

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement



MEMOIRE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

THÈME

**CONTRIBUTION A L'ETUDE SUR L'EMISSION ET LE TRANSFERT
DANS LES SOLS DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES (ETM)
EN DOMAINE ROUTIER (la route national N° 23, la wilaya de Tiaret)**

Présenté par :

Mr AMCHA Mustapha

Soutenu le 01 / 07 / 2012, devant le jury composé de :

Présidente :	Mme Amina Negadi	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examinatrice :	Mme Sofia Kara Slimane	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen
Examineur :	Mr Belkacem Benguella	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen
Encadreur :	Mme Kheltoum Bouhadjera	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement(CIE) de l'Université de Tlemcen, sous la direction de Mme Mokhtari Malika, Professeur à l'Université de Tlemcen.

Il est donc pour moi un grand honneur de faire hommage à feu professeur Yacouta Nour Aicha.

Je tiens à remercier vivement Mme Bouhadjera Kheltoum, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, qui m'a proposé ce sujet de recherche si passionnant et intéressant, et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance pour le suivi constant et les conseils dont j'ai pu bénéficier au cours de ce travail.

Je remercie Mme Negadi Amina, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également au Mr Benguella Belkacem et Mme Kara Slimane Sofia, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Les analyses des métaux lourds par spectrophotométrie d'absorption atomique ont été faites au niveau de la mine d'Alabed. Je remercie mon ami Khenadki Amine, pour son aide à faire ces analyses.

Enfin, je tiens également à remercier tous les camarades du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement pour la bonne humeur et les bons moments passés ensemble et je suis spécialement reconnaissant envers ma famille qui a toujours été présente.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragements et qui m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.

A mes chères sœurs et mes frères.

A toute ma famille.

A tous mes amis : Bouazza, Sofiane, Miloud et Abdelkader.

SOMMAIRE

Introduction	7
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I-1-la pollution des sols en milieu routier	10
I-1-1-Origine des éléments traces métalliques a proximité des axes routiers	12
<i>a- La pollution accidentelle</i>	12
<i>b - La pollution saisonnière</i>	13
<i>c - La pollution temporaire</i>	14
<i>d - La pollution chronique</i>	14
d-1- Pollution chronique liée aux véhicules	15
d-2- Pollution chronique liée aux infrastructures routières	26
I-1-2-Les éléments en traces métalliques	29
I-1-3-Définitions d'un sol pollué ou contaminé	35
I-1-4- Modes de transport des polluants vers les sols	36
I-2-Mécanismes de fixation et de relargage des métaux dans le sol	38
I-2-1-Adsorption non spécifique	38
I-2-2- Adsorption spécifique	40
I-2-3- Complexation	42
I-2-4- La précipitation et la co-précipitation	44
I-2-5- Principaux facteurs influençant la rétention des éléments en traces métalliques	45
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II-1- Origine des échantillons	51
II-2- Caractérisation physico-chimique des échantillons	52
II-2-1- Granulométrie	52

II-2-2-Acidité du sol	54
II-2-3- Humidité résiduelle	55
II-2-4- La surface spécifique totale (SST)	55
II-2-5- Activité argileuse (Valeur au bleu VBS)	56
II-2-6- Détermination de la densité des grains solides (argilosité)	57
II-2-7- Masse volumique des granulats	58
II-2-8- Détermination de la teneur en carbonate (Méthode du calcimètre)	59
II-2-9-La conductivité et la salinité	59
II-3- Caractérisation de la pollution métallique des sols	60
II-3-1- Appareillages	61
II-3-2- Détermination des teneurs totales en éléments traces	64
II-3-3- Evaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux	64
<i>a- Extraction séquentielle « spéciation » des ETM</i>	65
<i>b- Extraction simple - Spéciation fonctionnelle</i>	71
<i>c- Biodisponibilité des ETM retenue sur le milieu</i>	73
Chapitre III : Résultats et discussions	
III.1- Caractéristiques physico-chimiques des sols	76
III-1-1- Etude granulométrique	76
III-1-2- Humidité résiduelle (H)	81
III-1-3- La surface spécifique totale (SST)	82
III-1-4- Détermination de la densité des grains solides (argilosité) (d_G)	83
III-1-5- Masse volumique des granulats	83
III-1-6- Teneur en carbonate	84

III-1-7- La conductivité et la salinité	85
III-1-8- Acidité des sols (pH)	85
III-2- Caractéristiques de la pollution métallique des sols	86
III-2-1- Extraction a l'eau régale	86
III-2-2- Spéciation opérationnelle (extraction séquentielle)	90
III-2-3- Spéciation fonctionnelle	98
CONCLUSION	105
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	107

INTRODUCTION

Le trafic routier, la corrosion des véhicules peuvent être la source de différentes nuisances et pollutions des sols. La construction, l'utilisation et l'entretien des infrastructures routières engendrent des perturbations susceptibles de porter atteinte aux ressources naturelles, aux systèmes écologiques et à l'homme. Ils sont à l'origine à la fois d'une pollution atmosphérique des eaux et des sols par des éléments traces métalliques. Le fort développement de ce secteur ces dernières années, en fait à l'heure actuelle l'une des principales sources de pollution.

L'augmentation des déplacements est telle que les émissions polluantes s'accroissent, malgré les progrès techniques réalisés sur les véhicules et les carburants pour les limiter. Les progrès à venir ne permettront pas d'inverser la tendance sans la diminution ou au moins la stabilisation du volume de circulation. Il apparaît un conflit inéluctable entre, d'une part, le désir et le besoin d'accroître la mobilité des biens et des gens et d'autre part, la nécessité de réduire la pollution générée. Cependant à proximité des axes routiers, les éléments métalliques proviennent principalement de la pollution chronique et les chaussées peuvent directement intervenir dans la rétention des éléments traces métalliques.

La pollution des sols par les éléments traces métalliques (ETM) est l'un des problèmes majeurs de notre époque. Les sources d'émissions des ETM sont multiples : l'industrie, le chauffage, les transports, les pratiques agricoles, les boues et les composts urbains et l'altération de la roche mère.

Toutefois, ces métaux lourds 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.

Dans ce travail, on essaiera de déterminer les teneurs totales, la fraction disponible en ETM tels que le cuivre, le cobalt, le chrome, le zinc et leurs spéciation dans un sol routier à fin d'appréhender le risque de danger pour l'environnement et l'homme.

Pour cela, nous avons choisi un site, la chaussée proche de la route nationale N° 23 de la ville de Tiaret.

Ce site est localisé sur des chaussées proches des terres agricoles et de la route nationale, supportant un trafic journalier moyen important de véhicules pour l'ensemble des deux sens de circulation et de comparer les valeurs trouvées avec les normes.

Ce mémoire est organisé ainsi en trois chapitres :

- L'analyse bibliographique du premier chapitre présente les origines de la pollution des sols en milieu routier, ainsi que les mécanismes de fixation et de relargage des éléments traces métalliques (ETM) dans les sols.
- Le deuxième chapitre présente la méthodologie suivie, les matériaux étudiés ainsi que leurs caractérisations par les différentes méthodes d'analyse.
- Le troisième chapitre, présente les résultats obtenus ainsi que les interprétations et discussions qu'ils peuvent susciter.

Enfin, en guise de conclusion générale nous proposerons une synthèse des résultats acquis.

Chapitre I

SYNTHÈSE

BIBLIOGRAPHIQUE

I-1- la pollution des sols en milieu routier

Généralité sur les sols et leurs constituants

Le sol est la formation superficielle qui recouvre l'écorce terrestre. Il se forme sous l'effet de l'altération de la roche mère (ou minéraux primaires) soumise à des agressions physicochimiques, mécaniques, climatiques (température, humidité...) et biologiques [1].

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

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

Le sol est donc un milieu très complexe où il est possible de distinguer pour la fraction solide une partie dite « inerte » constituée essentiellement des minéraux primaires (quartz, feldspaths, micas...) qui proviennent de la roche mère et une partie dite « active » constituée des argiles et des matières organiques [1].

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

- la fraction organique vivante, composée de la microflore du sol, de sa faune et des racines des plantes supérieures, (des polymères organiques de type hydrates de carbone : cellulose, hémicellulose, lignine, ...)
- la fraction organique morte, constituée des débris organiques d'origines animale ou végétale, plus ou moins décomposés en humus sous l'action des micro-organismes du sol. Cette fraction est par contre constituée d'une grande variété de polymères organiques beaucoup plus complexes et moins bien définis. Les « composés humiques », qui se distinguent par leur structure et leur persistance représentent seulement une partie de l'humus [2]. Parmi ces composés, on distingue principalement trois familles de molécules, dont les proportions varient suivant les sols : les humines, les acides fulviques et les acides humiques [3-4].

Les substances humiques (SH)

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

Depuis plusieurs dizaines d'années, de nombreuses recherches ont été entreprises, par des méthodes très diverses, pour déterminer la structure des substances humiques [5-6-7]. Pourtant, malgré la modernisation des techniques d'investigation, leur structure chimique n'est toujours pas complètement éclaircie [8-9-10].

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

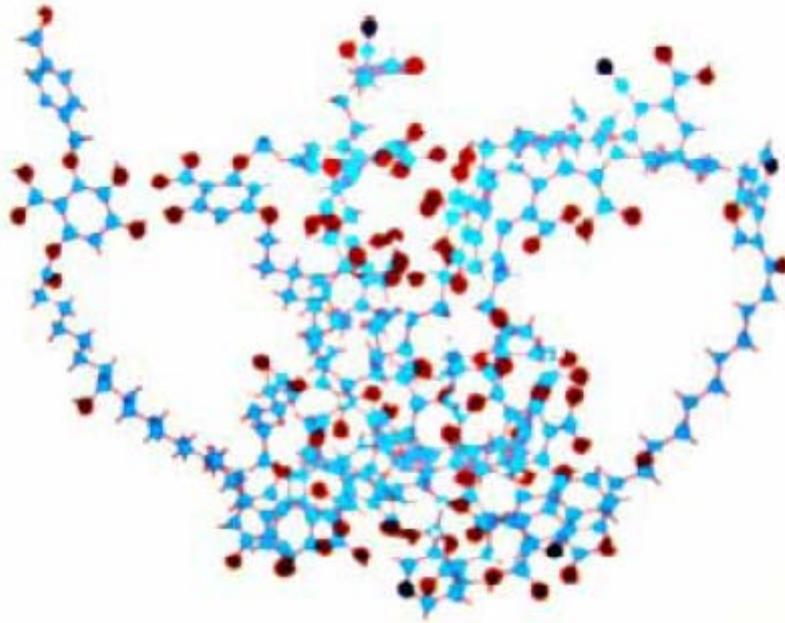


Figure 1 : Modèle d'acides humiques selon Schulten et Schnitzer [12].

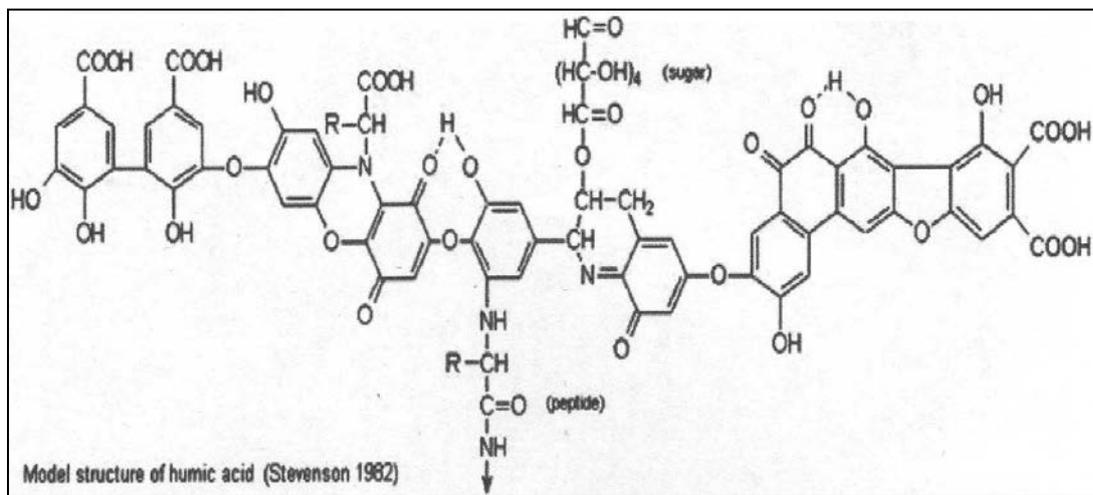


Figure 2 : Modèle structural des acides humiques selon Stevenson [S].

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

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

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

Les métaux et les métalloïdes lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol. Toutefois, les concentrations les plus importantes rencontrées dans les sols sont liées à l'activité humaine : stockage de déchets industriels et urbains, pratiques agricoles, pollutions dues à des retombées atmosphériques (essence au plomb, poussières des industries métallurgiques, incinérations des ordures ménagères, etc.) [12].

Différents types de pollution peuvent être à l'origine de nuisances en milieu routier dont on cite la pollution temporaire, chronique, saisonnière ou bien accidentelle [13].

a- La pollution accidentelle : Elle est consécutive à un accident de la circulation au cours duquel des matières dangereuses sont déversées avec des conséquences plus ou moins graves, selon la quantité et la nature du produit mis en jeu et la sensibilité du milieu récepteur. Du fait du caractère aléatoire et peu probable de ce type de pollution (probabilité d'un accident avec déversement par an pour 100 km d'autoroute), il est apparu difficile de prendre en compte ce type de pollution [13].



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

Ils interagissent directement avec les polluants étudiés. D'autres effets néfastes leur sont par ailleurs attribués : ils peuvent détruire la végétation aux abords de la chaussée, nuire à la nutrition des plantes, déstructurer le sol et charger les eaux souterraines en chlorure [14].

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

	(Hedley et Loekley, 1975)	(Stotz et Krauth, 1994)	(Pagotto, 1999)
Plomb	8,7	4,0	1,6
Zinc	8,7	<10	<0,3

Cuivre	-	2	0.6
Cadmium	-	0.2	0.1

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

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



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

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

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

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

Les autres polluants métalliques tels que le cuivre, le nickel et le chrome sont également présents dans ces émissions chroniques, mais en plus faibles quantités [15].

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

La pollution chronique est fortement influencée d'une part par les évolutions du parc automobile, des carburants, des infrastructures routières et de la circulation ; et d'autre part par d'autres facteurs que le climat et la topographie [15].

d-1- Pollution chronique liée aux véhicules

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

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

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

Tableau 2 : Matières premières utilisées en construction des automobiles [16].

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

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

a- Le pneumatique

Le pneumatique se compose d'une chambre à air et d'une enveloppe, constituée par une carcasse et des tringles recouvertes de plusieurs couches de caoutchouc dont la bande de roulement. Malgré la confidentialité de la fabrication, il est possible de présenter quelques données générales sur la composition de l'enveloppe [16].

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

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

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

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

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

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

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

Par ailleurs, Degobert signale l'introduction d'additifs tels que le naphtéate et l'octoate de cadmium comme stabilisants du caoutchouc [17].

Du fait de l'usure mécanique (frottement sur la chaussée), des changements de température, de l'oxydation et de réactions radicalaires, combinés avec la perte des ingrédients de protection de la gomme, le caoutchouc du pneumatique, plus particulièrement de la bande de roulement, s'altère graduellement, lors de son utilisation. Des particules d'usure dont la composition chimique dépend non seulement de la formulation initiale de la gomme, mais aussi de l'âge et des conditions physiques et chimiques auxquelles le pneumatique a été soumis sont générées. Ces particules sont principalement de nature organique (à 60 % environ, selon Hildemann et al.) [18].

Selon Rogge et al., la principale classe de composés identifiée dans la composition organique est celle des n-alcanes (de C₁₉ à C₄₁) [19]. Ces alcanes sont ajoutés lors de la fabrication du pneumatique, comme agents antioxydants et protecteurs contre les ultraviolets. Puis ensuite la classe des acides n-alcanoïques, également employés comme additifs, puis celle des résines naturelles. Une autre classe de composés peut être remarquée, celle des

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (H.A.P) qui proviennent soit d'additifs organiques dérivés du pétrole, soit de contaminants du noir de carbone. Il y a environ 200 µg d'H.A.P. par g de poussière d'usure de pneumatiques.

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

Tableau 3 : Teneurs en métaux traces de la gomme de pneumatique, en µg/g.

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

⁽¹⁾ concentrations estimées à partir des données publiées par Muschack [20].

Les différentes teneurs rencontrées dans la littérature apparaissent relativement cohérentes. Sadiq et al. soulignent la variabilité des teneurs, selon la marque et le lot considérés [21].

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

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

Il y a donc dissémination des résidus d'abrasion des pneumatiques dans l'environnement routier, à proximité plus ou moins immédiate de la source d'émission : selon Pereira, 95 % se déposeraient sur la route et ses abords (particules de 30 à 70 µm) et les autres 5 % resteraient en suspension dans l'atmosphère et seraient transportés à plus longue distance [22].

- Quantités de polluants disséminés

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

Tableau 4 : Taux d'usure des pneumatiques, en mg / véh.km.

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

⁽¹⁾ chiffre cité par Brinkmann [23] ;

⁽²⁾ estimation à partir des données publiées par Muschack [20] ;

⁽³⁾ chiffre cité par Lindgren [24] ;

⁽⁴⁾ selon conditions d'utilisation du véhicule.

Pour de nombreuses références les modalités d'estimation de l'usure ne sont pas explicitées. Seuls Wada et Miura donnent des valeurs modulées en fonction du type de parcours, routier ou autoroutier, et du type de véhicule [25]. Ils soulignent ainsi une usure environ deux fois plus élevée sur autoroute que sur route, et deux fois plus importante pour un poids lourd que pour un véhicule léger. L'usure du pneumatique dépend par ailleurs de nombreux autres paramètres tels que l'état de la chaussée, les conditions de conduite (accélération/décélération, charge du véhicule, pression de gonflage des pneus...) dont l'impact n'est pas précisé [19].

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

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

Paramètre	Gamme d' émission
Cadmium	0,007 - 85
Chrome	4,3- 180
Cuivre	0,02- 465
Nickel	0,06 -170
Plomb	0,05 -1050

Zinc	10,3 -615
H.A.P.	4,8 -190

b- Les garnitures de frein

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

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

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

- de fibres (titanate de potassium ou fibres organiques en remplacement des fibres d'amiante, actuellement interdites) ;
- de vernis et résines servant de liant (résine de type formophénolique, caoutchouc et produits bitumineux) ;
- de charges minérales ou organiques, très nombreuses. Il peut s'agir, par exemple :
 - . de zinc, de cuivre ou de laiton, en fils ou en poudre, destinés à accroître la résistance et les qualités d'évacuation thermique ;
 - . de graphite, dont les propriétés lubrifiantes régularisent le frottement ;
 - . de charbon qui permettent d'agir sur la valeur du coefficient de frottement ;
 - . de silice, d'oxyde de fer, de talc qui apportent leurs qualités d'auto-polissage [16].

Lors de décélérations, les garnitures de freins sont soumises à une friction intense à l'origine d'une production de chaleur et d'une usure associée. Différents mécanismes d'usure interviennent tels que l'usure abrasive, thermique... . Des émissions de particules et de gaz sont générées [26].

Parmi les gaz émis, on peut citer le dioxyde de carbone, l'eau, des composés organiques volatiles dont le benzène, le toluène, le méthane, le butane et l'hexane. Les particules sont principalement de nature minérale. Il y a seulement 13 % environ de composés organiques constitués majoritairement par des organométalliques à base de fer, silice, magnésium et baryum [18].

Les teneurs en H.A.P. sont très faibles, voire négligeables [19]. Par contre, de nombreux métaux traces sont présents. Leurs teneurs, en l'absence de données, peuvent être considérées analogues à celles des matériaux neufs (Tableau 6).

Tableau 6 : Teneurs en métaux traces des garnitures de freins, en µg/g.

Référence	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Shaheen [1975]	2200	30600	7454	1050	124
Muschack [1990] ⁽¹⁾	2000	30600	7460	1060	130

(1) concentrations estimées à partir des données publiées par Muschack [1990] [20].

Les particules générées se retrouvent intégralement réparties dans l'environnement routier, dans le cas des freins à disque. Pour les freins à tambours, une petite quantité des particules (environ 11 %) est retenue dans les tambours [19].

- Quantités de polluants disséminées

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

Tableau 7 : Taux d'usure des garnitures de freins, en mg /veh .km .

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

⁽¹⁾ chiffre cité par Hewitt et Rashed [27];

⁽²⁾ estimation à partir des données de Muschack [20].

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

Tableau 8 : Flux polluants résultant de l'abrasion des garnitures de freins, en µg/veh.km.

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

c- La carrosserie et autres pièces métalliques

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

La corrosion désigne une altération d'un métal ou d'un alliage par suite d'une réaction avec le milieu environnant [28]. Elle peut se développer suivant différents processus chimiques, électrochimiques ou biologiques qui n'interviennent en général pas indépendamment les uns des autres [29].

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

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

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

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

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

a- Les différents types d'émission

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

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

a-1- Les émissions à l'échappement

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

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



- En réalité les conditions réelles de la combustion ne donnent pas uniquement ces produits (gaz carbonique et de la vapeur d'eau), car il faut tenir compte de :

- la composition du combustible et notamment de la présence de soufre et d'additifs divers ;
- des conditions de la combustion qui ne sont jamais optimales (d'où une combustion incomplète) ;
- des réactions possibles des constituants de l'air, aux hautes températures induites par la combustion du carburant.

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

- du monoxyde de carbone ;
- des hydrocarbures : ils résultent à la fois d'une combustion incomplète du carburant et de transformations chimiques plus ou moins complexes, à partir des différents hydrocarbures présents initialement dans le carburant.
- des produits d'oxydation partielle (esters, aldéhydes...).
- des oxydes d'azote : l'oxyde nitrique peut se former par réaction de l'azote présent dans l'air admis et de l'oxygène en raison des températures atteintes pendant les phases de combustion et de détente [16].
- de composés métalliques, notamment plombés, qui résultent de la combustion des additifs contenus dans le carburant. Ils sont principalement émis sous forme de composés inorganiques particuliers [31] : il peut s'agir dans le cas du plomb, de composés halogènes relativement solubles, d'oxydes moins solubles ou de sulfates et carbonates peu solubles [32].
- de composés soufrés : ils proviennent de l'oxydation du soufre présent dans le carburant et sont émis principalement par les moteurs diesel, sous forme notamment de dioxyde de soufre gazeux.
- des particules : elles ont pour origine la combustion imparfaite dans le moteur, suivie de condensation et d'adsorption sur toute la ligne des gaz d'échappement [33].

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

Tableau 9 : Composition volumique des gaz d'échappement [34].

Constituant	Moteur essence	Moteur diesel
-------------	----------------	---------------

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

-Les facteurs qui influencent les émissions à l'échappement

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

****les variables propres au véhicule :***

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

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

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

- Cas des métaux traces

Aucune mesure d'émission à l'échappement n'a été recensée dans le cas des métaux traces. En ce qui concerne le plomb, métal le plus étudié du fait de sa présence notable dans les essences plombées, il est généralement admis que 75 % du contenu en plomb du carburant consommé est émis à l'échappement [27].

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

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

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

	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
<i>Essence</i>						
[Shaheen, 1975]	-	11,3	3	7,5	500,6	7,5
[Ward, 1990]	0,018-<1	<0,001-<0,3	0,005-4,5	<0,01-19,1	-	<0,2-5,2
Valeur réglementaire	-	-	-	-	150	-
<i>Essence sans plomb</i>						
valeur réglementaire	-	-	-	-	13	-
<i>Gazole</i>						
[Shaheen, 1975]	-	11,3	6	6	9,1	9,1
[Ward, 1990]	0,009-0,039	0,0002-0,0017	0,002-0,5	0,04-4,2	-	0,17-2,3

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

- Selon Ter Haar et al. (1972, cités par Hedley et Lockley, 1975), les émissions de plomb dans l'atmosphère sont estimés à 29 mg /veh.km, à 70 km/h, en moyenne.

- Newton et al. (1974, cités par Hedley et Lockley, 1975) les ont évaluées à 68 mg /veh.km, sous accélération [35]. Cependant, on peut souligner l'importance de la vitesse et de l'accélération qui conditionnent considérablement les émissions en plomb.

Des études néerlandaises plus récentes donnent des données suivantes : pour un kilomètre moyen qui ne permet pas de distinguer le type de véhicule, les flux suivants sont déterminés : cadmium : 14,5 µg/km, chrome : 20,5 µg/km, cuivre : 3 µg/km, nickel : 20,5 µg/km, plomb : 2 892 µg/km, zinc : 27,7 µg/km [36].

D'autres données plus détaillées sont fournies par Ahlvik et al., quelque soit le véhicule considéré, essence ou diesel, ils estiment les émissions de métaux par kg de carburant consommé à 0,01 mg pour le cadmium, 0,05 mg pour le chrome, 1,7 mg pour le cuivre, 0,07 mg pour le nickel et 1 mg pour le zinc [37].

a-2- Les émissions évaporatives

Trois types d'émissions évaporatives peuvent être différenciés :

- les pertes journalières : elles sont associées aux variations journalières de la température ambiante ;
- les pertes en marche : elles correspondent à celles du véhicule en mouvement. Le carburant s'évapore du réservoir chauffé par la haute température ambiante et la chaleur du système d'échappement ;
- les pertes dues au refroidissement du véhicule après usage [38].

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

a-3- Les fuites de fluides

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

Tableau 11 : Teneurs en métaux traces de divers fluides, en µg/g [39].

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

Le dithiophosphate de zinc utilisé comme antioxydant dans les huiles de lubrification justifie la forte teneur en zinc de l'huile moteur. Les autres teneurs en métaux sont généralement

faibles. Du cadmium peut également être associé au zinc. Lagerwerf et Spetch reportent des teneurs en cadmium de l'huile comprises entre 0,07 et 0,26 ppm [40].

d-2- Pollution chronique liée aux infrastructures routières

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

d-2-1- La chaussée

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

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

Cependant, quand on considère la composition de l'enrobé et que l'on compare les quantités de métaux dans les granulats à celles contenues dans le bitume, il apparaît que le matériau granulaire pourrait être la source majeure de certains métaux [24]. Plusieurs auteurs indiquent des teneurs en métaux traces pour les enrobés (Tableau 12).

Tableau 12 : Teneurs en métaux traces des enrobés, en µg/g.

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

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

⁽²⁾ estimation à partir des données publiées par Muschack [20];

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

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

L'usure est un processus complexe qui fait intervenir :

- des phénomènes naturels (rayonnement solaire, hydrolyse...) qui contribuent au vieillissement des enrobés et provoquent une évolution de leurs propriétés (résistance...),
- des facteurs anthropiques, liés à la circulation automobile : les actions répétées des frottements des pneumatiques et des charges des véhicules finissent par causer des dommages graduels [41]. L'une des principales conséquences est l'arrachage de particules d'enrobés (Tableau 13).

Tableau 13 : Abrasion de la couche de roulement, en mg/km.

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

⁽¹⁾ estimation à partir des données publiées par Muschack [20];

⁽²⁾ pour des conditions hivernales.

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

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

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

Tableau 14 : Flux polluants résultant de l'abrasion des chaussées, en µg/veh.km.

Paramètre	Hydrocarbures	Cadmium	Chrome	Cuivre	Nickel	Plomb	Zinc
Flux	190-1200	0,0004-0,02	0,2-8,6	0,08-1,9	0,06-28,8	0,01-2,4	0,1-4,3

Les peintures de marquage au sol sont également une source potentielle de métaux, en particulier de plomb [42].

d-2-2- Les glissières de sécurité

Les glissières de sécurité aux bords des routes et des autoroutes sont couramment réalisées en acier galvanisé. Ces glissières sont soumises à l'action de l'air, de l'eau... et se corrodent. Les eaux de pluie qui ruissellent sur ces glissières entraînent des polluants métalliques, en particulier du zinc. Baladés et al. ont mesuré, au cours de différents épisodes pluvieux, les teneurs en zinc d'eaux de ruissellement recueillies à la base d'une glissière, sur l'autoroute. Ils ont déterminé les charges en zinc apportées par un kilomètre de glissière, en fonction de la hauteur d'eau précipitée (Tableau 15) [43]. Les charges croissent avec la

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

Tableau 15 : Charges en zinc provenant d'un kilomètre de glissière de sécurité, en fonction de la hauteur d'eau précipitée [43].

Hauteur totale précipitée (en mm)	5	10	15	20	25	30
Charge en Zn (en g/km)	66	83	87,7	95,7	97	98

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

I-1-2-1- Généralités

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

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

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

L'appellation « métaux lourds » est relativement floue [44]. Cette terminologie est souvent employée pour désigner un groupe de 65 micropolluants minéraux, de densité supérieure à 5 et pouvant former des sulfures [45-47]. L'arsenic (métalloïde) et le sélénium (élément non métallique) sont ainsi souvent classés abusivement dans cette catégorie [48].

Après modification de la classification de Pearson, proposaient d'abandonner le terme métaux lourds au profit d'une classification (Tableau 16) séparant les ions métalliques en trois classes [50]. Ces trois classes nommées A, B et C se différencient par la stabilité des complexes formés par des ions métalliques avec divers ligands.

Tableau 16 : Classification en fonction de l'affinité des ions métalliques pour différents ligands [49].

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

L'expression « Eléments en Traces Métalliques » (ETM) paraît être un bon compromis pour définir à la fois des éléments métalliques indispensables, des métaux non indispensables et des éléments non métalliques [46]. Les ETM présents dans les sols peuvent être classés dans deux groupes : les fonds géochimiques et les apports anthropiques.

Dans les sols, les métaux sont naturellement présents, sous des formes relativement peu mobiles et à faibles ou très faibles teneurs. Leur origine est liée à leur présence dans la roche mère, à des apports et des enrichissements associés aux phénomènes d'érosion, d'altération, d'éruption et de retombées volcaniques [46]. Mais ils ont aussi été souvent extraits de gisements ou déplacés d'un sol à l'autre par des actions anthropiques.

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

- les sources directes d'origine agricole comme les amendements organiques, les engrais minéraux, les pesticides, et ainsi que l'épandage des déchets et des boues ;
- les sources indirectes par transport atmosphérique d'émissions des véhicules à moteur ou industrielles (activités minières, métallurgiques, dépôts de résidus urbains ou industriels) ;
- les sources par ruissellement des eaux superficielles sur des surfaces imperméabilisées chargées [51-52].

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

Les éléments traces métalliques sont présents dans les sols sous différents états, dans leur phase solide et leur phase liquide. La quantité existante dans la solution du sol représente normalement un infime pourcentage de sa totalité [53]. Les métaux se concentrent donc dans la phase solide du sol où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales (fig.3).

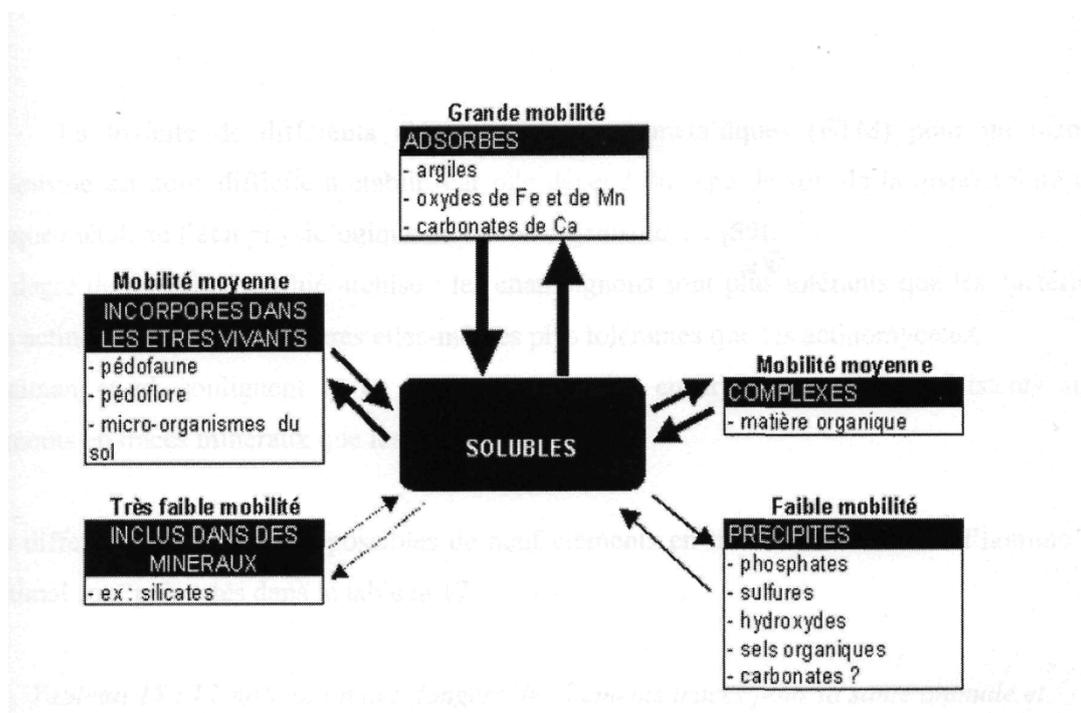


Figure 3 : Localisation des ETM dans les sols [53].

Selon Sposito, dans le sol, la concentration en ETM varie avec la profondeur [2]. En raison de leur très forte liaison avec les différentes phases solides, les ETM issus d'apports extérieurs vont s'accumuler en surface du sol, leur concentration va donc décroître avec la profondeur. Au contraire, dans le cas de sols formés à partir de roches mères, particulièrement riches en éléments métalliques, la teneur en ETM accroît avec la profondeur.

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

L'accumulation des métaux dans les sols a pour conséquence des effets préoccupants sur l'équilibre des écosystèmes et sur leurs populations [54-55].

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 [54]. Certaines activités enzymatiques microbiennes du sol sont particulièrement sensibles à l'apport de métaux : l'activité nitrogénase des bactéries fixatrices d'azote, les enzymes impliquées dans la biodégradation de composés organiques, ... [56].

D'autres effets toxiques des métaux pour les micro-organismes sont également relevés tels que : la création de complexes spécifiques pouvant perturber les fonctions cellulaires, la compétition entre les cations métalliques et les nutriments essentiels sur les sites disponibles de la membrane cellulaire, ... [54-55].

La toxicité de différents éléments en traces métalliques (ETM) pour un même organisme est donc difficile à établir, car elle dépend du type de sol, de la disponibilité de chaque métal, de l'état physiologique du micro-organisme,... [57].

Le degré de tolérance est hiérarchisé : les champignons sont plus tolérants que les bactéries non actinomycètes, ces dernières elles-mêmes plus tolérantes que les actinomycètes. Doelman *et al.* soulignent qu'en règle générale, les eucaryotes sont plus résistants aux éléments en traces minéraux que les procaryotes [58].

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

Tableau 17 : Identification des dangers des éléments traces pour la santé animale et humaine [46].

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

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

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

Bourrelier et Berthelin soulignent que ces effets toxiques dépendent étroitement de l'espèce considérée, de la voie d'exposition (inhalation, ingestion, pénétration cutanée, ...) et des niveaux d'expositions [46]. Il est ainsi distingué une toxicité aiguë (absorption en forte dose sur un court laps de temps) et une toxicité chronique (absorption à faible dose sur temps plus long). Il est important de souligner que la teneur ou dose n'est pour les éléments qu'une des caractéristiques de sa toxicité : dans de nombreux cas, il est essentiel de connaître sa spéciation, déterminante pour sa mobilité et sa biodisponibilité. C'est le cas par exemple de l'arsenic, beaucoup plus toxique (et plus soluble) sous forme de As (III) que sous la forme de As (V) [59-60].

D'après Bourrelier et Berthelin, quatre éléments se détachent nettement en ce qui concerne les risques pour la santé de certaines tranches de la population : le mercure, le plomb, le cadmium et l'arsenic. D'autres éléments souvent étudiés ne présentent des risques pour la santé que dans des situations rares, voire exceptionnelles : c'est le cas du chrome et du nickel, éléments en traces minéraux relativement abondants ; ou du sélénium, zinc et cuivre, oligo-éléments indispensables, dont la carence alimentaire présente un risque plus courant que la toxicité par excès [46].

En fin, tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilation de l'organisme. Cela est particulièrement vrai pour les éléments traces. Les éléments les plus souvent rencontrés comme phytotoxiques sont le cuivre, le manganèse, le nickel et le zinc [61]. En raison de la faible exposition humaine par ingestion directe, le nombre d'éléments traces pouvant potentiellement contaminer l'homme est limité. Les métaux les plus toxiques pour l'homme sont le cadmium, le plomb et le mercure. Le plomb est un neurotoxique, spécialement dangereux pour les enfants, en raison de leur exposition plus

fréquente ; contact direct avec les sols, ingestion de poussières de peinture à base de plomb ou de gaz d'échappement [62]. Le plomb n'est pas aussi toxique que le cadmium ou le mercure, et c'est probablement pour cela et pour ses nombreuses propriétés utiles commercialement qu'il est le plus utilisé des trois. En ce sens, le plomb présente un risque préoccupant pour la population.

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

Tableau 18 : Principaux effets associés aux éléments listés [63].

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

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

Le sol constitue une interface entre la roche, l'atmosphère et l'hydrosphère. Il s'est formé à partir des roches et comprend des constituants secondaires minéraux ou organiques dotés de propriétés spécifiques. Les éléments traces métalliques présents dans les roches, se concentrent au cours de la pédogenèse dans certains horizons et constituent des stocks, appelés fonds pédogéochimiques, qui préexistent dans le profil avant toute intervention humaine. D'après Baize, le fond pédogéochimique naturel local résulte de phénomènes naturels géologiques et pédologiques [64]. Les teneurs en plomb et en zinc des fonds pédogéochimiques peuvent être extrêmement variables d'un sol à l'autre (Tableau 19).

Tableau 19 : Gammes de fondpédogéochimique naturel observés par différents auteurs (mg/kg).

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

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

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

Selon Baize, « contamination » doit être employée pour les sols lorsqu'il y a des apports anthropiques importants mais sans effet apparent pour l'environnement. Par contre, il préconise le terme « pollution » lorsque des apports liés à des activités humaines ont des effets négatifs visibles sur l'environnement [64]. A la notion de contamination on peut associer deux idées :

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

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

Pour Rivière, le polluant est défini comme un élément dangereux susceptible de présenter un risque pour les milieux et les organismes vivants [66]. Les termes «polluant» et «contaminant» sont la plupart du temps synonymes.

Des normes fixant les teneurs limites en métaux lourds dans les sols ont été définies dans divers pays (Allemagne, Pays Bas, Suisse, Canada...). Cependant la seule norme française relative à la qualité des sols est la norme AFNOR, qui a pour but de fixer les règles relatives à l'épandage des boues de stations de traitement des eaux usées urbaines sur les sols à vocation agricole. Elle précise les teneurs totales maximales en éléments traces dans les boues et dans les sols susceptibles de les accueillir (Journal Officiel des Communautés Européennes du 12 juin 1986, réactualisé par l'arrêté du 8 Janvier 1998). Cette norme est très spécifique. C'est pourquoi en l'absence d'une norme française, ayant un domaine d'application plus étendu, les critères les plus communément utilisés pour juger si un sol est significativement contaminé ou pas, proviennent des normes néerlandaises présentées dans le tableau 20.

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

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

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

Les éléments traces métalliques sont transportés vers les sols selon deux processus [51, 67-69]. Le premier, concerne les retombées sèches ou humides. En effet, depuis le début de l'ère industrielle et le développement des transports, les apports atmosphériques se sont notablement amplifiés.

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

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

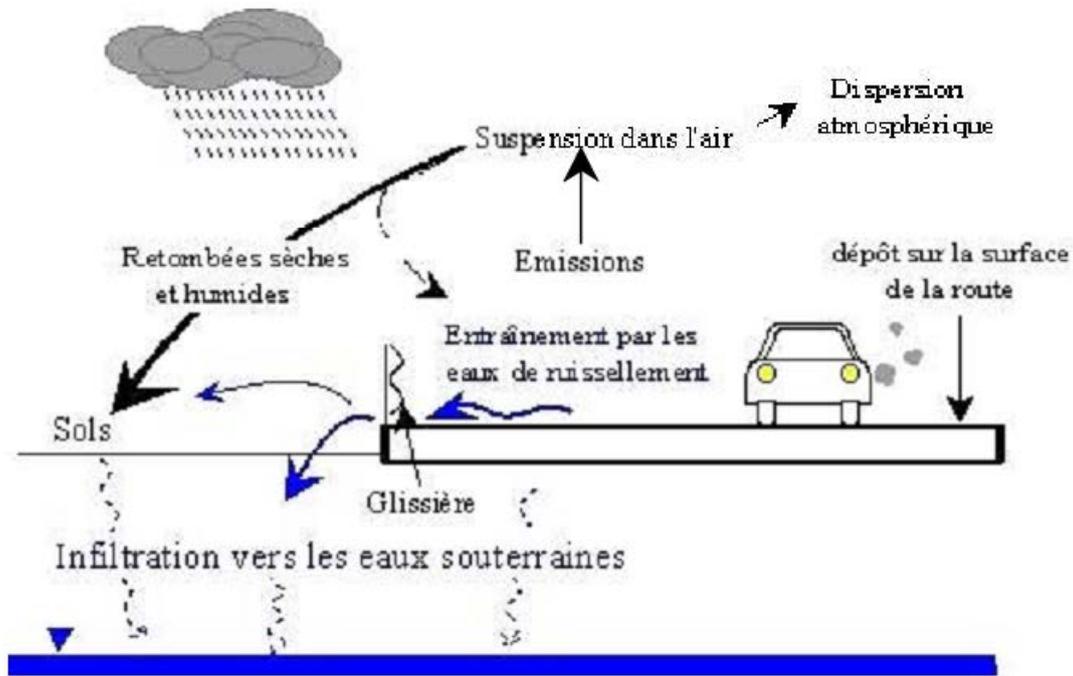


Figure 4 : Mode de transfert des émissions polluantes vers les sols et les eaux souterraines.

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

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

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

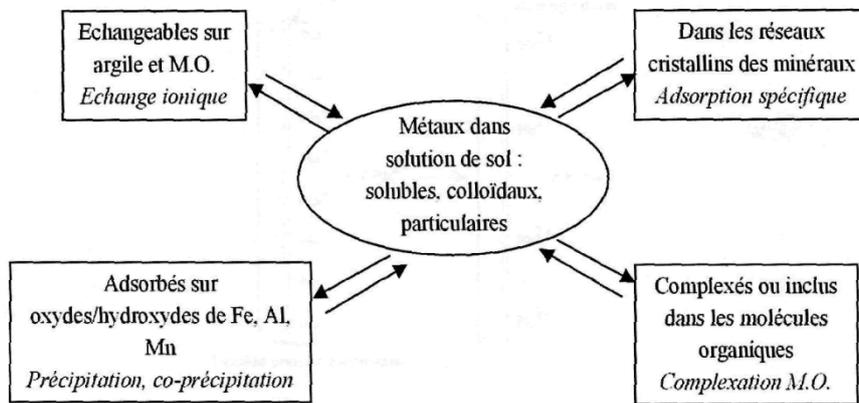


Figure 5 : Différentes formes et mécanismes de fixation des éléments traces dans les sols.

Les principaux constituants des sols susceptibles de fixer les éléments traces métalliques sont les argiles, les carbonates, la silice, les (hydr)oxydes de métaux principalement ceux de fer ou de manganèse et la matière organique. Les processus physico-chimiques de rétention peuvent intervenir simultanément avec une plus ou moins grande importance sur l'interaction totale entre les contaminants et les constituants du sol. Selon les conditions physico-chimiques du milieu un processus peut être prédominant, par rapport aux autres, mais il n'est jamais seul et il est souvent difficile pour les milieux complexes tels que les sols de déterminer quels mécanismes sont à l'origine de la fixation sur le sol [70].

I-2-1- Adsorption non spécifique

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



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

Les cations métalliques en solution sont attirés par des interactions électrostatiques ou de type Van-der-Waals, vers les charges négatives. Une quantité équivalente de charges positives viennent compenser les charges négatives. C'est la double couche électrique (fig.6) [52].

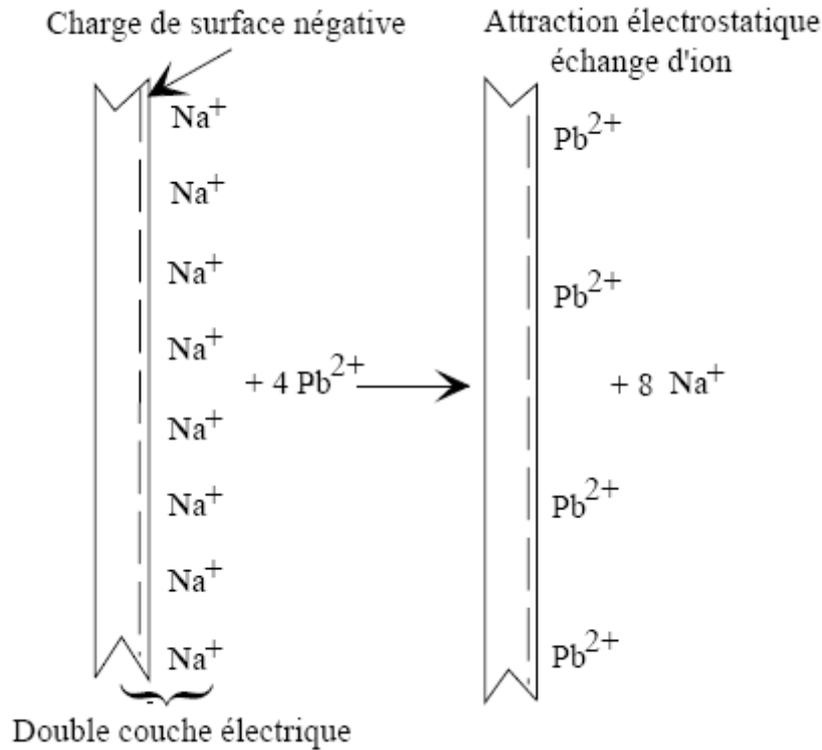
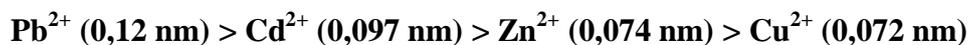


Figure 6 : *Attraction électrostatique-processus d'échange d'ion [71].*

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

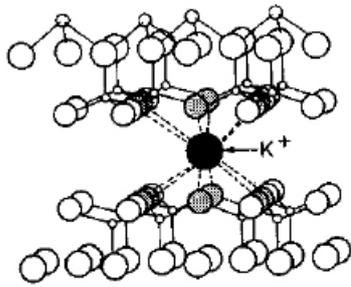
D'après la loi de Coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et, à charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé [51]. L'ordre suivant est ainsi obtenu pour les éléments traces métalliques :



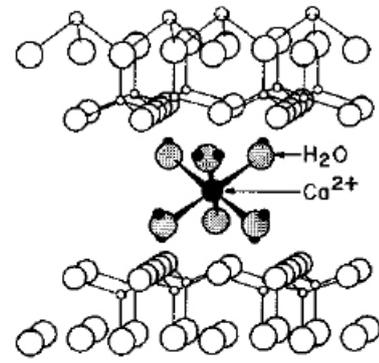
Ils peuvent être mis en solution suite à l'apport d'ions compétiteurs présentant une plus grande affinité pour le sol.

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

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



Complexe de sphère interne
(K⁺ sur vermiculite)



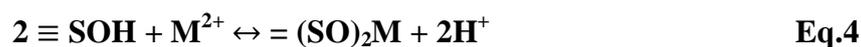
Complexe de sphère externe
(Ca(H₂O)₆²⁺ sur montmorillonite)

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

I-2-2- Adsorption spécifique

Cette réaction met enjeu des liaisons covalentes qui sont plus stables que les liaisons de faibles énergies vues précédemment. Ces liaisons covalentes s'établissent entre le groupement de surface et l'ion, sans qu'une molécule d'eau vienne s'interposer entre eux. Cela aboutit à la formation de complexes de sphère interne (fig.7). On parle dans ce cas d'adsorption spécifique ou chimisorption, car les liaisons mises enjeu dépendent des groupes de surface et de l'ion considéré [72].

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



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



Il est actuellement établi que les (oxy)hydroxydes métalliques, tout comme les aluminosilicates amorphes, sont les principaux constituants du sol qui interviennent dans les réactions d'adsorption spécifique [73]. Les (oxy) hydroxydes de manganèse ont également une grande affinité pour certains ions métalliques comme Pb²⁺, Cu²⁺ et Ni²⁺.

La partie organique du sol possède également une grande affinité pour les cations métalliques par la présence de ligands ou de groupements fonctionnels qui peuvent former des complexes

avec les métaux : groupes carboxyles, phénols, alcools et carbonyles. Ce processus dépend fortement du pH. Les complexes formés, entre cations et ligands, sont d'autant plus stables que le pH augmente et inversement dans le cas des anions [72]. Les métaux complexés sur les phases solides peuvent ainsi être remis en solution lorsque les conditions du milieu sont modifiées, car les réactions mises en jeu sont réversibles.

Comme les liaisons covalentes dépendent de la configuration des électrons, des groupes de surface et de l'ion complexé, il est approprié de considérer la complexation de sphère interne comme une adsorption spécifique [2]. Les ions mis en jeu sont généralement considérés comme des ions spécifiques.

L'adsorption spécifique ou la chimisorption est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions métalliques [71]. Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargées négativement d'oxydes ou d'hydroxydes de fer d'aluminium ou de manganèse [51].

En effet, la réaction d'adsorption, engendrant la formation de complexes de sphère interne peut être décrite selon le processus suivant [52] :



C'est pourquoi, la valeur du pK (constante d'équilibre) de la réaction d'hydrolyse détermine l'efficacité de l'adsorption de différents métaux. L'adsorption spécifique augmente quand la valeur de pK diminue. Dans le cas du cuivre et du plomb qui ont le même pK, c'est le plomb avec sa plus grande taille ionique qui est le plus fortement adsorbé. Alloway donne un ordre d'accroissement de l'adsorption [51] :



Il est maintenant établi que les oxy-hydroxydes métalliques, tout comme les aluminosilicates amorphes sont les principaux constituants du sol qui interviennent dans les réactions d'adsorption spécifiques définissent le même ordre d'affinité des métaux pour les oxydes : Pb > Cu > Zn [51, 71, 73]. Les oxydes de manganèse sont connus pour leur grande sélectivité envers certains ions métalliques comme Pb²⁺, Cu²⁺ ou Ni²⁺. Le métal est retenu par coordination directe avec l'oxygène.

L'accumulation particulière du métal apparaît comme le résultat de la force de la liaison covalente formée avec le site de surface [73]. De plus, après avoir été adsorbés à la surface du minéral, les métaux lourds peuvent diffuser à l'intérieur de minéraux comme la goethite, l'illite, la smectite ou autres. La part relative de la diffusion du métal à l'intérieur du minéral augmente avec le pH, atteignant un maximum pour la valeur de pK telle que $M^{2+} = MOH^+$ à la surface du minéral. Au-dessus de ce pH, $MOH^+ > M^{2+}$ et la part de la diffusion décroît [51].

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

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

I-2-3- Complexation

Les ions métalliques peuvent être complexés avec la matière organique du sol par association entre les cations métalliques et les groupes fonctionnels des substances humiques. Les groupes de surface de ces substances se comportent comme des ligands organiques complexants [52].

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

- les groupements de surface basiques : .NH₂ (aminé), =O (carbonyle), -OH (alcool) et .S- (thioether) ;
- les groupements acides : COOH (carboxyle, -OH (énolique) et .SH (thiol).

D'après Alloway, les groupes carboxyles jouent un rôle prédominant dans les liaisons métal-acide humique ou fulvique [51].

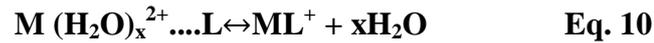
On peut représenter la complexation d'un ion métallique Me^{m+} en solution avec un ligand anionique $\equiv R-L^{1-}$ contenu dans un matériau humique de la façon suivante :



La liaison est appelée covalente coordinante car seuls les ligands fournissent les électrons de liaison et le composé est désigné sous le terme de composé coordinant. Si un ligand contient plusieurs paires d'électrons libres, alors il est multidentate. La complexation par des ligands multidentates est appelée chélation. Elle permet de former des complexes plus stables que les monodentates [71].

Comme la plupart des ligands organiques contiennent plus d'un donneur d'électrons, des complexes chélatés sont formés avec les ions métalliques [52]. Bien que la liaison du métal sur la matière organique puisse être vue comme un échange d'ions entre un proton (H⁺) et un ion métallique sur un groupe fonctionnel acide, le fort degré de sélectivité de la matière organique pour certains métaux, suggère fortement que le métal soit coordonné directement (complexe de sphère interne) avec le groupe fonctionnel [74].

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



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

L'élévation du pH augmente l'ionisation des groupes fonctionnels, ce qui favorise la complexation de sphère interne, et accroît la stabilité des complexes. Les liaisons multidentates, incluant la chélation provoquent également une augmentation de stabilité pour le complexe métal-organique en augmentant l'entropie totale du système [74].

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

Les complexes formés entre le zinc et les substances humiques ne sont pas très stables [51]. A l'inverse, le plomb est fortement lié à la matière organique. Le plomb (Pb^{2+}) acide faible selon la théorie acide-base de Lewis, est préférentiellement adsorbé sur les bases faibles contenant des ligands sulfures. La présence de ces ligands dans les sols organiques peut générer une très forte affinité pour cet élément. Le plomb est rapidement adsorbé par complexation de sphère interne avec une grande énergie de liaison. Comme une plus grande énergie intervient dans la liaison entre le ligand et le plomb, la désorption nécessite une grande énergie d'activation et est très lente [74].

Bourg, il distingue la complexation « en solution » de la complexation de « surface », qui a pour conséquence la rétention, par adsorption, du métal sur la matrice solide [75]. Les complexes métalliques sont susceptibles de s'adsorber, quelque fois encore plus fortement que le métal libre. Ce phénomène s'explique par la formation de complexes ternaires de surface de deux types, selon que le complexe s'adsorbe comme un anion ou comme un cation.



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

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

Elles font partie des principaux mécanismes de rétention des métaux traces dans les sols [71]. La précipitation peut avoir lieu dans les pores du sol où se trouve la solution aqueuse ou bien à la surface des particules solides.

Dans la solution du sol, les métaux précipitent surtout sous forme de carbonates, sulfures et hydroxydes [76]. Dans le cas des carbonates, à partir des produits de solubilité, l'ordre suivant de précipitation peut être établi :

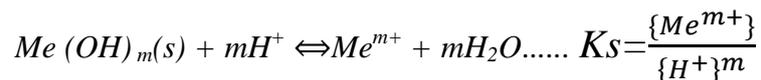


La précipitation est favorisée par une augmentation de pH et par une concentration élevée en solutés. Elle dépend par ailleurs de paramètres tels que la température, les conditions d'oxydoréduction,...

A la surface des particules, des réactions de précipitation ont lieu quand le transfert de solutés de la phase aqueuse vers l'interface se traduit par l'accumulation d'une nouvelle substance solide [71]. Elles peuvent avoir lieu alors même que les conditions de précipitation en solution ne sont pas satisfaites [77]. La surface agit comme un catalyseur de la réaction.

La co-précipitation est définie comme une précipitation d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments, sans qu'il y ait de véritable contrôle de la réaction [51]. Il est généralement difficile de distinguer les processus de chimisorption et de précipitation. La plus importante réaction de précipitation pouvant intervenir dans le sol est une réaction d'hydrolyse faisant intervenir le ligand OH^- . Cette réaction d'hydrolyse peut engendrer une précipitation avec les hydroxydes si la concentration du métal et de OH^- excède la valeur du produit de solubilité K_s .

La réaction de dissolution de l'hydroxyde est la suivante :



L'hydrolyse augmente avec le pH.

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

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

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

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

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

- **pH** : Dans les sols, les protons sont fournis essentiellement par la dissociation du CO_2 (aq), qui provient de la respiration des racines et de la microflore. L'oxydation des sulfures favorise la diminution du pH. A l'inverse, l'hydrolyse des minéraux altérables consomme les protons et conduit à une augmentation de pH [46].

Le pH est susceptible d'avoir un effet non seulement sur le soluté (effet direct) mais aussi sur l'adsorbant et sur le milieu liquide (effet indirect).

- **Effet direct** : l'acidité de la solution du sol augmente généralement la solubilité des éléments en traces métalliques en modifiant l'équilibre de répartition des métaux entre la phase liquide (élément solubilisé) et solide (précipité). Le pH du milieu influence ainsi leur spéciation et leur mobilité. Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique (Cd^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , ...), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des particules du sol et donc augmente la fixation des cations par le sol [51]. Au contraire, lorsque les éléments sont stables sous forme anionique ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, AsO_4^{3-} ,...), la solubilité augmente avec le pH [78].

- **Effet indirect** : en condition acide, les sites échangeables sont occupés par les protons (H^+) entraînant alors la libération des espèces adsorbées sur la matière organique et les argiles (phénomène de compétition entre les protons et les cations métalliques). Les carbonates tels que la calcite se dissolvent partiellement lorsque le pH augmente, entraînant ainsi la libération des éléments qui leur sont associés.

Le pH influence également fortement les phénomènes d'adsorption entre les particules du sol et les éléments en traces métalliques, car il détermine la charge de surface des particules solides [52].

En effet, en présence d'eau les groupes fonctionnels des particules du sol (-OH, -COOH, -NH₂) acceptent ou libèrent des protons, selon les conditions de pH du milieu. L'association de protons avec la surface à faible pH lui confère ainsi une charge positive, tandis que la dissociation de protons, en conditions moins acides, lui confère une charge négative [52].

Pour évaluer le risque de mobilisation de ces éléments dans le sol, il apparaît aussi important de connaître le pouvoir tampon du sol, c'est-à-dire sa capacité à maintenir le niveau de pH naturel malgré l'apport de substances acides ou basiques, et conserver ainsi des conditions favorables à l'immobilisation des éléments [71].

- Conditions d'oxydo-réduction

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

- le changement du degré d'oxydation de l'élément lui-même peut influencer directement sa solubilité et sa mobilité, comme l'oxydation du Cr (III) en Cr (VI) nettement plus mobile (effet direct) ;
- la formation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément : la solubilisation des oxydes, (oxy)hydroxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, en conditions réductrices et à pH acide, est d'ailleurs considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses (effet indirect) [46] ;
- le changement de l'état d'oxydation d'éléments se liant avec l'élément pour former un complexe soluble (effet indirect) : l'oxydation des sulfures en sulfates, par exemple, permet de solubiliser les éléments associés. Inversement la réduction des sulfates en sulfures en conditions très réductrices, peut conduire à la précipitation de sulfures métalliques dont le produit de solubilité est très faible [51].

Le pH est également influencé par les conditions oxydo-réductrices de la solution de sol ; des conditions réductrices ont en effet tendance à entraîner généralement une augmentation du pH, alors que des conditions oxydantes le diminuent. La mobilité des éléments en traces minéraux sera donc fortement influencée, directement et indirectement comme précisé précédemment, par les effets combinés du pH et du potentiel d'oxydoréduction (Eh) [78].

Les travaux de Fôrstner, présentés dans le Tableau 21, résument le degré de mobilité relative des ETM en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction [79].

Tableau 21 : Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité ETM du sol [79].

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

- Force ionique

La solution du sol se compose d'eau, de substances minérales dissoutes constituées essentiellement de divers anions (nitrates, bicarbonates, chlorures, sulfates) et cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+), et de matières organiques dissoutes dont la composition est similaire à celle des acides humiques et fulviques [80].

La présence de matières organiques dissoutes telles que les substances humiques et fulviques modifie de façon très significative le comportement des cations métalliques. La concentration (totale) en un cation augmente avec la formation de complexes organométalliques [55].

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

La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption de l'élément par le sol, en favorisant la formation de complexes d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. Cependant, l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charges électriques peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément [81-82].

- 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.

1-2-5-2- Facteurs microbiologiques

Les micro-organismes présents dans le sol se différencient par leur très grande diversité métabolique [46, 83, 84].

Les micro-organismes agissent sur la mobilité des éléments en traces minéraux dans le sol par la mise en œuvre de diverses voies métaboliques qui influent sur leur spéciation et aboutissent, soit à leur solubilisation dans la phase liquide, soit à leur précipitation [83, 85].

Par ailleurs, certains micro-organismes ont la capacité d'utiliser comme donneur ou comme accepteur d'électrons des éléments ou composés métalliques [86-87]. Ils peuvent ainsi catalyser, c'est à dire accélérer considérablement, des modifications de la valence et/ou de la forme chimique des éléments ou composés en question. Les micro-organismes ont alors une action directe sur les polluants métalliques dont le métabolisme peut entraîner des changements considérables de solubilité. Dans d'autres cas, l'activité microbienne du sol à partir de substrats autres que les polluants considérés est susceptible d'induire des

modifications importantes des conditions physicochimiques (pH et Eh notamment) de l'environnement des espèces métalliques [83-84].

La modification de cet environnement et/ou la libération de métabolites organiques ou inorganiques par les micro-organismes peuvent modifier la solubilité des polluants métalliques. On parle alors de l'action indirecte des microorganismes du sol [85].

A la fin, dans les sols, les éléments en traces minéraux existent donc sous différentes formes physico-chimiques, du fait d'interactions entre solutés et surfaces réactives minérales, organiques ou biologiques. Ces interactions influencent la spéciation des éléments en traces minéraux, affectant de fait leur mobilité [75]. Ils peuvent ainsi être rencontrés dans les sols sous forme d'ions libres (hydratés), sous forme de divers complexes avec des ligands organiques ou inorganiques, sous forme adsorbée ou co-précipitée. [52, 75]. Ils sont ainsi associés de façon variée aux différents constituants du sol [64].

Chapitre II

MATERIELES

ET

METHODES

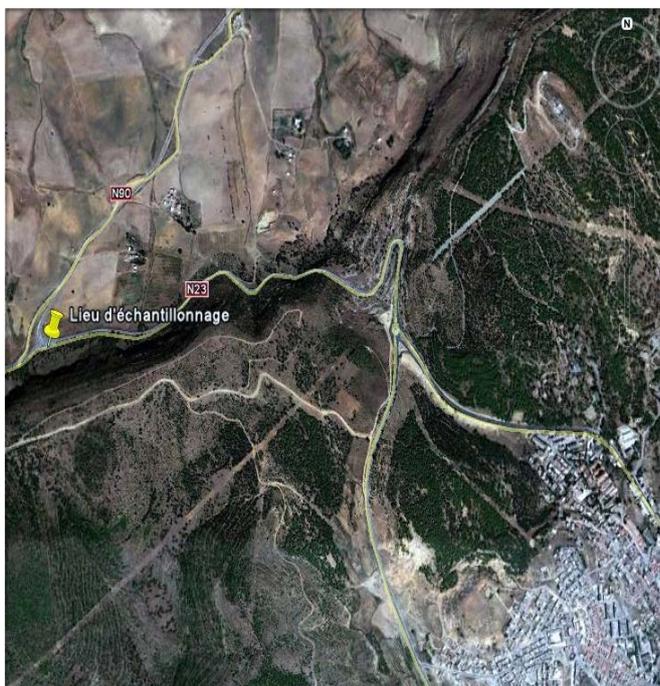
L'ensemble des expériences de laboratoire ont été réalisées à température ambiante : $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée. Les réactifs utilisés sont de qualité analytique compatible avec l'analyse des métaux traces. L'ensemble du matériel (verrerie, flacons ...) est systématiquement décontaminé au moyen d'acide nitrique à 10 %, afin d'éviter toute contamination.

II-1- Origine des échantillons

Les échantillons sélectionnés pour cette étude est un sol provenant d'un site localisé sur la route nationale N° 23, distant de la ville de Tiaret, à 10 Km environ (fig. 1). Supporte un trafic moyen journalier de l'ordre de 21246 véhicules pour l'ensemble des deux sens de circulation.

Les échantillons ont été pris en différentes périodes de l'année 2009 à 2010 (26 Octobre, 29 Décembre et 11 Mars).

Les sols (O, D et M) ont été prélevés à 0,5 m du bord de la chaussée. Ces prélèvements ont été effectués sur une profondeur de 20 à 30 cm et de 5 mètres d'intervalle à l'aide d'une pelle en acier inoxydable.



Ils ont été mélangés pour constituer un échantillon moyen représentatif du sol en place. Puis, les échantillons ont été stockés dans des sacs en polyéthylène et conservés avant préparation pour analyses selon les normes françaises [88].

II-2- Caractérisation physico-chimique des échantillons

Un travail de caractérisation a été effectué en utilisant des protocoles normalisés par l'AFNOR (pH, humidité, masse volumique, ...) et des protocoles issus de la littérature [89]. 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.).

II-2-1- Granulométrie

L'analyse granulométrique a pour but de caractériser la distribution de tailles des particules du sol. En effet, la taille des particules a une influence sur de nombreuses caractéristiques du sol (surface spécifique, perméabilité...) et donc sur le comportement des polluants par les phénomènes d'infiltration et de rétention des éléments traces métalliques.

a- Préparation des échantillons

L'objectif de la préparation de l'échantillon avant analyse est d'obtenir un échantillon représentatif dans lequel la concentration en polluants est aussi proche que celle présente dans le sol. C'est souvent l'étape la plus longue et celle qui génère le plus de sources d'erreur dans la chaîne analytique. Elle comprend :

a-1- Le séchage : à une température compatible avec les caractéristiques des composants recherchés. Pour les métaux, le séchage des échantillons de sol est le plus souvent réalisé à l'air libre, puis à l'étuve à une température inférieure à 40°C.

a-2- Le quartage : L'échantillon 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 pouvant se répéter trois ou quatre fois. On obtient ainsi un échantillon représentatif du matériau initial (fig. 2).

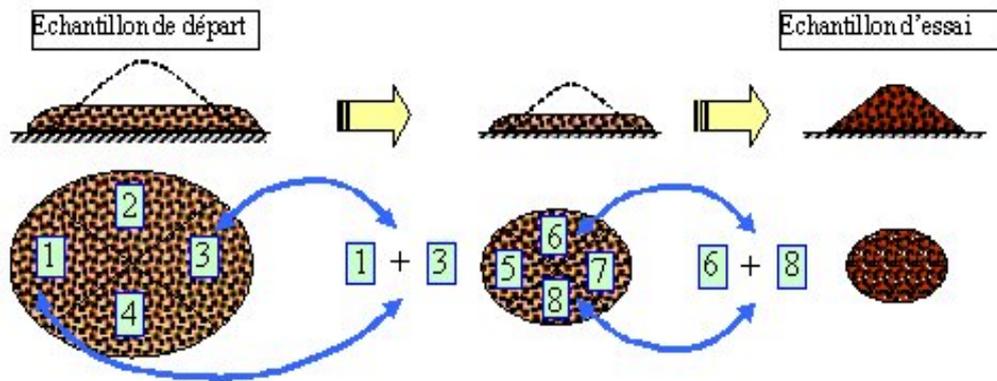


Figure 2 : Opération de quartage.

a-3- Le tamisage : Pour éventuellement éliminer les gros fragments solides qui ne sont habituellement pas considérés comme faisant partie du sol. La fraction conservée pour analyse est généralement celle inférieure à 2 mm [90].

Le tamisage par voie sèche pour les sols dont les éléments sont supérieurs à 80 μm et par sédimentation pour les éléments inférieurs ou égaux à 80 μm .

L'analyse granulométrique du sol jusqu'au diamètre de 80 μm se fait en utilisant une série de tamis (fig. 3).



Figure 3 : Refus dans les différents tamis.

L'analyse granulométrique du sol pour les particules de sol inférieures ou égales à 80 μm se fait par sédimentation.

La méthode utilise le fait que dans un milieu liquide au repos, la vitesse de décantation des particules fines est fonction de leur dimension. C'est une hypothèse forte puisque les particules d'argile se présentent sous forme de plaquettes et non pas sous forme de grains sphériques.

- La texture du sol est déterminée selon le diagramme des textures (fig. 4).

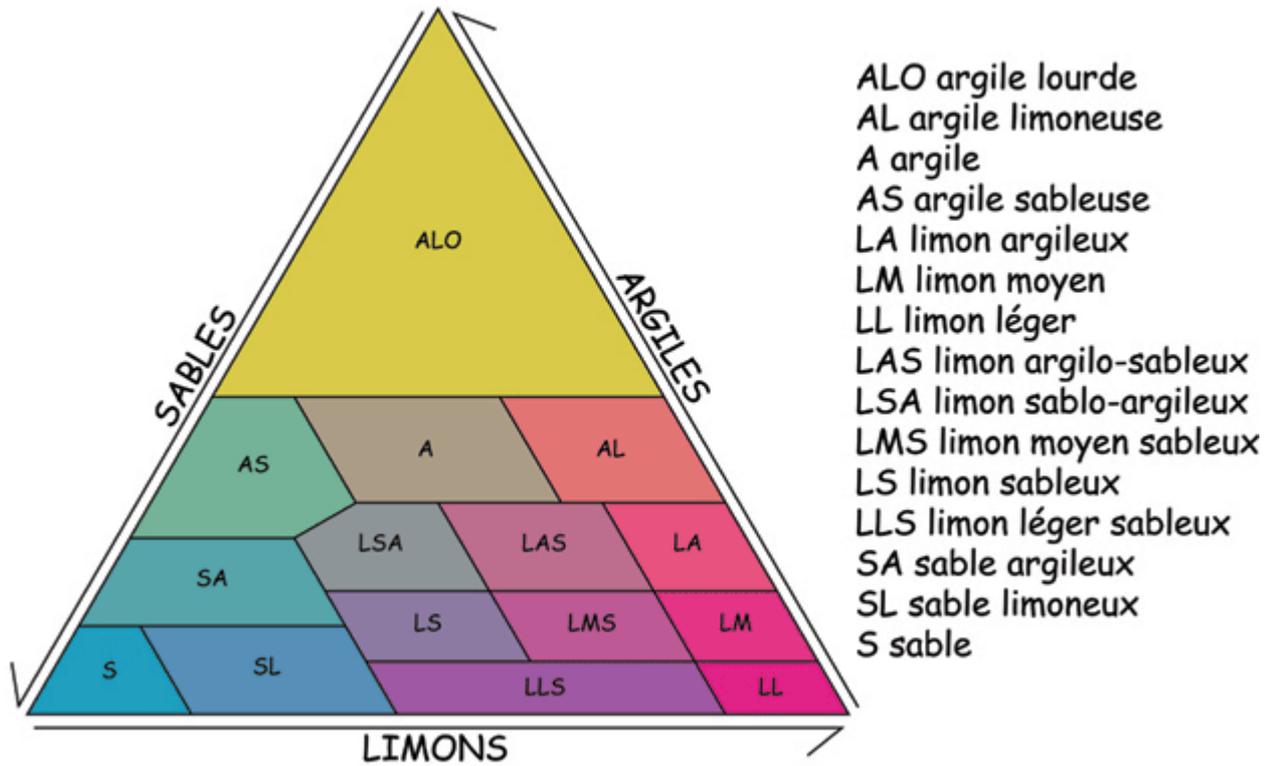


Figure 4 : Le diagramme de texture du sol.

II-2-2- Acidité du sol

a- pH : 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.

Le pH est défini par la relation :

$$\text{pH} = - \log a_{H^+}$$

a-1- pH_{eau} , pH_{KCl} , et $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$

Les mesures de pH_{eau} et pH_{KCl} sont effectuées selon AFNOR [91].

- Principe

La mesure du pH s'effectue sur une suspension de terre fine.

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 $CaCl_2$.

- Mode opératoire

10 g de sol sont mis en suspension dans 25 mL d'eau distillée / ou de chlorure de potassium KCl (1 mol.L^{-1}) / ou de chlorure de calcium $CaCl_2$ (0.01M), agités pendant 1 heure sur une plaque d'agitation de type orbital (Magnetic Stirrer with hot plate - 150 tr.mn^{-1}), puis laissés au repos pendant 2 heures.

Le pH est ensuite mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type RADIOMETER M 220.

II-2-3- Humidité résiduelle

L'humidité résiduelle est définie comme la masse perdue après séchage à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ d'un échantillon dont la masse est constante à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Sa mesure permet de déterminer la masse sèche d'un échantillon du sol. La méthode de détermination est normalisée par AFNOR.

L'humidité résiduelle H est exprimée en pourcentage massique et elle est calculée par la relation suivante :

$$H = 100 * (m_1 / m_0)$$

m_0 : étant la masse initiale d'échantillon séché à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et m_1 sa masse finale, après séchage à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ et refroidissement.

II-2-4- La surface spécifique totale (SST)

Pour identifier la fraction argileuse, des essais simples ont été développés :

- l'essai au bleu de méthylène VBS, essai nouveau, utilisable pour les sols grenus et les sols fins, mesure l'argilosité globale du sol.

L'influence de l'argile sur le comportement des sols dépend de sa proportion dans l'échantillon mais aussi de sa nature minéralogique. Un bon essai doit répondre à ces deux critères :

- la grandeur mesurée doit être proportionnelle à la quantité d'argile du sol,
- la grandeur mesurée, pour une quantité d'argile donnée, doit caractériser la nature des argiles.

II-2-5- Activité argileuse (Valeur au bleu VBS)

Elle est d'usage courant en géotechnique pour évaluer la fraction argileuse d'un sol ou d'un granulat, mais également dans l'industrie des bentonites. Le résultat de l'essai dépend directement de la nature minéralogique des argiles et de leur quantité dans le sol. Cette mesure permet d'évaluer rapidement l'activité colloïdale des matériaux argileux. La quantité de bleu de méthylène adsorbé par un échantillon augmente lorsque sa surface spécifique augmente.

La valeur de bleu de méthylène VBS représente la quantité de bleu de méthylène pouvant s'adsorber sur les surfaces externes et internes des particules de sol. Etant donné que dans un sol c'est avant tout, la surface spécifique des particules argileuses qui détermine sa surface spécifique totale, on peut considérer que la VBS exprime globalement la quantité et l'activité de l'argile contenue dans ce sol.

La VBS se détermine à partir de l'essai au bleu de méthylène à la tache sur la fraction 0/5 mm. Le dosage s'effectue en ajoutant successivement différentes quantités de bleu de méthylène. A chaque ajout on contrôle l'adsorption en prélevant une goutte de la suspension que l'on dépose sur un papier filtre normalisé pour faire une tache.

La valeur du bleu du sol est :

$$\mathbf{VBS = V / M}$$

Avec :

V : volume du bleu ajouté en cm^3 .

M : la prise d'essai.

La surface spécifique totale (SST) de la prise d'essai est donnée par la relation suivante :

$$\text{SST (m}^2\cdot\text{g}^{-1}) = 20.93 * \text{VBS}$$

L'adsorption maximale est atteinte quand une auréole bleu clair se produit à la périphérie de la tache (Fig. 5).

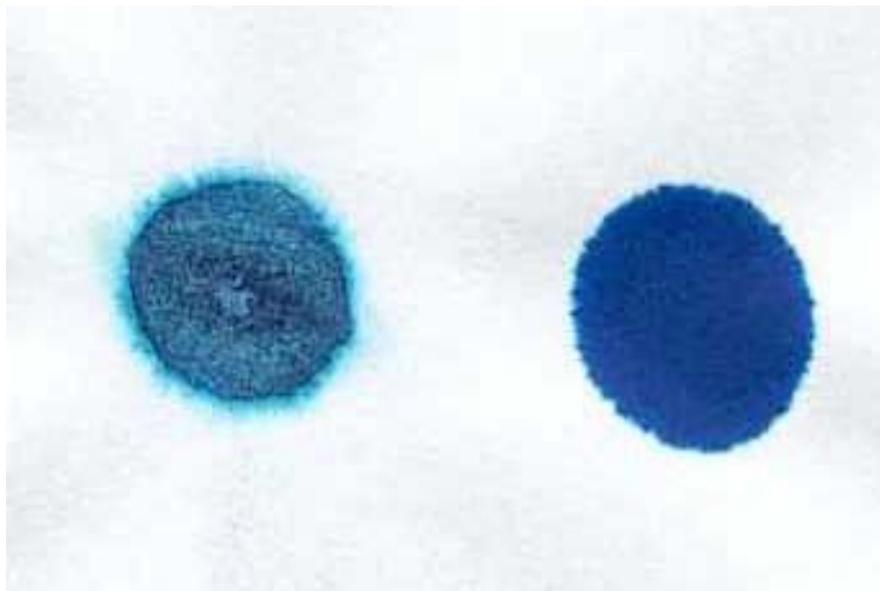


Figure 5 : Essai au bleu de méthylène.

II-2-6- Détermination de la densité des grains solides (argilosité)

L'objet de la manipulation est la détermination de la masse volumique, du poids volumique ou la densité des grains solides.

Cette manipulation utilise le principe du pycnomètre. Ce procédé consiste à peser un pycnomètre vide, puis rempli d'eau et contenant en même temps une certaine quantité du sol.

Par comparaison avec la densité de l'eau, on arrive à déterminer la densité des grains formant le sol.

Il faut quatre (4) pesées :

- pesée du pycnomètre vide : m_1
- pesée du pycnomètre contenant le sol préalablement séché : m_2
- le pycnomètre contenant le sol et remplie d'eau jusqu'à la graduation 250 cm^3 , et le placer le tous sur la plaque chauffante jusqu'à l'ébullition, le refroidir, puis peser le pycnomètre de nouveau : m_3 .
- pesée du pycnomètre contenant uniquement l'eau jusqu'à la graduation 250 cm^3 : m_4 .

La densité des grains solides du sol est donnés par :

$$d = (\rho_s / \rho_w) = (m_2 - m_1) / (m_4 - m_1 - m_3 + m_2)$$

ρ_s : masse volumique du sol.

ρ_w : la masse volumique d'eau.

II-2-7- Masse volumique des granulats

La masse volumique vraie est définie comme le rapport entre la masse et le volume du solide réel [91].

La masse volumique où masse volumique apparente est la masse d'un corps par unité de volume totale y compris les vides entre les grains de ce corps (volume apparent).

La masse spécifique ou masse volumique absolue est la masse d'un corps par unité de volume de matière pleine sans aucun vide entre les grains (volume absolu).

a- Masses volumiques apparentes

- Prendre le granulat dans les deux mains formant un entonnoir,
- Placer les deux mains à 10 cm environ au dessus d'une mesure d'un litre ($V_{app} = 1 \text{ l}$) et laisser tomber ce granulat, ni trop vite, ni trop lentement,
- Verser le granulat au centre de la mesure jusqu'à ce qu'il déborde en formant un cône,
- Araser à la règle,
- Peser le contenu, soit M.

La masse volumique apparente est donnée par :

$$\rho_{app} = M / V_{app}$$

b- Masses volumiques absolues (Méthode de l'éprouvette graduée)

- Principe

C'est une méthode simple, rapide et qui utilise un matériel simple. Mais son inconvénient est qu'elle n'est pas très précise.

- mode opératoire

Mettre dans une éprouvette graduée un volume V_1 d'eau. Peser une masse M du corps (300 g) et l'introduire dans l'éprouvette. Bien éliminer les bulles d'air, noter le volume V_2 .

Le volume absolu recherché est :

$$V_{abs} = V_2 - V_1$$

La masse volumique absolue est :

$$\rho_{\text{app}} = M / V_{\text{abs}}$$

II-2-8- 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). 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 (Ref : 545-023. DAL TALAB. 38340 VOREPPE – France.).

- Principe

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



Soit M la masse de calcaire ayant réagi :

À 20 °C :

$$M = 1.226 * 10^{-3} * V_p$$

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

$$C = M * 100$$

II-2-9- La conductivité et la salinité

La conductivité 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 conduit 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 produit par un courant alternatif.

- La conductivité d'une solution est définie comme l'inverse de la résistance d'un volume de 1,0 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 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

- La salinité est la quantité en grammes de sels dans un kilo d'eau. La seule méthode fiable pour mesurer la salinité est d'évaporer l'eau et de mesurer le poids des sels restants. On mesure les sels avec un conductimètre. A pour unité les ppt (parts per thousand, ou parts pour mille). La salinité est indépendante de la température.

- Mode opératoire

- Calibrer le conductimètre.

- Plonger la cellule de conductivité et la sonde de température après le rinçage dans les solutions qui doivent être analysées.

- Noter la température à laquelle la lecture est prise.

Le conductimètre possède une sonde de température qui corrige la conductivité à 18 °C, les résultats sont lus directement sur le cadran.

II-3- Caractérisation de la pollution métallique des sols

La connaissance des teneurs totales en métaux est insuffisante pour évaluer les risques : la disponibilité, la mobilité et le devenir à long terme des polluants métalliques dépendent des formes physico-chimiques sous lesquelles ils sont associés avec les particules de sol [92].

A l'heure actuelle, l'information disponible sur ces aspects est faible : de nombreuses études ont déterminé les teneurs totales en polluants traces des sols en milieu routier, mais peu

ont évalué le risque environnemental potentiel. Pour disposer d'éléments de réponse sur ces points, des méthodes chimiques de spéciation fonctionnelle ou opérationnelle sont utilisées (extractions simples et séquentielles). Elles permettent d'étudier la répartition géochimique des polluants métalliques et de simuler l'influence de différentes conditions physico-chimiques sur leur disponibilité.

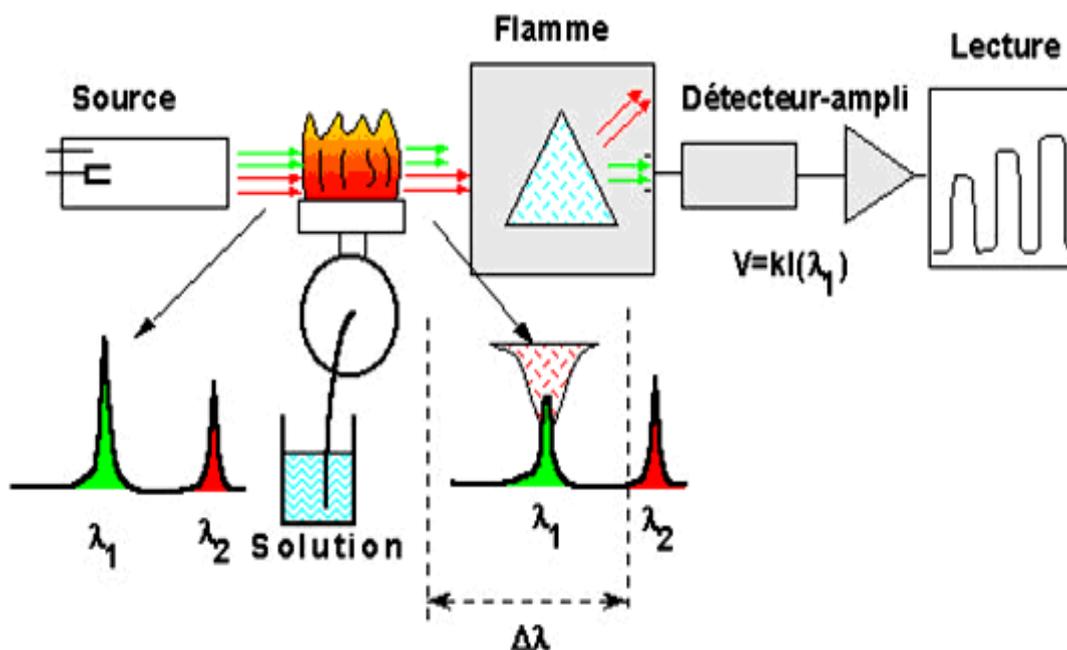
II-3-1- Appareillages

La spectroscopie se base sur l'analyse des rayonnements électromagnétiques se traduisant par un spectre d'absorption du gaz dans des longueurs d'onde spécifiques. Ces méthodes utilisent l'absorption dans le visible, l'ultraviolet et l'infrarouge, mesurée grâce au spectromètre, souvent appelé spectrophotomètre dans les articles. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une des méthodes de spectroscopie.

La quantification des métaux traces en solution est réalisée par spectroscopie d'absorption atomique flamme (FAAS).

a- Principe

L'appareil est schématisé ci-dessous :



La SAA est fondée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'ondes. L'absorption de lumière par les atomes fournit ainsi un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative.

L'élément à doser doit être en solution diluée. La spectrométrie permet en effet un dosage d'élément sous forme de traces (parties par million ou mg/l). La lampe à utiliser doit émettre des photons dont l'énergie correspond à l'excitation d'un atome (lampe à cathode creuse mono-élément).

La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

La chaleur nécessaire pour faire passer l'échantillon à l'état gazeux et placer l'élément à doser dans un état « fondamental » est généré par une flamme ou un four de graphite. La SAA de flamme analyse seulement les solutions, tandis que la SAA de four de graphite analyse les solutions, les boues liquides et les échantillons à l'état solide.

Le spectromètre doit être préalablement étalonné : l'absorption est convertie par l'appareil en absorbance (ABS) qui est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. On trace donc une droite d'étalonnage ABS en fonction de la concentration connue de solutions étalonnées. On reporte ensuite sur cette droite l'ABS obtenue pour la solution étudiée, ce qui permet d'en déterminer la concentration.

- SAA flamme

Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur. L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement alimentée par de l'acétylène et de l'oxygène.

- SAA four

Un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce qu'il atomise l'échantillon rapidement. L'atomisation se produit dans un four de graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons. Une fois que l'élément à doser est dissocié, on mesure alors son absorption sur des longueurs d'onde caractéristiques.

En FAAS, les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme « Perkin Elmer, Instrument Analyst 300, Atomic Adsorption spectrometer, Lamp : cathodique HCl » (Fig. 6). La flamme produite est une flamme air / acétylène. Dans le cas de Cr, elle est réductrice et dans les autres cas, elle est oxydante.



Figure 6 : *spectrométrie d'absorption atomique à flamme (FAAS).*

b- Composés détectables

Pratiquement tous les métaux et métalloïdes, à l'exception du soufre, du carbone, des halogènes et des gaz sont détectés.

c- Limites de quantification

La limite de quantification est donnée en fonction de l'appareil et du métal analysé. Cette valeur est également liée aux paramètres de mise en solution et notamment au rapport volume/masse (volume du jaugé, prise d'essai) cité plus haut, généralement de l'ordre de 200 (100 ml/0,5 g ou 50 ml/0,25 g) quelle que soit la méthode de minéralisation (attaque par HClO₄ ou attaque à l'eau régale et sauf exception).

d- La limite de détection

La limite de détection des polluants dans le sol (en mg.kg⁻¹ matière sèche) selon la méthode utilisée, et donnée dans le tableau 1 :

Tableau 1 : la limite de détection des principaux éléments traces métalliques (ppm).

métaux	SAA Flamme	SAA Four
Cd	0.4	0.004
Pb	1.2	0.06
Zn	0.4	0.004

La méthode analytique varie également selon le métal et la concentration à déterminer.

Les métaux les plus couramment dosés sont le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le zinc (Zn), classiquement analysés dans le cas d'étude d'impact de projets routiers. Les autres métaux [le cuivre (Cu), le cobalt (Co), le chrome (Cr), et le fer (Fe)] sont plus souvent recherchés dans le cas d'étude de sols de type friche industrielle.

II-3-2- Détermination des teneurs totales en éléments traces

La détermination des teneurs totales en éléments métalliques des sols nécessite une mise en solution. Elle se fait par attaque acide des phases solides, après ébullition par une plaque chauffante pendant trois heures, à l'aide d'un mélange d'acide.

Larner et al., ont également mis en évidence l'efficacité d'une minéralisation à l'eau régale.

Les teneurs en métaux obtenues sont similaires à 5 % d'erreurs près [93].

- Mode opératoire

La mise en solution en vue du dosages des métaux lourds à été réalisée par attaque acide d'une quantité de 1g d'échantillon du sol par 10 ml d'eau régale (un mélange de HCl et HNO₃ (3 :1)), le tout est porté à ébullition sur une plaque chauffante pendant 3 heures à reflux. Après refroidissement, on filtre dans une fiole jaugée de 25 ml puis on complète avec de l'eau distillée au trait de jauge.

II-3-3- Evaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux

La teneur en métal total est l'un des premiers paramètres à déterminer, pour étudier le degré de la contamination. Par ailleurs, une connaissance de la teneur en métal dans les différents compartiments constitutifs du sol est nécessaire pour évaluer la mobilité et la biodisponibilité des métaux. Ainsi, nous avons utilisé l'extraction simple pour évaluer la biodisponibilité et les extractions séquentielles pour évaluer la mobilité.

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 [94]. 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 (rapport L/S, durée et mode d'agitation,

température, etc.). Pour des raisons pratiques, deux types d'extraction ont été définies : l'extraction séquentielle (TESSIER et al., 1979) et l'extraction simple encore appelée extraction sélective [95-96].

a- Extraction séquentielle « spéciation » des ETM

Par l'emploi d'une procédure séquentielle, les ETM présents dans le sol peuvent se distribuer dans les différentes fractions suivant leur solubilité et leur mobilité, définissant ainsi leur spéciation [97]. La spéciation est la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments du sol et de l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces différents compartiments (ionique, complexé, lié par covalence, etc.). Dans les schémas séquentiels, l'utilisation des extractants avec une capacité d'extraction croissante peut être intéressante pour déterminer les distributions chimiques des ETM. Les réactifs sont choisis en fonction de leur sélectivité vis-à-vis de certaines formes physico-chimiques particulières [98]. Ainsi, on peut accéder à la compréhension de la transformation des différentes formes et des mécanismes de biodisponibilité et mobilité dans le sol.

Plusieurs protocoles d'extraction sélective ont été mis au point dans de nombreux travaux qui comprennent généralement cinq à six fractions (Tableau 2).

Tableau 2 : Les différentes procédures d'extractions séquentielles les plus utilisés.

Référence	Extractant utilisé	Forme extraite
Tessier et al. 1979	MgCl ₂ 1 M pH 7	Echangeable.
	NaOAc 1 M pH 5 HOAc	Liée aux carbonates.
	NH ₂ OH.HCl 0,04M 25% HOAc	Oxydes de Fe et Mn.
	Gomez Ariza et al. 2000	H ₂ O ₂ 8,8 M HNO ₃ /NH ₄ OAc
HF/HClO ₄		Résiduelle, phase de silicate.
Sposito et al. 1982	KNO ₃ (0,5 M)	Echangeable.
Sims et Sklin, 1991	H ₂ O distillée	Soluble
Pichtel et Anderson, 1997	NaOH (0,5 M)	Liée à la matière organique.
	EDTA (0,05 M)	Liée aux carbonates.
	HNO ₃ (4 M)	Liée aux sulfures.
Elenbogen et al. 1993	H ₂ O distillée	Soluble.
	KNO ₃ (1M)	Facilement échangeable.
Granato et al. 1993	Na ₄ P ₂ O ₇ (0,1 M)	Liée à la matière organique.
	EDTA (0,1 M)	Liée aux carbonates.
	HNO ₃ (1M)	Liée aux sulfures.
	HNO ₃ concentré	Résiduelle.
	H ₂ O	Soluble.
	NaNO ₃ 0,1 M	Echangeable.
	KNO ₃ 0,1 M	

<p>Ure et al. 1993</p>	<p>MgCl₂ 1 M CaCl₂ 0,05 mol l⁻¹</p> <p>Ca (NO₃)₂ 0,1 M</p> <p>NH₄OAc 1 M pH = 7</p> <p>HOAc 0,5 M</p> <p>HOAc/NaOAc 1 M</p> <p>pH = 5</p> <p>NH₂OH.HCl 0,04 M</p> <p>Dans l'acide acétique ou nitrique</p> <p>NH₄O_x</p> <p>Ditionite, citrate ou bicarbonate de sodium</p> <p>H₂O₂</p> <p>NaOCl</p>	<p>Liée aux carbonates.</p> <p>Oxydes et hydroxydes de Fe et Mn.</p> <p>Liée à la matière organique.</p>
<p>Rareut et al. (1989)</p> <p>Ramos et al. (1994)</p> <p>Rauret (1998)</p> <p>Bacon et al. (2005)</p>	<p>MgCl₂ 1 M</p> <p>NaOAc/ HOAc, pH 5</p> <p>NH₂OH.HCl 0,1 mol l⁻¹ Ac. Acétique (25 %)</p> <p>H₂O₂ (30%) pH = 2 avec HNO₃</p> <p>HClO₄ + HNO₃</p> <p>HOAc, 0,11 M</p> <p>NH₂OH.HCl 0,1 mol l⁻¹ (pH = 2 avec HNO₃)</p>	<p>Echangeable.</p> <p>Liée aux carbonates.</p> <p>Oxydes de Fe et Mn.</p> <p>Liée à la matière organique et aux sulfures.</p> <p>Résiduelle.</p> <p>Soluble.</p> <p>Réductible.</p>

, Procédure BCR, Standard CE	H ₂ O ₂ 8,8 mol l ⁻¹ (pH = 2–3 avec HNO ₃)	Oxydable.
---------------------------------	---	-----------

a-1- Validité des méthodes d'extraction séquentielles

Ces méthodes séquentielles représentent seulement une division arbitraire entre les différentes formes chimiques des métaux, leur principe de fonctionnement physico-chimique reste contesté et sujet à controverse pour leur validité lors de l'expérimentation et/ou l'extrapolation [99].

a-2- Validité expérimentale

En absence d'un échantillon de référence, les différents protocoles d'extraction n'ont pas pu être évalués sur les critères suivants :

- Spécificité : plusieurs chercheurs ont démontré qu'une solution d'extraction est susceptible d'agir sur plusieurs fractions de la matrice étudiée et non plus sélectivement [100]. Le problème est de trouver des réactifs assez sélectifs pour dissoudre une phase sans attaquer les autres phases.
- Redistribution éventuelle des ETM : l'ETM extrait dans une phase peut se réadsorber sur une ou plusieurs phases présentes du fait de réactions concurrentielles [101-103].
- Possibilité d'une sursaturation du système extractant-ETM si la quantité de ETM est très importante.
- Formes chimiques non prises en compte comme certains complexes organo-minéraux [102-103].

Cependant, certains auteurs comme Belzile et al. et Tessier et Campbell, suggèrent que l'erreur ainsi introduite serait négligeable dans la plupart des cas [104-105].

a-3- Validité d'extrapolation

Comme les différents protocoles d'extraction peuvent conduire à des résultats différents pour un même échantillon, les extrapolations réalisées sur ces résultats peuvent être divergentes.

Pour un même extractant, des études de corrélation ont mis en évidence des domaines de validité portant soit sur les teneurs en ETM considérés et soit sur les plages de pH [106]. Ne disposant pas de méthodes consistantes pour les mesures ou pour les formes chimiques des ETM concernés, les distributions de ceux-ci ne peuvent être correctement simulées par des modèles en vertu de la complexité d'un milieu comme le sol [107].

Néanmoins, les extractions sélectives restent informatives pour comprendre les transitions des espèces métalliques observées en fonction des conditions du milieu. De plus, les formes chimiques des métaux lourds et leurs associations avec les différentes phases constitutives du sol conditionnent leur biodisponibilité pour les végétaux, ce malgré qu'il n'y ait pas de relation directe avec les proportions des métaux assimilées par les plantes ou par les autres organismes.

a-4- Principe et objectif

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 FAAS 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 donc, de fait, ces extractions offrent la possibilité d'estimer la mobilisation potentielle de ces éléments dans l'environnement).

a-5- Protocole d'extractions séquentielles de Tessier et al.,

La procédure de Tessier et al. (1979) est l'une des procédures d'extractions séquentielles couramment utilisée pour l'analyse des éléments traces à comportement

cationique présents dans les sols et sédiments. A partir de cinq extractions successives (Tableau 11), cette procédure permet de distinguer quatre fractions (ou compartiments) plus une résiduelle :

- la fraction échangeable (F1)

Elle regroupe les métaux adsorbés non spécifiquement et facilement mobilisables par échange d'ions. Les réactifs utilisés pour extraire les métaux de cette phase sont des sels neutres tels que le chlorure de magnésium, le chlorure de baryum ou l'acétate d'ammonium. Cette fraction est potentiellement la plus mobile et disponible.

- la fraction associée aux carbonates ou fraction acido-soluble (F2)

Elle concerne les métaux précipités ou co-précipités avec les carbonates naturels. Les métaux liés à cette fraction seront libérés lors d'une acidification du milieu. Les réactifs recommandés pour dissoudre les carbonates sélectivement sont l'acétate de sodium et/ou l'acide acétique, à pH acide.

- la fraction associée aux oxydes de fer et de manganèse ou fraction réductible (F3)

Les oxydes de fer et manganèse, présents sous formes de nodules entre les particules ou de revêtements à la surface des particules, sont d'excellents pièges à métaux. Ces oxydes sont thermodynamiquement instables sous des conditions anoxiques ou réductrices. Pour extraire les métaux de cette fraction, des combinaisons d'agents réducteurs et d'agents capables de maintenir les métaux en solution sont utilisés. Les couples de réactifs les plus employés sont le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acide acétique ou le dithionite de sodium et le citrate de sodium.

- la fraction organique ou fraction oxydable (F4)

Les métaux peuvent s'associer à différentes formes de matières organiques : organismes vivants, détritiques, pellicules organiques à la surface des particules.... Sous des conditions oxydantes ou en présence de microorganismes, la matière organique peut se dégrader et libérer les métaux piégés. On accède généralement à cette fraction à l'aide d'eau oxygénée.

- la fraction résiduelle (F5)

Cette fraction contient tous les métaux qui n'ont pas été libérés lors des attaques précédentes.

Ces métaux sont associés aux minéraux primaires et secondaires, naturellement ou suite à des substitutions isomorphiques. Ils ne sont pas susceptibles d'être relargués en solution, pour des

conditions normalement rencontrées dans le milieu naturel. Pour dissoudre les minéraux, des fusions alcalines ou des digestions acides utilisant de l'acide fluorhydrique en mélange avec d'autres acides forts (nitrique ou perchlorique) sont utilisés. Cependant, pour pouvoir comparer les quantités de métaux extraites lors de la procédure à la teneur totale présente initialement, il est souhaitable de sélectionner les mêmes réactifs que pour la minéralisation totale, on a remplacé l'acide fluorhydrique par l'acide nitrique concentré. .

Le schéma d'extraction retenu dans le cadre de notre étude est celui proposé par Tessier et al. [1979] (Tableau 3).

Tableau 3 : Protocole d'extraction séquentielle, selon Tessier et al. [1979], pour 1 g d'échantillon [110].

Fractions extraites	Réactif(s)	Mode opératoire (Volume, Durée, Température)
F1 : Fraction échangeable	MgCl ₂ (1 mol.L ⁻¹), pH = 7	8 mL, 1 h agitation continue, température ambiante
F2 : Fraction acido-soluble	CH ₃ COONa (1 mol.L ⁻¹) / CH ₃ COOH pur, pH = 5	8 mL, 5 h agitation continue, température ambiante
F3 : Fraction réductible	NH ₂ OH.HCl (0,04 mol.L ⁻¹) dans CH ₃ COOH 25 %, pH = 2	20 mL, 6h agitation intermittente, bain-marie à 96°C
F4 : Fraction oxydable	HNO ₃ (0,02 mol.L ⁻¹) / H ₂ O ₂ (30 %, pH = 2 avec HNO ₃)	3 mL HNO ₃ + 5 mL H ₂ O ₂ , 2 h agitation intermittente, bain-marie à 85°C
	H ₂ O ₂ (30 %, pH = 2)	3 mL, 3 h agitation intermittente, bain-marie à 85°C

	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (3,2 mol.L ⁻¹) dans HNO ₃ 20 %	5 mL 1/2 h agitation continue + eau distillée pour volume final de 25 mL
F5 : Fraction résiduelle	HNO ₃ + HClO ₄ (2 :1)	10 ml 180°C, laisser refroidir, Filtrer, laver et compléter à 25 mL.

Après chaque extraction les culots de centrifugation sont lavés avec 10 ml d'eau distillée, et les eaux de rinçages sont ajoutées au surnageant pour analyse des teneurs en éléments dans chaque phase.

La comparaison de la spéciation des métaux obtenue par l'application d'un schéma d'extraction séquentielle, avant et après des extractions simples permet de limiter les problèmes de désorption et/ou de réadsorption des métaux associés aux autres fractions [111], soit de diminuer la non-sélectivité et la non-spécificité des réactifs, principales limites de ce schéma. La comparaison des quantités présentes pour chaque étape est une mesure de la quantité extraite ou adsorbée par le compartiment géochimique lors de la réaction [110].

- Limites de la méthode

Si les méthodes des extractions séquentielles sont largement utilisées, elles sont en même temps beaucoup critiquées pour leur non-sélectivité. En effet, chaque solution d'extraction est susceptible d'agir sur plusieurs fractions géochimiques du sol [111].

De plus, lors de la mobilisation d'une forme chimique d'un métal, il se produirait une redistribution de ce métal dans les divers fractions du sol, ce qui biaiserait les résultats escomptés [96, 101]. C'est pourquoi, aujourd'hui, il est généralement admis que ces protocoles ne permettent au mieux qu'une estimation opérationnelle de la localisation des éléments traces (l'acide acétique extrait la phase « extractible par l'acide acétique »), dépendant fortement du protocole utilisé [110].

L'extraction séquentielle reste cependant à ce jour la seule approche chimique relativement simple de caractérisation des différentes formes d'un métal dans un sol ou un sédiment.

a-6- Protocole d'extractions séquentielles de Tessier et al., modifier

Nous avons suivi le même mode opératoire de Tessier et al., tout en ajoutant à chaque étape du protocole le complexe NH_4NO_3 .

b- Extraction simple – Spéciation fonctionnelle

b-1- Introduction

La teneur totale en ETM d'un sol ne permet pas de prévoir précisément celle des végétaux qui s'y développent. Pour améliorer les prédictions, on a emprunté à la nutrition minérale les concepts de biodisponibilité des éléments du sol et les méthodes de quantification de cette variable. On a ainsi essayé d'estimer la quantité d'ET susceptible d'être absorbée par une plante à l'aide d'un réactif sélectif. La pertinence de celui-ci est le plus souvent jugée par le degré de la corrélation entre l'extraction chimique et celle de la plante pour un même sol contaminé à des degrés variables, voire pour des sols différents [96].

b-2- Méthodes chimiques et isotopiques d'évaluation de la phytodisponibilité des éléments en traces

Dans la littérature, quatre types de solutions d'extraction sont principalement citées : les acides dilués, les complexants organiques, les solutions salines et l'eau pure [96].

Dans les procédures avec un seul extractant, seule la fraction potentiellement disponible aux plantes est ciblée. Différents réactifs d'extraction ont été utilisés, soit des complexants (EDTA, ...) soit des sels (MgCl_2 , BaCl_2 , CaCl_2 , KNO_3 , NaNO_3 , ...) ou des acides dilués (HCl dilué, CH_3COOH , ...) [112]. Plusieurs chercheurs ont démontré que les teneurs extraites par ces électrolytes présentent une bonne corrélation avec la quantité assimilée par les plantes tests [113-115].

Cependant, l'utilisation d'extractants seuls ne peut être utile que pour évaluer la biodisponibilité de l'ETM, et elle ne fournit pas les informations nécessaires pour comprendre les mécanismes responsables des augmentations ou des diminutions de l'extractabilité de l'ETM.

- Les acides dilués, comme HNO_3 ou HCl à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ se montrent trop agressifs et peu discriminants vis-à-vis des formes sous lesquelles les ET sont présents dans les sols ; de ce fait, ils conduisent plutôt à une surestimation de la biodisponibilité.

- Les complexants organiques sont surtout représentés par l'EDTA utilisés à des concentrations variables, sous forme de sel ou d'acide, éventuellement en mélange avec des acides et sels divers (acétate d'ammonium, acide acétique, CaCl_2 ...), certains servant de tampon de pH. Les solutions d'EDTA dont l'emploi a été assez tôt normalisé dans différents pays dans le but de formuler des diagnostics agronomiques de carence, se montrent rarement adaptées à l'évaluation des teneurs en métaux biodisponibles sur les sols pollués. En effet, ce complexant a tendance à surestimer les teneurs assimilables et de ce fait, conduit rarement à des corrélations entre les teneurs extraites chimiquement et celles dans la plante.

- Les solutions salines non tamponnées, comme celles de chlorures ou nitrates de barium, calcium, potassium, magnésium, ou ammonium à des concentrations souvent $\leq 1 \text{ mol.L}^{-1}$, qui 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 [116].

Nous avons retenu quelques solutions qui semblaient parmi les plus performantes en matière de prédiction de la biodisponibilité : KNO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), NH_4NO_3 (1 mol.L^{-1}), ... (Tableau 4).

Tableau 4 : les modes opératoires pour la phytodisponibilité des ETM.

Agents extractans	Prise d'essai	Volume de solution	Agitation
KNO₃ 0.1 mole.L⁻¹	1 g	05 ml	Agitation continue pendant 1 h.
NH₄NO₃ 1 mole.L⁻¹	1 g	06 ml	Agitation continue pendant 1 h.30 mn.
MgCl₂ 1 mole.L⁻¹	1 g	10 ml	Agitation continue pendant 1 h.
BaCl₂ 1 mole.L⁻¹	1 g	10 ml	Agitation continue pendant 2 h.
HNO₃ 0.1 mole.L⁻¹	1 g	25 ml	Agitation continue pendant 1 h.
HCL 0.1 mole.L⁻¹	1 g	05 ml	Agitation continue pendant 1 h.30 mn.

d- Biodisponibilité des ETM retenue sur le milieu

Deux extractions simples ont été réalisées avec l'objectif d'évaluer la biodisponibilité des éléments traces retenus sur le milieu. Les solutions extractantes choisies sont le chlorure de calcium et l'EDTA (Ethylène Diamine Tétra acétique Acide).

L'extraction avec la solution de chlorure de calcium vise à quantifier la fraction mobile (ou active), c'est-à-dire la fraction d'éléments bio-disponible et facilement lixiviable à l'eau.

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.

L'extraction à l'EDTA vise à mesurer la fraction mobilisable, comprenant à la fois la partie active (ou mobile) de la pollution mais également une partie potentiellement active.

Cette fraction peut ainsi être considérée en quelque sorte comme la fraction maximale extractible du sol.

En effet, l'EDTA est un agent chélatant ayant une capacité d'extraction des métaux présents dans les phases non liées à la silice, y compris les métaux complexés à des ligands organiques. Le choix du pH de 7,5 constitue un compromis entre le maximum de solubilité de nombreux anions en milieu acide et l'augmentation de la chélation des cations optimale en milieu basique.

d-1- Extraction au CaCl_2

Dans ce cas là, 10 ml de solution de CaCl_2 à 0,01 M sont ajoutés à 1g de chaque échantillon. L'ensemble est agité en continue pendant 2 heures. La suspension est filtrée et la solution est séparée et analysée.

d-2- Extraction à l'EDTA

La solution d'EDTA est préparée selon la procédure du Bureau Communautaire des références [94].

La solution d'extraction est obtenue par dissolution à froid de 3,723 g d'EDTA et 77 g d'acétate d'ammonium dans une fiole jaugée de 1000 ml contenant 400 ml d'eau. Après dissolution à température ambiante ajouter 450 ml d'eau. Mesurer le pH et si nécessaire l'ajustée à pH 7 à l'aide d'une solution d'ammoniaque ou d'acide acétique puis compléter à 1000 ml avec l'eau.

d-3- Mode opératoire

Une prise d'essai de 1g de terre fine est introduite dans un flacon, additionner 10 ml de la solution d'extrait, est filtrée, la solution finale est jaugée à 25 ml.

Chapitre III

RÉSULTATS
ET
DISCUSSIONS

III-1-Caractérisations physico-chimiques des sols

III-1-1-Etude granulométrique

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, la dimension des ouvertures des tamis en valeurs croissantes.
- en ordonnée, le pourcentage, en poids du matériau total, des tamis cumulés.

Le bilan massique des différentes fractions obtenues pour les trois sols est donné respectivement dans les tableaux 1-3-5 permet de définir leur courbe granulométrique (fig. 1et2,3).

Tableau 01 :le bilan massique des différentes fractions obtenues pour le sol Octobre

Ouverture des tamis (mm)	Masse des refus partiels m_i (kg)	Masse des refus Cumulés M_c (kg)	Pourcentage des refus cumulés $P_r=(M_c/M)*100$ (%)	Pourcentage des tamis cumulés $P_t=100- P_r$ (%)
5	0.098	0.098	5.35	94.65
3.15	0.087	0.185	10.10	89.9
2	0.085	0.27	14.74	85.26
1	0.374	0.644	35.17	64.83
0.5	0.055	0.699	38.17	61.83
0.2	0.837	1.536	83.88	16.12
0.1	0.207	1.743	95.19	4.81
0.08	0.049	1.792	97.87	2.13
Fond	0.03	1.822	99.50	0.50

Tableau 02 : répartition granulométrique des particules en pour le sol Octobre

Texture		Diamètre des particules	Masse total (kg)	Sol (%)
Cailloux		200mm-20mm	-	-
Graviers		20mm-2mm	0.27	14.74
Sables	grossiers	2mm- 500µm	0.429	23.42
	moyens	500µm-200µm	0.837	45.71
	fins	200µm-50µm	-	-
Limons		50µm-2µm	-	-
Argile		<2µm	-	-

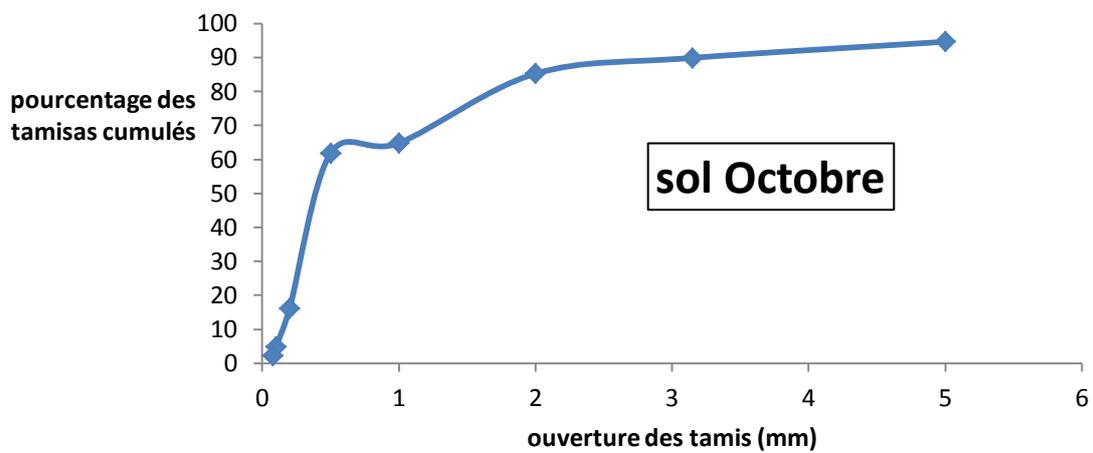


Figure 01 : courbe granulométrique pour le sol Octobre

Tableau 03 : le bilan massique des différentes fractions obtenues pour le sol Décembre

Ouverture des tamis (mm)	Masse des refus partiels m_i (kg)	Masse des refus Cumulés M_c (kg)	Pourcentage des refus cumulés $P_r=(M_c/M)*100$ (%)	Pourcentage des tamis cumulés $P_t=100- P_r$ (%)
8	0.133	0.133	4.65	95.35
5	0.192	0.325	11.36	88.64
3.15	0.22	0.545	19.05	80.95
2	0.218	0.763	26.67	73.33
1	0.704	1.467	51.29	48.71
0.5	0.196	1.663	58.14	41.86
0.2	1.012	2.675	93.53	6.47
0.1	0.106	2.781	97.23	2.77
0.08	0.039	2.82	98.60	1.40
Fond	0.027	2.847	99.54	0.46

Tableau 04: répartition granulométrique des particules en pour le sol Décembre

Texture		Diamètre des particules	Masse total (kg)	Sol (%)
Cailloux		200mm-20mm	-	-
Graviers		20mm-2mm	0.764	26.71
Sables	grossiers	2mm- 500µm	0.900	31.46
	moyens	500µm-200µm	1.012	35.38
	fins	200µm-50µm	-	-
Limons		50µm-2µm	-	-
Argile		<2µm	-	-

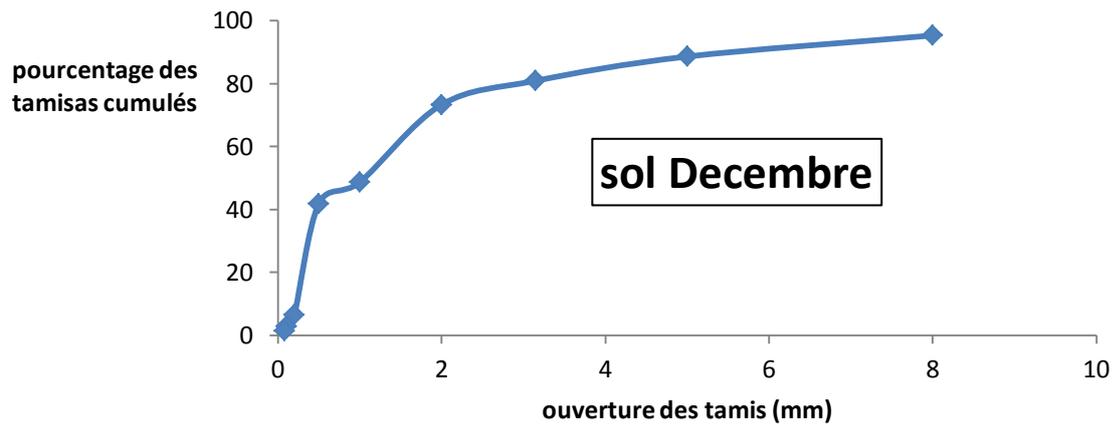


Figure 02 : courbe granulométrique pour le sol Décembre

Tableau 05 : le bilan massique des différentes fractions obtenues pour le sol Mars

Ouverture des tamis (mm)	Masse des refus partiels m_i (kg)	Masse des refus Cumulés M_c (kg)	Pourcentage des refus cumulés $P_r=(M_c/M)*100$ (%)	Pourcentage des tamis cumulé $P_t=100- P_r$ (%)
8	0.356	0.356	10.79	89.21
5	0.181	0.537	16.28	83.72
3.15	0.217	0.754	22.86	77.14
2	0.196	0.950	28.80	71.20
1	0.416	1.365	41.38	58.62
0.5	0.299	1.664	50.45	49.55
0.2	1.314	2.978	90.29	9.71
0.1	0.238	3.216	97.51	2.49
0.08	0.042	3.268	98.78	1.22
Fond	0.021	3.279	99.42	0.58

Tableau 06 : répartition granulométrique des particules en pour le sol Mar

Texture	Diamètre des particules	Masse total (kg)	Sol (%)
Cailloux	200mm-20mm	-	-
Graviers	20mm-2mm	0.27	14.74
Sables	grossiers	2mm- 500 μ m	0.429
	moyens	500 μ m-200 μ m	0.837
	fins	200 μ m-50 μ m	-
Limons	50 μ m-2 μ m	-	-
Argile	<2 μ m	-	-

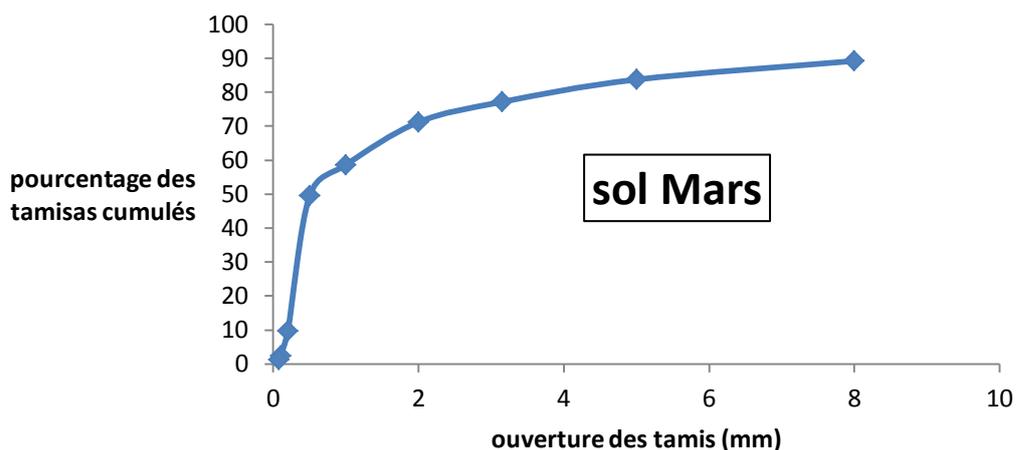


Figure 03 : courbe granulométrique pour le sol Mars

La répartition granulométrique en fonction des classes texturales présentées dans ces tableaux, montrent que les sols ont des profils semblables. Ils sont majoritairement composés de fraction comprise entre 200 μ m - 50 μ m, donc leur texture est celle d'un sable limoneux. On remarque aussi qu'il n'y a pas de variations significatives de la granulométrie des trois sols aux cours des saisons.

Dans la suite de l'étude, toutes les analyses sont effectuées sur la fraction granulométrique comprise entre 200 μ m - 50 μ m afin d'obtenir des échantillons homogènes, car cette fraction représente environ 45%,35%,45% respectivement de l'échantillon des sols.

III-1-2-Humidité résiduelle (H) :

Tableau 07: Humidité résiduelle (H)

Sols	Masse de sol (m_0) avant séchage (kg)	Masse de sol (m_1) après séchage (kg)	$\Delta m = m_0 - m_1$	Humidité résiduelle H (%)
Sol Octobre	2.363	2.338	0.025	1.05
Sol Décembre	3.531	3.495	0.036	1.47
Sol Mars	2.473	2.445	0.027	1.12

Les trois sols présentent une humidité résiduelle faible environ 1 à 1.5 % . , il n'y a pas de variations temporelles de l'humidité, Cela coïncide avec la faible quantité en argile. En effet,

l'humidité résiduelle est directement proportionnelle au taux d'argile et au taux de matière organique [120].

III-1-3-La surface spécifique totale (SST)

La valeur du bleu du sol (VBS) est une grandeur qui exprime globalement et linéairement la quantité et l'activité de l'argile contenue dans l'échantillon de sol.

Le tableau 8, donne la nature du sol en fonction de la valeur du bleu du sol (VBS).

Tableau 08 : la nature du sol en fonction de VBS

Valeurs de bleu du sol (VBS)	Nature du sol
<0.2	Sols sableux
0.2 -2.5	Sols limoneux
2.5-6	Sols limoneux-argileux
6 -8	Sols argileux
>8	Sols très argileux

Les valeurs de bleu du sol (VBS) et la surface spécifique totale (SST) obtenues pour les trois sols sont données dans le tableau 9.

Tableau 09 : les valeurs du bleu du sol (VBS) et la surface spécifique totale (SST) dans les sols

sols	VBS	SST (m²/g)
Sol octobre	0.85	17.70
Sol décembre	1	20.93
Sol Mars	0.94	19.67

D'après les résultats obtenus, les trois sols ont un aspect également limoneux avec le VBS des sols varient entre 0.85 et 1. Il n'y a pas de variations significatives au cours de saisons, donc on peut déduire que ces sols ont des surfaces spécifiques faibles. Ces surfaces spécifiques

faibles peuvent se justifier par la faible présence d'argiles, ces dernières étant à l'origine de très grande surface spécifique, variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de mètre carré par gramme. D'autre part, la surface spécifique dépend également de la forme des particules. Les particules plates et allongées ont une surface spécifique massique plus importante que les particules ou cubiques [121].

III-1-4-Détermination de la densité des grains solides

Les résultats de la densité des grains solides obtenus sont mentionnés dans le tableau 10.

Tableau 10 : les valeurs de la densité des grains solides

Sols	d_G
Sol Octobre	2.43
Sol Décembre	2.39
Sol Mars	2.57

Ces résultats montrent que les densités des grains de nos sols sont dans les normes. En effet, généralement, la densité d'un sol varie peu et la densité moyenne rencontrée est de 2,6 g/cm³, car la plupart des minéraux constitutifs des sols ont une densité comprise entre 2,4 et 2,9[117].

III-1-5- Masse volumique des granulats

Les résultats des masses volumiques apparentes et absolues sont donnés dans le tableau 11.

Tableau 11: les masses volumiques absolues et apparentes.

Sols	La masse volumique absolue (g/ml)	La masse volumique apparente (Kg/1)
Sol Octobre	2.45	1.53
Sol Décembre	2.50	1.37
Sol Mars	2.57	1.62

L'ordre de grandeur des masses volumiques absolue pour les différents types de sol est le suivant: valeur comprise entre 1,4 et 1,7 g.cm⁻³, pour les sols sableux, entre 1 et 1,5 g.cm⁻³, sols argileux entre 0,3 et 1 g.cm⁻³, pour les sols tourbeux. D'après les résultats obtenus, les sols étudiés sont bien de nature sableuse.

III-1-6-Teneurs en carbonate

La détermination des pourcentages de carbonate de calcium contenu dans les trois échantillons de sols est donnée dans le tableau 12.

Tableau 12: la teneur en carbonate de calcium (CaCO₃)

sols	T C (%)
Sol Octobre	51.35
Sol Décembre	48.32
Sol Mars	43.69

Les teneurs en carbonate de calcium pour les deux sites sont légèrement élevées, ceci est dû essentiellement à la présence de carbonates et de dioxyde de carbone dans les sols dont 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.

III-1-7- La conductivité et la salinité

Tableau 13 : La Conductivité et la salinité des sols.

Sols	La conductivité (µS/cm)	La salinité (ppm)
Sol Octobre	0.25	0.22
Sol Décembre	0.28	0.26
Sol Mars	0.31	0.19

Les valeurs présentées dans le Tableau12 révèlent un taux peu important des sels solubles dans les trois sols. Cette différence est probablement due à la différence de rapport solide/liquide, à la quantité, à la concentration et à la nature des substances dissoutes (les sels minéraux).

III-1-8- Acidité des sols (PH)

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

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

WU et al., a remarqué qu'un pH élevé favorise la dissolution des acides humiques et augmente la concentration dissoute du métal en raison de la formation de complexes métal-organique en solution [118].

Les résultats des différents pH mesurés sont donnés dans le tableau 14 :

Tableau 14: Acidité des sols (pH).

	PH_{H2O}	PH_{CaCl2 (0.01M)}	PH_{KCl(1M)}	Δ (PH_{eau} - PH_{KCl})
Sol Octobre	7.69	7.42	7.57	0.12
Sol Décembre	7.58	7.36	7.43	0.15
Sol Mars	7.85	7.49	7.60	0.22
Température (°C)	19	17	21	-

Ces résultats indiquent que les sols sont légèrement basiques. Cela coïncide avec la forte teneur en carbonates dans ces sols.

Le $\Delta (\text{pH}_{\text{eau}} - \text{pH}_{\text{KCl}})$ révèle l'acidité potentielle ou l'acidité d'échange des sols [119]. Il résulte du déplacement du sol vers la solution des ions H^+ adsorbés sur les sites d'échange complexe adsorbant (colloïdes, complexe argilo-humique, ...) : il est positif pour les trois sols, cela signifie qu'à pH_{eau} pour ces sols on se situe au-dessus du point de charge nulle et que la charge nette des surfaces particulières des sols est négative.

III-2- Caractérisation de la pollution métallique des sols

III-2-1- Extraction à l'eau régale

L'évaluation des teneurs totales en ETM a été obtenue après minéralisation par l'eau régale. Les résultats sont donnés dans le tableau 15 et représentés sous formes d'histogramme dans les figures (4- 7).

Tableau 15 :Teneurs des ETM dans les sols extrait par l'eau régale.(mg/kg)

ETM Sol	Cu	Zn	Cr	Co
Sol Octobre	15.500	1103.150	23.500	9.325
Sol Décembre	17.875	1125.500	27.635	11.500
Sol Mars	20.125	1207.350	30.850	13.425

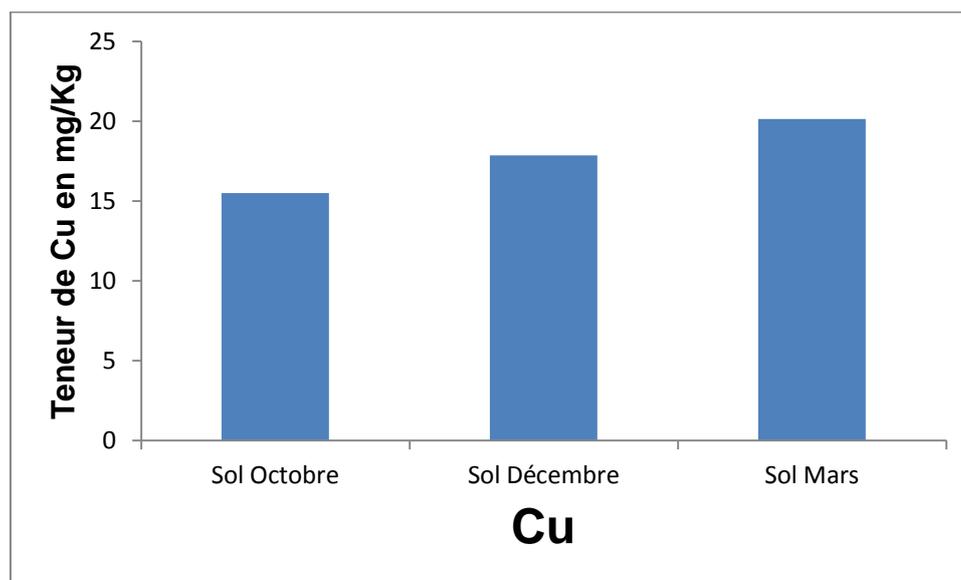


Figure 4 : les teneurs en Cu dans les sols extrait par l'eau régale.

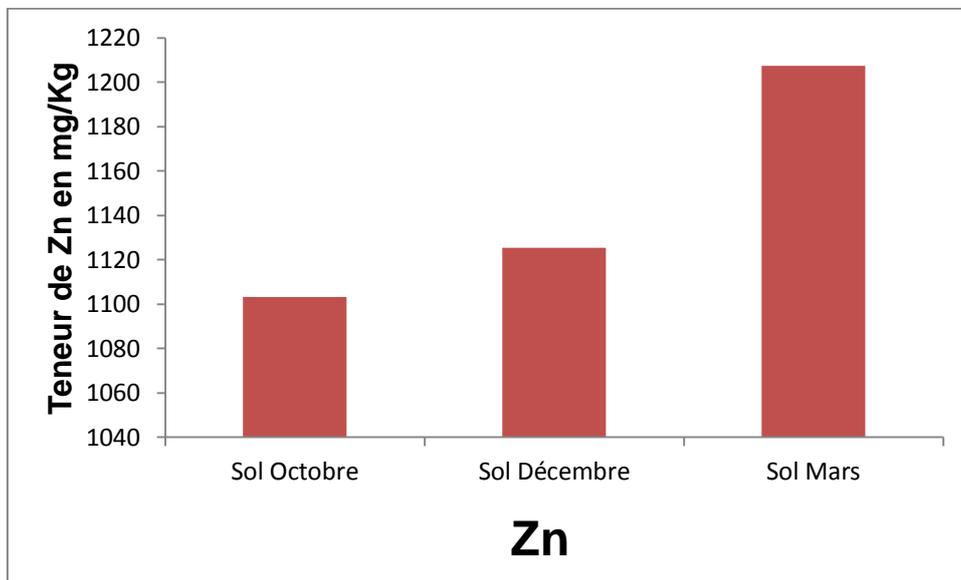


Figure 5 : les teneurs en Zn dans les sols extrait par l'eau régale.

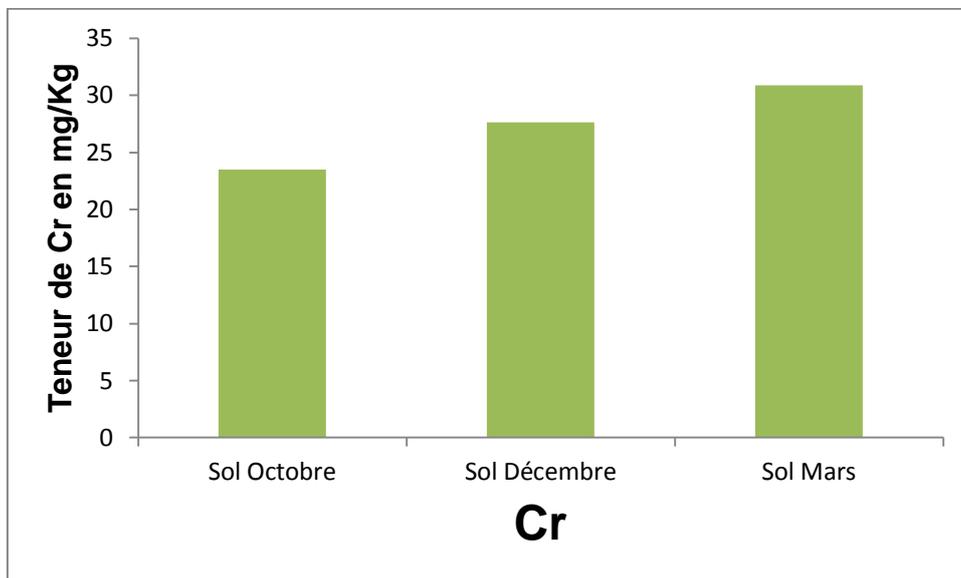


Figure 6 : les teneurs en Cr dans les sols extrait par l'eau régale.

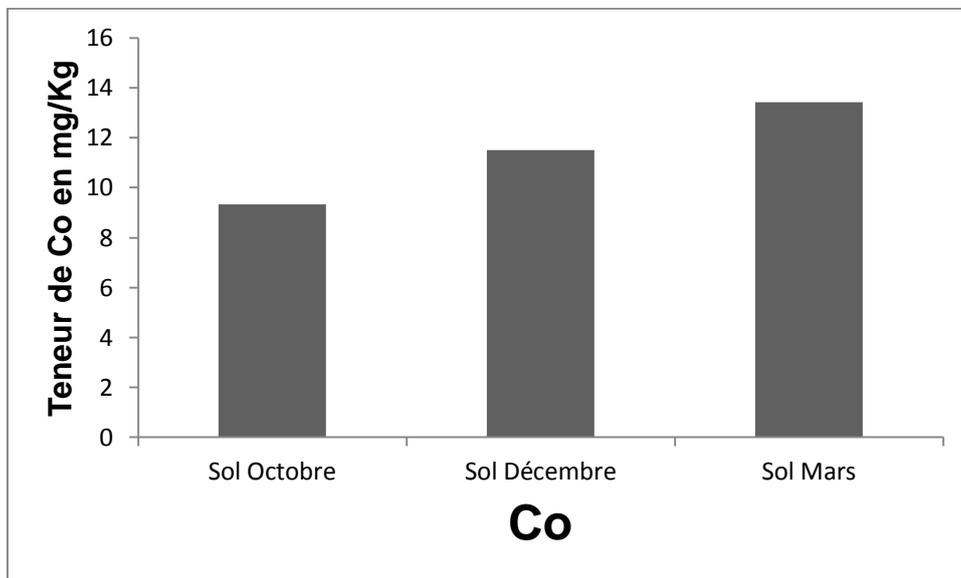


Figure 7 : les teneurs en Co dans les sols extrait par l'eau régale.

D'après ces résultats on remarque que :

-Les teneurs des ETM augmentent au cours des saisons et atteignent les plus grandes concentrations vers la fin d'hiver.

Selon les tableaux N° 16 et 17 qui présentent diverses valeurs qui peuvent servir de référence pour estimer le niveau de contamination des sols on peut comparer nos résultats obtenus.

En effet, les valeurs néerlandaises sont fréquemment utilisées comme valeurs de référence pour interpréter la présence de certains métaux dans le sol.

Les valeurs de base correspondent à des valeurs de référence qui constituent un objectif à ne pas dépasser pour tous les sols. Les valeurs d'intervention correspondent à des seuils maximaux admissibles : quand elles sont dépassées, une intervention est requise pour dépolluer le site.

Tableau 16: Valeurs de référence pour déterminer le niveau de contamination d'un sol en $mg.kg^{-1}$

Eléments	Fond géochimique	Valeurs de base néerlandaise	Valeurs d'intervention	Teneur maximale sols
Cd	0,01-0,2	0,8	12	2
Cr	80 - 200	100	380	150
Cu	6-60	36	190	100
Ni	1-100	35	210	50
Pb	12-20	85	530	100
Zn	17-125	140	720	300

Tableau 17: Valeurs de référence pour déterminer le niveau de contamination d'un sol en $mg.kg^{-1}$.

Sol (mg/Kg)					Couche superficielle (moyen) ^b	Sédiment (moyen) ^b
Eléments	Moyen ^a	Valeur ^a	Moyen	Valeur ^b		
Co	9.1	<3-70	8	0.05-65	20	14
Fe	26000	100-100000	40000	2000-550000	41000	41000

a: From U.S. Geological Survey Professional Paper 1270 (1984), with permission. Represents analyses from soils and other surficial materials from throughout the continental United States (regoliths including desert sands, sand dunes, loess deposits, and beach and alluvial deposits containing little or no organic matter).

b: From Bowen (1979) (Bowen, H.J.M. (1979). "Environmental Chemistry of the Elements." Academic Press, London.) and references therein, with permission. Represents soil analyses from throughout the world.

Ainsi, en comparant, on peut dire que :

-les teneurs des ETM sont généralement dans les normes à l'exception de Zn, où les valeurs trouvées sont supérieures aux valeurs de base néerlandaise (1103.150 dans le sol Octobre, 1125.500 dans le sol Décembre, 1207.350 dans le sol Mars). Ceci montre un niveau de contamination de Zn dans ces sols.

Les émissions automobiles de zinc correspondent aux additifs utilisés dans les lubrifiants, mais la principale origine du zinc présent dans le sol est vraisemblablement due à la corrosion des barrières de sécurité.

III-2-2- Spéciation opérationnelle (extraction séquentielle)

L'étude de la spéciation des polluants métalliques apporte des informations sur leurs interactions avec la phase solide, et sur leurs forces de liaison avec cette dernière, donc sur leur mobilité. Le danger potentiel pour l'environnement étant directement lié à la mobilité des éléments polluants, il est conditionné par la nature des phases solides auxquelles ils sont associés.

La spéciation opérationnelle ou extraction séquentielle consiste à quantifier des éléments métalliques (cuivre, zinc, chrome, cobalt) dans des phases spécifiques du sol ou du sédiment plutôt qu'à déterminer leurs teneurs totales présentes dans les échantillons. Elle a été appréhendée selon deux méthodes, en premier lieu selon le protocole proposé par Tessier et al. [1979], et en second lieu selon le schéma de Tessier et al., modifier (extraction séquentiel + complexe).

Les résultats obtenus sur les échantillons des sols sont reportés dans les tableaux (18 - 25) et représentés sous formes d'histogrammes dans les figures (8-15).

Tableau 18 : Les résultats des valeurs de Cu à partir de l'extraction selon Tessier et al 1979 sur les sols. (mg/kg)

<i>Fraction</i>		<i>F₁</i> Echangeable	<i>F₂</i> Acido-soluble	<i>F₃</i> Réductible	<i>F₄</i> Oxydable	<i>F₅</i> Résiduelle	<i>Masse totale</i> <i>mg/Kg</i>
<i>Sol</i> <i>Octobre</i>	mg/Kg	1.625	0.928	1.832	8.366	14.152	26.873
	%	6.04	3.45	6.81	31.13	52.66	-
<i>Sol</i> <i>Décembre</i>	mg/Kg	2.350	1.370	1.950	8.330	15.274	29.274
	%	8.02	4.67	6.66	28.45	52.17	-
<i>Sol</i> <i>Mars</i>	mg/Kg	4.250	1.844	2.763	9.351	16.159	34.367
	%	12.36	5.36	8.03	27.20	47.01	-

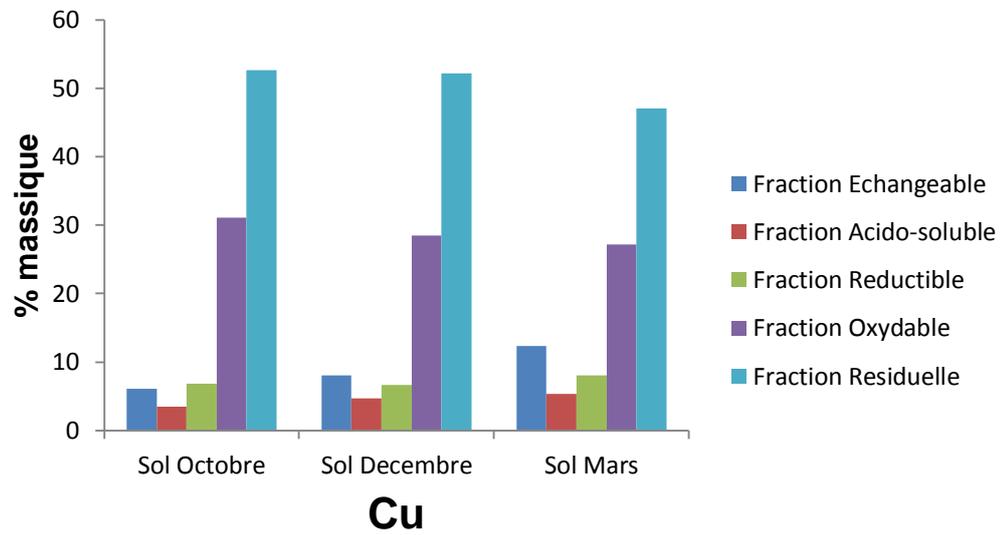


Figure 8: Répartition géochimique du Cu sur les différentes fractions constituant les sols.

Tableau 19: Les résultats des valeurs de Zn à partir de l'extraction séquentielle selon Tessier et al 1979 sur les sols. (mg/kg)

Fraction		F_1 Echangeable	F_2 Acido-soluble	F_3 Réductible	F_4 Oxydable	F_5 Résiduelle	Masse totale mg/Kg
Sol Octobre	mg/Kg	7.235	50.880	22.500	35.080	1763.000	1878.695
	%	0.38	2.70	1.19	1.86	93.84	-
Sol Decembre	mg/Kg	7.425	63.125	26.553	38.308	1937.239	2072.65
	%	0.35	3.04	1.28	1.84	93.46	-
Sol Mars	mg/Kg	9.350	81.586	32.594	45.600	2377.521	2546.561
	%	0.35	3.20	1.27	1.79	93.36	-

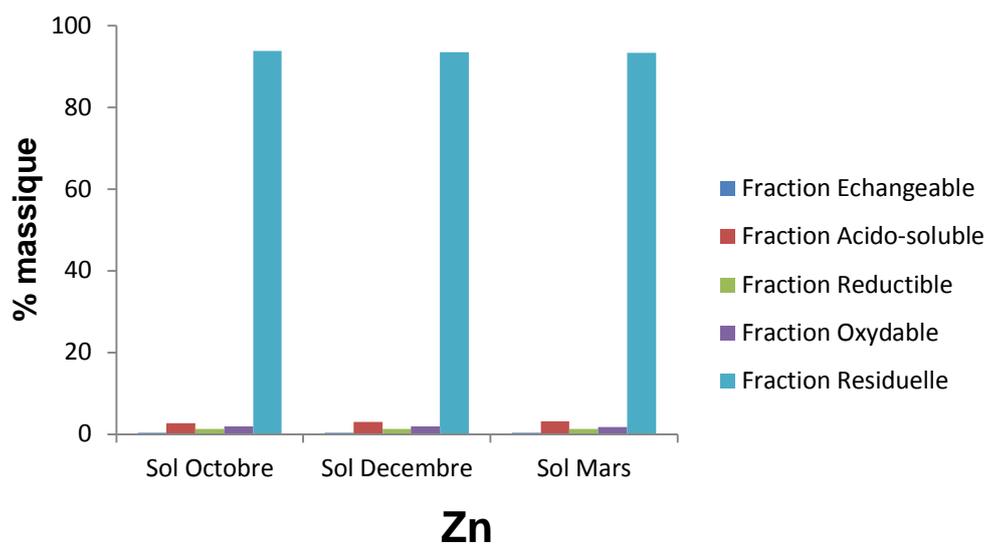


Figure 9 : Répartition géochimique du Zn sur les différentes fractions constituant les sols.

Tableau 20: Les résultats des valeurs de Cr à partir de l'extraction séquentielle selon Tessier et al 1979 sur les sols. (mg/kg)

Fraction		F ₁ Echangeable	F ₂ Acido-soluble	F ₃ Réductible	F ₄ Oxydable	F ₅ Résiduelle	Masse totale mg/Kg
Sol Octobre	mg/Kg	24.225	6.796	14.756	26.700	32.125	104.602
	%	23.15	6.49	14.10	25.52	30.71	-
Sol Décembre	mg/Kg	21.355	7.500	16.226	27.564	35.661	93.46
	%	22.84	8.02	17.36	29.49	38.15	-
Sol Mars	mg/Kg	28.225	10.753	19.708	30.726	37.228	126.637
	%	22.28	8.49	15.56	24.26	29.39	-

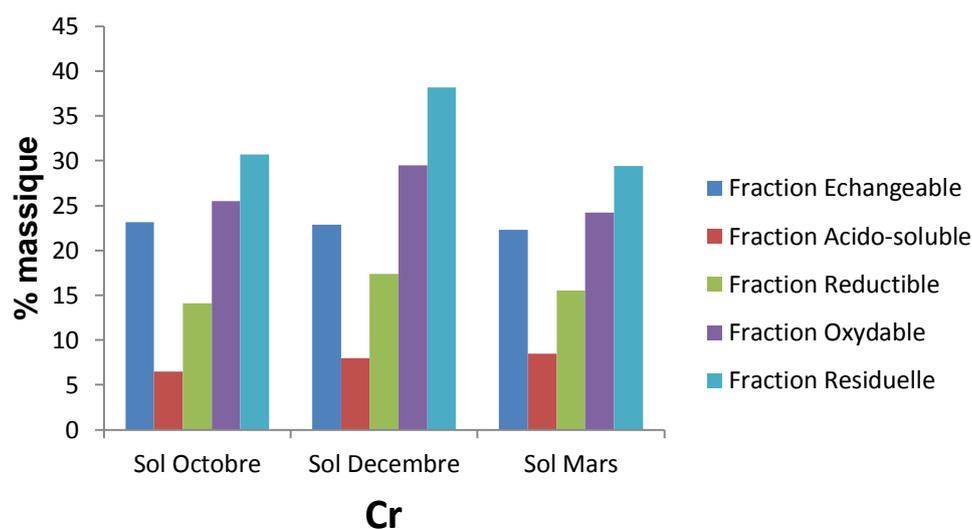


Figure 10 : Répartition géochimique du Cr sur les différentes fractions constituant les sols.

Tableau 21: Les résultats des valeurs de Co à partir de l'extraction selon Tessier et al 1979 sur les sols.

Fraction		F ₁ Echangeable	F ₂ Acido-soluble	F ₃ Réductible	F ₄ Oxydable	F ₅ Résiduelle	Masse totale mg/Kg
Sol Octobre	mg/Kg	4.650	3.053	5.473	4.337	5.428	22.941
	%	20.26	13.30	23.85	18.90	23.66	-
Sol Décembre	mg/Kg	5.325	4.461	7.218	5.368	6.442	28.814
	%	18.48	15.48	25.05	18.62	22.35	-
Sol Mars	mg/Kg	6.425	6.188	8.928	6.744	7.512	35.797
	%	17.94	17.28	24.94	18.83	20.98	-

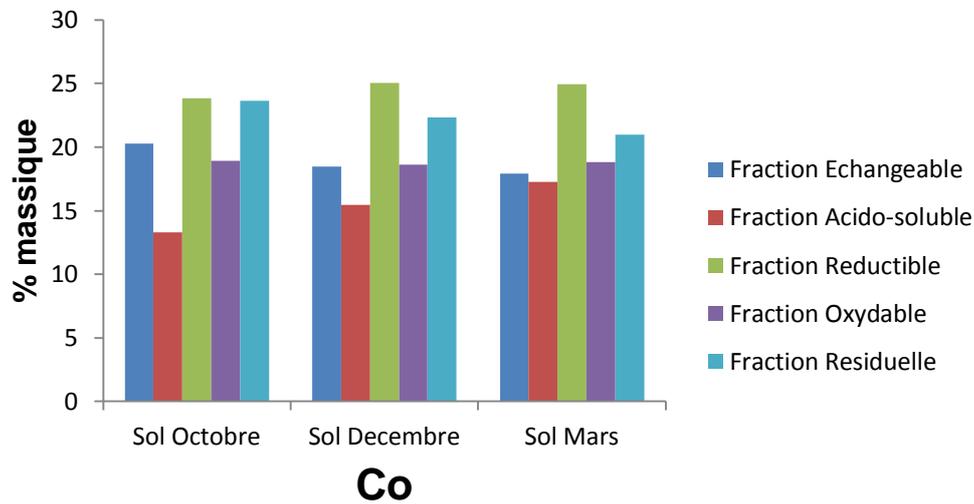


Figure 11: Répartition géochimique du Co sur les différentes fractions constituant les sols. On remarque que :

-le Cu est très peu échangeable et principalement présent (> 52 % et > 52 % et > 47 %) dans la phase résiduelle et (> 31 % , > 28 % et > 27 %) dans la phase oxydable dans les trois sols respectivement. Sa teneur est élevée dans la saison d'hiver avec augmentation du pH.

-Le Zn est très peu échangeable et préférentiellement présent (> 93 %) dans la phase résiduelle dans les trois sols.

-- Le Cr est réparti dans la phase résiduelle (> 30 % , > 38 % et > 29 %), dans la phase oxydable (> 25 % , > 29 % et > 24 %) et dans la phase échangeable (> 23 % , > 22 % et > 22 %) dans les trois sols.

-Le Co est réparti dans la phase résiduelle (> 23 % , > 22 % et > 20 %), dans la phase réductible (> 23 % , > 25 % et > 24 %) et dans la phase échangeable (> 20 % , > 18 % et > 17 %) dans les trois sols respectivement.

Tableau 22: Les résultats des valeurs de Cu à partir de l'extraction selon Tessier et al 1979 sur les sols. (EXSEQ SIMPLE + complexe).(mg/kg)

Fraction		F ₁ Echangeable	F ₂ Acido-soluble	F ₃ Réductible	F ₄ Oxydable	F ₅ Résiduelle	Masse totale mg/Kg
Sol Octobre	mg/Kg	2.125	1.238	2.208	9.124	13.772	28.467
	%	7.46	4.34	7.75	32.05	48.37	-
Sol Décembre	mg/Kg	2.525	1.217	2.641	9.386	17.388	33.157
	%	7.61	3.67	7.96	28.29	52.44	-
Sol Mars	mg/Kg	5.125	1.924	2.872	11.053	19.629	40.603
	%	12.62	4.73	7.07	27.22	48.34	-

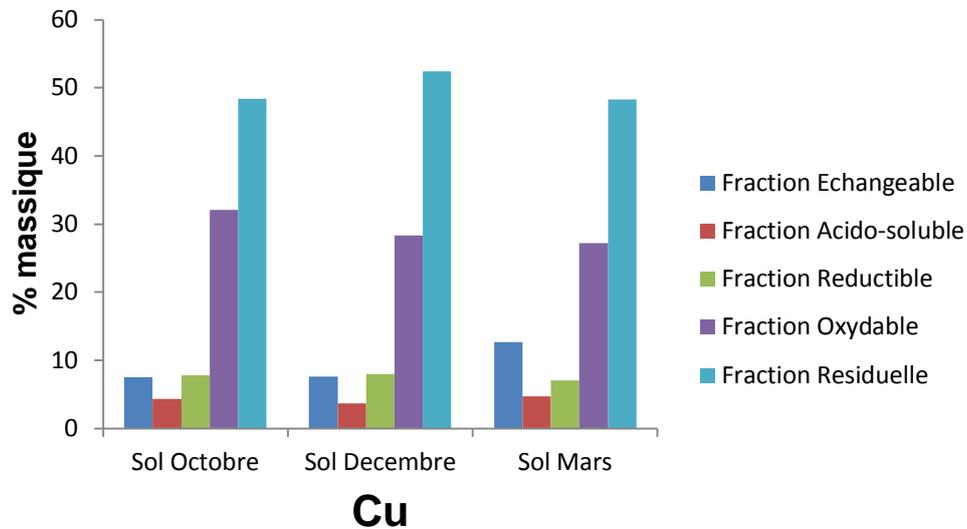


Figure 12 : Répartition géochimique du Cu sur les différentes fractions constituant les sols.

Tableau 23: Les résultats des valeurs de Zn à partir de l'extraction selon Tessier et al 1979 sur les sols. (EXSEQ SIMPLE + complexe).(mg/kg)

Fraction		F ₁ Echangeable	F ₂ Acido-soluble	F ₃ Réductible	F ₄ Oxydable	F ₅ Résiduelle	Masse totale mg/Kg
Sol Octobre	mg/Kg	30.125	21.742	1726.771	124.401	4152.426	6055.465
	%	0.49	0.35	28.51	2.05	68.57	-
Sol Décembre	mg/Kg	8.350	58.368	1863.600	136.864	5363.000	7430.182
	%		0.78	25.08	1.84	72.17	-
Sol Mars	mg/Kg	11.450	93.124	1912.614	140.841	5637.543	7795.572
	%		1.19	24.53	1.80	72.31	-

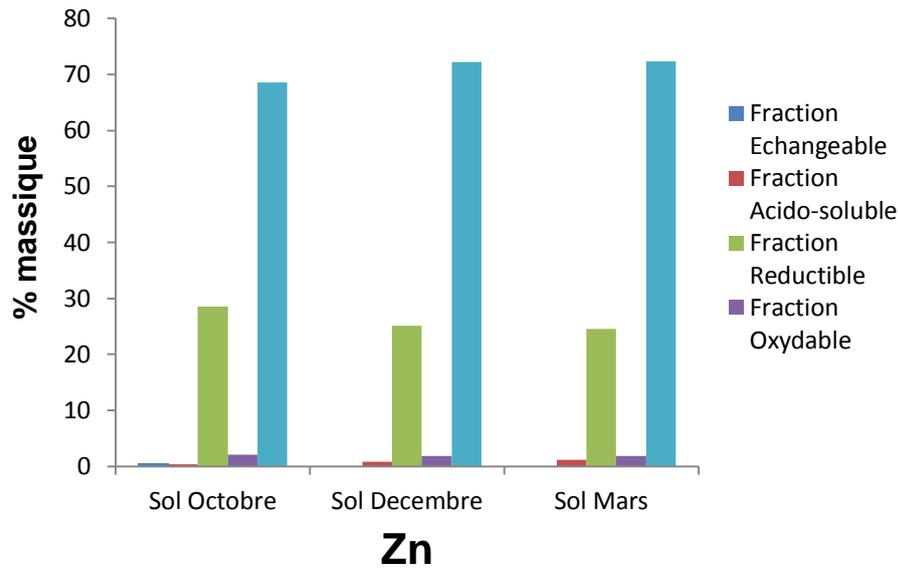


Figure 13 : Répartition géochimique du Zn sur les différentes fractions constituant les sols.

Tableau 24: Les résultats des valeurs de Cr à partir de l'extraction selon Tessier et al 1979 sur les sols. (EXSEQ SIMPLE + complexe). (mg/kg)

Fraction		F_1 Echangeable	F_2 Acido-soluble	F_3 Réductible	F_4 Oxydable	F_5 Résiduelle	Masse totale mg/Kg
Sol Octobre	mg/Kg	37.325	13.828	12.758	24.338	36.884	125.133
	%	29.82	11.05	10.19	19.44	29.47	-
Sol Decembre	mg/Kg	41.225	16.188	15.224	27.686	38.973	139.296
	%	29.59	11.62	10.92	19.87	27.97	-
Sol Mars	mg/Kg	33.650	13.429	17.722	28.188	41.327	134.316
	%	25.05	9.99	13.19	20.98	30.76	-

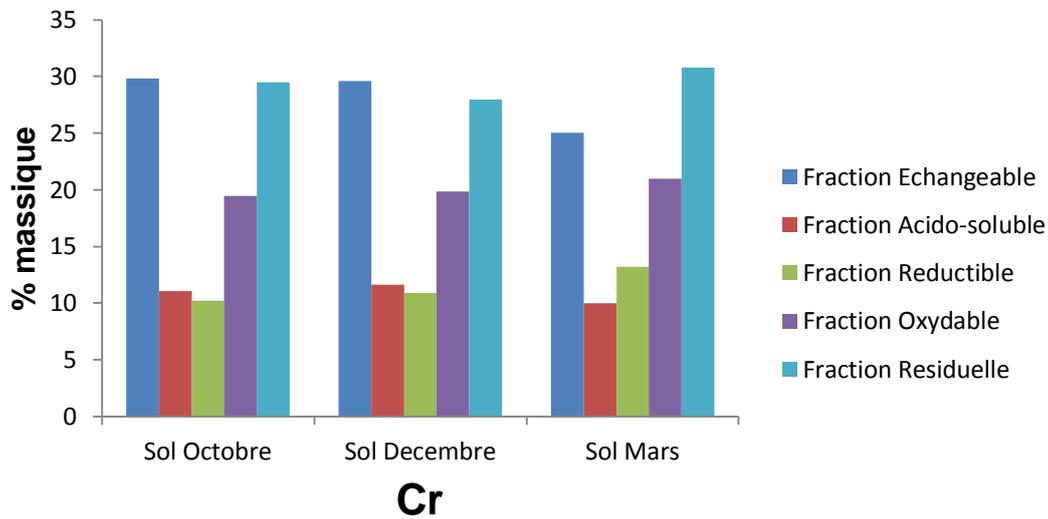


Figure 14: Répartition géochimique du Cr sur les différentes fractions constituant les sols.

Tableau 25: Les résultats des valeurs de Co à partir de l'extraction selon Tessier et al 1979 sur les sols. (EXSEQ SIMPLE + complexe). (mg/kg)

Fraction		F_1 Echangeable	F_2 Acido-soluble	F_3 Réductible	F_4 Oxydable	F_5 Résiduelle	Masse totale mg/Kg
Sol Octobre	mg/Kg	6.950	4.633	8.116	13.737	8.163	41.599
	%	16.70	11.13	19.51	33.02	19.62	-
Sol Decembre	mg/Kg	6.325	4.894	9.506	15.325	10.633	46.683
	%	13.54	10.48	20.36	32.82	22.77	-
Sol Mars	mg/Kg	8.950	6.803	9.438	17.511	12.684	55.386
	%	16.15	12.28	17.04	31.61	22.77	-

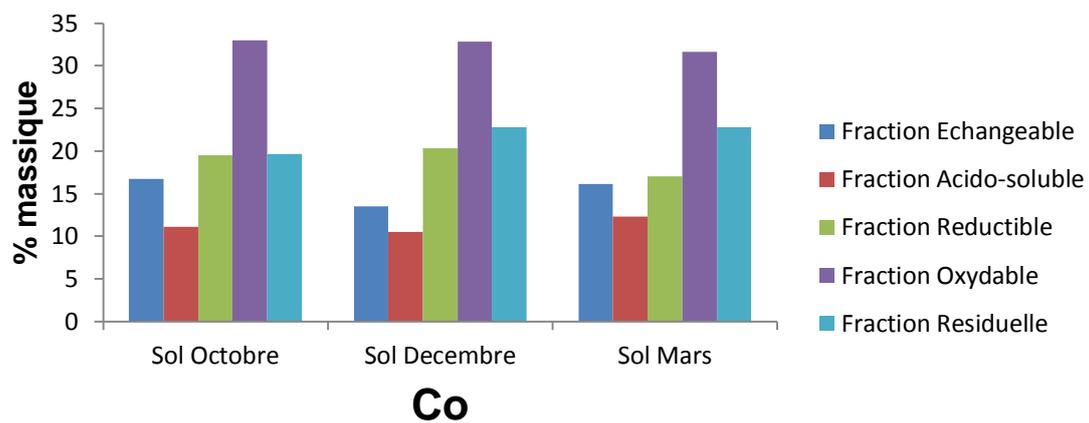


Figure 15 : Répartition géochimique du Co sur les différentes fractions constituant les sols.

- Pour l'extraction selon le protocole de Tessier et al., modifier (extraction séquentiel + complexant)

- Le Cu est principalement présent (>48% ,>52 % et > 48 %) dans la phase résiduelle et (> 32 % ,>28 % et > 27%) dans la phase oxydable dans les trois sols.

-Le Zn est préférentiellement présent (>68%,>72 % et > 72 %) dans la phase résiduelle et dans la phase réductible (> 28%,> 25 % et > 24 %) dans les trois sols.

- Le Cr est réparti dans la phase résiduelle(>29%,>27 % et >30 %), dans la phase oxydable(>19 % et >19 % et >20 %) et dans la phase échangeable(>29%,>29 % et >25 %) dans les trois sols respectivement.

- Le Co est réparti dans la phase résiduelle(>19%,>22 % et >22 %) et dans la phase oxydable(>33 % et >32 % et >31 %) et dans la phase réductible (>19 %,>20 % et >17 %) dans les trois sols respectivement.

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

- pour le Cu et le Co: les valeurs trouvées par extraction séquentielle selon Tessier et al ou selon Tessier + complexant pour ces deux métaux sont inférieures aux valeurs de base néerlandaises et aux valeurs de la teneur maximale des sols. Donc absence de pollution des trois sols en Cu et Co.

- pour le Cr et le Zn : un niveau de contamination a été trouvé.

Pour le Cr les valeurs trouvées selon les deux protocoles sont supérieures aux valeurs de base néerlandaise et inférieures aux valeurs de la teneur maximale des sols. Pour le Zn les valeurs trouvées selon les deux protocoles sont supérieures aux valeurs d'intervention, ce qui montre un danger de pollution pour l'environnement.

III-2-3- Spéciation fonctionnelle

L'estimation de la quantité d'ETM susceptible d'être biodisponible a été abordée en utilisant différents réactifs. Les résultats des analyses sont donnés dans les tableaux (26-28) et représentés sous formes d'histogrammes dans les figures (16-18)

Tableau 26 : les résultats des valeurs des ETM obtenus par les différents extractants du sol Octobre. (mg/kg)

Extractant		Cu	Zn	Cr	Co
KNO₃ 0.1 M	mg/Kg	0.350	4.250	11.750	5.350
	%	1.61	19.58	54.14	24.65
HCl 0.1 M	mg/Kg	0.650	6.000	9.350	0.750
	%	3.88	35.82	55.82	4.47
NH₄NO₃ 1 M	mg/Kg	0.250	6.325	6.250	0.950
	%	1.81	45.91	45.37	6.89
MgCl₂ 1 M	mg/Kg	0.925	8.625	9.750	9.500
	%	3.21	29.94	33.85	32.98
CaCl₂ 0.01 M	mg/Kg	0.575	12.500	1.350	0.625
	%	3.82	83.05	8.97	4.15
BaCl₂ 1 M	mg/Kg	0.675	687.750	2.750	14.225
	%	-	97.49	0.38	2.01
HNO₃ 0.1 M	mg/Kg	0.395	6.000	7.650	0.750
	%	2.66	40.55	51.70	5.06
EDTA 0.1 M	mg/Kg	1.875	90.250	5.250	1.550
	%	1.89	91.23	5.30	1.56

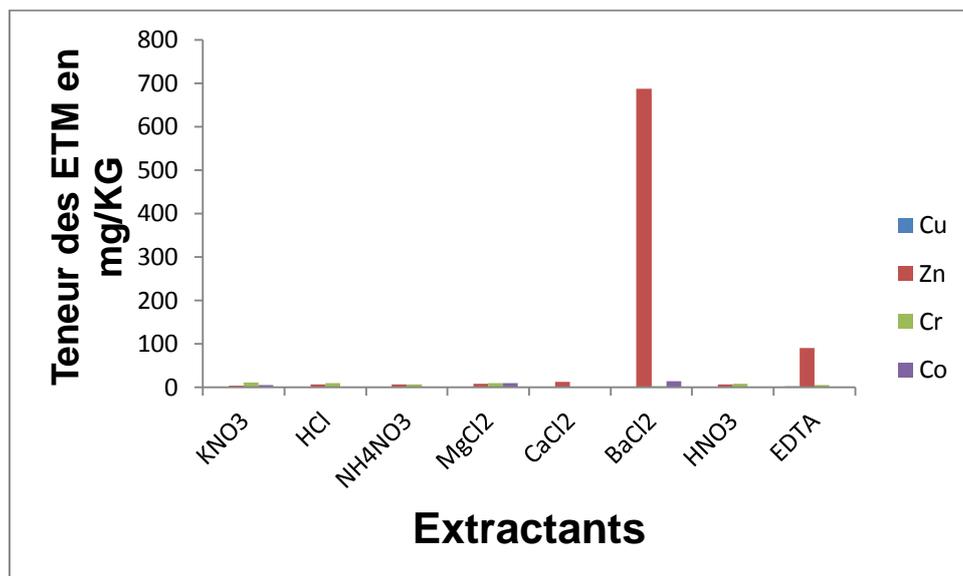


Figure 16 : Teneur des ETM pour différentes extractants de sol Octobre.

Tableau 27: les résultats des valeurs des ETM pour les différents extractants réalisés, du sol Décembre. (mg/kg)

Extractant		Cu	Zn	Cr	Co
KNO₃ 0.1 M	mg/Kg	0.475	4.835	14.500	6.500
	%	1.80	18.37	55.11	24.70
HCl 0.1 M	mg/Kg	0.635	7.225	11.225	0.925
	%	3.17	36.10	56.09	4.62
NH₄NO₃ 1 M	mg/Kg	0.550	6.875	6.835	1.325
	%	3.52	44.11	43.85	8.50
MgCl₂ 1 M	mg/Kg	1.225	9.125	11.850	10.500
	%	3.74	27.90	36.23	32.11
CaCl₂ 0.01 M	mg/Kg	0.636	13.350	2.000	0.835
	%	3.78	79.36	11.88	4.96
BaCl₂ 1 M	mg/Kg	0.525	720.125	3.125	16.750
	%	-	97.24	0.42	2.26
HNO₃ 0.1 M	mg/Kg	0.475	7.500	9.250	0.815
	%	2.63	41.57	51.27	4.51
EDTA 0.1 M	mg/Kg	2.000	103.650	6.750	2.000
	%	1.74	90.60	5.90	1.74

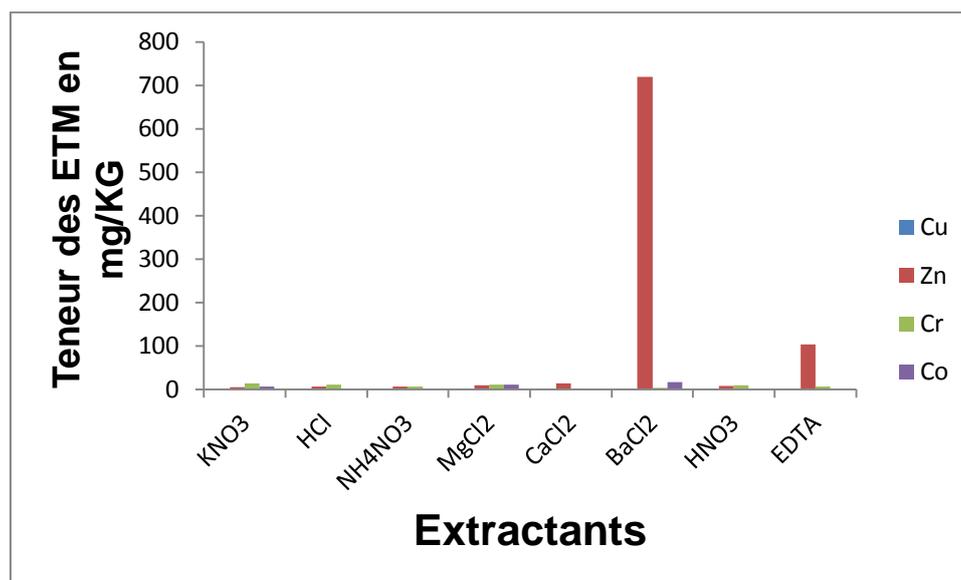


Figure 17 :Teneur des ETM pour différentes extractants de sol Décembre.

Tableau 28 : les résultats des valeurs des ETM pour les différents extractants réalisés, du sol Mars. (mg/kg)

Extractant		Cu	Zn	Cr	Co
KNO₃ 0.1 M	mg/Kg	1.250	5.735	16.125	7.250
	%	4.11	18.88	53.11	23.88
HCl 0.1 M	mg/Kg	0.750	8.500	14.500	1.500
	%	2.97	33.66	57.42	5.94
NH₄NO₃ 1 M	mg/Kg	0.725	7.225	7.350	1.850
	%	4.22	42.12	42.85	10.78
MgCl₂ 1 M	mg/Kg	1.650	10.500	13.250	12.125
	%	4.39	27.98	35.30	32.31
CaCl₂ 0.01 M	mg/Kg	0.875	15.475	3.765	1.250
	%	4.09	72.43	17.62	5.85
BaCl₂ 1 M	mg/Kg	0.750	830.750	4.750	18.500
	%	-	97.19	0.55	2.16
HNO₃ 0.1 M	mg/Kg	0.625	8.725	11.350	1.000
	%	2.88	40.20	52.30	4.60
EDTA 0.1 M	mg/Kg	3.250	120.500	8.125	3.500
	%	2.40	89.01	6.00	2.58

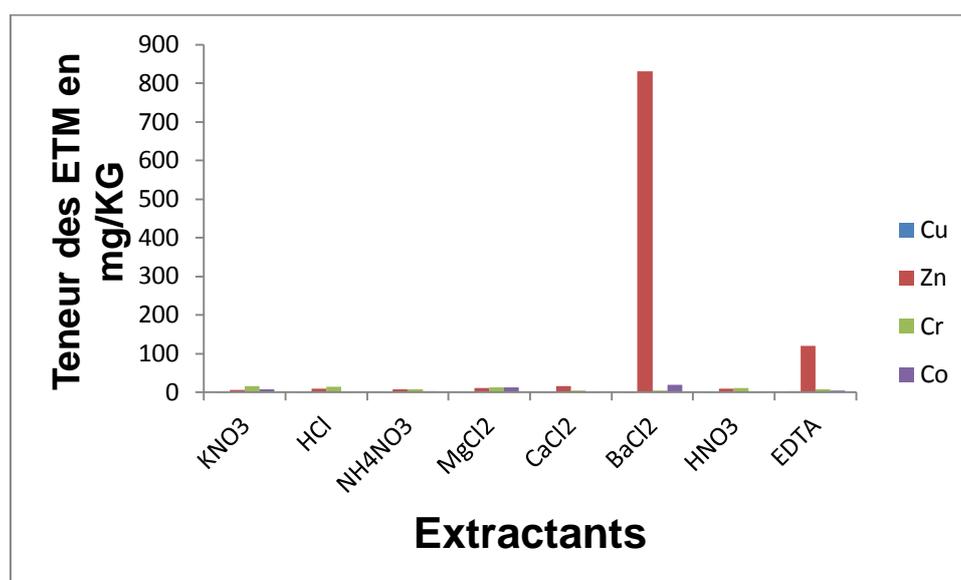


Figure 18 : Teneur des ETM pour différentes extractants de sol Mars.

Pour pouvoir déterminer le meilleur extractant, nous avons représenté sous forme d'histogramme (fig. 19-22) les valeurs de la biodisponibilité les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue (tableau 18-21) à partir de l'extraction séquentielle.

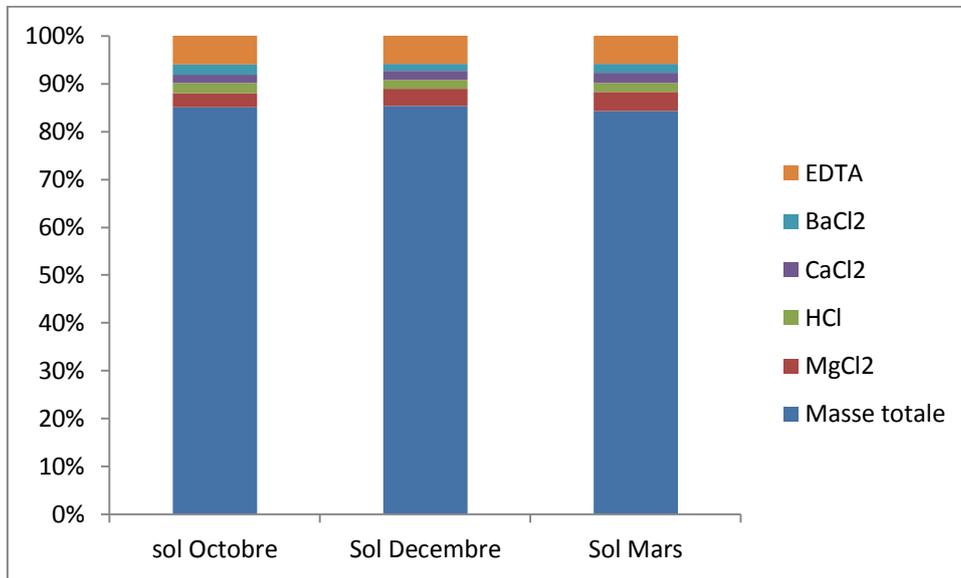


Figure19 : les valeurs de la biodisponibilité de Cu (%) les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue à partir de l'extraction séquentielle dans les sols.

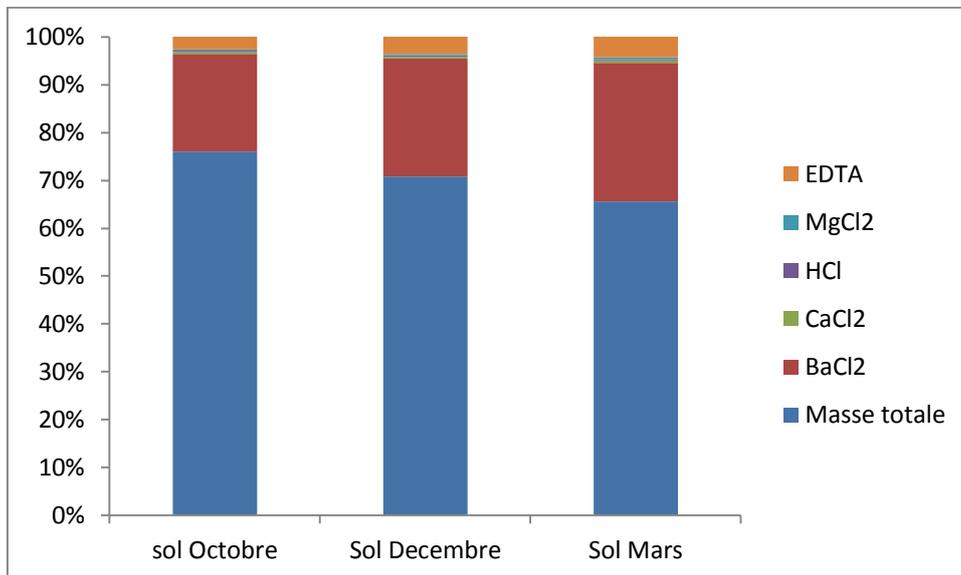


Figure20 : les valeurs de la biodisponibilité de Zn (%) les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue à partir de l'extraction séquentielle dans les sols.

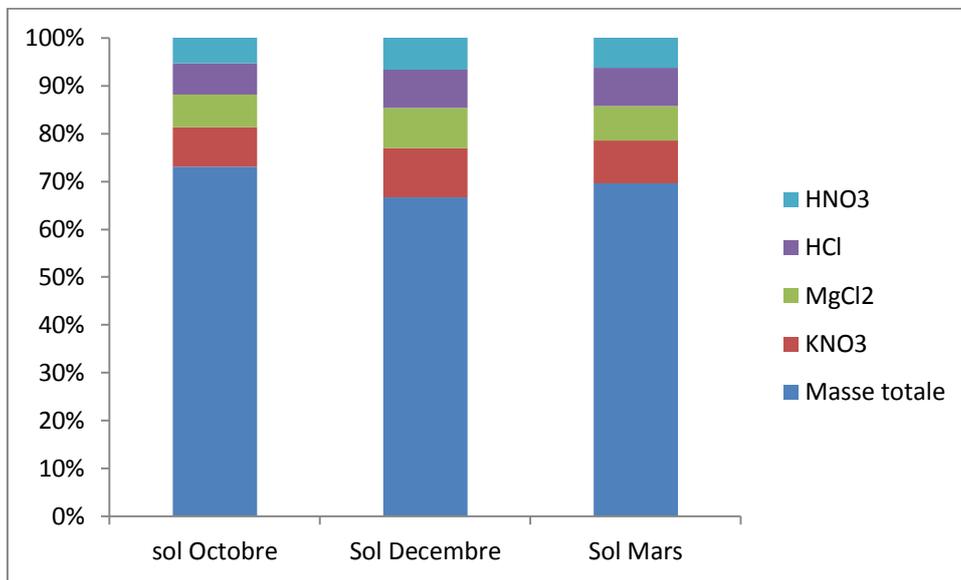


Figure 21: les valeurs de la biodisponibilité de Cr (%) les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue à partir de l'extraction séquentielle dans les sols.

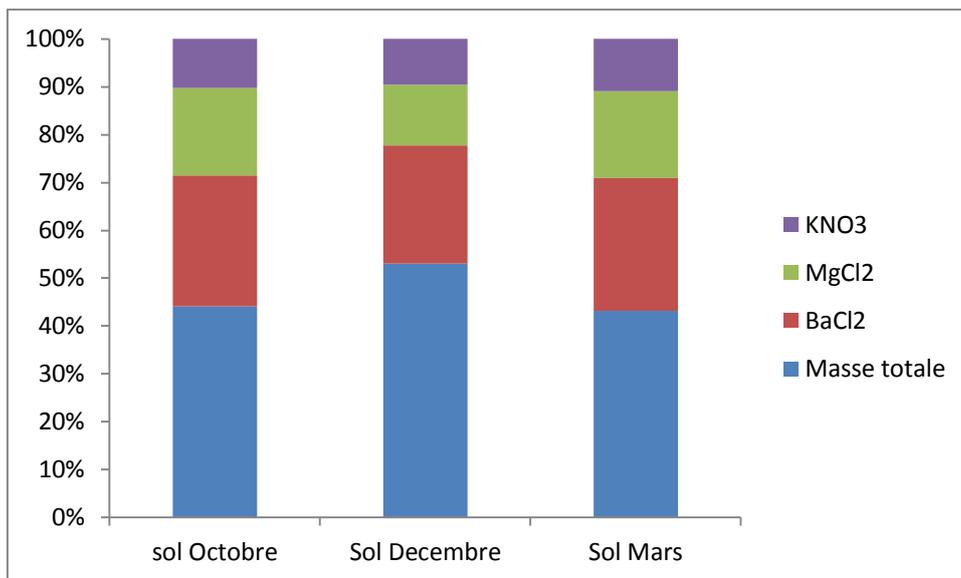


Figure 22: les valeurs de la biodisponibilité de Co (%) les plus élevées par rapport au total de la teneur obtenue à partir de l'extraction séquentielle dans les sols.

D'après ces résultats, on remarque :

- Cu est mieux extrait par EDTA, MgCl₂ ensuite CaCl₂.
- Zn est mieux extrait par BaCl₂, EDTA, CaCl₂, HNO₃, ensuite HCl.
- Cr est mieux extrait par KNO₃, MgCl₂, HCl, ensuite HNO₃.
- Co est mieux extrait par BaCl₂ et MgCl₂.

Ainsi, l'échelle de classement du meilleur extractant par ordre décroissant est comme suit:

EDTA >BaCl₂>MgCl₂>KNO₃> (CaCl₂, HNO₃, HCl)

Dans les trois sols, généralement les valeurs des teneurs des ETM données par les différents extractants HCl, EDTA, MgCl₂, NH₄NO₃, CaCl₂, BaCl₂, MgCl₂ et KNO₃ sont relativement faibles comparées aux teneurs totales obtenues par l'extraction à l'eau régale et à l'extraction séquentielle.

Toutefois selon ces résultats, on constate que le Zn et le Co sont les éléments les plus biodisponibles suivi par le Cr et le Cu pour les trois sols.

CONCLUSION

Le présent travail apporte une contribution à l'étude de l'impact de la pollution métallique sur trois sols issus de chaussées proches d'une route nationale. Ces sols sont choisis à partir d'emplacements principaux de trafic journalier moyen important de véhicules pour l'ensemble des deux sens de circulation.

L'analyse physico - chimique nous a permis de caractériser les sols étudiés :

-Les trois sols ont une texture semblable à celle d'un sable limoneux.

- Les trois sols sont légèrement basiques.

- Les trois sols présentent une humidité résiduelle faible, cela coïncide avec la faible teneur en argile, des surfaces spécifiques faibles qui peuvent se justifier par la faible présence d'argiles et un taux peu important des sels solubles.

La détermination de la pollution métallique des trois sols par attaque acide (eau régale), par extraction séquentielle selon le protocole de Tessier et al., et selon le même protocole de Tessier et al., mais avec ajout d'un complexant, nous a indiqué l'existence d'une pollution en Zn dans les trois sols.

Concernant l'obtention du meilleur extractant pour déterminer la biodisponibilité des ETM, nous avons trouvé que :

BaCl₂ : extrait principalement le Zinc et le Cobalt.

KNO₃ : extrait principalement le Chrome.

EDTA : extrait principalement le Cuivre.

Par ailleurs, un effet de saison est observé. En effet, dans les résultats, on remarque que les concentrations des métaux augmentent vers la fin de l'hiver.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIES

- [1] **P.Duchaujour**. Abrégé de pédologie : Sol. Végétation, Environnement. 5ème Ed (1997). Paris, France: Masson, SA, p 291.
- [2] **G.Sposito**,. The chemistry of soils. Ed Oxford University Press(1989).p277.
- [3] **E.Barriuso, F.Andreux,J. Portai**. Quantification des Acides Humiques et Fulviques d'un Sol Acide de Montagne. Discussion Méthodologique, J. Sciences du Sol. 23(1985)p 23-25.
- [4] **Wershaw R**. Model for humus, J. EnvironSci Technol. 27(1993).p 814-817.
- [5] **M.schnitzer,S.U Khan**,. Humic substances in the environment, M.Dekker, Newyork(1972).p327.
- [6] **F.J.stevensen**. Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter. In Stevenson FJ.editor, Humus chemistry, Genesis, Composition, Réactions. John wiley and sons, New York.(1982).
- [7] **M.H.B. Hayes,C.E. clap**. Humus substances: consideration of composition, aspects of structure, and environmental influences. Soil Science 166(11). (2000) p 732-737.
- [8] **H.A. Joly Li H.,N. Belzile**,. Pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of humic substances extracted from Canadian lake sediments. Can. J. Chem.78.(2000).p 51-63.
- [9] **N.Koivula,k.Hanninen**. Concentrations of monosaccharides in humic substances in the early stages of humification. Chemosphere 44(2000), p 271-279.
- [10] **C.Francou**. Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains : influence de la nature des déchets et du procédé de compostage - Recherche d'indicateurs pertinents. Thèse 3^{ème} cycle, Institut National Agronomique Paris-Grignon,(2003).
p289.
- [11] **H. R.Schulten,M,Schnitzer**. Chemical model structures for soil organic matter and soils. Soil Science 162(1997). p 115-130.
- [12] **B.Lumière, et al.**, 2001. Guide sur le comportement des polluants dans les sols et les nappes. Orléans : Ed du BRGM, (1997). p 119.
- [13] **B. Léger**. Problème du rejet des eaux dans un milieu sensible. Proceeding de la conférence Journées Techniques Route-Innovation-Environnement, Paris, France, 6 et 7 avril(1994).p 29-30.
- [14] **SETRA-CSTR, CETE de l'est, CETE de Lyon**. Je sale moins, je sale mieux.(1989).
- [15] **C.Durand**. Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial. Origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.(2003). p 248.

- [16] **Quillet.** Encyclopédie des sciences industrielles : Mécanique - Applications transports. Edition librairie Quillet. (1983).
- [17] **P. Degobert.** Automobile et pollution. Edition Technip. (1992).p 536.
- [18] **L.M.Hildemann, G.R.Markowski.G.R Cass.** Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. Environmental Science and Technology, 25 (4). (1991).p 744-759.
- [19] **W.F.Rogge, L.M.Hildemann, M.A. Mazurek, Cass G.R.** Sources of fine organic aerosol. 3- Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust : roads as sources and sinks. Environmental Science and Technology, 27 (9).(1993)p 1892-1904.
- [20] **W.Muschack.** Pollution of street run-off by traffic and local conditions. The Science of the total Environment, 93.(1990).p 419-431.
- [21] **M.Sadiq, L Alam, A.El-Mubarek, H.M.Al-Mohdhar.** Preliminary evaluation of metal pollution from wear of auto tires. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 42.(1989).p 743-748.
- [22] **A.Pereira, L .Blanc, J.Coste.** 1997. La consommation énergétique globale des infrastructures autoroutières. Contribution à l'analyse du cycle de vie. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 210. (1997.)p 95-104.
- [23] **W.L.F.Brinkmann.** Urban Stormwater Pollutants : Sources and loadings. Geojour, 11 (3).(1985).p 277-283.
- [24] **A. Lindgren,** Asphalt wear and pollution transport. The Science of the Total Environment, 189/190.(1996).P281-286.
- [25] **Y.Wada,H.Miura.** Influence of discharge pollutants from the highway at rainfall on water quality of the public water body. Seven International Conference on Urban storm Drainage, Hannover, Germany.(1996).p 461-466.
- [26] **M.G.Jacko,R.T.Du Charme.** Brake emissions : emission measurements from brake and clutch linings from selected mobile sources. Rapport EPA, Washington, Etats-unis, n° PB-227 062.(1973).p 230.
- [27] **C.N.Hewitt, M.B.,Rashed.** An integrated budget for selected pollutants for a major rural highway. The Science of the Total Environment. 93(1990).p 375-384.

- [28] **J.Cordonnier**. Protection des réseaux de distribution par les inhibiteurs de corrosion - Choix et optimisation. Techniques Sciences et Méthodes. 5(1997).p 75-77.
- [29] **J.Bénard, A.Michel, J.Philibert, J.Talbot**. Métallurgie générale. Ed Masson et compagnie.(1969). p 607.
- [30] **Ademe, Inrets**, La pollution automobile et ses effets sur la santé: état des connaissances, interrogations et propositions. Rapport ADEME-INRETS, Paris, France. (1995).p 43.
- [31] **D.P.H.Laxen, R.M.Harrison** . The highway as a source of water pollution: an appraisal with the heavy metal lead. Water Research.11(1977).p 1-11.
- [32] **A.Falahi-Ardakani**. Contamination of environment with heavy metals emitted from automobiles. Ecotoxicology and Environmental Safety.8(1984), p 152-161.
- [33] **G.Belot**. Journée d'étude du centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique. Techniques Sciences et Méthodes. 10(1997).p 62-75.
- [34] **G.Thibaut, J.Donati**. La pollution atmosphérique d'origine automobile en milieu urbain : importance et moyens de réduction. Techniques Sciences et Méthodes.1(1990). p 9- 20.
- [35] **G.Hedley, J.C.Lockley**. Quality of water discharged from an urban motorway. Water Pollution Control.(1975).p 659-674.
- [36] **DWW**. Micro pollution along motorways: an evaluation. Rapport DWW, Delft, Pays-Bas, n° W-DWW-95-735.(1995).p 40.
- [37] **P.Ahlvik, S.Eggleston, N.Gorfen, D.Hassel, A.J.Hickman, R.Joumard, L.Ntziachristos, R.Rijkeboer, Z.Samaras, K.H.Zierock**. Computer programme to calculate emissions from road transport : methodology and emission factors. Rapport EEA, Bruxelles, Belgique(1997).p 88.
- [38] **D.Gaudioso, C. Trozzi, R.Vaccaro, M.C.Cirillo**. Sensitivity analysis of evaporative emission estimates from gasoline passenger cars. The Science of the Total Environment.146/147(1994).p 325-332.
- [39] **D.G.Shaheen**. Contribution of urban roadway usage to water pollution. Rapport EPA, Washington. Etats-Unis, n° EPA-600/2-75-004.(1975).p 118.
- [40] **J.V.Lagenverff, A.W.Specht**. Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, lead and zinc. J.Environmental Science and Technology.4(1970).p 583-586.
- [41] **D.Newland**. Roads to ruin. J.New Scientist. (1990).p 37-44.
- [42] **B.Chocat**. Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement. Ed Lavoisier.(1997).p 1124.

- [43] **J.D.Baladés, J.Peybernard, J.P.Pilloy.** La pollution chronique des eaux de ruissellement d'autoroutes interurbaines. Rapport LCPC - Scetauroute - SETRA, compte-rendu de synthèse, édité par le LCPC, Paris, France.(1984).p 93.
- [44] **G. M.Gadd.** Metals and microorganisms : a problem of definition. FEMS MicrobiolLett.79(1992).p 197-203.
- [45] **D. C.Adriano.** Trace elements in the terrestrial environment. New-York, NY.Springer-Verlag.(1986).p 533.
- [46] **P. H.Bourelrier, J.Berthelin.** Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'Académie des Sciences. Paris, France : Lavoisier Tec & Doc.(1998).p 440.
- [47] **M.Crine.** Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau.561(1993).p 3-19.
- [48] **M.Brown, J.Lester.** Metal removal in activated sludge : role of bacterial extracellular polymer. Water Research. 13.(1979).p 817-837.
- [49] **E.Nieboer, D.Richardson.** The remplacement of the descript term "Heavy Metals" with biologically and chemically significant classification of metal ions. Environmental Pollution.1(1980).p 3-26.
- [50] **R. G.Pearson.** Physical and inorganic chemistry: hard and soft acids and bases. J of Am Chem Soc. 85(1963).p3533-3539.
- [51] **B. J.Alloway.** Soil processes and the behavior of heavy metals. In: B. J. Alloway (Ed.), Heavy Metals in Soils. New York, NY. Blackie Academic and Professional Publication.(1995).p 368.
- [52] **L. J.Evans.** Chemistry of metal retention by soils.Environmental Science and Technology.23 (9)(1989).p 46-56.
- [53] **C. Juste.** Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines, Convention ADEME-INRA. ADEME ed. (1995).p 209.

- [54] **A. M. Bernard.** Effects of heavy metals in the environment on human health. In : Contaminated soils - 3rd International Conference on the biochemistry of trace elements. Paris, France: INRA.(1997).p 21-34.
- [55] **W. Salomons, U. Forstner, P. Mader.** Heavy Metals: problems and solutions. Berlin, Germany; Springer-Verlag.(1995).p 430.
- [56] **S. P. McGrath, A. M. Caudri, K. Giller.** Long-term effects of metal in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *Journal of Industrial Microbiology*.14(1995).p 94-104.
- [57] **E. Baath.** Measurement of heavy metal tolerance of soil bacteria using thymidine incorporation into bacteria extracted after homogenization-centrifugation. *Soil Biology and Biochemistry*.24(1992).p 1167-1172.
- [58] **P. Doelman, E. Jansen, M. Michels, et al.,** Effects of heavy metals in soil on microbial diversity and activity as shown by the sensitivity-resistance index, an ecologically relevant parameter. *Biology and Fertility of Soils*.17(1994).p 177-184.
- [59] **J. M. Azcue, J. O. Nriagu.** Impact of abandoned mine tailings on the arsenic concentrations in Moira Lake. Ontario. *Journal of Geochemical Exploration*.52(1995).p 81-89.
- [60] **P. H. Masscheleyn, R. O. Delaune, W. H. Jr Patrick.** Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ Sci Technol*.25(1991).p 1414-1419.
- [61] **T. J. Logan, S. J. Trama.** Trace metals in agricultural soils; In *Metals in groundwater*. Edition Lewis Publishers.(1993).p 309-347.
- [62] **J. E. Fergusson, R. W. Rayes, T. S. Yong, S. H. Thiew.** Heavy metal pollution by traffic in Christchurch., New Zealand: lead and cadmium content of dust, soil, and plant samples. *New Zealand Journal of Science*.23(1980).p 293-310.
- [63] **D. L. Sparks.** *J. Environmental soil chemistry*. Academic Press.(1998).p 267.
- [64] **D. Baize.** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris, France : INRA Pub.(1997).p 408.
- [65] **F. Ramade.** *Dictionnaire Encyclopédique de l'Ecologie et des Sciences de l'Environnement*. Ed Edisciences international(1993).p 822.
- [66] **J. L. Rivière.** *Evaluation du risque écologique des sols pollués*. Ed Lavoisier.(1998).p 230.

- [67] **R. M. Harrison, S. J. Wilson.** The chemical composition of highway drainagewaters - Major ions and selected trace metals. *The Science of the Total Environment*. 43(1985). p 63-77.
- [68] **M. B. Lara-Cazenave, A. Castetbon, M. Potin-Gautier, M. Astruc.** Pollution d'eaux de ruissellement par les métaux lourds en zone urbaine. Deuxième partie : spéciation. *Environmental Technology*. 15(1994).p 1149-1159.
- [69] **C. Pagotto,** Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier. Thèse de doctorat, Université de Poitiers.(1999).p 252.
- [70] **B. R. Singh, E. Steiness.** Soil and water contamination by heavy metals. In *Soil processes and water quality*, Ed Lewis.(1994). p 233-271.
- [71] **R. N. Yong, A. Mohamed, B. Warkentin,** Principles of contaminant transport in soils. Amsterdam, Netherlands : Elsevier sciences. *Developments in geotechnical engineering*. 73(1992), p 327.
- [72] **L. Sigg, P. Behra, W. Stumm.** Chimie des milieux aquatiques- Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, 3ème Edition, Dunod, Paris.(2000).p 592.
- [73] **Y. Mason, A. A. Ammann, A. Ulrich, L. Sigg.** Behavior of heavy metals, nutrients, and major components during runoff infiltration. *Environmental Science Technology*. 33(1999).p 1588-1597.
- [74] **M. B. McBride.** Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In *Advances in soil science*. Edition Springer-Verlag.(1989).p 1-56.
- [75] **A. C. M. Bourg.** Metal in aquatic and terrestrial Systems : sorption, speciation, and mobilisation. In : W. Salmons and U. Forstner (Eds.), *Chemistry and biology of solid waste*. New York, NY : Springer Verlag.(1988).p 3-30.
- [76] **J. Forstner, G. T. W. Wittmann.** Metal pollution in the aquatic environment. Edition Springer-Verlag.(1981). p 486.
- [77] **L. Sigg, W. Stumm, P. Behra.** Chimie des milieux aquatiques : chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Ed Masson.(1992).p 391.
- [78] **A. C. M. Bourg, J. P. G. Lotch.** Mobilization of Heavy Metals as affected by pH and Redox Conditions. In : E. W. Salomons and B. Stigliani (Ed.), *Biogeochemistry of Pollutants in soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-linear Responses*. Berlin, Germany: Springer Verlag.(1996).p 87-101.
- [79] **U. Forstner.** Chemicals forms and reactivities of metals in sédiments in "chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil", Leschber R., Davis R.D., L'Hermite P., CEC. Elsevier Applied Science publishers.(1985).p 1-30.

- [80] **W.Koskinen, S.Harper.** The retention Process: Mechanisms. In: H. Cheng (Ed.), Pesticides in the soil environment: Processes, Impacts & Modeling. Madison, Wisconsin, USA: Soil Science Society of America Inc. (1990). p 51-77.
- [81] **P.Espiau.** Le complexe absorbant. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), Pédologie, tome II, Constituants et Propriétés du Sol. Paris, France: Masson. (1994).p 489-510.
- [82] **M.Pantsar-Kallio, P. K. G.Manninen.** Specification of mobile arsenic in soil samples as a function of pH.204(1997).p 193-200.
- [83] **J.Berthelin, C.Leyva, F.Toutain.** Biologie des sols : Rôle des organismes dans l'altération et l'humification. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), Pédologie, Constituants et Propriétés du Sol. Tome II. Paris, France : Masson. (1994).p 143-237.
- [84] **H. L.Ehrlich.** Geomicrobiology. 3rd Ed. New York, NY : Marcel Dekker Inc (1996). p719.
- [85] **R.Bayard, V.Desjardin, R.Gourdon.** Bio-lixiviation et Bio-immobilisation des Métaux Lourds dans les Sols. Contrat ADEME N°9874034, Essais de Traitement de sol, Villeurbanne, France : LAEPSI - INSA de Lyon.(2002).p 159.
- [86] **D. R.Lovley.** Dissimilatory metal reduction. Annu Rev Microbiol. 47.(1993).p 263-290.
- [87] **J. F.Stolz, P.Basu, R. S.Oremland.** Microbial transformation of elements: the case of arsenic and selenium. Int Microbiol. 5(2002). p 201-207.
- [88] **NF ISO 11464 (X 31-412).** Qualité des sols. Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques.(1994).
- [89] **AFNOR.** Qualité des Sols. Recueil de Normes Françaises.(1994).
- [90] **NF X 31-101.** Qualité des sols. Préparation d'un échantillon de sol pour l'analyse physicochimique. Séchage, émottage et tamisage à 2 mm.(1992).
- [91] **M.Scotto.** Masse volumique des fluides en conduite fermée. Techniques de l'ingénieur.(1994).
- [92] **R.M. Harrison, D.P.H.Laxen, S.J.Wilson.** Chemical association of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils. Environmental Science and Technology. 15(11)(1981).p 1378-1383.
- [93] **B.L.Larner, A.J.Seen, A.T.Townsend.** Comparative study of optimized BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711. Analytica Chimica Acta 556.(2006).pp : 444-449.
- [94] **P.H.Quevauvillier, M.Lachika, E.Barahona, G.Rauret, A.Ure et al.** Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. The Science of the Total Environment. 178 (1996).p 127-132.
- [95] **W.Salomons, U.Forstner.** Trace metal analysis on polluted sediments II. Evaluation of environmental impact, Environ Technol. Lett. 1(1980).p 506-510.

- [96] **A.Lebourg, T.Stercjeman, H. Ciesielski, N, Proix.** Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*. 16 (4) (1996).p 201-215.
- [97] **G.Rauret.** Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*.46(1998).p 449-455.
- [98] **J.L.Gómez Ariza, I.Giráldez, D.Sánchez-Rodas, E.Morales.** Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases. *Talanta*.52 (3)(2000).p 545-554.
- [99] **Ph.Quevauviller.** Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis. I. Standardization. *Trends in analytical chemistry*.17 (5)(1998 a). p 289-298.
- [100] **A.Bertnond.** Limits of sequential extraction procedures re-examined with emphasis on the role of H⁺ ion reactivity. *Analytica Chimica Acta*(2001).p79-88.
- [101] **P.M.V.Nirel, F.M.M.Morel,** Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*.24(8)(1990).p 1055-1056.
- [102] **J.M.C. Lo, X.Y.Yang.** Removal and redistribution of metals from contaminated soils by a sequential extraction method. *Waste Management*. 18 (1)(1998).p 1-7.
- [103] **S.P.McGrath, J.Cegarra.** Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil Sci.* 43(1992).p313-321.
- [104] **N.Belzile, P.Lecomte, A. Tessier.** Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments, *Environ. Sci. Technol.*23(1989).p 1015-1020.
- [105] **A.Tessier, P.G.C.Campbell.** Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Anal. Chem.*60(1988).p 1475-1476.
- [106] **W.H.Patrick, M.Verloo.** Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediment as affected by pH and redox conditions. *Water Science and Technol.* 37(1998).p 6-7, 165-173.
- [107] **Ph.Quevauviller.** operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis II. Certified reference materials. *trends in analytical chemistry*. 17(10)(1998b) p 632-642.
- [108] **A.Tessier, PGC, Campbell, M.Bisson.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal.Chem.* 51(1979).p 844.
- [109] **D.Dong, Y. M. Nelson, L.W.Lion, M. L.Shuler, W.C.Ghiorse.** Adsorption

Of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coating as determined by selective extractions : new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*.34 (2) (2000).p 427-436.

[110] **A. P. Bermond, I. Yousif.** Reliability of comparisons based on sequential procedures applied to soil samples: the thermodynamic point of view.

Environmental Technology.18(1997).p 219-224.

[111] **C. Khebohian, C.F. Bauer.** Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic Sediment. *Anal. Chemistry*.59(1987).p 1417-1423.

[112] **A.M. Ure.** Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sci. Tot. Environ.* 178 (1996).p 1-3, 3-10.

[113] **Q.B. He, B.R. Singh.** Cadmium availability to plants as affected by repeated applications of phosphorus fertilizers. *Acta Agric. Scand.* 45(1995).p 22-31.

[114] **A. Rada.** Etude de la contamination métallique des sols de la zone d'épandage des eaux usées de la ville de Marrakech (Maroc): contribution du fond géochimiques et des apports anthropogéniques dans le transfert du cadmium dans un système sol-plante. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech. (1996).p 153.

[115] **L. Boukhars.** Effet de l'utilisation de différentes sources de métaux lourds (eaux usées brutes et traitées, boues, sels métalliques) sur leur transfert aux plantes-Rapport avec la salinité du sol. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech.(1997).p 150.

[116] **O Sol.** Ordonnance sur les polluants du sol. Berne.4(1986).

[117] **M. Bonneau, B. Souchier.** Constituants et propriétés du sol. *Pédologie 2*, Ed Masson (1979).p 459.

[118] **J. Wu, L.J. West, D.I. Stewart.** Effect of Humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-sand soil. *Journal of Hazardous Materials*. 94(3)(2002).p 223-238.

[119] **J. Rouiller, B. Souchier, S. Bruckert, et al.** Méthodes d'analyses des sols. In : M. Bonneau and B. Souchier (Eds.), *Pédologie, Constituants et Propriétés du Sol*. Tome II. Paris, France : Masson. (1994).p 619-652.

[120] **D. Baize.** Guide des analyses courantes en pédologie. Paris, France : INRA Pub. (1988).p 172.

[121] **D. Hillel.** L'eau et le sol, principes et processus physiques. Edition Academia. (1988).p294.

