



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Par :

M^{elle} Taiba BENSEGHIER

Sur le thème

Contribution à l'étude de la pollution métallique (Cd, Co, Cu, Cr, Pb, Ni et Zn) dans quatre sols agricoles de l'ouest d'Algérie et évaluation d'un test de dépollution

Soutenue publiquement le 17/10/ 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MOKHTARI Malika	Professeur	Univ. Tlemcen	Présidente
Mme ABDI-BOUHADJERA Keltoum	Professeur	Univ - SBA	Directrice de thèse
Mme BENGHAREZ Zohra	Professeur	Univ - SBA	Examinatrice
Mme ZIZI Zahia	Professeur	Univ - SBA	Examinatrice
Mme LOUHIBI Samira	Professeur	Univ- Tlemcen	Examinatrice

Dédicaces

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

A mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères Chouaib, Yaakoub et Mohamed dorra et ma chère sœur

Abeer.

Puisse Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout réussite.

A mes chères amies Fatma, Fatima et khadidja,

Qui m'a aidé et supporté dans les moments difficiles.

A tous ceux que j'aime.

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université Abou Bekr BELKAID, sous la direction de Madame **BOUHADJERA Keltoum**, Professeur à l'université de Sidi belabbes à qui J'adresse mes vifs remerciements et toute ma gratitude pour son aide, son soutien, sa patience qu'elle m'a apporté en vue de concrétiser ce travail et je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour les encouragements.*

*Il m'est agréable d'exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements à Madame **MOKHTARI Malika** Professeur à l'université de Tlemcen pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens également à remercier Mme **BENGHAREZ Zohra** Professeur à l'université d'UDL-SBA et Mme **ZIZI Zahia** Professeur à l'université d'UDL-SBA, et Mme **LOUHIBI Samira** Professeur à l'université de Tlemcen qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je souhaite leur exprimer ici toute ma gratitude.*

*Mes remerciements s'adressent aussi aux personnels de l'usine de **Djbel el Onk** pour m'avoir envoyer des échantillons de la roche phosphaté, à **Madame Salhli***

F., responsable du laboratoire de génie civile pour nous avoir aidé à faire les analyses granulométriques, pour le dosage du calcaire totale.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Enfin, je remercie affectueusement ma famille et mes amies.

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Le sol.....	5
2. Les constituants du sol.....	6
2.1. Phase gazeuse.....	7
2.2. Phase liquide.....	8
2.3. Phase solide.....	8
2.3.1. Minéraux primaire (minéraux sableux).....	9
2.3.2. Minéraux secondaire (minéraux argileux).....	9
2.3.3. Oxydes et hydroxydes.....	9
2.3.4. Carbonates.....	9
2.3.5. Matière organique.....	10
2.4. Couleur du sol.....	10
3. Eau et irrigation.....	11
4. Définitions d'un sol pollué ou contaminé.....	12
5. Les sols et les métaux.....	13
5.1. Les différents types de métaux.....	14
5.2. Eléments traces métalliques (ETM).....	14
5.3. Source d'éléments traces métalliques dans l'environnement.....	17
5.3.1. Fond géochimique.....	17
5.3.2. Généralité sur le cycle géochimique des éléments traces.....	17

SOMMAIRE

6. Les différentes origines des pollutions par les ETM.....	21
6.1. Origines des éléments traces métalliques à proximité des axes routiers.....	21
6.1.1. La pollution chronique.....	23
6.1.2. La pollution saisonnière.....	25
6.1.3. La pollution accidentelle.....	25
6.1.4. La pollution temporaire.....	25
7. Notions générales sur les ETM.....	27
7.1. Définition.....	27
7.2. Particularités des ETM.....	27
7.2.1. L'Arsenic (As).....	27
7.2.2. Le Cadmium (Cd).....	27
7.2.3. Le Cobalt (Co).....	28
7.2.4. Le Chrome (Cr).....	28
7.2.5. Le Cuivre (Cu).....	28
7.2.6. Le Nickel (Ni).....	29
7.2.7. Le Plomb (Pb).....	29
7.2.8. Le Zinc (Zn).....	29
7.3. La toxicité des éléments traces métalliques.....	30
7.4. Spécificités de la pollution par les métaux.....	33
7.4.1. La mobilité des éléments traces métalliques.....	35
7.4.2. Facteurs influençant la mobilité.....	36
7.4.2. 1. pH du sol.....	36
7.4.2. 2. Potentiel d'oxydoréduction.....	37
7.4.2. 3. Température et humidité du sol.....	39
8. Différentes sources de Phosphate pour l'immobilisation des métaux lourds.....	39

SOMMAIRE

8.1. Amendements avec apatite.....	40
8.2. Amendements au phosphate naturel.....	43
8.3. Amendements avec d'autres matériaux à base de phosphore.....	45
8.4. Amendements de phosphate mixte.....	46

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALE

1. Origine des échantillons.....	47
2. Préparation des échantillons de sols.....	51
2.1. Prélèvement.....	51
2.2. Echantillons brutes.....	52
2.3. Transport.....	52
2.4. Séchage.....	53
2.5. Quartage.....	53
2.6. Tamisage.....	53
3. Caractérisation physico-chimique des échantillons.....	54
3.1. Granulométrie.....	54
3.1.1. Granulométrie par tamisage.....	55
3.2. Acidité du sol (pH_{eau} , pH_{KCl} , $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$).....	56
3.3. Humidité résiduelle.....	57
3.4. Conductivité électrique.....	58
3.5. Détermination de la teneur en carbonate (Méthode du calcimètre).....	59
3.6. Mesure de la capacité d'échange cationique.....	61
4. Extraction des éléments traces métalliques.....	61
4.1. Détermination des teneurs totales en éléments traces métalliques.....	61
4.1.1. Extraction à l'eau régale.....	63
4.1.2. Extraction à l'eau régale, permanganate de potassium et l'acide oxalique.....	63
4.1.3. Extraction à l'acide nitrique et l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène).....	63
4.2. Extraction séquentielle.....	64

SOMMAIRE

4.2.1. Protocole d'extraction séquentielle de Tessier et al et Xiaojuan et al.....	65
4.2.1.1. Fraction échangeable (acido-soluble).....	65
4.2.1.2. Fraction réductible.....	65
4.2.1.3. Fraction oxydable.....	65
4.2.1.4. Fraction résiduelle.....	66
4.3. Extraction simple.....	68
4.3.1. Extraction au chlorure de calcium.....	69
5. Évaluation des risques écologiques potentiels.....	69
6. Etude de l'immobilisation des métaux lourds dans les sols contaminés en utilisant des amendements phosphatés.....	70
6.1 Les amendements de sol.....	71
6.2. Expérience d'incubation.....	71
6.2.1. Procédure de lixiviation.....	72
7. La méthode d'analyse des éléments traces métalliques.....	73
7.1. Dosage des métaux lourds par la Spectroscopie d'absorption atomique.....	74

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

I. Evaluation minérale de la contamination des sols en domaine routier et agricole	
1. Analyse du sol.....	75
1.1. Analyse granulométrique des sols agricoles par tamisage.....	75
1.2. Analyse physico-chimique des sols agricoles.....	83
1.2.1. Acidité du sol (pH).....	83
1.2.2. L'humidité résiduelle (H en %).....	85
1.2.3. Conductivité électronique.....	86
1.2.4. Teneur de carbonate.....	89
1.2.5. Capacité d'échange cationique.....	90
1.3. Détermination des teneurs totales en éléments traces métalliques.....	91
1.3.1. Extraction à l'eau régale.....	91

SOMMAIRE

1.3.2. Extraction à l'eau régale, permanganate de potassium et l'acide oxalique.....	95
1.3.3. Extraction à l'acide nitrique et l'eau oxygénée.....	99
1.4. Extraction séquentielle.....	107
1.4.1. Fraction échangeable.....	107
1.4.2. Fraction réductible.....	108
1.4.3. Fraction oxydable.....	110
1.4.4. Fraction résiduelle.....	138
<i>Le Cadmium</i>	118
<i>Le Cobalt</i>	118
<i>Le Cuivre</i>	120
<i>Le Nickel</i>	120
<i>Le chrome</i>	121
<i>Le Zinc</i>	122
<i>Le Plomb</i>	123
1.5. Mise en évidence du risque de danger de la pollution détectée.....	123
1.6. Extraction simple (solution saline).....	127
II. Calcul de l'indice de risque écologique.....	130
III. Corrélation entre les ETM et les paramètres physico-chimiques dans les sols...	133
IV. Etude de l'influence du trafic routier sur les sols.....	138
V. Etude d'un procédé d'immobilisation des ETM par différents matériaux phosphatés.....	145
V.1. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols.....	145
V.2. Procédure d'incubation par la roche phosphatée (RP).....	145
V.2.1. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation d'une semaine par la roche phosphatée (RP).....	145
V.2.2. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 49 jours par la roche phosphatée (RP).....	146

SOMMAIRE

V.2.3. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 72 jours par la roche phosphatée (RP)	146
V.3. Procédure d'incubation par la roche phosphatée activée (RPA).....	146
V.3.1. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation d'une semaine par la roche phosphatée activée (RPA).....	146
V.3.2. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 49 jours par la roche phosphatée activée (RPA).....	148
V.3.3. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 72 jours par la roche phosphatée activée (RPA).....	149
V.4. Procédure d'incubation par l'acide oxalique (AO).....	152
V.4.1. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation d'une semaine par l'acide oxalique (AO).....	152
V.4.2. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 49 jours par l'acide oxalique (AO).....	156
V.4.3. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 72 jours par l'acide oxalique (AO).....	156
V.5.2. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation de 49 jours par la roche phosphatée (RP).....	157
V.5.3. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation de 72 jours par la roche phosphatée (RP).....	158
V.6. Procédure d'incubation par la roche phosphatée activée (RPA).....	159
V.6. 1. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation d'une semaine par la roche phosphatée activée (RPA).....	159
V.6.2. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation de 49 jours par la roche phosphatée activée (RPA).....	160
V.5.3. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation de 72 jours par la roche phosphatée activée (RPA).....	161
V.6. Procédure d'incubation par l'acide oxalique (AO).....	162

SOMMAIRE

V.6.1. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation d'une semaine par l'acide oxalique (AO).....	162
V.6.2. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation de 49 jours par l'acide oxalique (AO).....	162
V.6.3. Etude de la lixiviation des ETM par CaCl_2 des sols après incubation de 72 jours par l'acide oxalique (AO).....	163
V.7. Effet des matériaux phosphatés sur la spéciation des ETM	166
CONCLUSION GENERALE.....	226
REFERENCES.....	229

Liste d'abréviations

CEC : capacité d'échange cationique

H% : Humidité résiduel en pourcentage

Meq : Milliéquivalent

NF : norme française

pH : potentiel d'hydrogène

j : jour

ERI : risques écologiques potentiels

RP : roche de phosphate

RPA : roche de phosphate activé

AO : Acide oxalique

ETM : éléments traces métallique

e : extraction à l'eau régale

k : extraction au KMNO_4

h : extraction à l'eau oxygéné

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Concentrations de quelques éléments traces métalliques dans les sols « normaux » et dans la lithosphère

Tableau I.3 : Liste non exhaustive de la provenance des métaux lourds et métalloïdes dans l'environnement

Tableau I.4 : Concentrations seuils (en mg/kg de sol) en cadmium, cuivre, plomb et zinc fixées par la norme AFNOR

Tableau 1.5 : Normes de concentrations des ETM pour quelques sols, en mg/kg de MS¹ (Cd : cadmium, Co : cobalt, Cr : chrome, Cu : cuivre, Ni : nickel, Pb : plomb et Zn : Zinc)

Tableau 1.6 : Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité

Tableau I.7 : Principaux effets associés aux éléments listés

Tableau I.8 : Temps de demi-vie biologique de quelques éléments

Tableau 1.9 : Principaux facteurs liés au sol contrôlant le transfert des éléments-traces du sol vers le végétal

Tableau I.10 : Concentrations des ETM à différents pH (mg/kg/MS) pour les sols

Tableau I.11 : Principaux facteurs liés au sol contrôlant le transfert des éléments-traces du sol vers le végétal

Tableau II.1 : Origine des échantillons des sols étudiés

Tableau II.2 : Echelle granulométrique de la texture du sol

Tableau II.3 : Calcul des pourcentages des fractions passantes (refus²)

Tableau II.4 : Classe de la qualité des sols selon l'échelle de **Durand J.H. (1983)**

Tableau II.5 : Classification des matériaux en fonction du pourcentage massique en carbonate

Tableau II.6 : Mode opératoire d'extraction séquentielle BCR modifié avec quelques étapes complémentaires rajoutées afin d'optimiser l'extraction

Tableau II.7 : Conditions expérimentales pour le dosage des ions métalliques par SAAF

Tableau III.1 : Répartition granulométrique des particules en pourcentage de l'année 2015 des huit sols

Tableau III.2 : Répartition granulométrique des particules en pourcentage de l'année 2016 des huit sols

Tableau III.3 : Répartition granulométrique des particules en pourcentage de l'année 2017 des huit sols

Tableau III.4 : Les valeurs de pH des sols de l'année 2016

Tableau III.5 : Les valeurs de pH des sols de l'année 2015

Tableau III.6 : Les valeurs de pH des sols de l'année 2017

Tableau III.7 : Les valeurs de l'humidité résiduelle H% des sols de l'année 2015

Tableau III.8 : Les valeurs de l'humidité résiduelle H% des sols de l'année 2016

Tableau III.9 : Les valeurs de l'humidité résiduelle H% des sols de l'année 2017

Tableau III.10 : Les valeurs de la conductivité électrique des sols 2015.

Tableau III.11 : Les valeurs de la conductivité électrique des sols 2016.

Tableau III.12 : Les valeurs de la conductivité électrique des sols 2017.

Tableau III.13 : Teneur de carbonate (%) des sols de l'année 2015.

Tableau III.14 : Teneur de carbonate (%) des sols de l'année 2016.

Tableau III.15 : Teneur de carbonate (%) des sols de l'année 2017.

Tableau III.16 : Les valeurs de capacité d'échange cationique des sols de l'année 2015.

Tableau III.17 : Valeurs de capacité d'échange cationique des sols de l'année 2016.

Tableau III.18 : Les valeurs de capacité d'échange cationique des sols de l'année 2017.

Tableau III.19 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) extraits par l'eau régale en (mg /kg de MS)

Tableau III.20 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) extraits par l'eau régale en (mg /kg de MS)

Tableau III.21 : Teneurs des ETM dans les sols (2017) extraits par l'eau régale en (mg /kg de MS)

Tableau III.22 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) extraits par l'eau régale, KMnO_4 et l'acide oxalique en (mg /kg de MS)

Tableau III.23 : Teneurs des ETM dans les sols (2016) extraits par l'eau régale, KMnO_4 et l'acide oxalique en (mg /kg de MS)

Tableau III.24 : Teneurs des ETM dans les sols (2017) extraits par l'eau régale, KMnO_4 et l'acide oxalique en (mg /kg de MS)

Tableau III.25 : Teneurs des ETM dans les sols (2015) extraits par l'acide nitrique et l'eau oxygénée (mg /kg de MS)

Tableau III.26 : Teneurs des ETM dans les sols (2016) extraits par l'acide nitrique et l'eau oxygénée (mg /kg de MS)

Tableau III.27 : Teneurs des ETM dans les sols (2017) extraits par l'acide nitrique et l'eau oxygénée (mg /kg de MS)

Tableau III.28 : Les teneurs en ETM dans quatre sols (S1-S4) (2015) par les extractants (eau régale (*e*), eau régale+ KMnO_4 + Acide oxalique (*k*), HNO_3 + H_2O_2 (*h*)) (mg /kg de MS)

Tableau III.29 : Les teneurs en ETM dans quatre sols (S1-S4) (2016) par les extractants (eau régale (*e*), eau régale+ KMnO_4 + Acide oxalique (*k*), HNO_3 + H_2O_2 (*h*)) (mg /kg de MS)

Tableau III.30 : Les teneurs en ETM dans quatre sols (S1-S4) (2017) par les extractants (eau régale (*e*), eau régale+ KMnO₄+ Acide oxalique (*k*), HNO₃+ H₂O₂ (*h*)) (mg /kg de MS)

Tableau III.31 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction échangeable).

Tableau III.32 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction échangeable).

Tableau III.33 : Les teneurs des ETM dans les sols (2017) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction échangeable).

Tableau III.34 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction réductible).

Tableau III.35 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction réductible).

Tableau III.36 : Les teneurs des ETM dans les sols (2017) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction réductible).

Tableau III.37 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction oxydable).

Tableau III.38 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction oxydable).

Tableau III.39 : Les teneurs des ETM dans les sols (2017) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction oxydable).

Tableau III.41 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction résiduelle).

Tableau III.42 : Les teneurs des ETM dans les sols (2017) en (mg /kg de MS) (extraction séquentielle : fraction résiduelle).

Tableau III.43 : Les teneurs totales des ETM dans les sols (2015) par l'extraction séquentielle et l'extraction à l'eau régale en (mg/kg de MS)

Tableau III.44 : Les Teneurs totales des ETM dans les sols (2016) par l'extraction séquentielle et l'extraction à l'eau régale en (mg/kg de MS)

Tableau III.45 : Les teneurs totales des ETM dans les sols (2017) par l'extraction séquentielle et l'extraction à l'eau régale en (mg/kg de MS)

Tableau III.47 : Les teneurs des ETM dan des sols (2016) (mg/kg de MS) extrait par la solution saline

Tableau III.48 : Les teneurs des ETM dan des sols (2017) (mg/kg de MS) extrait par la solution saline

Tableau III.49 : Les valeurs moyennes du facteur de risque écologique des ETM(E_r^i) (2017) et de l'indice de risque écologique global (ERI) dans les différents échantillons de sol.

Tableau III.50 : Les valeurs moyennes du facteur de risque écologique des ETM(E_r^i) (2016) et de l'indice de risque écologique global (ERI) dans les différents échantillons de sol.

Tableau III.51 : Valeurs moyennes du facteur de risque écologique des ETM (E_r^i) (2015) et de l'indice de risque écologique potentiel (ERI) dans les différents échantillons de sol.

Tableau III.52 : Matrice de corrélation de Pearson des ETM, pH, humidité résiduelle, conductivité électrique et teneur en carbonate (extraction avec l'eau régale du sol 2015)

Tableau III.53 : Matrice de corrélation de Pearson des ETM, pH, humidité résiduelle, conductivité électrique et teneur en carbonate (extraction avec l'eau régale du sol 2016)

Tableau III.54 : Matrice de corrélation de Pearson des ETM, pH, humidité résiduelle, conductivité électrique et teneur en carbonate (extraction avec l'eau régale du sol 2017)

Tableau V.55 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols 2016

Tableau V.56 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Tableau V.57 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Tableau V.58 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Tableau V.59 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Tableau V.60 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Tableau V.61 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Tableau V.62 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Tableau V.63 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Tableau V.64 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Tableau V.65 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

Tableau V.66 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

Tableau V.67 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait CaCl_2 des sols traités 2016

Tableau V.68 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

Tableau V.69 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

Tableau V.70 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

Tableau V.71 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide CaCl_2 des sols traités 2016

Tableau V.72 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

Tableau V.73 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

Tableau V.74 : Les teneurs du Plomb dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.75 : Les teneurs du Plomb dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.76 : Les teneurs du Plomb dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.77 : Les teneurs du Plomb dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.78 : Les teneurs du zinc dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.79 : Les teneurs du zinc dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.80 : Les teneurs du zinc dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.81 : Les teneurs du zinc dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.82 : Les teneurs du nickel dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.84 : Les teneurs du nickel dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.85 : Les teneurs du nickel dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.86 : Les teneurs du cadmium dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.87 : Les teneurs du cadmium dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.88 : Les teneurs du cadmium dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.89 : Les teneurs du cadmium dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.90 : Les teneurs du chrome dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.91 : Les teneurs du chrome dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.92 : Les teneurs du chrome dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.93 : Les teneurs du chrome dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.94 : Les teneurs du cobalt dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.95 : Les teneurs du cobalt dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.96 : Les teneurs du cobalt dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.97 : Les teneurs du cobalt dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.98 : Les teneurs du cuivre dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.100 : Les teneurs du cuivre dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Tableau V.101 : Les teneurs du cuivre dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

Liste des figures

Figure I.1 : schéma d'une coupe de sol

Figure I.2 : structure d'un sol

Figure I.3 : La composition moyenne du sol (Kabata-Pendias, 2011)

Figure 1.4 : Principales sources de pollution routière (Legret et al., 2001)

Figure I.5 : Classification périodique des éléments

Figure I.6 : Fonction de quelques éléments dans l'organisme

Figure I.7 : Localisation et mobilité des métaux dans le sol (Calvet, 2003)

Figure I.8 : Localisation des ETM dans les sols (Juste, 1995)

Figure II.1 : Localisation des sites représentant les sols étudiés

Figure II.2 : le sol S1 Chétouane blayla

Figure II.3 : le sol S2 Ben Badis

Figure II.4 : le sol S3 AinTallout

Figure II.5 : le sol S4 Sidi Ali Benyoub

Figure II.6 : Échantillonnage en diagonale des sols

Figure II.7 : Opération de quartage

Figure II.8 : Refus du sol restant dans les tamis

Figure II.9 : Dispositif expérimental de la granulométrie par tamisage

Figure II.10 : Calcimètre de Bernard

Figure II.11 : Le spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme SAAF

Figure III.1 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E1-E2) de la saison d'hiver de l'année 2015

Figure III.2 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols E3- E4 de la saison d'hiver de l'année 2015

Figure III.3 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour le sol (E5-E6) de la saison d'hiver de l'année 2015

Figure III.4 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E7-E8) de la saison d'hiver de l'année 2015

Figure III.5 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E1-E2) de la saison d'hiver de l'année 2016

Figure III.7 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour le sol (E5-E6) de la saison d'hiver de l'année 2016

Figure III.8 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour le sol (E7-E8) de la saison d'hiver de l'année 2016

Figure III.9 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E1-E2) de la saison d'hiver de l'année 2017

Figure III.10 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E3- E4) de la saison d'hiver de l'année 2017

Figure III.11 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E5-E6) de la saison d'hiver de l'année 2017

Figure III.12 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E7-E8) de la saison d'hiver de l'année 2017

Figure III.13 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2015) extrait à l'eau régale

Figure III.14 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2016) extrait à l'eau régale

Figure III.15 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2017) extrait à l'eau régale

Figure III.16 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2015) extrait à l'eau régale, $KmnO_4$ et l'acide oxalique

Figure III.17 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2016) extrait à l'eau régale, $KmnO_4$ et l'acide oxalique

Figure III.18 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2017) extrait à l'eau régale, $KmnO_4$ et l'acide oxalique

Figure III.19 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2015) extrait à l'acide nitrique et eau oxygénée

Figure III.20 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2016) extrait à l'acide nitrique et eau oxygénée

Figure III.21 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2017) extrait à l'acide nitrique et eau oxygénée

Figure III.22 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S1 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2015)

Figure III.23 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S2 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2015)

Figure III.24 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S3 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2015)

Figure III.25 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S4 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2015)

Figure III.26 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S1 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2016)

Figure III.27 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S2 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2016)

Figure III.28 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S3 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2016)

Figure III.29 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S4 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2016)

Figure III.30 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S1 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2017)

Figure III.31 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S2 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2017)

Figure III.32 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S3 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2017)

Figure III.33 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S4 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2017)

Figure III.34 : Histogrammes illustrant les teneurs métaux lourds en (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ (2015)

Figure III.35 : Histogrammes illustrant les teneurs métaux lourds en (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ (2016)

Figure III.36 : Histogrammes illustrant les teneurs métaux lourds en (mg/kg de MS) extrait

Figures III.37 : Variation des teneurs en ETM en fonction des deux distances de prélèvement (1m et 50m) des sols 2015.

Figures III.38 : Variation des teneurs en ETM en fonction des deux distances de prélèvement (1m et 50m) des sols 2016.

Figures III.39 : Variation des teneurs en ETM en fonction des deux distances de prélèvement (1m et 50m) des sols 2017.

Figure V.40 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols 2016

Figure V.41 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Figure V.43 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Figure V.44 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Figure V.45 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Figure V.46 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Figure V.47 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Figure V. 48 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Figure V.49 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

Figure V.50 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

Figure V.51 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

Figure V.55 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂des sols traités 2016

Figure V.53 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

Figure V.54 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

Figure V.55 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

Figure V.56 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

Figure V. 57 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

Figure V.58 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

Figure V.59 : Histogramme illustrant les teneurs en Plomb dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.60 : Histogramme illustrant les teneurs en Plomb dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.61 : Histogramme illustrant les teneurs en Plomb dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.62 : Histogramme illustrant les teneurs en Plomb dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.63: Histogramme illustrant les teneurs en zinc dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.64 : Histogramme illustrant les teneurs en zinc dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.65: Histogramme illustrant les teneurs en zinc dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.66 : Histogramme illustrant les teneurs en zinc dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.67 : Histogramme illustrant les teneurs en nickel dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.68 : Histogramme illustrant les teneurs en nickel dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.69 : Histogramme illustrant les teneurs en nickel dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.70 : Histogramme illustrant les teneurs en nickel dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.71 : Histogramme illustrant les teneurs en cadmium dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.72 : Histogramme illustrant les teneurs en cadmium dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.73 : Histogramme illustrant les teneurs en cadmium dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.74: Histogramme illustrant les teneurs en cadmium dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.75 : Histogramme illustrant les teneurs en chrome dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.76 : Histogramme illustrant les teneurs en chrome dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.77 : Histogramme illustrant les teneurs en chrome dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.78 : Histogramme illustrant les teneurs en chrome dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.79 : Histogramme illustrant les teneurs en cobalt dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.80 : Histogramme illustrant les teneurs en cobalt dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.81 : Histogramme illustrant les teneurs en cobalt dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.82 : Histogramme illustrant les teneurs en cobalt dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.83 : Histogramme illustrant les teneurs en cuivre dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.84 : Histogramme illustrant les teneurs en cuivre dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.85 : Histogramme illustrant les teneurs en cuivre dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Figure V.86 : Histogramme illustrant les teneurs en cuivre dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le sol, composant essentiel des écosystèmes, assure différentes fonctions telles que support de la production alimentaire végétale, support de la sylviculture, réservoir de biodiversité, support d'infrastructures, réacteur biogéochimique, filtre et de polluants. Les sols constituent alors une interface essentielle entre les compartiments des écosystèmes forestiers, agricoles, urbains ou industriels (**Robert, 1996**). En tant que support de la production agricole, le sol constitue d'une part un support essentiel à la sécurité alimentaire, et d'autre part un réceptacle privilégié de nombreuses substances à caractère polluant telle que les éléments traces métalliques (ETM) qui comptent parmi les polluants largement répandus provenant des activités anthropiques telles que les activités industrielles, les boues d'épurations municipales (**Kanat et al, 2018**), la fertilisation urbaine et les produits chimiques utilisés en agriculture (engrais phosphatés et pesticides) (**Baba Ahmed et al, 2010**), et compte tenu du fait que ces éléments ne se dégradent pas, peuvent migrer et s'accumuler dans les différentes composantes des écosystèmes naturels et éventuellement être incorporés dans la chaîne alimentaire mettant ainsi en danger la santé des populations (**Yousfi et al, 2019**) (**Lee et al, 2011**) (**Sun et al, 2017**).

Par ailleurs, les sols sont également susceptibles d'être exposés à une pollution d'origine routière de proximité, sachant que la plupart des voies rapides urbaines connaissent des trafics importants, de l'ordre de plusieurs milliers de véhicules par jour (**Lui et al, 2012**). Les flux de polluants routiers sont dus aux retombées des aérosols provenant des gaz d'échappement, aux apports des éléments traces métalliques émis par l'usure des véhicules et notamment des pneus (**Council et al, 2004**), à l'abrasion des revêtements et des glissières de sécurité, au lessivage des produits d'entretien des routes (fondants contre le verglas, désherbants contre les mauvaises herbes) par des dépôts secs ou humides dans l'atmosphère (**Christoforidish et al, 2009**) (**Apeagyei et al, 2011**) (**Luo et al, 2012**). Ainsi la poussière de route a souvent été utilisée comme indicateur de la contamination des ETM dans notre environnement (**Wei et al, 2015**) (**Li et al, 2001**) et de là plusieurs études ont été réalisées pour la détermination des teneurs des ETM dans la poussière de route résultant des activités de circulation (**Shabaaj et al, 2017**). Selon des études réalisés, il a été montré que le plomb, le cuivre, le manganèse, le zinc et le nickel étaient des contaminants environnementaux majeurs dans les poussières de bordure de route en Turquie et dans d'autres pays (**Hwanga et al, 2016**) (**Sezginet al, 2004**) (**D'Emilio et al, 2012**) ainsi que le cadmium et les HAP (**Massounie, 2002**) (**Wong et al, 2004**).

Etant donné que le sol constitue ainsi un réservoir de polluants métalliques, il est important d'évaluer les effets du trafic sur la répartition et les niveaux des ETM dans le sol agricole en bordure de route. Comme l'essence au plomb est utilisée depuis longtemps en Algérie, le sol peut constituer un réservoir de contamination par le plomb au cours des années (**Taspinar et al, 2012**). L'accumulation de Pb dans les sols et son transport dans la matrice présente des menaces potentielles pour la santé humaine, en particulier pour les enfants ingérés par le plomb (**Melamed et al, 2003**). Le plomb dans le corps humain peut remplacer le Ca et le Zn dans les protéines telles que la synaptotagmine, l'acide amino-lévulinique déshydratase et les désactive (**Shahid et al, 2012**). C'est donc très important d'identifier les facteurs qui déterminent la biodisponibilité et la bioaccessibilité des ETM.

En outre, l'étude de la biodisponibilité des ETM a fait l'objet de plusieurs travaux, il a été déterminé que leur biodisponibilité et leur toxicité peut être diminuée en formant de nouveaux composés avec divers matériaux ajoutés (**Tang et Yang, 2012**) (**Almaroai et al, 2014**) (**Saoiabi et al, 2013**) (**Miretzky et Fernandez-Cirelli, 2008**).

En effet, l'ajout de phosphates dans un sol contaminé par le plomb est efficace, il peut convertir le Pb mobile en fractions immobiles (**Maneck et al, 2006**) (**Miretzky et al, 2008**).

L'efficacité de cette immobilisation a été évalué par extraction unique / séquentielle et lessivage avec des amendements phosphatés qui nécessite une augmentation de la solubilité de la phase phosphatée et de la phase des ETM dans des conditions acides (**Shahid et al, 2014**). Bien que cette technique de dépollution des sols soit efficace, les excès de phosphate dans le sol peuvent provoquer l'eutrophisation des eaux de surface (**Cao et al, 2004**). Ceci, à obliger les chercheurs à utiliser des traitements mixtes qui peuvent en même temps augmenter l'immobilisation des ETM et réduire le lessivage des phosphates (**Jiang et al, 2012**).

Ainsi on se propose dans ce présent travail de déterminer en premier lieu la contamination ou le risque d'une contamination métallique par les éléments traces métalliques (ETM) (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Co et Cr) dans des sols agricoles à proximité des axes routier supportant un trafic important (RN n°7 et 95) puis d'évaluer leur niveau de pollution métallique et leur distribution spatiale par rapport à la chaussée et à 50m de la chaussée. Ensuite, on se propose d'immobiliser la fraction mobile des ETM par ajout de la roche phosphatée.

Le but de cette thèse est donc de déterminer l'impact des métaux lourds sur les sols agricoles par une approche pluridisciplinaire telles que :

- Les paramètres physiques par l'analyse granulométrique des sols agricoles (dans les saisons d'hiver) durant les années 2015 - 2017.
- Les conditions physico-chimiques du sol agricoles (dans les saisons d'hiver) notamment le pH, l'humidité résiduelle, la CEC, le calcaire total et le carbone total durant les années 2015 – 2017.
- Déterminer les teneurs totales des métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Co et Cr) présents dans les sols agricoles (dans les saisons d'hiver) par trois méthodes d'extraction en utilisant l'eau régale, KMnO_4 + l'acide oxalique et l'eau oxygéné + HNO_3 durant les années 2015 – 2017 afin de trouver le meilleur extractant.
- Déterminer les teneurs totales des métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Co et Cr) présents dans le sol agricoles (dans les saisons d'hiver) par l'extraction simple en utilisant le réactif (CaCl_2) durant les années 2015 – 2017.
- Déterminer la spéciation des ETM (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Co et Cr) présents dans le sol (dans les saisons d'hiver) durant les années 2015– 2017 par l'extraction séquentielle sélective selon la méthode de **Quevauviller (1997)** qui permet de déterminer la répartition des métaux lourds sur les fractions (argiles, oxydes métalliques, carbonates, etc) et d'identifier les phases du sol qui interviennent dans la solubilisation et la rétention des polluants métalliques.
- Immobiliser les métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Co et Cr) présents dans les sols agricoles (dans les saisons d'hiver) durant l'année 2016 par l'utilisation des roches phosphatée brute et les roches phosphatées activées par l'acide oxalique

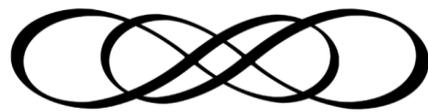
Par conséquent, cette thèse s'organise ainsi en trois chapitres, décrits comme suit :

- Le premier chapitre présente une revue bibliographique, posant quelques définitions et notions usuelles et scientifiques d'un sol, de ses constituants, des métaux lourds et de leurs interactions avec les sols, du transfert sol-plante et des différents facteurs contrôlant le prélèvement des métaux lourds par les plantes.
- Le second chapitre, décrit d'une part la démarche scientifique entreprise et le matériel utilisé pour la détermination des teneurs en métaux lourds dans le sol et l'immobilisation de ces métaux utilisant les amendements en roche phosphatée et d'autre part présente le site d'étude choisi pour répondre au mieux aux objectifs fixés.

INTRODUCTION GENERALE

- Les résultats et les discussions seront consignés dans le chapitre III.
- Enfin, une conclusion et la présentation des diverses perspectives concluront ce travail.

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE



1. Le sol

Le mot sol désigne des choses assez différentes selon le point de vue sous lequel on se place. Il peut s'agir, dans son acceptation la plus commune, de ce que nous avons sous les pieds, au sens le plus large. Pour le spécialiste en pédologie, le sol est une entité parfaitement définie et complètement caractérisée aux plans morphologique, hydrique, minéralogique et biologique. Le géologue, lui, définira le sol comme étant tout ce qui recouvre la roche-mère, objet principal de ses investigations.

Enfin, il existe aussi une approche fonctionnelle qui décrit le sol à partir des interactions entre ses différents constituants, qu'ils soient inertes (eau, air, minéraux...) (NF ISO 15799, 2004) ou qu'il s'agisse d'êtres vivants, végétaux ou animaux (Girard et al, 2005).

Chacune de ces définitions fournit des éléments pertinents. En guise de synthèse, dans ce paragraphe le sol désignera la couche de matériau plus ou moins meuble, issue de l'altération de la roche-mère au cours du temps, constituant la partie supérieure de la croûte terrestre, matériau hétérogène composé d'éléments vivants et non vivants en interactions complexes. Un sol a une épaisseur de l'ordre de quelques décimètres à quelques mètres, négligeable devant celle de la lithosphère (≈ 100 km) (Girard et al, 2005).

Le sol est composé de 3 couches :

- la litière : c'est la couche la plus superficielle du sol. Elle est constituée de feuilles mortes et de brindilles. Elle contient donc de la **matière organique** ;
- l'humus : c'est une couche intermédiaire. Elle est de couleur brune et est constituée de restes d'animaux et végétaux décomposés. On y trouve quelques petits débris de roches (grains de sable). L'humus contient donc de la **matière organique** et **minérale** ;
- la couche minérale : c'est la couche la plus profonde. Plus ou moins brune, elle est constituée uniquement de débris de roches, donc de **matière minérale** (Bonneau et Souchier, 1994).

La composition d'une coupe de sol, généralement trouvée est présentée dans la **figure I.1** :

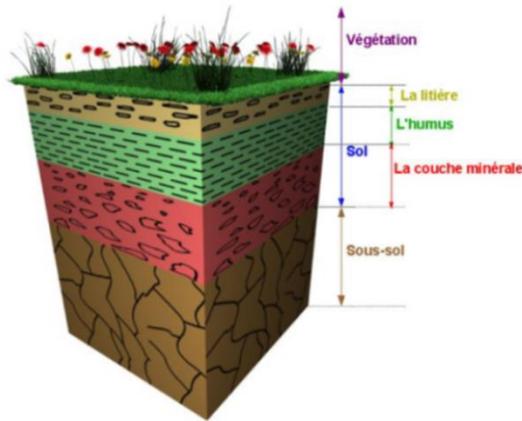


Figure I.1 : schéma d'une coupe de sol

Plus précisément, le sol est décrit comme une superposition et une juxtaposition d'horizons. Un horizon est une « couche » de sol, c'est-à-dire un volume considéré comme homogène dont les dimensions horizontales sont de l'ordre de la dizaine de mètres jusqu'au km, et dont la dimension verticale est de l'ordre du cm jusqu'au mètre (**Girard et al, 2005**).

Les horizons sont généralement visibles à l'œil nu sur des coupes transversales de sol (**Fig. I.2**), leurs caractéristiques physico-chimiques, morphologiques et biologiques peuvent varier fortement entre deux horizons voisins (**Briefert et Perraud, 2001**).

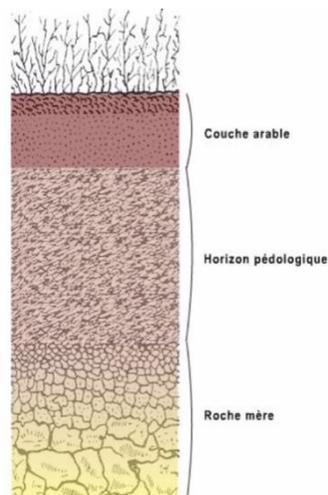


Figure I.2 : structure d'un sol

2. Les constituants du sol

Le sol est un milieu poreux où se déroulent de nombreux processus tel que physiques, chimiques et biologiques. C'est un système multi composant ouvert formé par trois phases : solide, liquide, gazeuse, dont en moyenne il contient 25 % d'air, 25 % d'eau, 45 % de composés minéraux et 5 % de composés organiques (**Fig. I.3**) (**Kabata-Pendias, 2011**).

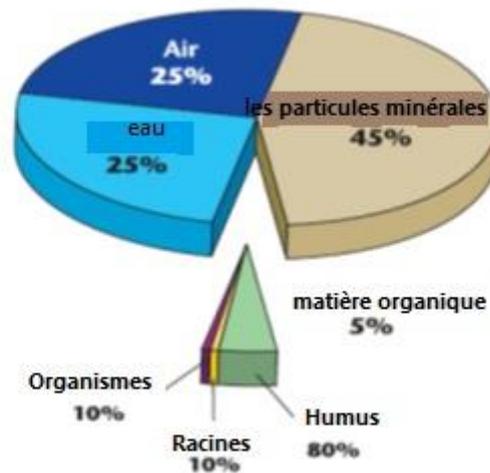


Figure I.3 : La composition moyenne du sol (**Kabata-Pendias, 2011**)

Comme tout système ouvert, il subit un certain nombre 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 (**Hlavackova, 2005**).

2.1. Phase gazeuse

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. 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.

2.2. Phase liquide

La phase liquide du sol est principalement constituée par l'eau (**Henin, 1977**), dans laquelle sont présents les ions minéraux et les 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 Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ et anions HCO₃⁻, NO₃⁻. Si elle est en contact avec la pyrite (FeS₂), cette dernière peut s'oxyder chimiquement ou bio - chimiquement 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 (**Hlavackova, 2005**). **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.

2.3. Phase solide

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 qui sont les silicates qui apparaissent dans les

sols par désintégration physique des roches, avec comme représentants dominants les minéraux sableux et les minéraux secondaires qui 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**).

La fraction organique est formée d'organismes vivants divers (racines, micro populations, faune du sol) et de résidus organiques à différent stade de leur dégradation (fragment du tissu, de résidus organiques de poids moléculaires élevés) (**Duchaufour, 1970**).

2.3.1. Minéraux primaire (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 50 µm à 2 mm (**Sposito, 1989**).

2.3.2. Minéraux secondaire (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 » $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres « T » SiO_4 reliées par les atomes O et OH mis en commun.

Elles sont caractérisées par trois propriétés principales :

- leur forme et leur surface spécifique ;
- leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement ;
- leur capacité d'échange cationique (**Alloway, 1992**).

2.3.3. Oxydes et hydroxydes

Les oxydes et les hydroxydes de fer (goethite : $FeOOH$), de manganèse (manganite : $MnOOH$) et d'aluminium ($Al_2O_3 \cdot xH_2O$), sont les oxydes et les hydroxydes les plus couramment rencontrés dans les sols (**Tardy, 1980**).

2.3.4. 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 (**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.

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**) (**Plassard et al, 2000**).

2.3.5. Matière 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.

Les substances humiques (SH) sont des polymères naturels très complexes constitués essentiellement de carbone et d'oxygène. Elles sont générées par décomposition de la matière végétale. Ce processus de décomposition dépend de l'activité biologique générale du milieu, liée surtout au pH, et des conditions relatives d'aérobie ou d'anaérobie (**Sparks, 1995**).

2.4. Couleur du sol

La couleur du sol est l'indice le plus immédiatement visible des variations de composition du sol. C'est d'abord un reflet de la teneur en matière organique : le sol

est d'autant plus foncé qu'il est plus riche en humus. Mais la couleur traduit aussi l'état du fer dans le sol : un sol rouge possède des oxydes de fer peu hydratés ; amorphes, un sol jaune contient des oxydes de fer hydratés, mieux cristallisés.

Malheureusement il n'y a pas de relations quantitatives entre la couleur et ce qu'elle révèle, par exemple il faut peu de fer pour colorer un sable et dans certains sols (vertisols) des quantités faibles de matière organique peuvent donner une coloration noire.

La couleur du sol est déterminée par référence avec un code de couleurs. Les pédologues utilisent pratiquement tous le code de la charte Munsell (**Baize et Girard, 2009**).

3. Eau et irrigation

Le maintien d'une production tout au long de l'année dépend de l'accès à une source d'eau, par conséquent, des possibilités de puiser l'eau de la nappe phréatique ou de collecter les eaux superficielles, ainsi que des systèmes d'irrigation. Dans la région occidentale de l'Algérie, la plupart des nappes d'eau superficielles sont polluées (**Joradp, 2005**). Ainsi, très souvent, avoir accès à l'eau signifie accéder à des eaux de qualité douteuse ou à des eaux usées plus ou moins traitées (**Ondo, 2011**).

L'utilisation des eaux usées a fait l'objet de nombreux articles (**Drechsel et al, 2006**) (**Fall, 2001**) (**Ndiaye et al, 2006**) (**Niang et al, 2002**). La plupart des auteurs accordent de grands avantages à cette pratique (économiques, sociaux, environnementaux, agronomiques, etc.), tout en reconnaissant aussi ses limites, au regard de l'état actuel des choses (risques pour la santé, pollution, contamination des sols, etc.) (**Drechsel et al, 2006**).

Dans les régions arides et semi-arides de l'Algérie caractérisées par la rareté et l'irrégularité des précipitations on assiste à un déficit hydrique qui s'accroît d'année en année. Devant cette pénurie en eau, l'irrigation devient nécessaire pour assurer une production agricole satisfaisante et capable de subvenir aux besoins alimentaires d'une population de plus en plus importante. Ainsi le développement de l'agriculture dans ces régions fait recours à l'irrigation en utilisant les eaux usées versées dans des écosystèmes aquatiques sans aucun traitement préalable (**Fawzi et al, 2001 ; Fouad et al, 2013 ; Matech, 2014**).

Ces eaux usées utilisées en irrigation d'origine domestique et industrielle sont riches en matière organique, en éléments fertilisants (**Chaney, 1988**) et contiennent cependant des éléments chimiques indésirables, en particulier les éléments traces métalliques (ETM) (**Moriyama et al, 1989 ; Theissen, 1995 ; T.S.M, 1996**) source de danger pour l'agriculteur, le sol, les plantes, le consommateur et l'environnement (**Zella, 1991**).

Au fait, les éléments traces métalliques(ETM) contenus dans les eaux usées sont des substances toxiques regroupant les métaux lourds et d'autres composés inorganiques non biodégradables qui s'accumulent dans le sol, selon les conditions biogéochimiques, passent dans la solution du sol (**Mench et al, 2000**), ce qui conduit le plus souvent à leur spéciation(**Matech, 2014**).Ces métaux peuvent alors être absorbés par les plantes où ils peuvent dépasser les concentrations maximales admissibles (CMA) pour l'alimentation humaine et s'incorporer dans la chaîne alimentaire ou migrer vers les eaux souterraines.

4. Définitions d'un sol pollué ou contaminé

D'après **Juste** cité dans (**Baize, 1997**), «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.

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.

Par ailleurs, un polluant est défini comme un élément dangereux susceptible de présenter un risque pour les milieux et les organismes vivants (**Ramade, 1993**).

Toutefois les termes «polluant» et «contaminant» sont la plupart du temps synonymes.

5. Les sols et les métaux

Dans les sols naturels, la teneur en métaux dépend de la nature de la roche mère (**Robert, 1996**). Les roches magmatiques basiques et les roches sédimentaires pélitiques présentent des teneurs relativement élevées en métaux à l'état de traces

(Merian, 1991 ; Pendias, 1992). Ces éléments à l'état de traces sont originellement présents en association avec des éléments majeurs au sein des phases minérales primaires ; c'est ce que l'on appelle de fond géochimique.

En dehors des gisements de minerai, le plomb, le zinc, le cadmium et le cuivre devraient être trouvés à l'état de traces. La plupart d'entre eux interviennent dans les processus industriels d'extraction, de transformation et de manufacture, dans lesquels leurs propriétés sont exploitées pour de nombreux usages liés aux activités humaines, occasionnant des rejets depuis quelques décennies dans l'environnement.

Certains sels métalliques présents dans le sol, l'air et les eaux sont indispensables à la vie en faible quantité, mais peuvent devenir toxiques à de trop fortes concentrations. D'autres sels métalliques, même à de très faibles doses sont toxiques pour les êtres vivants. C'est pourquoi de nombreuses études écotoxicologique visent à mieux comprendre les impacts de ces éléments traces métalliques dans les divers compartiments de l'environnement (Denayer, 2000).

5.1. Les différents types de métaux

De nombreuses études font ou ont fait référence au terme de « métaux lourds ». Ce terme regroupe une famille d'éléments assez hétérogène. Cette notion de « métaux lourds » a évolué au fil du temps. L'« **Encyclopedia of Chemical Science** » (1964) définissait les métaux lourds comme des éléments métalliques de densité supérieure à 5 g.cm^{-3} . La toxicologie des métaux de densité élevée ne cessant de se développer, de nombreux auteurs ont pris l'habitude de désigner sous le terme de « métaux lourds » tous les éléments susceptibles de présenter une certaine toxicité. Ce terme, encore fréquemment rencontré, est de nos jours à proscrire, car peu représentatif des éléments étudiés. Il est remplacé par le terme « éléments traces métalliques » ou ETM. C'est l'une des conclusions du congrès sur la biogéochimie des éléments traces qui s'est déroulé en 1995 à Paris (Prost, 1997).

Les neuf éléments majeurs d'un sol sont dans l'ordre décroissant d'importance : l'oxygène, le silicium, l'aluminium, le calcium, le sodium, le magnésium, le phosphore, le fer et le titane. Ces éléments constituent plus de 99% de la croûte terrestre. Le reste représente les éléments traces métalliques à une concentration inférieure à 0,1 % et regroupe 68 éléments minéraux (Denayer, 2000).

5.2. Eléments traces métalliques (ETM)

Les ETM présents dans les sols peuvent provenir de deux groupes :

- les fonds géochimiques ;
- les apports anthropiques.

Naturellement, le sol contient des ETM issus de la roche mère à partir de laquelle ils s'est formé ou par des apports sédimentaires. Les sols formés sur des sables quartzeux contiennent des quantités d'ETM extrêmement faibles, alors que ceux qui sont formés sur des sédiments calcaires ou marneux, ou des schistes, ont des concentrations d'ETM plus importantes (**Sposito, 1989**). Le **tableau I.1** donne les valeurs normales de concentration de quelques métaux dans les sols et les sédiments.

La quantité d'ETM issue des apports anthropiques est également très importante. D'après **Robert et Juste (1999)**, la principale source d'ETM dans les zones urbaines est l'activité industrielle et la circulation de différents moyens de transport. Les principales sources industrielles d'émissions atmosphériques de micropolluants métalliques sont les usines d'incinération, les hauts fourneaux, la combustion du charbon et du pétrole.

L'utilisation de matières fertilisantes et de pesticides ont contribué, ou contribuent encore, de manière importante à la contamination des sols agricoles, ainsi que l'épandage des déchets et des boues (**Tableaux I.2 et I.3**) (**Hlavackova, 2005**).

Certains éléments métalliques, comme le cuivre, le zinc, le fer et le sélénium, sont indispensables pour les organismes (**Matthiessen et al, 1999**). Ces oligo-éléments ont une fonction biologique bien reconnue dans des quantités minimales, mais avec l'augmentation de leur concentration, ils deviennent toxiques. D'autres éléments ne sont pas nécessaires pour les organismes et ils peuvent produire des effets toxiques, même à très faible concentration.

Dans cette catégorie appartiennent par exemple le plomb, le mercure et le cadmium. 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 (**Juste, 1995**). Les

métaux se concentrent donc dans la phase solide du sol où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales.

Selon **Sposito (1989)**, dans le sol, la concentration en ETM varie avec la profondeur. 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.

Tableau I.1 : Concentrations de quelques éléments traces métalliques dans les sols « normaux » et dans la lithosphère (**Fagot, 1993**)

Eléments	Concentration dans la lithosphère (mg/kg)	Gamme de concentrations dans les sols (mg/kg)	Concentrations moyennes des sols (mg/kg)
D'après Fagot, 1993			
As	5	1 - 50	5
Cd	0,2	0,01 – 1,1	0,06
Cr	200	1 - 1000	100
Cu	-	-	-
Ni	100	5 - 500	40
Pb	16	2 - 200	10
Zn	80	10 - 300	50

Tableau I.2 : Entrées anthropiques d'éléments-traces dans des sols accueillants ou proches d'activités humaines passées ou présentes (**Bourrelier et Berthelin, 1998**)

<p>Infra structures de transport</p>	<p>air vicié des tunnels</p> <p>routes</p> <p>parkings</p> <p>trafic aérien</p> <p>chemin de fer</p>	<p>Pb, Cd, Zn</p> <p>Pb, Cd, Cu, Zn</p> <p>Pb, Cd, Zn</p> <p>Pb, Cd, Cu, Zn</p> <p>Cu, Cd, Zn</p>
<p>Elimination des déchets et assainissement des eaux</p>	<p>incinération des ordures ménagères</p> <p>piles, batteries et accumulateurs</p> <p>entreposage provisoire de scories d'incinération</p> <p>stations d'épuration</p> <p>installations de compostage</p> <p>installations d'infiltration</p>	<p>Pb, Cd, Zn</p> <p>Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, As</p> <p>Pb, Cd, Zn</p> <p>Cr, Cu, Ni, Zn</p> <p>Pb, Cd, Zn</p> <p>Pb, Cd, Cu, Zn</p>
<p>matières fertilisantes</p>	<p>engrais minéraux, engrais tirés des roches</p> <p>engrais minéraux, scories</p> <p>boues</p> <p>compost</p> <p>engrais de ferme (lisier, etc.)</p> <p>cendres</p> <p>fauche des banquettes et talus</p>	<p>Cd</p> <p>Cr</p> <p>Cd, Cu, Mo</p> <p>Pb, Cd, Zn</p> <p>Cu, Zn</p> <p>Pb, Cd, Zn</p> <p>Pb, Cd, Zn</p>
<p>protection des cultures</p>	<p>agriculture</p> <p>viticulture</p> <p>cultures fruitières</p> <p>cultures maraîchères</p> <p>plantes ornementales</p>	<p>Cu</p> <p>Cu</p> <p>Pb, Cu, As, Zn</p> <p>Cu</p> <p>Cu, As</p>

* : DDP, 1995 ; ** : OFEFP, 1996.

Tableau I.3 : Liste non exhaustive de la provenance des métaux lourds et métalloïdes dans l'environnement (**Sparks, 1998**)

Eléments	Sources
As	Sous-produit minier, pesticides, déchets chimiques, préservateur de bois
Cd	Extraction et fonderie du plomb et du zinc, décharges industrielles, déchets miniers
Cr	Additif des eaux de refroidissement
Cu	Déchets domestiques et industriels, mine, lixiviation de minéraux
Ni	Sources géologiques naturelles, industrie, mine
Pb	Industrie, mines, plomberie, charbon, essence
Zn	Déchets industriels, plomberie

5.3. Source d'éléments traces métalliques dans l'environnement

5.3.1. Fond géochimique

Le fond géochimique est par définition "la teneur naturelle ou originelle en éléments traces dans un sol en absence de tout processus d'apport ou d'exportation vers ou hors d'un site considéré" (**Académie des Sciences, 1998**).

Cette teneur dépend aussi bien de la teneur de la roche originelle constituant le sol (roche dite primaire) que des processus, intervenus lors des périodes géologiques de formation du sol.

Tous les sols contiennent naturellement des éléments traces métalliques. Ainsi, leur seule présence n'est pas indicatrice d'une pollution. La concentration de

métaux lourds et métalloïdes dans des sols non contaminés par l'activité humaine est essentiellement liée à la géologie du matériau parent à partir duquel le sol s'est formé (Burnol, 2006).

5.3.2. Généralité sur le cycle géochimique des éléments traces

Les teneurs en éléments-traces sont variables selon les types de roches. Certaines roches ont des concentrations très élevées en éléments-traces (jusqu'à plusieurs pour cent), et sont qualifiées de minerais. Le sol résulte de l'altération de la roche mère sous-jacente sous l'influence de processus physiques, chimiques et biologiques.

Les éléments-traces présents dans les roches se retrouvent donc dans les sols, à des teneurs variables selon la composition initiale de la roche mère et le type de pédogenèse qui a eu lieu. De même, les éléments-traces sont présents dans tous les autres compartiments de l'environnement de façon naturelle et normale, dans les eaux, dans l'air et dans les êtres vivants (Tremel-Schaub et Feix, 2005). Les tableaux I.4 et I.5 donnent des valeurs de concentrations seuils et des normes de quelques métaux.

Tableau I.4 : Concentrations seuils (en mg/kg de sol) en cadmium, cuivre, plomb et zinc fixées par la norme AFNOR (NF U 44-041, 1996)

	Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc
Seuil d'anomalie	2	100	100	300
Seuil d'investigation	4	200	200	600
Seuil de traitement	10	500	500	1500
Seuil d'urgence	20	1000	1000	3000

Tableau 1.5 : Normes de concentrations des ETM pour quelques sols, en mg/kg de MS¹(Cd : cadmium, Co : cobalt, Cr : chrome,Cu : cuivre, Ni : nickel, Pb : plomb et Zn : Zinc) (**Baize, 1997 ; Bourrelier et Berthelin, 1998 ; Fernandez-Cornudet, 2006 ; Dubois et al, 2002 ; Manceau et al, 1996 ; Baize, 2002**)

Normes	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
D. Baise, 1997 et 2002							
Sol typique	2,9	-	55	200	50	258	320
Sédiments	2,4	-	85	230	-	480	2550
Sol agricole	2	2	150	100	1 - 100	100	300
Valeurs d'intervention ²	12	300	380	190	250	530	720
Article 11 de l'arrêté du 8/01/1998	2	23	150	100	50	100	300
France (1985) Norme AFNOR NF U44-041	2	23	150	100	50	100	300
France P. M, Godin (1983)							
Seuil ³ d'anomalie	2	30	150	100	50	100	300

¹MS : matière sèche : les concentrations sont souvent exprimées sur la base de la matière sèche, par exemple en mg de nickel par g de terre sèche. Ceci permet de comparer les concentrations, sans tenir compte du taux d'humidité des différentes matrices (terres, végétaux, etc.).

²Valeur d'intervention : valeur limite de concentration au-delà de laquelle le risque n'est plus tolérable et un assainissement s'impose.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Seuil d'investigation	4	60	300	200	100	200	600
Seuil de traitement	10	150	750	500	250	500	1500
Seuil d'urgence	10	300	1500	1000	500	1000	3000
Directive 86 /278 /EEC	1 à 3	-	-	50 à 140	30 à 75	50 à 300	150 à 300
Suisse (1986)							
Valeurs indicatives(HNO ₃)	0,8	25	75	50	50	50	200
Valeurs indicatives (NaNO ₃ 0,1M)	0,03	-	-	0,7	0,2	1	0,5
Pays-Bas (1983)							
valeurs de référence ⁴ A	1,5	25	100	50	50	50	200
Valeurs de référence B	5	50	250	100	100	150	500
Valeurs de référence C	20	300	800	500	500	600	3000
Pays-Bas (1987)							
Valeurs de référence A	0,8	20	100	36	35	85	140
Proposition 1993 valeurs C	12	240	380	190	210	530	720

³Seuil : valeur limite de concentration en dessous de laquelle le risque est négligeable. Il s'agit de la valeur à atteindre au moins lors de l'assainissement. Ce sont des valeurs intermédiaires entre les valeurs de référence et les valeurs d'intervention.

⁴Valeur de référence : valeur limite de concentration en contaminants à atteindre à long terme sous laquelle aucun risque n'est encouru pour la santé humaine et l'environnement. Sous cette valeur, le sol est qualifié « de qualité » et convenant à tout usage.

→	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Québec (1988)							
Critère indicatif A	1,5	15	75	50	50	50	100
Critère indicatif B	5	50	250	100	100	200	500
Critère indicatif C	20	300	800	500	500	600	1500
Directive Européenne (1986)							
Valeurs limites	1	-	-	50	30	50	150
Valeurs limites	3	-	-	140	75	300	300
Grande -Bretagne							
Jardins familiaux	3	-	600	-	-	500	-
Espaces de loisirs	15	-	100	-	-	2000	-
Canada							
Federalremediationcriteria	3	40	750	150	150	375	600
Ontario clean up guidelines							
Residential	3	50	1000	200	200	500	800
commercial	8	100	1000	300	200	1000	800

6. Les différentes origines des pollutions par les ETM

Kanat (2018) distingue deux types de contamination par les éléments traces :

- les pollutions diffuses ;
- les pollutions localisées.

La contamination est diffuse lorsque la source et l'extension des contaminations ne sont pas localisables et lorsque les teneurs atteintes sont

relativement faibles. Il existe une pollution diffuse de certains éléments minéraux comme le plomb ou le mercure que l'on peut retrouver dans les parties du monde les plus éloignées des sites d'émission. L'activité volcanique, les incendies de forêts, mais également de grandes zones urbains et/ou industrielles peuvent participer à cette pollution diffuse (**Candelone et al, 1995**). Les activités agricoles, par l'utilisation de certains engrais phosphatés contenant du cadmium, des produits phytosanitaires contenant du cuivre ou l'épandage de boues de stations d'épuration participent également à la pollution diffuse des éléments traces métalliques.

Les pollutions localisées affectent essentiellement les sites d'anciennes mines et usines désaffectées appelées friches industrielles. A ces sites précis souvent fortement pollués, il faut ajouter les pollutions de proximités souvent par voie atmosphériques ou par les eaux superficielles, de sorte que l'on passera en fonction de la distance à la source, d'une pollution concentrée à une pollution diffuse avec tous les intermédiaires possibles (**Kanat, 2018**).

6.1. Origines des éléments traces métalliques à proximité des axes routiers

Les métaux lourds peuvent s'accumuler dans les poussières de la route par les dépôts atmosphériques. La poussière de route a souvent été utilisée comme indicateur de la contamination des métaux lourds dans notre environnement (**li et al. 2001**). Ainsi, les métaux lourds peuvent provenir de différents types de sources. Les véhicules terrestres peuvent libérer de grandes quantités de métaux lourds dans l'air, l'eau et le sol. Par conséquent, les émissions des véhicules sont une source majeure de pollution par les métaux lourds dans les environnements urbains. Plusieurs études ont été réalisées sur les propriétés des concentrations de métaux lourds dans la poussière de route résultant des activités de circulation (**Christoforidis et al. 2009**) ; Dans la société moderne, il y a un trafic important dans de nombreuses villes et le nombre total de véhicules urbains a augmenté rapidement dans l'histoire moderne. La circulation pose de sérieux problèmes dans les grandes villes densément peuplées en particulier. Les métaux lourds provenant des gaz d'échappement des véhicules, des routes, des pneus et de l'usure des freins peuvent se déposer dans la poussière de la route par des dépôts secs ou humides dans l'atmosphère. Ces dernières années, de nombreux matériaux se sont concentrés sur la concentration et la distribution des métaux lourds dans les poussières en bordure de route. Le plomb, le cuivre, le

manganèse, le zinc, les barrages et le Ni étaient des contaminants environnementaux majeurs dans les poussières en bordure de route à Istanbul, en Turquie (**Sezgin et al, 2004**). Étant donné que le sol peut être une source majeure de poussière et peut constituer un réservoir de dépôt de poussières, il est important d'évaluer les effets de la circulation sur la répartition et les niveaux de métaux lourds dans le sol au bord de la route. L'essence au plomb étant plus utilisée en Algérie, le sol peut constituer un réservoir de contamination par le plomb au cours des années (**Chen et al, 2010**). La pollution d'origine routière peut être classifiée en quatre catégories :

- la pollution chronique associée au fonctionnement courant de l'infrastructure.
- la pollution saisonnière qui est principalement associée à l'utilisation de fondants routiers en hiver et à l'usage de produits phytosanitaires au printemps.
- la pollution accidentelle.
- la pollution en phase chantier.

6.1.1. La pollution chronique

Les sources de pollution chronique en domaine routier sont :

Les émissions de substances, polluantes ou non, émanant des infrastructures routières sont générées par plusieurs types de sources : les véhicules en circulation sur l'infrastructure (échappement, fuites, usure des pneumatiques, des freins, corrosion), l'abrasion de la chaussée, l'usure des équipements routiers (glissières, panneaux de signalisation, etc.).

Les substances générées peuvent être regroupées en trois familles de polluants :

- (i) polluants globaux (matières en suspension -MES-, charge organique – DCO, demande chimique en oxygène).
- (ii) micropolluants inorganiques (plomb, zinc, cuivre, cadmium, etc.).
- (iii) micropolluants organiques (hydrocarbures C10-C40 et hydrocarbures aromatiques polycycliques – HAP).

Ces substances sont émises vers l'atmosphère et retombent sous forme de dépôts secs sur la voie et à plus ou moins grande distance de celle-ci en fonction des écoulements aérauliques. Lors d'événements pluvieux, une partie de la charge polluante présente sur la surface de la chaussée est lessivée par le ruissellement des eaux et rejoint le système d'assainissement, une autre partie de la charge polluante est dispersée à proximité de l'infrastructure et se dépose sous forme de retombées humides. Les retombées, qu'elles soient sèches ou humides, intègrent également la pollution de fond locale qui correspond à la signature de l'environnement du site (urbain, industriel, naturel). À titre indicatif, la figure 1 présente les polluants routiers et leurs sources principales dans l'environnement routier au début des années 2000.

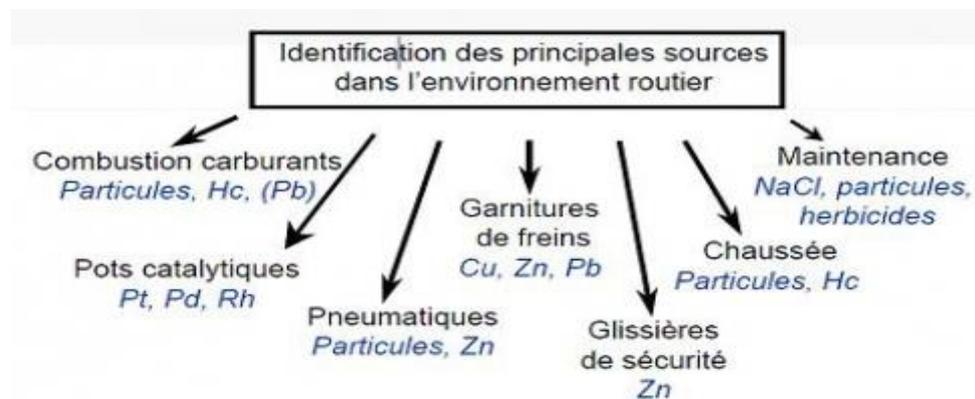


Figure 1.4 : Principales sources de pollution routière (Legret et al, 2001)

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

- 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 (**Durand, 2003**).

De ce fait, la nature chronique des polluants est très variables 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 tels que le climat et la topographie (**Durand, 2003**).

6.1.2. La pollution saisonnière

Elle est due principalement à la maintenance hivernale. Les fondants chimiques utilisés en cas d'enneigement ou 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 déverlaçage, 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.

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.

6.1.3. 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 (**Léger B, 1994**)

6.1.4. La pollution temporaire

Elle est liée aux travaux de construction de la route : poussière, rejets d'huile, 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 ruissèlement qui en résultent sont essentiellement chargées en matières en suspension d'origine minérale.

7. Notions générales sur les ETM

7.1. Définition

L'expression « **métaux lourds** » désigne pour les chimistes des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à 5 g.cm⁻³(**Fig. I.5**) et qui forment des sulfures insolubles. Le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les sols.

Dans le domaine de l'environnement, on associe fréquemment aux métaux lourds l'arsenic, qui est un métalloïde lourd. En France, l'arrêté du 2 février 1998, qui définit les éléments devant faire l'objet d'un contrôle pour les installations classées, prend en compte Cd, Ni, As, Co, Pb, Cr, Cu, Mn et Zn (**Jeannot et al, 2001**).

Bloc S												Bloc p					
H		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; border: 1px solid black; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure I.5 : Classification périodique des éléments

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains

métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (par exemple le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde). Ce terme générique désigne donc indistinctement des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appellation « éléments traces métalliques » -ETM- ou par extension « éléments traces » est préférable à celle de métaux lourds (**Burnol et al, 2006**).

7.2. Particularités des ETM

7.2.1. L'Arsenic (As)

Dans le sol, l'As se trouve sous les formes chimiques suivantes : trivalent, arsénite As(III) ou pentavalent, arséniate As(V). L'arsenic est un métalloïde, chalcophile⁵. Dans la partie superficielle de l'écorce terrestre sa concentration moyenne est évaluée à 2 mg.kg⁻¹ mais localement le fond géochimique peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées (200 mg.kg⁻¹ dans des dépôts calcaires, phosphatés ou dans des schistes) (**Burnol et al, 2006**).

7.2.2. Le Cadmium (Cd)

Dans le sol, le Cd (II) se trouve sous les formes chimiques suivantes :

Cd²⁺, CdSO₄, CdCl⁺, CdHCO₃⁺, CdO, CdCO₃, Cd(PO₄)₂, CdS, CdCl₂ (**Sanità di Toppi et al, 1999**) (**Ross, 1995**). Le cadmium est présent dans toutes les roches, mais de façon prépondérante dans les roches sédimentaires et plus particulièrement dans celles qui sont riches en carbone, sulfures et phosphates (**Baize, 1997**). Les teneurs naturelles de cadmium dans les sols sont comprises entre 0,06 et 1,1 mg.kg⁻¹ (**Alloway, 1995**) (**Pais et al., 2000**). En France les teneurs naturelles du cadmium, en dehors d'anomalies géochimiques, varient entre 0,05 et 0,45 mg.kg⁻¹ (**Baize, 1997**).

Le cadmium est un élément chalcophile, associé généralement au zinc. Les deux éléments ayant des structures ioniques et une électronégativité proches.

Comme pour tous les métaux cationiques, le comportement du cadmium dans le sol est fortement contrôlé par le pH. Dans des conditions acides, la solubilité du cadmium augmente et une légère adsorption de ce métal par des colloïdes du sol, des

⁵Chalcophile : est un élément montrant une forte affinité pour le soufre.

hydroxydes ou de la matière organique peut se produire. A des pH supérieurs à 6, le cadmium est adsorbé par la phase solide ou précipite et les concentrations en solution du cadmium sont fortement diminuées (**Burnol et al, 2006**).

7.2.3. Le Cobalt (Co)

Dans les sols, le cobalt produit sous forme Co^{2+} et Co^{3+} , est fortement adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse, ainsi que sur la matière organique et les argiles. De ce fait, le cadmium ne migre pas en phase soluble. Par contre, les chélates organiques sont très mobiles dans le sol et le cobalt lié est facilement biodisponibles, en particulier aux pH élevés et dans les sols bien drainés (**Pugh, 2002**).

7.2.4. Le Chrome (Cr)

Dans le sol, le Cr se trouve sous les formes chimiques suivantes : le chrome existe sous deux états de valence trivalent, Cr(III) et hexavalent Cr(VI).

Le chrome se trouve rarement naturellement sous sa forme élémentaire. Il est rencontré dans les roches magmatiques (ou ignées) où il se substitue facilement au fer, qui possède un rayon ionique proche de celui du Cr(III). Les roches ultrabasiqes (d'unités, serpentines, péridotites) sont les plus riches en chrome, où cet élément provient principalement de la chromite ($\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$) et partiellement de la crocoite (PbCrO_4).

La teneur moyenne du chrome dans la croûte terrestre serait comprise entre 100 et 200 mg.kg^{-1} (**Burnol et al, 2006**).

7.2.5. Le Cuivre (Cu)

Dans le sol, le Cu se trouve sous les formes chimiques suivantes :

Cu^{2+} ; CuOH^+ ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; CuO ; CuCO_3 ; CuO_2^- ; Cu-O-Fe; Cu-O-Al ; Cu-O-Mn.

La composition moyenne de la croûte terrestre en cuivre est comprise entre 45 et 70 mg.kg^{-1} . Le cuivre est un élément chalcophile qui se trouve associé à des sulfures, avec le plomb, le cadmium et le zinc. Il est habituellement présent en petites quantités dans des minerais de zinc.

Le cuivre est retenu dans les sols par des mécanismes d'échanges et d'adsorption. Aux concentrations retrouvées dans les sols naturels, les précipités de cuivre sont instables (**Burnol et al, 2006**).

7.2.6. Le Nickel (Ni)

Dans le sol, le Ni se trouve sous les formes chimiques suivantes :

Ni^{2+} , NiSO_4 , NiHCO_3^+ , NiCO_3 .

La concentration en nickel des roches sédimentaires serait de l'ordre de 20 à 40 mg.kg^{-1} , elle dépasserait 100 mg.kg^{-1} dans les roches volcaniques. Dans la nature, le nickel est principalement associé au manganèse et aux oxydes de fer. Ni possède un comportement chalcophile et en présence d'ions HS^- forme des sulfures, soit :

- sous forme de vaesite (NiS_2) ou de millerite (NiS) (**Burnol et al, 2006**).

7.2.7. Le Plomb (Pb)

Dans le sol, le Pb se trouve sous les formes chimiques suivantes :

Pb^{2+} , PbHCO_3^+ , PbOH^+ , PbSO_4 , Pb(OH)_2 , PbCO_3 , PbO , $\text{Pb(PO}_4)_2$, $\text{PbO(PO}_4)_2$, PbCl^+ (**I.E.T, 2003**).

Le plomb est concentré dans les gisements de sulfures où il est communément rencontré sous forme de galène ($\text{PbS}_{(s)}$). Il peut être également rencontré sous la forme d'anglésite ($\text{PbSO}_{4(s)}$) et de cérusite ($\text{PbCO}_{3(s)}$) (**Burnol et al, 2006**).

Les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32 mg.kg^{-1} (Alloway, 1995) et varient entre 2 et 200 mg.kg^{-1} . En France les teneurs naturelles de plomb dans le sol, hors anomalies géochimiques, varient entre 9 et 50 mg.kg^{-1} (**Baize, 1997**).

Le plomb existe sous deux états de valence : +2 et +4. A cause de son caractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins (**Burnol et al, 2006**).

7.2.8. Le Zinc (Zn)

Dans le sol, le Zn se trouve sous les formes chimiques suivantes :

Zn^{2+} , ZnSO_4 , ZnHCO_3^+ , ZnCO_3 , ZnFe_2O_4 , Zn_2SiO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (A.N.R.H).

Habituellement le zinc est rencontré en association avec le plomb, le cuivre, l'or et l'argent. Le zinc se présente sous forme de sphalérite (sulfure), smithsonite (carbonate), calamine (silicate), et franklinite (zinc, manganèse, oxyde de fer) (**Burnol et al, 2006**).

Les teneurs en zinc dans les sols varient entre 10 et 300 mg.kg⁻¹ et sont en moyenne de 50 mg.kg⁻¹ (**Pais et al, 2000**) (**Adriano, 2001**). En France, les teneurs naturelles de zinc dans les sols, hors anomalies géochimiques, varient entre 10 et 100 mg.kg⁻¹ (**Baize, 1997**).

7.3. La toxicité des éléments traces métalliques

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport à la capacité d'assimilation de l'organisme. 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 actifs ou déplacer des co-facteurs métalliques essentiels (**Baath, 1992**).

Les différents types d'effets possibles de sept métaux lourds sur les plantes et les animaux sont présentés dans **le tableau I.7**.

La toxicité des métaux lourds pour un même organisme dépend du type de sol, de sa disponibilité dans ce sol, de l'état physiologique du micro-organisme (**Baath, 1992**). Les éléments les plus souvent rencontrés comme phytotoxiques sont le cuivre, le manganèse, le nickel et le zinc (**Logan et al, 1993**). Les plus toxiques pour l'homme sont notamment, le cadmium, le mercure, le chrome et le plomb (**Fig. I.6**). 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) (**tableau I.6**).

Tableau 1.6 : Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité (Adriano, 2001)

ETM	Plantes	Animaux	Homme*	Densité des ETM (20°C) : g.cm ³
As	T	T	L'As n'est pas un élément essentiel pour l'homme.	5,72
Cd	T	T	Le Cd n'est pas un élément essentiel pour l'homme.	8,65
Co			Le Co est un élément essentiel en tant que composant de la vitamine B12 indispensable à la production de globules rouges et à la prévention de l'anémie pernicieuse.	8,9
Cr	-	E	Le Cr peut être considéré comme un oligo-élément essentiel au métabolisme des hydrates de carbone.	7,20
Cu	E	E	Le Cu comme un oligo-élément dénué de toxicité.	8,92
Ni	T	E	Le Ni peut être considéré comme un métal essentiel ; sa carence altère le métabolisme du glucose et détruit la tolérance à cette ose.	8,90
Pb	T	T	Le Pb n'est pas un élément essentiel pour l'homme.	11,34
Zn	E	E	Le Zn est un métal essentiel et sa carence est liée à des régimes inadéquats, particulièrement lors de périodes de forts besoins (croissance, grossesse, lactation)	7,14

T: toxique, E: essentiel.*: INRS, (Boudène, 2000) (Merian, 1991) (Viala, 1998)

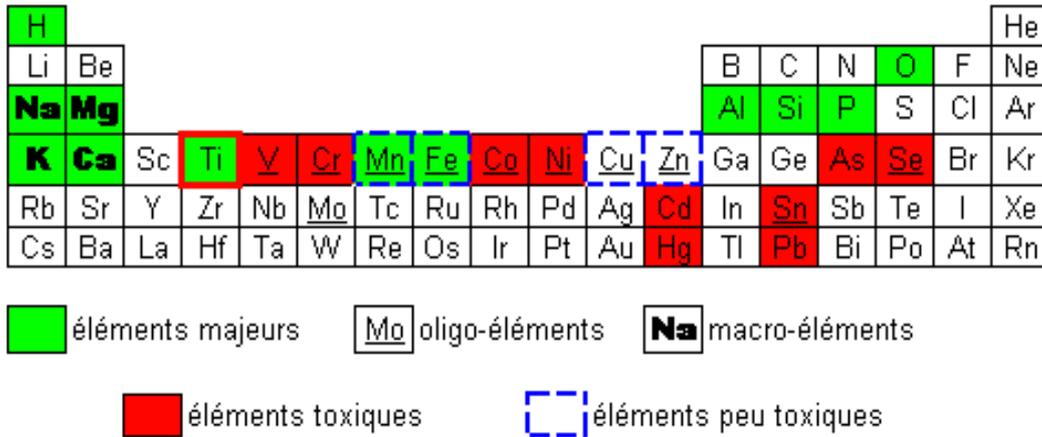


Figure I.6 : Fonction de quelques éléments dans l'organisme

D'un autre côté, la toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- leur non biodégradation ;
- leur toxicité à faible concentration ;
- leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques (Mir, 2016).

Le tableau I.7 présente une synthèse des effets majeurs des éléments considérés sur la santé.

Tableau I.7 : Principaux effets associés aux éléments listés (Sparks, 1998)

Eléments	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
Ni	Allergies de peau, maladies respiratoires, possible cancérigène
Pb	Toxique
Zn	Toxique pour les végétaux à de fortes teneurs

Il existe une troisième voie d'introduction des polluants dans l'organisme, la voie dermique, qui intervient en cas de contact direct avec les substances. Cependant, quel que soit le mode de contamination, les éléments s'accumulent dans l'organisme (sang, foie, cerveau, reins, etc.) et ne sont éliminés que très lentement. Le **Tableau I.8** montre, par ordre croissant, la demi-vie biologique des métaux (**Bliefert et al, 2001**), au bout de laquelle l'organisme a éliminé la moitié de la quantité absorbée. Celle-ci s'étale de quelques jours pour le molybdène à plusieurs années pour le chrome, le zinc ou le cadmium. On note que certains éléments (plomb, mercure, cadmium) ont des demi-vies biologiques très différentes selon leur cible dans l'organisme.

Tableau I.8 : Temps de demi-vie biologique de quelques éléments (**Bliefert et al, 2001**) (**Ineris, 2005**)

Eléments	Temps de demi-vie biologique
Cd	30 jours dans le sang 20-30 ans dans le rein
Co	2-15 ans
Cr	1-2 ans
Cu	13-33 jours
Pb	20-30 jours dans le sang 40-60 jours dans les reins, la moelle, le foie, le cerveau 2-10 ans dans les os
Zn	2-3 ans

7.4. Spécificités de la pollution par les métaux

Comparés aux polluants organiques, comme les hydrocarbures par exemple, les métaux lourds ont l'inconvénient majeur de n'être pas dégradables par des processus chimiques ou biologiques dans le sol on parle de persistance des métaux. Ils ne sont susceptibles que de changer de forme chimique dont la répartition dans le sol est désignée sous le nom de spéciation et de passer d'un compartiment du sol à un autre au gré de ces transformations. S'ils ne sont pas présents à l'état métallique, ils peuvent se fixer aux argiles ou aux matières organiques par liaison ionique, ou bien

former des complexes en solution, ou des composés inorganiques, ou encore se fixer à la surface de particules par adsorption. De cette façon, ils s'accumulent dans le sol, ou ils sont lessivés par les eaux de ruissellement vers des horizons plus profonds, éventuellement jusqu'aux nappes phréatiques. Pour décrire l'origine, le devenir et la toxicologie des métaux dans les sols, on a recours à deux notions (**Baize, 2004**) :

- la mobilité d'un élément caractérise son aptitude à passer d'un compartiment du sol où il est retenu avec une certaine énergie à un autre, où il est retenu avec une moindre énergie. Plus une substance se déplace dans le sol, plus elle sera susceptible d'être absorbée par un organisme vivant ;
- la biodisponibilité, qui est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol dans un être vivant (bactérie, végétal, animal ou homme), le plus souvent via la solution du sol.

Ainsi, la dangerosité d'une substance va de pair avec sa mobilité ainsi qu'avec sa biodisponibilité, mais aussi avec sa solubilité, puisque les composés en solution sont très mobiles et pénètrent facilement dans les plantes par leurs racines : ils sont facilement biodisponibles. En fonction de la mobilité de l'élément considéré, celui-ci va s'accumuler préférentiellement dans tel ou tel horizon du sol et avoir un effet différent sur les plantes, qui puisent leurs ressources à travers leurs racines bien au-delà de l'horizon de surface, et sur les organismes du sol (**Ndiaye, 2006**).

Certains éléments, comme le cadmium, le thallium ou le zinc, sont réputés très mobiles alors que d'autres, tels que le plomb, le mercure ou le chrome, le sont beaucoup moins. Le zinc et le thallium ont des ions très solubles, donc très mobiles et biodisponibles (**Fig. I.7**).

Localisation	Mobilité		
	Immuable	Peu mobile	Très mobile
Solution			Dissous
Minéraux argileux		Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexes à sphère externe)
Oxydes et hydroxydes de Fe, Al, Mn	Métaux à l'intérieur des réseaux cristallins	Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexes à sphère externe)
Carbonates	Métaux à l'intérieur des réseaux cristallins	Métaux à la surface des réseaux cristallins	
Substances humiques		Adsorbés (complexes à sphère interne)	Adsorbés (complexes à sphère externe)

Figure I.7 : Localisation et mobilité des métaux dans le sol (**Calvet, 2003**)

Plus généralement, le degré de pollution des sols dépend de leur nature : les sols dits « légers » comme les sols sableux adsorbent peu les métaux, alors que les sols dits « lourds », contenant beaucoup d'argiles et de matières organiques, les retiennent beaucoup plus. De plus, les oxydes de manganèse et de fer (deux des 12 éléments majeurs) jouent le rôle de pièges pour les éléments traces métalliques, de la même façon que les argiles et les matières organiques. Ainsi, un sol riche en fer aura une propension plus importante à stocker les métaux lourds. De même, un sol acide favorisera la mise en solution, donc la mobilité des métaux ; à l'inverse un pH élevé favorisera l'accumulation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes ou de complexes (immobilisation). Enfin, l'impact des métaux lourds dépend aussi des espèces : tous les végétaux n'ont pas les mêmes capacités d'absorption, et peuvent accumuler les polluants dans des parties différentes (feuilles, racines...) (Jean-Baptiste, 2006) (Fig. I.8).

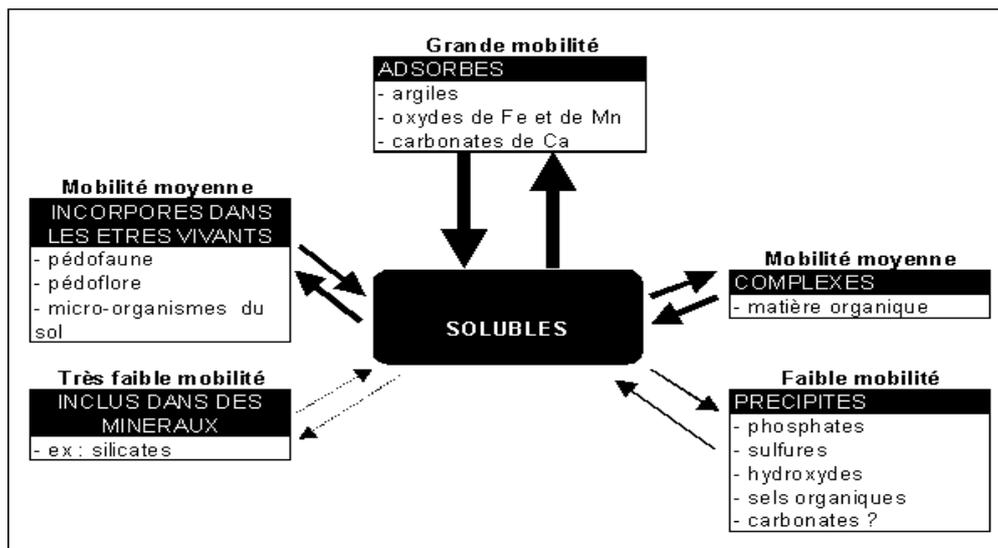


Figure I.8 : Localisation des ETM dans les sols (Juste, 1995)

7.4.1. La mobilité des éléments traces métalliques

Selon (Alloway, 1995), la mobilité des éléments traces de la phase solide à la solution du sol est favorisée par cinq évènements majeurs :

- l'acidification des sols : à l'exception du molybdène, la plupart des éléments traces deviennent plus mobiles en diminuant le pH ;
- la modification de l'état d'oxydation : la réduction des éléments favorise leur précipitation en mettant en solution les oxydes et les hydroxydes ;

- le changement de la concentration des complexes organiques ;
- le changement de la composition ionique du sol.

7.4.2. Facteurs influençant la mobilité

La mobilité des ETM a été définie par **(Juste et al, 1988)** comme leur aptitude à être transférés vers des compartiments du sol où ils sont énergétiquement moins stables, le compartiment ultime étant représenté par la solution du sol. Ainsi, lorsqu'un élément est mobile, la probabilité de le trouver en solution est importante.

7.4.2. 1. pH du sol

La variation du pH est le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante. La spéciation aqueuse du métal change avec le pH et cela influence la fixation sur la phase solide.

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.

L'abaissement du pH fournit au milieu des protons dont la fixation est fortement compétitive sur les sites d'échange et de sorption **(Pickering, 1989)**. Egalement la dissolution des sels métalliques ou la destruction de la phase de rétention peut avoir lieu dans les conditions acides.

En outre, un changement de pH change également les interactions entre les composants du sol et affecte ensuite la distribution en métal parmi les phases de sol.

WU (2002) a remarqué 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 **(Hlavackova, 2005)**. Les variations de pH ont donc des conséquences complexes et parfois contraires sur la mobilité des métaux lourds, ceci est classé dans les tableaux I.9 et I.10 qui montrent les teneurs des ETM à différents pH.

Tableau 1.9 : Principaux facteurs liés au sol contrôlant le transfert des éléments-traces du sol vers le végétal (Leschber et al, 1984 ; Rose et al, 1979)

		Transfert très faible	Transfert faible	Transfert moyen	Transfert élevé	Transfert très élevé
pH	Neutre- alcalin	Cr, Hg, Cu, Ni, Co	Pb, Zn, Cd, As	-	-	Se, Mo
	Acide	Se, Mo	-	Cu, Pb, Cr, As	Zn, Cd, Hg, Co, Ni	-

Tableau I.10 : Concentrations des ETM à différents pH (mg/kg/MS) pour les sols

ETM	Projet de révision de la directive européenne (2000)		
	5 < pH < 6	6 < pH < 7	pH > 7
Cd	0,5	1	1,5
Cr	30	60	100
Cu	20	50	100
Ni	15	50	70
Pb	70	70	100
Zn	60	150	200

7.4.2. 2. Potentiel d'oxydoréduction (Eh)

Le degré d'aération du sol est déterminé par les pratiques culturales (irrigation, apport de matière organique biodégradable donc consommatrice d'oxygène) et par les événements climatiques (précipitations massives entraînant des conditions hydromorphes). L'ensemble de ces facteurs modifiant la mobilité de certains ETM dont les formes réduites sont plus mobiles dans les sols que les formes oxydées.

Les travaux de (Förstner, 1985), (Leschber, 1984) et (Rose, 1979), présentés dans le **Tableau I.11**, résument le degré de mobilité relative des ETM en fonction du potentiel d'oxydoréduction.

Tableau I.11 : Principaux facteurs liés au sol contrôlant le transfert des éléments-traces du sol vers le végétal (Leschber et al, 1984 ; Rose et al, 1979)

		Transfert très faible	Transfert faible	Transfert moyen	Transfert élevé	Transfert très élevé
Eh	Oxydant	Cr	Pb	Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd, As	Mo, Se	-
	Réducteur	Cr, Hg, Cu, Se, Mo, Cd, Pb, As	Zn, Co, Ni	-	-	-

7.4.2. 3. 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 (Hlavackova, 2005).

Seule une faible fraction des éléments traces totaux du sol est assimilable par les plantes : ceux qui sont dans la solution du sol, et ceux qui peuvent rapidement passer de la phase solide du sol à la solution du sol. C'est l'offre du sol. Elle dépend de facteurs liés au sol (concentration naturelle, pH, Eh, CEC), au climat (température, humidité) et à la plante (influence des racines sur le sol, influence des microorganismes) (Tremel-Schaub et al, 2005).

8. Evaluation de la mobilité des ETM dans les sols

La mobilité est définie comme la capacité à passer d'un compartiment à un autre (énergiquement moins stable) ou à changer de phase (passage de la phase solide à la phase liquide) (**Juste et Solda, 1988**).

La mobilité des ETM, aussi bien que leur biodisponibilité, dépend fortement de leur spéciation chimique dans les sols. En réalité, la détermination exacte de la spéciation chimique est souvent difficile et dans la plupart des cas impossible (**Quevauviller et al, 1997**).

Par conséquent, la détermination des formes plus larges, basées sur les extractions chimiques, se sont montrées comme un bon compromis pour fournir des informations sur la spéciation des métaux dans les sols et donc sur le risque de contamination de l'environnement.

L'extractibilité d'une espèce contenue dans un sol (solide) donné est définie comme la faculté d'un élément à passer en solution. Elle est fonction de la solution d'extraction (nature et concentration) et des conditions opératoires imposées (durée et mode d'agitation, température, méthode de centrifugation etc.). Pour des raisons pratiques, deux types d'extraction ont été définies :

- l'extraction séquentielle : (**Tessier et al, 1979**).
- l'extraction simple encore appelée extraction sélective : (**Salomons et Förstner, 1980**), (**Lebourg et al, 1996**).

8. Différentes sources de Phosphate pour l'immobilisation des métaux lourds :

Dans le monde entier, les activités d'extraction minières, de traitement et de fusion ont pollué les sols et les ressources en eau par des métaux lourds, ils ont causé ainsi un danger pour l'environnement la santé. Les techniques d'assainissement des sols pollués sont très efficaces pour réduire les risques, mais elles peuvent aussi être coûteuses à mettre en œuvre. Parmi ces techniques, il existe une technique d'immobilisation chimique sur site qui réduit la concentration de polluants dissous par adsorption ou sédimentation. De plus, une absorption accrue et une faible solubilité peuvent réduire la transmission des polluants et redistribuer les métaux à travers les couches du sol contaminé. Par ailleurs, le traitement chimique peut également agir

comme des barrières interactives pour empêcher les fuites de minéraux dans les puits (**Wagner, 1994**). Par rapport à d'autres traitements, l'immobilisation chimique sur place est moins coûteuse et peut former à long terme des minéraux et / ou des dépôts à bas point de fusion. Tels que l'oxyde de calcium, le carbonate de calcium et de magnésium (**Derome, 2000**) où les modifications alcalines induites réduisent la solubilité des métaux lourds dans le sol, en augmentant son pH. Selon la littérature les additifs à base de phosphate se sont avérés suffisants pour immobiliser le plomb. **Ruby et al. (1994)** ont indiqué que des niveaux adéquats de phosphate dans le sol étaient responsables de la formation de composés insolubles et d'une diminution du Pb biologiquement disponible. Les amendements en phosphate (apatite et hydroxyapatite) ont montré que la formation de phosphates, de minéraux réduisait la fonte des métaux lourds. Les chercheurs ont constaté les pyromorphites du plomb insoluble et stable comme l'hydroxypyromorphite $[Pb_5 (PO_4)_3(OH)]$ et le chloropyromorphite $[Pb_5 (PO_4)_3Cl]$ pour contrôler la solubilité du Plomb dans l'apatite du sol contaminé et modifié (**Zhang et Ryan, 1999**)

8.1. Amendements avec apatite

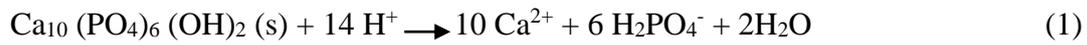
L'Apatite $Ca_{10} (PO_4)_6 (OH, F, Cl)_2$ est un candidat prometteur pour la stabilisation des métaux lourds car sa structure cristalline est tolérante à de nombreuses substitutions ioniques et remplacement complet de Ca^{2+} par Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et P^{5+} par V^{5+} , Cr^{5+} et As^{5+} (**Srinivasan et al, 2006**).

La plupart des études sur l'immobilisation de Pb par l'apatite ont été réalisés avec des solutions aqueuses de Pb^{2+} ou Pb de sols contaminés et d'apatite solide (**Srinivasan et al. 2006**), bien que précédemment l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ dissoute était également utilisé (**Manecki et al, 2000**) (**Arnich et al, 2003**).

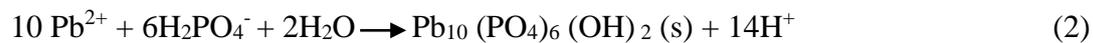
L'application d'hydroxyapatite sur du Pb ou du Pb aqueux sols contaminés à un rapport molaire P / Pb de 3/5 (le même rapport molaire que dans le chloropyromorphite) a été suggéré (**Ma et al, 1993**) (**Laperche et al, 1996**). Quand l'hydroxyapatite est ajoutée au sol principalement comme source de P, il a également une valeur de chaulage en plus de fournir du Ca. L'action chaulante de l'apatite est due à la présence de $CaCO_3$ comme impureté et parce que consomme H^+ dans le processus de dissolution réduisant l'acidité du sol (**Knox et al, 2003**).

Deux mécanismes principaux ont été proposés pour l'immobilisation du plomb par l'hydroxyapatite :

Le premier mécanisme implique la dissolution d'hydroxyapatite, suivie par une réaction de phosphate avec le Pb dissous et précipitation d'hydroxypyromorphite pure (**Lower et al. 1998**). Les équations chimiques impliquées sont :



Log K = 28.92 (dissolution de HA)



Log K = 8.28 (pyromorphite précipité)

Plusieurs auteurs ont rapporté que la réaction globale de l'hydroxyapatite est rapide et réduit la concentration aqueuse initiale de plomb de 100 mg / L à 1 g/L en moins de 10 min (**Ma et al, 1993**) (**Xu et Schwartz, 1994**). La vitesse de la réaction est contrôlée par la dissolution de l'hydroxyapatite et la disponibilité de P soluble. De plus, l'abaissement du pH du sol s'est avéré significativement important pour la dissolution du Pb dans le sol et donc favoriser la réaction vers la formation de pyromorphite (**Laperche et al, 1996**) (**Zhang et al, 1998**). La présence d'autres ions métalliques influence également la réaction du Pb dissous avec l'hydroxyapatite, en particulier lorsque le rapport métal M/ Pb= 7 (Zn, Cd, Ni, Cu, Fe (II), Al) (**Ma et al, 1994b**).

Le deuxième mécanisme implique l'échange d'ions entre Pb^{2+} en solution et Ca^{2+} sur le réseau de l'hydroxyapatite (**Shashkova et al, 1999**).

L'équation chimique impliquée est :



Ce mécanisme pourrait conduire à la formation des apatites par adsorption de Pb ou par dissolution de l'hydroxyapatite suivie d'une co-précipitation (**Laperche et Traina 1998**). (**Mavropoulos et al, 2002**) ont démontré que la réaction de Pb avec l'hydroxyapatite était contrôlé par la dissolution de l'hydroxyapatite et la formation d'une nouvelle solution solide c'est : $\text{Pb}_{(10-x)}\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PbCaHA) qui se transforme en hydroxypyromorphite avec le temps, avec les ions Pb^{2+} occupant des

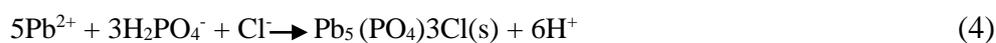
sites de Ca^{2+} . L'existence de PbCaHA en tant que phase intermédiaire a été confirmée par DRX et par microscopie électronique (MET) (**Mavropoulos et al. 2004**).

L'Application d'hydroxyapatite ou de PR sur des sols calcaires pourrait limiter la précipitation de Pb sous forme de pyromorphite ou minéraux de type pyromorphite parce que la dissolution du l'hydroxyapatite ou le PR est limité. Un traitement curatif efficace dans les sols calcaires contaminés par le Pb est l'application de H_3PO_4 qui abaisserait le pH du sol et fournirait du P hautement soluble pour former des promorphite (**Yang et al, 2001**). Une expérience de terrain à l'échelle pilote a été menée par **Cao et al, 2003** dans un site contaminé par le Pb en utilisant trois traitements (rapport molaire P / Pb de 4,0): (1) 100% P de H_3PO_4 ; (2) 50% P de H_3PO_4 + 50% de Ca (H_2PO_4)₂ et (3) 50% de P de H_3PO_4 + 50% de phosphate naturel. Ils ont conclu que tous les traitements immobilisent le Pb par formation in situ de composés insolubles de type pyromorphite. Des résultats similaires ont été rapportés par (**Chen et al, 2003**) (**Melamed et al, 2003**). Par ailleurs, (**Sugiyama et al, 2003**) ont suggéré l'immobilisation du plomb dans une solution aqueuse en utilisant du calcium phosphate et l'hydrogénophosphates de calcium pour dissoudre le P et favoriser la précipitation de pyromorphite. Egalement le phosphate soluble sous forme DAP à un taux de P de 2300 mg.kg⁻¹ permet l'immobilisation du plomb dans un sol contaminé (**McGowen et al. 2001**), ainsi l'application de matériaux de chaulage avec le DAP peut être nécessaire pour réduire l'acidification potentielle des sols alcalins. (**Berti et Cunningham, 1997**), ont déterminé l'immobilisation du Pb dans les sols à l'aide de dihydrogénophosphate de potassium. Le phosphate ajouté à une teneur aussi faible que 0,5% de P était capable de réduire le Pb lixiviable en dessous de la limite réglementaire de 5 mg L⁻¹ dans des sols ayant une teneur en plomb de 1 200 à 3 500 Pb mg kg⁻¹. Les auteurs mentionnés précédemment ont également signalé des résultats prometteurs dans l'utilisation de médicament à base de (PBET) qui détermine la bioaccessibilité du Pb dans le sol, une mesure de substitution chimique pour le sol. Le choix de l'amendement avec les sels de phosphate solubles pour assainir les sols contaminés par le plomb doivent être soigneusement étudié, non seulement à cause du coût matériel, mais aussi problèmes de contaminants secondaires. En effet, en raison de la haute solubilité de ces phosphates et du fait que le phosphate est un nutriment, cette technique peut conduire à l'eutrophisation d'eaux souterraines et de surface

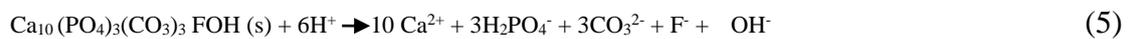
(Cotton-Howells and Caporn 1996). Il a été rapporté que l'adsorption de P diminue avec l'augmentation des apports de phosphore (Heredia et Fernández-Cirelli 2007).

8.2. Amendements au phosphate naturel

Les modifications des phosphates hautement solubles peuvent augmenter le risque d'eutrophisation, mais l'utilisation de phosphates naturels pour immobiliser le Pb ou le Pb aqueux du sol contaminé peut réduire ce risque. Les équations suivantes correspondent à la dissolution de l'apatite par substitution de carbonate, suivie de l'aération du carbonate métallique fluoré.



Log k = -25.5



Il a été suggéré que Pb a une probabilité plus élevée d'être incorporé dans la structure de l'apatite par isomorphe substitution que d'autres métaux en raison du rayon ionique $\text{Pb}^{2+} = 0,133 \text{ nm}$ supérieur à celui de $\text{Ca}^{2+} = 0,094 \text{ nm}$.

Cao et al. (2004) ont rapporté que jusqu'à 78,3% du Pb absorbé était irréversiblement chimisorbé sur le phosphate naturel via une précipitation de fluoropyromorphite avec une réduction du pH selon l'équation suivante :



Il a été démontré que la formation de pyromorphites diminue avec une dissolution limitée des phosphates dans les sols alcalins car les conditions acides du sol jouent un rôle important dans l'immobilisation du plomb (Laperche et al, 1997 ; Zhang et al, 1997). Melamed et al. (2003) ont rapporté que lorsque le phosphate naturel est utilisé pour immobiliser le Pb à pH 8,7, la concentration en P soluble est faible, entraînant une immobilisation relativement faible du Pb dans le sol. Cependant, à pH 3,7, les phosphates se dissolvent et l'immobilisation du Pb est instantané, formant un matériel de type pyromorphique. Garrido et al. (2006) ont constaté qu'après l'amendement du sol avec PR, la majeure partie du Pb était associée au Fe et à l'Al fraction hydroxyde et que cette distribution n'a pas changé pendant l'incubation (1 an). Selon Yoon et al.

2007, mélanger le H_3PO_4 et les phosphates avec un sol contaminé et l'application de PR en tant que couche dans la colonne de sol était efficace pour réduire la migration de Pb (73–79%), l'acidification du sol et l'eutrophisation. Une étude de la granulométrie du phosphate naturel a été réalisée par **Chen et al. (2006)** pour déterminer l'efficacité de l'immobilisation du plomb. Les résultats ont montré que le phosphate naturel de petite taille de grain était supérieur à celle de grande taille de grain pour la technologie d'assainissement. Cependant, l'efficacité du phosphate solide est entravée par la taille des particules. En fait, même le phosphate solide finement broyé les particules ne sont pas mobiles dans les sols, ce qui les empêche d'être livré au contaminé et de réagir avec le Pb^{2+} adsorbé dans les sols (**Liu et Zhao 2007**).

8.3. Modifications apportées à d'autres substances à base de phosphore

L'application de bio-solides peut être une méthode alternative pour immobiliser le plomb, car les bio-solides ont souvent des concentrations élevées de Fe et de P et 50% de matière organique (**Brown et al. 2003**). Des solides vitaux contenant une teneur élevée en engrais phosphoreux ont été utilisés pour réduire la biodisponibilité et la bioaccessibilité du plomb urbain dans les sols urbains (**Brown et al., 2004**). Des études ont également révélé que le sol contenant du Pb a été modifié avec succès avec 110 à 180 tonnes / Hectares de bio-composite Fe et P. Étant donné que les biomatériaux contiennent de fortes concentrations de Fe et Mn avec une teneur élevée en matière organique, la formation de ferrihydrite est préférée car en présence du Pb le ferrihydrite forme une surface interne complexe de la sphère au fil du temps (**Schinost et al., 2001**). De nombreux études sont signalé une diminution significative de la solution de plomb lorsque la farine d'os a été ajoutée au sol (**Sneddon et al., 2006**). **Deydier et al. (2007)** ont utilisé les cendres produites lors de la combustion de la viande et des os, des substances riches en phosphate de calcium pour éliminer le plomb du sol contaminé.

De plus, l'argile phosphatée, un sous-produit de l'industrie de l'extraction du phosphate efficace pour la congélation du Pb^{2+} des solutions aqueuses, a également été étudiée par **Singh et al. (2001)**. La diminution significative de la disponibilité du Pb^{2+} dans le sol est attribué à la formation de minéraux pyromorphites par la

modification du fer des particules nanosphériques. Dans des conditions acides, les réactions suivantes sont suivies :

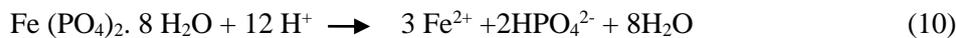


Log k= 6.8

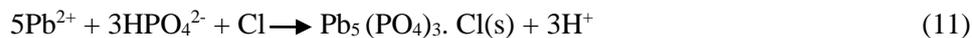


Log k = 6.8

A pH>7.2 l'équation deviens :



Log k= -7.6



Log k= 34.2

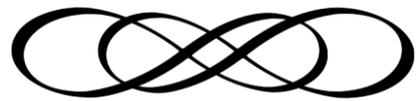
L'utilisation de nanoparticules précipitées avec du vivianite de sol contaminé par du plomb converti en grande partie en eau / Pb^{2+} soluble dans l'eau / interchangeable et carbonaté avec de la pyromorphite minérale très persistante entraînant une augmentation du gel Pb^{2+} . Les nanoparticules stables produisent des filtres au phosphate beaucoup moins que les sels de phosphate, ce qui réduit le risque d'eutrophisation, qui est une source rentable de phosphate naturel pour un bon phosphore.

8.4. Amendements de phosphate mixte

Plusieurs modifications de P au sol contaminé par le plomb **Hettiarachchi et al. (2001)** sous forme de TSP, de phosphate naturel, d'acide acétique, de TSP et de H_3PO_4 mais à différentes doses ont été testé. Des résultats similaires ont également été rapportés par **Cao et al. (2003)** utilisant un mélange de H_3PO_4 et de phosphate naturel qui s'est avéré efficace pour immobiliser le Pb avec moins d'effet sur le pH du sol. **Zonzer et al. (2003)** ont étudié l'effet du P dissous (KH_2PO_4) sur l'immobilisation du Pb, du Cd et du Zn des sols contaminés, et ils ont constaté que le phosphate soluble était plus efficace pour réduire la biodisponibilité du Pb, du Cd et du Zn. En revanche, une étude internationale a été menée entre laboratoires pour tester la capacité des

différentes modifications Phosphate, TSP et H_3PO_4 pour réduire la disponibilité du Pb dans le sol (**Brown et al., 2005**). **Cho et al. (2004)** ont également étudié les différents amendements du P (hydroxyapatite, phosphate naturel, SSP et un mélange d'hydroxyapatite et de SSP) sur les sols alcalins contaminés où la biodisponibilité du plomb était déterminée par l'absorption des plantes et l'extraction séquentielle. L'hydroxyapatite a été efficace pour convertir le plomb des fractures non résiduelles, ce qui réduit la biodisponibilité du Pb dans le sol et également l'accumulation de Pb par les cultures végétales. De plus, la faible efficacité des phosphates naturels est due à l'alcalinité du sol. **Chen et al. (2007)** indiquent que les phosphates naturels et l'hydroxyapatite réduisent efficacement l'absorption du plomb par les plantes en raison de la formation de pyromorphite dans le sol et les racines. Bien que le DAP soit efficace pour geler le Pb, il réduit le pH du sol, provoquant des fuites de métaux lourds hors du sol.

CHAPITRE II
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES



Dans ce chapitre nous présenterons tout d’abord la région étudiée, puis la stratégie d’échantillonnage, et ensuite les protocoles d’échantillonnage ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour l’obtention des résultats exploités dans ce mémoire.

1. Origine des échantillons

L’ensemble des expériences de laboratoire ont été réalisées à température ambiante $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Les réactifs utilisés sont de qualité analytique compatible avec l’analyse des métaux traces.

Les échantillons des sols analysés dans ce travail ont été prélevés en hiver des années 2015, 2016 et 2017 dans des régions agricoles situées dans la wilaya de Sidi Bel Abbés et la wilaya de Tlemcen. Ces sites se trouvent d’une part sur un axe qui assure un trafic routier très important, localisés sur la route nationale N°07 et N°95, cultivées par le blé, les raisins et les olives, et d’autre part ils sont à proximité des carrières. (Fig. II.1 - II.5).

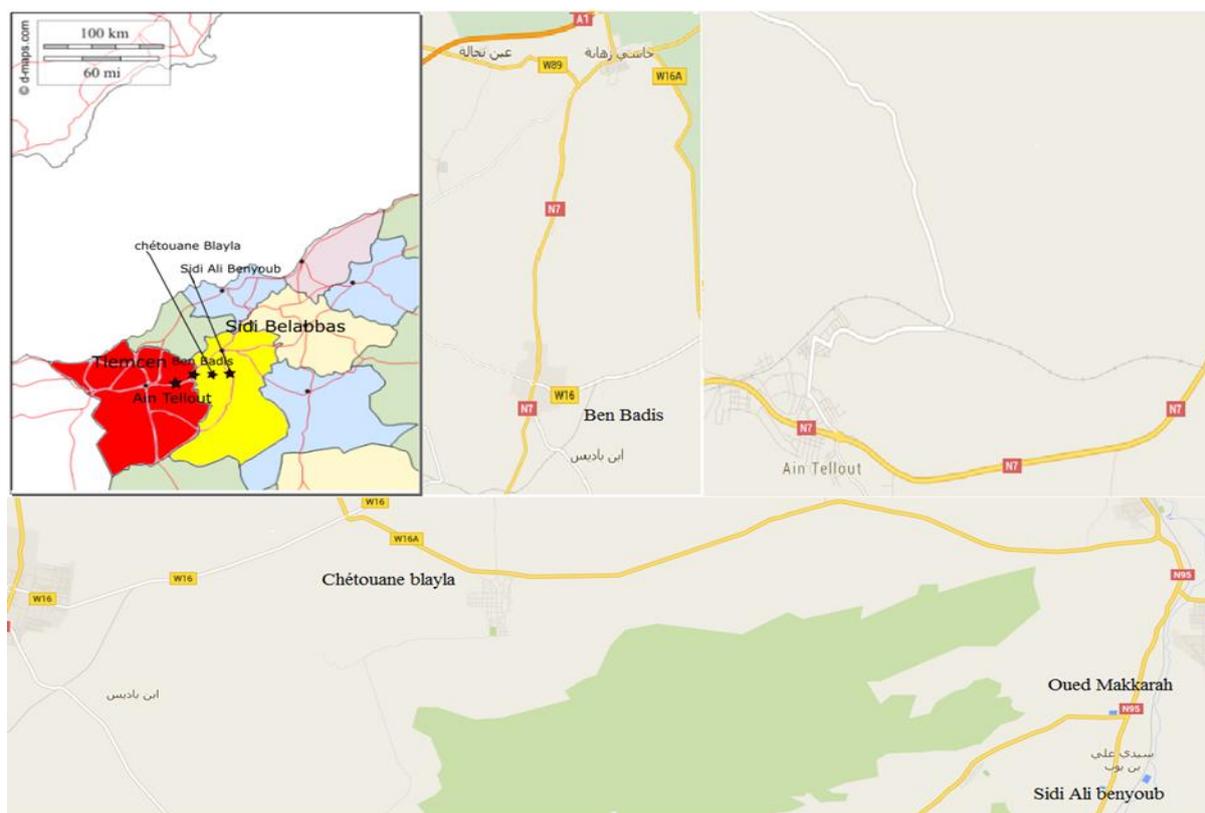


Figure II.1 : Localisation des sites représentant les sols étudiés

Sur chaque site, nous avons réalisé deux différents prélèvements à 1 m et à 50 m de la route nationale et à 0-30 cm de profondeur (tableau II.1).

Tableau II.1 : Origine des échantillons des sols étudiés

							
Chétouane blayla S1 (blé, olive)		Ben Badis S2 (blé)		AïnTallout S3 (raisin)		Sidi Ali Benyoub S4 (blé)	
Sidi Bel Abbès				Tlemcen		Sidi Bel Abbès	
1m	50m	1m	50m	1m	50m	1m	50m
E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8

E : Echantillon.

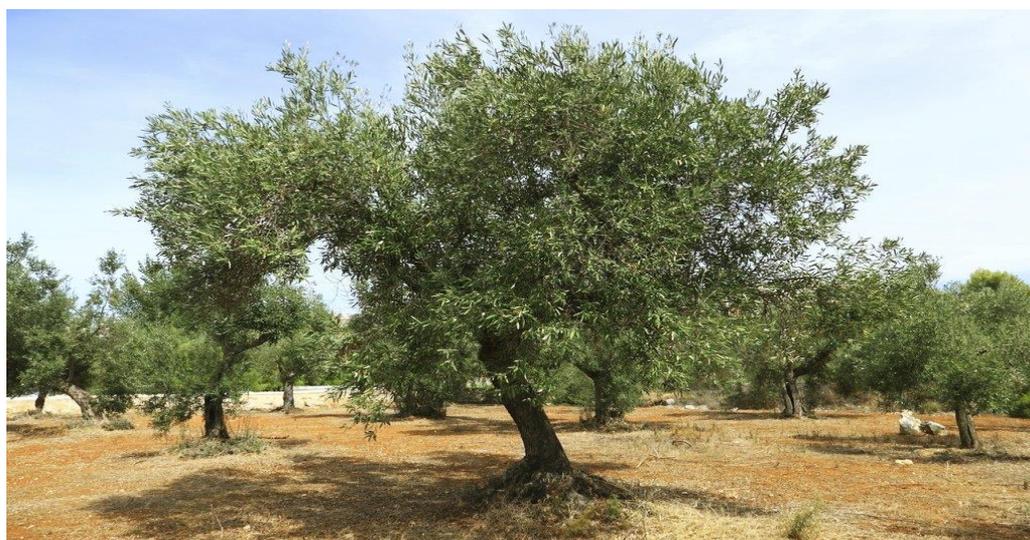


Figure II.2 : le sol S1 Chétouane blayla



Figure II.3 : le sol S2 Ben Badis



Figure II.4 : le sol S3 AinTallout**Figure II.5** : le sol S4 Sidi Ali Benyoub

2. Préparation des échantillons de sols

Le travail de caractérisation a été effectué en utilisant des protocoles normalisés par l'AFNOR (pH, humidité résiduelle, granulométrie¹, conductivité, teneur en carbonate, l'extraction des ETM...) et des protocoles issus de la littérature. Le but de cette caractérisation est d'approfondir la connaissance du milieu ainsi que de ses constituants afin de faciliter une plus correcte interprétation des résultats.

L'analyse en laboratoire des éléments métalliques dans les sols nécessite une phase de préparation de l'échantillon (séchage, tamisage, etc...).

2.1. Prélèvement

Pour une analyse, une caractérisation ou un diagnostic, la date de prélèvement des sols importe peu au cours d'une année. Toutefois, après apport de matière fertilisante, il faut éviter de prélever tant que la couche n'a pas trouvé une homogénéité suffisante et, à cette fin, il est

¹**Granulométrie** : étude de la granularité.

recommandé d'attendre 1 à 3 mois après apport d'engrais ou d'amendement minéral cuit et 6 mois après un apport de tout autre amendement (**Kebir, 2012**).

La zone de prélèvement est identifiée et limitée, elle est ensuite divisée en 5 à 6 prélèvement /ha pour les champs choisis. Chaque unité de prélèvement est de 200 à 300 g de terre. La détermination des unités a été faite en diagonale AFNOR (**NF X31-100, 1996**). (**Fig. II.6**)

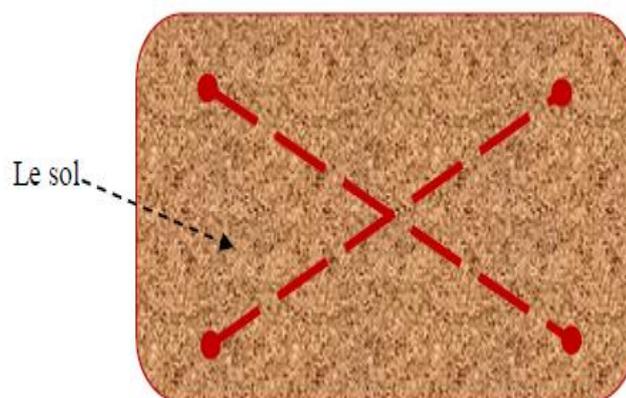


Figure II.6 : Échantillonnage en diagonale des sols

2.2. Echantillons brutes

Les différents prélèvements sont réunis, la quantité de terre obtenue est étalée pour écarter les éléments grossiers (cailloux, feuilles, racines, coquilles d'escargots, etc.). Les échantillons sont conservés à l'obscurité et à l'air libre.

2.3. Transport

Les échantillons sont transportés de façon à minimiser les modifications de la teneur en eau du sol et sont conservés à l'obscurité avec libre d'accès. Un sac de polyéthylène (sac en plastique) fermé de manière lâche est généralement suffisant. Il faut éviter des conditions environnementales extrêmes, le sol doit rester le plus frais possible sans toutefois qu'il ne puisse être déshydraté.

Eviter de l'exposer à la lumière pendant longtemps car ceci favorise la formations des algues à sa surface, et aussi éviter de le tasser (**Kebir, 2012**).

2.4. Séchage

La notion de sol sec est basée sur la référence d'un séchage effectué à l'air, en couche mince, à la température ambiante et à l'abri de la lumière directe du soleil, tout en remuant journallement la terre.

Dans son état sec, le sol contient une faible quantité d'eau dite hygroscopique, ainsi, les échantillons séchés à l'air conservent une humidité hygroscopique, pour éliminer toute l'eau, il sera nécessaire de procéder par un séchage à l'étude à 105°C durant 24h (**Lozet et Mathieu, 2002**).

2.5. Quartage

Le passage de l'échantillon total prélevé des sols à l'échantillon réduit, nécessaire à l'analyse a été réalisé par quartage selon AFNOR (**NF X 31-427, 1996**). Ainsi, l'échantillon de chaque sol est divisé en quatre parties égales dont on ne retient que la moitié en réunissant deux quarts opposés. Cette sélection est homogénéisée et un nouveau quartage est effectué, l'opération a été répétée trois fois (**Fig. II.7**). On obtient ainsi un échantillon représentatif du matériau initial (**Pauwels, 1992**).

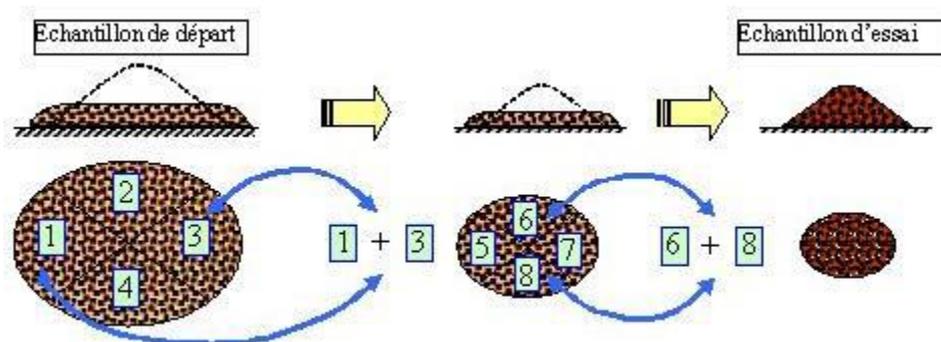


Figure II.7 : Opération de quartage

2.6. Tamisage

Pour éventuellement éliminer les gros fragments solides qui ne sont habituellement pas considérés comme faisant partie du sol. La fraction conservée pour analyser est généralement celle inférieure à 2 mm. En utilisant une série de tamis, le tamisage se fait par voie sèche pour

les sols dont les particules sont supérieures à 80 μm et par sédimentation pour les particules inférieures ou égales à 80 μm AFNOR (NF X 31-101, 1992), (Fig. II.8)

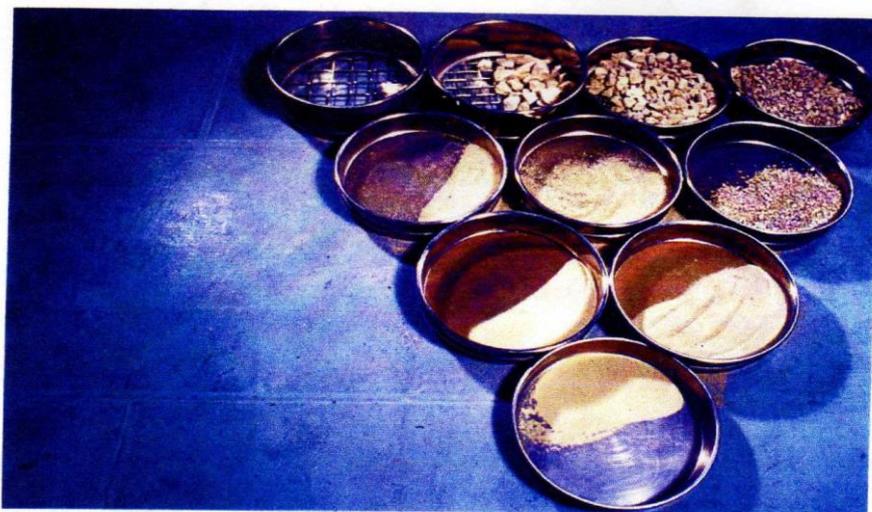


Figure II.8 : Refus du sol restant dans les tamis

3. Caractérisation physico-chimique des échantillons

3.1. Granulométrie

La détermination de la distribution de la taille des particules, ou composition granulométrique du sol, est appelée analyse granulométrique. La granulométrie a été déterminée en suivant la norme AFNOR (NF X31-107,1996) dans le laboratoire de Génie Civil de l'université de Tlemcen.

Le protocole de fractionnement mettant ainsi en œuvre deux méthodes complémentaires (fractionnement par voie sèche jusqu'à 80 μm puis séparation gravimétrique jusqu'à 2 μm par sédimentation des particules (selon de la loi Stokes) permet de classer les particules de la façon suivante, en fonction de leur diamètre (Duchaufour, 2001).

- fraction grossière (diamètre (d) des particules > 2 mm) : cailloux, graviers ;
- fraction intermédiaire constituée de:

Sables : particules de 2 mm à 50 μm (sable grossiers : 2 mm à 0,2 mm ; sable fins : 0,2 mm à 50 μm) ;

Limons : particules de 50 μm à 2 μm (limons grossiers : 50 μm à 20 μm ; limons fins : 20 μm à 2 μm ;

- fractions fine ($d \leq 2 \mu\text{m}$) : cette fraction est communément appelée argile.

On détermine, selon la norme AFNOR (NF X31-107, 1996), les proportions des classes de particules suivantes (**tableau II.2**) :

Tableau II.2 : Echelle granulométrique de la texture du sol

Terre fine					Terre grossière	
Argiles	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	Graviers	Cailloux
$< 2 \mu\text{m}$	$2 - 20 \mu\text{m}$	$20 - 50 \mu\text{m}$	$50 - 200 \mu\text{m}$	$0,2 - 2 \text{ mm}$	$2 - 20 \text{ mm}$	$>20 \text{ mm}$

3.1.1. Granulométrie par tamisage

Le principe de cette manipulation consiste à prendre l'échantillon de sol séché et de le verser dans une colonne de tamis classés dans l'ordre croissant des ouvertures de bas en haut (**Fig. II.9**). La pesée des refus des tamis permet de tracer la courbe granulométrique (**tableau II.3**) AFNOR (NF X31-101, 2003).



Figure II.9 : Dispositif expérimental de la granulométrie par tamisage

Tableau II.3: Calcul des pourcentages des fractions passantes (refus²)

Ouverture des tamis (mm)	Echantillon	Masse des refus partiels R_i (g)	Masse des refus cumulés ³ R_n (g)	Pourcentage des refus cumulés R_n/P_s 100%	Pourcentage des tamis cumulés $100 - (R_n/P_s) \%$	Poids sec de l'échantillon (g)
5		m_1	m_1	$R_1=100*(m_1/M)$	$T_1=100- R_1$	M
3,15		m_2	$m_1+ m_2$	$R_2=100*(m_2/M)$	$T_2=100- R_2$	M
2		m_3	$m_1+ m_2 + m_3$	$R_3=100*(m_3/M)$	$T_3=100- R_3$	M
1		m_4	$R_4=100*(m_4/M)$	$T_4=100- R_4$	M
0,5		m_5	$R_5=100*(m_5/M)$	$T_5=100- R_5$	M
0,2		m_6	$R_6=100*(m_6/M)$	$T_6=100- R_6$	M
0,1		m_7	$R_7=100*(m_7/M)$	$T_7=100- R_7$	M
0,083		m_8	$R_8=100*(m_8/M)$	$T_8=100- R_8$	M
< 0,083 (fond)		m_9	$R_9=100*(m_9/M)$	$T_9=100- R_9$	M

3.2. Acidité du sol (pH_{eau} , pH_{KCl} , pH_{CaCl_2})

Le pH fait partie d'une des plus importantes caractéristiques physico-chimiques des sols, car la spéciation, et donc la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métalliques sont liées à sa valeur.

La sorption des ETM sur les oxydes et hydroxydes métalliques, les minéraux argileux et les acides humiques dépend fortement du pH.

²Refus désigne la partie des grains retenue dans un tamis.

³Refus cumulé représente tous les grains bloqués jusqu'au tamis considéré (les grains du tamis considéré plus les grains bloqués dans les tamis de mailles supérieures).

Le pH est défini par la relation :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad 1$$

Le pH_{eau} mesure l'acidité réelle et prend en compte les ions H_3O^+ libres dans la solution du sol.

Le pH_{KCl} mesure l'acidité potentielle qui prend en compte les ions H_3O^+ libres dans la solution du sol et ceux déplacés par le KCl ou CaCl_2 .

i. Mode opératoire

- $10 \pm 0,005$ g de sol sont mis en suspension dans $50 \pm 0,1$ ml d'eau distillée, agités pendant 1 heure sur une plaque d'agitation. Puis laisser au repos pendant 2 heures.
- $10 \pm 0,005$ g de sol sont mis en suspension dans $50 \pm 0,1$ ml de chlorure de potassium (KCl) à 1 mol/l, agités pendant 1 heure sur une plaque d'agitation. Puis laisser au repos pendant 2 heures.
- $10 \pm 0,005$ g de sol sont mis en suspension dans $50 \pm 0,1$ ml de chlorure de calcium (CaCl_2) à 0,01 mol/l, agités pendant 1 heure sur une plaque d'agitation. Puis laisser au repos pendant 2 heures.

Le pH est ensuite mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type Radiomètre M220 selon AFNOR (NF ISO 10390, 1994 ; NF X 31-103 et NF X 31-104, 1992).

3.3. Humidité résiduelle

L'humidité du sol joue un rôle important dans le maintien de la vie sur la terre et permet la croissance de la végétation. Son évaluation est donc importante pour la qualité des sols notamment en hydrologie et en agronomie, et constitue un paramètre d'alerte pour la désertification.

L'humidité résiduelle est définie comme la masse perdue après séchage à 105°C d'un échantillon dont la masse est constante à 40°C . Sa mesure permet de déterminer la masse sèche d'un échantillon du sol. La méthode de détermination est normalisée par AFNOR (NF X31-102, 1992). L'humidité résiduelle H est exprimée en pourcentage massique et elle est calculée par la relation suivante :

$$\%H = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \cdot 100$$

2

m_0 : étant la masse initiale d'échantillon séché à 40 °C.

m_1 : sa masse finale, après séchage à 105°C et refroidissement.

3.4. Conductivité électrique

La mesure de la conductivité électrique du sol est un outil précieux pour identifier les propriétés physico-chimiques du sol qui influencent les modes de rendement des cultures et pour établir la variation spatiale des propriétés du sol (**Corwin et Lesch, 2003**).

La conductivité électrique d'un liquide est fonction de sa concentration en électrolytes et en fonction de la température. Elle est reliée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique et colloïdale, qui conduisent peu. Sa mesure permet donc d'obtenir rapidement une estimation de la teneur globale en sels dissous (chlorures, sulfates, carbonates...) par extraction à l'eau pure.

i. Mode opératoire

Un échantillon de sol est mélangé avec de l'eau distillée (ou bi distillée) dans un rapport volumique 1:5 afin de dissoudre les électrolytes. Ensuite, la conductivité électrique est mesurée à l'aide d'un conductimètre à une température ambiante de 20°C AFNOR (**ISO 11265**).

La conductivité électrique des sols détermine leur degré de salinité. Cette salinité se traduit par un comportement différent des cultures vis-à-vis des classes de salinité. L'échelle de Durand J.H. (**tableau II.4**) a été utilisée pour indiquer la classe de salinité des sols sur extrait 1 :5.

Tableau II.4 : Classe de la qualité des sols selon l'échelle de **Durand J.H. (1983)**

Classe	Conductivité électrique $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25 °C	Qualité des sols
Classe I	0 à 500	Non salé
Classe II	500 à 1000	Légèrement salé
Classe III	1000 à 2000	Salé
Classe IV	2000 à 4000	Très salé
Classe V	Plus à 4000	Extrêmement salé

3.5. Détermination de la teneur en carbonate (Méthode du calcimètre)

La teneur massique en carbonates d'un sol (ou roche) est, par convention, le rapport entre la masse de carbonate CaCO_3 contenue dans le sol (ou roche) et la masse du sol sec (ou roche sèche) (Allison, 1986).

La détermination se fait par décomposition du carbonate de calcium contenu dans le sol (la roche) par l'acide chlorhydrique. L'essai se réalise au calcimètre BERNARD avec support (Réf : 545-023. DAL TALAB. 38340 VOREPPE – France) selon la norme AFNOR (NF P94-048, 1996).

Le pourcentage massique en carbonate permet le classement des sols (tableau II.5) :

Tableau II.5: Classification des matériaux en fonction du pourcentage massique en carbonate

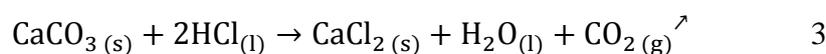
Teneur en carbonate %	Classification	Exemple
<10	Non calcaire	Argile, sable, siliceux
10 à 29	Peu calcaire	Marne
30 à 69	Moyennement calcaire	Marne
70 à 89	Fortement calcaire	Calcaire marneux
>90	Calcaire	Calcaire

i. Principe

La mesure du dioxyde de carbone produite par action de l'acide chlorhydrique sur une masse de terre connue (1g) permettra la détermination de la masse de calcaire ayant réagi et donc la teneur en calcaire de l'échantillon analysé.

ii. Mode opératoire

La détermination de la teneur en carbonate a été faite par calcimètre Bernard selon la réaction 3 (Fig. II.10).



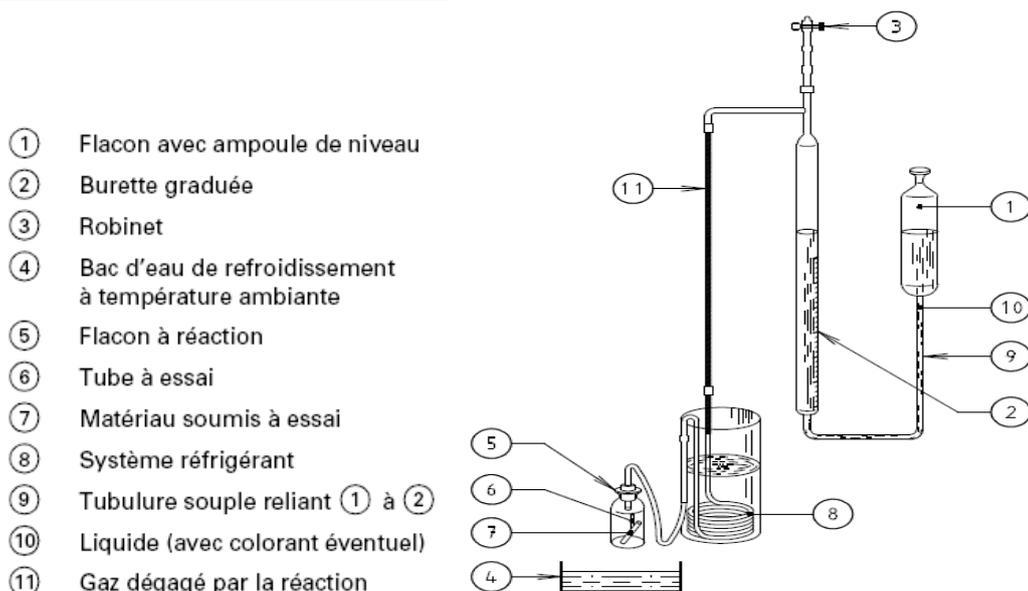


Figure II.10 : Calcimètre de Bernard

Le volume de gaz carbonique dégagé lors de la réaction est mesuré à l'aide d'une burette à gaz (le calcimètre Bernard). Un poids connu de carbone de calcium pur pour analyses est traité de la même manière. En comparant les deux volumes, on détermine le taux de carbonates exprimé en carbonate de calcium dans l'échantillon de sol.

- 1 molécule gramme de carbonate de calcium (100 g) donne 22,4 L de gaz carbonique à la pression de 1atm et à zéro degrés Celsius ;
- 1 litre de gaz carbonique obtenu dans les mêmes conditions, est engendré par :

$$\frac{100}{22,4} = 4,5 \text{ g de CaCO}_3 \quad 4$$

- 4,50 g de CaCO₃ → 100 ml de CO₂ ;
- 1,50 g de CaCO₃ → 33,3 ml de CO₂.

Soit M la masse de calcaire ayant réagi :

À 20 °C :

$$M = 1,226 \times 10^{-3} \times V_p \quad 5$$

La teneur en calcaire du sol (échantillon de 1 g) est :

$$C = M \times 100 \quad 6$$

3.6. Mesure de la capacité d'Echange Cationique (CEC)

i. Principe

La capacité d'échange cationique est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans leurs espaces interfoliaires, pour équilibrer la charge électrique de 100 g de sol calcinée. La CEC des sols est exprimée en meq/100g.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de **Mantin** et **Glaser** utilisant le cobalthexamine. Cette méthode, basée sur une mesure colorimétrique, qui permet de déterminer dans le surnageant, au moyen d'un spectromètre UV-visible, la concentration en $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ non retenue par le sol à partir de l'absorbance. La capacité d'échange cationique est déterminée comme suit :

$$\text{CEC} = (\text{Ci} - \text{Cf}) \left(\frac{\text{V}}{\text{m}} \right) \times 100 \quad 7$$

Avec :

CEC : exprimée en meq/100 g matériau.

Ci : concentration initiale de cobalt(II).

Cf : concentration finale de cobalt (II).

V : Volume de solution (ml).

M : masse d'échantillon en (g)

ii. Analyse

Dans notre travail, un mélange de 1g de sol et de 15 ml de la solution de cobalthexamine ($\text{C}_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) est maintenu sous agitation pendant 4h. Après filtration, on récupère le surnageant dont on mesure la concentration finale (C_f) de la solution de cobalthexamine à partir de l'absorbance enregistrée à 470 nm à l'aide de spectrophotomètre UV/Visible de Perkin Elmer (Lambda 25) au laboratoire de chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à L'université Abou Berk Belkaïd de Tlemcen, en utilisant la loi de Beer-lamber. La

quantité de cobalthexamine retenue par 1g de sol est déterminée par la différence de concentrations initiale et finale.

4. Extraction des éléments traces métalliques

4.1. Détermination des teneurs totales en éléments traces métalliques

i. Principe

La quantité de polluant extraite dépend à la fois de la technique d'extraction utilisée mais aussi de la composition physico-chimique du sol.

Les métaux contenus dans un sol à forte teneur en argile par exemple, seront plus difficiles à mettre en solution que ceux présents dans un sol plutôt sablonneux. Le risque à cette étape réside dans la perte des composés (par volatilisation, occlusion, et/ou adsorption sur les parois des récipients).

La source d'erreur possible est d'autant plus grande que la quantité des polluants recherchés est faible.

Comme pour le prétraitement des échantillons, il existe différentes méthodes d'extraction dite totale.

Pour les éléments métalliques, la méthode de solubilisation la plus utilisée est la minéralisation par attaques acides (l'eau régale (mélange acide chlorhydrique/acide nitrique (3 :1)) ou un mélange d'acide perchlorique et d'acide fluorhydrique (NF X31-147, 1996). Réalisée en milieu ouvert ou fermé et à chaud (150°C). L'extraction par attaque acide, en milieu fermé, présente l'avantage d'éviter les pertes d'éléments volatils (mercure, arsenic, plomb ou cadmium) (Baba Ahmed, 2012).

4.1.1. Extraction à l'eau régale

La mise en solution en vue du dosage des ETM a été réalisée par attaque acide d'une quantité de 1g d'échantillon du sol (E1-E8) par 10 ml d'eau régale (un mélange de HCl et HNO₃ (3 :1)), le mélange est laissé à température ambiante 22±5 °C pendant 12h (une nuit). Puis le tout est porté à reflux sur une plaque chauffante pendant 2 heures avec agitation de temps en temps (on ajoute de l'eau régale en cas de séchage). Après refroidissement, on filtre dans une fiole jaugée de 25 ml puis on complète avec de l'eau distillée au trait de jauge (Larner et al, 2006 ; NF X31-147, 1996).

4.1.2. Extraction à l'eau régale, permanganate de potassium et l'acide oxalique

La mise en solution en vue du dosage des ETM a été réalisée par attaque acide d'une quantité de 1g d'échantillon du sol (E1-E8) par 10 ml d'eau régale (un mélange de HCl et HNO₃ (3 :1)), le mélange est chauffé au bain marie pendant 1h avec agitation. Après refroidissement, on ajoute 1 ml de KMnO₄ (0,01 mol/L) tout en laissant l'agitation et on laisse le mélange au repos pendant 30 min. Puis, on dilue à 25 ml avec l'acide oxalique (0,01 mol/L). A la fin on filtre (**Xi Chen et al, 2010**).

4.1.3. Extraction à l'acide nitrique et l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène)

La mise en solution en vue du dosage des ETM a été réalisée par attaque acide d'une quantité de 1g d'échantillon du sol (E1-E8) par un mélange de 5 ml d'acide nitrique (65%) et 5 ml d'eau oxygénée H₂O₂ (30%). Le mélange est concentré par ébullition pendant 2h avec agitation du temps en temps (on ajoute de la solution d'extraction en cas de séchage). Après refroidissement, on filtre dans une fiole jaugée de 25 ml puis on complète avec de l'eau distillée au trait de jauge (**Hooda et al., 2007**).

Remarque :

Les prises d'essai des sols sont de terre préparée selon la norme **ISO 11466** (terre séchée à l'air, tamisée à 2 mm).

Calculs :

Le calcul de la teneur des ETM se fait selon la formule suivante :

$$T \text{ mg.kg}^{-1} = C \times \frac{V}{S} \quad 8$$

Où **T** : concentration de l'élément en mg.kg⁻¹ ;

C: concentration de l'élément en mg/L déterminée par la courbe d'étalonnage ;

S: poids de la prise de terre en g (1g) ;

V : volume d'extraction en ml (25mL).

4.2. Extraction séquentielle

Le premier protocole, mis au point par Tessier et al (1979), était destiné à l'étude des sédiments. Son application a été élargie par la suite aux sols. Le protocole propose de faire l'extraction en cinq étapes pour distinguer l'élément se trouvant sous les formes dites: échangeable, liée aux carbonates, liée aux oxydes, liée à la matière organique et fraction résiduelle.

Depuis, de nombreux auteurs (**Förstner et al., 1981 ; Shuman., 1985 ; Clevenger., 1990**) ont modifié ce protocole en changeant le nombre des étapes ou les réactifs utilisés. Cela a eu pour conséquence l'obtention de résultats non comparables entre les différents laboratoires.

Le BCR (Bureau Communautaire de Référence) a lancé un programme pour harmoniser les protocoles d'extractions séquentielles. Les résultats de ce programme ont été publiés par URE et al (1992) dans Euro-rapport (**URE et al., 1993**).

Ils définissent le fractionnement en quatre étapes :

La première, fraction acido- soluble correspond à la fraction échangeable et liée aux carbonates ; la deuxième est la fraction réductible (liée aux oxydes) ; la suivante est la fraction oxydable (liée à la matière organique) et la dernière est la fraction résiduelle (**Tab. II.6**) (**Priadi, 2009**).

Principe d'extraction séquentielle

Le principe général des extractions séquentielles repose sur la réalisation d'attaques chimiques successives, chacune étant supposée détruire la liaison entre les éléments inorganiques étudiés et une fraction solide spécifique du sol. Les concentrations en espèces chimiques libérées sont ensuite mesurées par SAA après chaque étape d'extraction. Ces procédures visent ainsi à apprécier qualitativement la capacité de différents compartiments du sol à accumuler des éléments minéraux en traces et par la suite d'estimer la mobilisation potentielle de ces éléments dans l'environnement.

4.2.1. Protocole d'extraction séquentielle de Tessier et al et Xiaojuan et al

La procédure de **Tessier et al (1979)** et **Xiaojuan et al (2015)** est l'une des procédures d'extractions séquentielle couramment utilisée pour l'analyse des éléments traces à

comportement cationique présents dans les sols et sédiments. Cette procédure permet de distinguer quatre fractions :

4.2.1.1. Fraction échangeable (acido-soluble)

En ce qui concerne la fraction liée aux carbonates, les réactifs les plus largement utilisés sont l'acide acétique et/ou les acétates à $\text{pH} = 5$ car la solution acide permet de dissoudre les carbonates et le pouvoir complexant de l'acétate empêche la réadsorption ou la reprécipitation des ions libérés. Ainsi l'acide acétique 0,11 mol/L permet à la fois de remplacer les ions échangeables et de dissoudre les ions précipités ou co-précipités avec les carbonates.

4.2.1.2. Fraction réductible :

Cette fraction représente la quantité du métal principalement liée aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, faiblement cristallisés ou amorphes. Le principe des protocoles expérimentaux est la réduction des oxydes qui a pour but la libération des métaux liés.

En pratique, tous les auteurs utilisent le réactif proposé par Tessier et al, le chlorhydrate d'hydroxyle amine dans l'acide nitrique à $\text{pH} = 2$.

4.2.1.3. Fraction oxydable

Les métaux extraits dans cette fraction sont considérés comme liés à la matière organique. La liaison principale est la complexation. La méthode couramment employée est l'oxydation de l'aliquote du sol à l'aide de l'eau oxygénée (30%) à chaud, qui permet de détruire la matière organique et donc de relarguer les métaux fixés.

4.2.1.4. Fraction résiduelle

Les métaux restants fixés après ces étapes d'extraction constituent la fraction résiduelle, formée essentiellement par des minéraux silicatés dont la structure cristalline peut contenir des métaux traces (principalement substitués dans les argiles).

Pour déterminer la quantité fixée dans cette fraction, la digestion par des acides forts est utilisée. Cependant, il y a de nombreux auteurs qui déterminent cette fraction par différence entre la quantité totale de métal (minéralisation du sol initial) et la somme des quantités extraites dans chaque fraction.

Tableau II.6 : Mode opératoire d'extraction séquentielle BCR modifié avec quelques étapes complémentaires rajoutées afin d'optimiser l'extraction

Fraction obtenu	Protocole d'extraction	Prise d'essai	Volume de la solution
Fraction échangeable	<p>L'acide acétique CH_3COOH 0,11 mol/L : 25 ml</p> <p>16h à 22 ± 5 °C + Agitation continue</p> <p>Repos 1h</p> <p>Filtration sur papier filtre.</p> <p>→ Obtention de la fraction échangeable :</p> <p>phases ciblées : Cations échangeables, carbonates, hydroxydes de manganèse amorphes</p>	1g	25 ml
Fraction réductible	<p>Le résidu (marc) récupéré + chlorhydrate d'hydroxylamine NH_2OH, HCl 0,5M : 25 ml, acidifiée avec l'acide nitrique (2 mol/l) à $\text{pH} = 2$</p> <p>16h à 22 ± 5 °C + Agitation continue</p> <p>Repos 1h</p> <p>→ Obtention de la fraction réductible :</p> <p>phases ciblées : hydroxydes de fer et manganèse</p>	-	25 ml
Fraction oxydable	<p>Le résidu (marc) récupéré + H_2O_2 (30%) 5 ml (acidification avec HNO_3, $\text{pH}=2$)</p>	-	25 ml

	<p>Laisser au repos pendant 1h.</p> <p>Le mélange chauffé à 85°C jusqu'à évaporation.</p> <p>+ H₂O₂(30%) 5 ml (pH=2, HNO₃)</p> <p>Le mélange chauffé à 85°C jusqu'à quasi évaporation, le volume < 1 ml.</p> <p>Avec agitation occasionnelle.</p> <p>L'acétate d'ammonium CH₃COONH₄ (1 mol/l) 25 ml (pH=2, HNO₃)</p> <p>16h à 22±5 °C + Agitation continue</p> <p>Repos 1h</p> <p>→ Obtention de la fraction oxydable :</p> <p>phases ciblées : matière organique, sulfures</p>		
<p>Fraction résiduelle</p>	<p>Le résidu (marc) récupéré + 2 ml d'acide chlorhydrique (36%) + 2ml d'acide nitrique (65%) + 2 ml d'acide perchlorique.</p> <p>16h à 22±5 °C + Agitation continue</p> <p>Repos 1h</p> <p>→ Obtention de la fraction résiduelle :</p> <p>phases ciblées : minéraux non silicates</p>	<p>-</p>	<p>-</p>

Remarque :

Les prises d'essai sont de terre préparée selon la norme **ISO 11466** (terre séchée à l'air, tamisée à 2 mm).

Calculs :

Le calcul de la teneur des ETM se fait selon la formule (8).

4.3. Extraction simple

La méthode d'extraction simple est couramment employée dans les sciences du sol en vue de prédire la disponibilité des ETM pour les plantes. Cette approche est bien établie pour les principaux éléments (Cu, Zn, Fe, Ni, Pb etc.). Elle est généralement appliquée pour diagnostiquer l'insuffisance ou l'excès des éléments dans les sols ou encore pour pouvoir étudier le comportement physico-chimique des ETM dans les sols (**Rauret, 1998**).

Comme dans le cas de l'extraction séquentielle, plusieurs protocoles ont été développés pour ce type d'extraction pendant les dernières décennies. Les extractants chimiques peuvent aller des acides très forts, tels que l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, à des solutions salines comme le chlorure de calcium (**Lebourg, 1996**). Grâce aux nouvelles techniques analytiques permettant l'analyse de concentrations de plus en plus faibles, des solutions de moins en moins agressives sont utilisées (**URE, 1996**). Quatre types de solutions d'extraction sont principalement utilisés : l'eau déionisée, les solutions salines, les acides dilués et les complexant organiques. Les solutions salines non tamponnées, comme celles de chlorures ou nitrates de baryum, calcium, potassium, magnésium, ou ammonium à des concentrations souvent ≤ 1 mol/L, conduisent le plus fréquemment à des corrélations entre les extractions chimiques et les teneurs dans les plantes, notamment pour Cd, Cu ou Zn dans les sols assez contaminés (**Xiaojuan et al., 2015**).

4.3.1. Extraction au chlorure de calcium

La mise en solution en vue du dosage des ETM disponibles a été réalisée par attaque d'une quantité de 2g d'échantillon du sol (E1-E8) par 20 mL de chlorure de calcium (0,01 mol/L) méthode normalisée **NEN 5704**.

Le mélange (1 :10 (p/v)) est laissé à température ambiante 22 ± 5 °C et sous agitation (agitation rotative à 220 tr/min) pendant 2h. Puis, on procède par une séparation du résidu solide par

centrifugation (3900 tr/min) pendant 15 min à température ambiante $22\pm 5^{\circ}\text{C}$. A la fin, la solution a été filtrée et acidifiée à $\text{pH} < 2$ avec l'acide nitrique (1 mol/L) (**Hassan et al, 2017**).

Calculs :

Le calcul de la teneur des ETM se fait selon la formule (8).

5. Évaluation des risques écologiques potentiels

Avec les données de contamination du sol, dans les quatre échantillons de sol, l'indice de risque écologique potentiel (ERI) a été calculé. L'ERI représente la sensibilité de la communauté biologique aux substances toxiques et montre le risque écologique potentiel causé par la contamination globale (**Visconti et al, 2018**). L'équation utilisée pour calculer l'ERI est la suivante (**Zhao et al, 2013**) :

$$ERI = \sum_{i=1}^n E_r^i = \sum_{i=1}^n T_r^i \times C_f^i = \sum_{i=1}^n \left(T_r^i \times \frac{C^i}{C_n^i} \right) \dots\dots 9$$

Où:

E_r^i : L'indice de risque écologique potentiel monôme des métaux lourds.

T_r^i : Le facteur de réponse toxique pour un métal lourd spécifique (Cd = 30, Cr = 2, Cu = 5, Pb = 5, Ni = 5, Co = 5 et Zn = 1).

C_f^i : Le facteur de contamination des métaux lourds.

C_n : La teneur en ETM dans les échantillons (mg / kg).

C_n^i : La valeur de fond des métaux lourds dans la zone d'étude (mg / kg).

On a utilisé les valeurs de fond des métaux lourds de la littérature (**Cicchella et al., 2008**) (Co: 2; Ni: 23; Cd: 0,45; Cr: 10; Cu: 28,50; Pb: 46,50; Zn: 78,0 mg / kg). Les degrés de contamination et le risque écologique potentiel d'une ETM unique (ERI) ont été classés en trois niveaux : faible ($\text{ERI} < 40$), modéré ($40 \leq \text{ERI} < 80$), considérable ($80 \leq \text{ERI} < 160$), élevé ($160 \leq \text{ERI} < 320$) et très élevé ($\text{ERI} \geq 320$). Le risque écologique global (ERI) a été classé comme faible ($\text{ERI} < 95$), modéré ($95 \leq \text{ERI} < 190$), élevé ($190 \leq \text{ERI} < 380$) et très élevé ($\text{ERI} \geq 380$) (**Zhao et al., 2013**).

6. Etude de l'immobilisation des métaux lourds dans les sols contaminés en utilisant des amendements phosphatés

Les métaux lourds et les métalloïdes demeurent une source de préoccupation majeure pour l'environnement. Il existe plusieurs sources de contamination de l'environnement par les métaux lourds, telles que l'utilisation d'essence au plomb, l'incinération des déchets, l'application de pesticides et les opérations minières (Silveti et al, 2014). L'accumulation des métaux lourds dans des sols et son transport à travers la matrice du sol constituent des menaces potentielles pour la santé humaine, en particulier pour les enfants par ingestion de sols contaminés par le plomb (Melamed et al, 2003) parce que le plomb dans le corps humain peut remplacer le Ca et Zn dans les protéines (par exemple, la synaptotagmine, l'acide aminé levulinique déshydratase) et les désactiver (shahid et al, 2012). C'est donc très important d'identifier les facteurs déterminant la biodisponibilité et la bioaccessibilité des métaux lourds. Le comportement biogéochimique des métaux lourds dépend fortement de leur spéciation chimique (shahid et al, 2012). La biodisponibilité des métaux lourds peut être réduite en formant des composés avec différents matériaux afin de diminuer leur toxicité dans les sols contaminés, il est possible de le réduire efficacement en convertissant les espèces labiles des métaux lourds en pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$, ce qui peut être obtenu par modification avec divers phosphates (Manecki et al, 2006).

6.1 Les amendements de sol

Les amendements phosphatés utilisées dans cette étude comprennent une roche de phosphate naturel (RP), la roche phosphatée activé par l'acide oxalique(RPA) et l'acide oxalique (AO).

L'activation de RP : La RP a été mélangé avec 0,5 mol / L d'acide oxalique dans un rapport liquide-solide de 10:1(Jiang et al, 2012) et équilibré à $(28 \pm 1)^\circ C$ pendant 6 jours.

6.2. Expérience d'incubation :

On a mélangé 200 g de chaque échantillon de sol avec les amendements RP, RPA et AO pour un rapport (Sol/Amendement) (S/A) de (20%), après quoi on a ajouté l'eau pour obtenir un rapport (liquide/solide) (L/S) de 30%. On a bien mélangé le mélange et on l'a placé dans une boîte en polypropylène avec un couvercle et stockée à une température ambiante pendant 7 jours, 49 j et 72j.

Après chaque période d'incubation les échantillons sont isolés, puis extraits pour évaluer l'effet des phosphates et de l'acide oxalique sur la mobilité et la rétention des métaux lourds sur ces sols modifiés. Pour cela, on a réalisé l'extraction séquentielle, l'extraction simple (CaCl_2) et le protocole de lixiviation.

6.2.1. Procédure de lixiviation

La mise en solution en vue du dosage des ETM disponibles (Pb, Cr, Cd, Cu, Zn, Ni et Co) a été réalisée par attaque d'une quantité d'échantillon du sol (E1-E8) par l'acide acétique glacial ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 0,1 mol / L) à pH ajusté à 4,93 avec hydroxyde de sodium (NaOH 0,0643 mol / L). Une aliquote de 2,00 g de chaque échantillon et 40 ml de réactif d'extraction ont été mélangés et laissés agiter pendant 18 heures à 25 ° C. Ils ont ensuite été centrifugés à 3900 tr / min pendant 10 min. La suspension a été filtrée sous vide. Le pH de l'extrait a été mesuré et tous les extraits ont été acidifiés à pH <2 avec l'acide nitrique (HNO_3 , 1 mol/L). La concentration en ETM (Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Cd et Zn) de chaque échantillon a été déterminée par Spectromètre d'absorption atomique (Perkin Elmer) (Hassan et al, 2017).

Remarque :

Les prises d'essai sont de terre préparée selon la norme **ISO 11466** (terre séchée à l'air, tamisée à 2 mm).

Calculs :

Le calcul de la teneur des ETM se fait selon la formule (8).

7. La méthode d'analyse des éléments traces métalliques

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressées depuis le développement de l'informatique et de l'électronique.

Les méthodes modernes emploient des méthodes électrochimiques ou des techniques apparentées au nucléaire tel que l'émission X induite par protons (PIXE), l'analyse par activation neutronique instrumentale (INAA), la fluorescence X (XRF) et la spectrométrie de masse avec plasma induit par haute fréquence, mais la plupart de ces méthodes sont très coûteuses. C'est pour cette raison que la Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

est de loin la méthode la plus couramment utilisée en Afrique pour le dosage des ETM (Nakib, 2010).

7.1. Dosage des métaux lourds par la Spectroscopie d'absorption atomique

i. Principe

Le principe consiste à aspirer l'échantillon sous forme liquide dans une flamme à une température de l'ordre de 1700 à 2 550 °C, de sorte qu'il se forme une vapeur atomique (atomes neutres, libres et à l'état fondamental). On irradie cette vapeur avec une lampe spectrale à cathode creuse. Ces lampes émettent des raies de transition des atomes recherchés.

Seuls les atomes recherchés absorbent la radiation excitatrice. Ce qui nous permet de lier l'absorption lumineuse à la concentration des atomes étudiées (tableau II.7).

La formation des atomes neutres est réalisée par la vaporisation et l'atomisation dans une flamme air-acétylène (Pinker Elmer)

L'appareil est schématisé selon la figure II.11 :

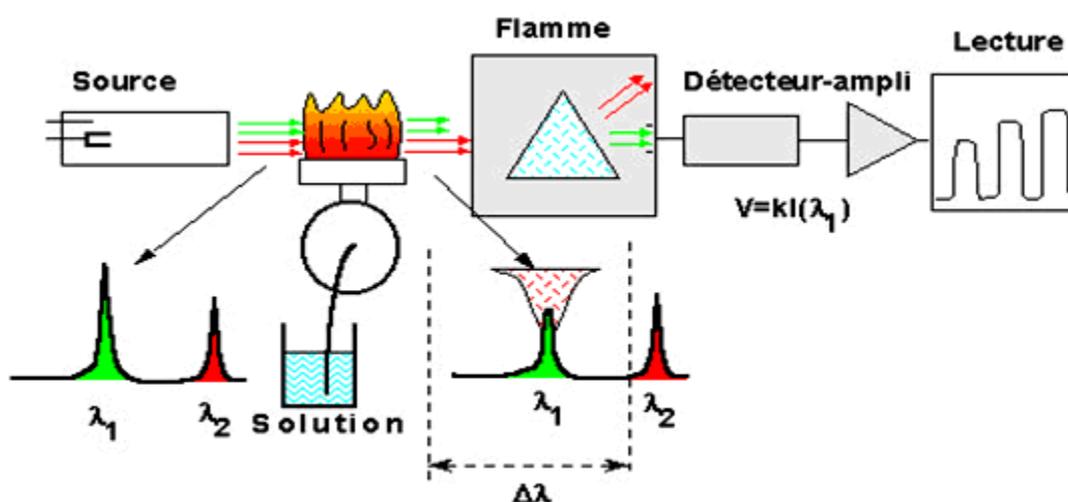


Figure II.11 : Le spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme SAAF

Tableau II.7 : Conditions expérimentales pour le dosage des ions métalliques par SAAF

Eléments	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Paramètre						
Longueur d'onde λ (nm)	228,8	357,9	324,8	232	217,0	213,9
Fente (nm)	0,5	-	0,5	-	0,5	0,2
Temps de lecture en (s)	4,0	-	4,0	-	4,0	4,0
Flamme	Air-acétylène	Air-acétylène	Air-acétylène	Air-acétylène	Air-acétylène	Air-acétylène

Le dosage des métaux étudiés (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) a été réalisé par la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF) (**Spectromètre d'absorption atomique – Perkin Elmer**).

Cette analyse a été effectuée au niveau du **Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)** à l'Université de Tlemcen.

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS



1. Analyse du sol

1.1. Analyse granulométrique des sols agricoles par tamisage

La granulométrie est exprimée par une courbe granulométrique qui donne la répartition de la dimension moyenne des grains, exprimée sous forme de pourcentage du poids total du matériau.

Elle est tracée en diagramme avec :

- en abscisse, ouverture des tamis en mm ;
- en ordonnée, le pourcentage des tamis cumulés.

La répartition granulométrique des différentes fractions obtenues pour les huit sols E1-E8, de la saison hivernale 2015-2017 est donnée dans les **tableaux III.1 - III.3** et exprimée par les courbes granulométriques (**Fig.III.1 - III.12**).

Tableau III.1 : Répartition granulométrique des particules en pourcentage de l'année 2015 des huit sols

		S1		S2		S3		S4		
		1m	50m	1m	50m	1m	50m	1m	50m	
		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	
Texture	Diamètre des particules									
Cailloux	200 mm - 20mm	-	-	-	-	-	-	-	-	
Graviers	20 mm - 2 mm	-	-	-	-	-	-	-	-	
Sables	Grossiers	2mm - 500µm	24,92	24,96	43,31	43,43	56,44	56,15	57	56,61
	Moyens	500µm - 200µm	46,47	46,89	35,68	35,87	19,74	20,15	19,63	20,03
	fins	200µm - 50µm	13,79	13,82	9,63	9,75	9,17	9,25	9,19	9,23
Limons	50µm - 2µm	11,80	11,78	7,5	7,32	6,55	6,32	6,5	6,31	
Argiles	< 2 µm	3,82	4,43	4,88	4,63	8,1	8,13	7,68	7,2	

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.2 : Répartition granulométrique des particules en pourcentage de l'année 2016 des huit sols

		Diamètre des particules	S1		S2		S3		S4	
			1m	50m	1m	50m	1m	50m	1m	50m
			E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Texture										
Cailloux		200 mm - 20mm	-	-	-	-	-	-	-	-
Graviers		20 mm - 2 mm	-	-	-	-	-	-	-	-
Sables	Grossiers	2mm - 500µm	37,82	37,96	70,41	41,43	57,45	57,85	57,45	57,85
	Moyens	500µm - 200µm	52,5	48,89	36,69	26,42	19,73	21,13	19,73	21,13
	fins	200µm - 50µm	0,01	13,82	11,03	9,65	9,07	9,35	9,07	9,35
Limons		50µm - 2µm	11,80	11,82	11,28	7,32	7,57	6,41	6,42	6,41
Argiles		< 2 µm	3,82	8,51	3,54	4,63	4,55	8,5	9,064	8,5

Tableau III.3 : Répartition granulométrique des particules en pourcentage de l'année 2017 des huit sols

		Diamètre des particules	S1		S2		S3		S4	
			1m	50m	1m	50m	1m	50m	1m	50m
			E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Texture										
Cailloux		200 mm - 20mm	-	-	-	-	-	-	-	-
Graviers		20 mm - 2 mm	-	-	-	-	-	-	-	-
Sables	Grossiers	2mm - 500µm	18,21	17,43	55,05	55,45	57,43	57,87	57	56,61

RESULTATS ET DISCUSSIONS

	Moyens	500 μ m - 200 μ m	48,75	48,81	20,73	21,13	19,71	21,15	19,63	20,03
	fins	200 μ m - 50 μ m	13,46	14,03	9,37	9,35	9,07	9,35	9,19	9,23
Limons		50 μ m - 2 μ m	11,80	12,11	11,32	6,42	6,41	7,12	6,41	6,31
Argiles		< 2 μ m	3,82	7,47	8,41	8,43	8,5	13,47	13,5	7,2

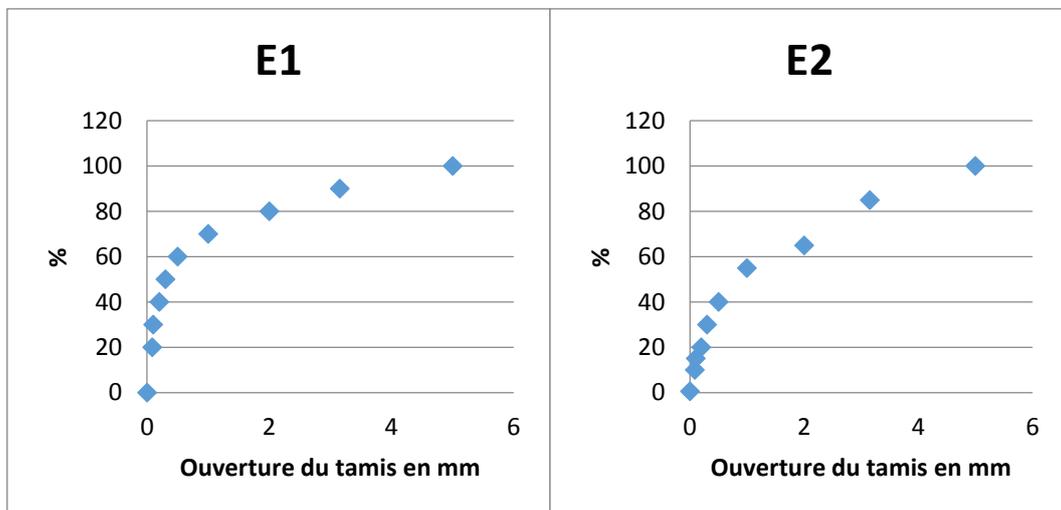


Figure III.1 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E1-E2) de la saison d'hiver de l'année 2015

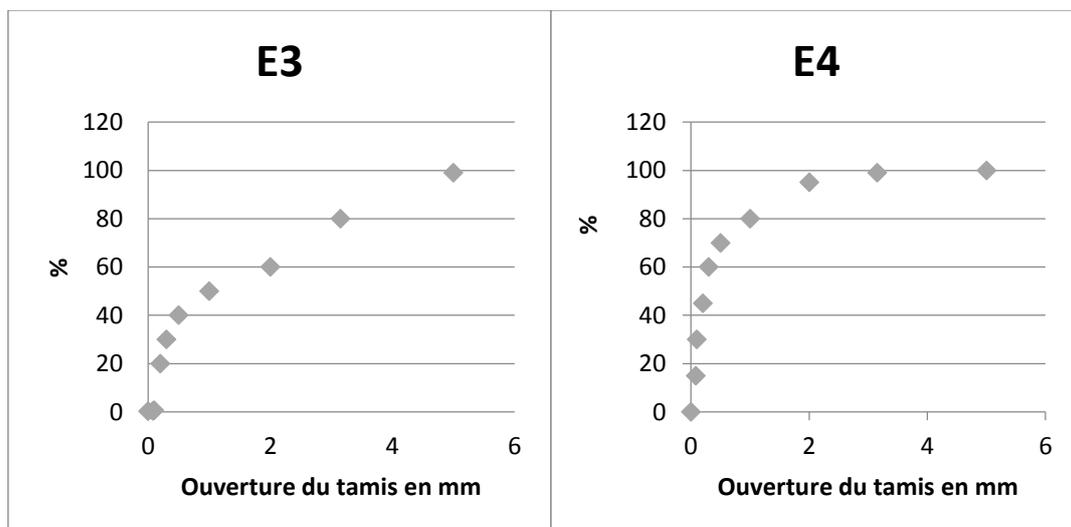


Figure III.2 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols E3- E4 de la saison d'hiver de l'année 2015

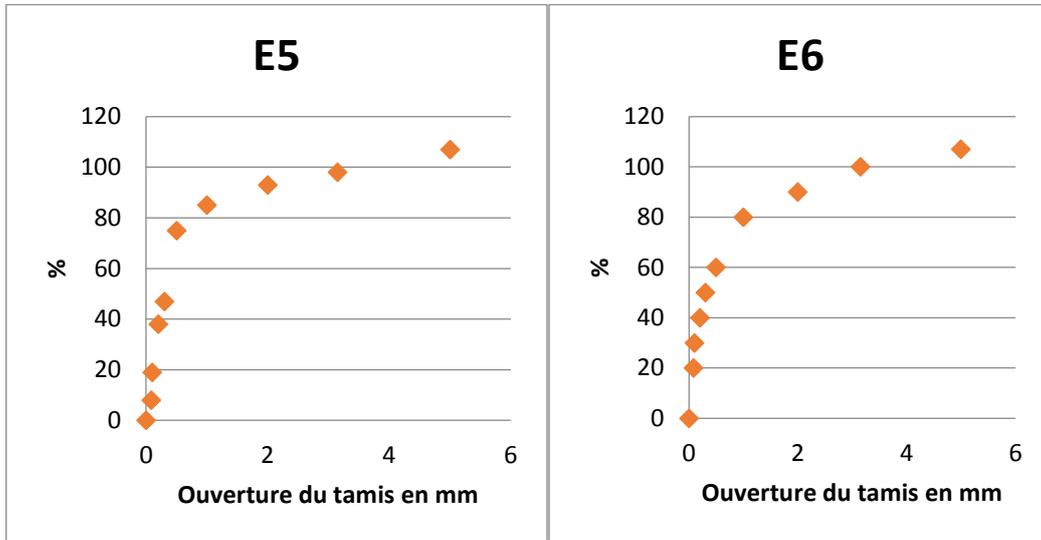


Figure III.3 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour le sol (E5-E6) de la saison d'hiver de l'année 2015

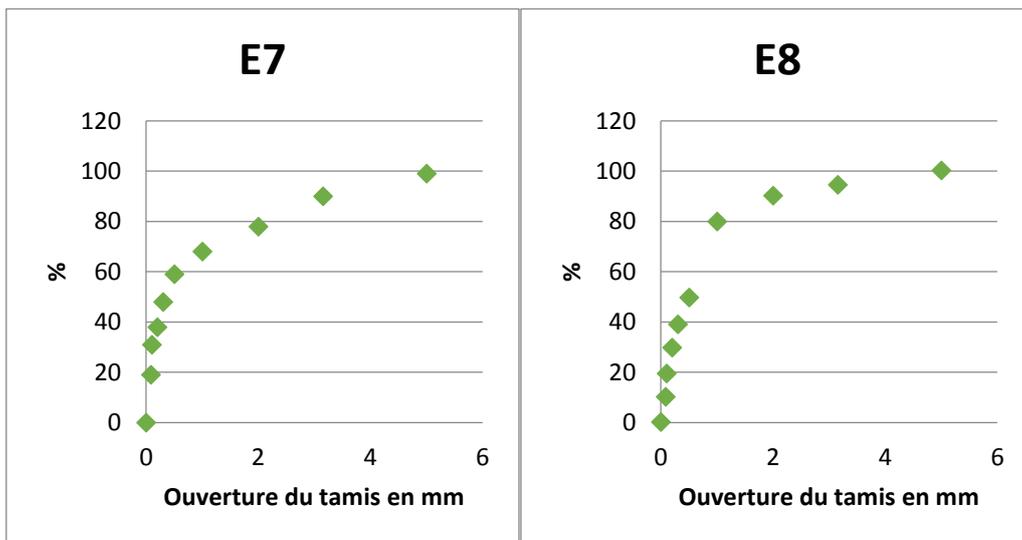


Figure III.4 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E7-E8) de la saison d'hiver de l'année 2015

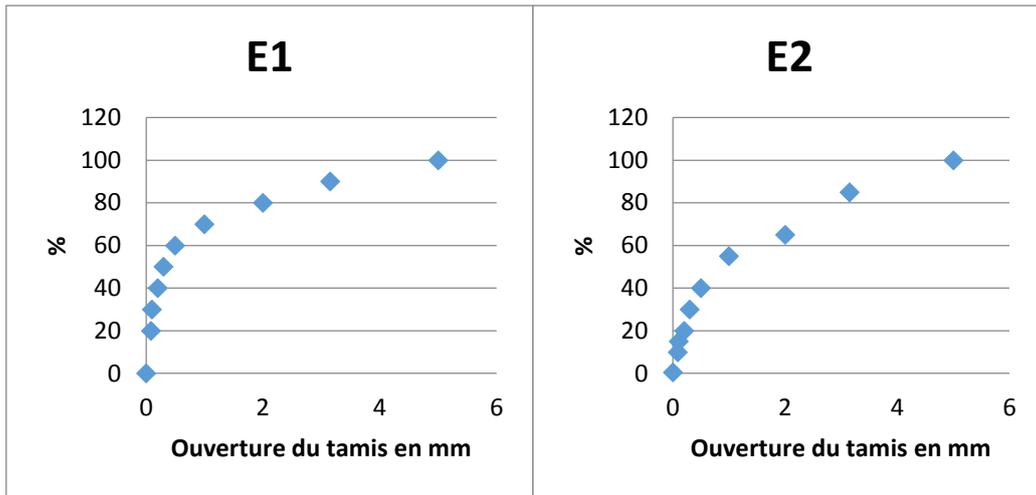


Figure III.5 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E1-E2) de la saison d'hiver de l'année 2016

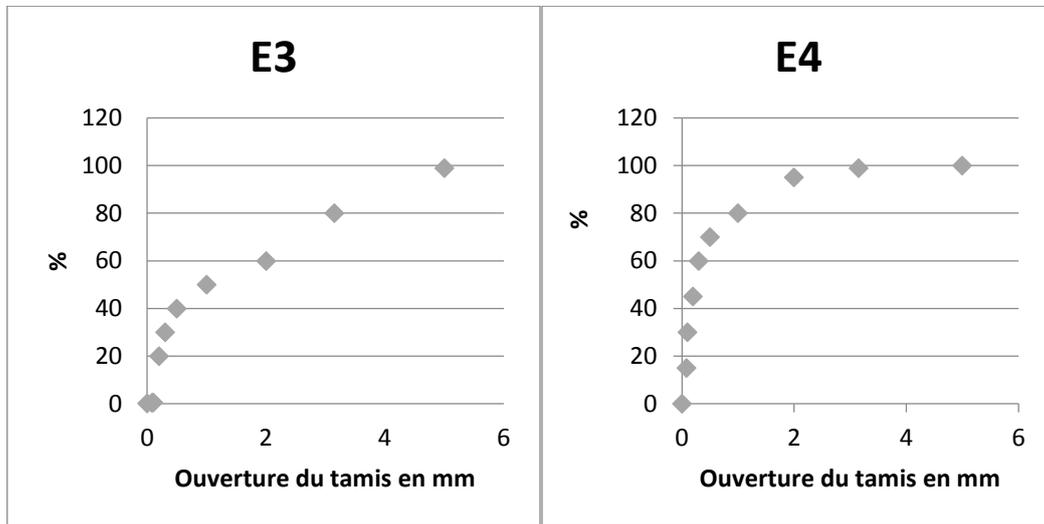


Figure III.6 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols E3- E4 de la saison d'hiver de l'année 2016

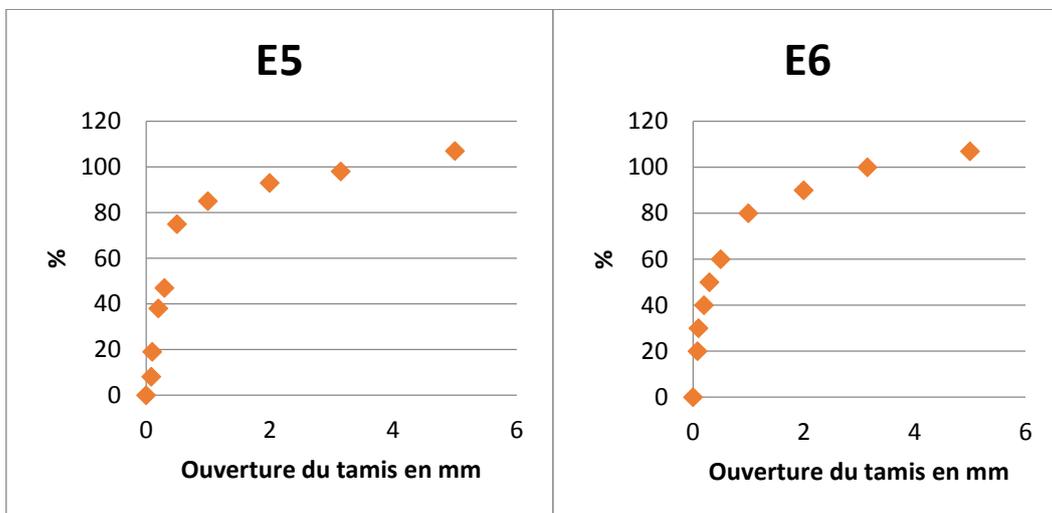


Figure III.7 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour le sol (E5-E6) de la saison d'hiver de l'année 2016

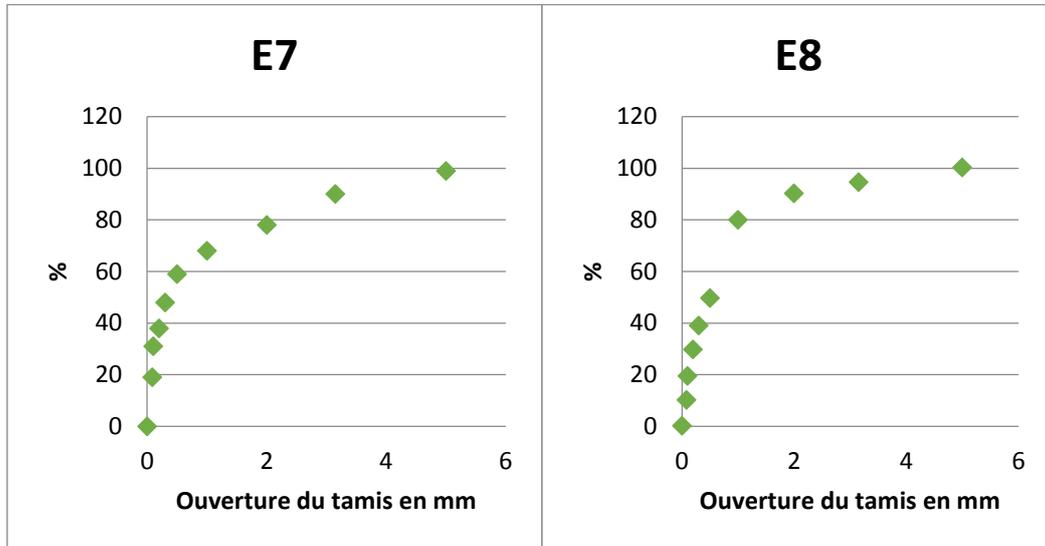


Figure III.8 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour le sol (E7-E8) de la saison d'hiver de l'année 2016

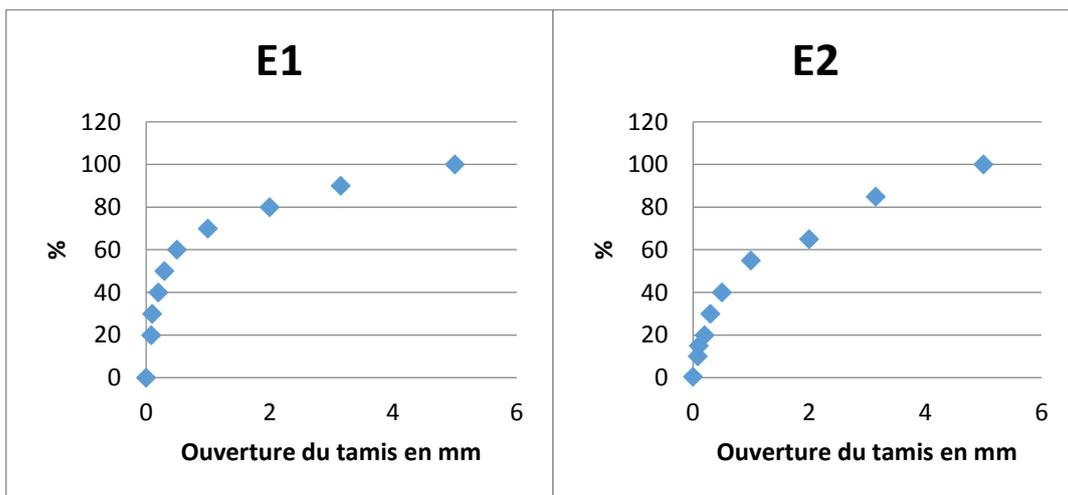


Figure III.9 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E1-E2) de la saison d'hiver de l'année 2017

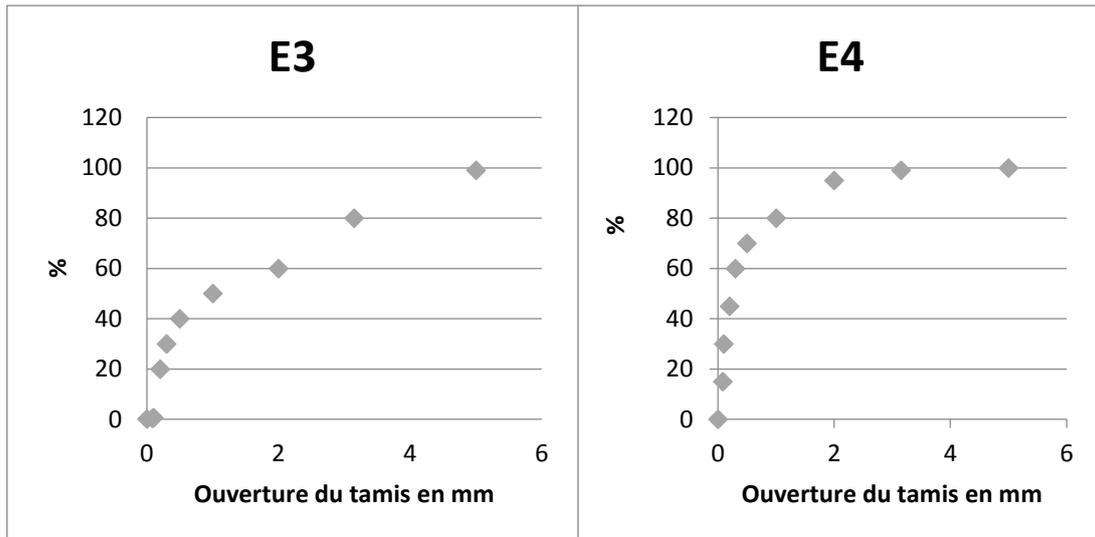


Figure III.10 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E3- E4) de la saison d'hiver de l'année 2017

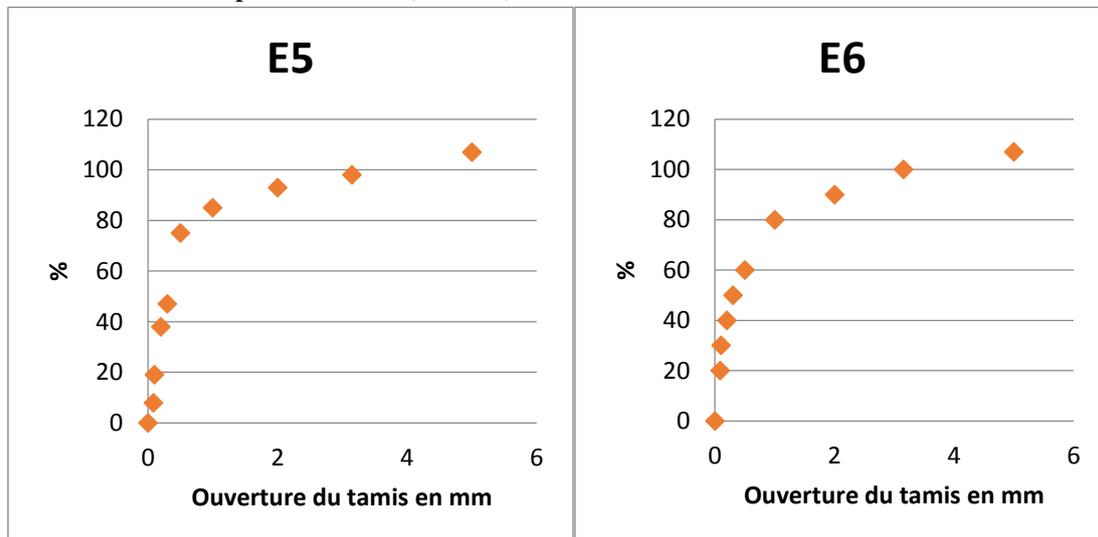


Figure III.11 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E5-E6) de la saison d'hiver de l'année 2017

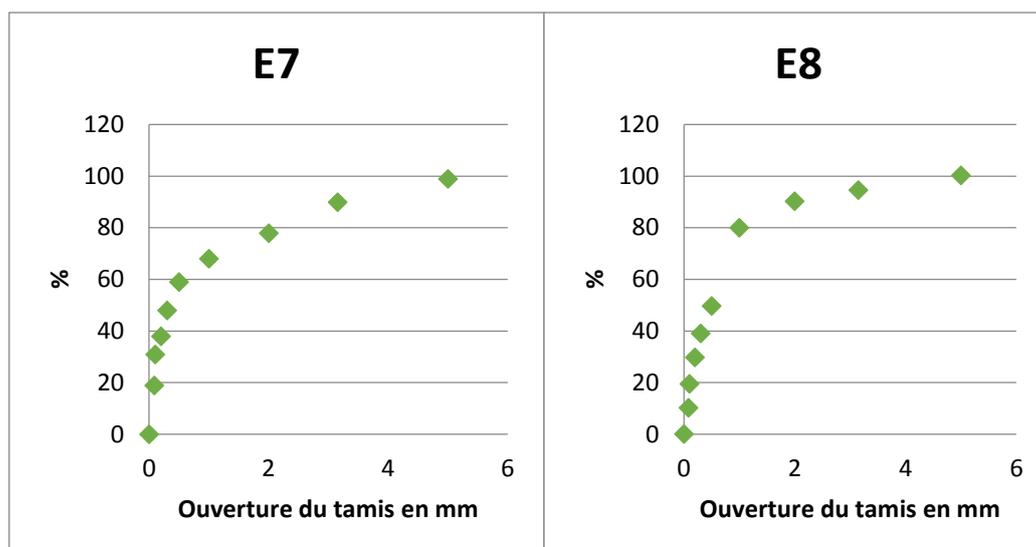


Figure III.12 : Pourcentage des tamis cumulés en fonction des ouvertures des tamis en mm pour les sols (E7-E8) de la saison d'hiver de l'année 2017

D'après les résultats on remarque que :

- S1 et S2 de Chétouane blayla et de Ben Badis : La répartition granulométrique en fonction des classes texturales présentées dans les **tableaux III.1 - III.3** montre que les sols ont des profils semblables. Ils sont majoritairement composés de fraction comprise entre 2 mm – 500 µm et 500 µm – 200 µm, ils sont donc sableux limoneux. On remarque aussi qu'il n'y a pas de variation significative de la granulométrie des trois sols au cours des années.
- S3 et S4 d' AïnTallout et Sidi Ali Benyoub : La répartition granulométrique en fonction des classes texturales présentées dans les **tableaux III.1 - III.3** montre que les sols ont des profils semblables. Ils sont majoritairement composés de fraction comprise entre 2 mm – 500 µm, ils sont donc sableux argileux.
- On remarque aussi qu'il n'y a pas de variations significatives de la granulométrie des trois sols au cours des années.

1.2. Analyse physico-chimique des sols agricoles

La structure, la texture et la composition d'un sol lui confèrent des caractéristiques particulières qui influencent les phénomènes d'infiltration et de rétention des éléments traces métalliques.

1.2.1. Acidité du sol (pH)

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les valeurs de pH mesurés des différents sols des années 2015-2017 sont données dans les **tableaux III.4 -III.6**.

Tableau III.4 : Les valeurs de pH des sols de l'année 2016

	Sols	pH _{eau}	pH _{KCl}	pH _{CaCl2}	T (°C)
S1	E1	8,38	7,29	7,23	19
	E2	8,54	7,14	7,22	19
S2	E3	8,67	7,11	7,07	19
	E4	8,42	7,00	7,29	19
S3	E5	8,28	7,67	7,50	19
	E6	8,31	7,16	7,01	19
S4	E7	8,23	7,12	7,10	21
	E8	8,45	7,24	7,05	21

Tableau III.5 : Les valeurs de pH des sols de l'année 2015

	Sols	pH _{eau}	pH _{KCl}	pH _{CaCl2}	T (°C)
S1	E1	8,38	7,91	8,01	19
	E2	8,01	7,99	7,97	19
S2	E3	8,48	8	8	19
	E4	8,52	7,9	7,9	19
S3	E5	8,43	7,47	7,47	18
	E6	7,97	7,45	7,45	19
S4	E7	8,29	7,75	7,75	18
	E8	8,31	7,95	7,95	18

Tableau III.6 : Les valeurs de pH des sols de l'année 2017

	Sols	pH _{eau}	pH _{KCl}	pH _{CaCl2}	T (°C)
S1	E1	9.83	6.75	7.32	20
	E2	9.15	7.21	7.36	19
S2	E3	8.78	7.11	7.25	18
	E4	8.38	7.21	7.32	18
S3	E5	7.84	7,13	7,26	19
	E6	8.53	6.75	7,42	19
S4	E7	9.66	7.58	7.27	18
	E8	9.53	7,12	7,24	18

D'après ces résultats on remarque que :

Les pH eau des sols montre un caractère légèrement basique. Cela coïncide avec la forte teneur en carbonates dans ces sols. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs pH_{KCl} et pH_{CaCl2}, ceci est dû au fait que l'acidité réelle pH eau prend en compte uniquement les ions H₃O⁺ libérés dans la solution par le sol, alors que l'acidité potentielle (K⁺ et Ca²⁺) prend en compte également les ions H₃O⁺ échangeables et adsorbés par la matière organique.

1.2.2. L'humidité résiduelle (H en %)

Les valeurs de l'humidité résiduelle mesurées des différents sols des années 2015- 2017 sont données dans **les tableaux III.7 - III.9.**

Tableau III.7 : Les valeurs de l'humidité résiduelle H% des sols de l'année 2015

	Sols	Humidité résiduelle %
S1	E1	19,54
	E2	18,85
S2	E3	17,55
	E4	17,55
S3	E5	18,98
	E6	18,74
S4	E7	18,00
	E8	18,02

Tableau III.8 : Les valeurs de l'humidité résiduelle H% des sols de l'année 2016

	Sols	Humidité résiduelle %
S1	E1	19,12
	E2	18,67
S2	E3	17,83
	E4	17,65
S3	E5	18,05
	E6	18,34
S4	E7	17,80
	E8	17,69

Tableau III.9 : Les valeurs de l'humidité résiduelle H% des sols de l'année 2017

	Sols	Humidité résiduelle %
S1	E1	21,23
	E2	21,05
S2	E3	18,36
	E4	17,91
S3	E5	18,14
	E6	18,87
S4	E7	17,69
	E8	17,77

D'après les résultats on remarque que :

Ces valeurs sont moyennement élevées, elles s'échelonnent entre 17,65 % et 21,23 % pour les huit sols, cela coïncide avec la faible teneur en argile. En effet, l'humidité résiduelle est directement proportionnelle au taux d'argile et au taux de matière organique. Cependant ceci peut causer un danger du fait que l'absorption des ETM par les plantes augmente principalement avec l'augmentation de la valeur d'humidité résiduelle.

1.2.3. La conductivité électrique

La conductivité électrique varie en fonction de la température. Elle est reliée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique et colloïdale, qui conduisent peu. La conductivité d'une solution est la mesure de la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique par un courant alternatif. Une conductivité est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de 1 cm³ de solution. Sa mesure s'effectue par l'utilisation d'une cellule de conductivité couplée à un conductimètre et la conductivité s'exprime en µS/cm.

Les valeurs mesurées de la conductivité électrique sont mentionnées dans **les tableaux III.10 - III.12.**

Tableau III.10 : Les valeurs de la conductivité électrique des sols 2015.

	Sols	$\sigma \mu\text{S.cm}^{-1}$
S1	E1	351
	E2	207
S2	E3	227
	E4	196.6
S3	E5	307
	E6	171.2
S4	E7	307
	E8	255

Tableau III.11 : Les valeurs de la conductivité électrique des sols 2016.

	Sols	$\sigma \mu\text{S.cm}^{-1}$
S1	E1	886
	E2	805
S2	E3	1156
	E4	927
S3	E5	996
	E6	966
S4	E7	1072
	E8	1006

Tableau III.12 : Les valeurs de la conductivité électrique des sols 2017.

	Sols	$\sigma \mu\text{S.cm}^{-1}$
S1	E1	344
	E2	387
S2	E3	885
	E4	812
S3	E5	921
	E6	901
S4	E7	910
	E8	906

D'après ces résultats, on constate que les valeurs de la conductivité électrique sont faibles, ceci révèle un taux peu faible des sels solubles dans les huit sols. Toutefois, on remarque que la conductivité des sols de 2016 et 2017 sont plus élevées, ceci peut être dû à l'existence d'une pollution.

1.2.4. Teneur de carbonate

La détermination des pourcentages de carbonate de calcium contenue dans les huit échantillons des sols est donnée dans **les tableaux III.13- III.15**.

Tableau III.13 : Teneur de carbonate (%) des sols de l'année 2015.

	Sols	TC %
S1	E1	50,22
	E2	45,08
S2	E3	49,21
	E4	50,22
S3	E5	32,32
	E6	35,71
S4	E7	16,74
	E8	15,66

Tableau III.14 : Teneur de carbonate (%) des sols de l'année 2016.

	Sols	TC %
S1	E1	31
	E2	33,5
S2	E3	53,11
	E4	54,02
S3	E5	37,42
	E6	40,02
S4	E7	27,54
	E8	28,01

Tableau III.15 : Teneur de carbonate (%) des sols de l'année 2017.

	Sols	TC %
S1	E1	36
	E2	38.75
S2	E3	51.98
	E4	42
S3	E5	37.11
	E6	40.29
S4	E7	31.45
	E8	36

On remarque que

Le taux de calcaire total enregistrés dans les sols est compris entre 31% 54%, ce sont des sols moyennement calcaires. La présence du calcaire dans le sol est importante du fait qu'il fournit aux végétaux le calcium nécessaire à la croissance mais sa forte présence peut bloquer certains éléments indispensables aux plantes comme le fer et divers oligoéléments (notamment manganèse, cuivre), il provoque ainsi des carences qui se manifestent par exemple par des chloroses chez les végétaux.

Le carbonate de calcium des sols calcaires se comporte comme un diluant (**Rattan et al, 2005**). Tout se passe comme si le fer et la plupart des ETM étaient dilués dans une quantité variable de carbonate de calcium, la décarbonatation naturelle progressive entraîne automatiquement une augmentation relative des teneurs en fer et éléments traces.

1.2.5. La capacité d'échange cationique

Les valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC) sont données dans **les tableaux III. 16- III.18**.

Tableau III.16 : Les valeurs de capacité d'échange cationique des sols de l'année 2015.

	Sols	CEC (meq/100 g)
S1	E1	10.71
	E2	10.66
S2	E3	12.08
	E4	11.86
S3	E5	10.87
	E6	10.95
S4	E7	11.69
	E8	11.62

Tableau III.17 : Valeurs de capacité d'échange cationique des sols de l'année 2016.

	Sols	CEC (meq/100 g)
S1	E1	11.35
	E2	11.55
S2	E3	11.77
	E4	12.36
S3	E5	11.25
	E6	11
S4	E7	11.03
	E8	11.18

Tableau III.18 : Les valeurs de capacité d'échange cationique des sols de l'année 2017.

	Sols	CEC (meq/100 g)
S1	E1	11.82
	E2	11.76
S2	E3	11.98
	E4	12
S3	E5	10.45
	E6	10.94
S4	E7	11.5
	E8	11.02

Les valeurs de la capacité d'échange cationique des quatre sols S1, S2, S3 et S4 obtenues s'échelonnent entre 10.03 et 12 meq/100g, ces valeurs sont assez faibles par rapport aux valeurs moyennes citées selon **Alloway (1995)** (60 meq/100g pour un sol minéral et 200 meq/100g pour un sol organique), elles varient peu aux cours du temps. Cependant on remarque qu'elles augmentent avec augmentation du pH, et ceci va faciliter l'adsorption ou la complexation des ETM par les matières organiques et les oxydes.

1.3. Détermination des teneurs totales en éléments traces métalliques

1.3.1. Extraction à l'eau régale

Après la mise en solution par l'eau régale, nous avons déterminé la teneur de sept métaux lourds : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus des différents sols est donné dans **les tableaux III.19-III.21** et représenté sous forme d'histogramme dans **les figures III.13-III.15**.

En absence de normes algériennes relatives aux teneurs de références dans le sol, nous avons adopté une approche comparative par rapport aux références relevées dans la bibliographie et complétée par les normes européennes (**Tab I.5**) pour interpréter nos résultats.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.19 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) extraits par l'eau régale en (mg /kg de MS)

	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
<i>Valeurs de références</i>	2	2	100	150	100	50	150
E1	00	23,5	43	2130,5	139,3	43,50	56,75
E2	00	43,75	15,625	1005	131,95	49,00	1270,25
E3	00	47,5	00	373	51,4	47,00	491,875
E4	00	21	23,9	823	81,6	44,00	108,5
E5	00	15,375	00	242,5	124,87	45,75	127,125
E6	00	18,725	00	625,25	90,65	44,00	83,375
E7	00	32,25	3,775	835,5	26,65	44,00	93,4
E8	00	28,5	3,375	1290,75	53,025	44,50	111,375

Tableau III.20 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) extraits par l'eau régale en (mg /kg de MS)

ETM	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
<i>Valeurs de références</i>	2	2	100	150	100	50	150
E1	1,83	17,30	20,63	72,02	629,50	43,50	63,00
E2	19,75	12,68	175,78	81,58	456,75	49,00	51,75
E3	1,25	15,93	186,45	74,40	683,25	47,00	60,75
E4	2,18	10,43	165,83	88,90	536,50	44,00	00
E5	2,33	13,38	13,98	16,03	641,50	45,75	75,33
E6	2,45	8,80	199,63	102,58	451,00	44,00	74,50
E7	2,53	11,43	133,25	89,33	553,00	44,00	68,50
E8	2,33	10,45	108,68	84,33	475,25	44,50	15,88

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.21 : Teneurs des ETM dans les sols (2017) extraits par l'eau régale en (mg /kg de MS)

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
<i>Valeurs de références</i>	2	2	100	150	100	50	150
E1	3.925	26.475	67.675	232.3	628.67	19.25	109.825
E2	2.225	23.425	108.225	149	478	16.025	95.72
E3	1.75	24.175	156.425	00	691.11	20.05	94.025
E4	1.375	24.5	117.275	00	551.02	19.55	120.375
E5	2.45	24.925	0.475	108.425	670	23.375	5.4
E6	1.05	27	247.375	2.65	467	19.15	98.8
E7	1.65	21.275	67.675	92.575	564.78	18.875	125.225
E8	3	2	150.9	65	488.83	11	106.875

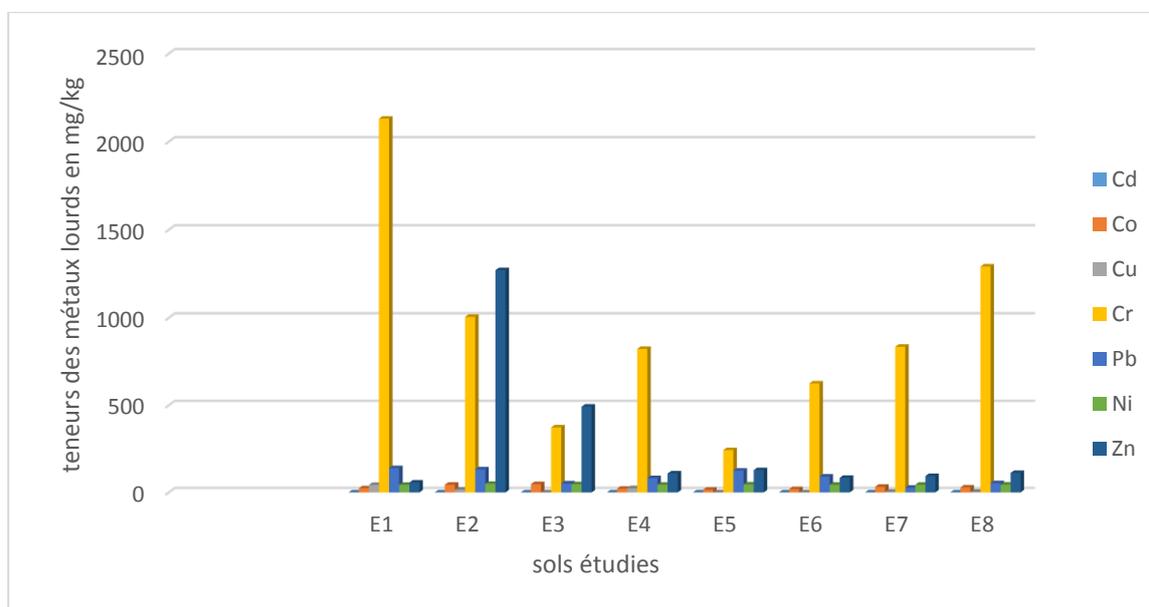


Figure III.13 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2015) extrait à l'eau régale

RESULTATS ET DISCUSSIONS

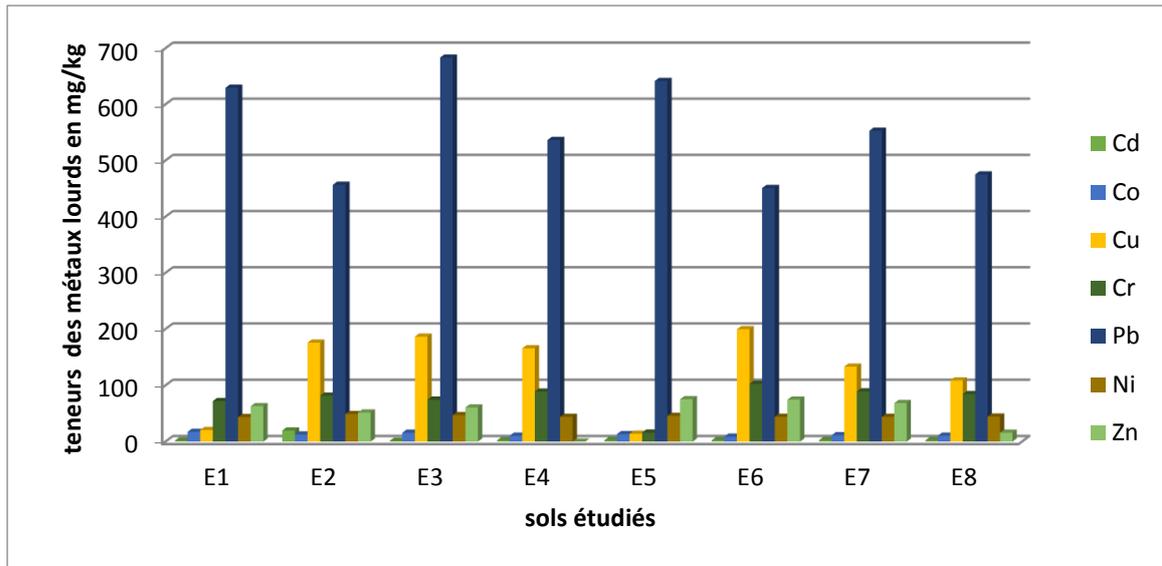


Figure III.14 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2016) extrait à l'eau régale

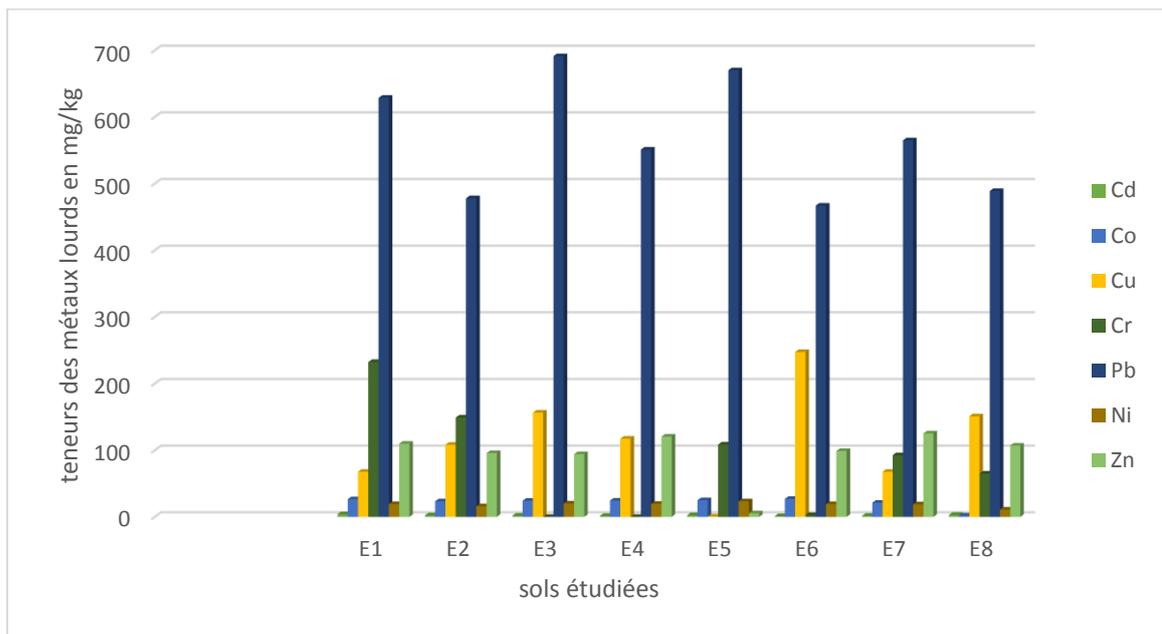


Figure III.15 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2017) extrait à l'eau régale

D'après ces résultats on remarque que :

- Le Zn et le Cr sont présents dans tous les sols.
- Le Pb et le Cu sont fortement concentrés dans tous les échantillons
- Le Cd est faiblement présent dans tous les échantillons étudiés

- Le Ni et le Co sont présent dans la majorité des échantillons.

Ainsi, en comparant nos valeurs trouvées avec celles de références, on peut dire que :

- une pollution en Cu dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (100 ppm).
- une absence de contamination en Cr et en Zn dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont inférieures aux valeurs de références (150 ppm).
- un niveau de contamination en Pb trouvé dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (100 ppm) et aussi sont supérieures à la valeur d'intervention (530 ppm).
- un niveau de contamination en Co trouvé dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (2 ppm).
- un niveau de contamination en Cd trouvé dans la majorité des échantillons.
- une absence de contamination en Ni dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont inférieures aux valeurs de références (50 ppm).

1.3.2. Extraction à l'eau régale, permanganate de potassium et l'acide oxalique

Après la mise en solution par l'eau régale, permanganate de potassium et l'acide oxalique nous avons déterminé la teneur des sept métaux. L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **les tableaux III.22 - III.24** et représenté sous forme d'histogramme dans **les figures III.16 - III.18**.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.22 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) extraits par l'eau régale, KMnO₄ et l'acide oxalique en (mg /kg de MS)

ETM Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
<i>Valeurs de références</i>	2	2	100	150	100	50	150
E1	00	6,475	20,825	00	75,375	1,9	491,25
E2	00	6,575	23,9	00	63,325	0.35	1709,375
E3	00	6,425	00	2,425	124,87	3,9	635,625
E4	00	6,2	00	00	107,8	0.525	563,125
E5	00	6,05	3,775	968,75	62,67	0,85	549,375
E6	00	6,425	33,75	1484	64,95	1	588,75
E7	00	7,475	00	1085,5	52,8	7,325	575
E8	00	4,85	00	00	130	7,525	255,625

Tableau III.23 : Teneurs des ETM dans les sols (2016) extraits par l'eau régale, KMnO₄ et l'acide oxalique en (mg /kg de MS)

ETM Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
<i>Valeurs de références</i>	2	2	100	150	100	50	150
E1	2,18	8,03	91,35	39,10	431,50	46,00	36,25
E2	1,83	4,53	80,50	35,73	439,00	44,00	32,00
E3	2,40	2,13	169,48	43,33	323,50	45,25	25,75
E4	1,95	4,03	111,45	35,60	395,25	43,00	25,38
E5	1,38	4,98	179,50	37,93	533,50	44,25	32,58
E6	2,93	00	195,33	50,20	346,50	47,00	31,83
E7	1,53	4,20	86,83	37,58	453,50	45,25	31,25
E8	2,23	3,78	81,50	30,98	341,00	44,00	29,00

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.24 : Teneurs des ETM dans les sols (2017) extraits par l'eau régale, $KMnO_4$ et l'acide oxalique en (mg /kg de MS)

<i>ETM</i>	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
<i>Sols</i>							
<i>Valeurs de références</i>	2	2	100	150	100	50	150
E1	1.65	19.35	22.9	00	444	10.35	61.15
E2	1.775	20.6	80.9	115.95	453.07	16.625	74.525
E3	1.02	21	105	00	325	20.4	89.425
E4	1.2	20.675	102.425	00	360	13.25	62
E5	2.45	24.925	0.475	108.425	550.64	12.175	102.425
E6	2.2	20	112.375	00	350.98	16.8	77.175
E7	1.425	20.35	67.65	50.75	463	14.975	91.925
E8	0.95	17.675	49.65	142.175	425.46	11.375	74.525

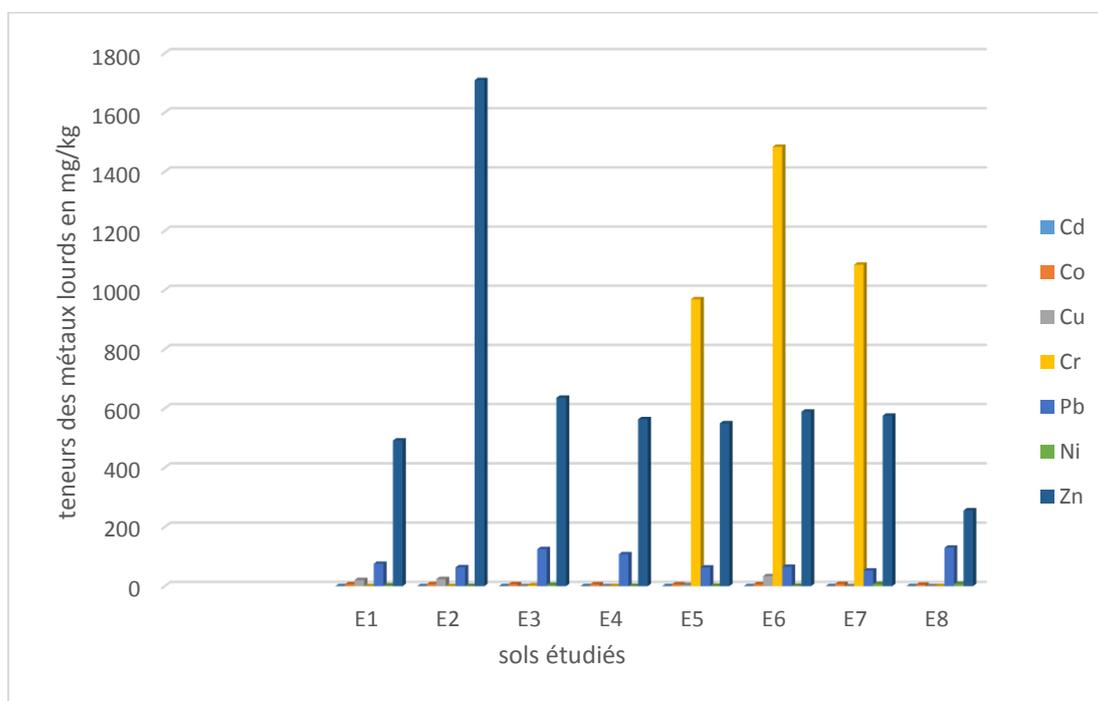


Figure III.16 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2015) extraits à l'eau régale, $KMnO_4$ et l'acide oxalique

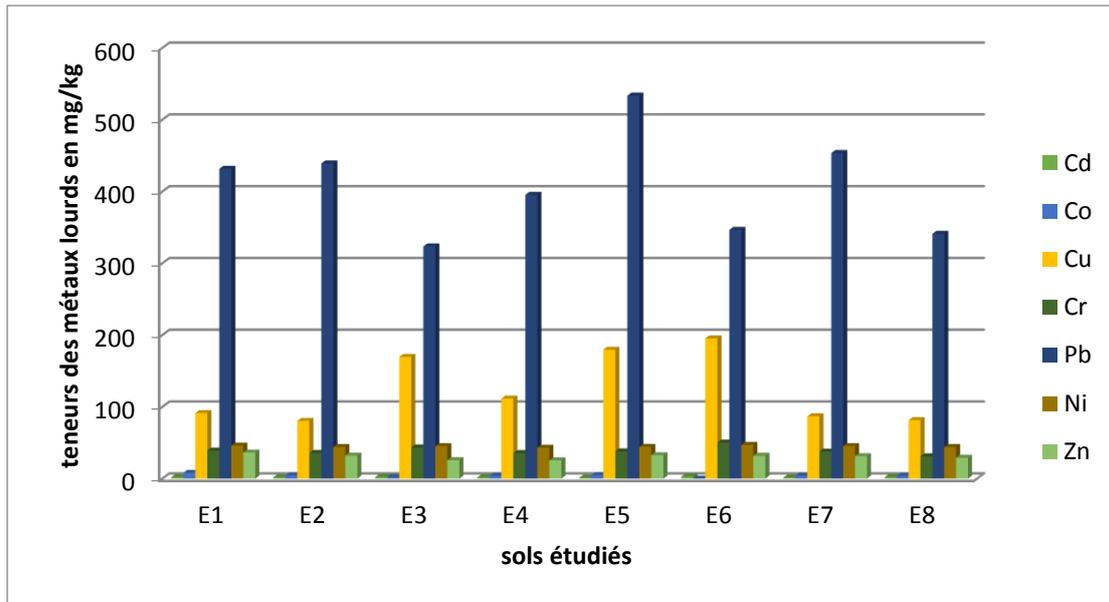


Figure III.17 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2016) extrait à l'eau régale, $KmnO_4$ et l'acide oxalique

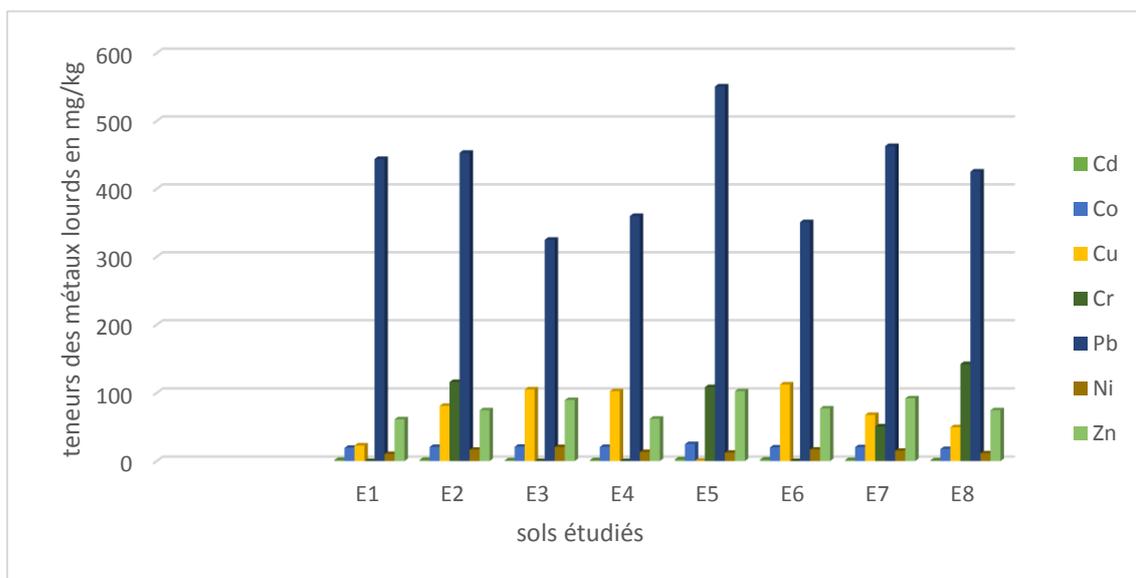


Figure III.18 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2017) extrait à l'eau régale, $KmnO_4$ et l'acide oxalique

D'après ces résultats on remarque que :

- Le Cu est présent dans tous les sols étudiés.
- Le Cr est fortement présent dans certains échantillons (E2, E5, E7, E8).
- Le Pb et le Zn sont fortement concentrés dans tous les échantillons.

- le Cd est faiblement présent dans tous les échantillons.
- le Co est fortement présente dans les échantillons.

Ainsi, en comparant nos valeurs trouvées avec celles de références, on peut dire que :

- Absence de pollution en Cr dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont inférieures aux valeurs de références (100 ppm).
- Un niveau de contamination en Cu dans les échantillons E5, E6, E8, les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (100 ppm).
- un niveau de contamination en Pb trouvé dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (100 ppm).
- un niveau de contamination en Co trouvé dans la majorité des échantillons, les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (2 ppm).
- Un niveau de contamination en Cd dans les sols E7, E8, les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références.
 - une absence de contamination en Ni dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont inférieures aux valeurs de références (50 ppm).

1.3.3. Extraction à l'acide nitrique et l'eau oxygénée

Après la mise en solution par l'acide nitrique et l'eau oxygénée nous avons déterminé la teneur des sept métaux. L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **les tableaux III.25 - III.27** et représenté sous forme d'histogramme dans **les figures III.19 - III.21**.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.25 : Teneurs des ETM dans les sols (2015) extraits par l'acide nitrique et l'eau oxygénée (mg /kg de MS)

ETM Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
<i>Valeurs de références</i>	2	2	100	150	100	50	150
E1	00	13.375	00	1484.75	109.8	11.4	108.5
E2	00	8.3	00	1453.5	84.8	21.675	93.25
E3	00	13.55	00	00	104.9	19.275	109.875
E4	00	15.55	00	00	42.6	00	120.125
E5	00	1.7	55.5	1341.25	134.05	22	93.25
E6	00	2.475	60.5	1038.75	104.9	21.85	86.25
E7	00	2.225	00	1085.5	36.7	21.625	86.25
E8	00	2.225	00	631.5	36.7	00	109

Tableau III.26 : Teneurs des ETM dans les sols (2016) extraits par l'acide nitrique et l'eau oxygénée (mg /kg de MS)

ETM Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
<i>Valeurs de références</i>	2	2	100	150	100	50	150
E1	2,78	10,75	78,40	39,88	426,25	45,50	42,00
E2	2,28	10,68	266,50	0,60	421,00	46,75	47,75
E3	2,63	10,70	7,88	14,80	545,00	46,50	33,75
E4	2,20	8,95	10,95	41,05	273,75	46,75	37,50
E5	1,93	5,53	199,63	37,65	501,00	42,50	48,25
E6	1,93	7,93	3,18	63,55	149,75	47,00	49,00
E7	2,15	9,25	119,33	52,33	516,75	44,00	68,75
E8	2,53	7,20	104,95	43,98	417,25	46,00	50,30

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.27 : Teneurs des ETM dans les sols (2017) extraits par l'acide nitrique et l'eau oxygénée (mg /kg de MS)

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
<i>Valeurs de références</i>	2	2	100	150	100	50	150
E1	1.325	19.625	56.5	3.15	451.75	26.25	129.05
E2	0.925	19.375	110.525	00	434	21.475	117.025
E3	0.55	18.625	162.475	64.075	550	14.4	153.275
E4	0.8	18.075	74.9	00	278.45	9.825	101.8
E5	0.95	20.6	139.525	9.25	503.76	15.85	129.05
E6	1.375	20.525	107.3	18.275	173	13.4	143.45
E7	0.75	18.975	51.6	00	524	13.325	112.8
E8	0.135	18.475	43.675	00	367.12	9.875	117.55

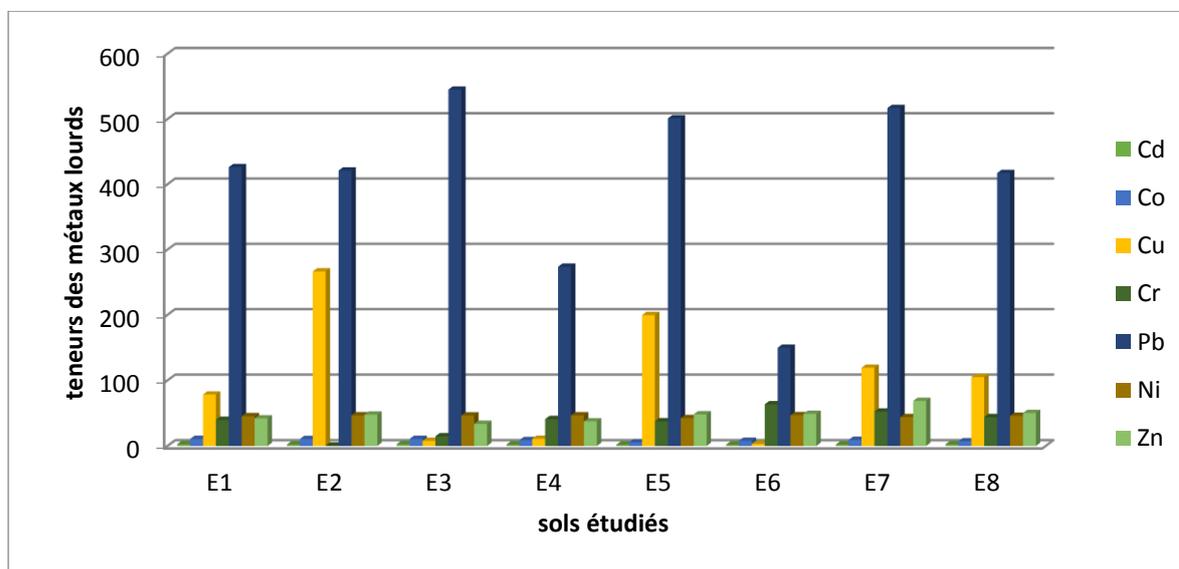


Figure III.19 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2015) extrait à l'acide nitrique et eau oxygénée

RESULTATS ET DISCUSSIONS

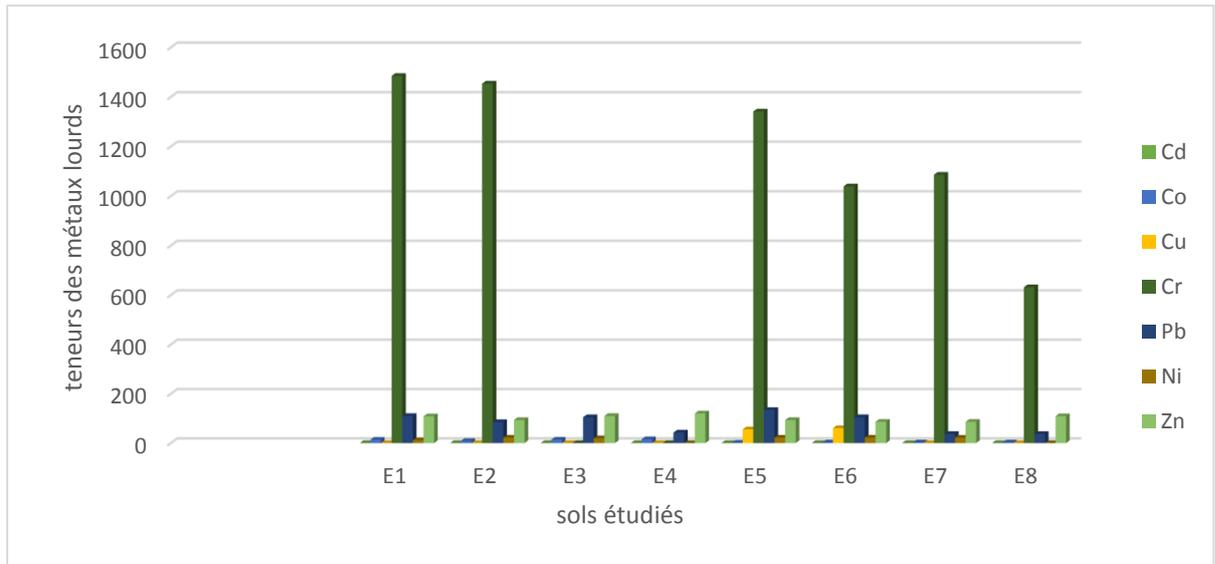


Figure III.20 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2016) extrait à l'acide nitrique et eau oxygénée

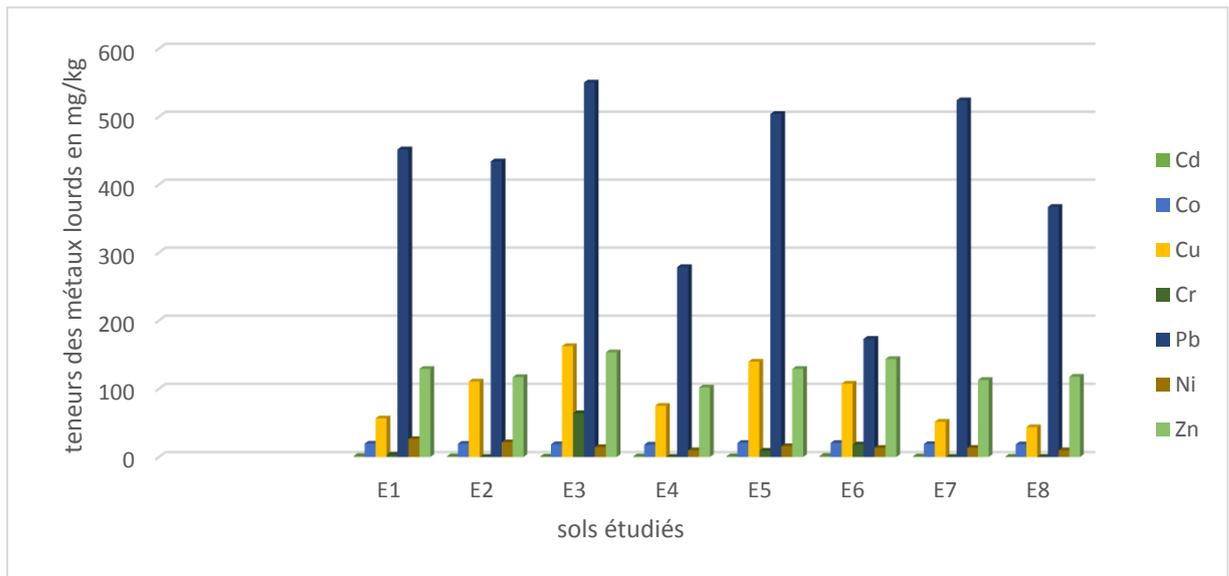


Figure III.21 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) des sols (2017) extrait à l'acide nitrique et eau oxygénée

D'après ces résultats on remarque que :

- Le Cu est présent dans tous les sols.
- Le Cr est fortement présent dans les échantillons (E5, E7 et E8).
- Le Pb, Zn, Co et le Cd sont fortement concentrés dans tous les échantillons.
- Le Ni est présent dans les majorités des échantillons.

Ainsi, en comparant nos valeurs trouvées avec celles de références, on peut dire que :

- Un niveau de pollution en Cu dans les échantillons (E4, E5, E7 et E8), les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (100 ppm).
- Absence de contamination en Cr, les valeurs trouvées sont inférieures aux valeurs de références (150 ppm).
- Un niveau de contamination en Pb trouvé dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (100 ppm) et d'interventions (530 ppm).
- Absence de contamination en Zn trouvé dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont inférieures aux valeurs de références (300 ppm).
- Un niveau de contamination en Co trouvé dans la majorité des échantillons, les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (2 ppm).
- Une absence de contamination en Ni dans tous les échantillons, les valeurs trouvées sont inférieures aux valeurs de références (50 ppm).

Pour pouvoir déterminer le meilleur extractant, nous avons dressé **des Tableaux III.28 -III.30** récapitulant les différents résultats obtenus.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.28 : Les teneurs en ETM dans quatre sols (S1-S4) (2015) par les extractants (eau régale (*e*), eau régale+ KMnO₄+ Acide oxalique (*k*), HNO₃+ H₂O₂ (*h*)) (mg /kg de MS)

Extra ctant s	ET M Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	
S 1	<i>e</i>	E1	00	23,5	43	2130,5	139,3	43,50	56,75
		E2	00	43,75	15,625	1005	131,95	49,00	1270,25
	<i>k</i>	E1	00	6,475	20,825	00	75,375	1,9	491,25
		E2	00	6,575	23,9	00	63,325	0.35	1709,375
	<i>h</i>	E1	00	13.375	00	1484.75	109.8	11.4	108.5
		E2	00	8.3	00	1453.5	84.8	21.675	93.25
S 2	<i>e</i>	E3	00	47,5	00	373	51,4	47,00	491,875
		E4	00	21	23,9	823	81,6	44,00	108,5
	<i>k</i>	E3	00	6,425	00	2,425	124,87	3,9	635,625
		E4	00	6,2	00	00	107,8	0.525	563,125
	<i>h</i>	E3	00	13.55	00	00	104.9	19.275	109.875
		E4	00	15.55	00	00	42.6	00	120.125
S 3	<i>e</i>	E5	00	1.7	55.5	1341.25	134.05	22	93.25
		E6	00	2.475	60.5	1038.75	104.9	21.85	86.25
	<i>k</i>	E5	00	1.7	55.5	1341.25	134.05	22	93.25
		E6	00	2.475	60.5	1038.75	104.9	21.85	86.25
	<i>h</i>	E5	0.95	20.6	139.525	9.25	503.76	15.85	129.05
		E6	1.375	20.525	107.3	18.275	173	13.4	143.45
S 4	<i>e</i>	E7	00	32,25	3,775	835,5	26,65	44,00	93,4
		E8	00	28,5	3,375	1290,75	53,025	44,50	111,375
	<i>k</i>	E7	00	7,475	00	1085,5	52,8	7,325	575
		E8	00	4,85	00	00	130	7,525	255,625
	<i>h</i>	E7	00	2.225	00	1085.5	36.7	21.625	86.25
		E8	00	2.225	00	631.5	36.7	00	109

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.29 : Les teneurs en ETM dans quatre sols (S1-S4) (2016) par les extractants (eau régale (*e*), eau régale+ KMnO₄+ Acide oxalique (*k*), HNO₃+ H₂O₂ (*h*)) (mg /kg de MS)

	Extractants	ETM Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
S1	<i>e</i>	E1	1,83	17,30	20,63	72,02	629,50	43,50	63,00
		E2	19,75	12,68	175,78	81,58	456,75	49,00	51,75
	<i>k</i>	E1	2,18	8,03	91,35	39,10	431,50	46,00	36,25
		E2	1,83	4,53	80,50	35,73	439,00	44,00	32,00
	<i>h</i>	E1	2,78	10,75	78,40	39,88	426,25	45,50	42,00
		E2	2,28	10,68	266,50	0,60	421,00	46,75	47,75
S2	<i>e</i>	E3	1,25	15,93	186,45	74,40	683,25	47,00	60,75
		E4	2,18	10,43	165,83	88,90	536,50	44,00	00
	<i>k</i>	E3	2,40	2,13	169,48	43,33	323,50	45,25	25,75
		E4	1,95	4,03	111,45	35,60	395,25	43,00	25,38
	<i>h</i>	E3	2,63	10,70	7,88	14,80	545,00	46,50	33,75
		E4	2,20	8,95	10,95	41,05	273,75	46,75	37,50
S3	<i>e</i>	E5	2,33	13,38	13,98	16,03	641,50	45,75	75,33
		E6	2,45	8,80	199,63	102,58	451,00	44,00	74,50
	<i>k</i>	E5	1,38	4,98	179,50	37,93	533,50	44,25	32,58
		E6	2,93	00	195,33	50,20	346,50	47,00	31,83
	<i>h</i>	E5	00	1.7	55.5	1341.25	134.05	22	93.25
		E6	00	2.475	60.5	1038.75	104.9	21.85	86.25
S4	<i>e</i>	E7	2,53	11,43	133,25	89,33	553,00	44,00	68,50
		E8	2,33	10,45	108,68	84,33	475,25	44,50	15,88
	<i>k</i>	E7	1,53	4,20	86,83	37,58	453,50	45,25	31,25
		E8	2,23	3,78	81,50	30,98	341,00	44,00	29,00
	<i>h</i>	E7	2,15	9,25	119,33	52,33	516,75	44,00	68,75
		E8	2,53	7,20	104,95	43,98	417,25	46,00	50,30

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.30 : Les teneurs en ETM dans quatre sols (S1-S4) (2017) par les extractants (eau régale (*e*), eau régale+ KMnO₄+ Acide oxalique (*k*), HNO₃+ H₂O₂ (*h*)) (mg /kg de MS)

Extractants	ETM Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	
S1	<i>e</i>	E1	3.925	26.475	67.675	232.3	628.67	19.25	109.825
		E2	2.225	23.425	108.225	149	478	16.025	95.72
	<i>k</i>	E1	1.65	19.35	22.9	00	444	10.35	61.15
		E2	1.775	20.6	80.9	115.95	453.07	16.625	74.525
	<i>h</i>	E1	1.325	19.625	56.5	3.15	451.75	26.25	129.05
		E2	0.925	19.375	110.525	00	434	21.475	117.025
S2	<i>e</i>	E3	1.75	24.175	156.425	00	691.11	20.05	94.025
		E4	1.375	24.5	117.275	00	551.02	19.55	120.375
	<i>k</i>	E3	1.02	21	105	00	325	20.4	89.425
		E4	1.2	20.675	102.425	00	360	13.25	62
	<i>h</i>	E3	0.55	18.625	162.475	64.075	550	14.4	153.275
		E4	0.8	18.075	74.9	00	278.45	9.825	101.8
S3	<i>e</i>	E5	2.45	24.925	0.475	108.425	670	23.375	5.4
		E6	1.05	27	247.375	2.65	467	19.15	98.8
	<i>k</i>	E5	2.45	24.925	0.475	108.425	550.64	12.175	102.425
		E6	2.2	20	112.375	00	350.98	16.8	77.175
	<i>h</i>	E5	1,93	5,53	199,63	37,65	501,00	42,50	48,25
		E6	1,93	7,93	3,18	63,55	149,75	47,00	49,00
S4	<i>e</i>	E7	1.65	21.275	67.675	92.575	564.78	18.875	125.225
		E8	3	2	150.9	65	488.83	11	106.875
	<i>k</i>	E7	1.425	20.35	67.65	50.75	463	14.975	91.925
		E8	0.95	17.675	49.65	142.175	425.46	11.375	74.525
	<i>h</i>	E7	0.75	18.975	51.6	00	524	13.325	112.8
		E8	0.135	18.475	43.675	00	367.12	9.875	117.55

Selon ces tableaux, et en comparant les valeurs des teneurs en ETM des différents sols selon les différents extractants choisis ; on remarque

- le Cu était extrait préférentiellement mieux par (HNO₃+H₂O₂)
- le Zn était extrait préférentiellement mieux par (l'eau régale+ KMnO₄)
- le Cr, Pb, Zn, Co et Ni étaient extraits majoritairement par l'eau régale.
- Le Cd était extrait mieux par les trois extractants
- le Cu, le Ni et le Pb sont majoritairement extraits par tous les extractant. Delà on peut classer les extractants comme suit :

Eau régale (HNO₃+ HCl) > (HNO₃+H₂O₂) > (eau régale+ KMnO₄)

Ainsi, On peut conclure que le meilleur extractant est l'eau régale.

1.4. Extraction séquentielle

Après avoir déterminé les teneurs des ETM et détecté une pollution métallique (Pb, Cd, Co et Cu), nous avons procédé à l'étude de leur spéciation pour connaître leur répartition géochimique sur les différentes fractions constituant ces sols.

1.4.1. Fraction échangeable

Après la mise en solution par l'acide acétique 0,11 mol/L, nous avons toujours déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr). Les résultats sont donnés dans **les tableaux III.31-III.33.**

Tableau III.31 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) en (mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction échangeable).

ETM	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
Sols							
E1	00	8.12	00	00	188.77	13.12	1.31
E2	6,85	00	0.1	00	201.25	10	0.225
E3	00	8.13	00	00	193.25	13.12	1.31
E4	00	8.37	00	00	209,75	13.15	0.1
E5	00	8.43	0.212	00	196.62	12.21	00
E6	00	7.8	0.17	00	439,75	10.57	00
E7	1,95	8.17	00	00	192.75	14.12	0.123
E8	00	7.7	00	00	183.62	14.12	00

Tableau III.32 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) en (mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction échangeable).

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	1,08	00	23,13	9,85	293,25	46,75	0,25
E2	1,83	00	00	12,23	210,70	45,50	00
E3	1,50	00	20,98	12,33	304,50	43,75	00
E4	1,30	00	18,80	7,63	279,25	44,00	00
E5	1,80	00	19,10	8,10	291,00	44,50	0,25
E6	1,35	00	97,18	4,85	439,75	46,00	1,50
E7	1,95	00	16,50	8,78	287,75	44,00	00
E8	1,85	00	17,80	9,13	263,75	43,50	00

Tableau III.33 : Les teneurs des ETM dans les sols (2017) en (mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction échangeable).

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	1.075	00	23.125	9.85	293	46	0.25
E2	0.9	15.475	00	71.925	216	1.025	00
E3	00	13.625	00	00	312	00	1.025
E4	0.3	15.47	00	00	281.2	0.575	00
E5	0.675	14.65	00	00	299	0.075	00
E6	0.325	15.87	00	00	438.12	0.1	00
E7	0.6	13.75	00	30.375	267.12	4	00
E8	0.775	12.70	00	00	279	1.8	0.6

1.4.2. Fraction réductible

Après la mise en solution par le chlorhydrate d'hydroxylamine NH_2OH , HCl 0,5M le marc résultant, nous avons toujours déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr). Les résultats sont donnés dans les tableaux III.34 - III.36.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.34 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) en (mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction réductible).

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	00	8,38	1,041	00	206,80	28,88	00
E2	00	7,652	0,27	00	204,58	13,41	00
E3	00	8,13	1,041	00	196,66	3,744	00
E4	00	8,97	1,569	00	200	11,652	3,986
E5	00	8,097	1,72	27,44	319	37,12	13,96
E6	00	8,76	1,291	28,62	207,22	42,08	00
E7	00	8,76	1,05	00	184,3	28,88	00
E8	00	9,26	1,43	00	198,75	28,88	00

Tableau III.35 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) en (mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction réductible).

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	00	12,10	7,50	00	40,25	17,95	6,33
E2	00	10,08	00	00	18,45	10,43	0,33
E3	00	14,45	36,58	00	93,08	13,93	00
E4	00	11,18	00	00	33,45	11,88	00
E5	00	9,55	91,30	00	32,93	11,25	2,73
E6	00	9,18	00	00	15,78	11,50	00
E7	00	9,75	7,28	00	117,58	10,78	3,18
E8	00	9,25	00	00	35,58	10,00	00

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.36 : Les teneurs des ETM dans les sols (2017) en (mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction réductible).

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	2.57	20.15	215.99	135.07	47	9.36	87.83
E2	0.459	18.87	0.48	00	43.12	6.27	56.65
E3	0.484	00	00	00	107	5.07	0.51
E4	0.63	18.85	29.79	00	38	8.16	00
E5	0.89	15.79	00	73.39	38.12	2.6	4.26
E6	2.066	19.66	0.63	00	21.89	8.64	4.97
E7	0.30	15.38	00	00	142.23	1.658	2.7
E8	0.4	15.73	00	17.27	37.45	4.28	5.53

1.4.3. Fraction oxydable

Après la mise en solution par l'eau oxygénée H₂O₂ (30%) 5 ml (acidification avec HNO₃, pH=2 le marc résultant), nous avons toujours déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr). Les résultats sont donnés dans les **tableaux III.37 - III.39**.

Tableau III.37 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) (en mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction oxydable).

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	8,81	30,625	0,656	227,96	00	0,625	1 ,14
E2	8,218	25,375	0,359	226,25	00	0,156	1,078
E3	00	8,68	11,98	24,48	228,75	0,656	00
E4	00	8,4	0,359	2,598	231,25	0,625	00
E5	00	9,109	0,734	46,42	210,46	0,875	00
E6	00	9,859	0,656	47,29	230	0,51	00
E7	00	9,85	0,95	24,31	226,25	1,843	1,15
E8	00	10,42	0,53	26,28	216,4	1,843	0,468

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.38 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) (en mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction oxydable).

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	00	10,38	7,10	00	85,95	10,03	00
E2	00	10,08	6,55	00	92,25	10,43	0,33
E3	00	9,25	00	00	35,58	10,00	00
E4	00	9,85	00	00	14,55	12,58	00
E5	00	9,73	6,45	00	48,75	10,85	00
E6	00	8,45	17,90	15,65	8,45	14,78	00
E7	00	9,55	00	00	15,40	13,75	00
E8	00	8,10	7,68	00	9,23	15,53	88,25

Tableau III.39 : Les teneurs des ETM dans les sols (2017) (en mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction oxydable).

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	0.4	15.625	00	00	101.3	2.11	00
E2	0.462	14.52	00	00	123	0.462	00
E3	8,218	25,375	0,359	226,25	00	0,156	1,078
E4	0.462	14.52	00	00	123.5	0.462	00
E5	00	13.74	00	00	423	0.549	00
E6	00	15.88	00	00	18.02	0.983	1.3
E7	0.057	18.57	00	00	63.75	0.81	1.62
E8	0.20	15.01	00	00	9.14	1.273	00

1.4.4. Fraction résiduelle

Après la mise en solution par mélange acide, nous avons toujours déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr). Les résultats sont donnés dans **les tableaux III.40 - III.42**.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.40 : Les teneurs des ETM dans les sols (2015) (en mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction résiduelle).

ETM	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
Sols							
E1	0,275	00	6,517	00	222	00	00
E2	00	00	15,67	7,3	236	0,2	1,91
E3	2,03	00	00	00	170	00	6,76
E4	00	00	0,607	0,714	168	0,5	00
E5	3,44	00	6,51	00	199	0	5,375
E6	0,446	00	5,8	0,285	199	0,45	3,53
E7	3	00	18,87	6,375	230	1,2	8,01
E8	3	00	7,57	00	222	0,88	1,60

Tableau III.41 : Les teneurs des ETM dans les sols (2016) (en mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction résiduelle).

ETM	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
Sols							
E1	0.93	55.77	13	3.11	5.8	17.66	597.55
E2	1.33	1.33	15.22	2.81	00	19.66	219
E3	1.2	14.2	10.11	11.2	12		38.75
E4	1.03	21.3	13.6	31.03	00	17.87	448.21
E5	1.51	12.51	22.83	18.51	22	16.55	52
E6	1.97	19.61	22	13.97	00	3.45	60
E7	1	21	10.89	1	254	18.58	95
E8	1.2	18.2	11.20	32	212	30.48	21

Tableau III.42 : Les teneurs des ETM dans les sols (2017) (en mg /kg de MS)
(extraction séquentielle : fraction résiduelle).

ETM \ Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	0.88	52.17	12	2.81	4.17	16.06	550.05
E2	1.02	1.32	16.77	1.01	2.03	17.36	201.23
E3	1.13	11.02	12	10.12	11.2	17	36.65
E4	1.11	22.63	15	11.23	11.7	17.67	48.09
E5	1.09	11.41	22.63	17.81	21	15.15	62
E6	1.92	18.21	20	16.77	23	13.07	61
E7	0.98	20	12.77	1.3	266	19.08	84
E8	1.11	19.02	11.89	3.01	262	20.69	81

Afin de mieux voir la forme chimique et la répartition géochimique de ces ETM, nous avons représenté ces résultats sous forme d’histogramme dans **les figures III.22-III.33.**

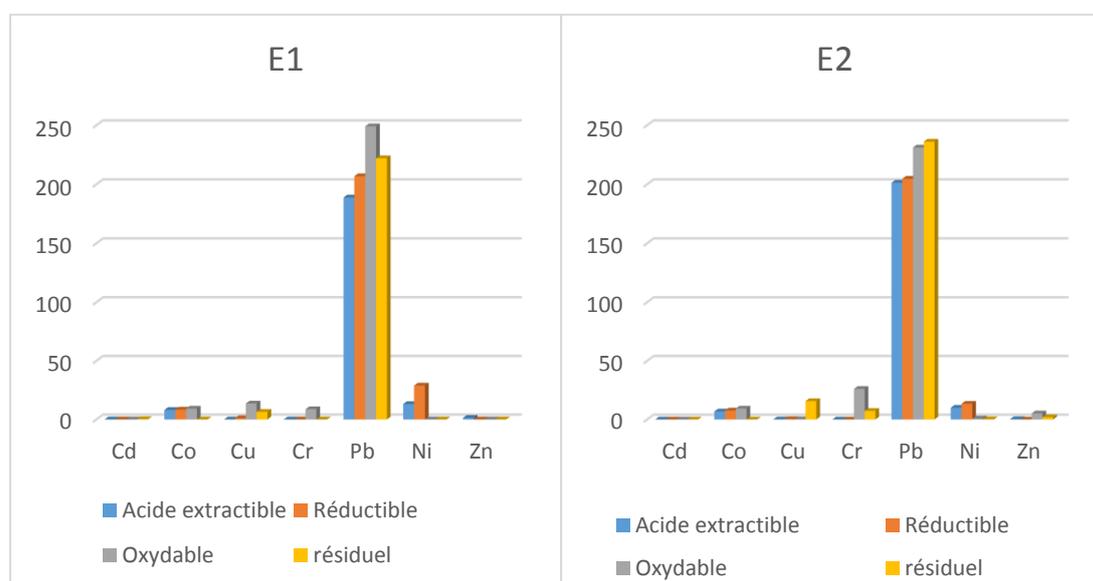


Figure III.22 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S1 dans les différentes fractions (extraction séquentielle) en (mg/kg de MS) (2015)

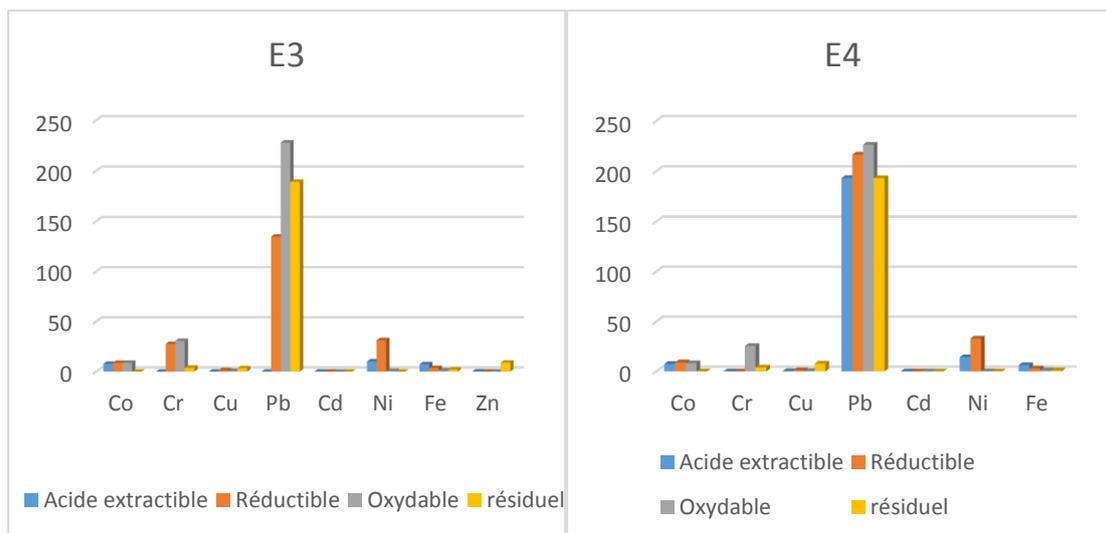


Figure III.23 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S2 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2015)

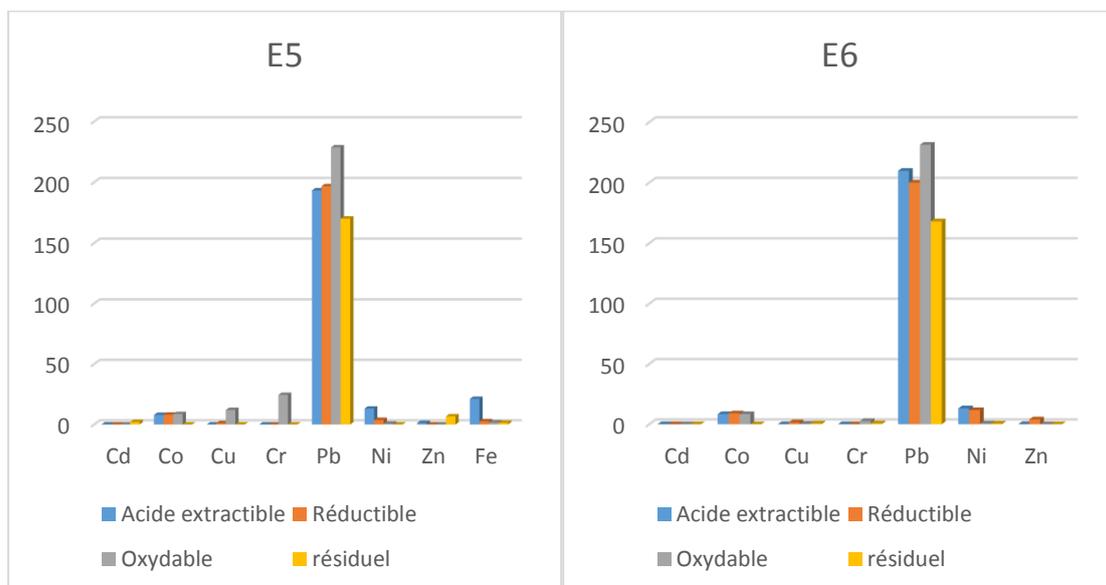


Figure III.24 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S3 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2015)

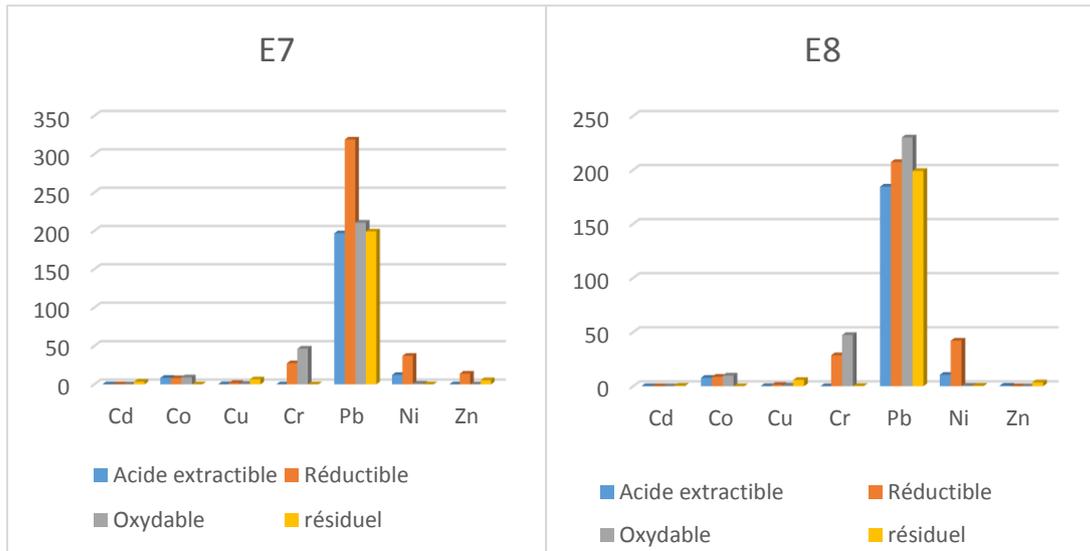


Figure III.25 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S4 dans les différentes fractions (extraction séquentielle) en (mg/kg de MS) (2015)

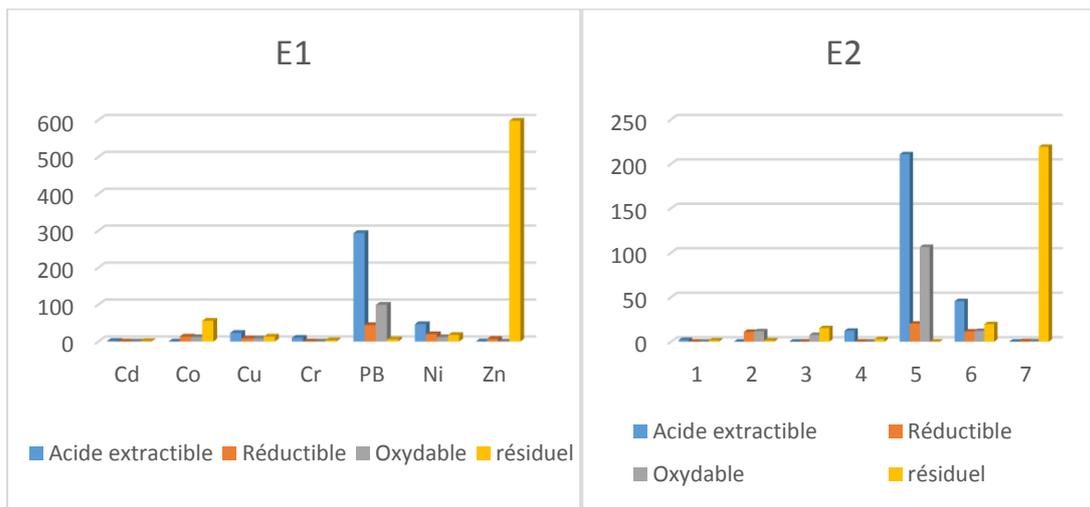


Figure III.26 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S1 dans les différentes fractions (extraction séquentielle) en (mg/kg de MS) (2016)

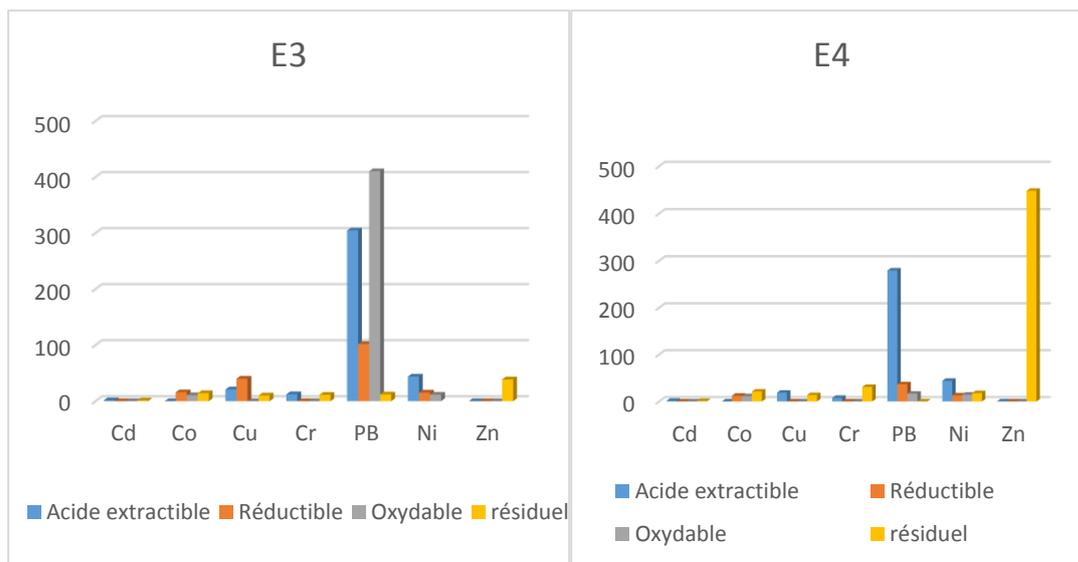


Figure III.27 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S2 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2016)

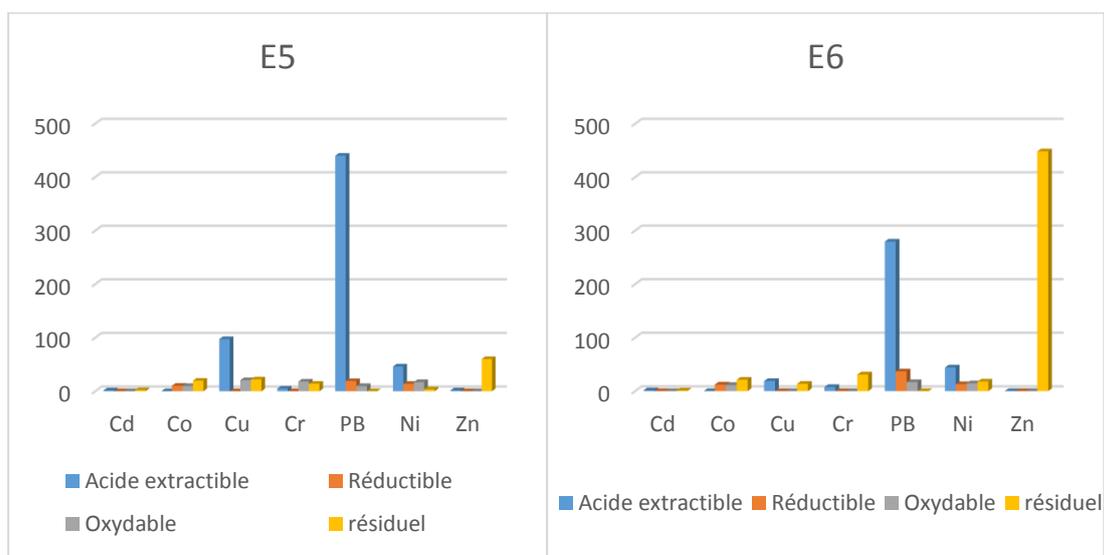


Figure III.28 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S3 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2016)

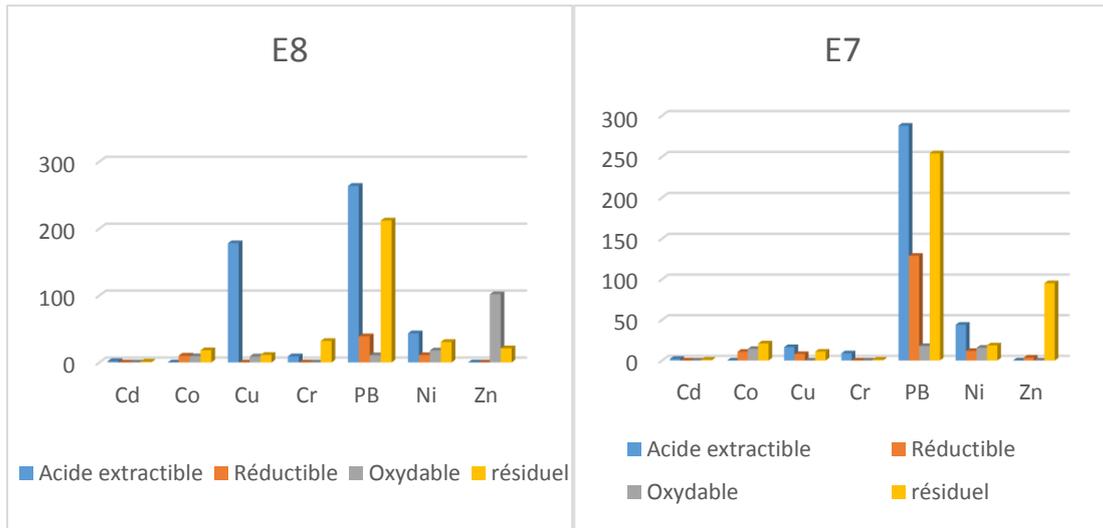


Figure III.29 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S4 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2016)

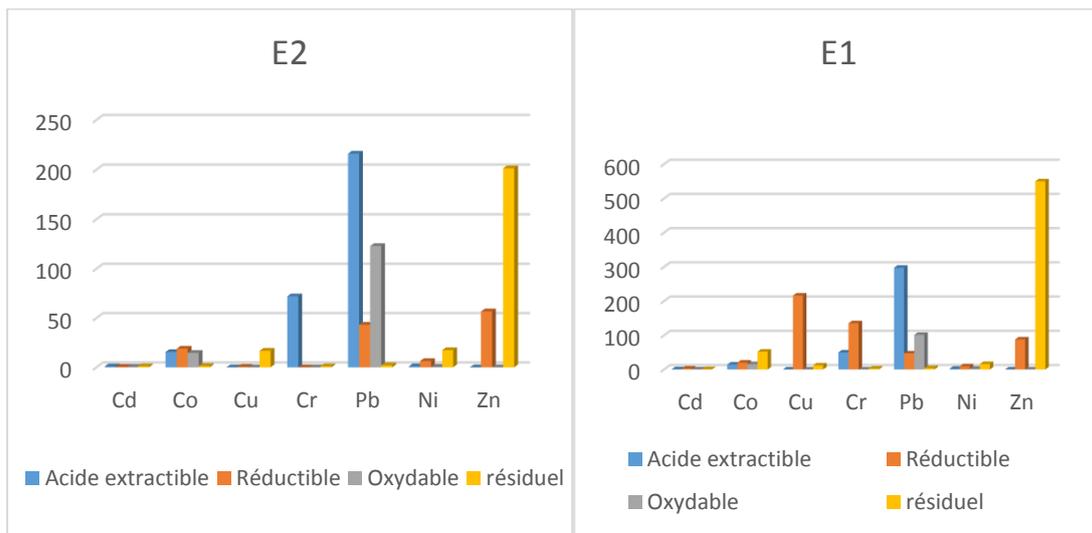


Figure III.30 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S1 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2017)

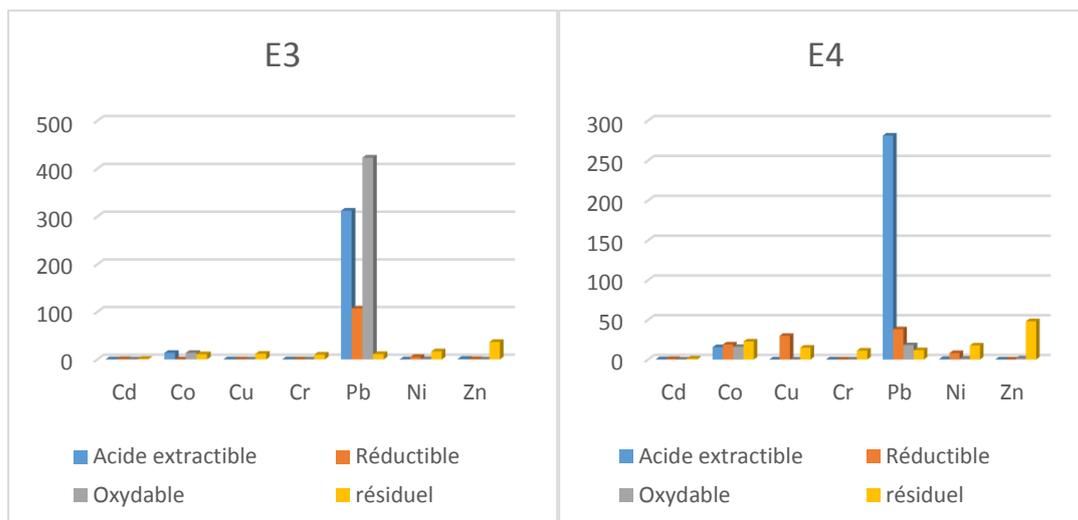


Figure III.31 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S2 dans les différentes fractions (extraction séquentielle) en (mg/kg de MS) (2017)

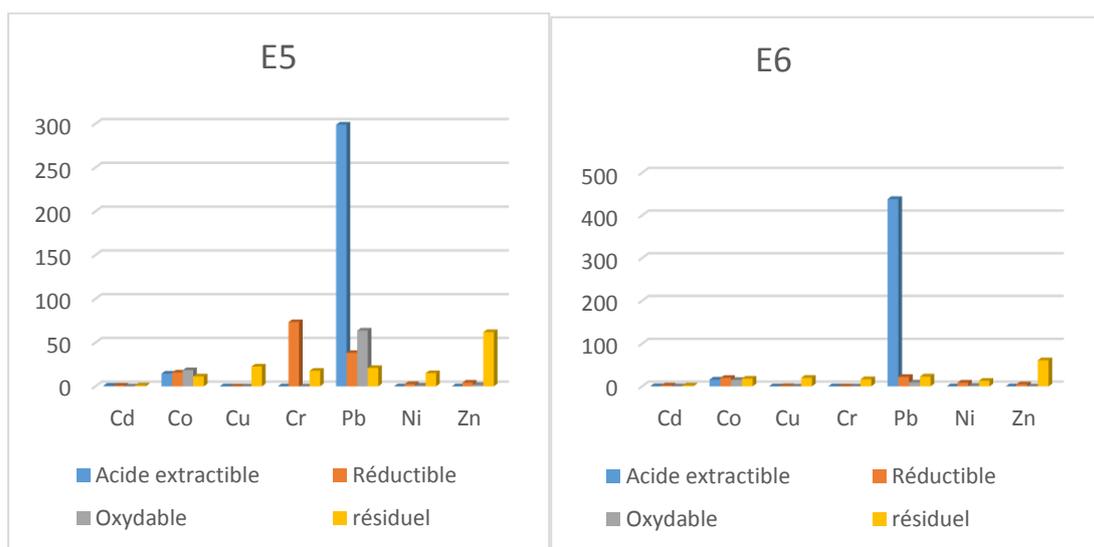


Figure III.32 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S3 dans les différentes fractions (extraction séquentielle) en (mg/kg de MS) (2017)

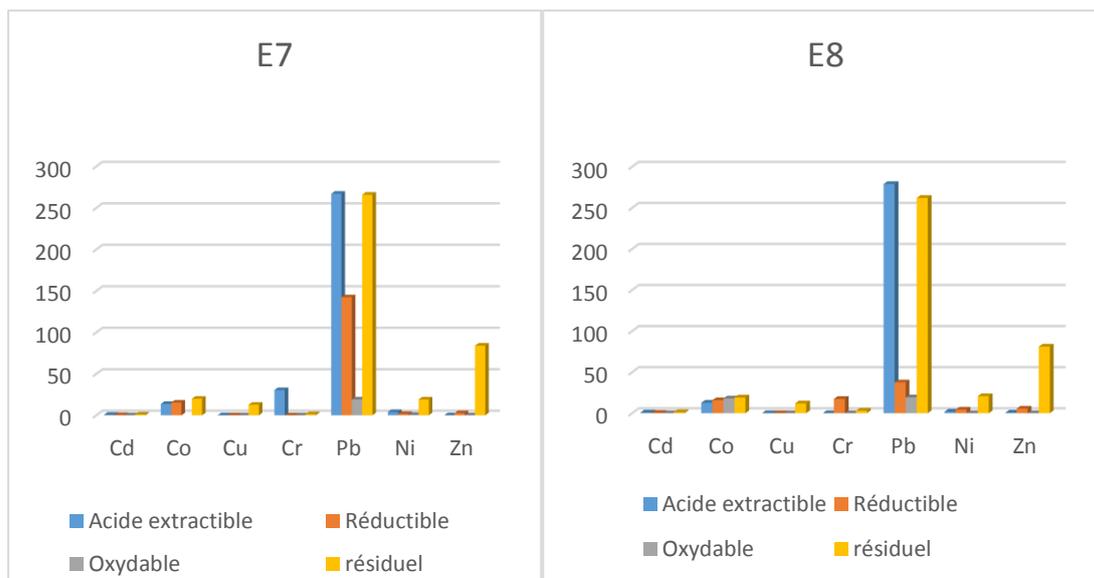


Figure III.33 : Histogrammes illustrant la répartition des teneurs en ETM du sol S4 dans les différentes fractions (extraction séquentielles) en (mg/kg de MS) (2017)

D'après ces figures on peut déduire les remarques suivantes :

- le Cd, le Cr et le Cu se concentrent préférentiellement dans la phase échangeable du sol ce qui cause un danger vu sa valeur élevée ;
- le Co se concentre dans les phases réductible et oxydable ;
- le Pb et le Ni se concentrent fortement en phases échangeable et faiblement en phases réductible et oxydable.

Le Cadmium :

Les résultats ont montré que le Cd se trouve essentiellement lié aux carbonates avec un maximum de 6.85 ppm pour le sol S1, de 1.95 ppm pour le sol S4, de 1.8 pour le sol S3 et de 1.5 ppm pour le sol S2. Ces résultats indiquent aussi qu'une part importante de cadmium est fixée par la phase résiduelle avec un maximum de 0.275 ppm pour le sol S1, de 2.03ppm pour le sol S2 et de 3.44 ppm pour le sol S3 et de 3 ppm pour le sol S4, ce qui représente plus de 50% dans la phase acido-soluble, donc le cadmium est potentiellement mobilisable.

Le classement des différentes fractions de Cd par ordre de prédominance peut être comme suit :

Carbonates > Résiduelle > Réductible > Oxydable et dans l'ordre décroissant suivant pour les sols S1<S2< S3 <S4.

Les nombreuses études présentes dans la littérature associent préférentiellement le Cadmium à la fraction carbonatée, à la fraction échangeable et à la phase résiduelle.

Le total des teneurs en cadmium contenues dans les différentes phases dépassent légèrement les limites définies dans **le tableau I.5**, il y a donc une légère pollution métallique en Cd des sols, il apparait qu'une proportion importante de cette pollution est théoriquement relargable, car elle est non associée à la phase résiduelle.

Le Cobalt

Le cobalt montre un comportement similaire dans les quatre phases au cours des années avec des proportions de 7.652 ppm à 20.15 ppm pour le sol S1, de 8.13 ppm à 14.97 ppm pour le sol S2 et de 8.097 ppm à 19.66 ppm pour le sol S3 et de 8.76 ppm à 15.73 ppm pour le sol S4 dans la phase réductible. Sa part relative est moindre dans la phase résiduelle s'échelonnant de 1.33 ppm à 55.77ppm pour le sol S1, de 11.02ppm à 22.63 ppm pour le sol S2, de 11.41 ppm à 18.21 ppm pour le sol S3 et de 18.2 ppm à 21 ppm pour le sol S4.

Ces résultats confirment la faible mobilité du cobalt. Le classement des phases par ordre décroissant est comme suit :

Réductible > Résiduelle > oxydable >acido_soluble.

Cette association a été soulignée par plusieurs auteurs (**Baba Ahmed, 2012**)

Le total des teneurs en Co contenues dans les différentes phases dépassent les limites des normes définies dans **le tableau I.5**. On confirme bien une contamination des sols au cours des années 2015, 2016 et 2017.

Le cuivre

Les résultats des extractions séquentielles montrent que le Cu est très peu échangeable et localisé surtout dans les matières organiques avec un maximum de 7.10 ppm pour le sol S1, de 11.98 ppm pour le sol S2 et de 17.90 ppm pour S3 et de 10.42 ppm pour le S4. Et dans la fraction résiduelle de 15.67 ppm pour le sol S1, de 6.51 ppm pour le sol S2 et de 6.01 ppm pour le sol S3 et de 18.87 ppm pour le sol S4. Ceci se manifeste dans toutes les années.

A partir de ces résultats obtenus, l'échelle de prédominance de Cu en fonction des phases chimiques peut être comme suit :

Matière organique > Résiduelle > Oxydes de manganèse et de fer > Carbonates

Cette affinité envers la fraction oxydable a été enregistrée par plusieurs auteurs (**Aboubaker et Algan et al, 2003**) qui associent le Cu préférentiellement à la matière organique, aux oxydes de fer et de manganèse ainsi qu'aux carbonates.

Les deux premières fractions (la fraction oxydable et la fraction réductible) ont globalement des valeurs normales pour tous les sols S1, S2, S3 et S4.

Le total des teneurs en Cu contenues dans les différentes phases est inférieur aux limites des normes définies dans **le tableau I.5**. Ces sols ne sont pas contaminés par le Cu.

Le nickel

Le Ni est majoritairement lié à la phase réductible avec un maximum de 17.95 ppm pour le sol S1, 13.93 ppm pour le sol S2, 11.50 ppm pour le sol S3 et 10.78 ppm pour le sol S4. Il est également présent dans la phase résiduelle. Mais sa teneur varie d'un sol à l'autre avec un maximum de 19.66 ppm pour le sol S1, 17.67 ppm pour le sol S2 et 15.15 ppm pour le sol S3 et 30.48 ppm pour le sol S4, donc le nickel est considéré comme un élément peu mobile. Le Ni est très préférentiellement échangeable.

Le classement des phases par ordre d'importance est comme suit :

Oxydes de fer et de manganèse > Résiduelle > Carbonates Matières> organiques.

Des associations similaires ont été mises en évidence par plusieurs travaux dont on peut citer ceux de **Kebir et al. 2012**

Le total des teneurs en Ni contenues dans les différents phases dépassent les limites des normes définies dans **le tableau I.5**. durant les années 2015-2017.

Une contamination légère est détectée et qui est due particulièrement aux teneurs élevées en Ni dans la phase réductible des sols.

Le chrome

Le Cr est concentré principalement dans la phase oxydable avec un maximum de 227.96 ppm pour le sol S1, de 24.59 ppm pour le sol S2, 47.29 ppm pour le sol S3 et de 26.28 ppm pour le sol S4.

Pour le sol S1, le Cr est faiblement échangeable, les valeurs sont respectivement de 00 ppm à 71.95 ppm, 12.33 ppm, 97.18 ppm et 30.375 ppm pour les sols S1, S2, S3 et S4, les teneurs dans la phase réductible sont négligeables. Ces résultats reflètent une mobilité moyenne du Cr.

Le classement par ordre décroissant des phases est comme suit :

Oxydable > Résiduelle > Carbonates > réductible

Le total des teneurs en Cr contenues dans les différentes phases au cours des années 2016 et 2017 est en dessous des limites définies dans **le tableau I.5**, on peut dire que les sols étudiés ne présentent pas une contamination par le chrome. Mais il y a une contamination pour les sols aux cours de l'année 2015. Ce résultat est due peut être à sa mobilité causée par un pH légèrement basique.

Le zinc

Les résultats des extractions séquentielles montrent que le zinc est très peu échangeable et une fraction importante de zinc est liée à la fraction résiduelle avec un maximum de 597.55 ppm pour le sol S1, de 448.21 ppm pour le sol S2, de 62 ppm pour le sol S3 et de 95 ppm pour le sol S4 durant les trois années 2015- 2017.

Le classement des phases par ordre d'importance est comme suit :

Réductible > Résiduelle > carbonates > Matières organiques. Des résultats similaires ont été mis en évidence par plusieurs travaux dont on peut citer ceux de **Kebir et al, 2012**.

Le Zn est parmi les métaux étudiés, celui qui a des fortes teneurs dans la phase réductible atteignant des maximaux de 87.83 mg/kg pour le sol S1, de 3.98 mg/kg pour le sol S2, de 2.73 mg/kg pour le sol S3 et de 10.78 mg/kg pour le sol S4 et on notera également des faibles teneurs en Zn dans la fraction extractible (avec un maximum de 1.31 mg/kg pour le sol S1, 1.3 mg/kg pour le sol S2, 1.5 mg/kg pour le sol S3 et 0.6 mg/kg pour le sol S4), ce qui induit une faible mobilité.

Le total des teneurs en Zn contenues dans les différents phases ne dépassent pas les normes définies dans **le tableau I.5**, ce qui correspond à l'absence de contaminations des sols à travers le temps par le zinc sauf pour le sol S1 de l'année 2017 où on a détecté une contamination.

Le plomb

L'analyse des résultats montre d'une part, que le Pb est préférentiellement lié à la fraction acido_soluble avec un maximum de 293.25 ppm pour le sol S1, de 312 ppm pour le sol S2, de 439.75 ppm pour le sol S3 et de 263.75 ppm pour le sol S4. Suivi par la fraction réductible de 204.58 ppm pour le sol S1, de 200 ppm pour le sol S2, de 207.22 ppm pour le sol S3 et de 198.75 ppm pour le sol S4. D'autre part, il est très faiblement adsorbé par la fraction oxydable durant les années 2015 jusqu'à 2017 pour les quatre sols. Ainsi, le plomb est potentiellement peu mobile. Il est associé préférentiellement à la fraction réductible, puis à la fraction acido-soluble.

Le classement des phases par ordre d'importance peut être présenté comme suit :

Acido_soluble > réductible > Résiduelle > oxydable.

Ainsi, d'après ces résultats le plomb est potentiellement peu mobile, il est associé préférentiellement à la fraction réductible, puis à la fraction acido –soluble.

Le total des teneurs en Pb dans les différentes phases des sols S1, S2, S3 et S4 et sont les valeurs la plus élevées à signaler.

Le total des teneurs en Pb contenues dans les différentes phases dépassent les limites des normes définies dans **le tableau I.5**, durant les années 2015-2017, notamment dans la phase réductible et acido-soluble. Donc, une contamination aiguë est confirmée.

I.5. Mise en évidence du risque de danger de la pollution détectée

Pour mettre en évidence le risque du danger de la pollution trouvée, nous avons dressé les tableaux **III.43 - III.45** donnant le total des ETM (Pb, Cr, Cd, Co, Ni, Cu et Zn) contenues dans les deux premières phases.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.43 : Les teneurs totales des ETM dans les sols (2015) par l'extraction séquentielle et l'extraction à l'eau régale en (mg/kg de MS)

Sols	ETM	Extraction	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
S1	E1	Séquentielle	6.85	16.5	1.041	0	395.57	42	1.31
		Eau régale	00	23,5	43	2130,5	139,3	43,50	56,75
	E2	Séquentielle	0	7.652	0.37	0	405.83	23.41	0.225
		Eau régale	00	43,75	15,625	1005	131,95	49,00	1270,25
S2	E3	Séquentielle	0	16.26	1.569	0	389.91	16.864	1.31
		Eau régale	00	47,5	00	373	51,4	47,00	491,875
	E4	Séquentielle	0	17.34	1.569	0	409.75	213.15	4.086
		Eau régale	00	21	23,9	823	81,6	44,00	108,5
S3	E5	Séquentielle	0	16.527	1.932	27.44	515.62	331.21	13.96
		Eau régale	00	15,375	00	242,5	124,87	45,75	127,125
	E6	Séquentielle	0	16.56	1.461	28.62	646.97	52.65	0
		Eau régale	00	18,725	00	625,25	90,65	44,00	83,375
S4	E7	Séquentielle	1.95	16.93	1.05	0	377.05	43	0.123
		Eau régale	00	32,25	3,775	835,5	26,65	44,00	93,4
	E8	Séquentielle	0	16.96	1.43	0	382.37	43	0
		Eau régale	00	28,5	3,375	1290,75	53,025	44,50	111,375

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.44 : Les Teneurs totales des ETM dans les sols (2016) par l'extraction séquentielle et l'extraction à l'eau régale en (mg/kg de MS)

	ETM Sols	Extraction	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
S1	E1	Séquentielle	1.83	12.1	30.63	9.85	333.5	64.7	1.31
		Eau régale	1,83	17,30	20,63	72,02	629,50	43,50	63,00
	E2	Séquentielle	1.5	10.08	0	12.23	229.15	55.93	0.225
		Eau régale	19,75	12,68	175,78	81,58	456,75	49,00	51,75
S2	E3	Séquentielle	1.5	14.45	18.8	12.33	397.58	57.68	1.31
		Eau régale	1,25	15,93	186,45	74,40	683,25	47,00	60,75
	E4	Séquentielle	1.3	11.18	18.8	7.63	312.7	77.45	4.086
		Eau régale	2,18	10,43	165,83	88,90	536,50	44,00	00
S3	E5	Séquentielle	1.8	9.55	110.4	8.1	323.93	77.43	13.96
		Eau régale	2,33	13,38	13,98	16,03	641,50	45,75	75,33
	E6	Séquentielle	1.35	9.18	97.18	4.85	455.53	57.5	1.5
		Eau régale	2,45	8,80	199,63	102,58	451,00	44,00	74,50
S4	E7	Séquentielle	1.95	9.75	23.78	8.78	405.33	54.78	0.123
		Eau régale	2,53	11,43	133,25	89,33	553,00	44,00	68,50
	E8	Séquentielle	1.85	9.25	17.8	9.13	299.33	53.5	43.5
		Eau régale	2,33	10,45	108,68	84,33	475,25	44,50	15,88

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.45 : Les teneurs totales des ETM dans les sols (2017) par l'extraction séquentielle et l'extraction à l'eau régale en (mg/kg de MS)

S	ET M	Sols	Extraction	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
S 1	E1	Séquentielle	3.47	20.15	239.1 15	144.92	340	55.36	1.31	
		Eau régale	3.92 5	26.475	67.67 5	232.3	628.6 7	19.25	109.82 5	
	E2	Séquentielle	0.45 9	34.345	0.48	71.925	259.1 2	7.295	0.225	
		Eau régale	2.22 5	23.425	108.2 25	149	478	16.02 5	95.72	
S 2	E3	Séquentielle	0.48 4	13.625	29.79	0	419	5.07	1.31	
		Eau régale	1.75	24.175	156.4 25	00	691.1 1	20.05	94.025	
	E4	Séquentielle	0.93	34.32	29.79	29.79	319.2	38.57 5	4.086	
		Eau régale	1.37 5	24.5	117.2 75	00	551.0 2	19.55	120.37 5	
S 3	E5	Séquentielle	1.56 5	30.44	0	73.39	337.1 2	38.19 5	13.96	
		Eau régale	2.45	24.925	0.475	108.42 5	670	23.37 5	5.4	
	E6	Séquentielle	2.39 1	35.53	0.63	0	460.0 1	8.74	4.97	
		Eau régale	1.05	27	247.3 75	2.65	467	19.15	98.8	
S 4	E7	Séquentielle	0.9	29.13	0	30.375	409.3 5	5.658	0.123	
		Eau régale	1.65	21.275	67.67 5	92.575	564.7 8	18.87 5	125.22 5	
	E8	Séquentielle	1.17 5	28.43	0	17.27	316.4 5	6.08	7.33	
		Eau régale	3	2	150.9	65	488.8 3	11	106.87 5	

D'après ces résultats, le total des teneurs des ETM des deux premières fractions confirme la pollution en Pb, en Cd et en Cu trouvée par l'extraction simple (Eau régale) mais révèle l'existence d'une pollution en Ni.

1.6. Extraction simple (solution saline)

Afin d'appréhender le risque de danger pour l'environnement et l'homme, nous avons évalué la mobilité et la biodisponibilité des ETM par extraction simple avec solution saline. En effet, cette extraction représente au mieux les conditions intrinsèques de la solution de sol à l'équilibre en termes de force ionique. Elle est souvent employée pour établir des corrélations sol-plante et définir ainsi la fraction biodisponible de la pollution.

Après la mise en solution par CaCl_2 0,1 mol/L, nous avons toujours déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr). Les résultats sont donnés dans **les tableaux III.46 - III.48** et représentés sous formes des histogrammes dans **les figures III.34 - III.36**.

Tableau III.46 : Les teneurs des ETM dan des sols (2015) (mg/kg de MS) extrait par la solution saline

ETM Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	00	13,05	4,6	79,42	4,3	1,45	0
E2	00	13,95	3,925	81,275	20,1	1,625	0,35
E3	00	14,55	1,55	73,425	23,475	24,425	14,65
E4	00	13,7	3,425	75,375	32,825	1,025	12,525
E5	00	13,52	3,725	75,175	334,5	1,25	0,925
E6	00	13,25	2,975	79,475	331,75	1,25	70,25
E7	00	15,075	1,9	75,675	211,01	1,675	47
E8	00	15,07	1,75	73,35	334,5	0,15	00

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.47 : Les teneurs des ETM dan des sols (2016) (mg/kg de MS) extrait par la solution saline

ETM Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	1,58	00	16,63	00	226,55	44,25	3,25
E2	1,75	00	21,88	3,15	194,45	44,50	1,00
E3	1,45	00	101,63	0,27	332,75	46,50	1,28
E4	1,90	00	266,50	00	206,88	45,25	0,30
E5	1,80	00	59,15	4,25	429,25	46,50	0,50
E6	2,03	00	27,18	6,53	230,93	43,75	1,48
E7	3,53	00	108,83	0,90	212,13	43,75	2,88
E8	1,80	00	16,93	00	227,63	43,25	2,78

Tableau III.48 : Les teneurs des ETM dan des sols (2017) (mg/kg de MS) extrait par la solution saline

ETM Sols	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn
E1	00	9.125	00	00	28.775	7.225	00
E2	00	8.8	00	00	26.25	9.75	00
E3	00	9,2	00	28.3	25	10.375	00
E4	00	9.55	00	00	24.825	8.775	00
E5	00	8.6	00	00	27.15	7.125	00
E6	00	9.225	00	00	67.2	6.825	14
E7	00	9.55	7.5	00	23.4	22.075	00
E8	00	9.55	7.5	00	23.4	22.075	00

RESULTATS ET DISCUSSIONS

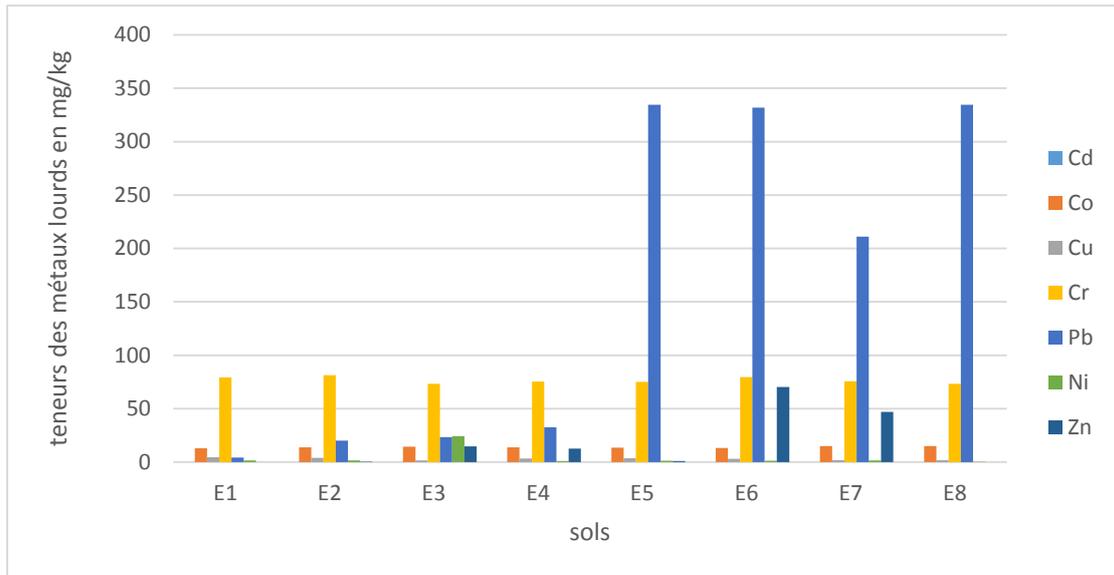


Figure III.34 : Histogrammes illustrant les teneurs métaux lourds en (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 (2015)

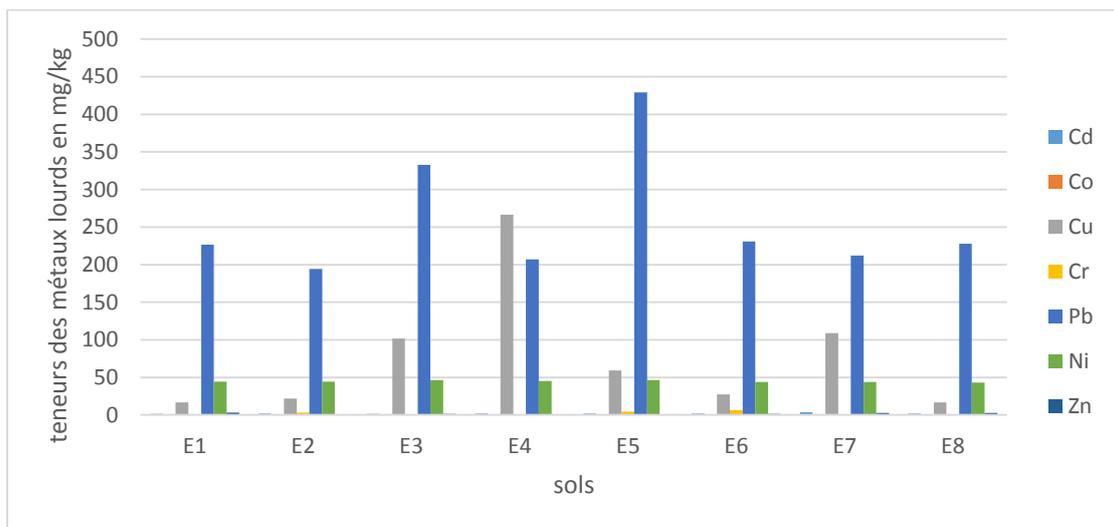


Figure III.35 : Histogrammes illustrant les teneurs métaux lourds en (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 (2016)

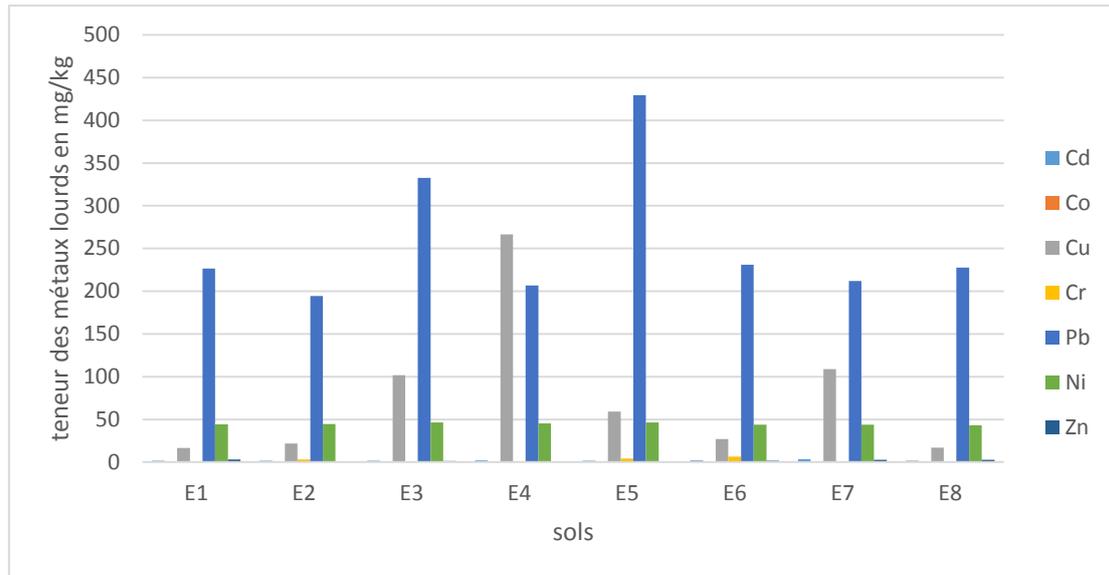


Figure III.36 : Histogrammes illustrant les teneurs métaux lourds en (mg/kg de MS) extrait

Ces résultats nous ont effectivement permis de quantifier la fraction mobile, c'est-à-dire la fraction d'éléments biodisponibles et facilement lixiviable à l'eau, à savoir :

- le Cd, le Cu et le Ni sont fortement biodisponibles et donc seront facilement absorbés par les plantes alimentaires ce qui cause éventuellement un danger pour la santé ;
- le Pb est moyennement biodisponibles ;
- le Cr et le Zn sont faiblement biodisponibles ;
- le Co ne présente aucune biodisponibilité.

II. Calcul de l'indice de risque écologique

Pour évaluer le potentiel du danger de la pollution trouvée, nous avons calculé l'indice de risque écologique d'une ETM unique (E_r^i) et l'indice de risque écologique global (ERI). Les résultats sont donnés dans les tableaux **III.49 - III.51**.

Tableau III.51 : Valeurs moyennes du facteur de risque écologique des ETM (E_r^i) (2015) et de l'indice de risque écologique potentiel (ERI) dans les différents échantillons de sol.

	E_r^i							ERI
	Pb	Cr	Cu	Cd	Zn	Ni	Co	
E1	14.97	426.1	7.54	0	41.28	9.45	58.75	558.11
E2	14.18	201	2.74	0	16.28	10.65	109.375	354.24
E3	5.52	74.6	0	0	6.30	10.21	118.75	215.40
E4	8.77	164.6	4.19	0	1.39	9.56	52.5	241.023
E5	14.41	268.25	9.73	0	111.48	4.78	4.25	412.91
E6	11.27	207.75	10.61	0	1.10	4.75	6.1875	241.68
E7	2.86	167.1	0.66	0	1.19	9.56	80.625	262.015
E8	5.70	258.15	0.59	0	1.42	9.67	71.25	346.79

Tableau III.50 : Les valeurs moyennes du facteur de risque écologique des ETM(E_r^i) (2016) et de l'indice de risque écologique global (ERI) dans les différents échantillons de sol.

	E_r^i							ERI
	Pb	Cr	Cu	Cd	Zn	Ni	Co	
E1	67.68	14.40	3.61	122	50.88	9.45	43.25	311.30
E2	49.11	16.31	30.83	1316.66	0.66	10.65	31.7	1455.95
E3	73.46	14.88	32.71	83.33	0.77	10.21	39.82	255.21
E4	57.68	17.78	29.092	145.33	0	9.56	26.07	285.53
E5	68.97	3.20	2.45	155.33	72.75	9.99	33.45	346.11
E6	48.49	20.51	35.022	163.33	0.95	9.56	22	299.88
E7	59.46	17.86	23.37	168.66	0.87	9.56	28.57	308.39
E8	51.10	16.86	19.06	155.33	0.20	9.67	26.12	278.37

Tableau III.49 : Les valeurs moyennes du facteur de risque écologique des ETM(E_r^i) (2017) et de l'indice de risque écologique global (ERI) dans les différents échantillons de sol.

	E_r^i							ERI
	Pb	Cr	Cu	Cd	Zn	Ni	Co	
E1	67.59	46.46	11.87	261.66	154.63	4.18	66.18	612.60
E2	51.39	29.8	18.98	148.33	117.46	3.48	58.56	428.02
E3	74.31	0	27.44	116.66	1.20	4.35	60.43	284.42
E4	59.24	0	20.57	91.66	1.54	4.25	61.25	238.53
E5	72.04	21.68	0.08	163.33	0.06	5.08	62.3	324.59
E6	50.21	0.53	43.39	70	1.26	4.16	67.5	237.07
E7	60.72	18.51	11.87	110	1.60	4.10	53.17	259.99
E8	52.56	13	26.47	200	1.37	2.39	5	300.79

En comparant nos résultats avec ceux de la littérature, on peut conclure l'existence de :

- Un risque écologique modéré du Pb ($40 \leq \text{ERI} \leq 80$) durant les années 2016 et 2017
- Un risque écologique élevé du Cr ($160 \leq \text{ERI} \leq 320$) durant l'année 2015 et devient faible durant les années 2016 et 2017.
- Un risque écologique considérable à élevé ($(80 \leq \text{ERI} \leq 160)$ et $(160 \leq \text{ERI} \leq 320)$) du Cd durant les années 2016 et 2017.
- Un risque écologique modéré ($40 \leq \text{ERI} \leq 80$) du Co durant les années 2015 et 2017.
- Un risque écologique global élevé ($190 \leq \text{ERI} \leq 380$) durant toutes les années.

Ainsi, il est à noter que ces sols présentant un ERI modéré, considérable à élevé pour le Pb, le Cr, le Cd, le Co et un risque écologique global élevé durant toutes les années est réellement un risque pour les populations qui consomment les végétaux cultivés sur ceux-ci.

III. Corrélation entre les ETM et les paramètres physico-chimiques dans les sols

Pour voir l'effet des propriétés physico-chimiques des sols sur la rétention des ETM et détecter les familles des corrélations existantes entre eux, nous avons utilisé la matrice de Pearson. Les résultats sont donnés dans les **tableaux III.52 - III.54**.

Tableau III.52 : Matrice de corrélation de Pearson des ETM, pH, humidité résiduelle, conductivité électrique et teneur en carbonate (extraction avec l'eau régale du sol 2015)

	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	pH eau	pH KCl	pH CaCl2	H%	σ	TC %	CEC
Cd	1													
Co	-0.25	1												
Cu	-0.43	-0.12	1											
Cr	0.8	-0.078	0.74	1										
Pb	0.27	-0.25	0.50	0.29	1									
Ni	-0.26	0.70	-0.26	-0.36	0.23	1								
Zn	-0.09	0.77	-0.05	-0.10	0.30	0.99	1							
pH eau	0.36	0.45	0.06	-0.05	0.02	-0.13	0.11	1						

RESULTATS ET DISCUSSIONS

pH	0.08	-0.45	-0.14	-0.11	0.40	0.20	0.18	0.25	1					
KCl														
pH	0.24	-0.42	0.20	-0.05	0.54	0.26	0.33	0.24	-0.48	1				
CaCl2														
H%	-0.51	-0.34	0.37	0.51	0.80	-0.05	0.01	-0.39	-0.55	0.33	1			
σ	-0.25	-0.21	0.36	0.46	0.20	-0.34	-0.33	0.42	0.09	-0.99	-0.96	1		
TC %	0.28	0.11	0.7	0.85	0.33	0.25	0.29	0.44	-0.66	0.65	0.45	-0.22	1	
CEC	0.79	0.6	0.95	0.84	0.68	0.27	0.98	0.58	0.41	0.1	0.36	0.75	0.1	1

Tableau III.53 : Matrice de corrélation de Pearson des ETM, pH, humidité résiduelle, conductivité électrique et teneur en carbonate (extraction avec l'eau régale du sol 2016)

	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	pH eau	pH KCl	pH CaCl2	H%	σ	TC %	CEC
Cd	1													
Co	-0,03	1												
Cu	0,27	-0,48	1											

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cr	0,09	-0,44	0,73	1													
Pb	-0,48	0,79	-0,47	-0,61	1												
Ni	0,77	0,23	0,29	-0,22	-0,01	1											
Zn	0,01	0,32	-0,20	-0,31	0,31	0,13	1										
pH eau	0,31	0,55	0,42	0,14	0,83	0,64	-0,70	1									
pH KCl	-0,14	0,26	-0,80	-0,89	0,37	0,03	0,45	-0,37	1								
pH CaCl2	-0,71	0,27	-0,63	-0,82	0,39	0,14	0,03	-0,24	0,64	1							
H%	0,39	0,49	-0,32	-0,05	-0,01	0,11	0,45	-0,02	0,19	0,12	1						
σ	-0,66	0,07	0,13	-0,07	0,51	-0,16	0,18	0,08	-0,01	-0,32	0,65	1					
TC %	0,51	0,04	0,44	-0,03	0,32	0,14	-0,27	0,50	-0,33	0,10	-0,35	0,25	1				
CEC	0,77	0,7	0,91	0,97	0,79	0,33	0,34	0,46	0,46	0,12	0,48	0,7	0,19	1			

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.54 : Matrice de corrélation de Pearson des ETM, pH, humidité résiduelle, conductivité électrique et teneur en carbonate (extraction avec l'eau régale du sol 2017)

	Cd	Co	Cu	Cr	Pb	Ni	Zn	pH eau	pH KCl	pH CaCl ₂	H%	σ	TC %	CEC
Cd	1													
Co	-0.29	1												
Cu	-0.47	-0.11	1											
Cr	0.81	0.08	-0.6	1										
Pb	0.24	0.34	-0.54	0.12	1									
Ni	-0.25	0.84	-0.38	-0.02	0.66	1								
Zn	-0.11	-0.17	0.46	-0.10	-0.44	-0.50	1							
pH eau	0,08	-0.33	-0.22	0.28	0.02	-0.7	-0,70	1						
pH KCl	-0,14	0,26	-0,80	-0,89	0,37	0,03	0,45	-0,37	1					

RESULTATS ET DISCUSSIONS

pH	-0,71	0,27	-0,63	-0,82	0,39	0,14	0,03	-0,24	0,64	1				
CaCl2														
H%	0,18	0,49	-0,32	-0,05	-0,01	0,11	0,45	-0,02	0,19	0,12	1			
σ	-0,08	0,88	0,13	-0,99	0,96	-0,24	0,18	0,08	-0,01	-0,32	0,13	1		
TC %	0,084	0,95	0,44	-0,75	0,9	0,29	-0,27	0,50	-0,33	0,10	-0,04	0,82	1	
CEC	0,8	0,64	0,99	0,78	0,72	0,33	0,34	0,44	0,46	0,18	0,50	0,67	0,20	1

L'analyse de ces matrices permet de noter que :

- Le Cd, le Ni, pH_{CaCl2}, conductivité et teneur en carbonate sont fortement corrélés entre eux ;
- Le Co, le Pb et pH_{eau} sont fortement corrélés entre eux ;
- Le Cu présente une forte corrélation avec le Cr, le pH_{KCl} et pH_{CaCl2} ;
- Le Cr est fortement corrélé avec le Pb, le pH_{KCl} et pH_{CaCl2} ;
- Le Pb présente une forte corrélation avec pH_{eau} et conductivité ;
- Le Ni et le Zn est fortement corrélé avec le pH_{eau} ;
- Le pH_{eau} et la teneur en carbonate sont fortement corrélés ;
- Le pH_{KCl} et pH_{CaCl2} présente une corrélation forte ;
- L'humidité résiduelle et la conductivité présente une forte corrélation.
- le pH_{eau} du sol et le Cr, le Cd, le Pb sont faiblement corrélés.
- le pH_{eau} du sol et le Co, le Cu, le Ni et le Zn ne sont pas corrélés, ceci est en accord avec les résultats obtenus par **Mohammad et al (2010)**.

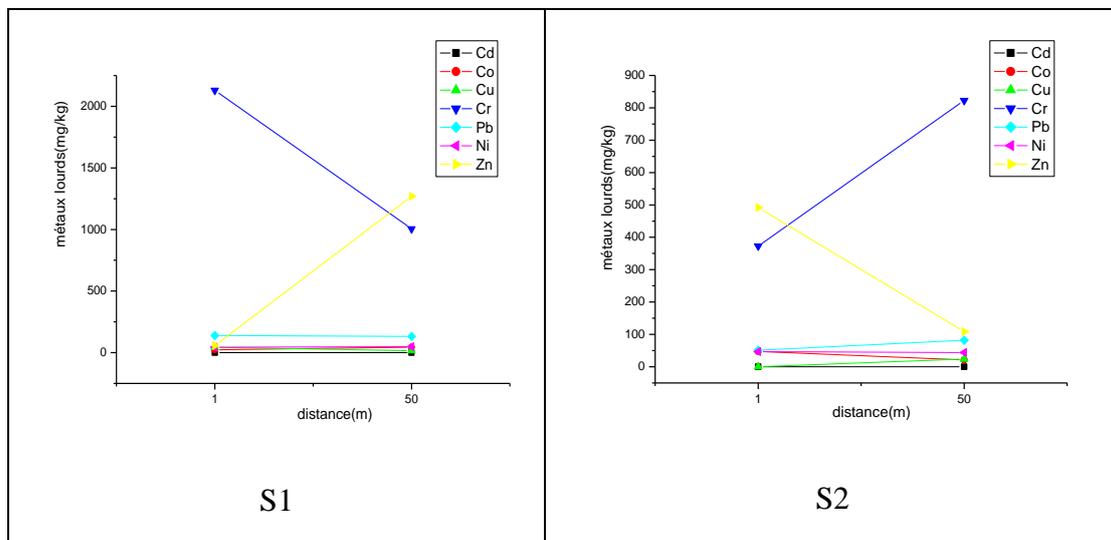
Ces relations inter-éléments dans la matrice de sol fournissent des informations, sur les sources de métaux lourds et les voies de pénétration dans l'environnement géographique. En effet, la corrélation positive significative de Cr, Pb, Co et Zn et Ni

trouvée indique que ces éléments sont dérivés de sources communes (des routes nationales supportant un trafic routier important et qui sont à proximité des carrières). Ceci concorde aux résultats trouvés par **Mohammad et al, 2010** où il mentionne que ces derniers proviennent d'une origine carbonatée et sulfurée c'est à dire à partir de matériaux tel que la sphalérite, le strontianite, galène, etc.

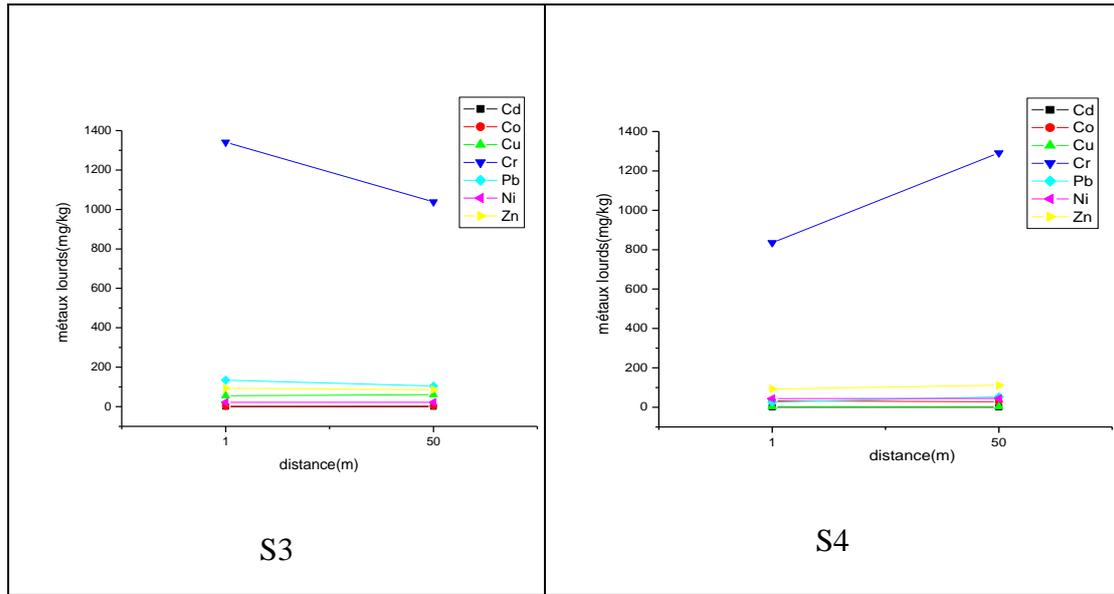
Par ailleurs, les fortes corrélations notées permettent de dire que ces paramètres sont gouvernés par le même mécanisme. Ce mécanisme pourrait être l'adsorption qui entraîne une rétention des métaux lourds sur la matière organique.

IV. Etude de l'influence du trafic routier sur les sols

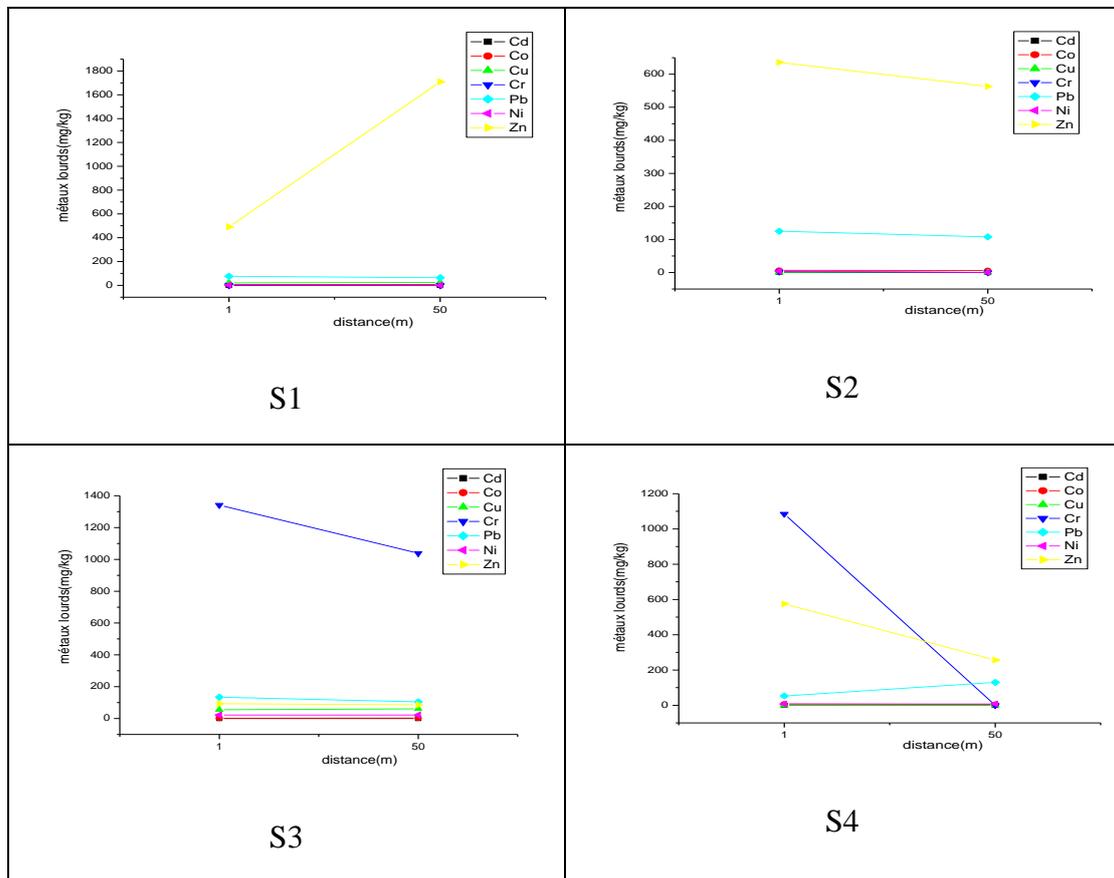
Toujours dans le but de voir l'influence du trafic routier sur les sols nous avons tracé des courbes représentant la teneur de chaque métal en fonction de la distance séparant le site de prélèvement (1m et 50 m) et la route nationale. Les courbes sont représentées par les figures III.37 - III.39.



RESULTATS ET DISCUSSIONS

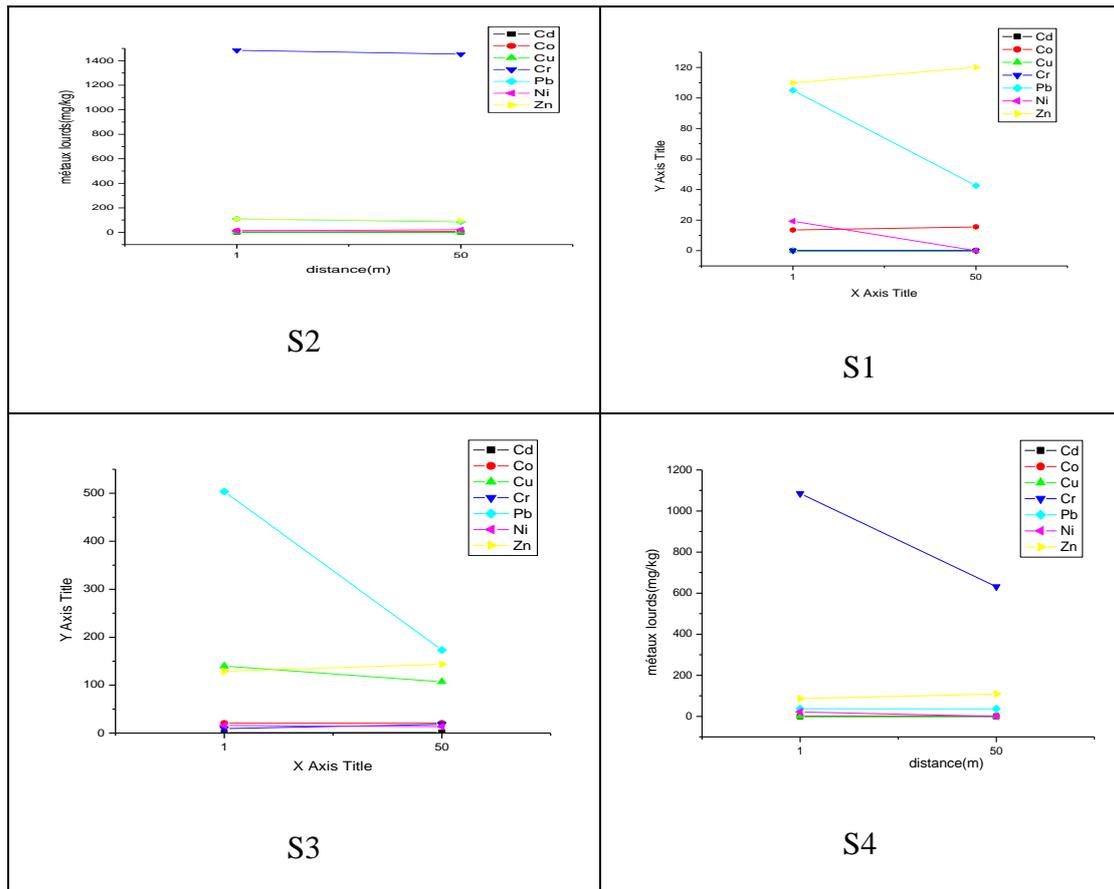


Eau régale

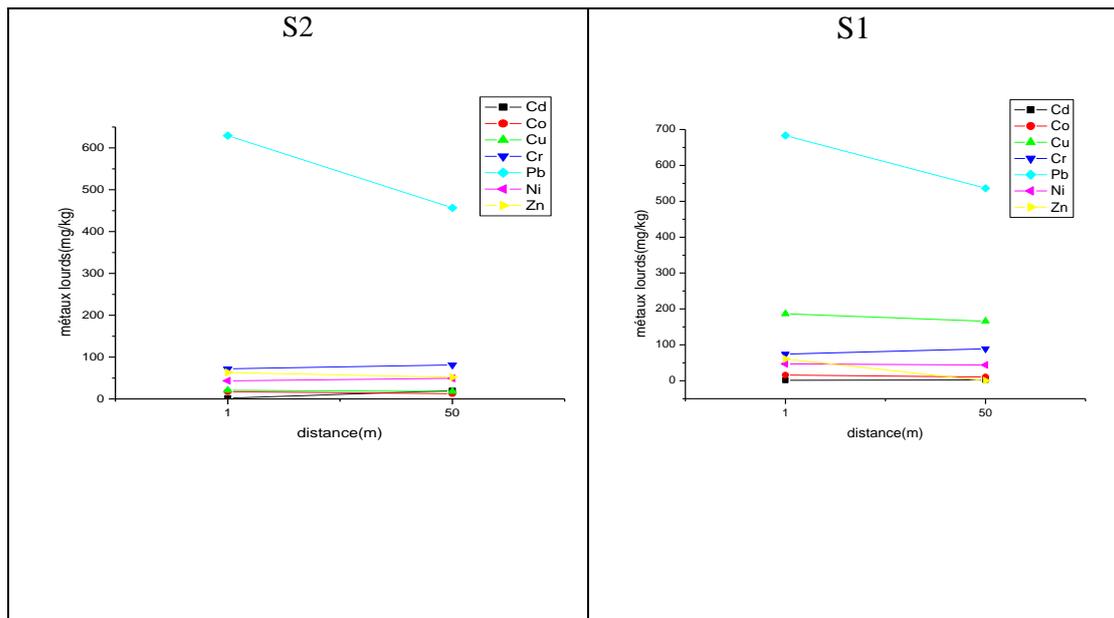


(Eau régale+KMnO₄)

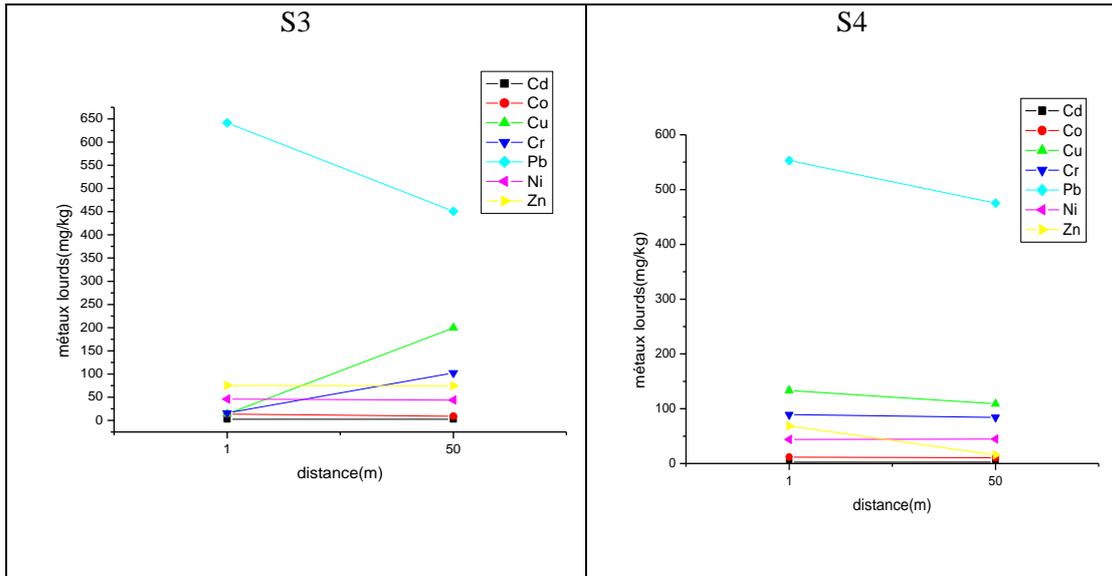
RESULTATS ET DISCUSSIONS



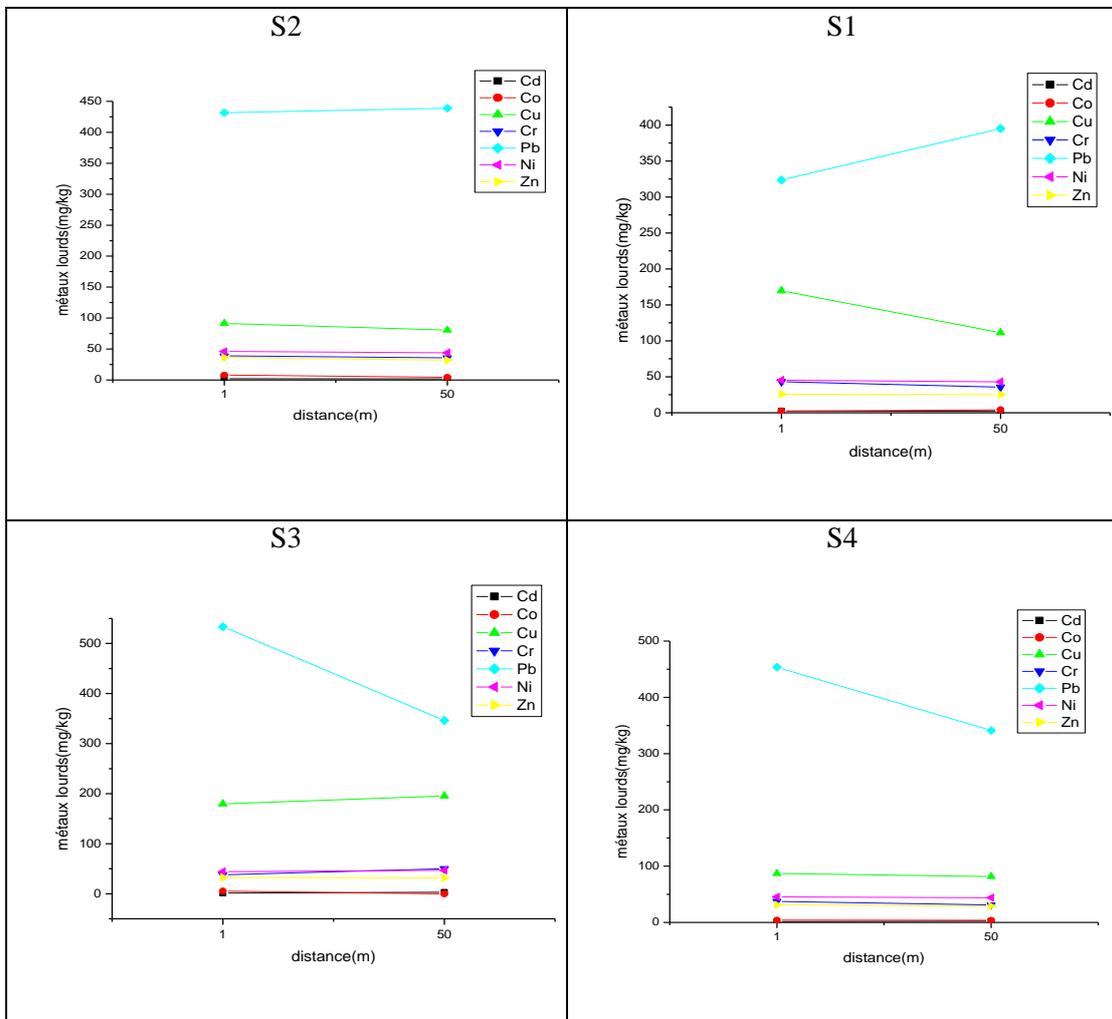
Figures III.37 : Variation des teneurs en ETM en fonction des deux distances de prélèvement (1m et 50m) des sols 2015.



RESULTATS ET DISCUSSIONS

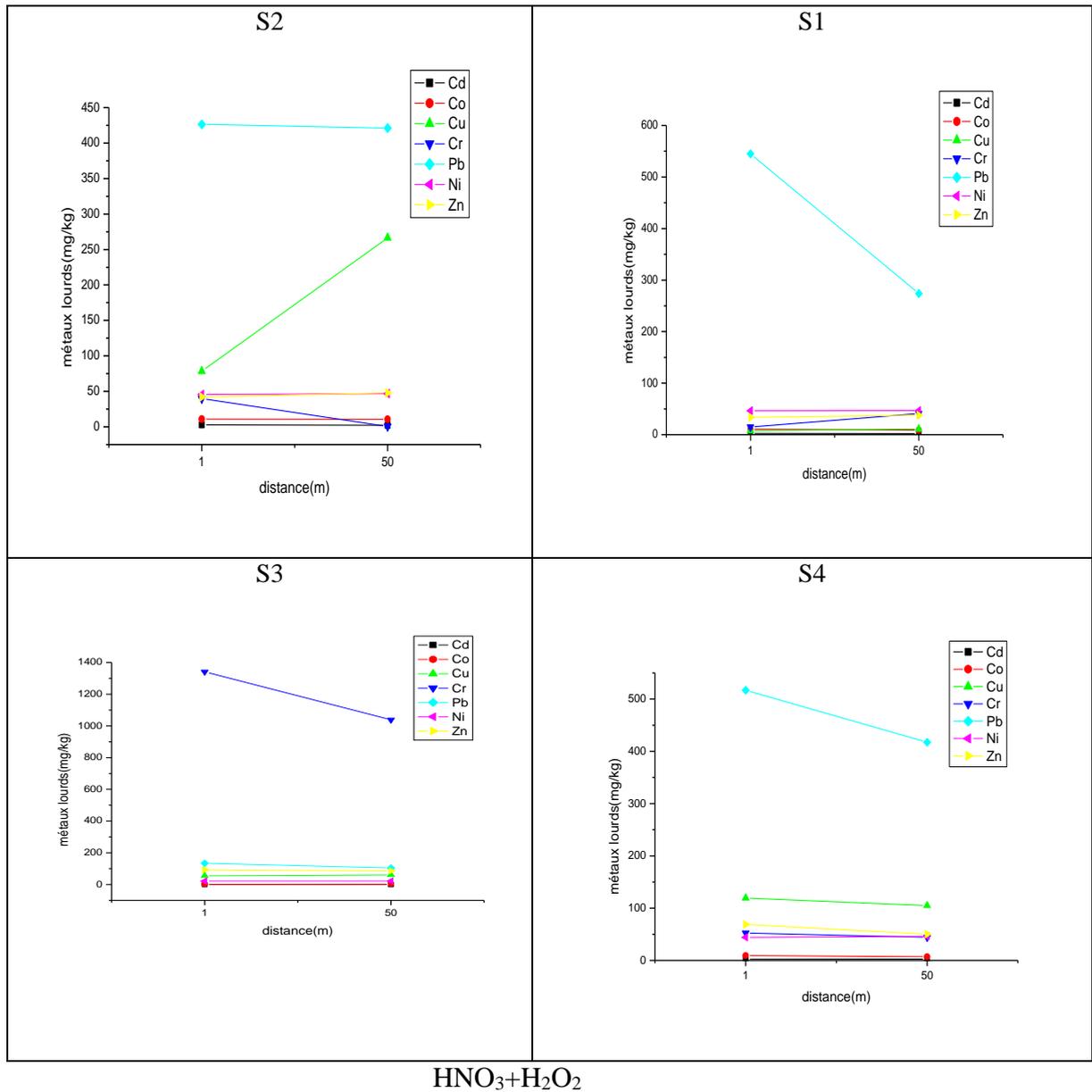


Eau régale



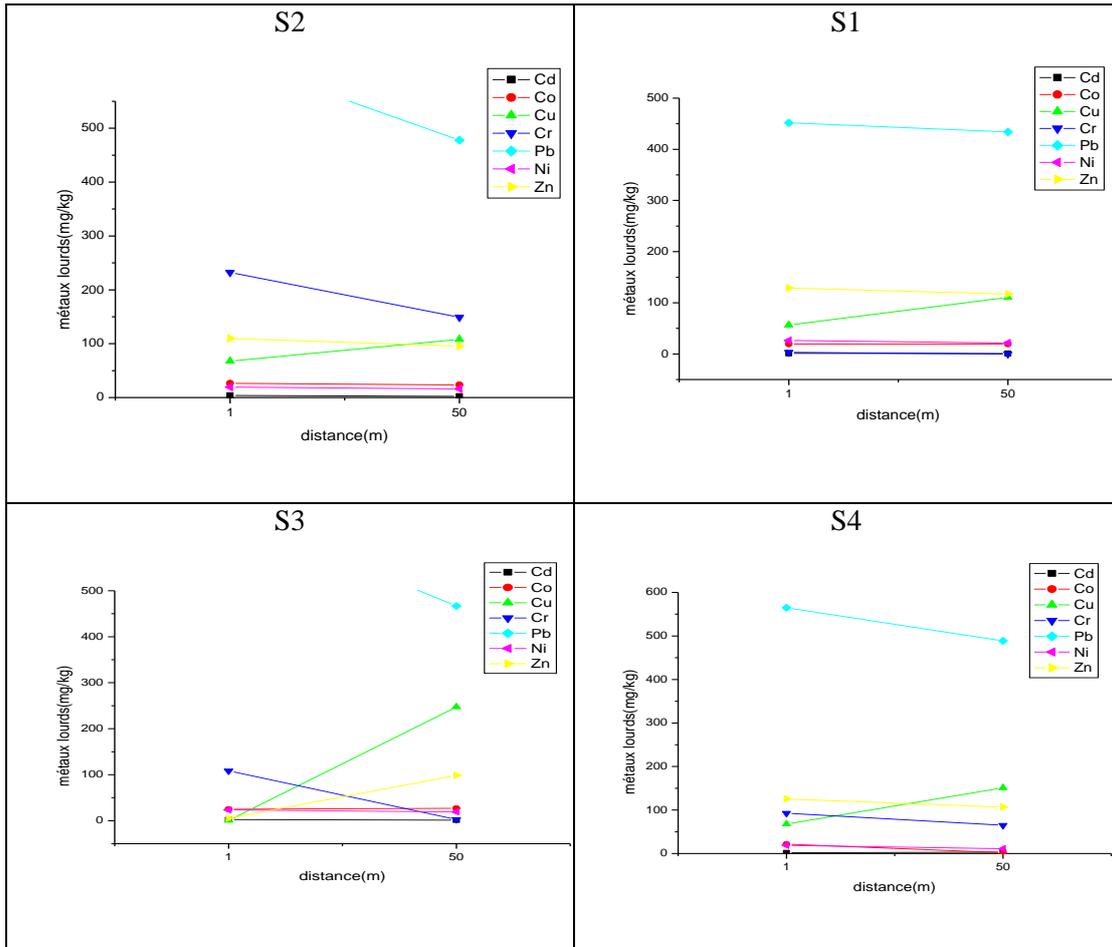
Eau régale+KMnO₄

RESULTATS ET DISCUSSIONS

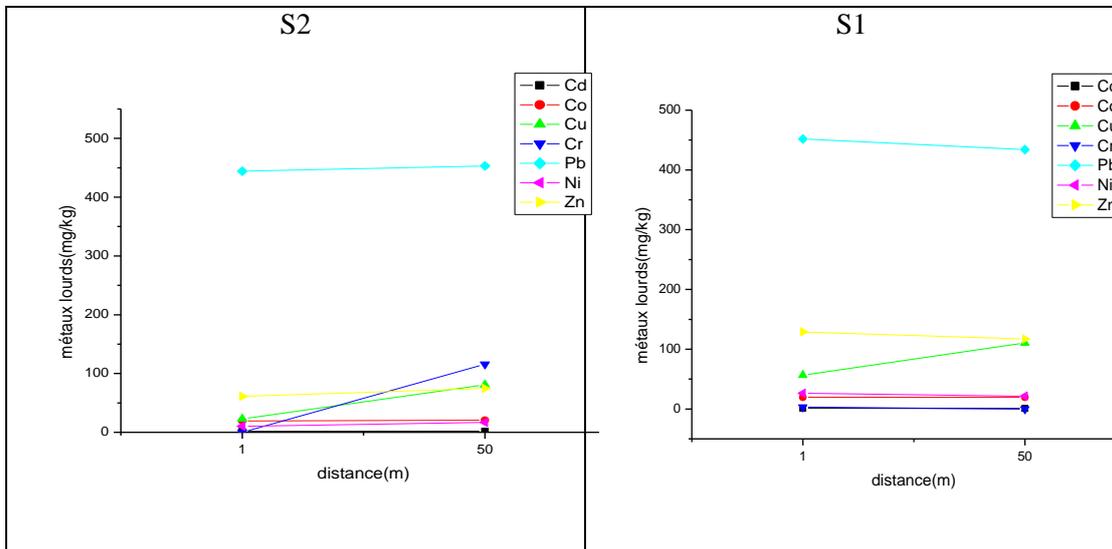


Figures III.38 : Variation des teneurs en ETM en fonction des deux distances de prélèvement (1m et 50m) des sols 2016.

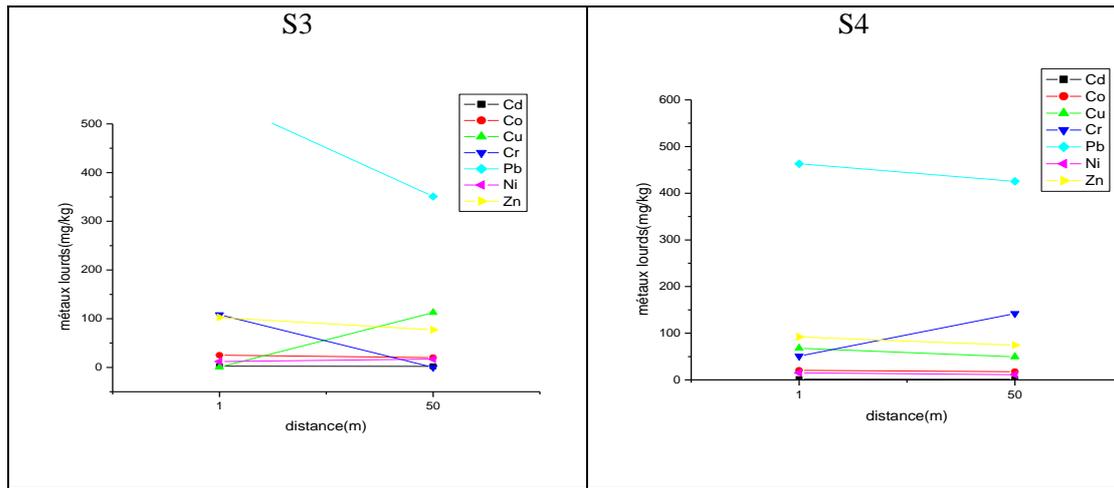
RESULTATS ET DISCUSSIONS



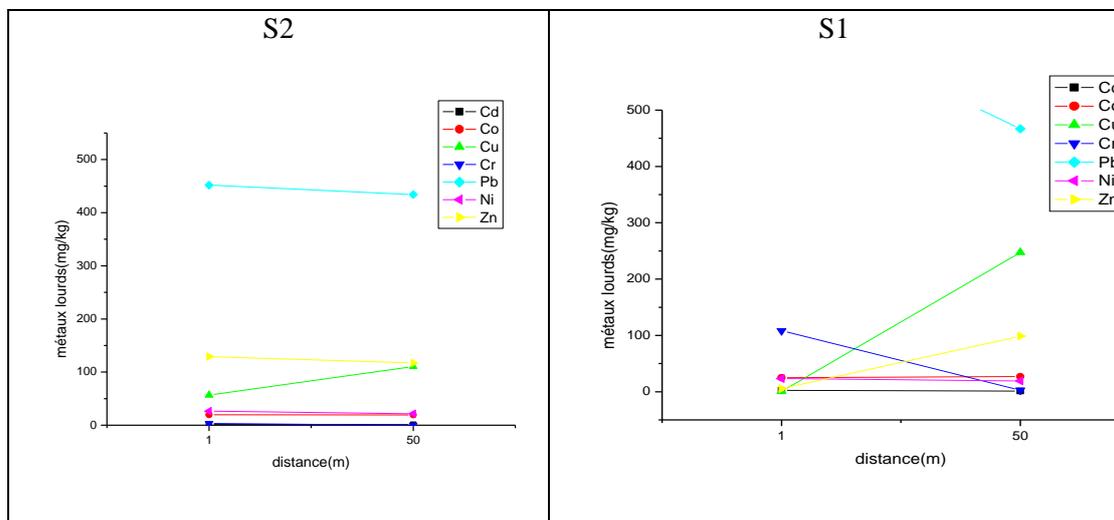
Eau réglée



RESULTATS ET DISCUSSIONS



Eau régale+KMnO₄



HNO₃+H₂O₂

Figures III.39 : Variation des teneurs en ETM en fonction des deux distances de prélèvement (1m et 50m) des sols 2017.

D'après ces graphes, on peut tirer que les teneurs en Cd, en Cu (S1), en Ni et en Cr sont maximales à la distance de 50 m et que les teneurs en Co, en Pb, en Cu, en Cr (S4), et en Zn sont maximales à 1 m.

Ceci nous permet de dire que cette pollution peut provenir d'une part de poussières résultant des émissions des sources mobiles (voitures, camions, équipements lourds) notamment pour le Co, le Pb, le Cu et le Zn et d'autre part aux poussières polluantes dues aux tirs des mines de calcaire notamment pour le Cd, le Ni et le Cr.

V. Etude d'un procédé d'immobilisation des ETM par différents matériaux phosphatés

Selon la littérature, l'ajout de matériaux phosphatés naturels au sol contaminé par les ETM peut réduire leur mobilité et augmenter leur rétention aux niveaux des fractions constituant le sol. Pour cela, nous avons essayé l'effet des phosphates tels que la roche phosphatée naturelle (RP), la roche phosphatée naturelle activée (RPA) et l'acide oxalique (AO) sur la mobilité des ETM.

Diverses extractions ont été effectuées :

V.1. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciale des sols 2016, nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **le tableau V. 55** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.40**.

Tableau V.55 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	290	209.1	299	259	291	437	288.1	264
Cr	9.325	7.16	11.07	9.96	11.65	12.36	13.33	14.2
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	0.33	00	00	00	0.33	1.65	1.83	1.75
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	9.82	3.8	2.02	2.73	2.6	2.76	1.025	2.43

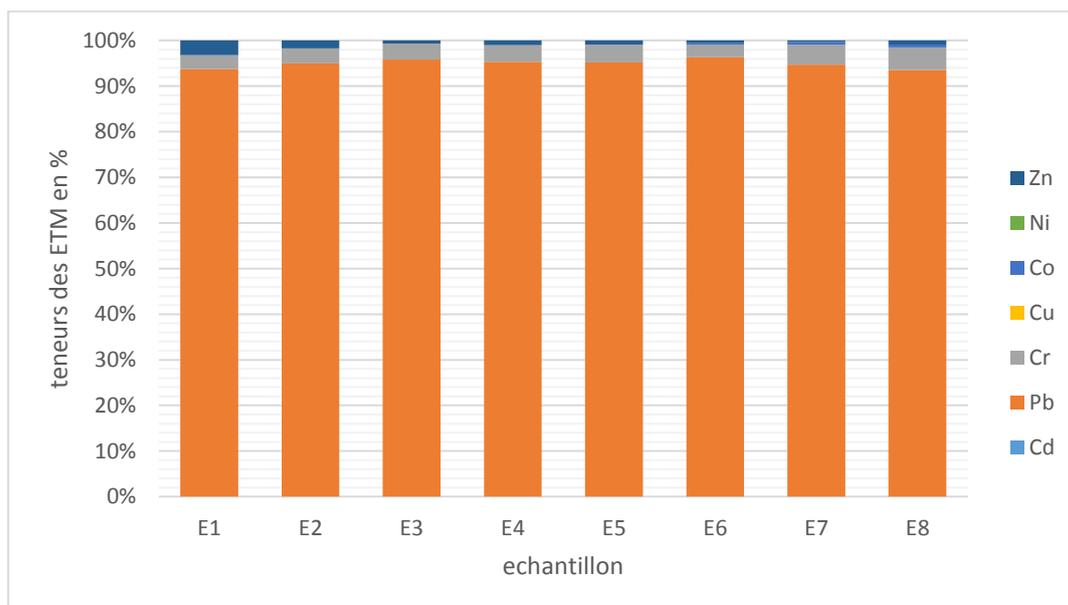


Figure V.40 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols 2016

V.2. Procédure d'incubation par la roche phosphatée (RP)

V.2. 1. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation d'une semaine par la roche phosphatée (RP)

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciale des sols 2016 incubés d'une semaine par la roche phosphatée (RP), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome

(Cr). L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 56** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.41**.

Tableau V.56 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.35	0.39	0.33	0.351	0.35	0.34	0.332	0.331
Cr	14.62	15.87	15.62	20.9	11.65	12.36	13.33	14.7
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	0.85	3.8	2.02	2.73	2.6	2.62	1.02	2.43

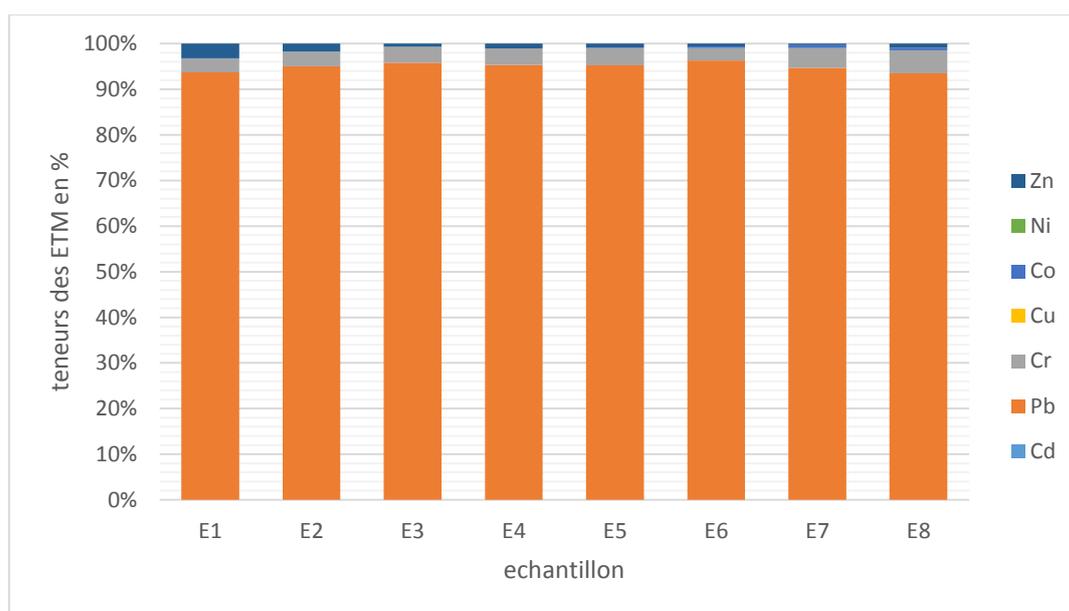


Figure V.41 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

V.2.2. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 49 jours par la roche phosphatée (RP)

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciale des sols 2016 incubés de 49 jours par la roche phosphatée (RP), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 57**- et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.42**.

Tableau V.57 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.35	0.39	0.33	0.351	0.35	0.34	0.332	0.331
Cr	14.62	15.87	15.62	20.9	11.65	12.36	13.33	14.7
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	0.85	3.8	2.02	2.73	2.6	2.62	1.02	2.43

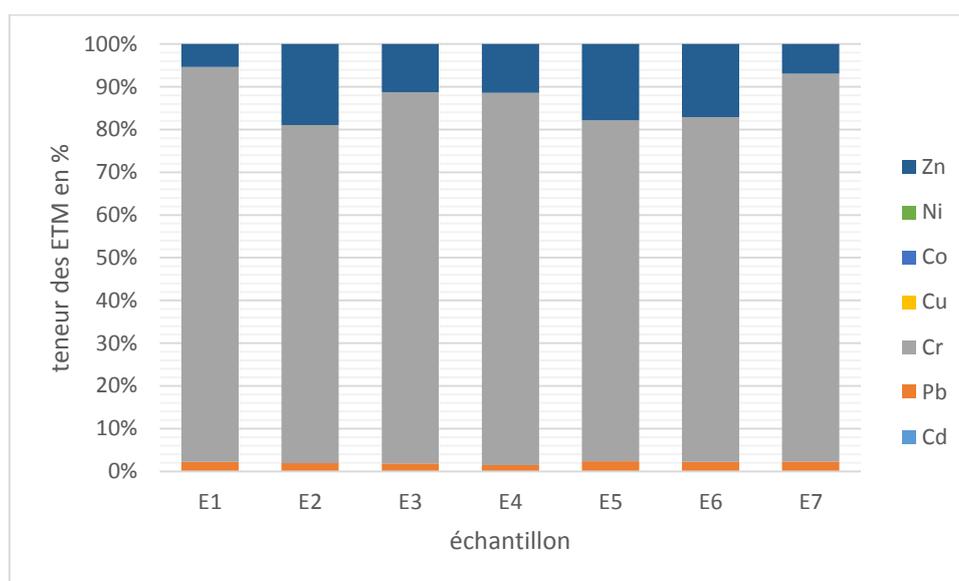


Figure V.42 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

V.2.3. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 72 jours par la roche phosphatée (RP)

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciaire des sols 2016 incubés de 72 jours par la roche phosphatée (RP), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 58** et représenté sous forme d'histogramme dans la **figure V.43**

Tableau V.58 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.29	0.32	0.28	0.31	0.30	0.305	0.29	0.29
Cr	24.3	23.23	21.13	19.07	21.28	18.03	16.05	22.51
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	00	00	00	00	0.027	0.132	0.147	0.143
Zn	0.21	3.12	0.23	1.35	3.63	4.025	4.375	5.41

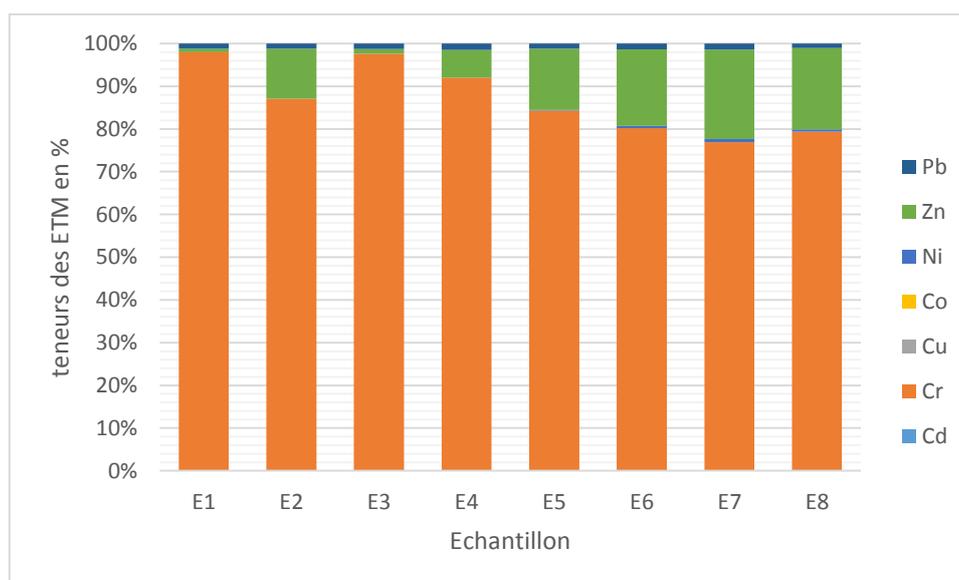


Figure V.43 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

V.3. Procédure d'incubation par la roche phosphatée activée (RPA)

V.3. 1. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation d'une semaine par la roche phosphatée activée (RPA)

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciale des sols 2016 incubés d'une semaine par la roche phosphatée activée (RPA), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et

chrome (Cr). L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 59** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.44**.

Tableau V.59 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.288	0.27	0.25	0.256	0.24	0.259	0.287	.0289
Cr	37.58	34.02	35.7	37.35	36.5	34.2	37.78	40.86
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	00	7.11	39.06	8.26	2.71	1.3	1.81	1.56

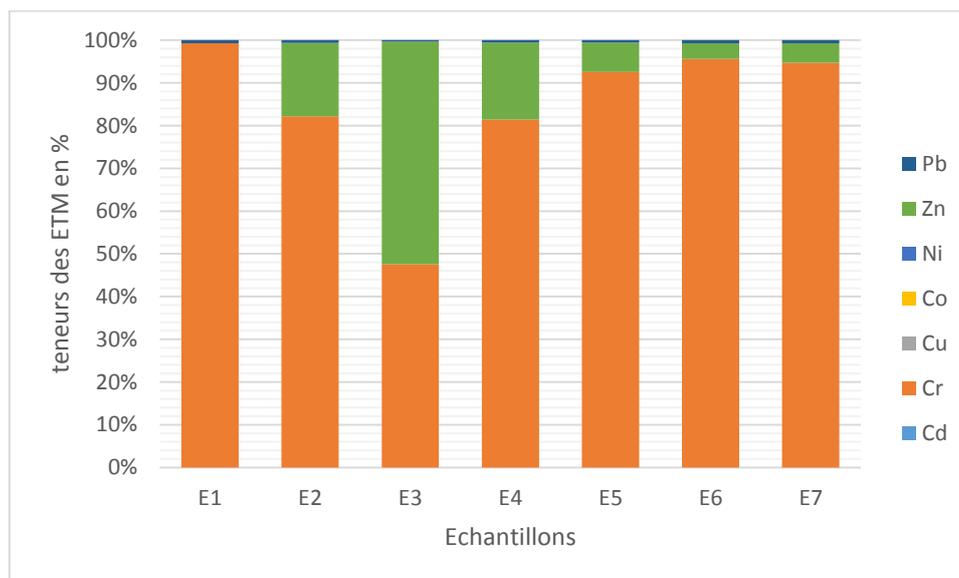


Figure V.44 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

V.3.2. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 49 jours par la roche phosphatée activée (RPA)

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciale des sols 2016 incubés de 49 jours par la roche phosphatée activée (RPA), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 60** et représenté sous forme d'histogramme dans la **figure V.45**.

Tableau V.60 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.26	0.265	0.2243	0.242	0.231	0.245	0.278	.0288
Cr	35.3	36.25	31.87	31.12	33.37	34.21	33.55	33.08
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	3.03	2.88	9.82	00	3.53	1.61	12.77	2.73

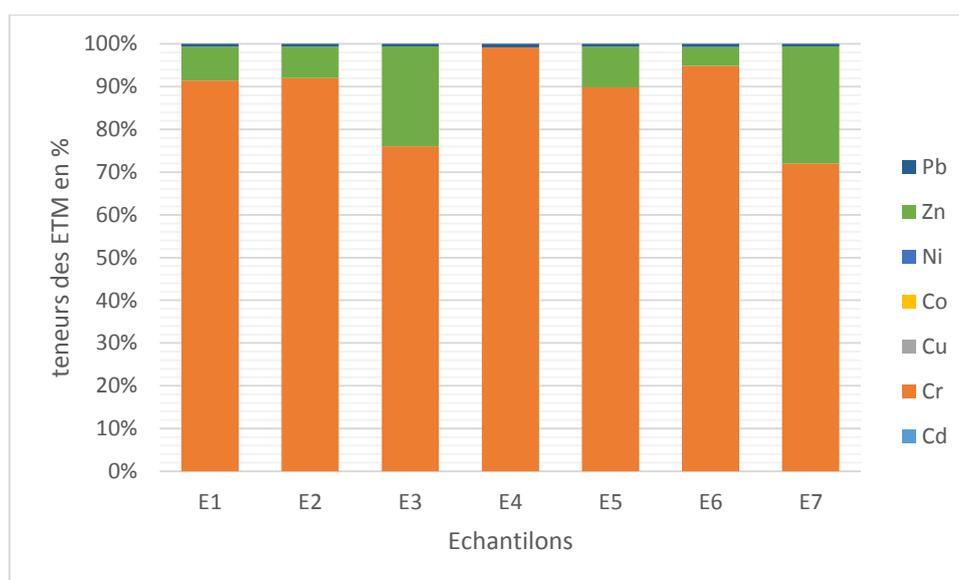


Figure V.45 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

V.3.3. Etude de la lixiviation des ETM par acide acétique des sols après incubation de 72 jours par la roche phosphatée activée (RPA)

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciale des sols 2016 incubés de 72 jours par la roche phosphatée activée (RPA), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr). L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 61** et représenté sous forme d'histogramme dans la **figure V.46**.

Tableau V.61 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.25	0.24	0.22	0.227	0.213	0.232	0.262	.027
Cr	28.77	25.66	25	23.82	22.08	25.76	21.96	24.6
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	0.05	0.12	0.175	0.123	00	3.275	0.125	0.12

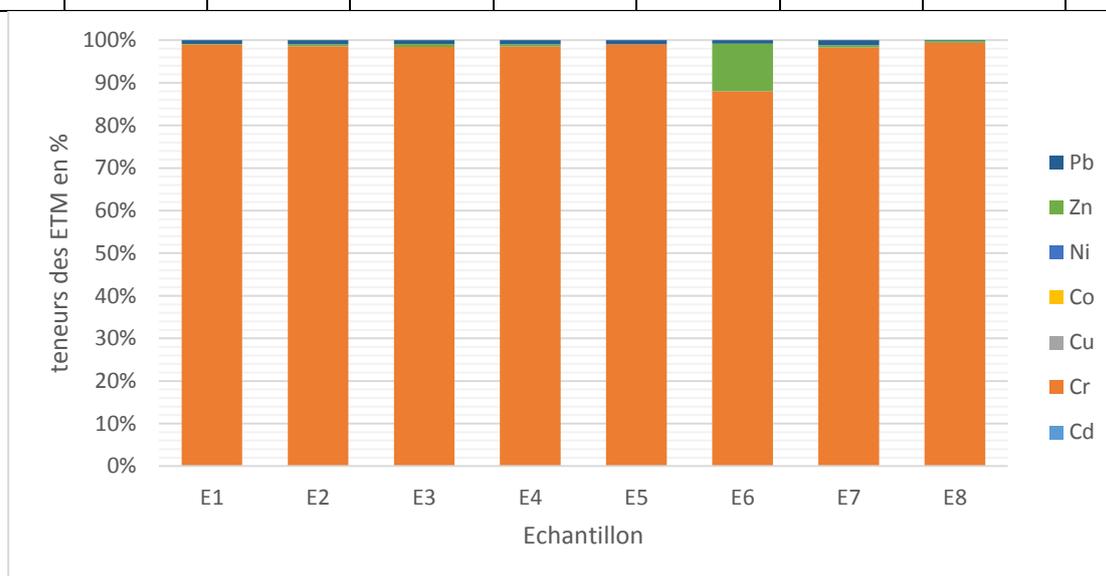


Figure V.46 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

V.4. Procédure d'incubation par l'acide oxalique (AO)

V.4. 1. Etude de la lixiviation des ETM par l'acide acétique des sols après incubation d'une semaine par l'acide oxalique (AO)

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciale des sols 2016 incubés d'une semaine par l'acide oxalique (AO), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr). L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 62** et représenté sous forme d'histogramme dans la **figure V.47**.

Tableau V.62 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

RESULTATS ET DISCUSSIONS

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.944	0.938	0.84	0.861	0.79	0.792	0.842	0.9
Cr	34.83	39.12	37.025	34.96	34.07	35.76	34.85	36.82
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	28.12	2.45	3.11	3.1	2.36	4.92	3.55	4.55
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	4.36	0.81	1.46	2.38	0.625	00	5.87	3.71

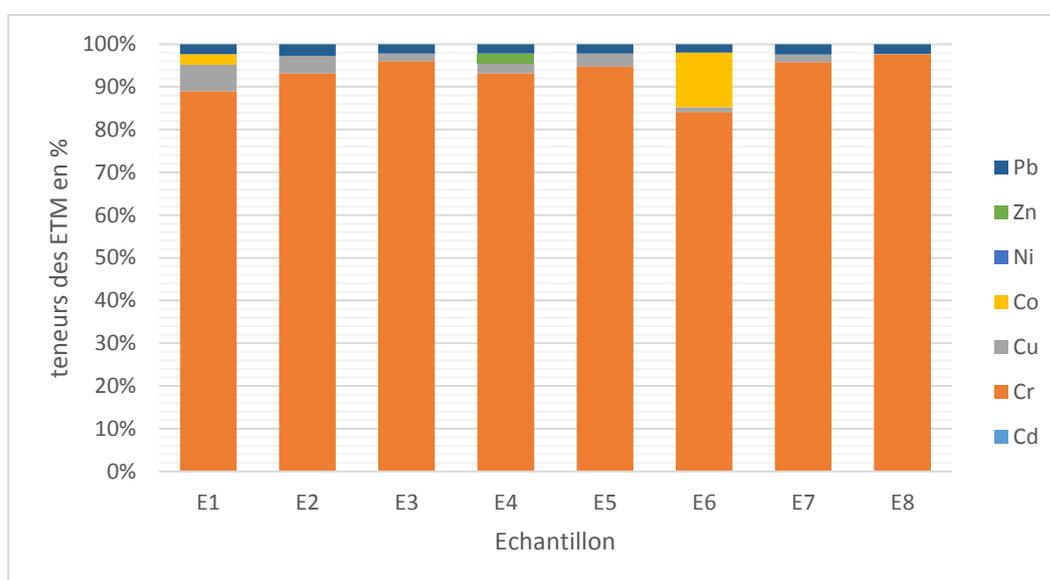


Figure V.47 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

V.4.2. Etude de la lixiviation des ETM par l'acide acétique des sols après incubation de 49 jours par l'acide oxalique (AO)

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciale des sols 2016 incubés de 49 jours par l'acide oxalique (AO), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **le tableau V. 63** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.48**.

Tableau V.63 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

RESULTATS ET DISCUSSIONS

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.91	0.913	0.83	0.852	0.785	0.788	0.84	0.86
Cr	34.83	31.05	36.31	35.61	33.7	34.13	33.11	37.32
Cu	2.42	1.37	0.68	0.9	1.1	0.46	0.61	0.05
Co	0.98	00	00	00	00	5.2	00	00
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	00	00	00	0.875	00	00	00	00

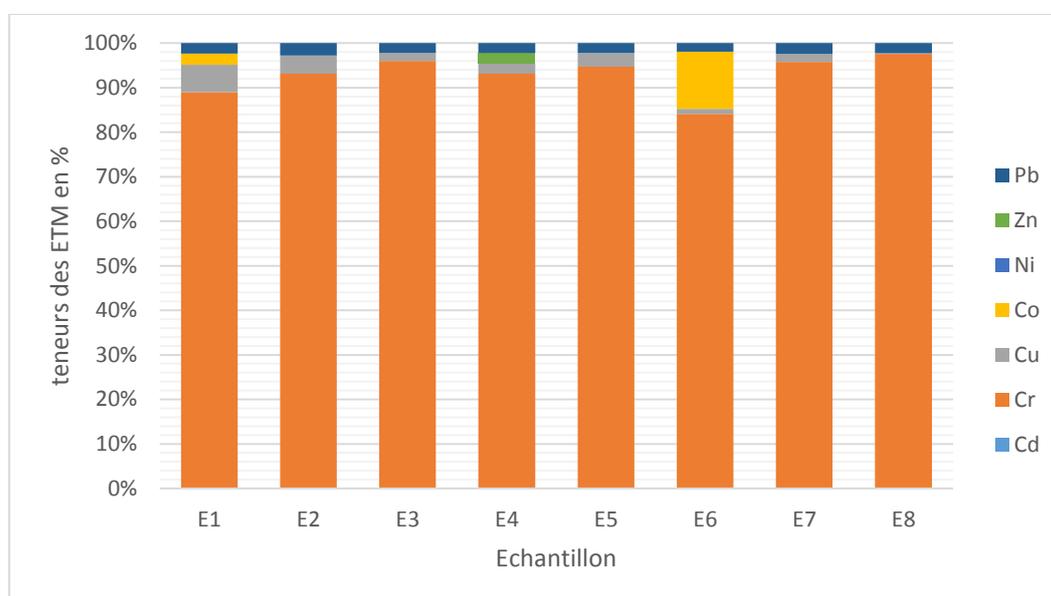


Figure V. 48 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

V.4.3. Etude de la lixiviation des ETM par l'acide acétique des sols après incubation de 72 jours par l'acide oxalique (AO)

Après la mise en solution par l'acide acétique glaciale des sols 2016 incubés de 72 jours par l'acide oxalique (AO), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **le tableau V. 64** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.49**.

Tableau V.64 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.90	0.90	0.82	0.83	0.74	0.73	0.83	0.84
Cr	24.6	31.01	30.88	27.2	24.96	25.32	35.75	27.76
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	0.25	00	3.98	0.05	00	00	0.92	00

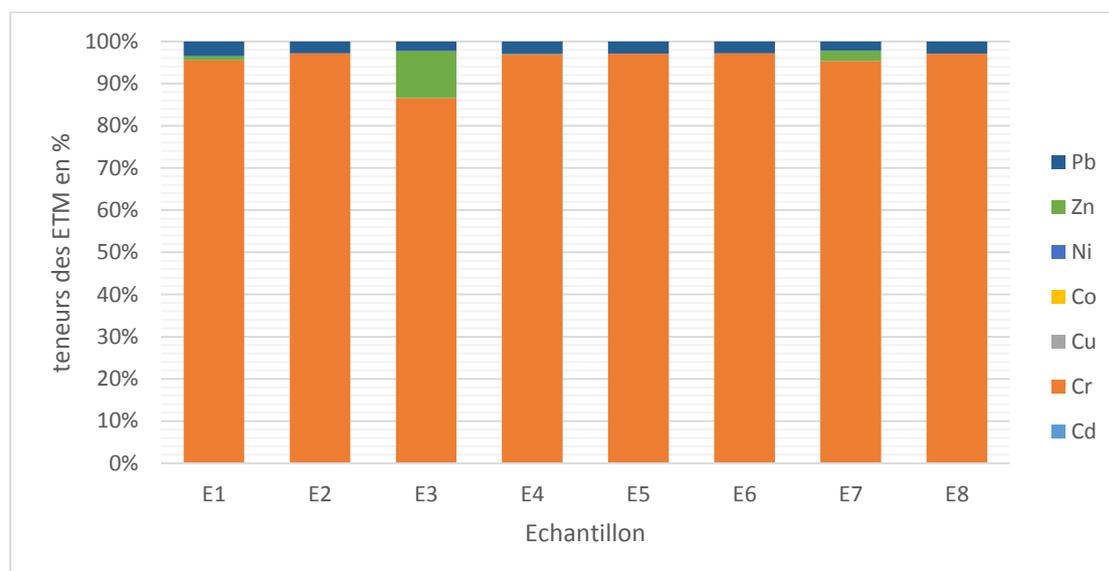


Figure V.49 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide acétique glacial des sols traités 2016

D'après ces résultats on remarque que :

- La roche phosphatée activée (RPA) était le traitement le plus efficace pour réduire la teneur des ETM et notamment le Pb (réduction de 90%). Ceci peut être dû à la diminution du pH des sols traités qui est l'un des principaux facteurs responsables de la rétention des ETM. Ces résultats sont en accord avec ceux des résultats (Lim et al, 2013).

- Cependant, le traitement avec RP a réduit les teneurs en ETM de 66% à 80% dans les sols étudiés.
- Par contre le traitement avec l'acide oxalique (AO) a donné des résultats similaires que ceux de RPA dans la majorité des sols.
- Ainsi, tous les traitements utilisés ont bien réduit la teneur du Pb (le métal qui a donné la forte pollution à nos sols). **Cao et al. (2004)** ont également démontré que les matériaux contenant du phosphate induisent l'immobilisation du Pb dans les sols contaminés en raison de la formation de nouveaux minéraux phosphatés du plomb.

V.5. Procédure d'incubation par la roche phosphatée (RP)

V.5. 1. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl₂ des sols après incubation d'une semaine par la roche phosphatée (RP)

Après la mise en solution par CaCl₂ des sols 2016 incubés d'une semaine par la roche phosphatée (RP), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **le tableau V. 65** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.50**.

Tableau V.65 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.90	0.90	0.82	0.83	0.74	0.73	0.83	0.84
Cr	24.6	31.01	30.88	27.2	24.96	25.32	35.75	27.76
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	0.25	00	3.98	0.05	00	00	0.92	00

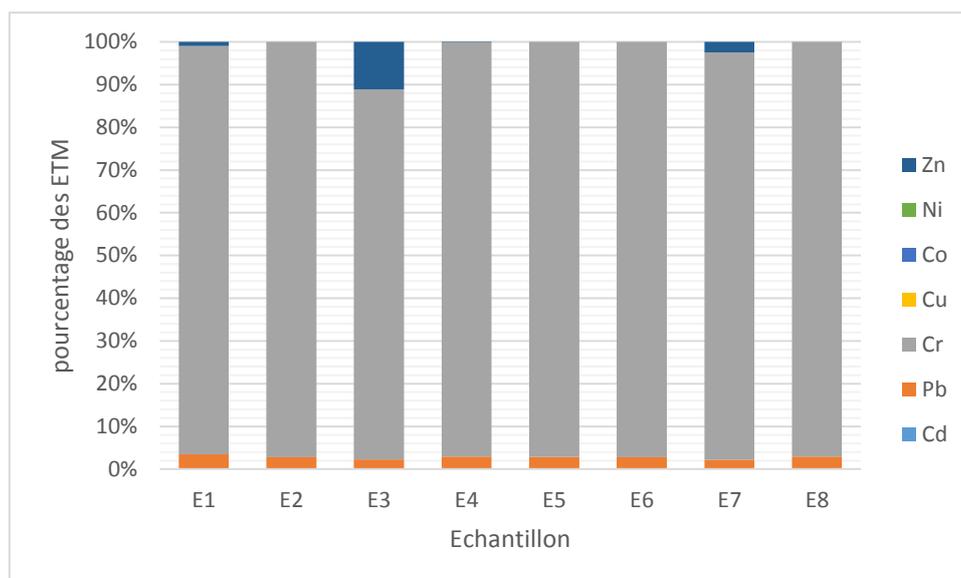


Figure V.50 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

V.5.2. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl₂ des sols après incubation de 49 jours par la roche phosphatée (RP)

Après la mise en solution par CaCl₂ des sols 2016 incubés de 49 jours par la roche phosphatée (RP), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 66** et représenté sous forme d'histogramme dans la **figure V.51**.

Tableau V.66 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	0.90	0.90	0.82	0.83	0.74	0.73	0.83	0.84
Cr	24.6	31.01	30.88	27.2	24.96	25.32	35.75	27.76
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	00	00	00	00	00	00	00	00
Zn	0.25	00	3.98	0.05	00	00	0.92	00

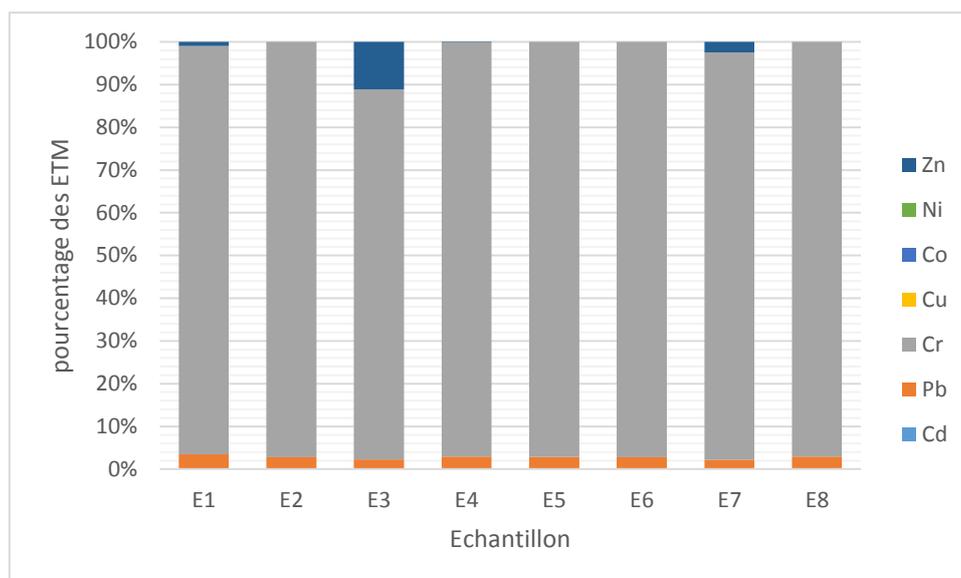


Figure V.51 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

V.5.3. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation de 72 jours par la roche phosphatée (RP)

Après la mise en solution par CaCl_2 des sols 2016 incubés de 72 jours par la roche phosphatée activée (RP), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 67** et représenté sous forme d'histogramme dans la **figure V.52**

Tableau V.67 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait CaCl_2 des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	15	14.1	15.74	15.77	12.92	14.38	14.8	15.65
Cr	4.82	4.78	4.456	4.683	4.37	4.84	4.096	3.761
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	1.08	1.07	0.789	0.733	1.2	1.12	0.802	0.91
Zn	00	00	00	00	00	00	00	00

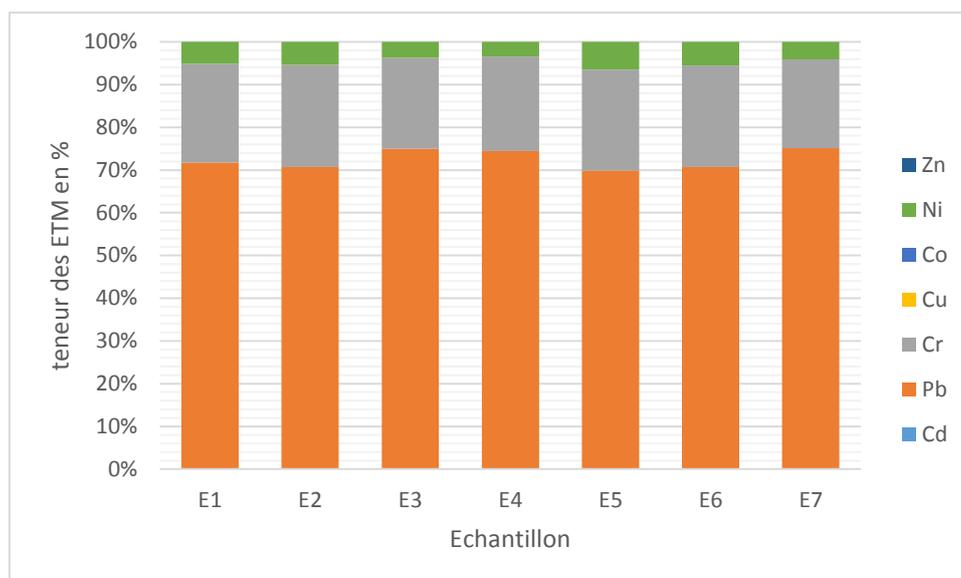


Figure V.55 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

V.6. Procédure d'incubation par la roche phosphatée activée (RPA)

V.6. 1. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation d'une semaine par la roche phosphatée activée (RPA)

Après la mise en solution par CaCl_2 des sols 2016 incubés d'une semaine par la roche phosphatée activée (RPA), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr). L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **le tableau V. 68** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.53**.

Tableau V.68 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	14.8	14.45	13.49	13.03	12.12	12.72	13.8	13.46
Cr	5.096	5.013	5.204	5.16	4.793	4.283	4.201	4.433
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	0,924	0,12
Ni	0.898	1.12	1.16	1.34	0.857	1.4	1.12	0.23
Zn	00	00	00	00	00	00	00	00

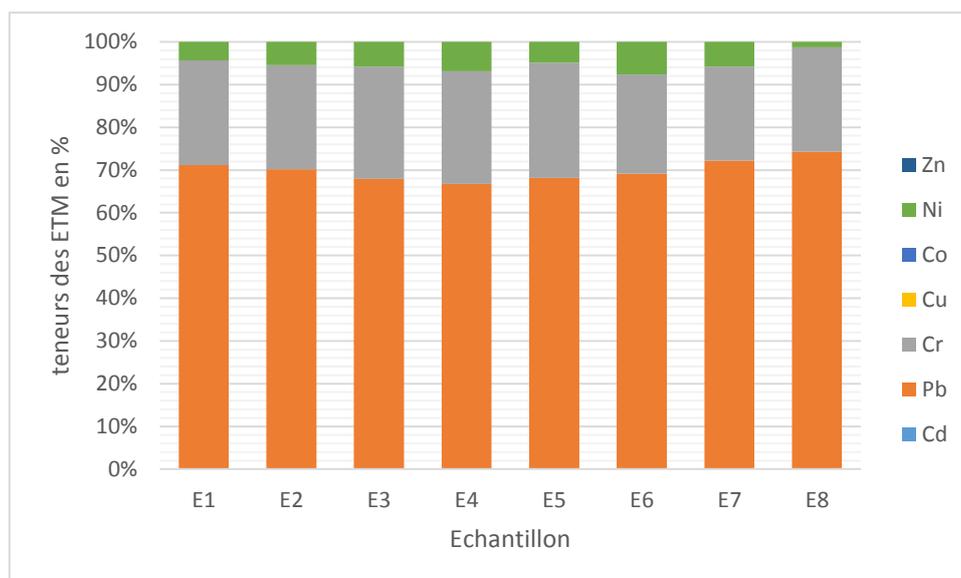


Figure V.53 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

V.6.2. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation de 49 jours par la roche phosphatée activée (RPA)

Après la mise en solution par CaCl_2 des sols 2016 incubés de 49 jours par la roche phosphatée activée (RPA), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 69** et représenté sous forme d'histogramme dans la **figure V.54**.

Tableau V.69 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	13.9	14	14.58	14.82	16	14.35	14.71	14.89
Cr	6.698	6.182	3.732	3.532	6.415	6.453	3.56	3.273
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	6.698	6.182	3.732	3.532	6.415	6.453	3.56	3.273
Ni	1.87	1.51	0.89	0.37	1.59	1.93	0.9	0.32
Zn	00	00	00	00	00	00	00	00

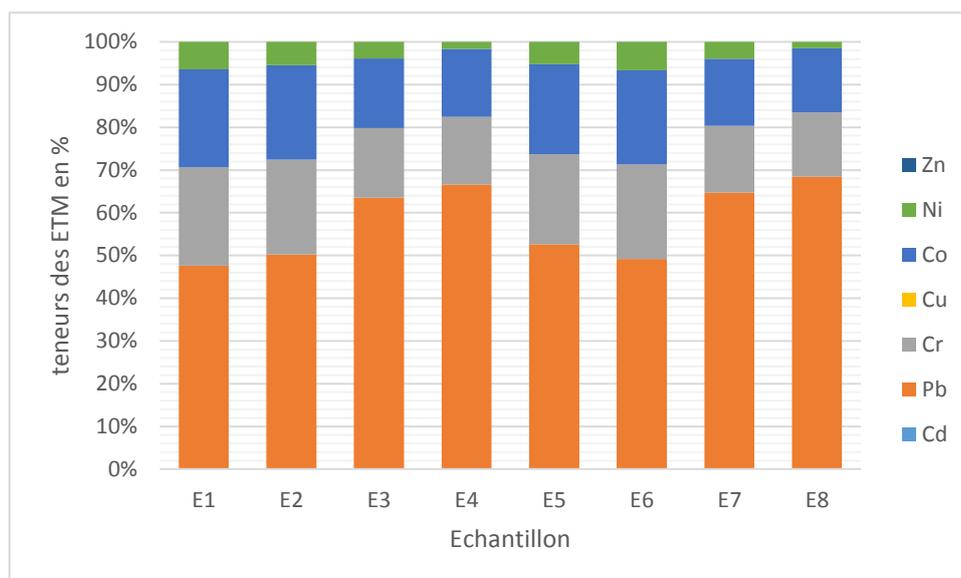


Figure V.54 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

V.5.3. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl₂ des sols après incubation de 72 jours par la roche phosphatée activée (RPA)

Après la mise en solution par CaCl₂ des sols 2016 incubés de 72 jours par la roche phosphatée activée (RPA), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **le tableau V. 70** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.55**.

Tableau V.70 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	12.86	12.56	12.49	12.03	13.49	13.03	13.8	13.46
Cr	3.945	3.908	1.204	1.126	3.41	3.84	2.281	2.433
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	3.945	3.908	1.204	1.126	3.41	3.84	2.281	2.433
Ni	0.08	0.06	0.08	0.32	0.13	0.07	0.12	0.23
Zn	00	00	00	00	00	00	00	00

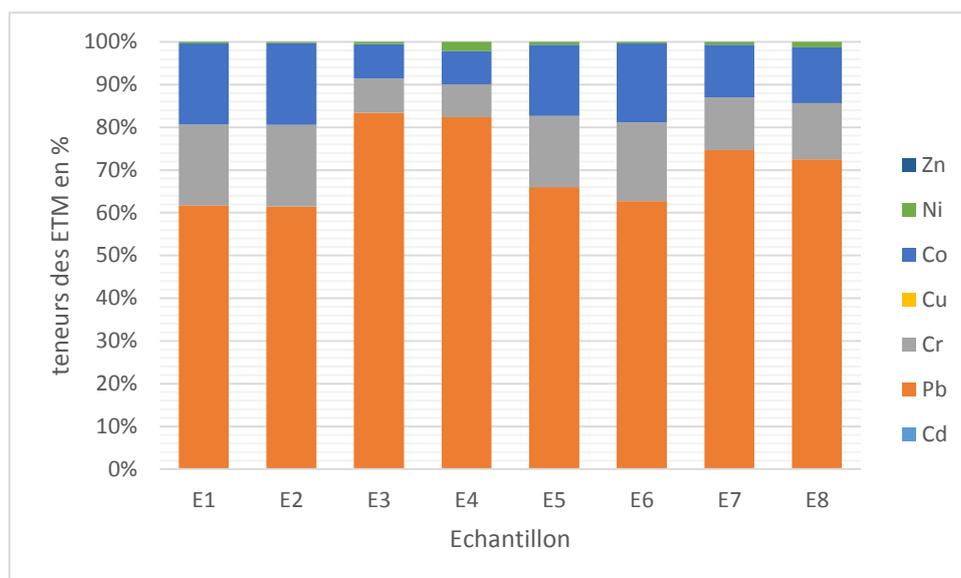


Figure V.55 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl_2 des sols traités 2016

V.6. Procédure d'incubation par l'acide oxalique (AO)

V.6. 1. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation d'une semaine par l'acide oxalique (AO)

Après la mise en solution par CaCl_2 des sols 2016 incubés d'une semaine par l'acide oxalique (AO), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **le tableau V. 71** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.56**

Tableau V.71 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par l'acide CaCl₂ des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	15.7	15.09	14.18	14.49	15.92	15.38	14.76	14.07
Cr	5.287	5.53	5.131	4.663	0.132	0.18	5.316	5.58
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	1.3	1.18	1.18	1.47	1.955	1.88	1.1	1.65
Zn	00	00	00	00	00	00	00	00

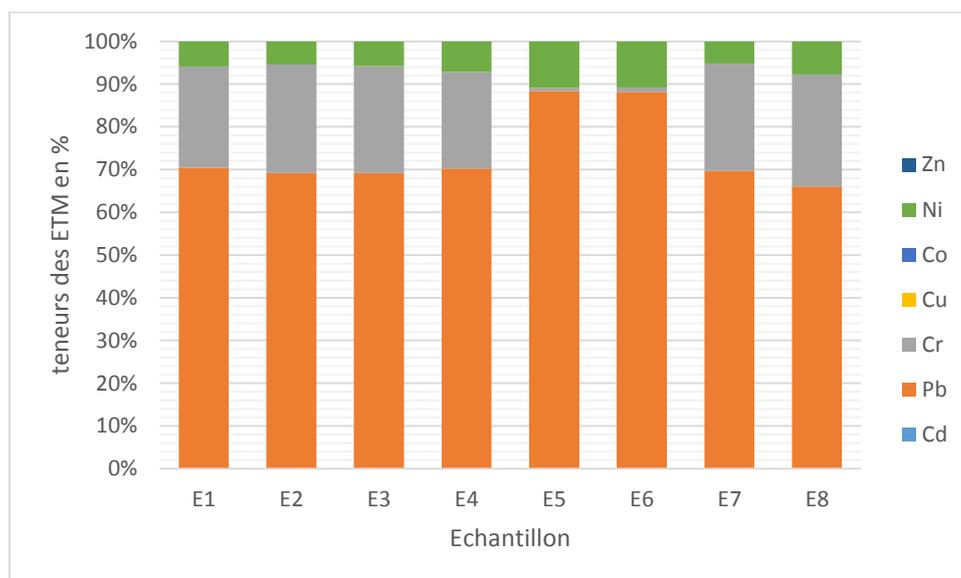


Figure V.56 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

V.6.2. Etude de la biodisponibilité des ETM par CaCl₂ des sols après incubation de 49 jours par l'acide oxalique (AO)

Après la mise en solution par CaCl₂ des sols 2016 incubés de 49 jours par l'acide oxalique (AO), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le **tableau V. 72** et représenté sous forme d'historgramme dans **la figure V.57**.

Tableau V.72 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	13.99	14.02	14.36	14.25	11.59	11.24	14.74	14.045
Cr	5.698	5.182	4.12	4.987	5.415	5.453	4.521	4.123
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	1.18	1.13	0.59	0.78	1.85	1.62	0.6	0.56
Zn	00	00	00	00	00	00	00	00

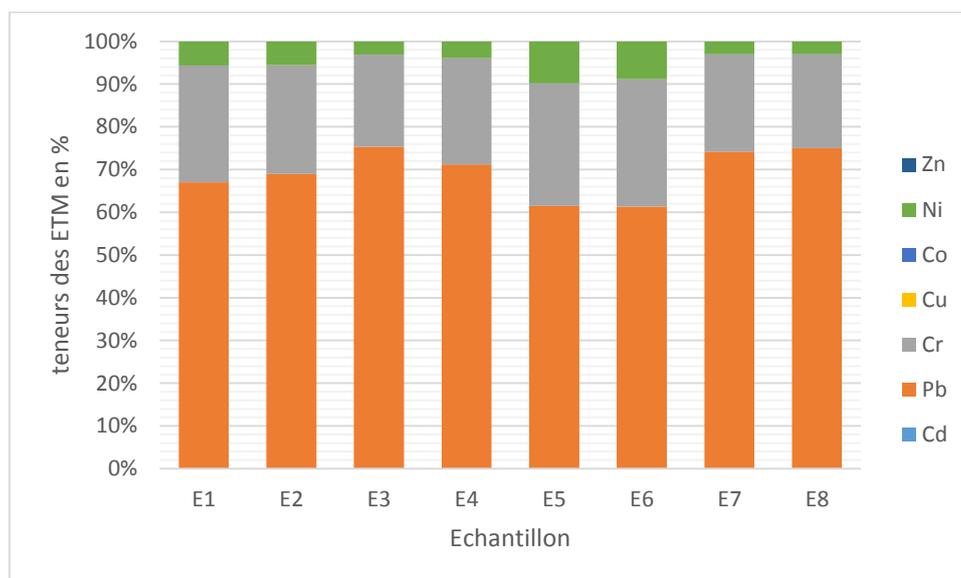


Figure V. 57 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

V.6.3. Etude de la lixiviation des ETM par CaCl₂ des sols après incubation de 72 jours par l'acide oxalique (AO)

Après la mise en solution par CaCl₂ des sols 2016 incubés de 72 jours par l'acide oxalique (AO), nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **le tableau V. 73** et représenté sous forme d'histogramme dans **la figure V.58**.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.73 : Les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Cd	00	00	00	00	00	00	00	00
Pb	13.09	13.7	14	13.75	14.18	14.49	14.08	13.88
Cr	4.287	4.53	2.131	2.663	4.598	4.261	2.316	2.58
Cu	00	00	00	00	00	00	00	00
Co	00	00	00	00	00	00	00	00
Ni	1.03	1.08	0.51	0.54	1.05	1.02	0.1	0.36
Zn	00	00	00	00	00	00	00	00

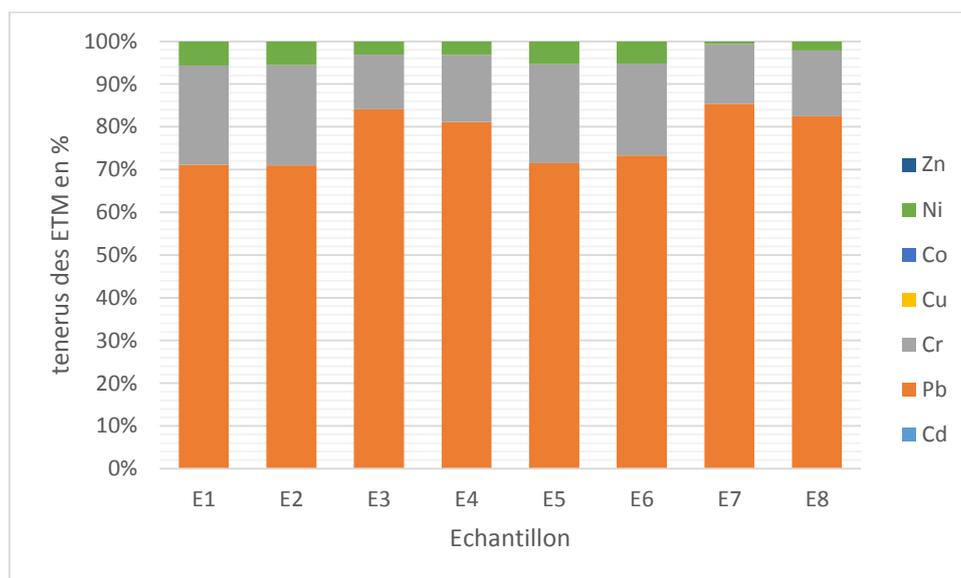


Figure V.58 : Histogramme illustrant les teneurs en ETM (mg/kg de MS) extrait par CaCl₂ des sols traités 2016

D'après ces résultats on remarque une diminution de la teneur des ETM en fonction du temps d'incubation. En effet, une forte diminution de la teneur des ETM à partir de 49j d'incubation a été observée. Cependant, il est à noter que ce résultat dépend de la nature des matériaux ajoutés, à savoir :

- Une diminution de 100% des teneurs de Cu, Co et Cd, de 99% de Ni, 42%-50% de Pb et 25% de Zn par les traitements avec la roche phosphatée (RP) et la roche phosphatée activée (RPA).
- Une diminution moindre des teneurs des ETM par l'acide oxalique (AO).

V.7. Effet des matériaux phosphatés sur la spéciation des ETM

Après la mise en solutions des ETM par l'extraction séquentielle des sols incubés (S1', S2', S3' et S4') par les deux matériaux RP et RPA et l'acide oxalique, nous avons déterminé la teneur de sept métaux : plomb (Pb), cadmium (Cd), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), cobalt (Co) et chrome (Cr).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans **les tableaux V. 74- V. 101** et représenté sous forme d'histogramme dans **les figures V.59 - V.86**.

Tableau V.74 : Les teneurs du Plomb dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S1'																			
	E1 Non traité	E1'			E1''			E1'''			E2 Non traité	E2'			E2''			E2'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	297.23	0.387	0.288	0.944	0.453	0.288	0.285	0.287	0.22	0.327	216	0.378	0.248	0.353	0.34	0.248	0.398	0.34	0.22	0.401
réductible	47	48	50.5	0	0	78	222	0	0.12	211.78	43.12	0	288	200.05	0	246	0	0	0.12	192.88
oxydable	101.3	121	111	1.4	0	100.81	0	0	0.29	1.2	123	1.5	0.98	1.4	0.008	0.99	0	0.002	0.29	2
Résiduelle	5.8	6.031	8	8.53	0.453	17.2	9	12	9.02	5.06	18,25	7.903	8.78	8.53	11	9.04	4	11	9.02	4.07

RESULTATS ET DISCUSSIONS

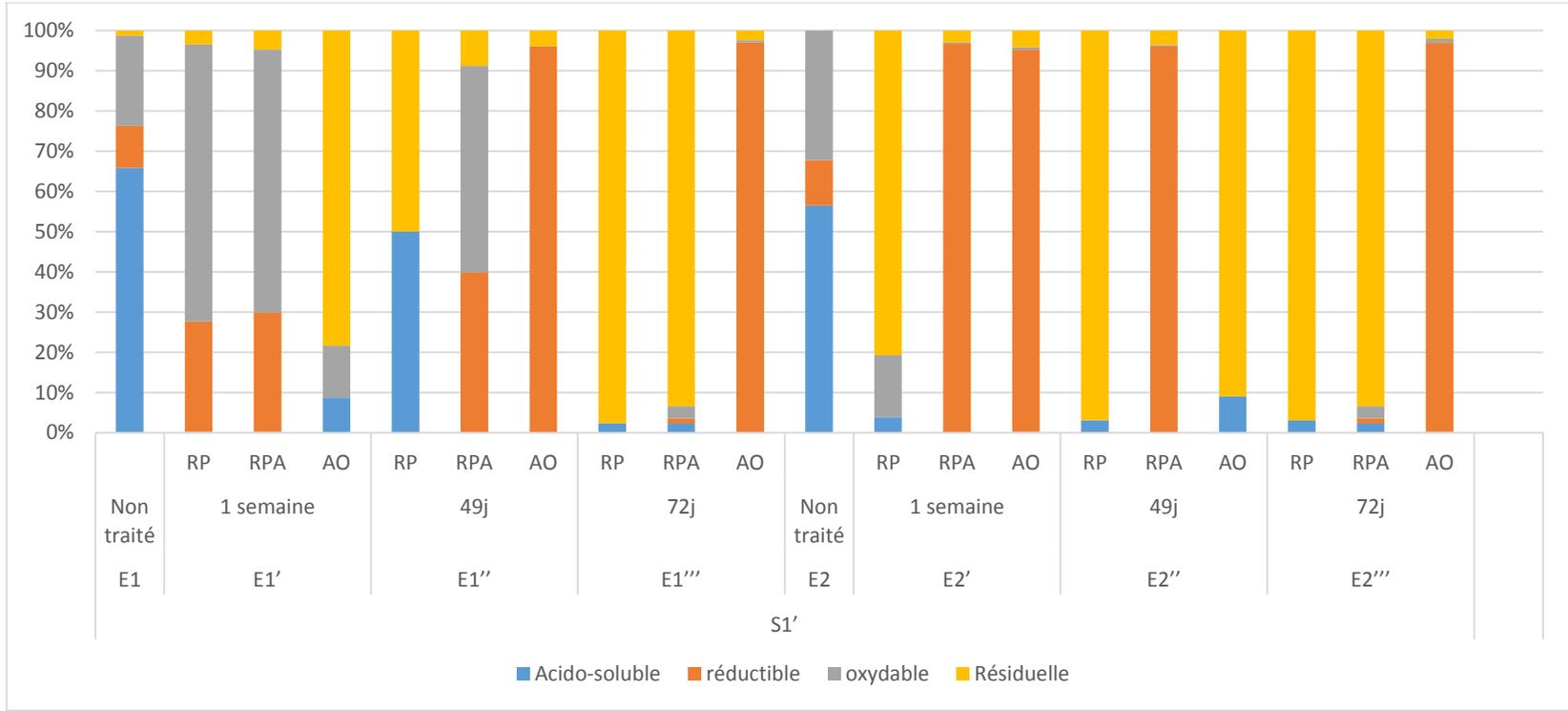


Figure V.59 : Histogramme illustrant les teneurs en Plomb dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.75 : Les teneurs du Plomb dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S2'																			
	E3 Non traité	E3'			E3''			E3'''			E4 Non traité	E4'			E4''			E4'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	304.5	0.409	0.364	1.25	0.31 2	0.358	0.75	9	0.248	0.63	279.25	0	0	0	0	0	0	9.14	0.21	0
réductible	101.94	1.02	0	1.377	0.9	0	0	10	0	0	36.63	0	0	0	0	0	0	14.39	0	0
oxydable	410.32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	16.78	0.65	0.52	0.47	0	0.52	0	0	0	0
Résiduelle	12	775	968.75	999	764	998.35	1012	30.1	801	989 .5	12,11	789.23	896.42	1221	729.04	996.47	1243	31.75	801	1012.1

RESULTATS ET DISCUSSIONS

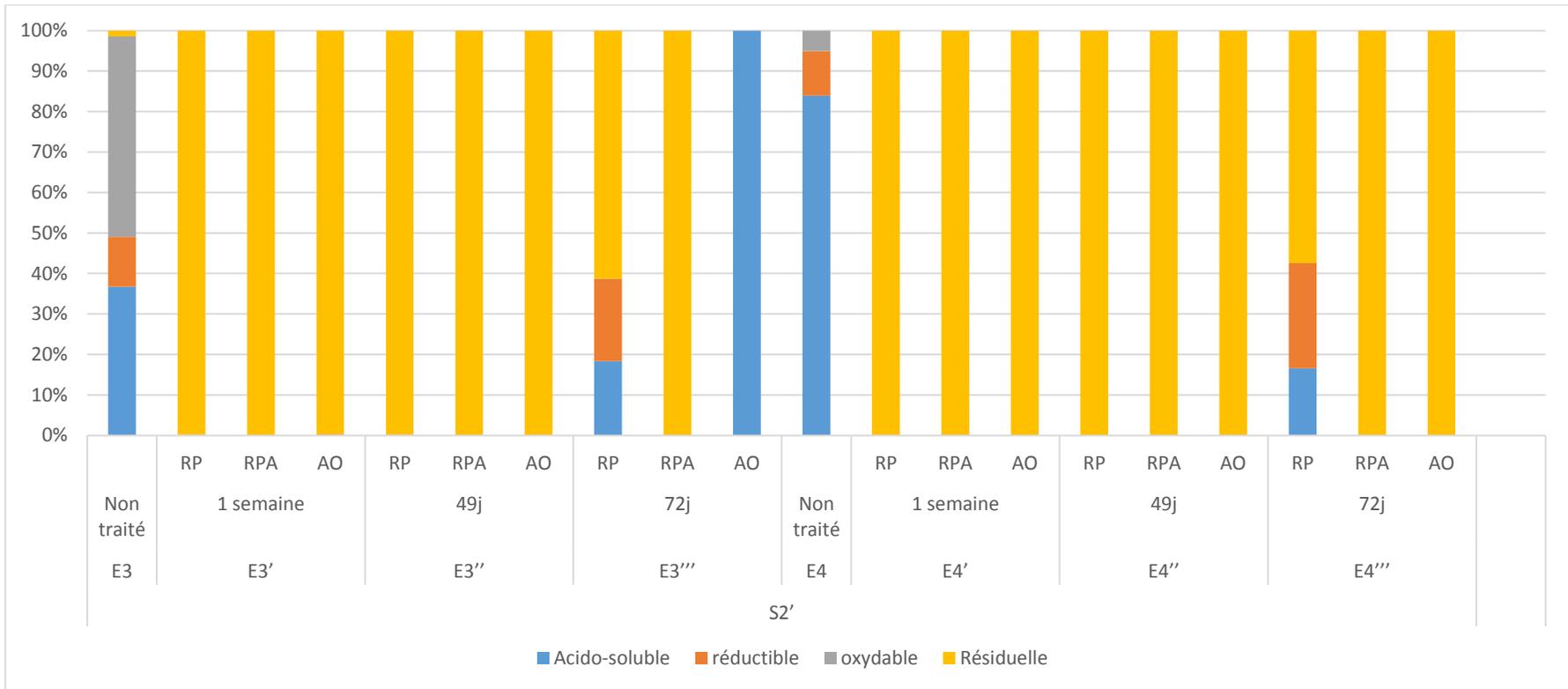


Figure V.60 : Histogramme illustrant les teneurs en Plomb dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.76 : Les teneurs du Plomb dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S3'																			
	E5 Non traité	E5'			E5''			E5'''			E6 Non traité	E6'			E6''			E6'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	291	0	0	0	0.229	0	0.315	0.229	0	0.315	439.75	0	4.97	0	0.368	0	0.289	0.368	0	0.285
réductible	36.062	8.52	0	11,715	0	6.22	0	0	0	0	18.91	9.94	14.91	13.66	0	6.24	13.66	0	0	13.66
oxydable	56.22	0.81	0	0,58	0	0.71	0	0	6.22	0	9.68	0	0	0	0.034	0	0	0.034	6.24	0
Résiduelle	22	36.54	45,675	50,24	51.75	46.07	50.24	51.75	0.579	54.84	24,25	39.74	49.675	54.64	52.36	49.07	54.64	52.36	0.71	56.28

RESULTATS ET DISCUSSIONS

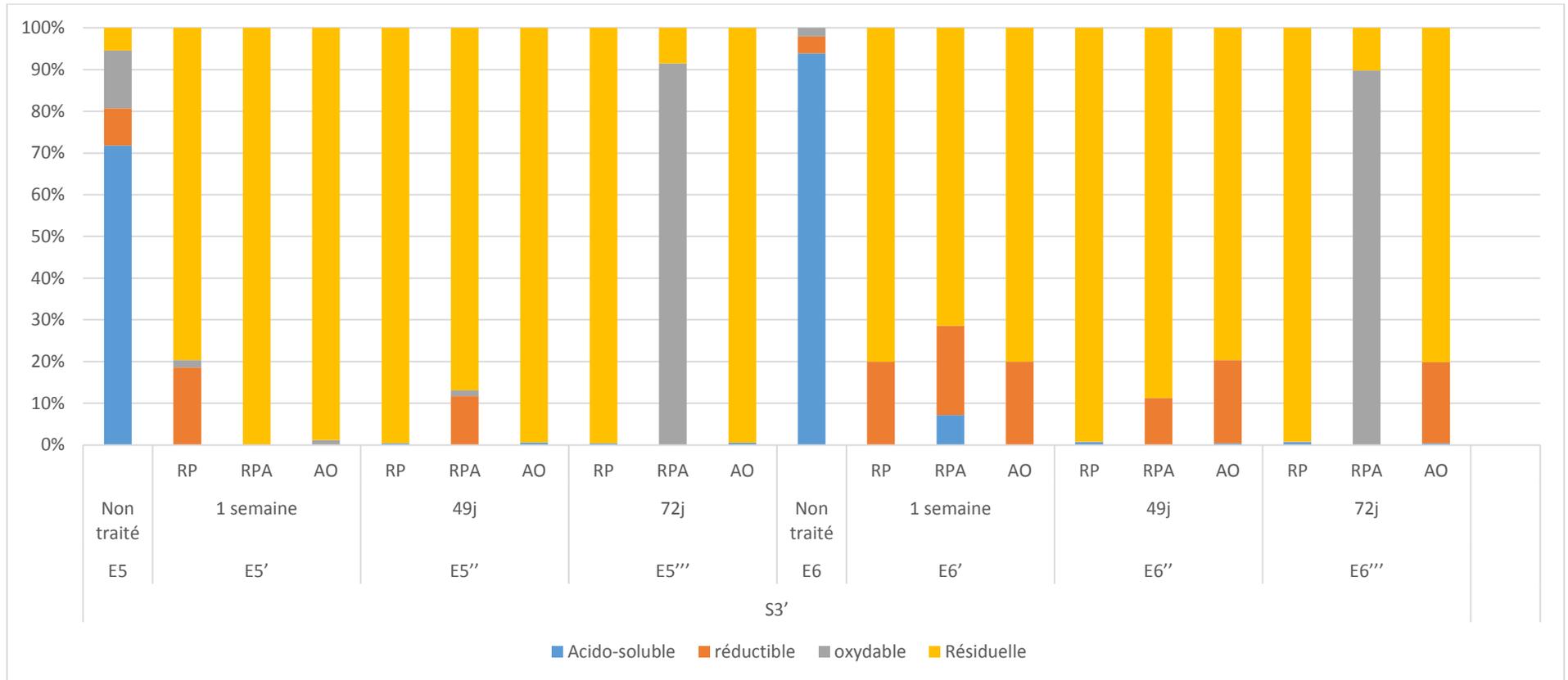


Figure V.61 : Histogramme illustrant les teneurs en Plomb dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.77 : Les teneurs du Plomb dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S4'																			
	E7 Non traité	E7'			E7''			E7'''			E8 Non traité	E8'			E8''			E8'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	291	0	0	0	0.229	0	0.315	0.229	0	0.315	439.75	0	4.97	0	0.368	0	0.289	0.368	0	0.285
réductible	36.062	8.52	0	11,715	0	6.22	0	0	0	0	18.91	9.94	14.91	13.66	0	6.24	13.66	0	0	13.66
oxydable	56.22	0.81	0	0,58	0	0.71	0	0	6.22	0	9.68	0	0	0	0.034	0	0	0.034	6.24	0
Résiduelle	22	36.54	45,675	50,24	51.75	46.07	50.24	51.75	0.579	54.84	24,25	39.74	49.675	54.64	52.36	49.07	54.64	52.36	0.71	56.28

RESULTATS ET DISCUSSIONS

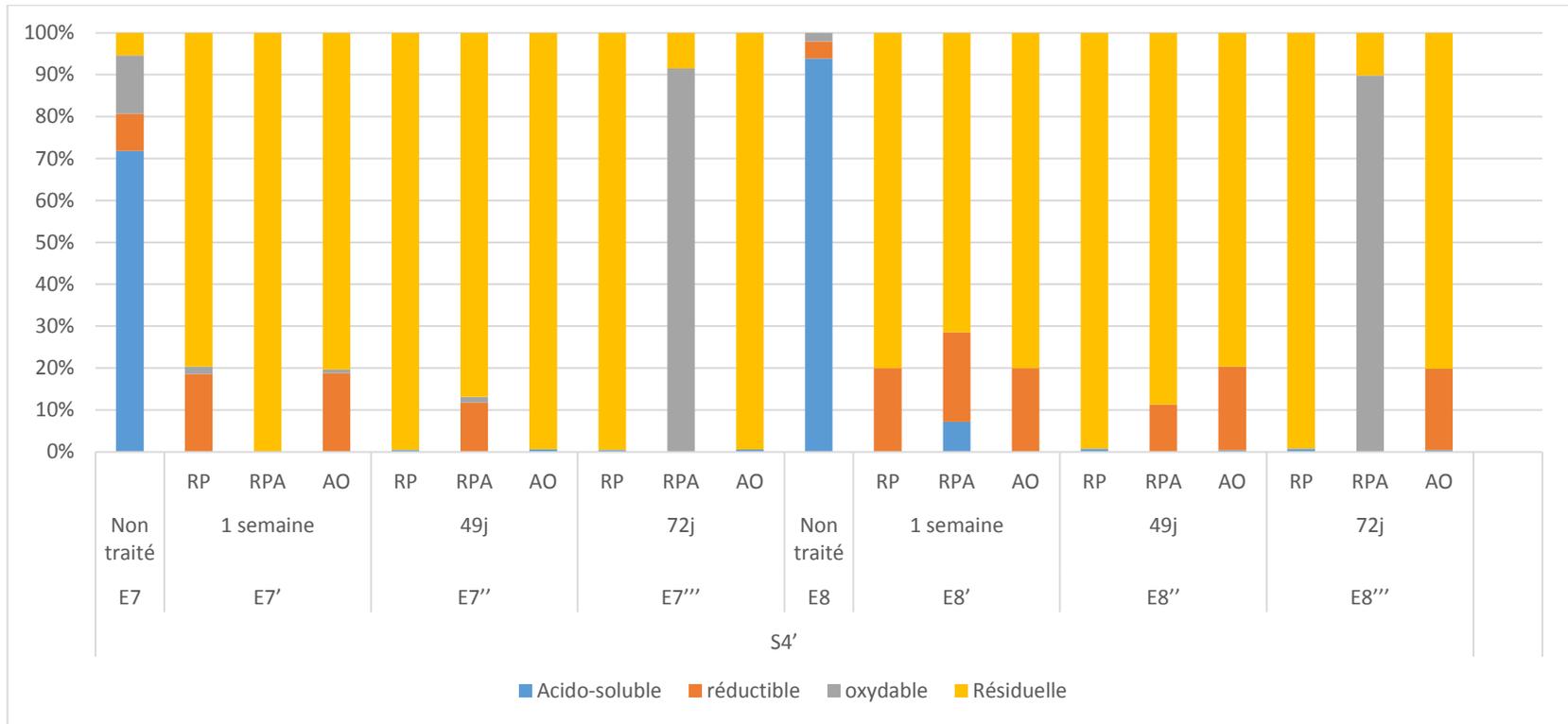


Figure V.62 : Histogramme illustrant les teneurs en Plomb dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.78 : Les teneurs du zinc dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S1'																			
	E1 Non traité	E1'			E1''			E1'''			E2 Non traité	E2'			E2''			E2'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	0.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
réductible	6.92	41	60	40.7	0.72	78.01	4.503	0.012	0	3.27	0.355	0.9	1.87	0.89	0	66	0	0	0	0
oxydable	0	1.14	0	0.04	0.298	0	0.326	0.076	0.173	0.5	0.374	0.07	0	0.04	0.008	1.373	0.155	0.008	0.538	218.62
Résiduelle	598	243	200	196	231	219	159.9	189.9	200.1	127.6	219	194	201.07	196	189	203	0.14	184.6	201.02	122.89

RESULTATS ET DISCUSSIONS

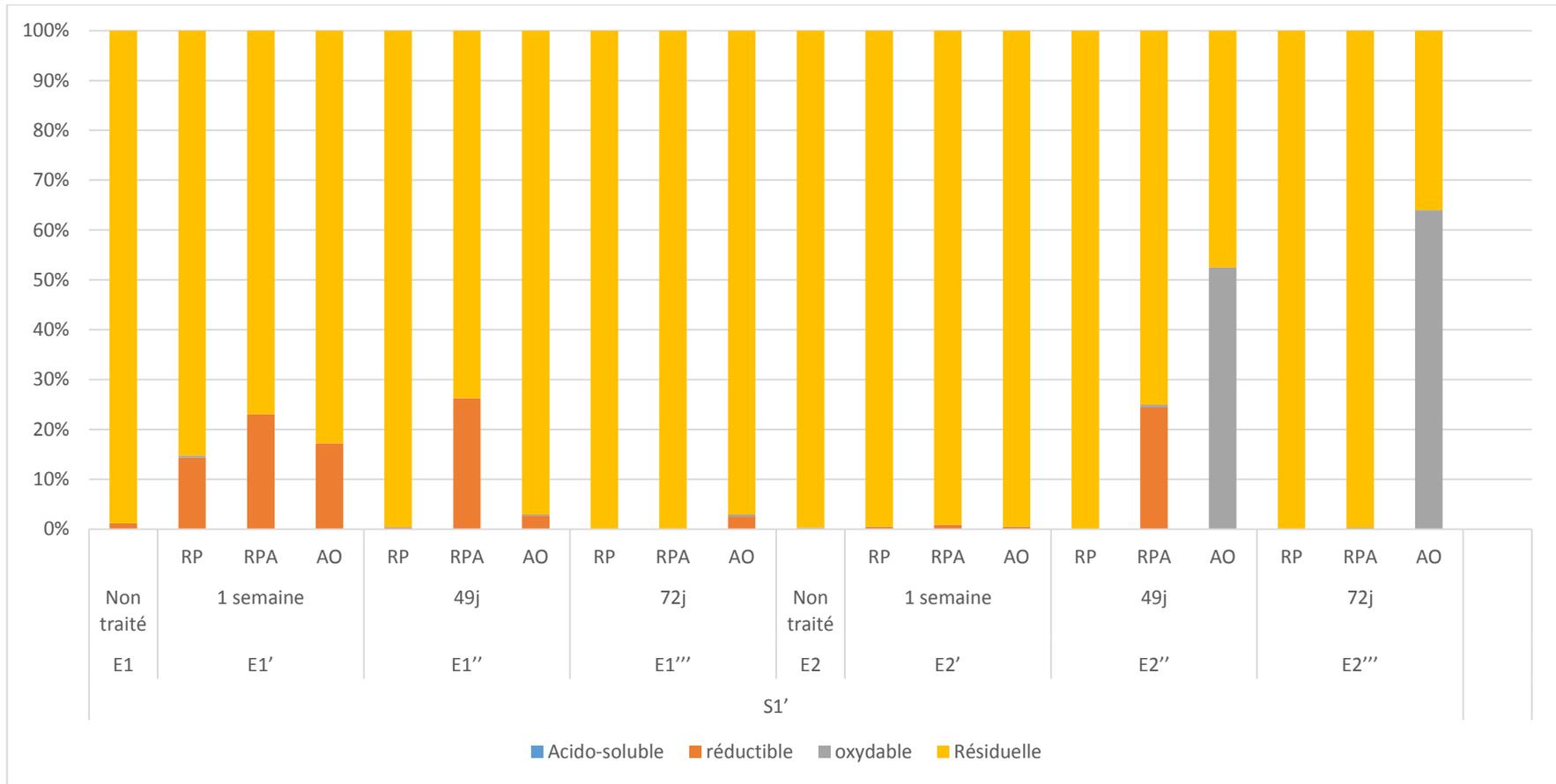


Figure V.63 : Histogramme illustrant les teneurs en zinc dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.79 : Les teneurs du zinc dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S2'																			
	E3 Non traité	E3'			E3''			E3'''			E4 Non traité	E4'			E4''			E4'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	1	0	0	0	0	0	0	123.9	0	0	0	10.14	0.191	0.211	10.14	2.12	0.011	120.6	0	0.01
réductible	0.45	10.14	15.21	13.94	10	6.797	0	259	0	0	0	16.32	24.48	22.44	14.39	24.48	0.183	18	0	0.1
oxydable	0	0.274	0.2196	0.19	0	0	0.417	11.47	0.2	0.4	1	0.49	0.393	0.35	0	0.393	0	12.08	0.178	0
Résiduelle	387.5	33.1	41.375	45.51	30.1	43.34	44.41	31	45	46.41	448.21	35.75	44.725	49.19	33.75	44.895	50.19	31.74	41.2	46.19

RESULTATS ET DISCUSSIONS

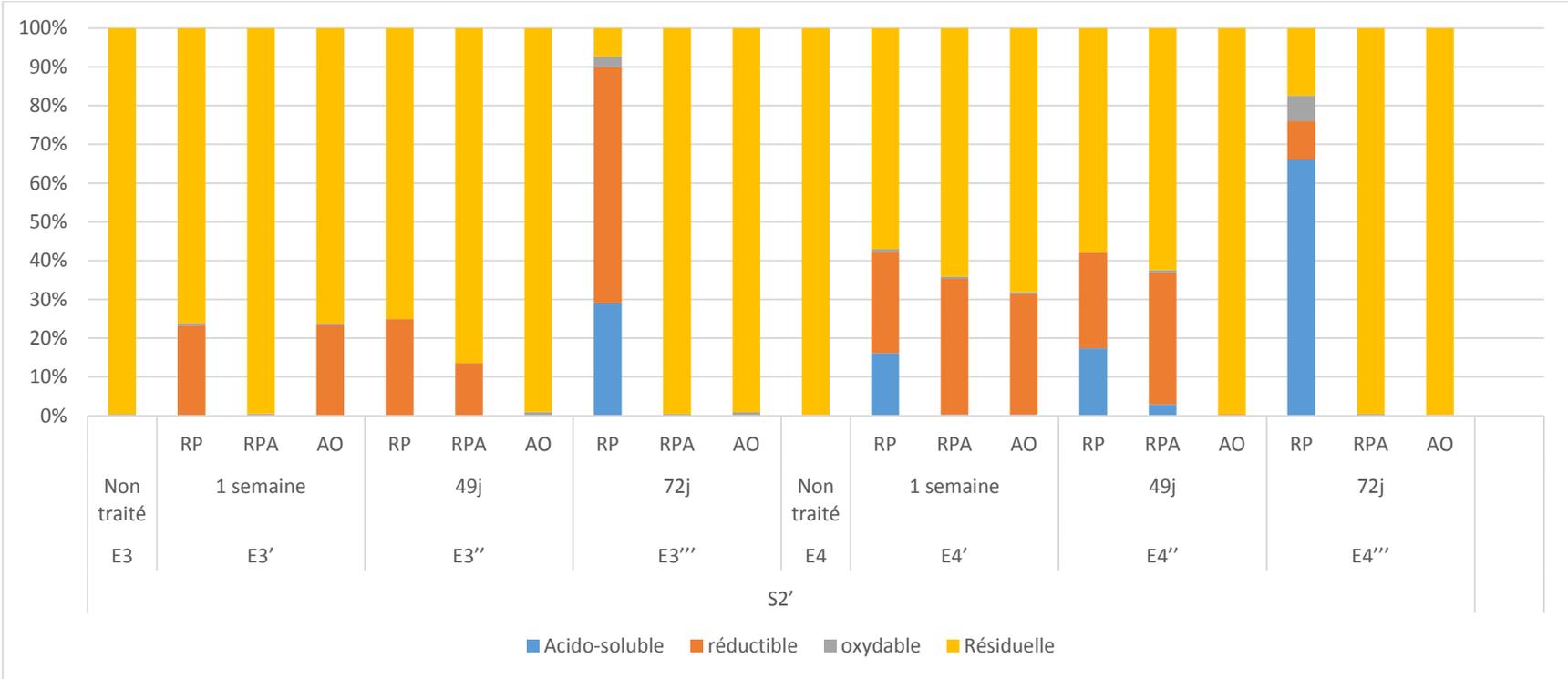


Figure V.64 : Histogramme illustrant les teneurs en zinc dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.80 : Les teneurs du zinc dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S3'																			
	E5 Non traité	E5'			E5''			E5'''			E6 Non traité	E6'			E6''			E6'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	1.5	0.05	0.033	0	0	0.04	0.036	0	129.5	0	0	0	1.33	1.454	0	2.03	0	0	1.13	1.354
réductible	0	17.28	25.92	23.76	10.15	16.56	3.5	10.15	0.12	23.76	3.47	284.46	4.974	4.55	18	17.01	16.7	3.07	15.074	12.6
oxydable	0	0.63	0.5092	0.62	0.956	0.49	0.46	0.956	16.56	0.62	0	0.31	0.252	0.22	0	0	0.276	0.201	0	15.02
Résiduelle	60	44	55	60	49.23	46.07	60.5	49.23	0.209	47	95	52.9	66.125	72.73	54	69.08	73.13	51.9	69.08	71.13

RESULTATS ET DISCUSSIONS

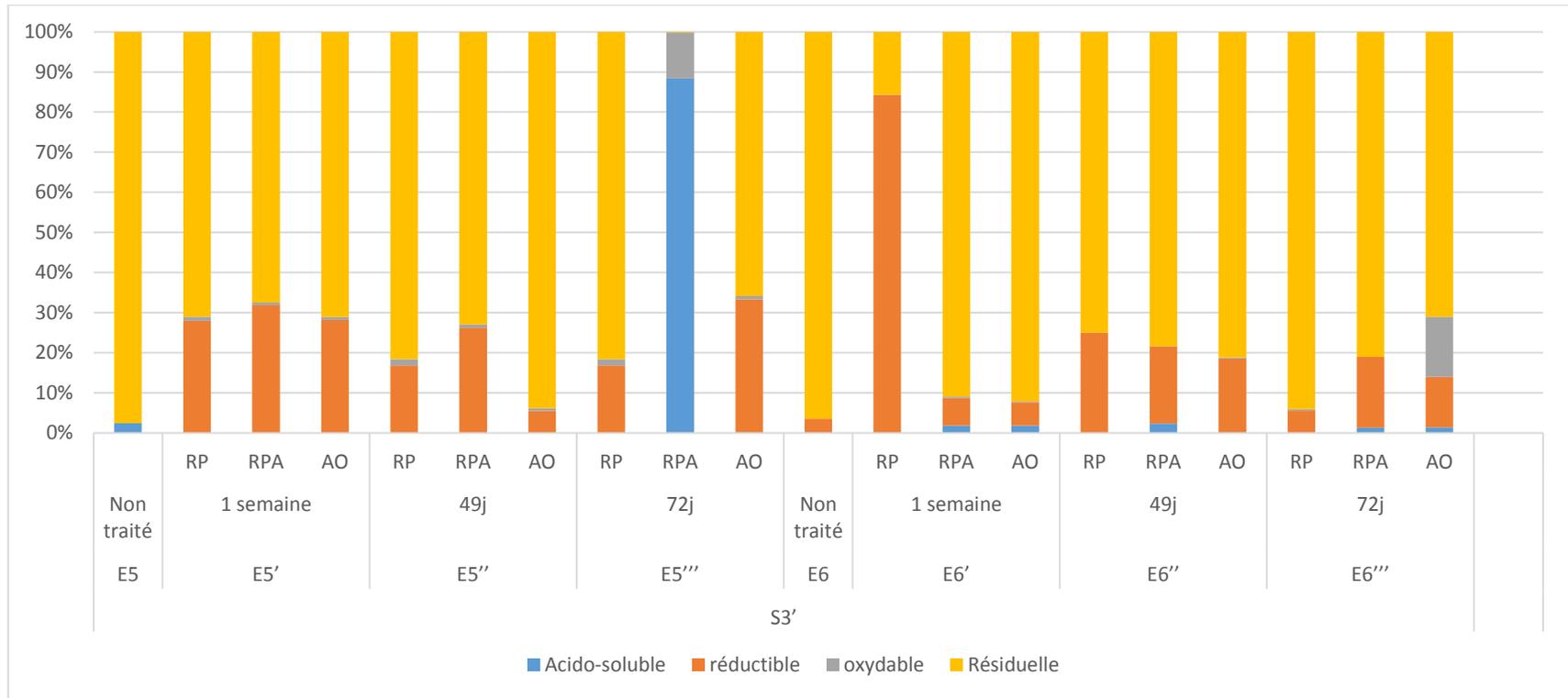


Figure V.65: Histogramme illustrant les teneurs en zinc dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

RESULTATS ET DISCUSSIONS

	S4'																			
	E7 Non traité	E7'			E7''			E7'''			E8 Non traité	E8'			E8''			E8'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	0	0	1.33	1.454	0	2.03	0	0	1.13	1.354	0	0	1.33	1.454	0	2.03	0	0	1.13	1.354
réductible	3.47	284.46	4.974	4.55	18	17.01	16.7	3.07	15.074	12.6	3.47	284.46	4.974	4.55	18	17.01	16.7	3.07	15.074	12.6
oxydable	0	0.31	0.252	0.22	0	0	0.276	0.201	0	15.02	0	0.31	0.252	0.22	0	0	0.276	0.201	0	15.02
Résiduelle	95	52.9	66.125	72.73	54	69.08	73.13	51.9	69.08	71.13	95	52.9	66.125	72.73	54	69.08	73.13	51.9	69.08	71.13

Tableau V.81 : Les teneurs du zinc dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

RESULTATS ET DISCUSSIONS

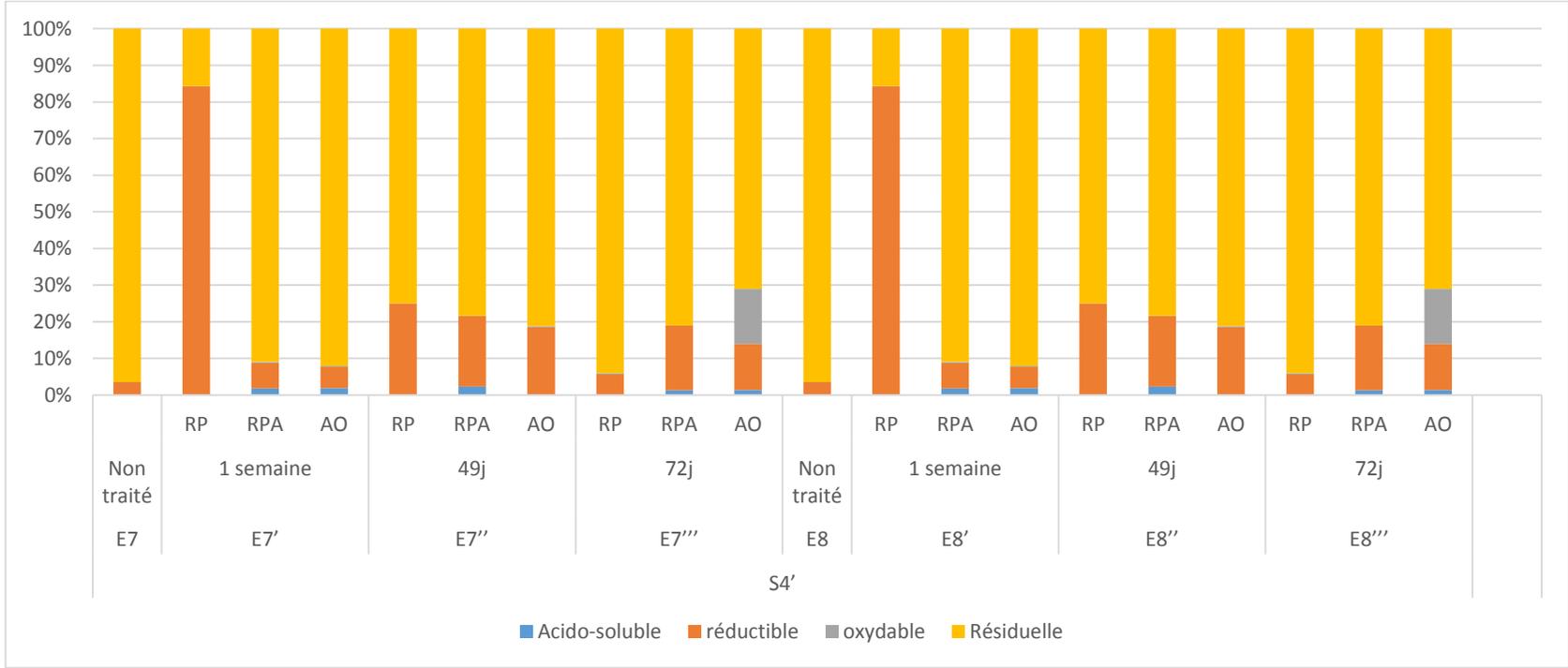


Figure V.66 : Histogramme illustrant les teneurs en zinc dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.82 : Les teneurs du nickel dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S1'																			
	E1 Non traité	E1'			E1''			E1'''			E2 Non traité	E2'			E2''			E2'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	46.75	3.95	0.6	3.948	4.34	1.603	2.304	1.962	2.179	4.2	45.5	4.276	0	2.746	3.665	1.46	2.746	3.065	0.562	4.177
réductible	19.66	17	19.25	0	0.8	0	0	0	0	0	11.41	0.096	0	0	0	0	0	0	0.575	0.67
oxydable	11.56	0	0.467	0.625	0	0.365	0.215	0.654	1.615	0.36	12.02	1.07	1.256	0	0.568	0.42	0	0.568	0	0.2
Résiduelle	17.7	1.97	11.04	12	12	11.58	12.54	13	11.03	15	19.66	13	11.23	14.62	7.47	11.87	14.62	11.85	10.63	15

RESULTATS ET DISCUSSIONS

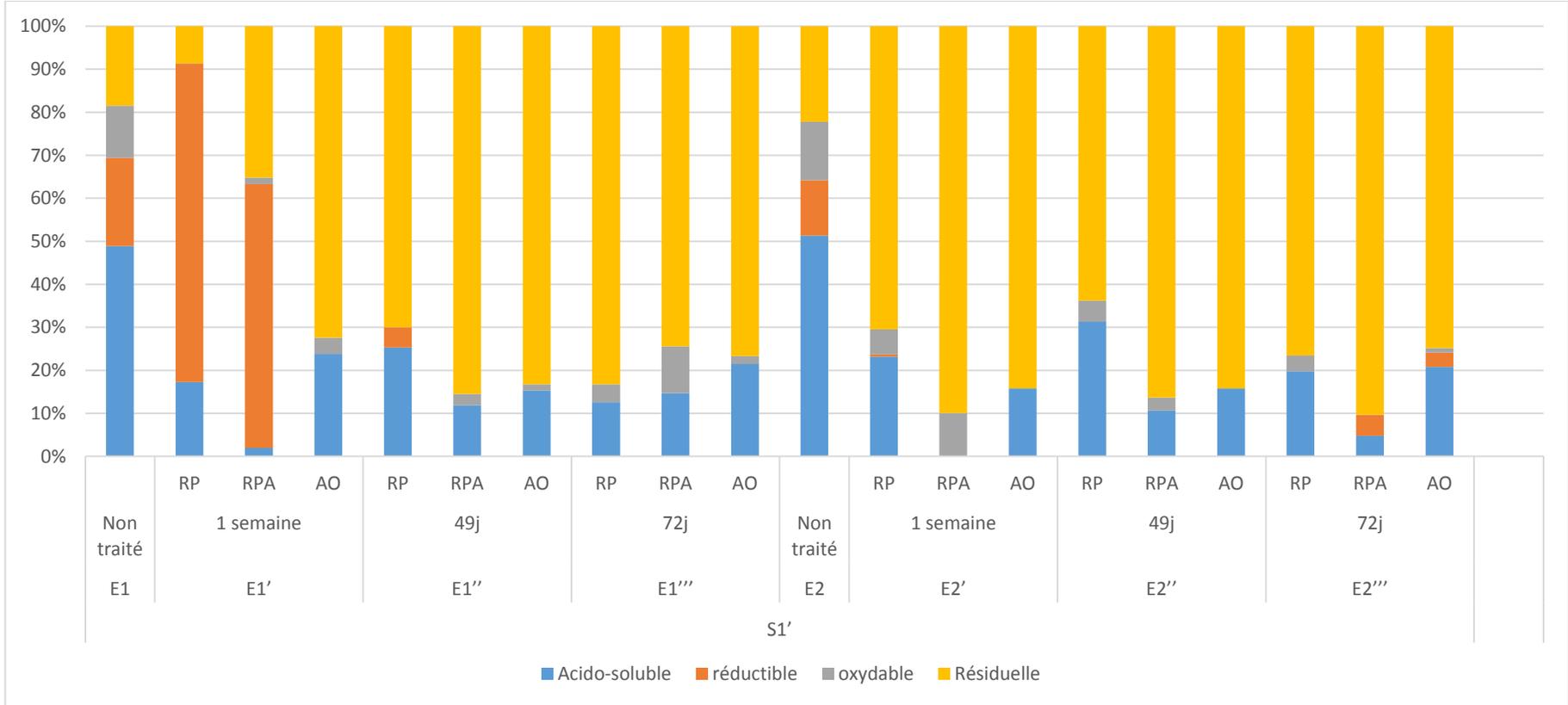


Figure V.67 : Histogramme illustrant les teneurs en nickel dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.83 : Les teneurs du nickel dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S2'																			
	E3 Non traité	E3'			E3''			E3'''			E4 Non traité	E4'			E4''			E4'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	0	5.833	5.42	4.786	2,886	3.299	3.6	14.49	1.59	4.05	0.575	7.73	5.15	5.02	7.73	5.15	4.2	14.05	2	3.12
réductible	5.07	27.48	0	0	0	0	3.509	42	0.708	3.009	8.16	0	1.276	51.83	0	2.276	0	37.81	0	2
oxydable	0.549	6.87	4.56	4.99	0	0	0	12.15	0.003	0	0.983	7.94	6.352	5.77	0	4.32	0	4.37	1.32	0
Résiduelle	16.55	37.4	46.75	51.425	35,4	48.15	50.425	3.27	44.5	49.05	1789	61.58	76.975	84.67	36.18	48.715	74.67	38.7	42.3	44.07

RESULTATS ET DISCUSSIONS

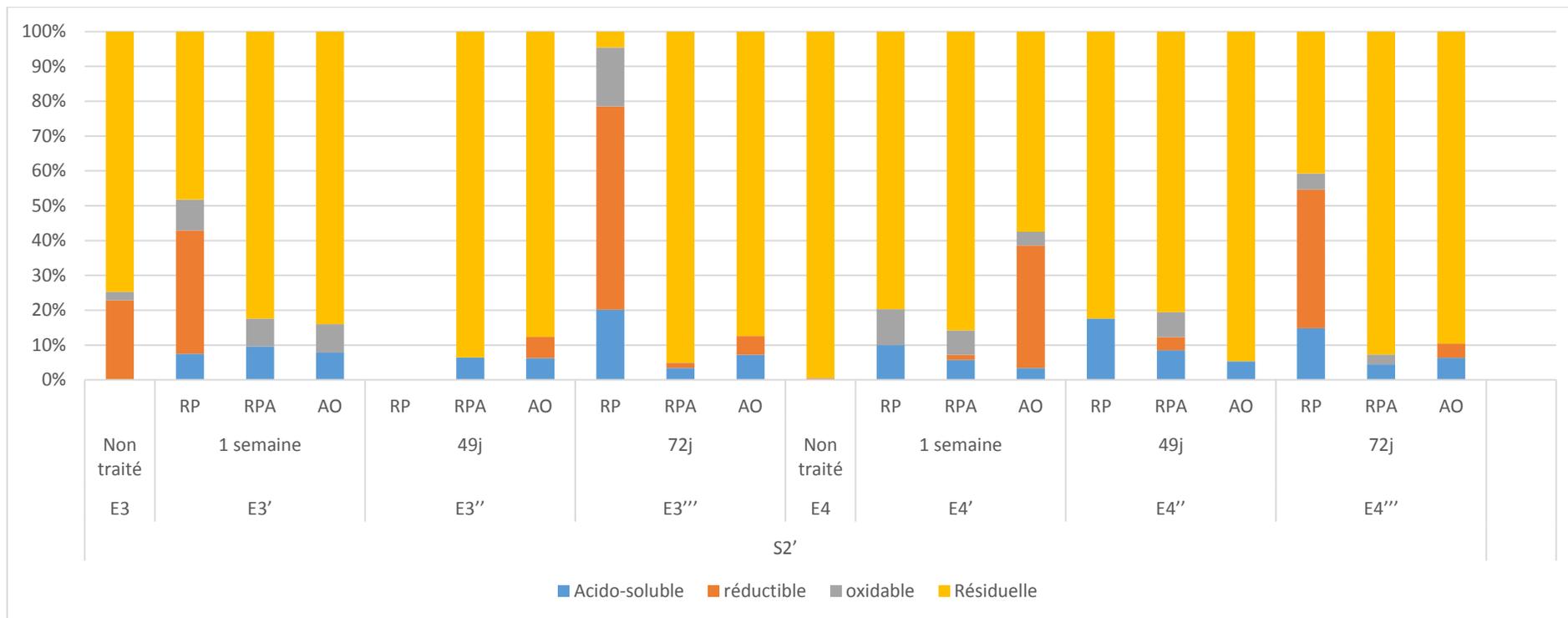


Figure V.68 : Histogramme illustrant les teneurs en nickel dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.84 : Les teneurs du nickel dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S3'																			
	E5 Non traité	E5'			E5''			E5'''			E6 Non traité	E6'			E6''			E6'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	44.5	7.325	4.88	1.362	0.676	4.327	5.77	0.406	4.098	1.082	46	7.905	5.29	5.74	3.83	4.904	5.77	2.803	4.327	4.32
réductible	12.32	31.58	47.37	0	0.575	28.58	43.42	0.475	4.904	0	13.78	39.32	58.98	0	0	28.33	54.065	0	3.89	0
oxydable	12.51	7.505	7.428	0	0	4.505	6.75	0	28.58	0	17.04	30.02	6.004	0.45	0	16.09	6.004	0	28.33	0.45
Résiduelle	18.58	52.22	65.275	71.8	46.8	58.22	65.375	44.18	6.27	70	19	52.3	65.375	71.91	46.97	58.3	71.91	44.097	4.505	70.01

RESULTATS ET DISCUSSIONS

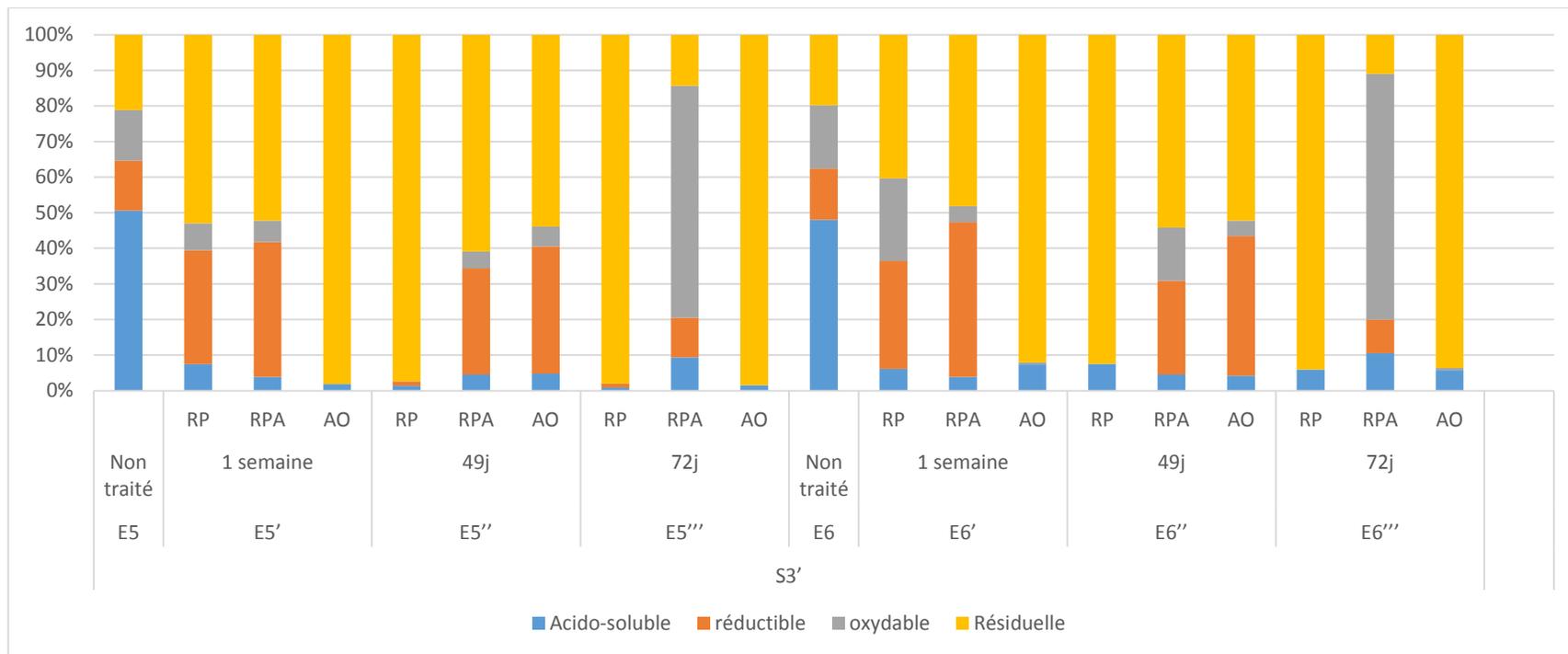


Figure V.69 : Histogramme illustrant les teneurs en nickel dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.85 : Les teneurs du nickel dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S4'																			
	E7 Non traité	E7'			E7''			E7'''			E8 Non traité	E8'			E8''			E8'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	44	2.675	4.58	5	2.886	5.17	44.564	2.005	3.68	4.07	43.5	6.875	4.23	4.61	3	4.02	43	5.005	3.13	4.45
réductible	11.8	30.76	46.14	42.295	1.45	0	45.02	0	0	44	10.95	31.46	47.2	43.25	2	0	0	30.06	0	45.02
oxydable	15.69	0.93	0.748	0.68	0	0	0	0	0	0	17.9	8.92	7.14	6.49	0	17.14	0	0.517	7.14	0
Résiduelle	27.01	3.74	4.675	4.97	7	6.15	7.17	3	5.5	5.17	30.48	7	7.25	7.975	6.89	6.85	8.15	7.5	7.15	8.15

RESULTATS ET DISCUSSIONS

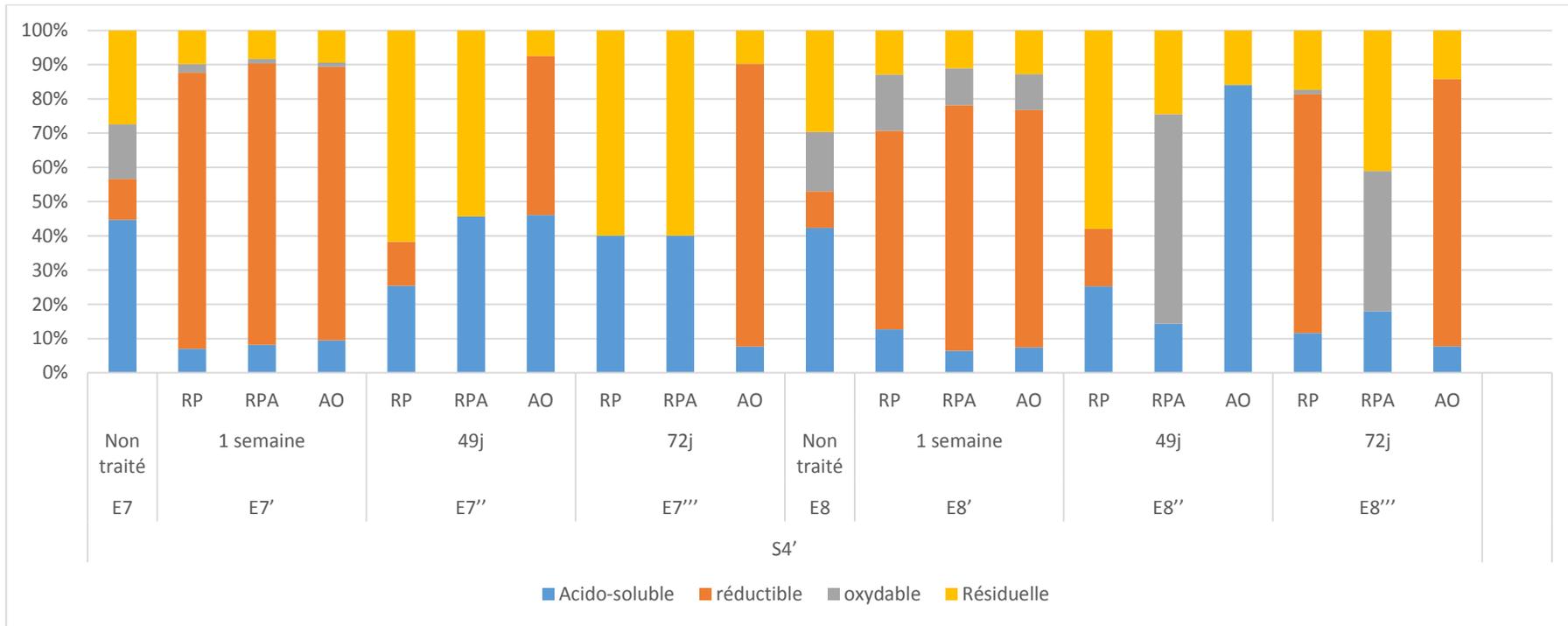


Figure V.70 : Histogramme illustrant les teneurs en nickel dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.86 : Les teneurs du cadmium dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S1'																			
	E1 Non traité	E1'			E1''			E1'''			E2 Non traité	E2'			E2''			E2'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	1.825	0.879	0.717	0.477	1.19	0.717	0.312	0.747	0.898	1.44	43.5	6.875	4.23	4.61	3	4.02	43	5.005	3.13	4.45
réductible	0	14.9	0.647	13.39	12.9	1.54	0	13.4	0.879	13.8	10.95	31.46	47.2	43.25	2	0	0	30.06	0	45.02
oxydable	0	0.08	0.162	0.06	13.82	13	13.9	14.8	12.5	12.92	17.9	8.92	7.14	6.49	0	17.14	0	0.517	7.14	0
Résiduelle	1.33	0.66	0.47	0.78	0.68	0.77	12.53	62.73	0.4	0.147	30.48	7	7.25	7.975	6.89	6.85	8.15	7.5	7.15	8.15

RESULTATS ET DISCUSSIONS

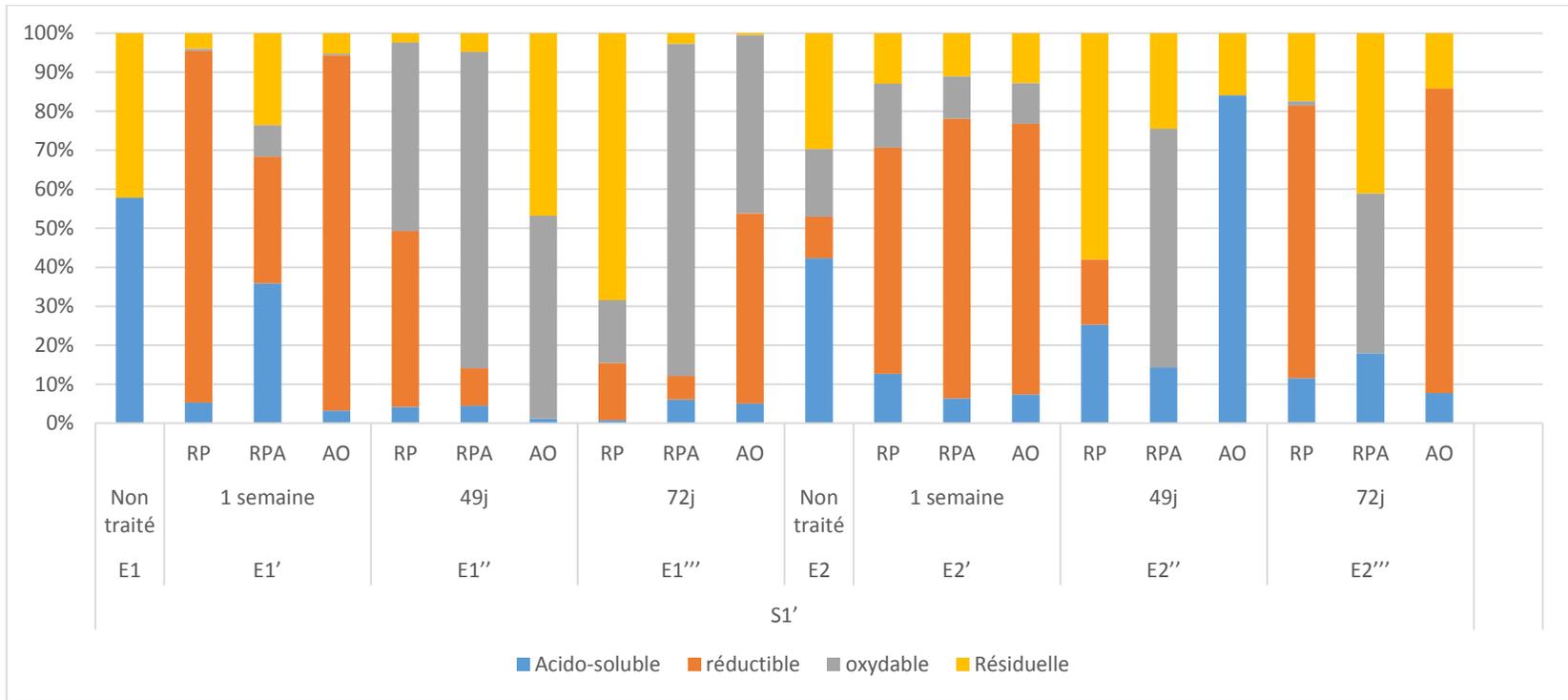


Figure V.71 : Histogramme illustrant les teneurs en cadmium dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.87 : Les teneurs du cadmium dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S2'																			
	E3 Non traité	E3'			E3''			E3'''			E4 Non traité	E4'			E4''			E4'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	1.5	169	104	113.45	0.9	0.673	99.15	1	77.04	114.05	44	140.6	93.73	102.25	140.6	6.63	99.25	1.21	77	100.12
réductible	0	214	321	294.25	213	16.2	21	62.7	432.09	13	13	76	114	104.5	17	114	23	72.08	116.05	112
oxydable	0	211.5	169.2	153.81	13.7	13.7	14.23	13	14	100	14.5	9.01	7.208	24.26	12.9	6.1	14	13.3	7.6	14
Résiduelle	1.2	24	25.925	33	21	27.01	43	59.06	72.3	81.65	1.03	20.74	25.925	28.51	28.74	27.54	37.01	32.32	49.85	53.07

RESULTATS ET DISCUSSIONS

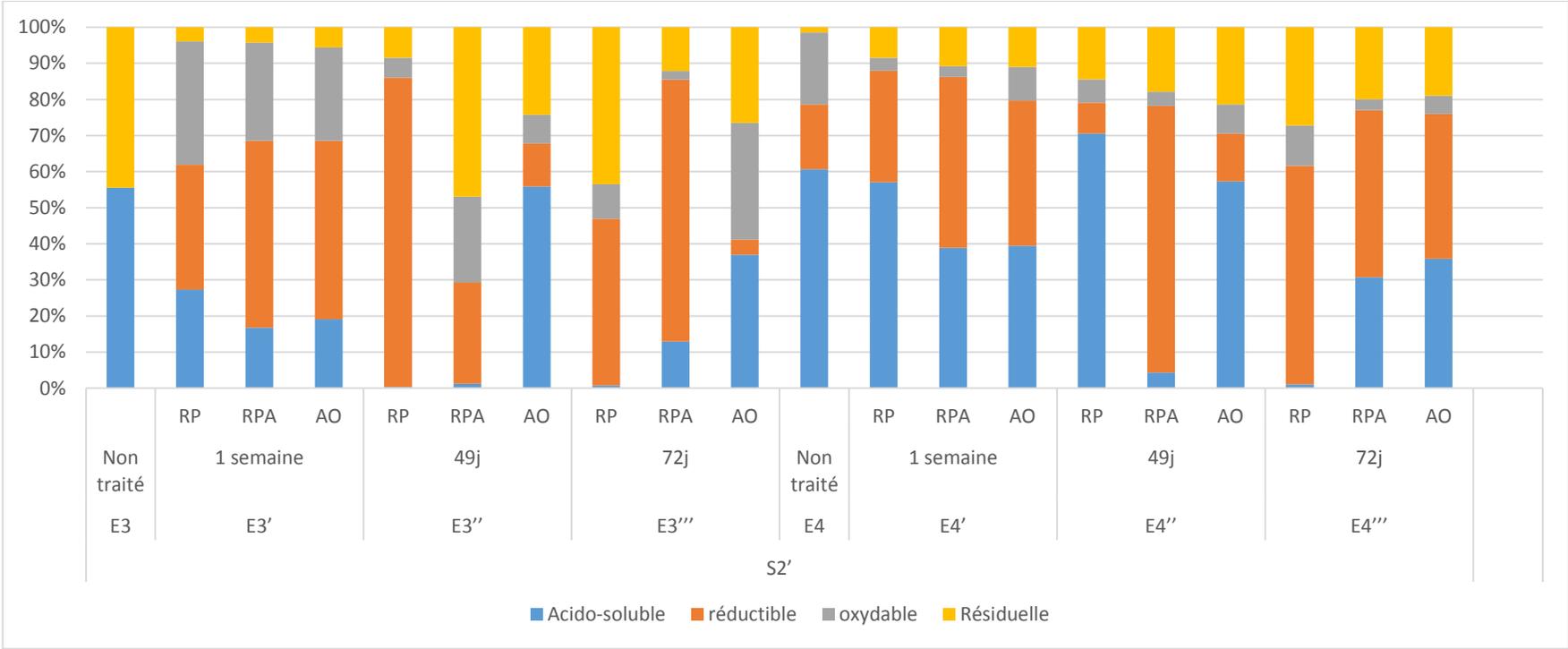


Figure V.72 : Histogramme illustrant les teneurs en cadmium dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.88 : Les teneurs du cadmium dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S3'																			
	E5 Non traité	E5'			E5''			E5'''			E6 Non traité	E6'			E6''			E6'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	1.8	0.823	99.66	0.338	0.192	0.615	108.72	0.192	0.21	0.338	1.35	0.411	146.04	0.22	0.747	0.5	159.31	0.747	0.615	0.22
réductible	0	76.24	114.36	13.3	14	58.11	104.83	14	0.5	13.3	0	43.78	65.67	14	13.4	56.56	22.85	13.4	0.46	14
oxydable	0	4.57	3.656	11.8	13.4	3.82	23.12	13.4	58.11	11.8	0	4.57	3.656	7.96	14.8	3	3.32	14.8	56.56	7.96
Résiduelle	1.51	39.2	49	53.9	61.084	41.9	55.02	61.084	7.6	55.79	1.97	40.02	50.025	55.02	62.73	43.17	55.02	62.73	3.82	54.87

RESULTATS ET DISCUSSIONS

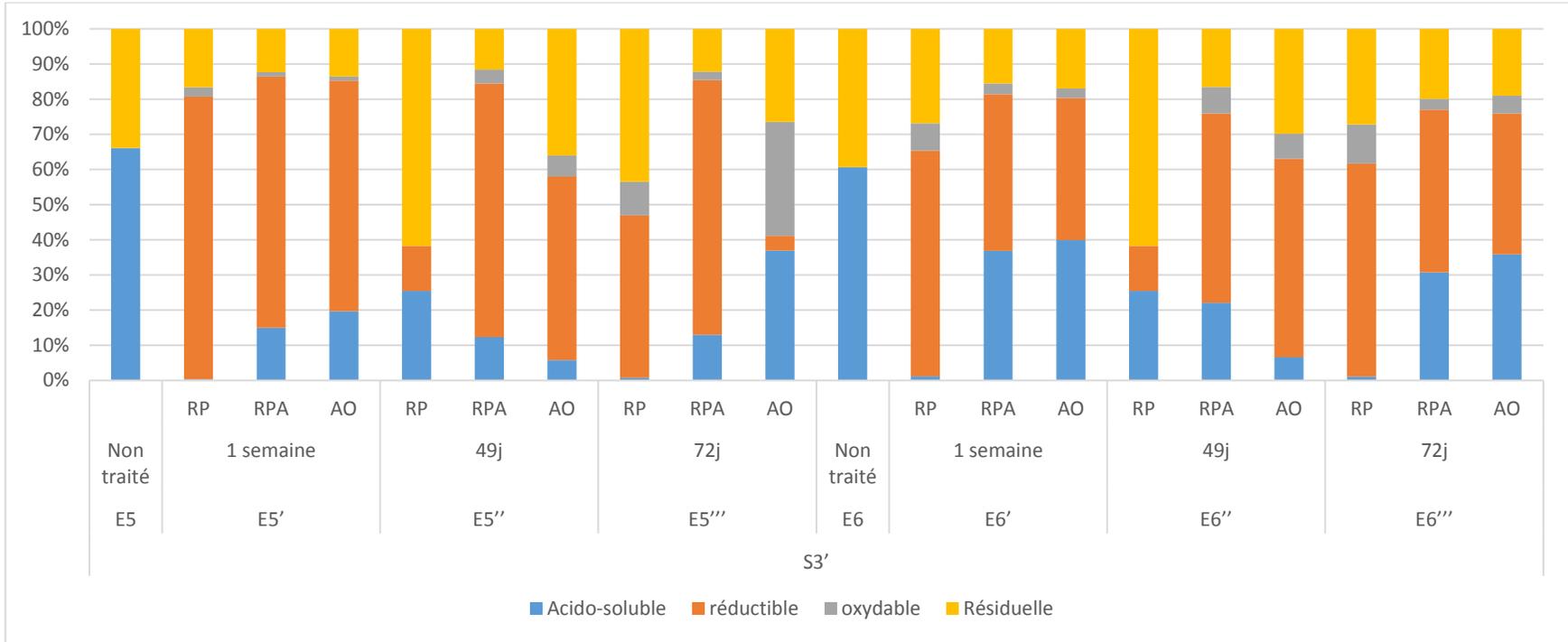


Figure V.73 : Histogramme illustrant les teneurs en cadmium dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.89 : Les teneurs du cadmium dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S3'																			
	E5 Non traité	E5'			E5''			E5'''			E6 Non traité	E6'			E6''			E6'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	1.95	1.03	89.04	116.848	2.886	79.04	13.31	1	77.04	114.05	1.85	1.33	93	101.45	2.886	80	12	1.21	77	100.12
réductible	0	284.46	426.69	391.13	1.45	466.09	121.2	62.7	432.09	13	0	74.9	112.35	102.98	1.45	196.05	102.5	72.08	116.05	112
oxydable	0	9.5	7.64	6.94	0	26	13.8	13	14	100	0	9	7.6	6.9	0	27.4	12.9	13.3	7.6	14
Résiduelle	1	58.66	73.325	80.65	7	74.3	83.65	59.06	72.3	81.65	1.2	31.32	39.15	43.065	7	59.85	54.07	32.32	49.85	53.07

RESULTATS ET DISCUSSIONS

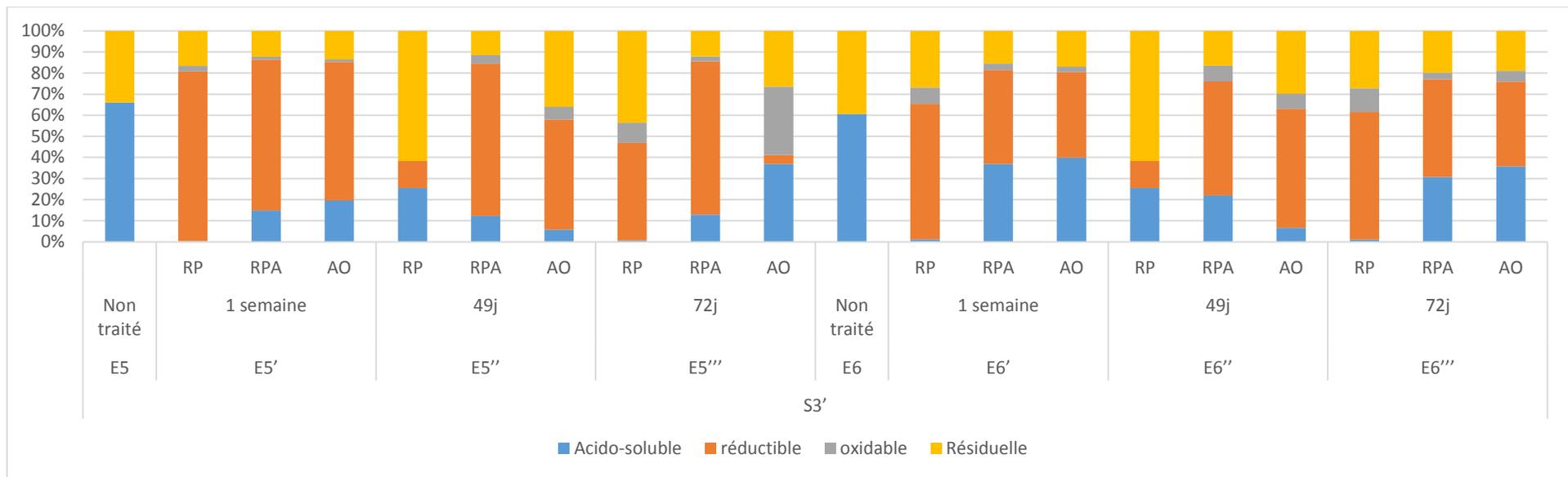


Figure V.74: Histogramme illustrant les teneurs en cadmium dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.90 : Les teneurs du chrome dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S1'																			
	E1 Non traité	E1'			E1''			E1'''			E2 Non traité	E2'			E2''			E2'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	9.85	14.278	12	0.203	0.079	0.3	0.55	0.278	0.183	0.22	12.225	0.176	0	0.083	4.318	0.307	0.371	4.318	0.191	1.193
réductible	0	57.12	52	0	0	0	0	0	0.097	0	0	0	0	0.097	0	0	0	0	0.3	0.039
oxydable	0	0.881	0	0.892	0	0	2.51	2.98	0	2.524	0	0	0	0.022	0	0.893	0	0	1.545	2.101
Résiduelle	11.88	8.731	8.23	0.45	10.2	8.66	6.87	9.78	6.89	5.89	2.81	8.78	7.91	6.45	8	7.9	5.09	5	6.45	4.56

RESULTATS ET DISCUSSIONS

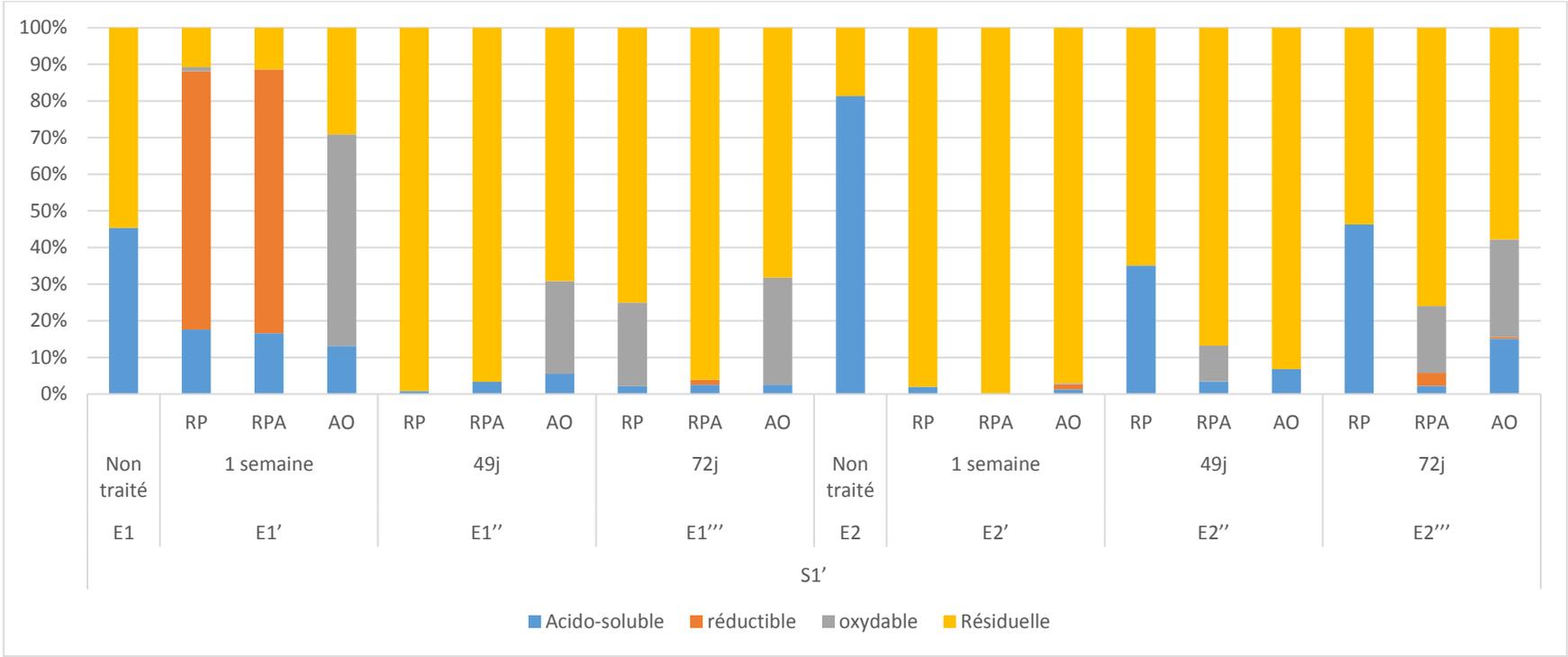


Figure V.75 : Histogramme illustrant les teneurs en chrome dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.91 : Les teneurs du chrome dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S2'																			
	E3 Non traité	E3'			E3''			E3'''			E4 Non traité	E4'			E4''			E4'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	12.325	1.499	0.082	0.37	0.183	0.384	0.17	0	3.785	0.12	7.625	0	0	0	0	0	0	0	2	0
réductible	0	0	0	0	0	0	0.278	0.024	0.011	0.379	0	0	0	0	0	0	0	0.083	0.425	0
oxydable	0	0	0	0	0.191	0	0	0.099	0	0	0	0	0	0	3.785	0	0	0.206	0	0
Résiduelle	11.2	20.26	107.525	27.85	19.22	111.07	27.75	30.4	52.3	37.75	31.03	645.42	121.25	132.57	45.42	131.07	131.07	23.18	49.85	101

RESULTATS ET DISCUSSIONS

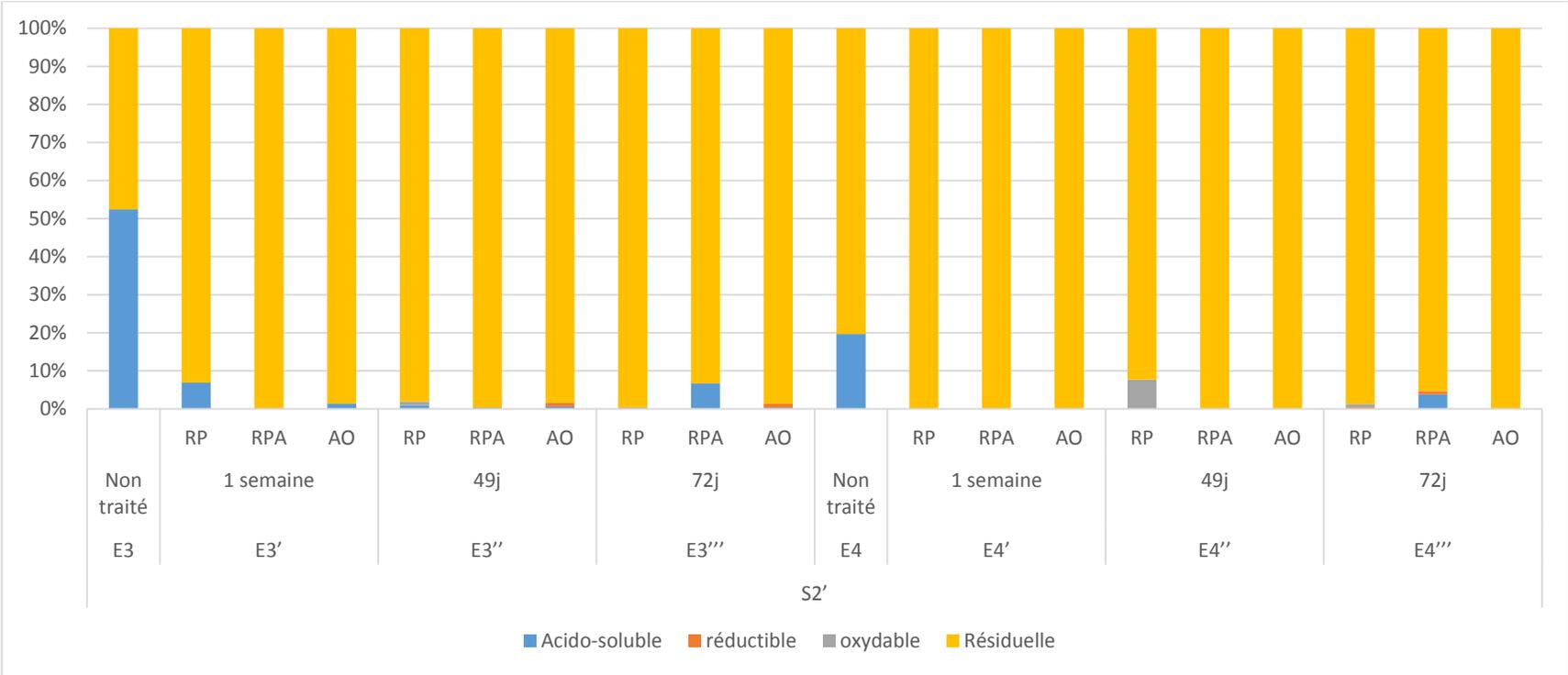


Figure V.76 : Histogramme illustrant les teneurs en chrome dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.92 : Les teneurs du chrome dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S3'																			
	E5 Non traité	E5'			E5''			E5'''			E6 Non traité	E6'			E6''			E6'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	8.1	0	0	0.425	0.229	0	0	0.13	0	0.425	4.85	0	0	0,231	0,13	0	0	0.203	0	0.231
réductible	0	146.78	220.17	0	0.3	136	201.82	0.03	0	0	0	124	0	0	0	112	0	0	0	0
oxydable	0	0	0	0	0	0	0	0	136	0	18.05	0	0	0	0,937	0	0	0.037	112	0
Résiduelle	18.51	913.8	1142.25	324.675	49.78	918.9	49	49.628	0.52	300.5	13.97	778.5	973.125	291.93	193	768.8	1070.43	42.73	0	288.07

RESULTATS ET DISCUSSIONS

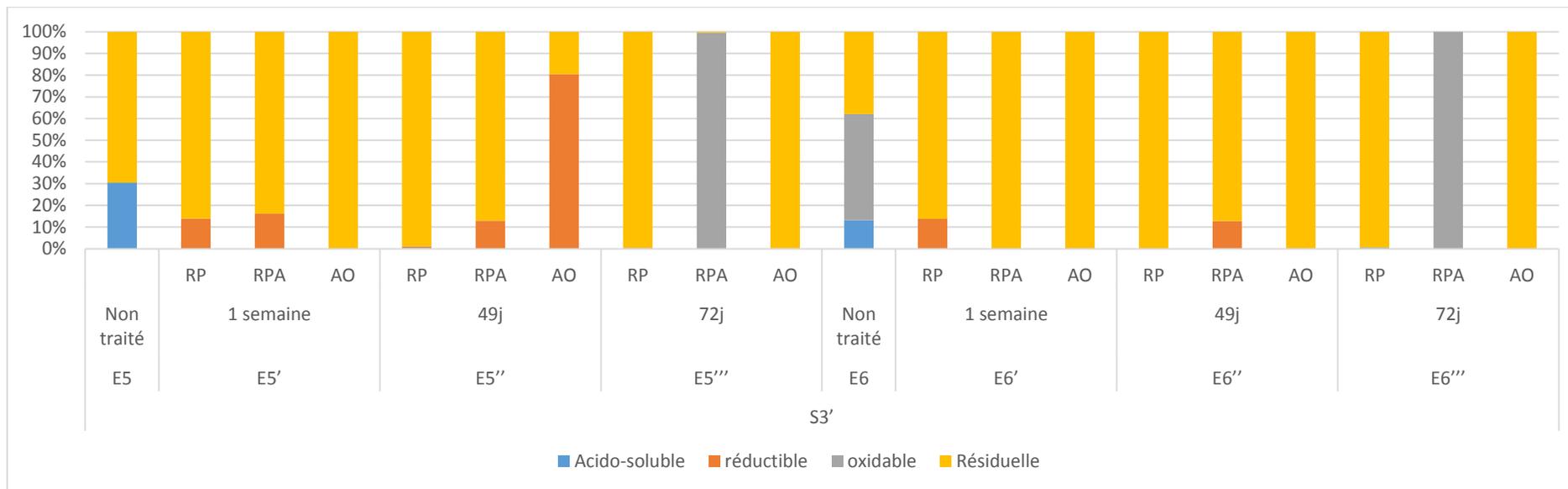


Figure V.77 : Histogramme illustrant les teneurs en chrome dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.93 : Les teneurs du chrome dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S4'																			
	E7 Non traité	E7'			E7''			E7'''			E8 Non traité	E8'			E8''			E8'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	8.775	0.183	10.25	11.036	0.183	11.05	0.313	0.103	9.25	10.036	9.125	15.18	0	0	0.2	0	0	1.108	0	0
réductible	0	0	0	0	0.15	0	49.49	0	0	0	0	34.54	51.81	47.49	0.9	0	43.07	33.14	0	49.49
oxydable	0	0	0	0	0.307	0	0.711	0.105	0	23.07	0	0	0	0	3.34	0	0	0.893	0	0
Résiduelle	1	4.22	5.275	5.8	6	7.85	6.89	5.62	6.25	5.89	3.2	3.66	4.575	5.03	6.0123	7.95	6.93	5.64	5.05	5.93

RESULTATS ET DISCUSSIONS

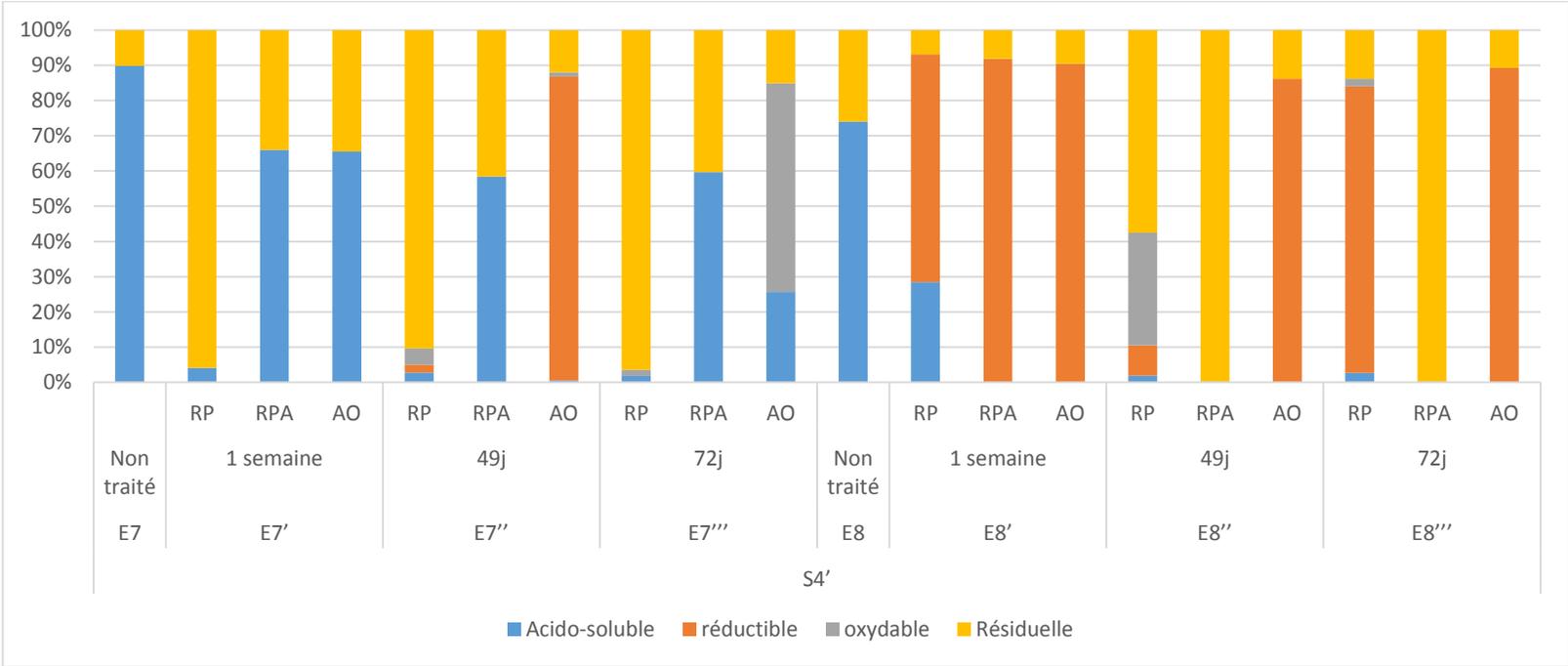


Figure V.78 : Histogramme illustrant les teneurs en chrome dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.94 : Les teneurs du cobalt dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S1'																			
	E1 Non traité	E1'			E1''			E1'''			E2 Non traité	E2'			E2''			E2'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	0	1.09	0	1.08	1.99	2	4	2	0	3	1.825	5.52	6	4.33	0.35	0.28	0.312	2.07	0	0.421
réductible	13.3	0.302	0.33	0.301	0	0.325	0.259	0.415	0.192	0.259	0	0.251	0.4	0.3	0.268	0.4	0.165	0.268	0.234	0.1
oxydable	11.8	0.117	14.8	15.73	0.11	14.72	0.147	0.131	0.113	0.153	0	0	0	0.02	0.138	0.176	0.155	0.138	0.155	0.78
Résiduelle	55.8	1.97	2	2.92	2	2.08	2	4	2.1	1.02	1.33	2.78	2.17	2.92	1.82	2.68	0.08	3.008	2.4	0.147

RESULTATS ET DISCUSSIONS

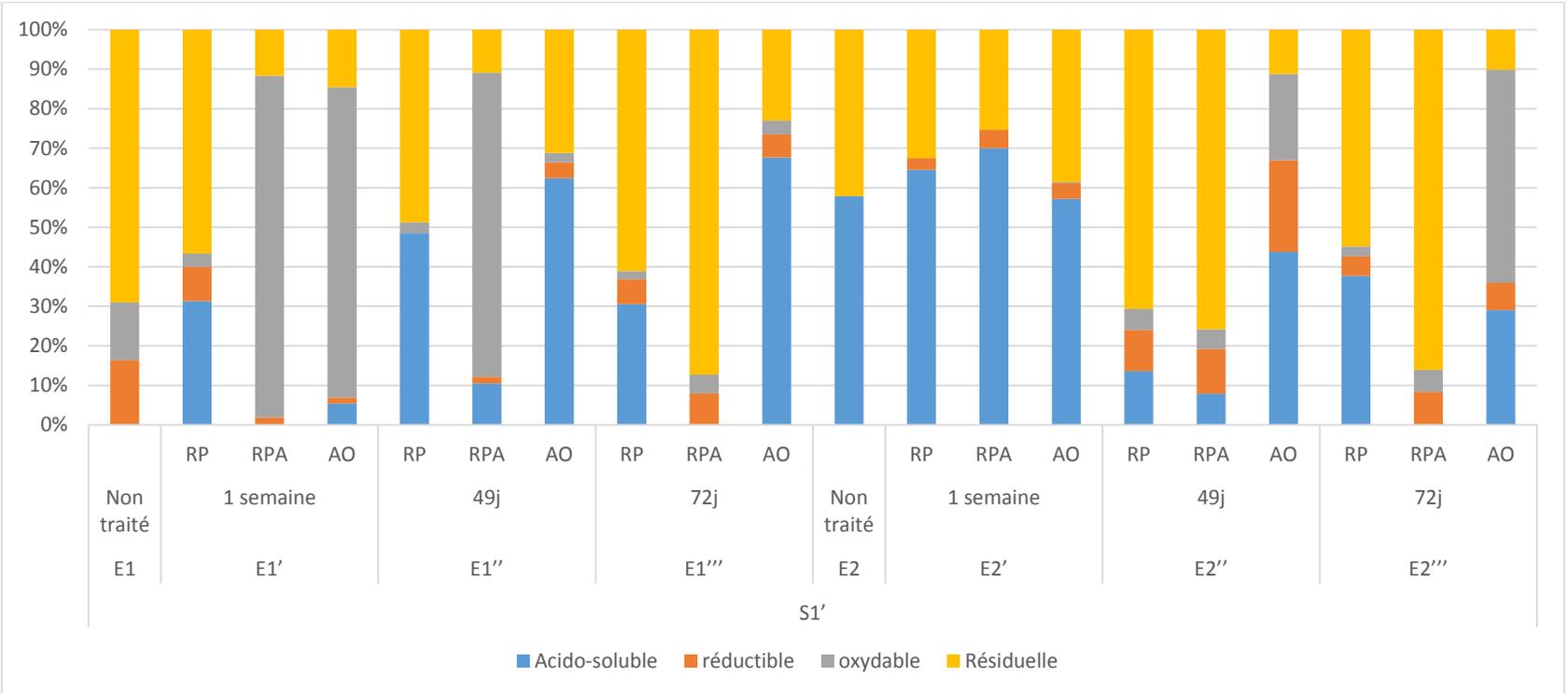


Figure V.79 : Histogramme illustrant les teneurs en cobalt dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.95 : Les teneurs du cobalt dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

+	S2'																			
	E3 Non traité	E3'			E3''			E3'''			E4 Non traité	E4'			E4''			E4'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	1.5	0	0	0	0	0	0	2.16	1.2	0	44	0	0	0	0	0	0	7.63	0.89	0
réductible	0	59.58	0.605	0	0.324	0.44	0.706	0	0.255	0.8	13	0.4	0.273	81.92	0.283	0.273	0.482	0	0.19	0.88
oxydable	0	0	0	0	0.199	0.111	0.23	0	0.093	0.33	14.5	0	0	0	0.306	0	0.254	0	0.093	0.354
Résiduelle	14.2	41.4	51.75	56.925	31.4	53.12	56.025	36.04	72.3	58.35	21.3	21.38	27.4	29.39	23.38	57.44	29.19	36.28	49.85	59.39

RESULTATS ET DISCUSSIONS

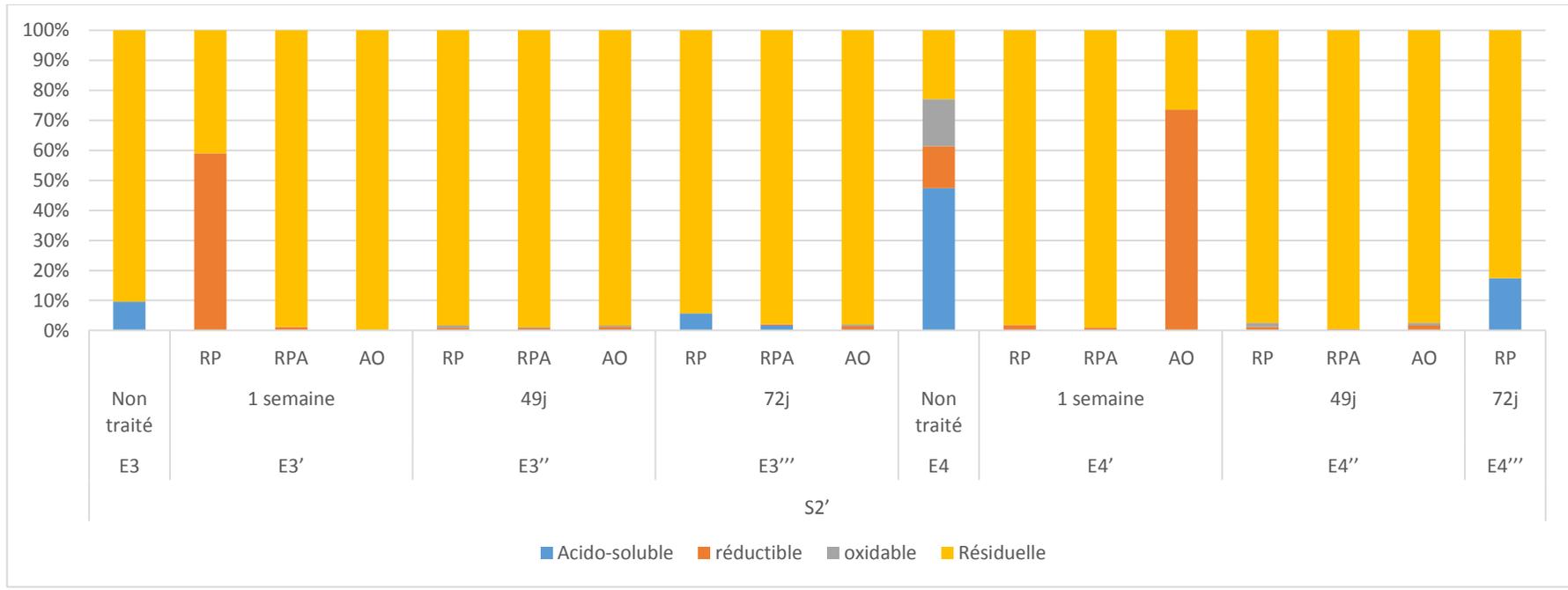


Figure V.80 : Histogramme illustrant les teneurs en cobalt dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.96 : Les teneurs du cobalt dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S3'																			
	E5 Non traité	E5'			E5''			E5'''			E6 Non traité	E6'			E6''			E6'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
réductible	10.46	0	0	0.251	0.234	0	0	0.034	0	0.251	10.04	1.26	1.89	0.222	0.3	0.16	1.7325	0.03	0	0.222
oxydable	11.21	0	0	0.098	0.184	0	0	0.084	0	0.098	9.74	0	7.3	0	0.086	0	0	0.086	0.16	0
Résiduelle	12.51	36.5	45.625	50.18	46.23	47.5	46.75	48.03	0.897	58.2	19.61	34	42.5	50.18	44.9	46	46.75	49.9	0	58.2

RESULTATS ET DISCUSSIONS

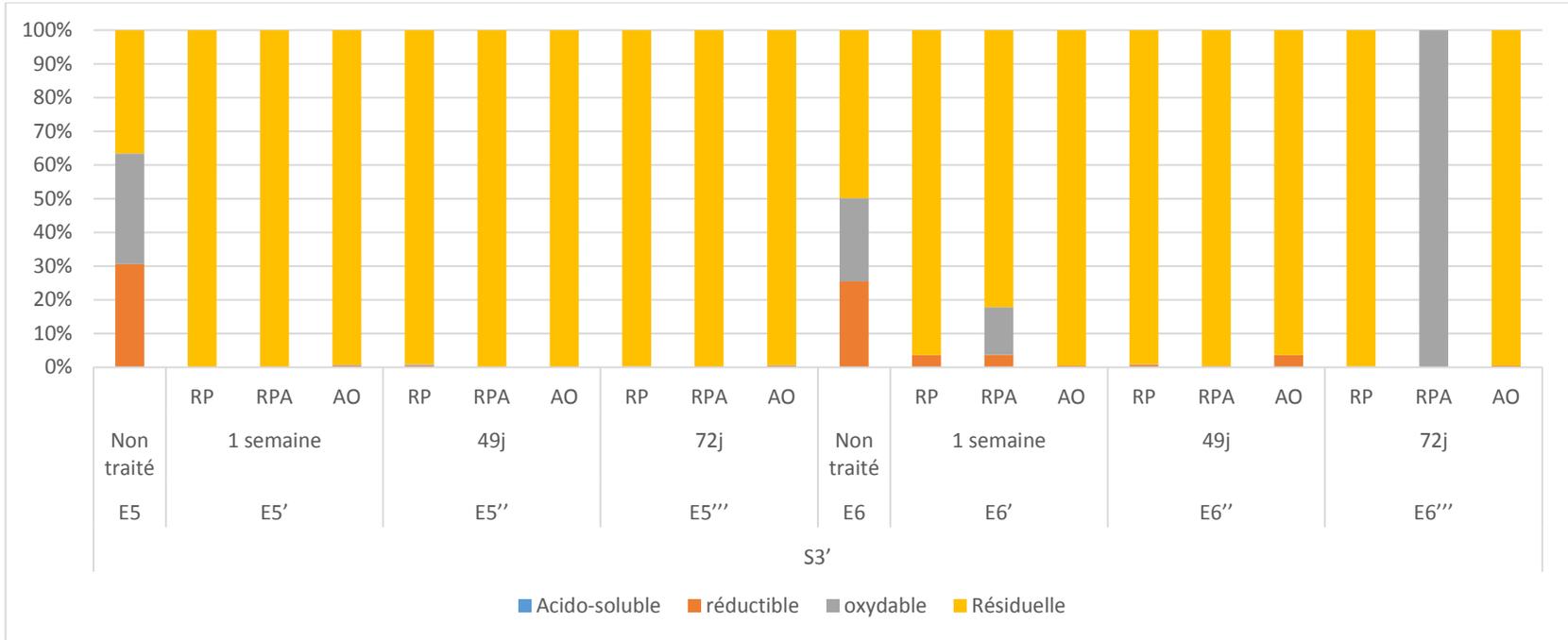


Figure V.81 : Histogramme illustrant les teneurs en cobalt dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.97 : Les teneurs du cobalt dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S3'																			
	E7 Non traité	E7'			E7''			E7'''			E8 Non traité	E8'			E8''			E8'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
réductible	10.46	0	0	0.251	0.234	0	0	0.034	0	0.251	10.04	1.26	1.89	0.222	0.3	0.16	1.7325	0.03	0	0.222
oxydable	11.21	0	0	0.098	0.184	0	0	0.084	0	0.098	9.74	0	7.3	0	0.086	0	0	0.086	0.16	0
Résiduelle	12.51	36.5	45.625	50.18	46.23	47.5	46.75	48.03	0.897	58.2	19.61	34	42.5	50.18	44.9	46	46.75	49.9	0	58.2

RESULTATS ET DISCUSSIONS

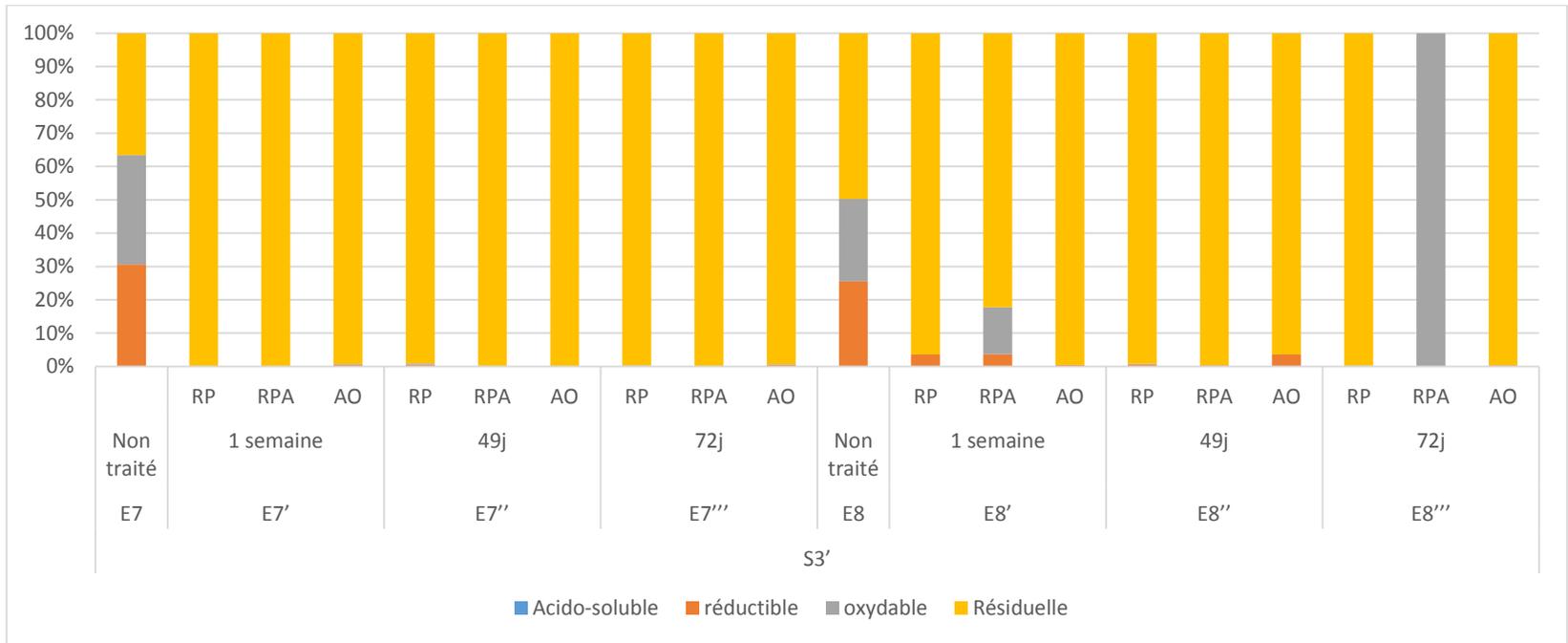


Figure V.82 : Histogramme illustrant les teneurs en cobalt dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.98 : Les teneurs du cuivre dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S1'																			
	E1 Non traité	E1'			E1''			E1'''			E2 Non traité	E2'			E2''			E2'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	23.125	1.22	0	19.22	15.43	0	15.21	15.68	0	17	0	0.015	0	1.32	0.03	0	1.201	0.08	0	1.35
réductible	8.21	42.75	43.29	40.19	40.1	50	43.97	42.3	6.548	43.97	0	23.75	23.29	37.25	22.1	24	39.047	21.36	24.98	25
oxydable	8.189	3.43	0.1	0.8	0	0.03	35.70	0	38.19	30.01	6.55	3.37	0.08	7.8	0.97	0.03	7.8	0	4.5	11.5
Résiduelle	25.87	4	3.7	5.02	5.36	5.2	5.069	6.02	1.54	6	15.67	12	10.3	15	11.48	9	16	11.32	7.35	10.8

RESULTATS ET DISCUSSIONS

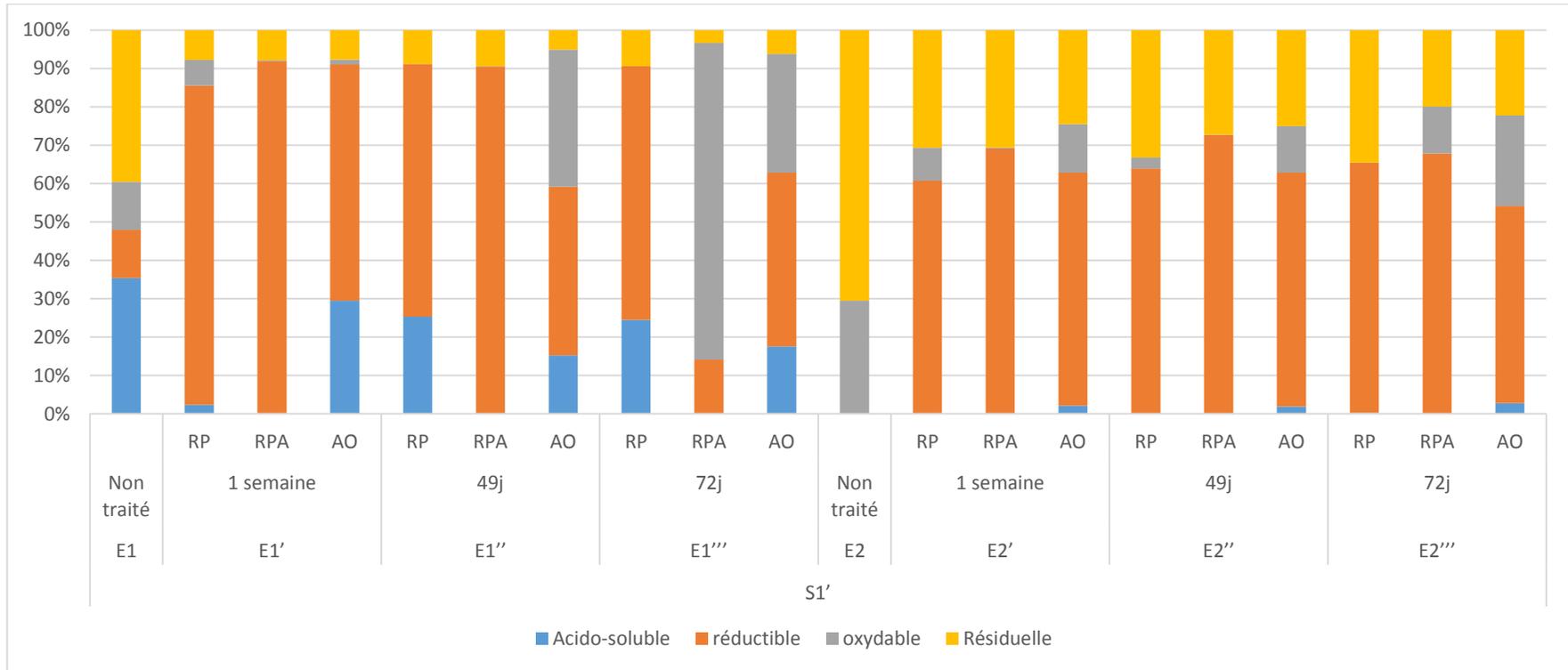


Figure V.83 : Histogramme illustrant les teneurs en cuivre dans le sol S1' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau V.99 : Les teneurs du cuivre dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S2'																			
	E3 Non traité	E3'			E3''			E3'''			E4 Non traité	E4'			E4''			E4'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	20.98	5.6	3.6	11.98	5.72	3.27	11.09	5.02	2.36	10.3	18.8	6.7	4.6	12.78	5.89	3.17	10.23	5.13	2.56	10.54
réductible	36.58	32.75	33.29	35.19	30.1	29.9	34.97	30.3	29.58	34.97	0	23.75	23.29	25.19	20.01	19.9	24.97	20.3	19.58	24.97
oxydable	0	1.43	0.1	0.88	0.8	0.03	0.9	0.9	0.97	1	29.79	3.43	2.1	5.88	3.88	2.03	5.9	3.09	0.97	1.5
Résiduelle	10.11	9	8.7	9.02	8.36	7.2	8.05	7.22	5.54	7	0.359	6	5.7	8.02	7.36	5.2	7.05	7.02	4.54	6

RESULTATS ET DISCUSSIONS

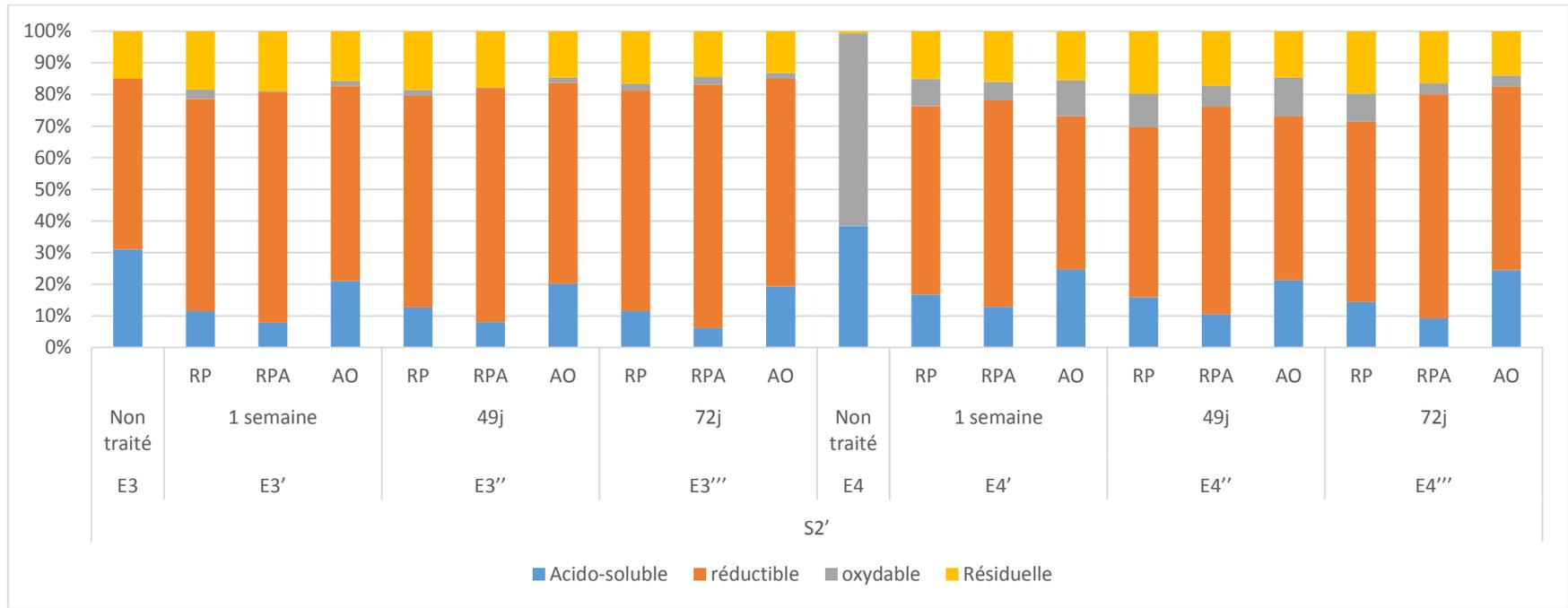


Figure V.84 : Histogramme illustrant les teneurs en cuivre dans le sol S2' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.100 : Les teneurs du cuivre dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S3'																			
	E5 Non traité	E5'			E5''			E5'''			E6 Non traité	E6'			E6''			E6'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	19.1	5.7	3.6	11.78	4.89	2.17	9.23	4.13	1.56	9.54	97.18	7.7	4.6	12.78	7.89	4.17	11.23	6.13	3.56	10.54
réductible	91.3	21.75	20.29	27.19	19.1	18.9	22.97	17.3	15.58	26.97	0	11.75	10.29	17.19	11.1	15.9	12.97	10.3	13.58	16.97
oxydable	6.45	2.43	1.1	6.01	3.9	2.13	5.7	3.11	0.87	4.5	0	1.43	0.1	5.01	2.9	1.13	4.7	2.11	0.67	4.5
Résiduelle	6.51	4	3.7	6.02	4.26	3.2	6.05	3.02	2.44	2.44	17.9	11	10.7	15.02	10.26	9.2	10.05	10.02	8.44	11

RESULTATS ET DISCUSSIONS

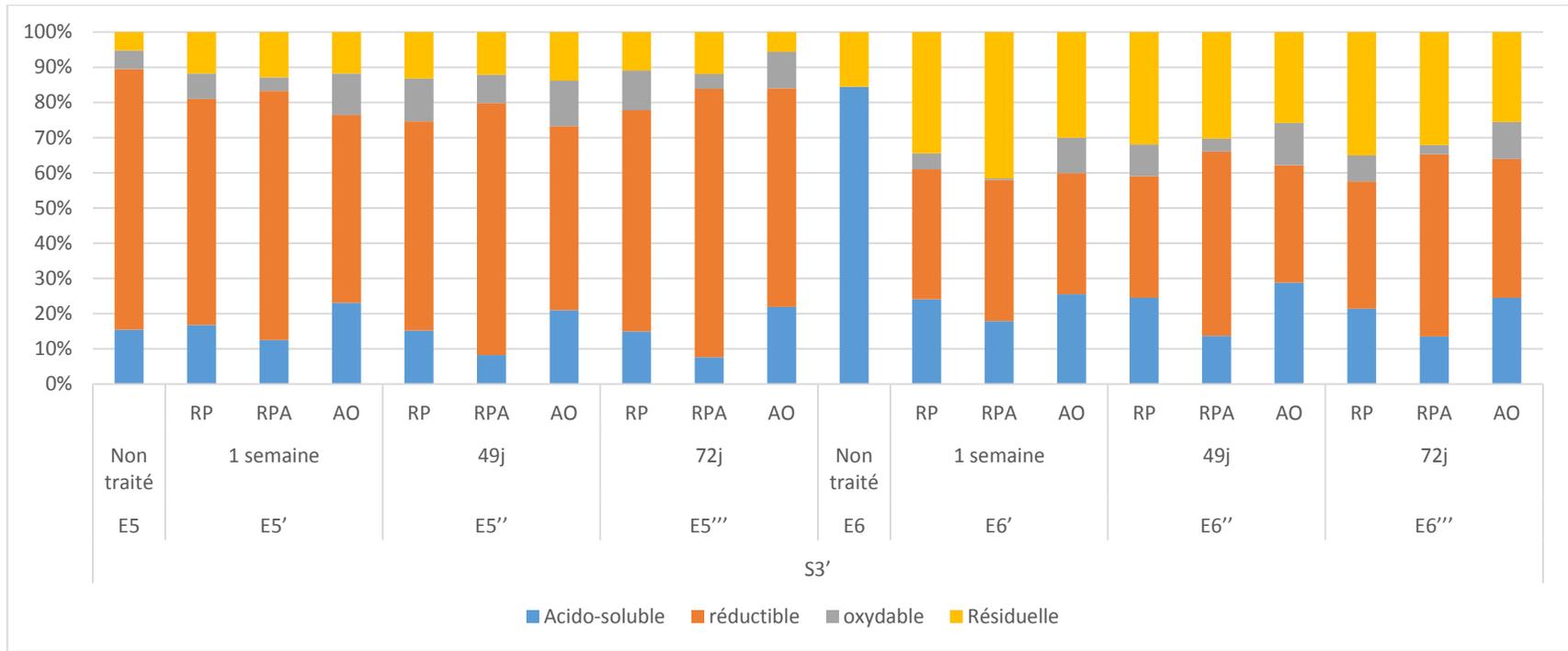


Figure V.85 : Histogramme illustrant les teneurs en cuivre dans le sol S3' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Tableau V.101 : Les teneurs du cuivre dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par Extraction séquentielle

	S4'																			
	E7 Non traité	E7'			E7''			E7'''			E8 Non traité	E8'			E8''			E8'''		
		1 semaine			49j			72j				1 semaine			49j			72j		
		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO		RP	RPA	AO	RP	RPA	AO	RP	RPA	AO
Acido-soluble	16.5	6.4	3.02	11.68	6.09	3.17	11.13	5.13	2.56	10.44	17.5	8.3	5.12	12.78	7.15	4.27	11.06	7.13	3.44	10.79
réductible	7.28	7.75	6.29	18.19	9.1	6.9	16.97	7.3	5.58	12.97	8.26	7.9	7.29	16.09	8.1	7.8	15.87	6.13	5.48	11.77
oxydable	0	1.03	11	5.11	1.9	4.13	5.7	1.11	0.87	4.7	0.2	1.46	1.21	5.6	1.87	4.23	5.98	1.03	0.84	4.32
Résiduelle	10.89	11.12	10.87	15	10	9	10.11	10.09	8.78	10	11.8	12.12	9.87	14	11	9.6	10.65	10.46	8.68	11

RESULTATS ET DISCUSSIONS

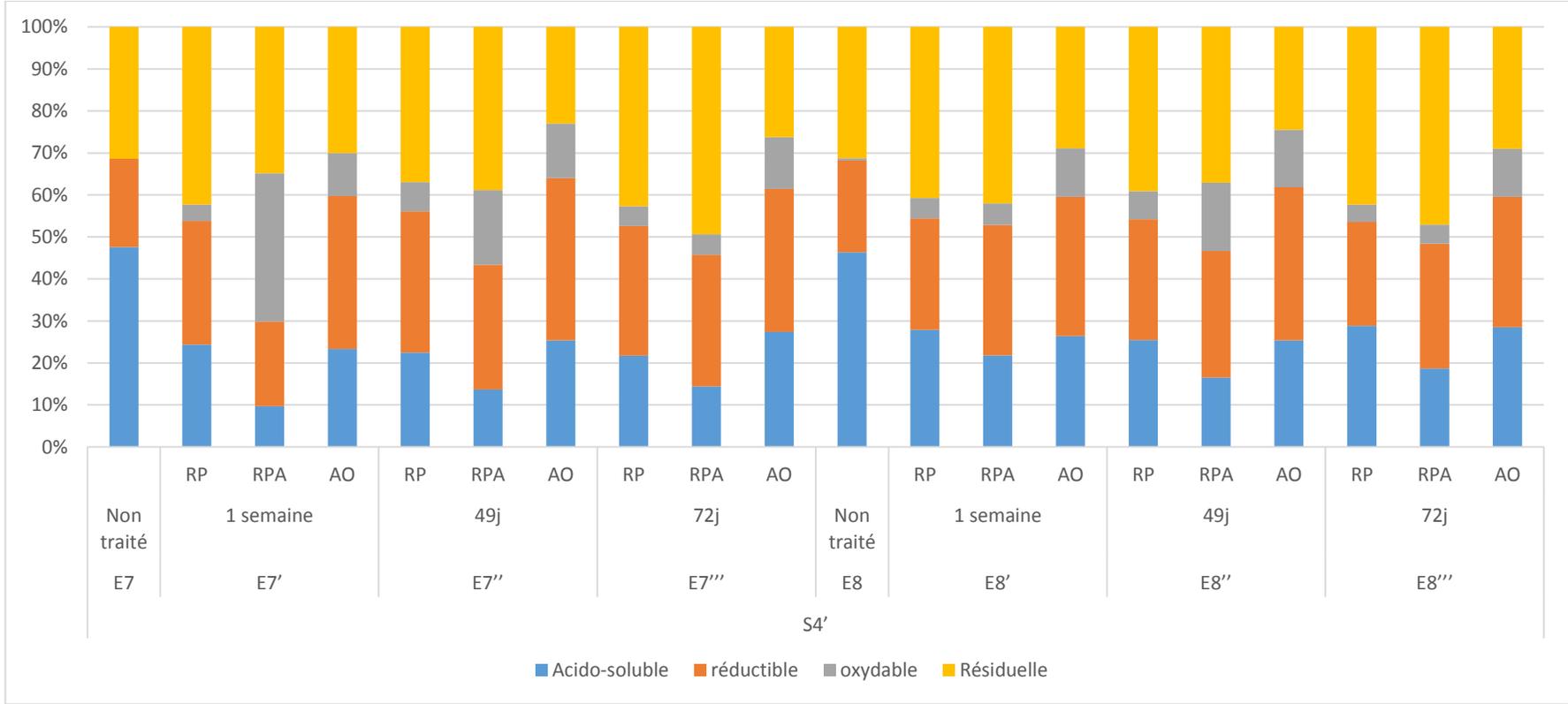


Figure V.86 : Histogramme illustrant les teneurs en cuivre dans le sol S4' incubés par RP, RPA, AO (2016) en (%) par extraction séquentielle

Les résultats nous permettent de conclure que les matériaux phosphatés et l'acide oxalique ajouté aux sols contaminés favorisent effectivement la rétention des ETM, ils convertissent les ETM présents dans les phases échangeables et réductibles en ETM liée aux fractions oxydables et résiduelles. Il est à noter que :

- Le Pb dans les sols réparti préférentiellement dans les phases échangeables et acido-soluble (35% - 80%) a diminué (5% - 0%) respectivement avec RP, RPA et AO et a augmenté dans les phases réductibles (de 10% à 20%) et dans la phase résiduelle (de 2% - 5% à 70% - 90%).
- Le Cu dans les sols réparti préférentiellement dans les phases échangeables et acido-soluble (15% - 80%) a diminué (5% - 30%) respectivement avec RP, RPA et AO et a augmenté dans les phases réductibles (de 0% - 10% à 40% - 60%) et dans la phase résiduelle (de 0% - 10% à 5% - 20%).
- Le Co dans les sols, réparti préférentiellement dans les phases échangeables et acido-soluble (10% - 70%) a complètement diminué respectivement avec RP, RPA et AO et a augmenté dans la phase résiduelle (de 20% - 40% à 80% - 90%).
- Le Cd dans les sols réparti préférentiellement dans les phases échangeables et acido-soluble (40% - 60%) a diminué faiblement respectivement avec RP, RPA et AO et a augmenté dans les phases réductibles (de 0% - 20% à 20% - 40%) et dans la phase oxydable (de 0% - 20% à 2% - 30%).
- Le Ni dans les sols réparti préférentiellement dans les phases échangeables et acido-soluble (30% - 50%) a diminué (2% - 20%) respectivement avec RP, RPA et AO et a augmenté dans la phase résiduelle (de 20% à 85%).

Ces résultats concordent avec ceux de **Rooney et al. (2007)** et de **Quevauviller et al. (1997)**

CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

L'objectif principal de notre étude est d'accéder à des connaissances sur le devenir des polluants métalliques (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Co et Cr) dans des sols agricoles près des infrastructures routières, et d'évaluer le risque que peuvent constituer ces éléments pour la santé par détermination de leur mobilité et biodisponibilité. En effet les ETM étant des substances non biodégradables en s'accumulant dans le sol altèrent les processus biologiques naturels, et peuvent entrer, par l'intermédiaire des végétaux, dans la chaîne alimentaire des animaux et des hommes, et constituer une menace pour la santé. Les investigations ont été réalisées sur des sites situés à 1m de la chaussée sur lesquels on s'est attaché à avoir une vision d'ensemble afin d'établir un bilan de la répartition des polluants émis et en complément et à titre de comparaison d'autres approches sur les mêmes sites à une distance de 50 m de la chaussée ont été également effectuées.

Dans un premier temps nous avons étudié les caractéristiques physico-chimiques des sols S1, S2, S3 et S4 qui ont révélé des caractères communs à savoir une texture majoritairement sablo-limoneuse, un pH légèrement basique (la mobilité et la biodisponibilité des métaux dans ces sols se trouvent limité à un tel pH, ce qui minimise, probablement le risque de contamination des plantes par les formes phytoassimilables des éléments métalliques), un taux élevé de calcaire total et une humidité résiduelle qui s'échelonnent entre 17,65 % et 21,23 % pour les huit sols, cela coïncide avec la faible teneur en argile.

Dans un deuxième temps, nous avons effectué une analyse basée sur l'extraction chimique des ETM par trois différents extractants (l'eau régale, KMnO_4 + eau régale + acide oxalique et H_2O_2 + HNO_3), le Cu, le Ni et le Pb sont majoritairement extrait par tous les extractants, alors que le Zn, le Cr et le Co sont mieux extrait par l'eau régale. Delà, l'échelle de classement des extractants par ordre décroissant est comme suit :

Eau régale (HNO_3 + HCl) > (HNO_3 + H_2O_2) > (eau régale+ KMnO_4)

CONCLUSION GENERALE

Les résultats de ces extractions ont permis de mettre en évidence une forte pollution du Pb (les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (100 ppm) et à la valeur d'intervention (530 ppm)), et du Co (les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (2ppm)), suivi dans une moindre mesure d'une pollution de Cd dans la majorité des échantillons, et celle du Cu uniquement dans les échantillons E5, E6, E8 (les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de références (100 ppm)). Ces résultats nous ont donné un premier état des lieux, mais la spéciation nous a donné une estimation du devenir des polluants et une approche du risque. Cette extraction séquentielle pratiquée sur les sols S1, S2, S3 et S4 a également montré une source de pollution importante et le total des teneurs des ETM obtenu à partir des résultats des différentes fractions confirme bien la pollution :

- en Pb, et en Cd déjà trouvée par l'extraction simple ;
- révèle l'existence d'une pollution en Ni, tout en signalant un danger. En effet, le Cd et le Ni se concentrent préférentiellement dans la phase échangeable du sol ce qui cause un danger vu leur valeur élevée, donc ils sont potentiellement mobilisables.
- en Co qui se concentre dans les phases réductible et oxydable, il est donc peu mobile ;

Pour les résultats de la biodisponibilité, ils nous ont permis de mettre en évidence le risque du danger du Cd, du Cu et du Ni qui s'avèrent être facilement lixiviable à l'eau et donc seront facilement absorbés par les plantes alimentaires ce qui cause éventuellement un danger pour la santé. Tandis que, le Pb, il est moyennement biodisponibles, le Cr et le Zn sont faiblement biodisponibles et le Co ne présente aucune biodisponibilité. Pour le calcul de l'indice de risque écologique, il nous a été permis de noter que ces sols présentent un ERI modéré, considérable à élevé pour le Pb, le Cr, le Cd, le Co et un risque écologique global élevé durant toutes les années, ceci est réellement un risque pour les populations qui consomment les végétaux cultivés sur ceux-ci. D'un autre côté, les relations inter-éléments dans la matrice de sol a indiqué l'existence d'une forte corrélation entre les ETM et les paramètres physico-chimiques des sols.

Par ailleurs, l'étude du procédé d'immobilisation des ETM par différents matériaux phosphatés a montré que la roche phosphatée activée (RPA) était le traitement le plus efficace pour réduire la teneur des ETM et notamment le Pb (réduction de 90%). Ceci peut être dû à la

diminution du pH des sols traités qui est l'un des principaux facteurs responsables de la rétention des ETM. Quant à l'étude de la biodisponibilité des ETM par CaCl_2 des sols après incubation par la roche phosphatée (RP) on a remarqué une diminution de la teneur des ETM en fonction du temps d'incubation. En effet, une forte diminution de la teneur des ETM à partir de 49 j d'incubation a été observée. Ensuite, plusieurs conclusions ont été tirées des résultats obtenus à partir de l'étude des effets des matériaux phosphatés sur la spéciation des ETM :

- Le Cd dans les sols réparti préférentiellement dans les phases échangeables et acido-soluble (40% - 60%) a diminué faiblement respectivement avec RP, RPA et AO et a augmenté dans les phases réductibles (de 0% - 20% à 20% - 40%) et dans la phase oxydable (de 0% - 20% à 2% - 30%).
- Le Pb dans les sols réparti préférentiellement dans les phases échangeables et acido-soluble (35% - 80%) a diminué (5% - 0%) respectivement avec RP, RPA et AO et a augmenté dans les phases réductibles (de 10% à 20%) et dans la phase résiduelle (de 2% - 5% à 70% - 90%).
- Le Co dans les sols, réparti préférentiellement dans les phases échangeables et acido-soluble (10% - 70%) a complètement diminué respectivement avec RP, RPA et AO et a augmenté dans la phase résiduelle (de 20% - 40% à 80% - 90%).

En conclusion générale, les résultats de nos recherches laissent penser que les métaux des apports anthropiques (trafic routier, la dispersion atmosphérique, carrières, eau d'irrigation et engrais agricoles) sont présents, en proportions importantes, sous des formes assez réactives (échangeable, associées à la matière organique) et entraînent de ce fait des dangers très supérieurs aux métaux naturels lesquels sont le plus souvent immobilisés sous des formes chimiques relativement inertes (associés ou Co-cristallisés avec les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, par exemple). Cependant, il nous est difficile (faute de données sur le fond géochimique des sols algériens) de différencier avec certitude la quote-part de métaux lourds de nature géogène de celle d'origine anthropique. Néanmoins, les résultats de nos recherches laissent penser que la pollution du Co, du Pb, et du Cu peut provenir de poussières résultant des émissions des sources mobiles (voitures, camions, équipements lourds) et que la pollution du Cd, du Ni et du Cr peut être due aux poussières polluantes dues aux tirs des mines de calcaire.

CONCLUSION GENERALE

Ainsi, nous espérons que les résultats obtenus seront utilisés dans une réflexion plus générale sur la pollution pour la mise en place de normes algériennes. Ces normes représenteront les ordres de grandeur des teneurs en métaux tout en essayant d'affronter l'impasse qui consiste à fixer une valeur unique de « normalité ».

De plus, pour compléter les mesures de pollution des sites choisis et pouvoir disposer d'une « photographie » cohérente et homogène de la qualité des sols, des outils de modélisation seront utilisés. Il a été également envisagé de compléter les analyses chimiques par des paramètres biologiques tels que la biomasse microbienne ou la diversité spécifique. Les tests écotoxicologiques feront le lien entre les concentrations de polluants mesurées dans le milieu et les paramètres biologiques. Ils peuvent donc aider à détecter les sites contaminés et à déterminer la toxicité de la pollution présente. Dans une autre optique, il est envisageable d'étudier le mécanisme de l'ajout des matériaux phosphatés dans les sols pour la rétention des ETM.

Référence bibliographique

Aboubaker C. 2003. Impacts des rejets de phosphates se concentrant sur la distribution des métaux, interface sol-plante lourde dans la région de Métaoui. DEA, FST. **p85**.

Académie des Sciences, [Bourrelier P.H.](#), [Berthelin J.](#), 1998. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport numéro 42, Edition Tec et Doc.

Adriano D.C., 2011. Trace elements in the terrestrial environment. Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals, 2^{ème} Edition, Springer-Verleg. New York, p **866**.

AFNOR, 1996. Qualité des sols. NF U 44-041. Recueil de Normes Françaises. 3^{ème} Edition. ISBN : 2-12-21313-4 .Paris.

AFNOR, 2004. NF ISO 15799 (X31-603) – Qualité des sols – Lignes directrices relatives à la caractérisation écotoxicologique des sols et des matériaux du sol. Paris, p **40**.

AFNOR. ISO 11265., 1994. Qualité du sol – Détermination de la conductivité électrique. France.

AFNOR. ISO 11464 et 11466., 1995. Qualité du sol. Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale. France.

AFNOR. NF ISO 10390., 1994. Indice de classement : X31-117. Qualité du sol. Détermination du pH. Paris, France, p **12**.

AFNOR. NF P94-048., 1996. Qualité du sol. Détermination de la teneur du carbonate. France.

AFNOR. NF X 31-101., 1992. Qualité des Sols. Préparation d'un échantillon de sol pour l'analyse physicochimique. Séchage, émottage et tamisage. France.

AFNOR. NF X 31-102., 1992. Indice de classement. Qualité du sol. Détermination de l'humidité résiduelle. France.

AFNOR. NF X 31-103, NF X 31-104., 1992. Indice de classement. Qualité du sol. Détermination du pH. France.

AFNOR. NF X 31-107., 1996. Qualité des sols. Recueil de Normes Françaises. 3^{ème} Edition. ISBN : 2-12-21313-4 .Paris, France.

AFNOR. NF X 31-427., 1996. Qualité des sols - Échantillonnage – Technique des quartages d'échantillons de sol. France.

AFNOR. NF X31-100., 1996. Qualité des sols-Echantillonnage-Méthode de prélèvement d'échantillons de sol. Paris, France.

AFNOR. NF X31-101., 2003. Qualité des sols. Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol. Paris, France. p **20**.

AFNOR. NF X31-147., 1996. Qualité des sols- sédiments-Mise en solution totale par attaque acide. Paris, France. p **19**.

- AFNOR.**, 1994. Qualité des Sols. Recueil de Normes Françaises.
- Algan O., Balkis N., Namikcagatay M., Sari E.**, 2004. Les sources de teneur en métaux dans les sédiments de la mer de Marmara, J. Turkey. Environ. Geol. 46. 932-950.
- Allison L. E.**, 1986. Organic carbon. Methods of soil analysis. Part I. J. Am. Agron. Soc. Madison, In A. Klute Edition, WI p **1367 - 1381**.
- Allocation B.**, Métaux lourds dans les sols. John Wiley & Sons (1990).
- Alloway B. J.**, 2015. Cadmium. In Heavy metals in soils. Blackie.Academic Professional. Glasgow (UK), p **368**.
- Alloway B.J.**, 1992. Heavy metals in soil. Alloway Edition, p **339**.
- Almaroai, YA, Usman, ARA, Ahmad, M., Moon, DH, Cho, JS, Joo, YK et al.**, 2014. Effets du biochar, de l'os de la vache et de la coquille d'œuf sur la disponibilité de Pb pour le maïs dans un sol contaminé irrigué avec eau salée. Environ. Earth Sci. 71 (3), 1289-1296.
- A.N.R.H.**, (Agence National des Ressources Hydrauliques) Données hydrologiques du bassin versant du barrage Hammam Boughrara Réalisé par l'agence national des ressources Hydrauliques, direction (A.N.R.H).Rapports techniques.
- APEAGYEI E., BANK, M.S., SPENGLER J D.** 2011. Répartition des métaux lourds dans la poussière de la route le long d'un gradient urbain-rural dans le Massachusetts. Atmos. Environ. 45, 2311,
- Baath E.**, 2012. Measurement of heavy metal tolerance of soil bacteria using thymidine incorporation into bacteria extracted after homogenization-centrifugation, J. Soil Biology and Biochemistry. **24**, p **1167-1172**.
- Baba Ahmed A.**, 2012. Etude de contamination et d'accumulation de quelques métaux lourds dans des céréales, des légumes et des sols agricoles irrigués par des eaux usées de la ville de Hammam Boughrara. Université de Tlemcen, Algérie.
- Baba Ahmed A., Bouhadjera K.**, 2010. Évaluation des métaux accumulés dans le blé dur (*Triticum durum* Desf.). Poivre (*Capsicum annum*) et sols agricoles. Afr. J. Agr. Res. 5 (20), p **2796**.
- Baba Ahmed A., Bouhadjera K.**, 2012. Etude de contamination et d'accumulation de quelques métaux lourds dans des céréales, des légumes et des sols agricoles irrigués par des eaux usées de la ville de hammam Boughrara. Algérie. p 134
- Baize D, Girard M.C.** et coll., 2009. Référentiel Pédologique 2008. Quae Editions, Paris.
- Baize D.**, 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Références et stratégies d'interprétation. INRA Edition. Paris. France, p **408**.
- Baize D.**, 2002. Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française. In Un point sur...Les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales. INRA Edition. Paris, p **565**.

- Baize D.**, 2004. Petit lexique de pédologie. Dictionnaires, FRA : INRA Edition, Paris. p 271.
- Bao, S.D.**, 1999. Agriculture Méthodes d'analyse chimique des sols. 3ème éd. Presse de technologie agricole chinoise, Beijing.
- Belzile N.**, Lecomte P., Tessier A., 1989. Testing readsorption of Trace elemnts during partial chemical extractions of bottom sediments. Environmental Science and Technology. **23**, p **1015-1020**.
- Bliefert C et Perraud R.**, 2011. Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets 1^{re} Edition. De Boeck Université, Paris, Bruxelles. p **373**.
- Bonneau M et Souchier B.**, 2014. Constituants et propriétés du sol. Masson Edition, Paris, Milan et Barcelone. p **455**.
- Boudène C.**, 2000. Toxicité des métaux lourds. Service d'information alimentaire / Fédération des Entreprises du Commerce et de la Distribution. p **107**.
- Bourg A.C.M.**, Salmons W., Förstner U., 1988. Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation. Chemistry and biology of solid waste, Springer Verlag Edition. p. **3-30**.
- Bourelrier P.H., Berthelin J.** (coordinateurs), 1998. Contamination des sols par les éléments-traces : les risques et leur gestion. Rapport numéro 42 de l'Académie des sciences, Tec & Doc, Lavoisier.
- Burnol, A, L. Duro, M. Grive.**, 2006. Eléments traces métalliques Guide méthodologique Recommandations pour la modélisation des transferts métalliques dans les eaux souterraines. Rapport d'étude INERIS.
- Calvet R.**, 2003. Le sol. Propriétés et fonctions. Tome 2 : phénomènes physiques et chimiques. France Agricole, Dunod Edition. p **514**.
- Candelone J.P.**, Hong S., Pellone C. et Boutron, C.F., 1995. Post industrial revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the northern hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. Journal of geophysical researches, **100**,p **16605-16616**.
- Cao, X.D., Ma, L.Q., Rhue, D.R., Appel, C.S.**, 2004. Mécanismes de rétention du plomb, du cuivre et du zinc par les phosphates naturels. Environ. Pollut. 131 (3), **p435-444**.
- Chamayou H., 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, p **593**.
- Chaney R.L.**, 1988. Utilisation efficace des boues d'épuration sur les terres cultivées aux États-Unis et considérations toxicologiques pour l'épandage. Épandage au sol de boues d'épuration. Association pour l'utilisation des boues d'épuration, Tokyo, Japon, p **77-105**.

Clevenger T.E., 1990. Utilisation de l'extraction séquentielle pour évaluer les métaux dans les déchets miniers. *Pollution de l'eau, de l'air et du sol*, **50**, p **241-254**.

Corwin D.L., Lesch S.M., 2003. Application of soil electrical conductivity to precision agriculture: theory, principles, and guidelines. *Agronomic Journal*, **95** (3), p **455-471**.

D'EMILIO M., CAGGIANO R., MACCHIATO M., RAGOSTA M., SABIA S. Contamination par des métaux lourds du sol dans une zone industrielle : analyse des données recueillies au cours d'une décennie. *Environ. Monit. Assess.* **185** (7), 5952. 2012

Denayer F.O., 2000. Ecotoxicité des éléments traces métalliques. Thèse de doctorat publiée, Université de Metz, France.

Dong D., Nelson Y.M., Lion L.W., Shuler M.L., Ghiorse W.C. Adsorption de Pb et Cd sur des oxydes métalliques et des matières organiques dans des revêtements de surface naturels déterminés par des exactions sélectives : de nouvelles preuves de l'importance des oxydes de Mn et de Fe, *J. Wat. Res.* **34** (2000) 427 à 436.

Drechsel P., Graefe S., Sonou M., Cofie O.O., 2006. Informal irrigation in Urban West Africa: an overview. IWMI Research Report 102, International Water Management Institute, Colombo, Sri Lanka, p **43**.

Dubois J.P., N. Benitez, T. Liebig, M. Baudraz et F. Okopnik., 2012. Le cadmium dans les sols du haut jura suisse. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord. INRA Editions. Paris, p **46**.

Duchaufour P., 1970. Précis de Pédologie. 3^{ème} Edition. Paris : Masson, p **482**.

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

Durand J. H., 1983. Les sols irrigables. Agence de Coopération Culturelle et Technique, Presse Universitaire de France. p **339**.

Fagot J., 1993. Apport de la botanique dans la stratégie de réhabilitation des sites contaminés par les métaux lourds. Dissertation originale présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences Agronomiques, Faculté des Sciences Agronomiques de Gembloux, Belgique, p **158**.

Fall S.T., Fall A.S., 2011. Cité horticoles en sursis : L'agriculture urbaine dans les grandes Niayes au Sénégal. CRDI, Ottawa, Ontario, p **138**.

Fawzi .B., Chlaida. M., Oubraims., Loudiki. M., Sabour B., Bouzidi A., 2001. Application de certains indices diatomiques à un cours d'eau marocain : Oued Hassar, *Rev. Sci. Eau.* **14** (1), p **73-89**.

Fernandez-Cornudet C., 2016. Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude : Influence de l'usage des

sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Thèse de Doctorat. Institut National d'Agronomie. Paris-Grignon, p 232.

Förstner U., 1985. Formes chimiques et réactivités des métaux dans les sédiments dans les "méthodes chimiques pour évaluer les métaux biodisponibles dans les boues et le sol", Leschber R., Davis R.D., L'Hermite P., CEC, éditeurs Elsevier Applied Science, p 1-30.

Förstner U., Calmano W., Conradt K., 1981. Spéciation chimique des métaux lourds dans les déchets solides (boues d'épuration, déchets miniers, matériaux de dragage, sédiments pollués) par extraction séquentielle. Int. Conf. Les métaux lourds dans l'environnement. Amsterdam, p 698-704.

Fouad S.N, Cohen N.K., Hajjami .K et Chlaida M., 2013. Qualité physico-chimique et contamination de l'oued Hassar : impacts des eaux usées de la localité de Médiouna (périurbain de Casablanca, Maroc): Science Lib. 7 (30), p 105-111.

Gao, YZ, He, JZ, Ling, WT, Hu, QG, Liu, F., 2013. Effets des acides organiques sur la désorption du cuivre et du cadmium des sols contaminés. Environ. Int. 29 (5), 613–618.

Girard M.C, Walter C, Jean-Claude R, Berthelin J et Jean-Louis M., 2005. Sols et environnement. Sciences Sup. Dunod, Paris.p 39.

Habbaj I I., Alghamdi M A., 1., Shamy M., Hassan S K., A Isharif., Christoforidis A., STAMATIS N., 2009. Contamination par des métaux lourds dans la poussière de rue et le sol en bordure de route le long de la route nationale principale dans la région de Kavala. Grèce. Geoderma 151 (3-4), p 258,

HASSAN S K., KHODER M I., 2017. Caractéristiques chimiques des charges atmosphériques de PM_{2.5} lors d'épisodes de pollution de l'air à Gizeh (Égypte). Atmos. Environ.150, p 347.

Henin S., 1977. Cours de physique du sol II. L'eau et Le sol les propriétés mécanique la chaleur et le sol. ORSTOM et EDITEST Edition, Paris et Bruxelles.

Hlavackova P., 2005. Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies. Thèse de doctorat publiée, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.

Hooda P.S., Miller b., Edwards A.C., 2017. La distribution de catalyseurs automobiles - platine, palladium et rhodium coulés dans les sols adjacents aux routes et leur absorption par l'herbe. Science de l'environnement total 384, p 384-392.

Hwanga H M., Fiaalal M J., Parkb D., 2016. Examen des polluants contenus dans les poussières de routes urbaines et les eaux de ruissellement : partie 1. Métaux lourds rejetés par les véhicules. Interne. J. Urban Sci. 20, p335.

I.E.T., ([Ecole de l'environnement et du développement durable](#)) 2003. Pollution des eaux du barrage Hammam Boughrara. Réalisé par l'inspection de l'environnement. Tlemcen, Algérie.

- Ineris.**, 2015. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, (2013 pour le plomb). Disponibles sur www.ineris.fr. **Jean-Baptiste S.**, 2006. Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thèse du doctorat, L'Université Bordeaux 1. France.
- Jeannot R.**, 2011. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. BRGM. Document publié par le ministère de l'aménagement de territoires et de l'environnement, France.
- Jiang, G.J., Liu, Y.H., Huang, L., Fu, Q.L., Deng, Y.J., Hu, H.Q.**, 2012. Mécanisme de l'immobilisation du plomb par des phosphates activés par l'acide oxalique. *J. Environ. Sci.* 24 (5), p **919–925**.
- Joradp.**, 2005. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, Algérie N° 60/05, Code de l'eau en Algérie.
- Juste C.**, 1995. Les micropolluants métalliques dans les boues résiduaire des stations d'épuration urbaines, Convention ADEME-INRA, ADEME Edition, p **209**.
- Juste C., Solda P.**, 1988. Influence de l'addition de différentes matières fertilisantes sur la biodisponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendé par des boues de station d'épuration, *Agronomie*, **8**, p **897-904**.
- Kabata-Pendias A.**, 2011. Trace Elements in Soils and Plants. 4^{ème} Edition, Boca Raton, London et New York.
- Kanat G., Ikizoglu B., Erguven G.O., Bnerivan A.**, 2018. Détermination de la pollution et des fractions de métaux lourds dans les boues de sédiments en corne d'or (Istanbul, Turquie). *Pol. J. Environ. Goujon.* 27 (6), 2006.
- Kebir T.**, 2012. Etude de contamination, d'accumulation et de mobilité de quelques métaux lourds dans des légumes, des fruits et des sols agricoles situent près d'une décharge industrielle de l'usine Alzinc de la ville de Ghazaouet. Thèse. Université de Tlemcen, Algérie.
- Khoder M I.**, 2017. Évaluation des risques et implication de l'exposition humaine à la poussière de route, métaux lourds à Jeddah, en Arabie saoudite. *Entre. J. Envir. Res.Pub.* Il a. 15 (1), p**36**,
- Larner B., Seen A.J., Townsend A.**, 2006. Étude comparative du schéma d'extraction séquentielle BCR optimisé et de la lixiviation acide d'éléments dans le matériau de référence certifié NIST 2711, *J. Analytica Chimica Acta.***556**, p **444-449**.
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N.**, 1996. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, **16** (4), p **201-215**.

- Lee T.D., Byeong-kye T.T.**, 2011. Détermination du niveau de contamination des métaux lourds dans la poussière de la route provenant de la circulation dense. *J. Environ. Gérer.* 3 (92), **p555**
- Leschber R., Davis R.D.**, L'Hermite P., 1984. Méthodes chimiques pour évaluer les métaux biodisponibles dans les boues et les sols. CEC, Elsevier Applied Science Publishers. p **1-30**.
- Li X., Poon C. S., Liu P. S.**, 2001. Contamination par des métaux lourds des sols urbains et des poussières de rue à Hong Kong. *Appl. Geochem.* 16, **p1362**.
- Linhua S., Songbao F.**, 2019. Métaux lourds dans le sol de surface autour d'une mine de charbon: évaluation de la pollution et identification de la source. *Pol. J. Environ. Goujon.* Vol. 28 (4), **p 2718**.
- Lim, JE, Ahmad, M., Lee, SS, Shope, CL, Hashimoto, Y., Kim, KR, et al.**, 2013. Effets des déchets à base de chaux sur l'immobilisation et la phytodisponibilité du cadmium et du plomb dans un sol contaminé. *CLEAN-Sol, Air, Eau* 41 (12), 1235-1241.
- Logan T. J., Traina S. J.**, 1993. Traces de métaux dans les sols agricoles. Dans *Métaux dans les eaux souterraines*, Lewis Publishers Edition, p **309-347**.
- Lozet J., Mathieu C.**, 2002. Dictionnaire de Science du sol, 4^{ème} Edition, Tec et Doc, Lavoisier. Paris, France.
- Lui Q., Liu Y., Zhang M.**, 2012. Contamination du mercure et du cadmium dans le sol de la circulation routière de Beijing, en Chine. *Bulletin de contamination environnementale et de toxicologie.* 88, **p155**.
- Luo X S., Yu S., Zhu Y G., Li X.D.**, 2012. Contamination par des métaux traces dans les sols urbains de Chine. *Sci. Total environ* 422, **p17-30**.
- Manceau A., Boisset M.C., Sarret J.L., Hazemann J.L., Mench M, Cambier P et Prost R.**, 1996. Détermination directe dans des sols contaminés par spectroscopie EXAFS, *J. Environ. Sci. Technol.* **30**, **p 1540-1552**.
- Manecki, M., Bogucka, A., T. Bajda, Borkiewicz, O.**, 2006. Diminution de la biodisponibilité du Pb dans les solis par addition d'ions phosphate. *Environ. Chem. Lett.* 3 (4), **p 178-181**.
- Massa I., Kalivas D., Ehaliotis C., Gasparatos D.**, 2013. Concentrations totales et disponibles en métaux lourds dans les sols de la plaine de Thriassio (Grèce) et évaluation des indices de pollution des sols. *Surveillance et évaluation de l'environnement.* 185 (8), **p 6752**,
- Matech, F.**, 2014. Concentration en éléments traces métalliques dans les sols irrigués par les eaux usées versées dans l'oued Merzeg (Casablanca- Maroc). *European Scientific Journal*, **10 (29)**, p **121-138**.

- Matthiessen P.,** Reed J., Johnson M., 1999. Sources et effets potentiels des concentrations de cuivre et de cadmium dans les eaux estuariennes d'Essex et de Suffolk, Royaume-Uni. *Marine Pollutin Bukketin*, **38**, p **908-920**.
- Melamed, R., Cao, X.D., Chen, M., Ma, L.Q., 2003.** Évaluation sur le terrain de l'immobilisation du plomb dans un sol contaminé après l'application de phosphate. *Sci. Total Environ.* 305 (1-3), **p117-127**.
- Mench M.J., Manceau A., Vangronsveld J., Clijsters H. & Mocquot B., 2000.** Capacity of soil amendments in lowering the phytoavailability of sludge borne Zinc, *Agronomics. France*, **20**, p **383-397**
- Merian E.,** 1991. Métal et ses composés dans l'environnement : occurrence, analyse et pertinence biologique, VCH, p **1438**.
- Mir, S.,** 2016. Etude de contamination du Plomb et du Zinc dans les céréales cultivées (blé dur) dans la région de Sebdou (Tlemcen), Mémoire du Master, Université de Tlemcen. Algérie.
- Miretzky, P., Fernandez-Cirelli, A.,** 2008. Les phosphates pour l'immobilisation de Pb dans les sols : revue. *Environ. Chem. Lett.* 6(3), p **121-133**.
- Mkordzewsk B., Wyszowski M.,** 2014. Teneur en métaux traces dans les sols le long de la route nationale 51 (nord-est de la Pologne). *Environ. Monit. Évaluer.* 186 (4), **p2590**.
- Mohammed A., Bhuiyan H., Paravez L., Islam M.A., Samuel B., Dampare S. S.,** 2010. Pollution par les métaux lourds des sols agricoles affectés par les mines de charbon dans le nord du Bangladesh. *J. Hazard. Materia.* 173, **p390**,
- Moriyama K., Mori T., Arayashiki H., Saito H. & Chino M.,** 1989. La quantité de métaux lourds provenant des eaux usées domestiques. *Wat. Sci. Technologie.*, **21**, p **1913-1916**.
- Nakib L.,** 2010. Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotomètre d'absorption atomique SAA. Mémoire du magistère, Université Mentouri de Constantine, Algérie
- Ndiaye M.L., Gueye-Girardet A., Pfeifer H.R.,** 2006. Impacts des eaux usées sur l'évolution microbiologique des sols étude de cas à Pikine Dakar-Sénégal. *Agrosolutions*, **17 (1)**, p **33-38**.
- Niang S., Diop A., Faruqui N., Redwood M., Gaye M.,** 2002. Réutilisation des eaux usées non traitées dans les jardins maraîchers de Dakar, Sénégal. *Magazine d'agriculture urbaine*, **8**, p **35-36**.
- Ondo J.,** 2011. Vulnérabilité des sols maraîchers du Gabon (région de Libreville) : acidification et mobilité des éléments métalliques. Thèse de doctorat publiée, Université de Provence, France.

- Pais, I. et Benton Jones, J.**, 2000. Le manuel des oligo-éléments. Boca Raton, FL, St. Lucie Press, p **223**.
- Pauwels J. M., Van Ranst E., Verloo M. et Mvondoze A.**, 1992. Manuel de laboratoire de pédologie, Publi. Agricoles **28**, AGCD, Bruxelles.
- Pendias A. et Pendias H.**, 1992. Trace elements in soil and plants. 3^{ème} Edition. CRC Press, Boca Raton. p **331**.
- Pickering W.F.**, 1986. Metal ion speciation – Soil and sediments. Ore Geology Reviews. **1**, p **83-146**.
- Pinta M.**, 1979. Spectrométrie d'absorption atomique Tome 1, Problèmes généraux. Masson Edition, Paris. p **696**.
- Plassard F, Winiarski T et Petit-Ramel M.**, 2000. Retention and distribution of three heavy metals in carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. Journal of Contaminant Hydrology, **42 (2-4)**, p **99-111**.
- Priadi, C.R.**, 2009. Variabilité spatiale et temporelle de la spéciation des métaux particulaires en Seine : approche par l'extraction séquentielle. Programme PIREN-Seine : Spéciation des métaux par l'extraction séquentielle. 91198 Gif-sur-Yvette, **1-14**, France.
- Prost R.**, 1997. Contaminated soils, INRA Edition, Paris, p **525**.
- Pugh R. E., Dick D. G., Fredeen A. L.**, 2002. Teneur en métaux lourds (Pb, Zn, Cd, Fe et Cu) du feuillage des plantes près de la mine de plomb / zinc Anvil Range, Faro, Territoire du Yukon, J. Ecotoxi. Environ. Sécurité, **52**, p **273-279**.
- Qiao M., Cai C., Huangy Y., Liu Y., Lin A., Zheng Y.**, 2011 Caractérisation de la contamination des sols en métaux lourds et des risques potentiels pour la santé dans la région métropolitaine du nord de la Chine. Surveillance et évaluation de l'environnement. 172 (1-4), p**354**.
- Quevauviller PH.**, Rauret G., Lopez-Sanchez J.-F ;Rubio R., URE A., Muntau H., 1997. Certification du contenu extractible en métaux traces dans un matériau de référence de sédiments (CRM 601) à la suite d'une procédure d'extraction séquentielle en trois étapes, La science de l'environnement total, **205**, p **223-234**.
- Ramade F.**, 1993. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'environnement. Paris, France : Edition Science, p **822**.
- Rauret G.**, 1998. Procédures d'extraction pour la détermination des métaux lourds dans le sol et les sédiments contaminés. Talanta.**46**, p **449-455**.
- Robert M. et Juste C.**, 1999. Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol – dans Spéciation des métaux dans le sol. Club CRIN « Environnement et ministère de l'environnement ». Paris.

Robert M., 1996. Le sol : interface dans l'environnement ressource pour le développement, Masson, Paris, p **244**.

Rose A.W., Hawkes H.E., Webb J.S., 1979. Geochemistry in mineral exploration. 2^{ème} Edition. London, Academic Press. p **657**.

Ross S.M., 1995. Toxic Metals in Soil-Plant Systems. Wiley, Chichester, Royaume-Uni. p **63**.

Rooney, C.P., McLaren, R.G., Condron, L.M., 2007. Contrôle de la solubilité du plomb dans un sol contaminé par de la grenaille de plomb : effet du pH du sol. Environ. Pollut. 149 (2), **p149-157**.

Salomons W., Förstner U., 1980. Trace metal analysis on polluted sediments II. Evaluation of environmental impact, Environ Technol. Lett, **1**, p **506-510**.

Salomon W., Mouk W. G., 1978. Processus affectant les oligo-éléments dans le lac. Ijssel. Abstr. 10th Int. Cong. Sedi. Jérusalem., **p569-570**.

Sanità di Toppi L et Gabrielli R., 1999. Response to cadmium in higher plants, J. Environ and Experimental Botany. **41**, p **105-130**.

Saoiabi, S., K. Achelhi, S., Masse A., Saoiabi A., Laghzizil A., Coradin T., 2013. Organo-apatites pour l'élimination du plomb dans des solutions aqueuses: comparaison entre la surface d'acide carboxylique et d'aminophosphonate modification. Colloïdes Surf. A 419,26, **p180-185**.

Scheckel, K. G., Ryan, J. A., 2004. Spéciation spectroscopique et quantification du plomb dans des sols modifiés au phosphate. J. Environ. Qual. 33 (4), **p 1288-1295**.

Sezgin N., Ozcan H K., Demir G., Nemilioglu S., Bayat C., 2004. Détermination des concentrations de métaux lourds dans les poussières de la rue sur l'autoroute E-5 d'Istanbul. Environ. Int. 29 (7), **p 980**.

Shahid, M., Dumat C., Aslam M., Pinelli E., 2012. Évaluation de la spéciation du plomb par des ligands organiques à l'aide de modèles de spéciation. Chem. Speciat. Bioavailab. 24 (4), **p 248-252**.

Shahid, M., T. Xiong, N. Masood, T., T. Leveque, K., Quenea. Austruy, A., et al., 2014. Influence des espèces végétales et des amendements du phosphore sur la spéciation des métaux et la biodisponibilité dans un sol touché par une fonderie : une étude de cas de contamination de la chaîne alimentaire. J. Sédiments Sédiments 14 (4), **p 655-665**.

Shahid M., Dumat C., Aslam M., Pinelli E., 2012. Évaluation de la spéciation du plomb par des ligands organiques à l'aide de modèles de spéciation. Chem. Speciat. Bioavailab. 24 (4), **p248-252**.

REFERENCES

- Shuman L.M.**, 1985. Fractionation method for soil microelements. *Soil Science*, **40**, p 11-22.
- Silvetti, M., Castaldi, P., Holm, S., Deiana, E., Lombi**, 2014. Lixiviabilité, bioaccessibilité et disponibilité des plantes en oligo-éléments dans des sols contaminés traités avec -produits et soumis à des conditions oxydantes / réductrices. *Geoderma* 214-215, p **204-212**.
- Sparks D.L.**, 1995. *Environmental soil chemistry*. New York, Academic Press, p **267**.
- Sparks D.L.**, 1998. *Environmental soil chemistry*. New York, Academic Press, p **267**.
- Sposito G.**, 1989. *The chemistry of soil*, New York: Oxford University Press Inc, p **277**.
- Stevenson F.J.**, 1994. *Humus Chemistry – Genesis, composition, Reactions*. John Wiley & sons, INC., New York, 2^{ème} Edition, p **496**.
- Stumm W et Morgan J.**, 1996. *Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, John Wiley & Sons, Inc., p **1022**.
- Sun Y.**, 2017. Évaluation des risques écologiques liés à la pollution par les métaux lourds dans le sol, sur la base d'une simulation. *Pol. J. Environ. Goujon*. 26 (4), **p1694**.
- Tardy Y.**, 1980. *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*. Tarbes: Editions Elements, p **239**.
- Taspinar F., Bozkurt Z.**, 2018. Pollution par les métaux lourds et évaluation des risques pour la santé liés à la poussière de route sur certaines autoroutes à Düzce (Turquie), *Environmental Forensics*. 19 (3), **p2**.
- Tang, X., Yang, J.**, 2012. Évaluation de la stabilité et des risques à long terme du plomb dans les déchets d'usines traités au phosphate soluble. *Sci. Total Environ*. 438, **p299–303**.
- Tessier A.**, Campbell PGC, Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem*, **51**, p **844**.
- Theissen G.**, 1995. Eaux usées et maraîchage. Attention aux métaux lourds et aux exigences sanitaires. *Nouvelles économiques, Afrique Agriculture*. **232**, p **12**.
- Tremel-Schaub A et Feix I.**, 2005. Contamination des sols : Transferts des sols vers les plantes. EDP Sciences/ADEME, France, p **12-29**.
- T.S.M .**, 1996. La réutilisation des eaux usées après épuration. Maroc, **2**, p **81-118**
- URE A.**, Quevauviller PH., Muntau H., Griepink B., 1992. Euroreport CEC Brussels, **14763**, p **85**.
- URE A., Quevauviller PH., Muntau H., Griepink B.**, 1993. Spéciation des métaux lourds dans les sols et les sédiments. Un compte rendu de l'amélioration et de l'harmonisation des techniques d'extraction entreprises sous les auspices du BCR de la

commission des communautés européennes. Intern. J. Environ. Anal. Chem., **51**, p **135-151**.

URE A.M., 1996. Schémas d'extraction unique pour l'analyse des sols et les applications connexes. La science de l'environnement total. **178**, p **3-10**.

Viala A., 1998. Éléments de toxicologie. 2^{ème} Edition, Lavoisier Tec et Doc.

Waterlot, C., C. Pruvot, H. Ciesielski, F. Douay, 2011. Effets d'un amendement du phosphore et du pH de l'eau utilisée pour l'arrosage sur la mobilité et la biodisponibilité du Cd, du Pb et du Zn dans une cuisine hautement contaminée sols de jardin. Ecol. Eng. 37 (7), p **1081-1093**.

Wei X., Gao B., Wang P., Zhou H., Lu J., 2015. Caractéristiques de la pollution et évaluation des risques pour la santé liés à la présence de métaux lourds dans les poussières de rues de différentes zones fonctionnelles à Beijing, en Chine. Ecotoxicol. Environ. Saf. 112 187.

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, **94 (3)**, p **223-238**.

Xiaojuan Su, Jun Zhu, Qingling Fu, Jichao Zuo, Yonghong Liu, Hongqing Hu., 2015. Immobilization of lead in anthropogenic contaminated soils using phosphates with/without oxalic acid. journal of environments. **28**, p **64-73**.

Xi Chen, Xinghui Xia, Ye Zhao, Ping Zhang., 2010. Concentrations de métaux lourds dans les sols routiers et corrélation avec le trafic urbain à Pékin, Chine. Journal des Matériaux Dangereux, **181**, p **640-646**.

Yousfi R., El Ouear Z., Dahri N., Ouddane B., Rigane H., 2019. Évaluation des risques écologiques associés aux métaux lourds dans le sol et les sédiments d'une mine tunisienne désaffectée. Pol. J. Environ. Goujon. 28 (4), p **2982**.

Zella L., 1991. La réutilisation des eaux usées épurées en micro-irrigation : Thèse de magister. p **246**.

PUBLICATION



Abstrait

Ce travail étudie actuellement les concentrations et les formes de métaux lourds comme le plomb, le zinc, le chrome, le cobalt, le nickel, le cadmium et le cuivre dans les sols agricoles à proximité de zones de trafic intense. Dans deux grandes villes de l'ouest algérien, Tlemcen et Sidi Bel Abbés. On a analysé quatre échantillons de sol (E1 et E2) cultivés avec des raisins (E3 et E4) cultivés avec du blé. La concentration moyenne de plomb, de cadmium, de chrome et de cuivre dans ces terres agricoles dépassait les normes de qualité environnementale du sol en Europe. La moyenne des concentrations totales de nickel, de cobalt et de zinc est inférieure aux normes de qualité environnementale du sol en Europe. De plus, cela concorde avec les résultats obtenus sur les degrés de contamination et le risque écologique potentiel d'un seul métal lourd (E_r^i), E_r^i ont été classés comme considérables

($80 \leq E_r^i < 160$), élevés ($160 \leq E_r^i < 320$); que la moyenne de Pb dans tous les échantillons de sol est de 68,67 et de 162,91 pour le Cd. Un résultat, l'ERI des quatre échantillons de sol fournit élevé dans tous les cas. Lorsqu'on utilise une extraction séquentielle, nos résultats montrent que les composés de cadmium sont préférentiellement concentrés dans la fraction carbonate, fraction extractible à l'acide et phase résiduelle du sol, entraînant un risque en raison de sa valeur élevée, Co : concentré dans les phases de réductibles et oxydables. Le Pb, le Zn, le Cu et le Ni sont fortement concentrés dans les deux phases restantes, qui sont faibles en phases réductibles et oxydables. Ces résultats montrent que ces minéraux sont moins facilement disponibles dans le sol examiné. Le test de dépollution indique que l'RPA a un potentiel plus élevé en immobilisant les ETM, bien qu'une légère augmentation du phosphate hydrosoluble au début de l'incubation soit comparable à celle des autres traitements. Les résultats ont également permis de vérifier que l'application de deux phosphates augmentait légèrement les fractions résiduelles des ETM et que l'ajout d'OA avait un effet limité sur la répartition des fractions des ETM.

Mots clés : métaux lourds ; sol ; contamination ; extraction séquentielle ; trafic routier ; phosphate

Abstract

We are investigating the concentrations and forms of heavy metals lead, zinc, chromium, cobalt, nickel, cadmium and copper in agricultural soils near intensive traffic areas. In two major cities in western Algeria, Tlemcen and Sidi Bel Abbas. We analyzed four soil samples (E1 and E2) cultivated with grapes, (E3 and E4) grown with wheat. The average concentration of lead, cadmium, chromium and copper in these agricultural lands exceeded the environmental quality standards of the soil in Europe. The average of total concentrations of nickel, cobalt and zinc are less than the environmental quality standards of the soil in Europe. Moreover, this is consistent with the obtained results of the contamination degrees and the potential ecological risk of a single heavy metal (E_r^i), E_r^i were classified as considerable ($80 \leq E_r^i < 160$), high ($160 \leq E_r^i < 320$); that, E_r^i average for Pb in all soil samples is 68.67 and 162.91 for the Cd. A result, The ERI of the four soil samples provide high in all cases. When using a sequential extraction, our results show that cadmium compounds are preferentially concentrated in the carbonate fraction, Acid-extractable fraction and residual phase of the soil, causing a risk because of its high value, Co: concentrated in the phases of reducible and oxidizable. Pb, Zn, Cu and Ni are highly concentrated in the remaining two remaining phases, which are weak in reducible and oxidizable phases. These results show that these minerals are less readily available in the examined soil. Depollution test indicates that RPA has a higher potential for immobilizing MTEs, although a slight increase in water-soluble phosphate at the beginning of incubation is comparable to other treatments. The results also made it possible to verify that the application of two phosphates slightly increased the residual fractions of the MTEs and that the addition of OA had a limited effect on the distribution of the fractions of the MTEs.

Keywords: Heavy metals; soil; contamination; sequential extraction; road traffics; phosphate

ملخص

يبحث هذا العمل في تراكيز وأشكال المعادن الثقيلة الرصاص والزنك والكروم والكوبالت والنيكل والكاديوم والنحاس في التربة الزراعية بالقرب من مناطق المرور الكثيفة. في مدينتين رئيسيتين في غرب الجزائر، تلمسان وسيدي بلعباس. قمنا بتحليل أربع عينات من التربة E1 و E2 المزروعة بالعبّ، E3 و E4 المزروعة بالقمح. تجاوز متوسط تركيز الرصاص والكاديوم والكروم والنحاس في هذه الأراضي الزراعية معايير الجودة البيئية للتربة في أوروبا. متوسط التراكيز الإجمالية للنيكل والكوبالت والزنك أقل من معايير الجودة البيئية للتربة في أوروبا. علاوة على ذلك، هذا يتسق مع النتائج التي تم الحصول عليها من درجات التلوث والمخاطر البيئية المحتملة لمعدن ثقيل واحد، (E_r^i) تم تصنيفه على أنه كبير ($80 \leq E_r^i < 160$)، مرتفع ($160 \leq E_r^i < 320$)؛ هذا، متوسط E_r^i لل Pb في جميع عينات التربة هو 68.67 و 162.91 للكاديوم. ونتيجة لذلك، فإن ERI لعينات التربة الأربعة توفر نسبة عالية في جميع الحالات. عند استخدام الاستخراج المتسلسل، تظهر نتائجنا أن مركبات الكاديوم تتركز بشكل تفضيلي في جزء الكربونات، الكسر القابل للاستخراج الحمضي والمرحلة المتبقية من التربة، مما يتسبب في خطر بسبب قيمته العالية، Co يتركز في مراحل الاختزال والقابلة للتأكسد. تتركز Pb و Zn و Cu و Ni بشكل كبير في المرحلتين المتبقيتين، وهي ضعيفة في المراحل القابلة للاختزال والقابلة للتأكسد. هذه النتائج تظهر أن هذه المعادن أقل سهولة في التربة المدروسة. يشير اختبار التنظيف إلى أن RPA لديه إمكانية أكبر لشل حركة المعادن الثقيلة، على الرغم من أن الزيادة الطفيفة في الفوسفات القابل للذوبان في الماء في بداية الحضارة قابلة للمقارنة مع العلاجات الأخرى. مكنت النتائج أيضاً من التحقق من أن تطبيق الفوسفات زاد قليلاً من الكسور المتبقية من المعادن الثقيلة وأن إضافة الزراعة العضوية كان لها تأثير محدود على توزيع كسور المعادن الثقيلة.

كلمات مفتاحية: المعادن الثقيلة. التربة؛ تلوث؛ استخراج متسلسل، حركة المرور. الفوسفات