

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I-1- la pollution des sols en milieu routier

* Généralité sur les sols et leurs constituants

Le sol est la formation superficielle qui recouvre l'écorce terrestre. Il se forme sous l'effet de l'altération de la roche mère (ou minéraux primaires) soumise à des agressions physicochimiques, mécaniques, climatiques (température, humidité...) et biologiques [3].

C'est un milieu hétérogène, multiphasique, meuble et d'épaisseur variable. Il est constitué de trois phases dont les proportions, la structure et l'organisation varient d'un sol à un autre :

- phase solide constituée d'éléments minéraux (sables, limons, argiles, oxydes et hydroxydes métalliques) et **d'une** fraction organique (organismes vivants, débris végétaux et animaux, humus, etc.) ;
- phase liquide constituée par l'eau contenue dans le sol dans laquelle sont dissoutes les substances solubles ;
- phase gazeuse ayant une composition très proche de celle de l'atmosphère terrestre mais généralement enrichie en CO₂ par l'activité respiratoire des micro-organismes du sol.

Le sol est donc un milieu très complexe où il est possible de distinguer pour la fraction solide une partie dite « inerte » constituée essentiellement des minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas...) qui proviennent de la roche mère et une partie dite « active » constituée des argiles et des matières organiques [3].

La matière organique du sol se décompose en deux fractions distinctes :

- la fraction organique vivante, composée de la microflore du sol, de sa faune et des racines des plantes supérieures, (des polymères organiques de type hydrates de carbone : cellulose, hémicellulose, lignine, ...)
- la fraction organique morte, constituée des débris organiques d'origines animale ou végétale, plus ou moins décomposés en humus sous l'action des micro-organismes du sol. Cette fraction est par contre constituée d'une grande variété de polymères organiques beaucoup plus complexes et moins bien définis. Les « composés humiques », qui se distinguent par leur structure et leur persistance représentent seulement une partie de l'humus [4]. Parmi ces composés, on distingue principalement trois familles de molécules, dont les proportions varient suivant les sols : les humines, les acides fulviques et les acides humiques [5-6].

- Les substances humiques (SH)

Les substances humiques sont le résultat de l'humification. Celle-ci résulte soit de la néoformation de composés humiques des composés organiques du sol, soit de l'héritage et de la transformation des molécules du sol. Généralement on distingue dans ces substances humiques : les acides humiques (AH), les acides fulviques (AF) et l'humine.

Depuis plusieurs dizaines d'années, de nombreuses recherches ont été entreprises, par des méthodes très diverses, pour déterminer la structure des substances humiques [7-8-9]. Pourtant, malgré la modernisation des techniques d'investigation, leur structure chimique n'est toujours pas complètement éclaircie [10-11-12].

Les modèles proposés tiennent compte de la nature hétéropolycondensée, aromatique et phénolique des molécules, de la présence d'acides hydroxybenzoïques liés par des liaisons hydrogène impliquant des groupes, -O-, -NH₂-, -N= et -S-, et de la présence de groupements carboxyliques, de dérivés aminés et peptidiques (fig.1 et fig.2).

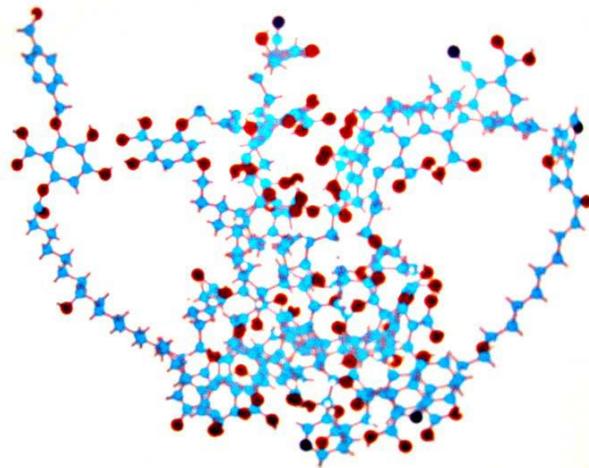


Figure 1 : Modèle d'acides humiques selon Schulten et Schnitzer [13].

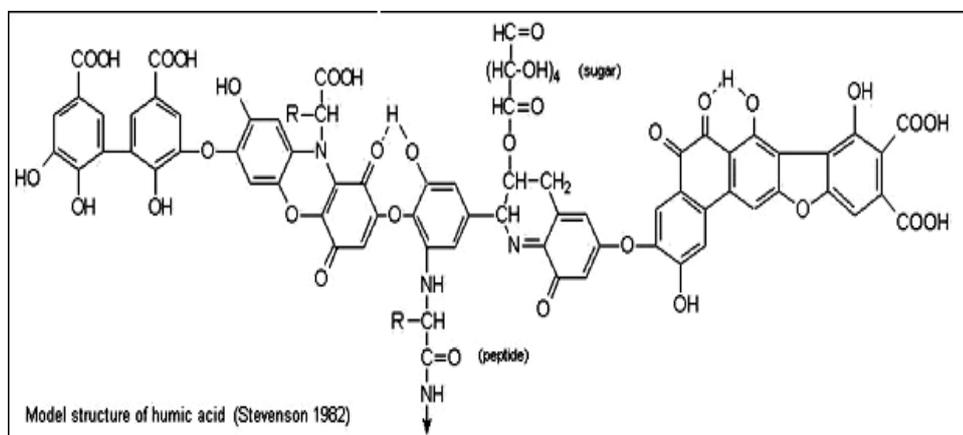


Figure 2 : Modèle structural des acides humiques selon Stevenson [8].

Par ailleurs, le sol est un milieu poreux où se déroule de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques. Comme tout système ouvert, il subit des échanges de matière et d'énergie avec l'atmosphère, la biosphère et l'hydrosphère. Qui peuvent avoir par impact sur la pollution du sol. Ainsi, les origines des polluants dans un sol sont diverses, naturelles (cycle bio-géochimique) ou anthropiques (industries, agriculture...).

En domaine routier, le trafic constitue une contribution majoritaire aux sources de contamination. Les polluants générés peuvent parvenir au niveau des sols par le biais des eaux de ruissellement et des retombées atmosphériques.

I-1-1- Origine des éléments traces métalliques a proximité des axes routiers

Les métaux et les métalloïdes lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol. Toutefois, les concentrations les plus importantes rencontrées dans les sols sont liées à l'activité humaine : stockage de déchets industriels et urbains, pratiques agricoles, pollutions dues à des retombées atmosphériques (essence au plomb, poussières des industries métallurgiques, incinérations des ordures ménagères, etc.) [14].

Différents types de pollution peuvent être à l'origine de nuisances en milieu routier dont on cite la pollution temporaire, chronique, saisonnière ou bien accidentelle [15].

a- La pollution accidentelle : Elle est consécutive à un accident de la circulation au cours duquel des matières dangereuses sont déversées avec des conséquences plus ou moins graves, selon la quantité et la nature du produit mis en jeu et la sensibilité du milieu récepteur. Du fait du caractère aléatoire et peu probable de ce type de pollution (probabilité d'un accident avec déversement par an pour 100 km d'autoroute), il est apparu difficile de prendre en compte ce type de pollution [15].



b - La pollution saisonnière : Elle est due principalement à la maintenance hivernale. Les fondants chimiques utilisés en cas d'enneigement ou de verglas, le plus souvent du sel (chlorure de sodium) sous forme pure ou en mélange avec du sable, contiennent des composés chimiques destinés à limiter la prise en masse du sel (antimottants). Ce déverglaçage, bien que nécessaire au maintien de bonnes conditions de circulation, présente des risques pour l'environnement car les « sels » épandus peuvent ainsi apporter de petites quantités de métaux, augmenter la corrosion des surfaces métalliques (véhicules et glissières) et favoriser la mobilité des éléments traces métalliques dans les sols (tableau 1).

Ils interagissent directement avec les polluants étudiés. D'autres effets néfastes leur sont par ailleurs attribués : ils peuvent détruire la végétation aux abords de la chaussée, nuire à la nutrition des plantes, déstructurer le sol et charger les eaux souterraines en chlorure [16].

Tableau 1 : Teneurs en métaux contenus dans les sels de déverglaçage ($\mu\text{g/g}$).

	(Hedley et Lockley, 1975)	(Stotz et Krauth, 1994)	(Pagotto, 1999)
Plomb	8,7	4,0	1,6
Zinc	8,7	< 10	< 0,3
Cuivre	-	2	0.6
Cadmium	-	0.2	0.1

c - La pollution temporaire : Elle est liée aux travaux de construction de la route : poussières, rejets d'huiles, fuites d'hydrocarbures, gaz d'échappement des d'engins, etc. Lors de la construction et du terrassement, d'importants volumes de matériaux sont mobilisés et de grandes surfaces sont défrichées laissant momentanément la terre à nue.

Ces surfaces subissent, par la pluie, des ravinements et des érosions, surtout dans les secteurs à forte pente. Les eaux de ruissellement qui en résultent sont essentiellement chargées en matières en suspension d'origine minérale.



d - La pollution chronique : Elle représente l'ensemble des pollutions liées à la circulation des véhicules et aux équipements de la route :

- usure de la chaussée ;
- abrasion et corrosion des métaux constitutifs des véhicules (freins, carrosserie) ;
- usure des pneumatiques et des pots catalytiques ;
- émissions dues aux gaz d'échappement ;
- corrosion des barrières de sécurité et des panneaux de signalisation.

A proximité des axes routiers, les éléments métalliques proviennent principalement de la pollution chronique en particulier :

- le plomb, utilisé comme antidétonant dans les carburants, dont l'usage est interdit depuis janvier 2000 suite à l'arrivée sur le marché des pots catalytiques et avec eux des rejets dans l'environnement de « nouveaux » éléments comme le platine et le palladium ;
- le cadmium, provenant d'impuretés contenues dans les additifs à base de zinc et entrant dans la composition des huiles et des pneus ;
- le zinc, issu de la corrosion des glissières de sécurité par les composés acides et de l'oxydation des petits ouvrages de traversée en acier galvanisé ;

Les autres polluants métalliques tels que le cuivre, le nickel et le chrome sont également présents dans ces émissions chroniques, mais en plus faibles quantités [17].

De ce fait, la nature chronique des polluants est très variable et les eaux de ruissellement peuvent être contaminées aussi bien par des éléments métalliques (Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr) que par des hydrocarbures, des huiles, des caoutchoucs, des phénols, etc.

La pollution chronique est fortement influencée d'une part par les évolutions du parc automobile, des carburants, des infrastructures routières et de la circulation ; et d'autre part par d'autres facteurs que le climat et la topographie [17].

d-1- Pollution chronique liée aux véhicules

d-1-1- Abrasion et corrosion des matériaux solides du véhicule

Les matières premières nécessaires à la construction des véhicules sont variées. Le tableau 2 en donne un aperçu pour les véhicules légers.

Les pourcentages indiqués sont approximatifs car ils varient d'un véhicule à l'autre. L'utilisation d'alliages ou de produits nouveaux peut également les faire évoluer sensiblement de même que l'emploi de plastiques spéciaux pour des parties de la carrosserie.

Tableau 2 : Matières premières utilisées en construction des automobiles [18].

Matières premières	Pourcentage massique
Métaux ferreux (Acier, fer, fonte)	75 %
Métaux ou alliages non ferreux (Aluminium, zinc, cuivre, plomb, bronze)	5 %
Lubrifiants et liquides divers	5 %
Caoutchouc	5 %
Verre	2,5 %
Plastiques et divers	2,5 %
Garnissages et isolants contre le bruit	5 %

Les organes du véhicule couramment cités dans la littérature qui sont à l'origine d'une pollution chronique du milieu en métaux traces et en hydrocarbures sont les pneumatiques, les garnitures de frein, la carrosserie et les autres pièces métalliques.

a- Le pneumatique

Le pneumatique se compose d'une chambre à air et d'une enveloppe constituée par une carcasse et des tringles recouvertes de plusieurs couches de caoutchouc dont la bande de roulement. Malgré la confidentialité de la fabrication, il est possible de présenter quelques données générales sur la composition de l'enveloppe [18].

- La carcasse est formée de fils ou câbles qui furent d'abord en coton puis remplacés par de la rayonne (fils textiles en viscose, plus résistants) puis par des polyamides (Nylon), des polyesters, et des fibres de verre. Des fils en acier compte tenu de leurs avantages (en particulier, leur résistance aux températures atteintes par un pneumatique en service) sont également employés.

- Les tringles sont constituées de fils en acier cuivré enrobés de gomme.

- Le caoutchouc est dans la plupart des cas un mélange :

. d'un amalgame de gommés naturelles et synthétiques. Parmi les gommés synthétiques, le polybutadiène-styrène est le plus utilisé. D'autres gommés spéciales sont également employées pour la confection des pneumatiques, selon leurs propriétés particulières et les qualités requises.

. de soufre, pour la vulcanisation, dans une proportion qui varie de 2,5 à 3,5 % en masse du mélange.

. d'une charge fixe de noir de carbone dans la proportion est de 40 à 50 %. Il est obtenu par combustion ou décomposition thermique de gaz naturel ou d'hydrocarbures. Les particules fines de noir de carbone donnent au mélange des propriétés mécaniques exceptionnelles qui permettent d'améliorer la résistance à l'usure.

. des matières minérales diverses aidant à la vulcanisation (sulfure d'antimoine) ou propres à donner du corps au mélange (blanc de zinc). Elles représentent au total 3 à 5 % du mélange.

Par ailleurs, Degobert signale l'introduction d'additifs tels que le naphtéate et l'octoate de cadmium comme stabilisants du caoutchouc [19].

Du fait de l'usure mécanique (frottement sur la chaussée), des changements de température, de l'oxydation et de réactions radicalaires, combinés avec la perte des ingrédients de protection de la gomme, le caoutchouc du pneumatique, plus particulièrement de la bande de roulement, s'altère graduellement, lors de son utilisation. Des particules d'usure dont la composition chimique dépend non seulement de la formulation initiale de la gomme, mais aussi de l'âge et des conditions physiques et chimiques auxquelles le pneumatique a été soumis sont générées. Ces particules sont principalement de nature organique (à 60 % environ, selon Hildemann et al.) [20].

Selon Rogge et al., la principale classe de composés identifiée dans la composition organique est celle des n-alcanes (de C₁₉ à C₄₁) [21]. Ces alcanes sont ajoutés lors de la fabrication du pneumatique, comme agents antioxydants et protecteurs contre les ultraviolets. Puis ensuite la classe des acides n-alcanoïques, également employés comme additifs, puis celle des résines naturelles. Une autre classe de composés peut être remarquée, celle des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (H.A.P) qui proviennent soit d'additifs organiques dérivés du pétrole, soit de contaminants du noir de carbone. Il y a environ 200 µg d'H.A.P. par g de poussière d'usure de pneumatiques.

Du fait des composés métalliques ajoutés comme additifs, de nombreux métaux sont retrouvés dans les particules d'usure. A défaut de renseignements sur les teneurs en métaux de ces particules, il peut être considéré qu'elles ont le même contenu que le caoutchouc initial (Tableau 3).

Tableau 3 : Teneurs en métaux traces de la gomme de pneumatique, en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Référence	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Lagerwerff et Spetch [1970]	20-90	-	-	-	-	-
Shaheen [1975]	-	182	247	174	1 110	617
Brinkmann [1985]	-	190	260	180	1 100	650
Sadiq et al. [1989]	-	-	1-46	2,5-18	2-519	-
Hewitt et Rashed [1990]	0,28-4,96	-	5,5-29,3	-	-	-
Muschack [1990] ⁽¹⁾	-	180	250	170	1 100	620
Hildeman et al. [1991]	30	-	490	50	160	430

⁽¹⁾ concentrations estimées à partir des données publiées par Muschack [22].

Les différentes teneurs rencontrées dans la littérature apparaissent relativement cohérentes.

Sadiq et al. soulignent la variabilité des teneurs, selon la marque et le lot considérés [23].

La gomme de pneumatique contient principalement du plomb d'origine inconnue et du zinc provenant du blanc de zinc. Une fois générés, les débris d'usure se retrouvent, selon la turbulence à l'intérieur de la colonne d'air au dessus de la chaussée (densité du trafic, vitesse du vent),

- soit déposés sur la chaussée ;

- soit entraînés dans l'atmosphère. Leur sédimentation éventuelle aux abords de la route (sur les sols et les végétaux) et sur la chaussée elle-même, dépend alors de facteurs tels que la taille des particules.

Il y a donc dissémination des résidus d'abrasion des pneumatiques dans l'environnement routier, à proximité plus ou moins immédiate de la source d'émission : selon Pereira, 95 % se déposeraient sur la route et ses abords (particules de 30 à 70 μm) et les autres 5 % resteraient en suspension dans l'atmosphère et seraient transportés à plus longue distance [24].

- Quantités de polluants disséminées

Les quantités moyennes de pneumatique usé pour un véhicule qui parcourt un kilomètre sont reportées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Taux d'usure des pneumatiques, en mg.veh⁻¹.km⁻¹.

Référence	Taux d'usure	
Brunner et al. [1975] ⁽¹⁾	120	
Brinkmann [1985]	80	
Muschack [1990] ⁽²⁾	120	
Gabet [1991]	60	
Baekken [1993] ⁽³⁾	200	
Rogge et al. [1993] ⁽⁴⁾	24-360	
Wada et Miura [1996]	Autoroute : VL : 550 ;	PL : 948
	Route : VL : 275 ;	PL : 586
Pereira [1997]	VL : 64	PL : 140

⁽¹⁾ chiffre cité par Brinkmann [25] ;

⁽²⁾ estimation à partir des données publiées par Muschack [22] ;

⁽³⁾ chiffre cité par Lindgren [26] ;

⁽⁴⁾ selon conditions d'utilisation du véhicule.

Pour de nombreuses références les modalités d'estimation de l'usure ne sont pas explicitées. Seuls Wada et Miura donnent des valeurs modulées en fonction du type de parcours, routier ou autoroutier, et du type de véhicule [27]. Ils soulignent ainsi une usure environ deux fois plus élevée sur autoroute que sur route, et deux fois plus importante pour un poids lourd que pour un véhicule léger. L'usure du pneumatique dépend par ailleurs de nombreux autres paramètres tels que l'état de la chaussée, les conditions de conduite (accélération/décélération, charge du véhicule, pression de gonflage des pneus...) dont l'impact n'est pas précisé [21].

A partir des teneurs en polluants et des taux d'usure précités, les flux d'émission de polluants peuvent être déterminés. Bien entendu, compte tenu de la diversité des valeurs relevées, seule une gamme de flux (en µg.veh⁻¹.km⁻¹) peut être obtenue (Tableau 5). Dans le cas des hydrocarbures, aucune valeur ne permet d'estimer un flux.

Tableau 5 : Flux polluants résultant de l'abrasion des pneumatiques, en µg.veh⁻¹.km⁻¹

Paramètre	Gamme d'émission
Cadmium	0,007 - 85
Chrome	4,3 - 180
Cuivre	0,02 - 465

Nickel	0,06 - 170
Plomb	0,05 - 1 050
Zinc	10,3 – 615
H.A.P.	4,8 - 190

b- Les garnitures de frein

Les freins actuellement utilisés (freins à tambour ou freins à disques) comportent divers organes principalement constitués :

- de fonte perlitique (tambours et disques) ;
- d'acier ou d'un autre alliage léger (segments et semelles) ;
- d'un matériau de frottement ou garniture (recouvrant les segments et les semelles).

La garniture étant l'élément le plus friable, c'est l'élément à considérer, en termes d'usure. Elle est composée :

- de fibres (titanate de potassium ou fibres organiques en remplacement des fibres d'amiante, actuellement interdites) ;
- de vernis et résines servant de liant (résine de type formophénolique, caoutchouc et produits bitumineux) ;
- de charges minérales ou organiques, très nombreuses. Il peut s'agir, par exemple :
 - . de zinc, de cuivre ou de laiton, en fils ou en poudre, destinés à accroître la résistance et les qualités d'évacuation thermique ;
 - . de graphite, dont les propriétés lubrifiantes régularisent le frottement ;
 - . de charbon qui permettent d'agir sur la valeur du coefficient de frottement ;
 - . de silice, d'oxyde de fer, de talc qui apportent leurs qualités d'auto-polissage [18].

Lors de décélérations, les garnitures de freins sont soumises à une friction intense à l'origine d'une production de chaleur et d'une usure associée. Différents mécanismes d'usure interviennent tels que l'usure abrasive, thermique... . Des émissions de particules et de gaz sont générées [28].

Parmi les gaz émis, on peut citer le dioxyde de carbone, l'eau, des composés organiques volatiles dont le benzène, le toluène, le méthane, le butane et l'hexane. Les particules sont principalement de nature minérale. Il y a seulement 13 % environ de composés

organiques constitués majoritairement par des organométalliques à base de fer, silice, magnésium et baryum [20].

Les teneurs en H.A.P. sont très faibles, voire négligeables [21]. Par contre, de nombreux métaux traces sont présents. Leurs teneurs, en l'absence de données, peuvent être considérées analogues à celles des matériaux neufs (Tableau 6).

Tableau 6 : Teneurs en métaux traces des garnitures de freins, en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Référence	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Shaheen [1975]	2 200	30 600	7 454	1 050	124
Muschack [1990] ⁽¹⁾	2 000	30 600	7 460	1 060	130

(1) concentrations estimées à partir des données publiées par Muschack [1990] [22].

Les particules générées se retrouvent intégralement réparties dans l'environnement routier, dans le cas des freins à disque. Pour les freins à tambours, une petite quantité des particules (environ 11 %) est retenue dans les tambours [21].

- Quantités de polluants disséminés

Les quantités de garniture qui se dispersent dans l'environnement routier ont été estimées par quelques auteurs (Tableau 7). Les valeurs recensées sont variables et les conditions de détermination ne sont pas précisées.

Tableau 7 : Taux d'usure des garnitures de freins, en $\text{mg}\cdot\text{veh}^{-1}\cdot\text{km}^{-1}$.

Référence	Taux d'usure
Malmquist et al. [1987] ⁽¹⁾	1,5
Muschack [1990] ⁽²⁾	15
Gabet [1991]	6

⁽¹⁾ chiffre cité par Hewitt et Rashed [29];

⁽²⁾ estimation à partir des données de Muschack [22].

Les flux de métaux et d'H.A.P. qui en résultent peuvent être déterminés (Tableau 8).

Tableau 8 : Flux polluants résultant de l'abrasion des garnitures de freins, en $\mu\text{g.veh}^{-1}.\text{km}^{-1}$.

Paramètre	Gamme d'émission
Chrome	3-33
Cuivre	46-460
Nickel	11,2-112
Plomb	1,6-16
Zinc	0,2-2
H.A.P.	négligeable

c- La carrosserie et autres pièces métalliques

De nombreuses parties métalliques des véhicules sont susceptibles de se corroder et de générer une pollution métallique. Les alliages à base de fer (acier et fonte) constituent une proportion élevée des matières premières utilisées pour la construction des véhicules (environ 75 %). Des alliages non ferreux (à base d'aluminium, zinc, cuivre, plomb...) sont également employés (environ 5 %) (Tableau 2).

La corrosion désigne une altération d'un métal ou d'un alliage par suite d'une réaction avec le milieu environnant [30]. Elle peut se développer suivant différents processus chimiques, électrochimiques ou biologiques qui n'interviennent en général pas indépendamment les uns des autres [31].

Ils dépendent d'un grand nombre de facteurs tels que la composition de l'alliage, son état de surface, la température, etc. L'atmosphère à température ambiante en milieu routier est le milieu corrosif, on parle de corrosion atmosphérique. Les métaux, alliages et revêtements métalliques peuvent y être corrodés, en particulier lorsque leurs surfaces sont mouillées.

Parmi les métaux susceptibles d'accéder de cette façon au milieu routier, il y a certains métaux traces :

- le zinc, présent dans l'acier galvanisé et la fonte perlitique ;
- le cuivre présent dans le bronze et la fonte perlitique ;
- le nickel présent dans la fonte perlitique.

A fin de limiter les phénomènes de corrosion, certains produits sont utilisés (peinture ou enduit). Cependant ces produits peuvent également être à l'origine d'une pollution métallique. Car ils contiennent de nombreux pigments riches en certains métaux traces tels que le plomb ou le cadmium.

d-1-2- Emissions liées à l'utilisation de fluides

a- Les différents types d'émission

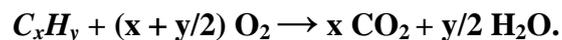
Les fluides utilisés dans un véhicule peuvent occasionner des émissions polluantes par le biais :

- des émissions à l'échappement (qui résultent de la combustion du carburant) ;
- des émissions évaporatives (essentiellement du carburant) ;
- des fuites (carburant mais aussi huile moteur, liquide de freinage...).

a-1- Les émissions à l'échappement

A l'échappement, les produits issus de la combustion du carburant sont retrouvés.

- **Réaction théorique** : les carburants d'usage courant (essence, gazole et carburants gazeux) sont des mélanges plus ou moins complexes d'hydrocarbures variés. La réaction théorique d'un hydrocarbure avec l'oxygène correspond à l'équation chimique suivante :



- En réalité les conditions réelles de la combustion ne donnent pas uniquement ces produits (gaz carbonique et de la vapeur d'eau), car il faut tenir compte de :
- la composition du combustible et notamment de la présence de soufre et d'additifs divers ;
- des conditions de la combustion qui ne sont jamais optimales (d'où une combustion incomplète) ;
- des réactions possibles des constituants de l'air, aux hautes températures induites par la combustion du carburant.

Ces raisons font que l'on trouve dans les gaz d'échappement, en plus ou moins grande quantité, les polluants suivants, émis sous forme de gaz ou bien d'aérosols [32] :

- du monoxyde de carbone ;
- des hydrocarbures : ils résultent à la fois d'une combustion incomplète du carburant et de transformations chimiques plus ou moins complexes, à partir des différents hydrocarbures présents initialement dans le carburant.
- des produits d'oxydation partielle (esters, aldéhydes...).

- des oxydes d'azote : l'oxyde nitrique peut se former par réaction de l'azote présent dans l'air admis et de l'oxygène en raison des températures atteintes pendant les phases de combustion et de détente [18].

- de composés métalliques, notamment plombés, qui résultent de la combustion des additifs contenus dans le carburant. Ils sont principalement émis sous forme de composés inorganiques particuliers [33] : il peut s'agir dans le cas du plomb, de composés halogénés relativement solubles, d'oxydes moins solubles ou de sulfates et carbonates peu solubles [34].

- de composés soufrés : ils proviennent de l'oxydation du soufre présent dans le carburant et sont émis principalement par les moteurs diesel, sous forme notamment de dioxyde de soufre gazeux.

- des particules : elles ont pour origine la combustion imparfaite dans le moteur, suivie de condensation et d'adsorption sur toute la ligne des gaz d'échappement [35].

Le tableau 9 récapitule la composition moyenne des gaz d'échappement, pour un véhicule léger essence et un diesel.

Tableau 9 : Composition volumique des gaz d'échappement [36].

Constituant	Moteur essence	Moteur diesel
Oxygène (en %)	1 - 17	1 - 20
Azote (en %)	75 - 80	75 - 80
Hydrogène (en %)	0 - 6	0 - 2,5
Eau (en %)	12 - 14	12 - 14
Dioxyde de carbone (en %)	0,7 - 15	1 - 14
Monoxyde de carbone (en %)	0,2 - 10	0 - 1
Hydrocarbures (en ppm (v))	100 - 1 000	0 - 500
Aldéhydes (en ppm (v))	40 - 300	0 - 30
Oxyde d'azote (en ppm (v))	100 - 2 000	100 - 1 500
Plomb (en % du plomb de l'essence)	70 - 80	faibles
Anhydride sulfureux (en ppm (v))	0,80	100 - 200
Particules	0,2 - 0,3 mg.g ⁻¹ d'essence	150 - 450 ppm

-Les facteurs qui influencent les émissions à l'échappement

De très nombreux facteurs influencent les émissions à l'échappement. Parmi les principaux, on peut citer :

*** les variables propres au véhicule :**

- mode de carburation (essence ou diesel) ;
- technologie utilisée (injection, carburation, pots catalytique ou d'oxydation) ;
- âge du véhicule et réglementation applicable ;
- entretien, réglage du véhicule, etc.

*** les variables propres à l'usage du véhicule**

- la charge ;
- la vitesse moyenne ;
- le taux d'accélération/décélération ;
- la température moteur ;
- la pente de la route ;
- l'altitude, etc.

- Cas des métaux traces

Aucune mesure d'émission à l'échappement n'a été recensée dans le cas des métaux traces. En ce qui concerne le plomb, métal le plus étudié du fait de sa présence notable dans les essences plombées, il est généralement admis que 75 % du contenu en plomb du carburant consommé est émis à l'échappement [29].

A partir de la consommation du véhicule sous certaines conditions d'utilisation et de la teneur en plomb du carburant utilisé, il est alors possible de calculer une émission unitaire. Pour les autres métaux, en l'absence d'informations supplémentaires, on peut, de même, considérer que 75 % du contenu métallique du carburant consommé est émis à l'échappement.

Différents auteurs ont évalué les teneurs en métaux traces des divers carburants (Tableau 10).

Tableau 10 : Teneurs en métaux traces des différents carburants, en mg.L⁻¹.

	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
<i>Essence</i>						
[Shaheen, 1975]	-	11,3	3	7,5	500,6	7,5
[Ward, 1990]	0,018-<1	<0,001-<0,3	0,005-4,5	<0,01-19,1	-	<0,2-5,2

Valeur réglementaire	-	-	-	-	150	-
<i>Essence sans plomb</i>						
valeur réglementaire	-	-	-	-	13	-
<i>Gazole</i>						
[Shaheen, 1975]	-	11,3	6	6	9,1	9,1
[Ward, 1990]	0,009-0,039	0,0002-0,0017	0,002-0,5	0,04-4,2	-	0,17-2,3

A titre indicatif, on peut noter, pour un véhicule léger, que :

- Selon Ter Haar et al. (1972, cités par Hedley et Lockley, 1975), les émissions de plomb dans l'atmosphère sont estimés à $29 \text{ mg.veh}^{-1}.\text{km}^{-1}$, à 70 km.h^{-1} , en moyenne.
- Newton et al. (1974, cités par Hedley et Lockley, 1975) les ont évaluées à $68 \text{ mg.veh}^{-1}.\text{km}^{-1}$, sous accélération [37]. Cependant, on peut souligner l'importance de la vitesse et de l'accélération qui conditionnent considérablement les émissions en plomb.

Des études néerlandaises plus récentes donnent des données suivants : pour un kilomètre moyen qui ne permet pas de distinguer le type de véhicule, les flux suivants sont déterminés : cadmium : $14,5 \mu\text{g.km}^{-1}$, chrome : $20,5 \mu\text{g.km}^{-1}$, cuivre : $3 \mu\text{g.km}^{-1}$, nickel : $20,5 \mu\text{g.km}^{-1}$, plomb : $2\ 892 \mu\text{g.km}^{-1}$, zinc : $27,7 \mu\text{g.km}^{-1}$ [38].

D'autres données plus détaillées sont fournies par Ahlvik et al., quelque soit le véhicule considéré, essence ou diesel, ils estiment les émissions de métaux par kg de carburant consommé à 0,01 mg pour le cadmium, 0,05 mg pour le chrome, 1,7 mg pour le cuivre, 0,07 mg pour le nickel et 1 mg pour le zinc [39].

a-2- Les émissions évaporatives

Trois types d'émissions évaporatives peuvent être différenciés :

- les pertes journalières : elles sont associées aux variations journalières de la température ambiante ;

- les pertes en marche : elles correspondent à celles du véhicule en mouvement. Le carburant s'évapore du réservoir chauffé par la haute température ambiante et la chaleur du système d'échappement ;
- les pertes dues au refroidissement du véhicule après usage [40].

Elles vont concerner les constituants les plus volatiles du carburant. Les principaux paramètres qui interviennent sont les types de carburant, réservoir (plastique ou métallique) et véhicule (carburation ou injection).

a-3- Les fuites de fluides

L'usure des véhicules peut conduire à l'apparition de fuites pour de nombreux fluides tels que le liquide de refroidissement, l'huile moteur, le liquide de freinage ou le carburant. La composition de ces fluides en fait des polluants potentiels en cas de fuites, notamment dans le cas de l'huile moteur (tableau 11).

Tableau 11 : Teneurs en métaux traces de divers fluides, en $\mu\text{g.g}^{-1}$ [41].

Type de fluide	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Huile moteur	-	3	17	9	1 060
Graisse de lubrification	0	0	0	0	164
Antigel	0	76	19	6	14
Fluide pour les freins	19	5	31	7	15
Fluide de transmission	0	0	21	8	244

Le dithiophosphate de zinc utilisé comme antioxydant dans les huiles de lubrification justifie la forte teneur en zinc de l'huile moteur. Les autres teneurs en métaux sont généralement faibles. Du cadmium peut également être associé au zinc. Lagerwerf et Spetch reportent des teneurs en cadmium de l'huile comprises entre 0,07 et 0,26 ppm [42].

d-2- Pollution chronique liée aux infrastructures routières

Les infrastructures routières participent également à la pollution chronique du milieu routier, notamment la chaussée et les barrières de sécurité.

d-2-1- La chaussée

Les enrobés sont des mélanges de granulats (gravillons, sables) et de bitume. Les granulats représentent environ 95 % du mélange et le bitume 5 %. Les propriétés de l'enrobé peuvent être améliorées par des additifs tels que des adhésifs, des polymères et divers matériaux de remplissage.

La complexité du bitume rend sa caractérisation chimique difficile. C'est un matériau hydrocarboné contenant des composés de diverses formes chimiques dont de nombreux hydrocarbures. Des traces de métaux tels que le vanadium, le nickel, le fer, le magnésium, le calcium... sont parfois présentes. La composition précise du bitume varie selon la source de pétrole brut et selon les modifications qui lui sont imposées. Les métaux apportés par le matériau granulaire sont fréquemment négligés.

Cependant, quand on considère la composition de l'enrobé et que l'on compare les quantités de métaux dans les granulats à celles contenues dans le bitume, il apparaît que le matériau granulaire pourrait être la source majeure de certains métaux [26].

Plusieurs auteurs indiquent des teneurs en métaux traces pour les enrobés (Tableau 12).

Tableau 12 : Teneurs en métaux traces des enrobés, en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Référence	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Shaheen [1975]	-	357	51	1170	102	164
Brinkmann [1985] ⁽¹⁾	1 - 1	340 - 360	30 - 80	800 - 1200	90 - 100	140 - 180
Muschack [1990] ⁽²⁾	-	360	50	1170	100	160
Lindgren [1996] ⁽³⁾	0,12	< 228	< 67,8	105,6	2,6	< 142,4
Lindgren [1996] ⁽⁴⁾	0,13	< 62,4	21,6	16,5	18,1	< 35,3

⁽¹⁾ résultats de deux analyses différentes, il ne s'agit pas d'une gamme ;

⁽²⁾ estimation à partir des données publiées par Muschack [22];

⁽³⁾ pour un mélange de gabbro et de bitume ;

⁽⁴⁾ pour un mélange de porphyre et de bitume.

L'usure est un processus complexe qui fait intervenir :

- des phénomènes naturels (rayonnement solaire, hydrolyse...) qui contribuent au vieillissement des enrobés et provoquent une évolution de leurs propriétés (résistance...),
- des facteurs anthropiques, liés à la circulation automobile : les actions répétées des frottements des pneumatiques et des charges des véhicules finissent par causer des dommages

graduels [43]. L'une des principales conséquences est l'arrachage de particules d'enrobés (Tableau 13).

Tableau 13 : Abrasion de la couche de roulement, en $mg.km^{-1}$.

Référence	Abrasion
Muschack [1990] ⁽¹⁾	3,8
Lindgren [1996] ⁽²⁾	11 - 24

⁽¹⁾ estimation à partir des données publiées par Muschack [22];

⁽²⁾ pour des conditions hivernales.

Peu de valeurs sont rencontrées dans la littérature. De plus, les données annoncées pour des conditions hivernales peuvent correspondre à des valeurs élevées du fait de l'utilisation de pneumatiques cloutés.

Une fois générés, les produits d'abrasion se retrouvent intégralement dans l'environnement routier.

Les émissions de métaux traces résultant de la synthèse des chiffres précités sont mentionnées dans le tableau 14. Les gammes de flux sont très larges. Pour les H.A.P., aucun chiffre n'a été avancé.

Tableau 14 : Flux polluants résultant de l'abrasion des chaussées, en $\mu g.veh^{-1}.km^{-1}$.

Paramètre	Hydrocarbures	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Flux	190-1 200	0,0004-0,02	0,2-8,6	0,08-1,9	0,06-28,8	0,01-2,4	0,1-4,3

Les peintures de marquage au sol sont également une source potentielle de métaux, en particulier de plomb [44].

d-2-2- Les glissières de sécurité

Les glissières de sécurité aux bords des routes et des autoroutes sont couramment réalisées en acier galvanisé. Ces glissières sont soumises à l'action de l'air, de l'eau... et se corrodent. Les eaux de pluie qui ruissellent sur ces glissières entraînent des polluants métalliques, en particulier du zinc. Baladès et al. ont mesuré, au cours de différents épisodes pluvieux, les teneurs en zinc d'eaux de ruissellement recueillies à la base d'une glissière, sur l'autoroute. Ils ont déterminé les charges en zinc apportées par un kilomètre de glissière, en fonction de la hauteur d'eau précipitée (Tableau 15) [45]. Les charges croissent avec la

hauteur d'eau, jusqu'à une hauteur de 30 mm. Au-delà, quel que soit la hauteur, la charge se stabilise aux environs de 100 g.km^{-1} de zinc.

Tableau 15 : Charges en zinc provenant d'un kilomètre de glissière de sécurité, en fonction de la hauteur d'eau précipitée [45].

Hauteur totale précipitée (en mm)	5	10	15	20	25	30
Charge en Zn (en g.km^{-1})	66	83	87,7	95,7	97	98

I-1-2- Les éléments en traces métalliques (ETM)

I-1-2-1- Généralités

Les métaux (hormis le mercure) sont à température ambiante (25°C) des solides ductiles et malléables, caractérisés par leur éclat, leurs conductibilités thermique et électrique. Les atomes ont tendance à perdre des électrons et diffèrent en cela des non-métaux.

Dans la classification périodique des éléments, les métaux comprennent les éléments du bloc s (alcalins et alcalino-terreux), ceux du bloc d (éléments de transition) et ceux du bloc p qui sont situés sous une diagonale allant du bore à l'astate, à l'exception de l'hydrogène, alors que les non-métaux sont situés au dessus de la diagonale du bloc p. Le long de la diagonale, on trouve les semi-métaux ou métalloïdes (Si, Ge, As, Se, Sb, Te) dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des métaux et celles des non-métaux.

Les métaux ont également une propriété chimique commune : leurs oxydes forment avec l'eau des hydrates basiques dont la basicité augmente généralement avec le poids atomique. Ils diffèrent donc en cela des métalloïdes dont les oxydes forment avec de l'eau des acides.

L'appellation « métaux lourds » est relativement floue [46]. Cette terminologie est souvent employée pour désigner un groupe de 65 micropolluants minéraux, de densité supérieure à 5 et pouvant former des sulfures [47-49]. L'arsenic (métalloïde) et le sélénium (élément non métallique) sont ainsi souvent classés abusivement dans cette catégorie [50].

Après modification de la classification de Pearson, proposaient d'abandonner le terme métaux lourds au profit d'une classification (Tableau 16) séparant les ions métalliques en trois classes [52]. Ces trois classes nommées A, B et C se différencient par la stabilité des complexes formés par des ions métalliques avec divers ligands.

Tableau 16 : Classification en fonction de l'affinité des ions métalliques pour différents ligands [51].

Classe A	Métaux ayant une forte affinité vis à vis des ligands contenant des atomes d'oxygène (O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ...).
Classe B	Métaux ayant une forte affinité vis à vis des ligands contenant des atomes d'azote ou du soufre (S^{2-} , CN^- , RS^- , R_2S , R_3As , H^+ , ...).
Classe C	Classe intermédiaire des métaux se liant indifféremment aux ligands à base d'oxygène, d'azote ou de soufre.

L'expression « Eléments en Traces Métalliques » (ETM) paraît être un bon compromis pour définir à la fois des éléments métalliques indispensables, des métaux non indispensables et des éléments non métalliques [48]. Les ETM présents dans les sols peuvent être classés dans deux groupes : les fonds géochimiques et les apports anthropiques.

Dans les sols, les métaux sont naturellement présents, sous des formes relativement peu mobiles et à faibles ou très faibles teneurs. Leur origine est liée à leur présence dans la roche mère, à des apports et des enrichissements associés aux phénomènes d'érosion, d'altération, d'éruption et de retombées volcaniques [48]. Mais ils ont aussi été souvent extraits de gisements ou déplacés d'un sol à l'autre par des actions anthropiques.

Trois sources anthropiques majeures d'éléments en traces minéraux dans les sols et l'environnement peuvent être distinguées :

- les sources directes d'origine agricole comme les amendements organiques, les engrais minéraux, les pesticides, et ainsi que l'épandage des déchets et des boues ;
- les sources indirectes par transport atmosphérique d'émissions des véhicules à moteur ou industrielles (activités minières, métallurgiques, dépôts de résidus urbains ou industriels) ;
- les sources par ruissellement des eaux superficielles sur des surfaces imperméabilisées chargées [53-54].

Les éléments les plus souvent impliqués dans les pollutions appartiennent aux classes B et classes C du Tableau 5, tels que Hg, Ag, Pb, Cu, Ni, Zn et Cd.

Les éléments traces métalliques sont présents dans les sols sous différents états, dans leur phase solide et leur phase liquide. La quantité existante dans la solution du sol représente normalement un infime pourcentage de sa totalité [55]. Les métaux se concentrent donc dans la phase solide du sol où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales (fig.3).

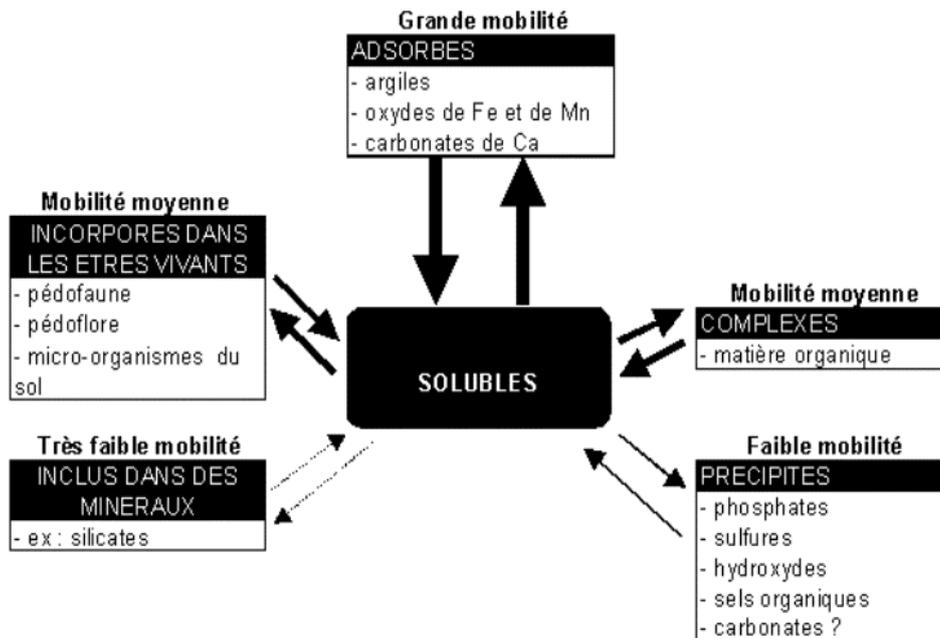


Figure 3 : Localisation des ETM dans les sols [55].

Selon Sposito, dans le sol, la concentration en ETM varie avec la profondeur [4]. En raison de leur très forte liaison avec les différentes phases solides, les ETM issus d'apports extérieurs vont s'accumuler en surface du sol, leur concentration va donc décroître avec la profondeur. Au contraire, dans le cas de sols formés à partir de roches mères, particulièrement riches en éléments métalliques, la teneur en ETM accroît avec la profondeur.

I-1-2-2- Toxicité des éléments traces métalliques (ETM)

L'accumulation des métaux dans les sols a pour conséquence des effets préoccupants sur l'équilibre des écosystèmes et sur leurs populations [56-57].

La toxicité des métaux pour les micro-organismes du sol est principalement due à leur capacité à établir des complexes stables avec les protéines ce qui peut altérer les sites [56]. Certaines activités enzymatiques microbiennes du sol sont particulièrement sensibles à l'apport de métaux : l'activité nitrogénase des bactéries fixatrices d'azote, les enzymes impliquées dans la biodégradation de composés organiques, ... [58].

D'autres effets toxiques des métaux pour les micro-organismes sont également relevés tels que : la création de complexes spécifiques pouvant perturber les fonctions cellulaires, la compétition entre les cations métalliques et les nutriments essentiels sur les sites disponibles de la membrane cellulaire, ... [56-57].

La toxicité de différents éléments en traces métalliques (ETM) pour un même organisme est donc difficile à établir, car elle dépend du type de sol, de la disponibilité de chaque métal, de l'état physiologique du micro-organisme, ... [59].

Le degré de tolérance est hiérarchisé : les champignons sont plus tolérants que les bactéries non actinomycètes, ces dernières elles-mêmes plus tolérantes que les actinomycètes.

Doelman *et al.* soulignent qu'en règle générale, les eucaryotes sont plus résistants aux éléments en traces minéraux que les procaryotes [60].

Les différents types d'effets possibles de neuf éléments en traces minéraux sur l'homme et l'animal sont présentés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Identification des dangers des éléments traces pour la santé animale et humaine [48].

	Bio-marqueurs	Immuno-toxicité	Cancérogénèse humaine	Cancérogénèse animale	Mutagénèse	Toxicité de	Toxicité d'organe
Plomb	plombémie Pb phanères ALA urinaire protoporphyrine- Zn sanguine	-	possible groupe IIB (Pb & inorganique)	reins, poumons, prostate, cerveau, surrénales	Clastogène	reproduction Fertilité (H)	Neurotox. (H, A) Néphrotox. (H, A) Hématotox. (H) Tox.cardiovasc. (H, A) Ostéotox. (H)
Cadmium	Cadmiémie Cd urinaire B micro-globuline urinaire	-	cancérogène* groupe I (CdII)	-	Mutagène (CdII) Abber.chromos.	Spermato-génèse (H)	Néphrotox. (H, A) Tox.cardiovasc. (A) Ostéotox. (H, A)
Mercure & Méthyle - mercure	mercurémie Hg phanères Hg urinaire	-	non cancérogène groupe III (Hg & inorganiques)	reins, poumons, prostate	Clastogène Abber.chromos. Anti-méiotique	MeHg fertilité Térogène HgII : anomalies du développement	Neurotox. (H, A) Néphrotox. (H, A)
Arsenic	As phanères	-	cancérogène groupe I	-	-	-	Neurotox. Lésions cutanées (H) Hématotox. Hépatotox. Tox.cardiovasc. (H)
Nickel	Ni plasmatique Ni urinaire	allergie cutanées	cancérogène* groupe I	poumons, sarcomes rhabdomyosarc. méningiome, mésothélios	Mutagène Abber.chromos.	Embryotox. (A) Térogène (A)	Néphrotox. (H, A) Tox.respiratoire (H, A) Tox.cutanée

Chrome	Cr sanguin Cr urinaire	allergies respiratoires	cancérogène* groupe I (CrVI)	bronches (chromate Zn, Ca, Sn)	Clastogène (CrVI) Mutagène (CrVI)	Fertilité (A)	Lésions cutanées (H) Hépatotox. (A)
Zinc	Zincémie Zn leucocytaire Métallothionéine érythrocytaire	due à la carence en Zn	Non	Non	Non	due à la carence en Zn	Neurotox. (H) Cardiotox. (H)
Sélénium	Se sanguin Se phanères	-	Non, mais effet protecteur	Non	Non	-	Altération des phanères (H, A) Croissance Pathologie de carence (H A)

(H : homme; A : Animal. *Seulement pour la voie respiratoire).

Bourrelier et Berthelin soulignent que ces effets toxiques dépendent étroitement de l'espèce considérée, de la voie d'exposition (inhalation, ingestion, pénétration cutanée, ...) et des niveaux d'expositions [48]. Il est ainsi distingué une toxicité aiguë (absorption en forte dose sur un court laps de temps) et une toxicité chronique (absorption à faible dose sur temps plus long). Il est important de souligner que la teneur ou dose n'est pour les éléments qu'une des caractéristiques de sa toxicité : dans de nombreux cas, il est essentiel de connaître sa spéciation, déterminante pour sa mobilité et sa biodisponibilité. C'est le cas par exemple de l'arsenic, beaucoup plus toxique (et plus soluble) sous forme de As (III) que sous la forme de As (V) [61-62].

D'après Bourrelier et Berthelin, quatre éléments se détachent nettement en ce qui concerne les risques pour la santé de certaines tranches de la population : le mercure, le plomb, le cadmium et l'arsenic. D'autres éléments souvent étudiés ne présentent des risques pour la santé que dans des situations rares, voire exceptionnelles : c'est le cas du chrome et du nickel, éléments en traces minéraux relativement abondants ; ou du sélénium, zinc et cuivre, oligo-éléments indispensables, dont la carence alimentaire présente un risque plus courant que la toxicité par excès [48].

En fin, tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilation de l'organisme. Cela est particulièrement vrai pour les éléments traces. Les éléments les plus souvent rencontrés comme phytotoxiques sont le cuivre, le manganèse, le nickel et le zinc [63]. En raison de la faible exposition humaine par ingestion directe, le

nombre d'éléments traces pouvant potentiellement contaminer l'homme est limité. Les métaux les plus toxiques pour l'homme sont le cadmium, le plomb et le mercure. Le plomb est un neurotoxique, spécialement dangereux pour les enfants, en raison de leur exposition plus fréquente ; contact direct avec les sols, ingestion de poussières de peinture à base de plomb ou de gaz d'échappement [64]. Le plomb n'est pas aussi toxique que le cadmium ou le mercure, et c'est probablement pour cela et pour ses nombreuses propriétés utiles commercialement qu'il est le plus utilisé des trois. En ce sens, le plomb présente un risque préoccupant pour la population.

Le tableau suivant (Tableau 18) présente une synthèse des effets majeurs sur la santé mis en évidence pour les éléments considérés.

Tableau 18 : Principaux effets associés aux éléments listés [65].

Elément	Effets
As	Toxique, possible cancérigène.
Cd	Hypertension, dommages sur le foie.
Cr	Cancérigène sous forme de Cr(VI).
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés.
Hg	Toxicité chronique et aiguë.
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possible cancérigène.
Pb	Toxique.
Se	Essentiel à faibles doses, Toxique à doses élevées.
Zn	Toxique pour les végétaux à de fortes teneurs.

I-1-3- Définitions d'un sol pollué ou contaminé

Le sol constitue une interface entre la roche, l'atmosphère et l'hydrosphère. Il s'est formé à partir des roches et comprend des constituants secondaires minéraux ou organiques dotés de propriétés spécifiques. Les éléments traces métalliques présents dans les roches, se concentrent au cours de la pédogenèse dans certains horizons et constituent des stocks, appelés fonds pédogéochimiques, qui préexistent dans le profil avant toute intervention humaine. D'après Baize, le fond pédogéochimique naturel local résulte de phénomènes

naturels géologiques et pédologiques [66]. Les teneurs en plomb et en zinc des fonds pédogéochimiques peuvent être extrêmement variables d'un sol à l'autre (Tableau 19).

Tableau 19 : Gammes de fond pédogéochimique naturel observés par différents auteurs (mg/Kg).

	(Baize, 1997)	(Alloway, 1995)
Plomb	10 à 30	15 à 106
Zinc	40 à 120	10 à 300

Il est indispensable de bien différencier la part des éléments traces métalliques qui est naturelle (géogène), constituant le fond pédogéochimique local, de celle qui résulte de contaminations d'origine humaine (anthropogène). Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes.

D'après la littérature, différentes définitions explicitant ce qu'est un sol pollué.

Selon Baize, « contamination » doit être employée pour les sols lorsqu'il y a des apports anthropiques importants mais sans effet apparent pour l'environnement. Par contre, il préconise le terme « pollution » lorsque des apports liés à des activités humaines ont des effets négatifs visibles sur l'environnement [66].

A la notion de contamination on peut associer deux idées :

- un accroissement des teneurs suite aux activités humaines, locales ou générales ;
- et un accroissement du risque de nuire aux fonctions des sols naturels.

Pour Ramade, le contaminant est un polluant présent à des quantités décelables dans l'environnement [67].

Pour Riviere, le polluant est défini comme un élément dangereux susceptible de présenter un risque pour les milieux et les organismes vivants [68]. Les termes « polluant » et « contaminant » sont la plupart du temps synonymes.

Des normes fixant les teneurs limites en métaux lourds dans les sols ont été définies dans divers pays (Allemagne, Pays Bas, Suisse, Canada...). Cependant la seule norme française relative à la qualité des sols est la norme AFNOR, qui a pour but de fixer les règles relatives à l'épandage des boues de stations de traitement des eaux usées urbaines sur les sols

à vocation agricole. Elle précise les teneurs totales maximales en éléments traces dans les boues et dans les sols susceptibles de les accueillir (Journal Officiel des Communautés Européennes du 12 juin 1986, réactualisé par l'arrêté du 8 Janvier 1998). Cette norme est très spécifique. C'est pourquoi en l'absence d'une norme française, ayant un domaine d'application plus étendu, les critères les plus communément utilisés pour juger si un sol est significativement contaminé ou pas, proviennent des normes néerlandaises présentées dans le tableau 20.

Tableau 20 : *Données bibliographique sur les concentrations en plomb et en zinc dans les sols en bordures de chaussée.*

Référence	Pays	Pb (µg/g)	Zn ((µg/g)
(Word et al., 1977)	Nouvelle Zélande	1564	480
(Warren et Bierch, 1987)	Angleterre	1769	972
(Ho et Tai, 1988)	Hong Kong	991	533
(Garcia et Millan, 1994)	Espagne	1372	1649
(Garcia et al., 1996)	Espagne	1453	2618
(Remy, 1998)	France	479	1949
(Dierkes et al., 1999)	Allemagne A31	276	759
(Dierkes et al., 1999)	Allemagne A42	290	1580
Valeur d'intervention	Pays bas	530	720

I-1-4- Modes de transport des polluants vers les sols

Les éléments traces métalliques sont transportés vers les sols selon deux processus [53, 69-71]. Le premier, concerne les retombées sèches ou humides. En effet, depuis le début de l'ère industrielle et le développement des transports, les apports atmosphériques se sont notablement amplifiés.

D'une part, le vent et l'atmosphère transportent des apports diffus aériens d'origine lointaine ou encore massifs localisés d'origine proche. Ces apports sont déposés de façon régulière et peuvent être absorbés directement par les plantes, mais la majorité pénètre dans les sols à partir de la surface.

D'autre part, les eaux de pluie lessivent l'atmosphère et solubilisent des éléments traces métalliques avant de tomber sur les sols. Puis intervient un second processus lié au lessivage des surfaces imperméabilisées par le ruissellement des eaux pluviales. Il est communément considéré comme le plus important. Une part de la pollution accumulée sur la chaussée est mise en solution dans les eaux de ruissellement ou entraînée par arrachement. La fig.4 situe ces différents modes de transport.

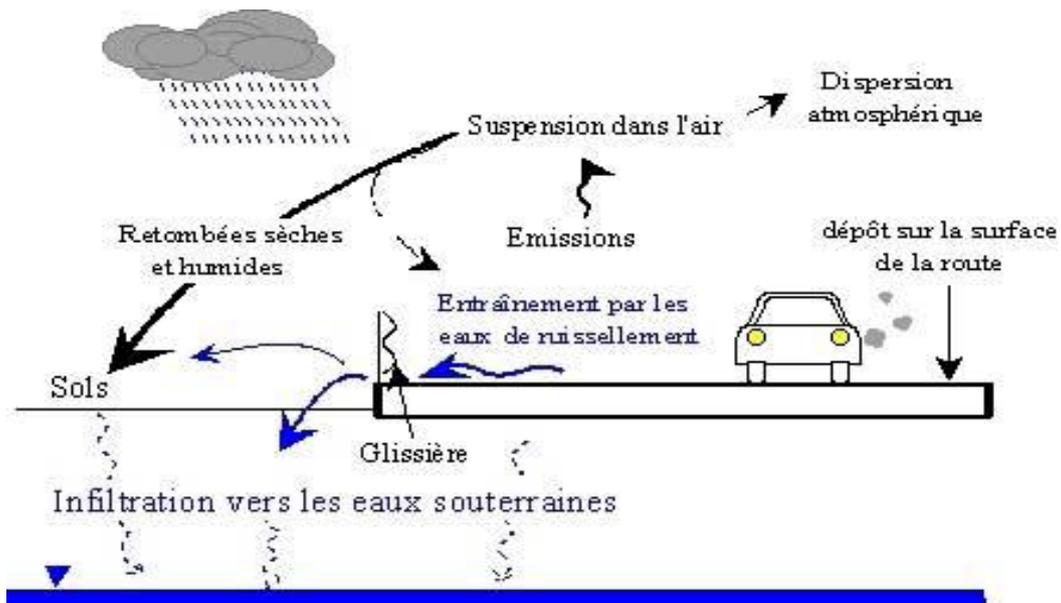


Figure 4 : Mode de transfert des émissions polluantes vers les sols et les eaux souterraines.

Les apports anthropiques en éléments traces métalliques vont modifier les teneurs présentes dans les sols.

I-2- Mécanismes de fixation et de relargage des métaux dans le sol

Les processus chimiques affectant la mobilité des métaux dans les sols sont les transferts des phases liquides vers les phases solides et inversement. Plusieurs mécanismes physico-chimiques interviennent au cours de ces transferts : l'échange ionique (ou adsorption non spécifique), l'adsorption spécifique (complexation de surface) sur les phases minérales, la complexation avec la matière organique et la précipitation et co-précipitation (fig.5). La solubilité des métaux lourds dépend de leur réactivité à l'interface solide-liquide.

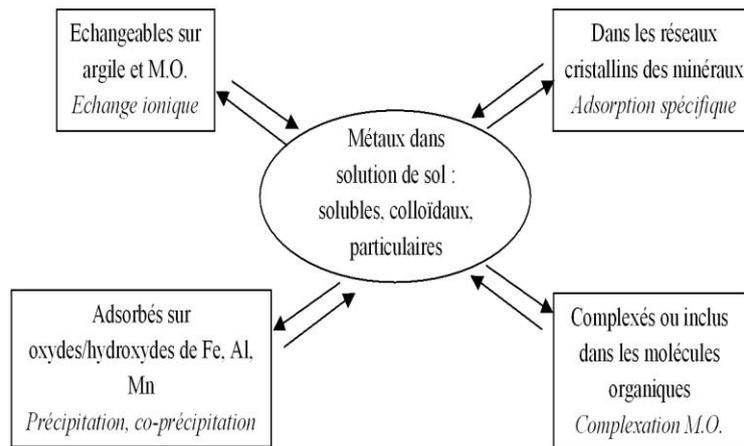


Figure 5 : Différentes formes et mécanismes de fixation des éléments traces dans les sols.

Les principaux constituants des sols susceptibles de fixer les éléments traces métalliques sont les argiles, les carbonates, la silice, les (hydr)oxydes de métaux principalement ceux de fer ou de manganèse et la matière organique. Les processus physico-chimiques de rétention peuvent intervenir simultanément avec une plus ou moins grande importance sur l'interaction totale entre les contaminants et les constituants du sol. Selon les conditions physico-chimiques du milieu un processus peut être prédominant, par rapport aux autres, mais il n'est jamais seul et il est souvent difficile pour les milieux complexes tels que les sols de déterminer quels mécanismes sont à l'origine de la fixation sur le sol [72].

I-2-1- Adsorption non spécifique

La surface du sol présente généralement une charge négative qui a pour origine soit la substitution isomorphique au sein du réseau cristallin (remplacement d'un cation trivalent par un cation divalent, par exemple), soit l'hydratation de surface des oxydes, à l'origine des groupements hydroxyles (OH) de surface :



$\equiv\text{S}$: représentant la surface solide.

Les cations métalliques en solution sont attirés par des interactions électrostatiques ou de type Van-der-Waals, vers les charges négatives. Une quantité équivalente de charges positives viennent compenser les charges négatives. C'est la double couche électrique (fig.6) [54].

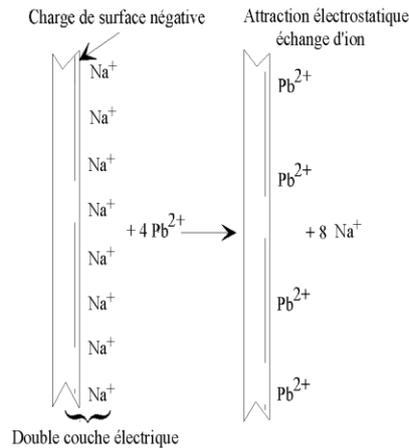
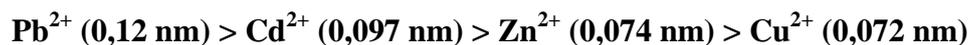


Figure 6 : Attraction électrostatique-processus d'échange d'ion [73].

Le cation qui n'est pas lié à la surface solide par une liaison covalente forme, avec sa sphère d'hydratation, un complexe de sphère externe (fig.7). Ce processus est appelé physisorption. C'est une réaction réversible contrôlée par la diffusion, la stoechiométrie et l'affinité de l'ion pour l'adsorbant. Les liaisons impliquées sont des liaisons de faible énergie. De ce fait, les cations sont facilement mobilisables lors de changements physico-chimiques dans le milieu.

D'après la loi de Coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et, à charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé [53].

L'ordre suivant est ainsi obtenu pour les éléments traces métalliques :



Ils peuvent être mis en solution suite à l'apport d'ions compétiteurs présentant une plus grande affinité pour le sol.

L'espèce métallique n'est pas directement en contact avec la surface mais par l'intermédiaire des molécules d'hydratation. La liaison électrostatique est une liaison relativement faible, ce qui induit que les éléments sont facilement mobilisables lors de changements physico-chimiques du milieu. Ils peuvent être mis en solution suite à un apport d'ions compétiteurs présentant de plus grandes affinités pour le sol.

L'augmentation de la force ionique, c'est à dire l'augmentation de la concentration des ions en solution, favorise l'échange ionique.

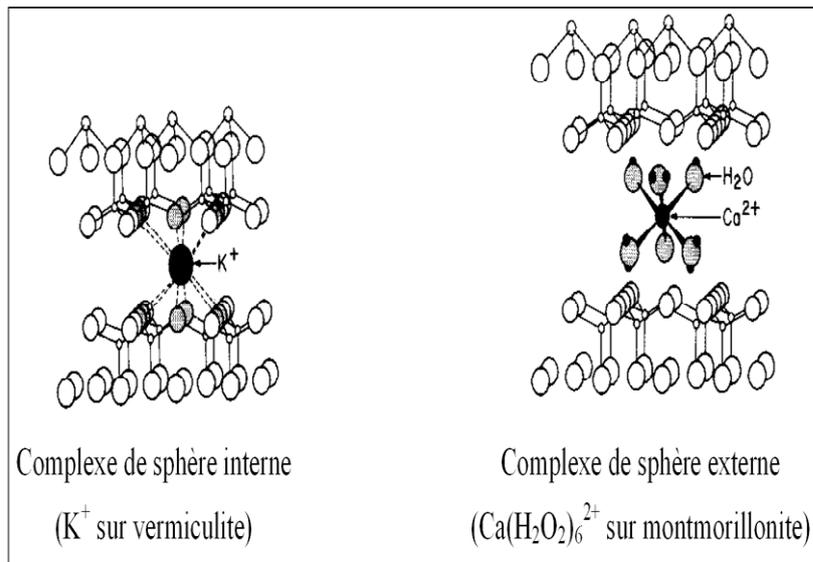


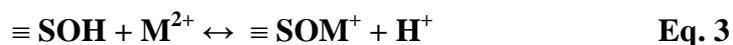
Figure 7 : Exemple de complexe de sphère interne et externe.

I-2-2- Adsorption spécifique

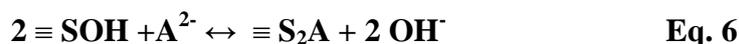
Cette réaction met en jeu des liaisons covalentes qui sont plus stables que les liaisons de faibles énergies vues précédemment. Ces liaisons covalentes s'établissent entre le groupement de surface et l'ion, sans qu'une molécule d'eau vienne s'interposer entre eux.

Cela aboutit à la formation de complexes de sphère interne (fig.7). On parle dans ce cas d'adsorption spécifique ou chimisorption, car les liaisons mises en jeu dépendent des groupes de surface et de l'ion considéré [74].

Les réactions d'adsorption spécifique font intervenir principalement les groupements OH (Eq. 1 et Eq. 2). Ces sites de surface peuvent jouer le rôle de ligands vis-à-vis d'un cation métallique (M²⁺, par exemple) (Eq. 3 et Eq. 4). Le mécanisme mis en jeu, en présence de cations, est le même qu'une réaction de complexation en solution, avec échange de protons :



Dans le cas de l'adsorption d'un anion (A²⁻, par exemple), le mécanisme se traduit par un échange d'ions HO⁻ :



Il est actuellement établi que les (oxy)hydroxydes métalliques, tout comme les aluminosilicates amorphes, sont les principaux constituants du sol qui interviennent dans les

réactions d'adsorption spécifique [75]. Les (oxy)hydroxydes de manganèse ont également une grande affinité pour certains ions métalliques comme Pb^{2+} , Cu^{2+} et Ni^{2+} .

La partie organique du sol possède également une grande affinité pour les cations métalliques par la présence de ligands ou de groupements fonctionnels qui peuvent former des complexes avec les métaux : groupes carboxyles, phénols, alcools et carbonyles.

Ce processus dépend fortement du pH. Les complexes formés, entre cations et ligands, sont d'autant plus stables que le pH augmente et inversement dans le cas des anions [74]. Les métaux complexés sur les phases solides peuvent ainsi être remis en solution lorsque les conditions du milieu sont modifiées, car les réactions mises en jeu sont réversibles.

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 [4]. Les ions mis en jeu sont généralement considérés comme des ions spécifiques.

L'adsorption spécifique ou la chimisorption est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions métalliques [73]. Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargée négativement d'oxydes ou d'hydroxydes de fer d'aluminium ou de manganèse [53].

En effet, la réaction d'adsorption, engendrant la formation de complexes de sphère interne peut être décrit selon le processus suivant [54] :



C'est pourquoi, la valeur du pK (constante d'équilibre) de la réaction d'hydrolyse détermine l'efficacité de l'adsorption de différents métaux. L'adsorption spécifique augmente quand la valeur de pK diminue. Dans le cas du cuivre et du plomb qui ont le même pK, c'est le plomb avec sa plus grande taille ionique qui est le plus fortement adsorbé. Alloway donne un ordre d'accroissement de l'adsorption [53] :



Il est maintenant établi que les oxy-hydroxydes métalliques, tout comme les aluminosilicates amorphes sont les principaux constituants du sol qui interviennent dans les

réactions d'adsorption spécifiques définissent le même ordre d'affinité des métaux pour les oxydes : $Pb > Cu > Zn$ [53, 73, 75]. Les oxydes de manganèse sont connus pour leur grande sélectivité envers certains ions métalliques comme Pb^{2+} , Cu^{2+} ou Ni^{2+} . Le métal est retenu par coordination directe avec l'oxygène.

L'accumulation particulière du métal apparaît comme le résultat de la force de la liaison covalente formée avec le site de surface [75]. De plus, après avoir été adsorbés à la surface du minéral, les métaux lourds peuvent diffuser à l'intérieur de minéraux comme la goethite, l'illite, la smectite ou autres. La part relative de la diffusion du métal à l'intérieur du minéral augmente avec le pH, atteignant un maximum pour la valeur de pK telle que $M^{2+} = MOH^+$ à la surface du minéral. Au-dessus de ce pH, $MOH^+ > M^{2+}$ et la part de la diffusion décroît [53].

L'adsorption spécifique se déroule en plusieurs étapes : dans un premier temps, il y a adsorption de surface puis diffusion et adsorption internes.

L'adsorption spécifique par complexation de sphère interne fixe plus fortement les éléments traces métalliques sur les surfaces solides que la complexation de sphère externe. Le pH est le principal paramètre pouvant influencer la stabilité de ces liaisons et par suite favoriser ou nuire à ce mécanisme de fixation.

I-2-3- Complexation

Les ions métalliques peuvent être complexés avec la matière organique 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 [54].

Une réaction de complexation se produit quand un cation métallique réagit avec un anion ayant une fonction de ligand. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électrons comme O, N et S.

Ces éléments sont contenus dans :

- les groupements de surface basiques : $.NH_2$ (amine), $=O$ (carbonyle), $-OH$ (alcool) et $.S-$ (thioether) ;
- les groupements acides : $COOH$ (carboxyle), $-OH$ (énolique) et $.SH$ (thiol).

D'après Alloway, les groupes carboxyles jouent un rôle prédominant dans les liaisons métal-acide humique ou fulvique [53].

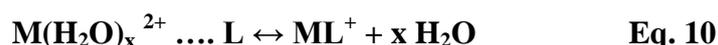
On peut représenter la complexation d'un ion métallique Me^{m+} en solution avec un ligand anionique $\equiv R-L^{-}$ contenu dans un matériau humique de la façon suivante :



La liaison est appelée covalente coordinante car seuls les ligands fournissent les électrons de liaison et le composé est désigné sous le terme de composé coordinant. Si un ligand contient plusieurs paires d'électrons libres, alors il est multidentate. La complexation par des ligands multidentates est appelée chélation. Elle permet de former des complexes plus stables que les monodentates [73].

Comme la plupart des ligands organiques contiennent plus d'un donneur d'électrons, des complexes chélatés sont formés avec les ions métalliques [54]. Bien que la liaison du métal sur la matière organique puisse être vue comme un échange d'ions entre un proton (H^{+}) et un ion métallique sur un groupe fonctionnel acide, le fort degré de sélectivité de la matière organique pour certains métaux, suggère fortement que le métal soit coordonné directement (complexe de sphère interne) avec le groupe fonctionnel [76].

La complexation de sphère interne peut conduire à la complexation de sphère externe à un fort niveau de sorption, avec un équilibre sphère interne sphère externe de la forme :



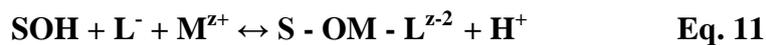
Cet équilibre est sensible à l'occupation des sites par le métal, au pH et à l'état d'hydratation.

L'élévation du pH augmente l'ionisation des groupes fonctionnels, ce qui favorise la complexation de sphère interne, et accroît la stabilité des complexes. Les liaisons multidentates, incluant la chélation provoquent également une augmentation de stabilité pour le complexe métal-organique en augmentant l'entropie totale du système [76].

En général l'ion métallique le plus électronégatif est lié le plus fortement à la matière organique.

Les complexes formés entre le zinc et les substances humiques ne sont pas très stables [53]. A l'inverse, le plomb est fortement lié à la matière organique. Le plomb (Pb^{2+}) acide faible selon la théorie acide-base de Lewis, est préférentiellement adsorbé sur les bases faibles contenant des ligands sulfures. La présence de ces ligands dans les sols organiques peut générer une très forte affinité pour cet élément. Le plomb est rapidement adsorbé par complexation de sphère interne avec une grande énergie de liaison. Comme une plus grande énergie intervient dans la liaison entre le ligand et le plomb, la désorption nécessite une grande énergie d'activation et est très lente [76].

Bourg, il distingue la complexation « en solution » de la complexation de « surface », qui a pour conséquence la rétention, par adsorption, du métal sur la matrice solide [77]. Les complexes métalliques sont susceptibles de s'adsorber, quelque fois encore plus fortement que le métal libre. Ce phénomène s'explique par la formation de complexes ternaires de surface de deux types, selon que le complexe s'adsorbe comme un anion ou comme un cation.



La complexation entre un métal et un ligand est régie par l'affinité du métal pour le ligand. Ce principe est la base de l'extraction des éléments traces métalliques par un agent complexant. Si cet agent présente des ligands ayant une plus forte affinité pour les éléments traces métalliques que ceux de la matrice solide et s'il forme des complexes plus stables que ceux présents dans le sol, alors les complexes associés à la phase solide du sol, seront extraits et transférés en phase liquide.

I-2-4- La précipitation et la co-précipitation

Elles font partie des principaux mécanismes de rétention des métaux traces dans les sols [73].

La précipitation peut avoir lieu dans les pores du sol où se trouve la solution aqueuse ou bien à la surface des particules solides.

Dans la solution du sol, les métaux précipitent surtout sous forme de carbonates, sulfures et hydroxydes [78]. Dans le cas des carbonates, à partir des produits de solubilité, l'ordre suivant de précipitation peut être établi :



La précipitation est favorisée par une augmentation de pH et par une concentration élevée en solutés. Elle dépend par ailleurs de paramètres tels que la température, les conditions d'oxydoréduction, ...

A la surface des particules, des réactions de précipitation ont lieu quand le transfert de solutés de la phase aqueuse vers l'interface se traduit par l'accumulation d'une nouvelle substance solide [73]. Elles peuvent avoir lieu alors même que les conditions de précipitation en solution ne sont pas satisfaites [79]. La surface agit comme un catalyseur de la réaction.

La co-précipitation est définie comme une précipitation d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments, sans qu'il y ait de véritable contrôle de la réaction [53]. Il est généralement difficile de distinguer les processus de chimisorption et de précipitation. La plus importante réaction de précipitation pouvant intervenir dans le sol est une réaction d'hydrolyse faisant intervenir le ligand OH⁻. Cette réaction d'hydrolyse peut engendrer une précipitation avec les hydroxydes si la concentration du métal et de OH⁻ excède la valeur du produit de solubilité K_s.

La dissolution de l'hydroxyde est la suivante :

$$Me(OH)_m(s) + mH^+ \Leftrightarrow Me^{m+} + mH_2O \dots \dots K_s = \frac{\{Me^{m+}\}}{\{H^+\}^m} \quad \begin{array}{l} \text{réacti} \\ \text{on de} \end{array}$$

L'hydrolyse augmente avec le pH.

La précipitation comme la co-précipitation sont des phénomènes réversibles, pouvant intervenir à la fois dans les procédés de rétention ou de désorption des éléments métalliques traces, car ils dépendent de paramètres pouvant être modifiés lors de changements des conditions physico-chimiques du milieu comme le pH et la concentration d'éléments en solution.

I-2-5- Principaux facteurs influençant la rétention des éléments en traces minéraux

Il a été montré précédemment que la rétention des éléments en traces minéraux dans les sols peut s'expliquer par plusieurs mécanismes physico-chimiques impliquant une grande variété de facteurs. La diversité des mécanismes mis en jeu rend difficile l'étude exhaustive des facteurs bio-physico-chimiques affectant le comportement des éléments dans les sols.

Les principaux facteurs sont présentés dans les paragraphes suivants au regard des mécanismes d'interactions sol / éléments en traces métalliques.

I-2-5-1- Facteurs physico-chimiques

- **pH** : Dans les sols, les protons sont fournis essentiellement par la dissociation du 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 [48].

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 indirect).

- **Effet direct** : l'acidité de la solution du sol augmente généralement la solubilité des éléments en traces métalliques en modifiant l'équilibre de répartition des métaux entre la phase liquide (élément solubilisé) et solide (précipité). Le pH du milieu influence ainsi leur spéciation et leur mobilité. Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , ...), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des particules du sol et donc augmente la fixation des cations par le sol [53]. Au contraire, lorsque les éléments sont stables sous forme anionique ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , ...), la solubilité augmente avec le pH [80].

- **Effet indirect** : en condition acide, les sites échangeables sont occupés par les protons (H^+) entraînant alors la libération des espèces adsorbées sur la matière organique et les argiles (phénomène de compétition entre les protons et les cations métalliques).

Les carbonates tels que la calcite se dissolvent partiellement lorsque le pH augmente, entraînant ainsi la libération des éléments qui leur sont associés.

Le pH influence également fortement les phénomènes d'adsorption entre les particules du sol et les éléments en traces métalliques, car il détermine la charge de surface des particules solides [54].

En effet, en présence d'eau les groupes fonctionnels des particules du sol (-OH, -COOH, -NH₂) acceptent ou libèrent des protons, selon les conditions de pH du milieu. L'association de protons avec la surface à faible pH lui confère ainsi une charge positive,

tandis que la dissociation de protons, en conditions moins acides, lui confère une charge négative [54].

Pour évaluer le risque de mobilisation de ces éléments dans le sol, il apparaît aussi important de connaître le pouvoir tampon du sol, c'est-à-dire sa capacité à maintenir le niveau de pH naturel malgré l'apport de substances acides ou basiques, et conserver ainsi des conditions favorables à l'immobilisation des éléments [73].

- Conditions d'oxydo-réduction

Dans les sols, les principaux éléments mis en jeu dans les réactions d'oxydo-réduction sont : C, N, O, S, Mn et Fe. Il existe 3 voies par lesquelles les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité des éléments en traces minéraux dans les sols :

- le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même peut influencer directement sa solubilité et sa mobilité, comme l'oxydation du Cr (III) en Cr (VI) nettement plus mobile (effet direct) ;
- la formation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément : la solubilisation des oxydes, (oxy)hydroxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, en conditions réductrices et à pH acide, est d'ailleurs considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses (effet indirect) [48] ;
- le changement de l'état d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément pour former un complexe soluble (effet indirect) : l'oxydation des sulfures en sulfates, par exemple, permet de solubiliser les éléments associés. Inversement la réduction des sulfates en sulfures en conditions très réductrices, peut conduire à la précipitation de sulfures métalliques dont le produit de solubilité est très faible [53].

Le pH est également influencé par les conditions oxydo-réductrices de la solution de sol ; des conditions réductrices ont en effet tendance à entraîner généralement une augmentation du pH, alors que des conditions oxydantes le diminuent. La mobilité des éléments en traces minéraux sera donc fortement influencée, directement et indirectement comme précisé précédemment, par les effets combinés du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh) [80].

Les travaux de Förstner, présentés dans le Tableau 21, résument le degré de mobilité relative des ETM en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction [81].

Tableau 21 : Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité ETM du sol [81].

Mobilité relative	pH.		Potentiel redox.	
	Neutre - alcalin	Acide	Oxydant	Réducteur
Très haute	Se, Mo.	B.	B.	-
Haute	As.	Zn, Cd, Hg, Co, Ni, Mn.	Mo, Se.	-
Moyenne	Mn.	Cu, Al, Pb, Cr.	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd.	Mn.
Basse	Pb, Fe, Zn, Cd, Tl.	Fe (III), Tl.	Pb, Tl.	Fe, Zn, Co, Ni, Tl.
Très basse	Al, Cr, Hg, Cu, Ni, Co.	Mo, Se, As.	Al, Cr, Fe, Mn.	Al, Cr, Hg, Cu, Se, B, Mo, Cd, Pb.

- Force ionique

La solution du sol se compose d'eau, de substances minérales dissoutes constituées essentiellement de divers anions (nitrates, bicarbonates, chlorures, sulfates) et cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+), et de matières organiques dissoutes dont la composition est similaire à celle des acides humiques et fulviques [82].

La présence de matières organiques dissoutes telles que les substances humiques et fulviques modifie de façon très significative le comportement des cations métalliques. La concentration (totale) en un cation augmente avec la formation de complexes organométalliques [57].

La force ionique est déterminée par la teneur en sels solubles de la solution du sol. Plus la force ionique est élevée, plus l'adsorption de l'élément par la matrice est faible.

La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption de l'élément par le sol, en favorisant la formation de complexes d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. Cependant, l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charges électriques peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément [83-84].

- Température et humidité du sol

Elles jouent un rôle indirect en favorisant l'activité biologique du sol, et donc la production de substances acides ou complexantes issues de la biodégradation de matières organiques. L'élévation de la température agit directement sur la dissolution de composés fixant les ETM, facilitant ainsi leur absorption par la flore.

I-2-5-2- Facteurs microbiologiques

Les micro-organismes présents dans le sol se différencient par leur très grande diversité métabolique [46, 85, 86].

Les micro-organismes agissent sur la mobilité des éléments en traces minéraux dans le sol par la mise en oeuvre de diverses voies métaboliques qui influent sur leur spéciation et aboutissent, soit à leur solubilisation dans la phase liquide, soit à leur précipitation [85, 87].

Par ailleurs, certains micro-organismes ont la capacité d'utiliser comme donneur ou comme accepteur d'électrons des éléments ou composés métalliques [88-89]. Ils peuvent ainsi catalyser, c'est à dire accélérer considérablement, des modifications de la valence et/ou de la forme chimique des éléments ou composés en question. Les micro-organismes ont alors une action directe sur les polluants métalliques dont le métabolisme peut entraîner des changements considérables de solubilité. Dans d'autres cas, l'activité microbienne du sol à partir de substrats autres que les polluants considérés est susceptible d'induire des modifications importantes des conditions physicochimiques (pH et Eh notamment) de l'environnement des espèces métalliques [85-86].

La modification de cet environnement et/ou la libération de métabolites organiques ou inorganiques par les micro-organismes peuvent modifier la solubilité des polluants métalliques. On parle alors de l'action indirecte des microorganismes du sol [87].

A la fin, dans les sols, les éléments en traces minéraux existent donc sous différentes formes physico-chimiques, du fait d'interactions entre solutés et surfaces réactives minérales, organiques ou biologiques. Ces interactions influencent la spéciation des éléments en traces minéraux, affectant de fait leur mobilité [77]. Ils peuvent ainsi être rencontrés dans les sols sous forme d'ions libres (hydratés), sous forme de divers complexes avec des ligands organiques ou inorganiques, sous forme adsorbée ou co-précipitée. [54, 77]. Ils sont ainsi associés de façon variée aux différents constituants du sol [66].