la santé- Effets du plomb sur l'environnement.

Levasseur, B., Chartier, M., Blais, J.F. et Mercier, G., 2006. «Metals Removal from Municipal Waste Incinerator Fly Ashes and Reuse of Treated Leachates». *Journal of Environmental Engineering*. vol. 132, no 5.

Li, D., Shengbiao, R., Wenhua, W et An, P., 2001. «Study on the kinetics of cerium(III) adsorption-desorption on different soils of China». *Chemosphere*. vol. 44, no 4, p. 663-669.

Li, L.Y., 2006. «Retention Capacity and Environmental Mobility of Pb in Soils along Highway Corridor». *Water, Air, & Soil Pollution*. vol. 170, no 1, p. 211-227.

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. J. Geotech./Rev. Can. Geotech* 37(2): 296-307.

Lions, J., 2004. Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation. - Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 248 pp.

Liu, H.C., You, C.F., Huang, B.J., Huh, C.A., 2013. Distribution and accumulation of heavy metals in carbonate and reducible fractions of marine sediment from offshore midwestern Taiwan. *Mar. Pollut. Bull.* 73: 37- 46.

Loué, A., 1993. Oligo-éléments en agriculture. Ed. Nathan (ed), 45-177.

Luo, X., Zhou, D., Liu, X., Wang, Y., 2006. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. *J. Hazard. Mater.*, 131, 19-27.

Mackenzi, A., 2000. L'essentiel en écologie. Ed, Berti (Paris), 368 pages.

- Madejón, P., Pérez-de-Mora, A., Burgos, P., Cabrera, F., Lepp, N.W., Madejón, E., 2010.** Do amended, polluted soils require re-treatment for sustainable risk reduction? Evidence from field experiments. *Geoderma*, 159, 174-181.
- Majone, M., Petrangeli Papini, M., Rolle, E., 1996.** Modeling Lead adsorption on clays by models with and without electrostatic terms, *The Journal of Colloid and Interface Science*, 179, pp. 412-425.
- Makram, H., 2010.** Phytorestauration des sédiments de la rivière Saint-Charles et du port de Montréal contaminés aux métaux lourds et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques, Mémoire. Montréal (Québec, Canada), Université du Québec à Montréal. - Maîtrise en sciences de la Terre P27-30.
- Manceau, A., Boisset, M.C., Sarret, J.L., Hazemann, J.L., Mench, M., Cambier, P. & Prost, R., 1996.** Direct determination in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1540-1552.
- Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M.L., Hargé, J.C., Musso, M., Eyberhard-Bérard, L., Hazemann, J.L., Chateigner, D. et Lamble, G.M., 2000.** Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science*, 300, 289-343.
- Manosa, S., Mateo, R., Guitart, R., 2001.** A review of the effects of agricultural and industrial contamination on the Ebro delta biota and wildlife. *Environmental Monitoring and Assessment*, 71, 187-205.
- Marcos, L., 2001.** «Étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles». Thèse de Doctorat, Nantes, Mécanique, Thermique et Génie Civil.
- Martinelli, I., 1999.** Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans un sol urbain - Vers une approche globale et pluridisciplinaire. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 191 p.
- Martinez, C.E., McBride, M.B., 1998.** Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 32, pp. 743-748.
- Martinez-Villegas, N., Flores-Velez, L.M., Dominguez, O., 2004.** Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in Mexico. *Chemosphere* 57:1537–1542.
- Masclet, P., 2005.** Pollution atmosphérique. Causes, conséquences, solutions, perspectives. 211 p.
- McBride, M.B. et Blasiak, J.J., 1979.** «Zinc and Copper Solubility as a Function of pH in an Acid Soil». *Soil Sci Soc Am* 1. vol. 43, no 5, p. 866-870.
- McBride, M.B., 1989.** Reactions controlling Heavy Metal Solubility in Soils. In : *Advances in Soil Science*, volume 10. New York : Springer-Verlag, pp. 1-56.
- McLaughlin, M.J., Zarcinas, B.A., Stevens, D.P., Cook, N., 2000.** Soil testing for heavy metals *Communication in Soil Sciences and Plant Analysis*. 1661-1700.

- Meleshyn, A., 2009.** «Adsorption of Sr^{2+} and Ba^{2+} at the cleaved mica-water interface: Free energy profiles and interfacial structure». *Geochimica et Cosmochimica Acta*. vol. 74, no S, p. 148S1497.
- Mench, M., Baize, T., 2004.** Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale : mesure pour réduire l'exposition. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, n°52.
- Menut, L., 2004.** Introduction à la modélisation en dynamique et chimie de l'atmosphère, polycopié de cours, DEA Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement, Université Paris XII.
- Merabti, K., 2008.** Utilisation des lichens comme indicateurs biologiques de la pollution atmosphérique dans la région Est d'Alger. Thèse de Magister. Université Badji Mokhtar, Annaba, p. 30-32.
- Meshalkina, J.L., Stein, A., Makarov, O.A., 1996.** Spatial variability of soil contamination around a sulphurous acid producing factory in Russia. - *Water, Air, and Soil Pollution* 92: 289-313.
- Miquel, G., 2001.** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 366p.
- Morel-Seytoux, Kluwer., 1989.** Nato Advanced Research Workshop, 1988, Arles (France) *Unsaturated Flow in Hydrologic Modeling, Theory and Practice* éd., Academic Publishers. p.53 1.
- Morin, G., Juillot, F., Ildefonse, Ph., Calas, G., Samama, J.C., Chevallier, P., Brown, G.E., 2001.** Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France) *American Mineralogist*, 86, 92-104.
- Morin, G., Ostergren, J.D., Juillot, F., Ildefonse, P., Calas, G., Brown G.E Jr., 1999.** XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. *American Mineralogist* 84: 420-434.
- NF ISO 15799 (X31-603), 2004.** Qualité du sols–Lignes directrices relatives à la caractérisation écotoxicologique des sols et des matériaux du sol.
- Nicolas, J.P., 2003.** Cours Transports et environnement. Laboratoire d'Economie des Transports. Université Lumière Lyon 2, 93 pages.
- Nowack, B., Kari, F.G. et Krüger, H.G., 2001.** «The Remobilization of Metals from Iron Oxides and Sediments by Metal-EDTA Complexes». *Water, Air, & Soil Pollution*. vol. 125, no 1, p. 243-257.
- Nowack, B., Xue, H. et Sigg, L., 1997.** «Influence of Natural and Anthropogenic Ligands on Metal Transport during Infiltration of River Water to Groundwater». *Environmental Science & Technology*. vol 31, no 3, p. 866-872.
- Nriagu, J.O., Moore, P.B., 1984.** *Phosphate minerals* Springer –Verlag, New-York.

- O.C.D.E (Organisation de Coopération et de Développement Economiques), (1995).** Monographies sur l'environnement N° 109 : recyclage des déchets de cuivre, plomb et zinc, paris. p1-31.
- O.M.S (Organisation Mondiale de la Santé), 1975.** Bulletin des sols-27ème éd. OMS, 55p.
- Pacyna, J.M., Graedel, T.E., 1995.** Atmospheric emissions inventories - status and prospects. Annual Review of Energy and the Environment, 20, 265-300.
- Pais, I., Benton, J., 2000.** The handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press 223p.
- Park, J.H., Lamb, D., Paneerselvam, P., Choppala, G., Nanthi Bolan, N., Chung, J.W., 2011.** Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. J. Hazard. Mater, 185: 549-574.
- Paul, E.A., et Clark, F.E., 1996.** Soil microbiology and biochemistry. 2nd edition. Academic Press. San Diego, California (USA), 340.
- Peguy, C.P., 1970.** Précis de climatologie. Ed. Masson et Cie, 444 P.
- Perrono, P., 1999.** Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole. - Mém. D.U.E.S.S., D.E.P., Univ. Picardie, Amiens.
- Peters, R.W., 1999.** Chelating extraction of heavy metals from contaminated soils. - Journal of Hazard Mater 66: 151-210.
- Petroff, A., Mailliat, A., Amielh, M. et Anselmet, F., 2008.** Aerosol dry deposition on vegetative canopies. part i : Review of present knowledge. Atmospheric Environment, 42(16):3625 – 3653.
- Pfeifer, H.R., Lavanchy, J.C., Serneels, V., 1991.** Bulk Chemical Analysis of Geological and Industrial Materials by X-Ray Fluorescence, Recent Developments and Application to Materials rich in Iron Oxide. Journal of Trace and Microprobe Techniques. 9, pp. 127-148.
- Plassard, F., 1999.** Influence de la complexation sur la rétention de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eau pluviale. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, 141 p.
- Popescu, M., Blanchar, D.J., et Carre, M., 1998.** Analyses et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels, émissions, fumées, odeurs et poussières, Edition: Masson, p.12-20.
- Prescott, C.E., Chappell, H.N. and Vesterdal. L., 1999.** Nitrogen turn- over in forest floors of coastal Douglas-fir along a gradient in soil nitrogen capital. Ecology (In press).
- Quénéa, 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).
- Ramade, F., 1982.** Elément d'écologie, écologie appliquée, action de l'homme sur la biosphère. Edition Lavoisier, 452 pages.
- Rengel, Z., 2003.** Handbook of soil acidity. New York: Marcel Dekker, Inc., 449-451 p.

- Renoux, A., 1990.** Ce qu'il faut savoir sur l'aérosol atmosphérique. Pollution Atmosphérique, Janvier - Mars, 10-13.
- Reyez-Perez, E., 2009.** Chimie multiphasique des pesticides dans l'air : Distribution et Photoreactivite. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg.
- Rickard, D.T., Nriagu, J.E., 1978.** Aqueous environmental chemistry of lead. In the Biogeochemistry of lead in the environment . Part A. Ecological Cycles. JO. Nriagu Eds. 219-284, Elsevier, North-Holland, New- New-York.
- Rimstidt, J.D., Balog A., Webb, J., 1998.** Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62, p. 1851-1863.
- Robert, M. and Juste, C., 1999.** Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. In Club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris: CRIN.
- Robert, M., 1996.** Le sol : Interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Paris : Masson. 244 p.
- Robert, M., Chenu, C., 1992.** Inter-actions between microorganisms and soil minerals, In : Stotzky, G., Bollag, J.M. (Eds.), Soil Biochemistry. Marcel Dekker, New York, pp. 307-404.
- Robert, N., Juste, C. 1999.** Enjeux environnementaux et industriels-Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol, les cahiers du club Crin, Paris, p 15-37.
- Robert-Sainte, P., Gromaire, M.C., De Gouvello, B., Saad, M., Chebbo, G., 2009.** Annual Metallic Flows in Roof Runoff from Different Materials: Test-Bed Scale in Paris Conurbation. Environmental Science & Technology, 43, 5612-5618.
- Römkens, P.F.A.M., et Salomons, W., 1999.** Cd, Cu and Zn Solubility in Arable and Forest Soils: Consequences of Land-Use Changes for Metal Mobility and Risk Assessment. Soil Sci., 163, 859-871.
- 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.
- Ruijgrok, W., Davidson, C. et Nicholson, K., 1995.** Dry deposition of particles: Implications and recommendations for mapping of deposition over europe. Tellus, 47B:587–601.
- Saidi, D., Le Bissonnais, Y., Duval, O., Daoud, Y., Tessier, D., 2008.** Etude et Gestion des Sols, 15 (4): 241- 253.
- Sanders, J.R., McGrath, S.P., and Adams, T.M., 1986.** Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH. J. Sci. Food Agr. 37, 961-968.

- Sasal, M.C., Andriulo, A.E. and Taboada, M.A., 2006.** Soil porosity characteristics and water movement under zero tillage in silty soils in Argentinian Pampas. *Soil Tillage Research* 87: 9-18.
- Sauvé, S., McBride, M., Hendershot, W., 1997.** Speciation of lead in contaminated soils. *Environ. Poll.*, 98, 149-155.
- Sbaa, M., Chergui, H., Melhaoui, M., et Bouali A., 2000.** Test d'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats organiques et minérales, Ville d'Oujda. *Mar. des Sciences Agro. et Vétér.*
- Schönnenbeck, M., Neumann, F., 2012.** L'histoire du zinc, sa production et sa mise en oeuvre, rapport RHEINZINK, p1-4.
- Serpaud, B. Al-Shukryr, R., Casteignau, M. et Matejka, G., 1994.** «Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment».
- Shallari, S., 1997.** Biodisponibilité du nickel du sol pour Fhyperaccumulateur Alyssum murale. These doct. : Institut National Polytechnique de Lorraine, 98 p.
- Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., 1992.** Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Edition Masson, 391 p.
- Sims, J.L., Patrick, W.H., 1978.** The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 42 : 258 -261.
- Singh, B.R. et Oste, L., 2001.** «In situ immobilization of metals in contaminated or naturally metalrich soils». *Environ. Rev.* Dossiers environ. vol. 9, no 2, p. 81-97.
- Singh, B.R., Steinness, E., 1994.** Soil and water contamination by heavy metals. In *Soil processes and water quality*, Edition Lewis, p.233-271.
- Singh, O.V., Labana, S., Pandey, G., Budhiraja, R., and Jain R.K. 2003.** Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 61, 405-412.
- Sirven, J.B., 2006.** «Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)>>. Thèse de doctorat Bordeaux, Université de Bordeaux I, 252p.
- Smith, M., et Frankenberg, T., 1975.** Improvement of ambient sulfur dioxide concentrations by conversion from low to high stacks, *Journal of Applied Meteorology*, 25(6):595_601.
- Soulas, G., Codaccioni, P. et Fournier, J.C., 1983.** Effect of crosstreatment on the subsequent breakdown of 2,4-D, MCPA and 2,4,5-T in the soil. Behaviour of the degrading microbial populations. *Chemosphere*, 12 (7/8): 1101-1106.
- Soulier, A., 1995.** Les formes solides du fer dans un sols hydromorphes, approche géochimique, micromorphologique et minéralogique. Thèse de l'Ecole Supérieure Agronomique de Rennes.

Sportisse, B., 2005. Modélisation de la pollution atmosphérique, cours de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Sportisse, B., 2007. A review of parameterizations for modelling dry deposition and scavenging of radionuclides. *Atmospheric Environment*, 41(13):2683 – 2698.

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

Stengel, P., Gelin, S., Coord., 1998. Sol : interface fragile, Institut National De La Recherche Agronomique).

Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourier, H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. - *Environ. Pollut*, 107: 377-389.

Stevenson, A.J., 1982. Humus Chemistry. John Wiley & Son, New York.

Stevenson, F.J., 1994. Humus Chemistry – Genesis, composition, Reactions. John Wiley & sons, INC., new York, 2nd edition, 496 p.

Stumm, W. et Morgan, J., 1996. Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, John Wiley & Sons, Inc., 1022 p.

Sturchio, NC., Chiarello, R.P., Cheng, L., Lyman, P.F., Bedzyk, M.J., Quian, Y., You, H., Yee, D., Geissbuhler, P., Sorensen, L.B., Liang, Y., Baer D.R., 1997. Lead adsorption at the calcite-water interface: synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (2): 251-263.

Subramaniam, K., Vithayaveroj, V., Yiacoumi, S., Tsouris, C., 2003. Copper uptake by silicia and iron oxide under high surface coverage conditions : surface charge and sorption equilibrium modeling. *Colloid and Interface Science*. Vol. 268, pp. 12-22.

Svenningsson, B., Hansson, H.C., Wiedensohler, A., Noone, K., Ogren, J., Hallberg, A. et Colville, R., 1994. Hygroscopic growth of aerosol particles and its influence on nucleation scavenging in cloud: Experimental results from kleiner feldberg. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 19:129–152. 10.1007/BF00696586.

Takeno, N., 2005. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparaison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report No 419, 285 pp.

Tardy, Y., 1980. Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches. Tarbes : Editions Eléments. 239 p.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.

Tessier, A., Carignan, R., Dubreuil, B. et Rapin, F., 1989. «Partitioning of zinc between the water column and the oxic sediments in lakes». *Gcochimica ct Cosmochimica Acta*. vol. 53, no 7, p. 1511-1522.

Tessier, D., Biggore, F., Bruand, H., 1999. La capacité d'échange : Outil de prevision des propriétés physiques des sols. *Comptes-Rendus d'Académie des Sciences Paris*, 85 (2) : 37-46. Séance du 10 février 1999.

Thomas, F., Rakotonarivo, E. & Bottero, J.Y., 1993. La charge de surface des solides divisés: origine, mesure et modélisation. Bull. Sci. Géol., 46, 217-227.

Tipping, E., Fitch, A., Stevenson, F.J., 1995. Proton and copper binding by humic acid: application of a discrete-site/electrostatic ion-binding model. European Journal of Soil Science 46: 95-101.

Triplet, J.P., Roche, G., 1986. «Météorologie générale». Ecole de la Météorologie, Paris.

U.N.E.P (Programme des Nations Unies pour l'Environnement), (1994. Application de la décision 1/19 de la première réunion de la conférence des parties sur la directive technique pour la gestion écologiquement naturelle des déchets dangereux visés par la convention de bale. Apport de secrétariat, 215p.

Ung A., 2003. Cartographie de la pollution atmosphérique en milieu urbain à l'aide des données multisources. Thèse pour obtenir le titre de Docteur en sciences de l'Université Paris 7. Spécialité « Méthode physiques en télédétection. 93p.

United States Department of Agriculture (USDA), 1987. Soil mechanics level 1, Module 3. USDA Textural Classification Study Guide. Washington, DC: National Employee Development Staff, Soil Conservation Service, U.S. Department of Agriculture.

Usuman, A., 2006. «Métaux lourds et détoxification clans les troubles du spectre autistique».

Van Bladel, R., Halen, H., Cloos, P., 1993. Calcium-zinc and calcium-cadmium exchange in suspension of various types of clays. Clay Mineral. Vol. 28, pp. 33-38.

Van Daalen, J., 1991. Air quality and deposition of trace elements in the province of southholland. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 25:691–698.

Van den Berg, G.A., Loch, J., 2000. Decalcification of soils subject to periodic waterlogging. - European Journal of Soil Science 51(1): 27–33.

Van den Brink, N., Lammertsma, D., Dimmers, W., Boerwinkel, M.C., Vander Hout, A., 2010. Effects of soil properties on food web accumulation of heavy metals to the wood mouse (*Apodemus sylvaticus*). Environ. Pollut, 158: 245-251.

Van Herck, P., Vandecasteele, C., Swennen, R., Mortier, R., 2000. Zinc and lead removal from blast furnace sludge with a hydrometallurgical process. Environ. Sci. Technol., 34, 3802-3808.

Varga, I., Von Bohlen, A., Zaray, G., Klockenkämper, R., 2000. Chemical speciation of metals and sulphur in air dust by sequential leaching and total reflection X-ray fluorescence analysis. Journal of Trace and Microprobe Techniques, 18, 293-302.

Viala, A., 1998. Eléments de toxicologie. Edition: Lavoisier, Paris, p. 328-330.

Viard-La Rocca, B., 2004. Mise au point et validation, sur sites contaminés, (ETMHAP) d'un test de biosurveillance en microcosme : croissance et bioaccumulation par les gastropodes terrestres *Helix Aspersa Aspersa*. Thèse de doctorat. Université de Metz, 266p.

Vinogradova, A.A., 2000. Anthropogenic pollutants in the Russian Arctic atmosphere: sources and sinks in spring and summer. - Atmospheric Environment 34 (29-30): 5151-5160.

- Vong, R.J., Baker, B.M., Brechtel, F.J., Collier, R.T., Harris, J.M., Kowalski, A.S., McDonald, N.C. et McInnes, L.M., 1997.** Ionic and trace element composition of cloud water collected on the olympic peninsula of washington state. *Atmospheric Environment*, 31(13):1991–2001.
- Vukmirovic, Z., Marendic Miljkovic, J., Rajsic, S., Tasic, M. et Novakovic, L.A., 1997.** Resuspension of trace metals in Belgrade under conditions of drastically reduced emission levels. *Water, air and soil pollution*, 93, 137-156.
- Warneck, P., 1988.** Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press.
- Warren, L.A., Haack, E.A., 2001.** Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, 54, pp. 261-320.
- Webber, M.D., Singh, S.S., 1999.** Towards sustainable agriculture in Canada. In: Acton DF, Gregorich LG (eds) *The health of our soils*. Center For Land and Biological Research. Agri. Agrifood, 1906: 87-96.
- Witt, M., Meheran, N., Mather, T., de Hoog, J. et Pyle, D., 2010.** Aerosol trace metals, particle morphology and total gaseous mercury in the atmosphere of oxford, uk. *Atmospheric Environment*, 44(12):1524 – 1538.
- Wu, C.F., Luo, Y.M., Zhang, L.M., 2010.** Variability of copper availability in paddy fields in relation to selected soil properties in southeast China. *Geoderma*, 156: 200-206.
- Wu, J., West, L.J., Stewart, D.I., 2002.** Effect of Humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-sand soil, *Journal of Hazardous Materials* Volum 94 No.3: 223-238.
- Yong, R.N. et Phadungchewit, Y., 1993.** «pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils». *Canadian Geotechnical Journal*. vol. 30, no 5, p. 821-833.
- Yong, R.N., Mohamed A.M.O. and Warkentin, B.P., 1992.** Principles of contaminant transport in soil/s. Edition Elsevier: 327p.
- Zeng, F.R., Ali, S., Zhang, H.T., Ouyang, Y.N., Qiu, B.Y., Wu, F.B., Zhang, G.P., 2011.** The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environ. Pollut*, 159 : 84-91.
- Zgheib, S., 2009.** Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Thèse de doctorat, Ecole des Ponts ParisTech.
- Zhu, B. et Alva, A.K., 1993.** Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength». *Soil Science*. vol. 155, no 1, p. 61-66.
- Zinder, B., Furrer, G., Stumm, W., 1986.** The coordination chemistry of weathering : II. Dissolution of Fe(III) oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 50 : 1861-1869.

ANNEXES

Mobilite Du Plomb Et Du Zinc Issus De Retombees Atmospheriques Dans Le Sol : Cas De La Zone Industrielle De Tiaret, Algerie

***Benahmed Mohamed
Dellal Abdelkader***

Laboratoire d'Agro-biotechnologie et de Nutrition en Zones Semi-arides
Faculté des Sciences de la Nature et de La vie,
Université Ibn Khaldoun, Tiaret - Algérie

Hellal Benchaben

Laboratoire de Géomatique et Développement Durable
Université Ibn Khaldoun, Tiaret – Algérie

doi: 10.19044/esj.2016.v12n18p131 [URL:http://dx.doi.org/10.19044/esj.2016.v12n18p131](http://dx.doi.org/10.19044/esj.2016.v12n18p131)

Abstract

Study of heavy metals mobility in soil is a necessary step for making an accurate appraisal and quantitative evaluation of the extent of contamination, indeed, wet and dry atmospheric deposits, plays an important role in the cycle of semi-volatile contaminants (Vinogradova, 2000). Metallurgical industries release heavy metals into the atmosphere, these last, clump together to form fines particles suspended in the air, these metals can be transported by wind via aerosol or aqueous pathway and deposited in the soil. The main aim of this work was to study the mobility and fate of lead and zinc from atmospheric deposits in a contaminated soil from the foundry (ALFET) in the industrial zone of Tiaret (Western Algeria) and to determine the effect of physicochemical parameters of the soil on their mobility in the topsoil. The physicochemical analysis of soil samples have shown that zinc and lead levels contents in the surface layer soil (0-30cm) vary depending on the pH, total limestone (CaCO_3). The obtained results clearly show the major effect of soil texture, the fine fraction (clay and sand).

Keywords: Soil, atmospheric deposition, Pb, Zn, mobility

Résumé

L'étude de la mobilité des métaux lourds dans le sol constitue une étape indispensable à l'évaluation de l'importance de la contamination, En effet, les dépôts atmosphériques, qu'ils soient secs ou humides, jouent un rôle important dans le cycle des contaminants semi-volatils (Vinogradova, 2000).

Les industries métallurgiques rejettent des métaux lourds dans l'atmosphère, ces derniers s'agglutinent notamment aux fines particules de poussière en suspension dans l'air, ces métaux peuvent être transportés par voie éolienne via des aérosols ou par voie aqueuse via l'eau et se déposent dans les sols. L'objectif principal de ce travail était d'étudier la mobilité du plomb et le zinc dans le sol issus de retombées atmosphériques de la fonderie (ALFET) dans la zone industrielle de Tiaret (Ouest d'Algérie) et d'identifier l'effet des paramètres physico-chimiques du sol sur leurs mobilités dans la couche superficielle du sol. Les analyses physico-chimiques des échantillons de sol ont montré que les teneurs en Zn et Pb dans la couche superficielle (0-30 cm) des sols varient en fonction du pH, le calcaire total et la teneur en eau du sol. Les résultats obtenus montrent clairement l'effet majeur de la texture du sol, la fraction fine (argile et sable fin) influence de façon très hautement significative la mobilité du Pb et Zn dans le sol.

Mots clés: Sol, retombées atmosphériques, Pb, Zn, mobilité

Introduction

Le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est lié à la spécificité de la contamination et aux caractéristiques physico-chimiques du sol. Les principales sources industrielles d'émissions atmosphériques de polluants métalliques sont les usines d'incinération, les hauts fourneaux, la combustion du charbon et du pétrole. Leur accumulation peut avoir des impacts néfastes sur l'environnement, avec un risque de contamination des sols, des eaux de surface ou des eaux souterraines. Une fois dans le sol, les métaux lourds peuvent être redistribués dans le sol, en surface par l'érosion et le ruissellement, ou en profondeur, en migrant avec la solution du sol. Leur devenir dans l'environnement est très variable selon l'élément considéré et les conditions physico-chimiques du sol. L'objectif de ce travail est d'étudier la mobilité des métaux lourds (Pb et Zn) issus de retombées atmosphériques de la fonderie (ALFET) sous des conditions climatiques semi-arides dans une zone industrielle dans la région de Tiaret (Ouest d'Algérie).

Matériel et méthodes

La zone d'étude

L'Algérienne des fonderies de Tiaret (ALFET) se situe au Sud-Ouest de la ville de Tiaret. Son activité consiste à fabriquer des pièces moulées en fonte et en acier, étude et conception des outillages, fabrication de pièces moulées de différents alliages sur demandes, production et commercialisation de produits de fonderies, et destinées aux besoins de l'industrie de transformation. L'entreprise n'est pas équipée d'une station

d'épuration. Elle se sert de deux stations pour adoucir et neutraliser l'eau. Le climat de la région de Tiaret est de type semi-aride, froid et humide en hiver, chaud et sec en été. La hauteur moyenne annuelle de précipitations est d'environ 350 mm se produisant essentiellement en hivers et au printemps. Le régime pluviométrique est irrégulier, ne dépassant pas souvent 450 mm d'eau par an en zones nord et inférieurs à 300 mm/an en zones sud de Tiaret. La moyenne thermique maximale (26 °C) est enregistrée au mois d'août et la moyenne minimale (6 °C), au mois de janvier. Les vents dans l'ensemble de la région de Tiaret, sont extrêmement violents surtout ceux venant de Nord-Ouest durant la saison hivernale. En été c'est le sirocco Sud-Ouest qui est à craindre (augmentation brusque de la température).

Echantillonnage

Choix des sites de prélèvement

Les sites de prélèvement ont été choisis de telle sorte qu'ils se trouvent sous l'influence des retombées atmosphériques de la fonderie et également sous les vents dominants dans la région. Tenant compte de ces critères, deux parcelles ont été matérialisées pour le prélèvement des échantillons de sol. Les deux parcelles se situant à une distance équivalente de la fonderie et dans la direction des vents dominants, nous avons émis l'hypothèse qu'elles avaient reçu une quantité de pollution. Il est donc difficile de caractériser sur de grandes surfaces la variabilité des teneurs sur une zone contaminée par les retombées atmosphériques bien que les études montrent que la distribution de la pollution du sol autour des usines dépend de la distance et de la direction des vents dominants (Meshalkina et al, 1996).

Prélèvement

Pour étudier les propriétés physico-chimiques des sols ainsi que la mobilité et la distribution du Pb et Zn, des échantillons de sol de la couche superficielle ont été prélevés. Les points d'échantillonnages, localisés dans deux parcelles situés à l'intérieure de la fonderie avec un maillage de 6 mètres afin de limiter l'hétérogénéité horizontale du milieu, soit 33 échantillons de sols qui ont pu être prélevés durant chaque campagne (2012), (2013) et (2014). Dans chaque point d'échantillonnage, un prélèvement de sol sur une profondeur de 0-30 cm a été réalisé. Le choix d'une épaisseur constante de prélèvement de la couche 0-30 cm, permet la comparaison de stocks de polluants. Les sols prélevés ont été séchés à l'air libre puis broyé et tamisé à 2 mm de diamètre, et conservé dans des sacs en plastique bien fermé dans un endroit sec et propre.

Analyses physico-chimiques du sol

Toutes les analyses de base ont été réalisées sur ces échantillons; la mesure de l'humidité déterminée par la différence des pesées du sol séché à l'air ambiant et chauffé à 105 °C. Le pH eau sur une solution sol/eau avec un rapport 1/2.5. La conductivité électrique (CE) avec un rapport 1/5. La capacité d'échange cationique (CEC) déterminée par la méthode à l'acétate de sodium. Le calcaire total par la méthode du Calcimètre de Bernard après attaque HCl 6N. La granulométrie par la méthode internationale de la pipette de Robinson après destruction de la matière organique à l'eau oxygénée, du calcaire total à l'hexaméthosphosphate de sodium. Le dosage du carbone organique est réalisé par la méthode Walkley et Black qui nécessite une oxydation avec le bichromate de potassium. L'azote total par la méthode Kjeldahl.

Dosage du Pb et Zn dans le sol

L'analyse des éléments traces métalliques (Pb et Zn) a été réalisée par la méthode d'attaque triacide (HCl-HNO₃-HF). A partir de chaque échantillon de sol sec, ainsi préparé, 150 mg ont été minéralisés à 120 °C pendant 4h en présence de 4 ml d'acide fluorhydrique (HF) et 2 ml d'un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide nitrique (HNO₃). Les analyses des métaux lourds ont été effectuées par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

Analyse statistique

L'analyse statistique a été réalisée à l'aide du Logiciel SPSS23. Les données ont été analysées à l'aide de l'analyse de la variance et la comparaison des moyennes a été faite par le test de Pearson. Le test a été appliqué à un niveau de probabilité de $p = 0,05$ à trouver des différences significatives entre les moyennes. Ces analyses ont été réalisées dans le but de comparer les caractéristiques moyennes des sols étudiés. Cette comparaison a été faite sans distinction entre les trois compagnes.

Résultats et discussion

Mobilité du Pb et Zn dans le sol

Les résultats des analyses statistiques descriptives des principaux paramètres physico-chimiques du sol étudiés sont présentés dans le Tableau 1. Le sol étudié présente une teneur en argile $13,48 \pm 5,24$ % et un taux de sable fin $22,44 \pm 10,11$ %. Dans plusieurs sols contaminés par du Pb, Zn, Fe et Cu, la fraction la plus fine contient souvent les plus fortes concentrations de ces métaux (Peters, 1999). Le pH des échantillons varie de 6,94 à 9,39 avec une moyenne de 8,10, les valeurs observées révèlent que le potentiel d'hydrogène est légèrement neutre à alcalin, tandis que la teneur en calcaire

total est de $9,73 \pm 8,89$ % par combinaison du calcaire total et actif, ce qui signifie que le sol est modérément calcaire, les métaux lourds peuvent se lier aux carbonates dans les sols. En effet, les carbonates avec leurs sites d'adsorption peuvent retenir les métaux lourds (Makram, 2010). Les résultats obtenus montrent que la moyenne des teneurs en Pb dans le sol est de $3,42 \pm 2,47$ ppm, et $7,45 \pm 25,21$ ppm pour le Zn.

Tableau 1. Analyse descriptive des principaux paramètres physico-chimiques du sol.

	Effectif total (N)	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
Pb (ppm)	99	0,00	13,70	3,42	2,47
Zn (ppm)	99	0,00	21,96	7,45	5,02
pH	99	6,94	9,39	8,10	0,52
CaCO₃ (%)	99	0,00	40,00	9,73	8,89
Argile (%)	99	7,02	33,65	13,48	5,24
Sable fin (%)	99	2,10	39,39	22,44	10,11

Les corrélations qui résument les relations entre les principaux paramètres physico-chimiques du sol qui influencent la mobilité du Pb et Zn dans le sol sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Résultats du test de corrélation de Pearson entre la teneur en Pb et le pH, la CEC, le calcaire total, et le Zn.

		Pb (ppm)	pH	CaCO ₃ (%)
Pb (ppm)	Corrélation de Pearson	1	0,365**	0,352**
	Sig. (bilatérale)		0,000	0,000
	N	99	99	99
Zn (ppm)	Corrélation de Pearson	0,275**	-0,082	0,097
	Sig. (bilatérale)	0,006	0,421	0,341
	N	99	99	99

**. La corrélation est significative au niveau 0,01 (bilatéral).

*. La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

Selon les résultats illustrés dans le Tableau 2, le Pb dans le sol est influencé par quelques paramètres tels que le pH, la CEC, le calcaire total (CaCO₃) et le Zn. Ces résultats est justifiés par les corrélations qui existent entre la teneur en Pb dans le sol et le pH ($r = 0,365^{**}$, $p = 0,000$), le calcaire total (CaCO₃) ($r = 0,352^{**}$, $p = 0,000$) et le Zn ($r = 0,275^{**}$, $p = 0,006$). Le Pb est négativement corrélé avec la CEC ($r = -0,218^{*}$, $p = 0,030$).

Influence du pH

Les valeurs observées révèlent que le potentiel d'hydrogène est légèrement neutre à alcalin 6,94 à 9,39 (Tableau 1). Le pH du sol influence la solubilité des métaux en modifiant l'équilibre de sa répartition entre la phase liquide et la phase solide, il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution. L'adsorption des métaux lourds dépend du

pH du milieu. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau adsorbant que sur la répartition et la spéciation des cations (Sbaa et al, 2000).

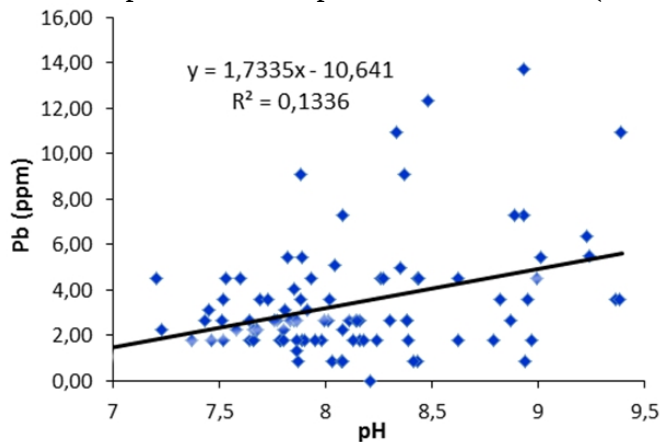


Figure 1. Corrélation entre la teneur en Pb et le pH du sol.

A l'examen de la Figure 1, il paraît évident qu'il existe une corrélation linéaire hautement significative entre le plomb et le pH. ($r = 0,365^{**}$). Cette influence du pH est également illustrée dans les travaux de Wu et al., (2002) qui mettent en évidence qu'un pH élevé favorise la dissolution des acides humiques et augmente la concentration dissoute de métal en raison de formation de complexes métal-organique en solution. L'adsorption de l'ion Pb^{2+} semble être fortement affectée par le pH de la solution initiale, le taux d'adsorption du plomb diminue en augmentant le pH. Ceci peut être expliqué par la formation des hydroxydes de plomb.

L'augmentation du pH contribue également à la diminution du potentiel de surface, en diminuant également la concurrence des protons par rapport aux ions métalliques et elle favorise ainsi leur fixation. La précipitation se produit également à pH élevé. Plus le pH est faible plus le plomb passe en solution. Il a été montré que l'adsorption du Pb dans le sol augmente quand le pH augmente et que des hydroxydes métalliques peuvent se former, tel que $Pb(OH)_2$. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions (Lions, 2004).

Influence du calcaire ($CaCO_3$)

Les taux de calcaire total enregistré dans les sols est de $9,73 \pm 8,89$ % (Tableau 1), ce sont des sols modérément calcaires. Les carbonates jouent un rôle important dans les sols, une teneur élevée en carbonates rend le milieu alcalin favorable à la fixation des cations. La surface des carbonates favorise les phénomènes de rétention des ions métalliques tels que la précipitation (smithsonite ($ZnCO_3$), cérusite ($PbCO_3$)).

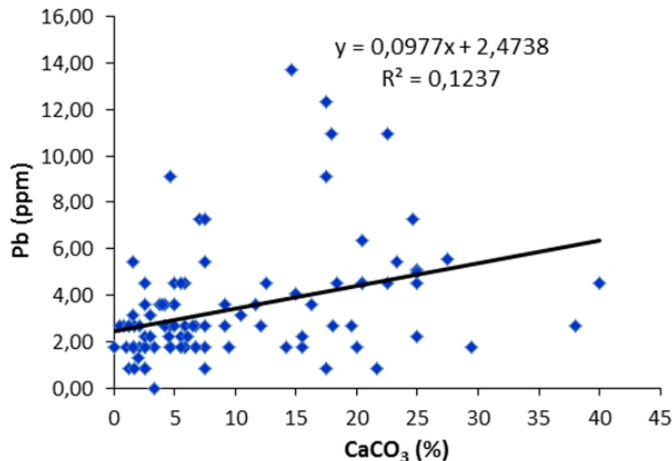


Figure 2. Corrélation entre la teneur en Pb et le calcaire total

L'analyse de régression linéaire effectuée entre le taux du CaCO_3 et le plomb (Figure 2) a montré que, le plomb est principalement lié aux taux de carbonates dans le sol, ces résultats est justifiée par une corrélation hautement significative ($r = 0,352^{**}$).

L'équilibre de dissolution des carbonates et de dioxyde de carbone dans le sol contrôlent partiellement le pH. De plus, une teneur élevée en carbonate rend le sol alcalin et favorisant ainsi l'ensemble des modes de fixation des métaux. Les carbonates peuvent incorporer des cations métalliques dans leur maille cristalline (Bourg, 1988).

Dans les sols calcaires, le plomb et le zinc sont fixés par les carbonates du calcium soit par adsorption, par précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de CaCO_3 .

Influence de la texture du sol

Les résultats du test de corrélation entre la teneur en Pb et Zn et les fractions granulométriques du sol (argile et sable fin) sont représentés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Résultats du test de corrélation de Pearson entre le Pb, le Zn et les fractions granulométriques du sol.

		Argile (%)	Sable Fin (%)
Pb (ppm)	Corrélation de Pearson	-0,328**	-0,406**
	Sig. (bilatérale)	0,001	0,000
	N	99	99
Zn (ppm)	Corrélation de Pearson	0,055	-0,314**
	Sig. (bilatérale)	0,589	0,002
	N	99	99

****.** La corrélation est significative au niveau 0,01 (bilatéral).

*****. La corrélation est significative au niveau 0,05 (bilatéral).

D'après les résultats du Tableau 3, on remarque qu'il y a une corrélation négative hautement significative entre la teneur en Pb dans le sol et le taux d'argile ($r = -0,328^{**}$, $p = 0,001$) et le sable fin ($r = -0,406^{**}$, $p = 0,000$).

Une corrélation négativement hautement significative existe entre la teneur en Zn dans le sol et la fraction granulométrique sableuse ($r = -0,314^{**}$, $p = 0,002$). Les argiles présentent une grande surface spécifique et des charges négatives sur leurs feuillets, ce qui leur permet de retenir des cations par adsorption. La capacité adsorbante d'une argile varie d'une famille à l'autre. Les phyllosilicates ayant une capacité d'échange cationique (CEC) élevée et d'importantes surfaces spécifiques, ils contribuent à adsorber de fortes quantités de métaux lourds (Kabata-Pendias, 2001), ce qui justifie les résultats obtenus (Tableau 2) par la corrélation négative significative qui existe entre la CEC et la teneur en plomb dans le sol ($r = -0,218^*$, $p = 0,030$). Les argiles peuvent donc retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption. Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques et de grandes capacités d'échange cationique. D'après (Deschamps et al, 2006), le comportement des métaux lourds dans le sable dépend fortement de la nature et de la proportion des différents composants de ce sol, les argiles peuvent retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption.

La fraction granulométrique sableuse influe d'une manière négative très significative sur la mobilité du Zn dans le sol ($r = -0,314^{**}$; $p = 0,002$) (Tableau 3). Dans les sols de texture sableuse, ou à travers les chemins d'écoulement préférentiel, le transfert des micropolluants en profondeur est favorisé car les réactions avec les constituants n'ont pas le temps de s'établir ou du fait de la libération et du transport sous forme colloïdale des micropolluants dans la solution du sol.

Conclusion

Les métaux lourds se sont présents dans le sol sous des formes chimiques très variées dépendant de la composition du sol et des conditions du milieu. Le plomb dans le sol est principalement contrôlé par sa spéciation en phase aqueuse et par certains paramètres physico-chimiques du sol tel que le pH et le calcaire total qui montrent des corrélations significatives ($r = 0,365^{**}$, $r = 0,352^{**}$) respectivement. La forme la plus courante et la plus mobile du zinc dans les sols est Zn^{2+} qui est facilement adsorbé sur les composants minéraux et organiques, ce qui conduit à une accumulation dans les horizons superficiels. L'effet significatif de la teneur en argile et sable fin sur le plomb indique que la mobilité des métaux dépend essentiellement de la texture du sol, c'est la fraction granulométrique fine (argile et sable fin) qui

conditionne la mobilité des métaux dans le sol. Au terme de cette étude, nous pouvons conclure que dans les sols étudiés, la mobilité et la distribution du plomb et zinc issus de retombées atmosphériques dépend essentiellement des paramètres physico-chimiques et de la composition granulométrique du sol.

References:

- Vinogradova, A. A. (2000). *Anthropogenic pollutants in the Russian Arctic atmosphere: sources and sinks in spring and summer* – Atmospheric Environment, 34 (29-30). 5151-5160.
- Meshalkina, J. L., Stein, A., & Makarov, O. A. (1996). *Spatial variability of soil contamination around a sulphurous acid producing factory in Russia* - Water, Air, and Soil Pollution, 92: 289-313.
- Peters, R. W. (1999). *Chelutant extraction of heavy metals from contaminated soils* – Journal of Hazard Mater, 66 : 151-210.
- Makram, H. (2010). *Phytorestauration des sédiments de la rivière Saint-Charles et du port de Montréal contaminés aux métaux lourds et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques*. Mémoire. Montréal (Québec, Canada), Université du Québec à Montréal, Maîtrise en sciences de la Terre. P27-30.
- Sbaa, M., Chergui, H., Melhaoui, M., & Bouali A. (2000). *Test d'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats organiques et minérales*, Ville d'Oujda. Mar. des Sciences Agro. et Vétér.
- Wu, J., West, L. J., & Stewart, D. I. (2002). *Effect of Humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-sand soil*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 94, No.3: 223-238.
- Lions, J. (2004). *Étude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation*. Thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, France: 248.
- Sturchio, N.C., Chiarello, R. P., Cheng, L., Lyman, P. F., Bedzyk, M. J., Qian, Y., You, H., Yee, D., Geissbuhler, P., Sorenson, L., Liang, Y., & Baer, D. (1997). *Lead adsorption at the calcite-water interface: Synchrotron X-ray standing wave and X-ray reflectivity studies*. Geochim. Cosmochim. Acta, (61): 251–264.
- Bourg, A. C. M. (1988). *Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation*. In: W. Salmons, U. Forstener (éditeur.), Chemistry and biology of solid waste, pp. 3-30. Springer Verlag, New York.
- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace elements in soils and plants*. Third Edition. NY: CRC Press: 415.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T., & Mbonimpa, M. (2006). *Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: Cas de*

la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. VertigO-la revue électronique en sciences de l'environnement, 7(2).