

**République algérienne démocratique et populaire**

**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique**

**U n i v e r s i t é F r è r e s M e n t o u r i C o n s t a n t i n e 1**

**F a c u l t é d e s S c i e n c e s E x a c t e s**

**D é p a r t e m e n t d e C h i m i e**

N° d'ordre : .....

Série : .....

**THÈSE**

**Présentée en vue de l'obtention**

**du grade de doctorat ès sciences en chimie**

**Option: Chimie analytique et physique**

**Par**

**Seifeddine SELLAMI**

**I n t i t u l é e**

**Etude de la pollution du sol de la région de la ville de Sétif**

Soutenue le:../11/2020 Devant le jury composé de

Mr Chabane MOUATS	Pr, Université Frères Mentouri Constantine 1	Président
Mr Brahim KEBABI	Pr, Université Frères Mentouri Constantine 1	Rapporteur
Mr Lotfi BENMOKHBI	MCA, Université Salah Boubnider Constantine 3	Examineur
Mr Ala ABDESSEMED	MRA, Centre de Recherche en Biotechnologie, Constantine	Examineur

*A la mémoire de ma mère*  
*A la mémoire de ma grand-mère*  
*A la mémoire de mon grand-père*  
*A mon père*  
*A ma femme*  
*A mes anges Taki-eddine et Med Djalel*

# Avant-Propos

Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse, Professeur Brahim KEBABI, pour son aide inestimable et pour la gentillesse dont il n'a cessé de faire preuve et pour tout ce qu'il m'a transmis, sa rigueur scientifique et ses connaissances ;

Mes remerciements s'adressent également aux : Mr. Chabane MOUATS, Professeur, Université Frères Mentouri Constantine 1 ; Mr. Lotfi BENMOKHBI, Maître de Conférences A- Université Salah Boubnider, Constantine 3 et Mr. Ala ABDESSAMED, Maître de Recherche A, Centre de Recherche en Biotechnologie, Constantine d'avoir accepté de juger ce travail ;

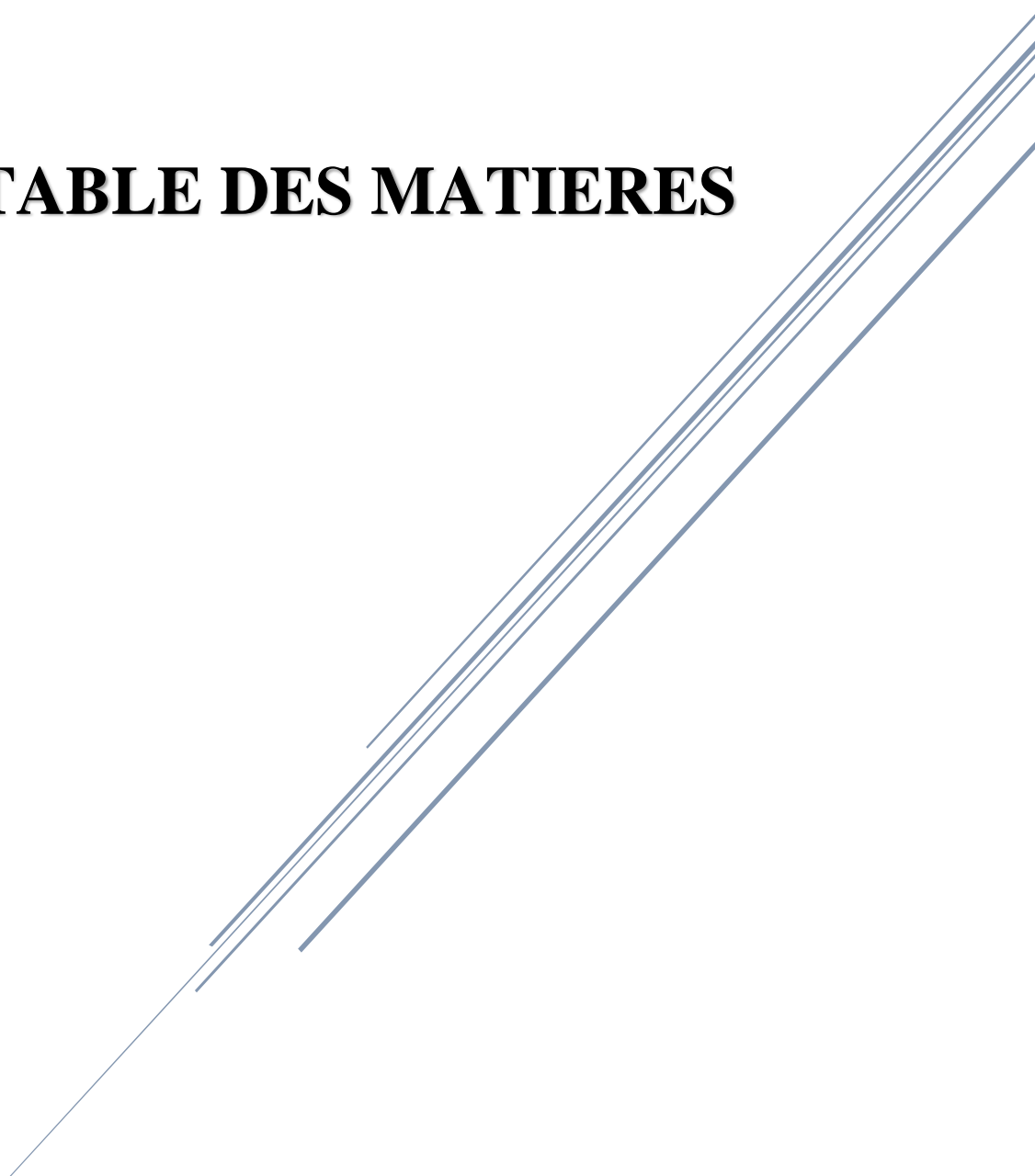
Je profite de cette section pour adresser mes plus vifs remerciements à Mr. Younes MOUSSAOUI, Professeur, Faculté des sciences de GAFSA-TUNISIE de m'avoir donné l'occasion de réaliser mes synthèses et analyses aux laboratoires de l'unité de recherche Matériaux, environnement et Energie, université de GAFSA-TUNISIE et ainsi pour le soutien moral ;

Une grande partie des analyses n'aurait pu être effectuée sans collaboration extérieure. Je remercie Mr. Mechi LASAAD, laboratoires de l'unité de recherche Matériaux, environnement et Energie, université de GAFSA-TUNISIE ; Faculté des sciences, université de Ha'il Saoudia Arabie pour leur soutien et conseils pertinents;

Un grand merci va également à ma femme;

Un grand merci à tous mes amis et collègues, pour leur aide, et leur bonne humeur quotidienne

# **TABLE DES MATIERES**



# TABLE DES MATIERES

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE.....	1
Partie I. Synthèse Bibliographique	
Chapitre I. Pollution du sol	
I. La pollution.....	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Polluant.....	3
I.3. Classification de la pollution.....	3
I.3.1.Pollution physique.....	4
I.3.2. Pollution chimique.....	4
I.3.3.Pollution biologique.....	4
II. Le sol.....	4
II.1. Définition.....	4
II.2. Constituants du sol.....	5
II.2.1. La phase solide du sol.....	8
II.2.1.1. Fraction minérale.....	9
II.2.1.1.1. Minéraux argileux.....	9
II.2.1.1.2. Minéraux sableux.....	11
II.2.1.2. La fraction organique.....	12
II.2.1.2.1. Les organismes vivants.....	13
II.2.1.2.2. La lignine.....	15
II.2.1.2.3. Les substances humiques.....	15
II.2.1.3. Oxydes et oxyhydroxydes.....	16
II.2.1.4. Les carbonate.....	16
II.2.2. La phase liquide du sol.....	17
II.2.3. La phase gazeuse du sol.....	18
Partie I. Synthèse Bibliographique	
Chapitre II. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)	
I. Les métaux lourds.....	20

II. Pollution des sols par des métaux lourds.....	20
II. 1. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds.....	21
II.1.1. Origine naturelle.....	22
II.1.2. Origine anthropique.....	22
II.2. Adsorption des métaux.....	23
II.2.1. Adsorption de sphère externe ou adsorption non spécifique.....	23
II.2.2. Adsorption de sphère interne ou adsorption spécifique.....	24
II.2.3. Adsorption des métaux dans les sols.....	24
II.2.4. Désorption des métaux dans les sols.....	26
II.3. Mobilité des métaux lourds.....	27
II.3.1. Facteurs influençant la mobilité des métaux dans le sol.....	28
II.3.1.1. Influence du pH.....	29
II.3.1.2. Influence des conditions d'oxydo-réduction Eh.....	30
II.3.1.3. L'activité biologique.....	32
II.3.1.4. Influence de la matière organique du sol.....	34
II.3.1.5. Influence des micro-organismes.....	35
II.3.1.6. Influence de la teneur en argile.....	35
II.3.2. Interactions des ETM avec les constituants du sol.....	36
II.3.2.1. Réactions d'adsorption et de désorption.....	37
II.3.2.1.1. Adsorption non spécifique.....	37
II.3.2.1.2. Adsorption spécifique.....	38
II.3.2.2. Réaction aux interfaces.....	39
II.3.2.3. Complexation.....	39
II.3.2.4. Précipitation, co-précipitation.....	40
II.2.3.Principaux constituants responsables de la fixation.....	41
II.2.3.1. Argiles.....	41
II.2.3.2. Carbonates et phosphates.....	41
II.2.3.3. Silice.....	42
II.2.3.4. (Hydr)oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium.....	42
II.2.3.4.1. Oxydes de fer.....	43
II.2.3.4.2. Oxydes d'aluminium.....	44
II.2.3.4.3. Oxydes de manganèse.....	45
III Métaux Lourds: Origine, Toxicité et Caractéristiques générales.....	45

III.1. Plomb.....	45
III.1.1. Origine.....	45
III.1.2. Le plomb dans le sol.....	45
III.1.3. Comportement du plomb dans le sol: spéciation et mobilité.....	46
III.1.4. Biodisponibilité du plomb.....	47
III.1.5. Toxicité.....	47
III.2. Zinc.....	48
III.2.1. Origine.....	48
III.2.2. Le zinc dans le sol.....	48
III.2.3. Comportement du zinc dans le sol: spéciation et mobilité.....	48
III.2.4. Biodisponibilité.....	49
III.2.5. Toxicité.....	49
III.3. Cadmium.....	49
III.3.1. Origine.....	49
III.3.2. Le cadmium dans le sol.....	50
III.3.3. Comportement du cadmium dans le sol: spéciation et mobilité.....	50
III.3.4. Biodisponibilité du cadmium.....	51
III.3.5. Toxicité du Cd.....	51
III.4. Cuivre.....	52
III.4.1. Origine.....	52
III.4.2. Le cuivre dans le sol.....	52
III.4.3. Comportement du cuivre dans le sol: spéciation et mobilité.....	53
III.4.4. Bio- et phytodisponibilité.....	53
III.4.5. Toxicité – phytotoxicité.....	54
III.4. Nickel.....	54
III.4.1. Origine.....	54
III.4.2. Le nickel dans le sol.....	55
III.4.3. Comportement du nickel dans le sol: spéciation et mobilité.....	55
III.4.4. Biodisponibilité.....	55
III.4.5. Toxicité.....	56
III.5. Chrome.....	56
III.5.1. Origine.....	56
III.5.2. Le chrome dans le sol.....	56

III.5.3. Comportement du chrome dans le sol: spéciation et mobilité.....	57
III.5.4. Bio et phytodisponibilité.....	57
III.5.5. Toxicité.....	57
III.6. Arsenic.....	57
III.6.1. Toxicologie.....	58
IV. Dosage des métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)..	58
IV.1. Introduction.....	58
IV.2 Principe.....	59
IV.3. Instrumentation De Base.....	59
IV.3.1. La lampe à cathode creuse.....	60
IV.3.2. Le nébuliseur.....	60
IV.3.3. La flamme – atomisation.....	61
IV.3.4. Le détecteur.....	61
IV.4. Perturbations Physiques et Chimiques.....	62
IV.4.1. Interférences spectrales (= absorptions non spécifiques).....	62
IV.4.2. Correction des interférences spectrales.....	63
IV.4.3. Interférences chimiques.....	63
IV.4.4. Correction des interférences chimiques.....	63
IV.4.5. Interférences physiques.....	63
IV.4.6. Correction des interférences physiques.....	63
IV.4.7. Interférences d'ionisation.....	64
IV.4.8. Correction des interférences d'ionisation.....	64
IV.5. Dosage par Absorption Atomique.....	64
IV.6. Quelques Applications.....	65
V. Méthodes d'évaluation de la pollution par les métaux lourds.....	65
V.1. Indice de géo-accumulation ( <i>I<sub>géo</sub></i> ) des échantillons de sol.....	65
V.2. Indice de pollution (IP) & indice de pollution intégré (IPI).....	66

### Partie I. Synthèse bibliographique

#### Chapitre III : Généralités sur la ville de SETIF

I. Présentation de la région.....	68
I.1. Site géographique.....	68
I.2. Superficie et Topographie .....	68
I.3. Population et Climat.....	69



I.4. Couvercle végétarien et espèces animales.....	70
I.5. Le relief.....	70
I.5.1. Zone montagneuse.....	70
I.5.2 Zone des Hauts Plateaux.....	70
I.5.3. Zone du Sud et du Sud Est.....	71
I.6. Foncier industriel.....	71
II. Infrastructures de base.....	72
II.1. Réseau routier.....	72
II.2. Réseau Ferroviaire, aéroportuaire et électrique.....	73
II.3. Alimentation en Eau Potable (AEP) et assainissement.....	73
II.4. Environnement.....	73
III. Ressources Naturelles .....	73

## Partie II. Partie expérimentale

### Chapitre I. Matériel et méthodes

I. Site étudié.....	74
II. Echantillonnage.....	75
III. Caractérisation physico-chimique du sol.....	76
III.1. Mesure du pH.....	76
III.2. Matière Organique (Méthode Walkley et Black modifiée).....	77
III.3. Le calcaire total.....	78
III.4. L'azote total.....	78
IV. Technique d'analyse des métaux lourds (SAAF).....	79
IV.1. Principe.....	79
IV.2. Préparation des étalons pour les courbes d'étalonnages.....	81
IV.2.1. Préparer la solution mère.....	81
IV.2.2. Préparation des étalons pour le Pb.....	81
IV.3. Minéralisation.....	81

## Partie II. Partie expérimentale

### Chapitre II. Résultats et Discussions

II.1. Résultats des mesures physico-chimiques du sol.....	83
II.1.1. Evolution du pH.....	83
II.1.2. Dosage de la teneur en matière organique (%)......	84
II.1.3. Calcaire total CaCO <sub>3</sub> (CT).....	86

II.1.4. L'azote total.....	87
II.2. Teneurs totales des ETM dans le sol.....	88
II.2.1. Le Cadmium.....	88
II.2.2. Le Chrome.....	88
II.2.3. Le Cuivre.....	92
II.2.4. Le Plomb.....	95
II.2.5. Le Zinc.....	99
II.2.6. Le Fer.....	102
III. Évaluation de la pollution par les métaux lourds.....	103
III.1. Indice de géo-accumulation (I <sub>géo</sub> ).....	103
III.2. Indice de pollution (IP).....	105
III.3. Indice de pollution métallique intégré IPI.....	107
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	111
Références Bibliographiques	
Annexes	
Résumés	

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Pages
	Partie I. Synthèse Bibliographique	
	Chapitre I. Pollution du sol	
I.1	Classification de la pollution	4
I.2	Classification des sols d'après leur teneur en matière organique	7
I.3	Normes d'interprétation du taux de calcaire dans le sol	14
	Partie I. Synthèse Bibliographique	
	Chapitre II. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)	
II.1	Effet du pH sur la mobilité des micropolluants métalliques des sols et des Sédiments	30
II.2	Effets de pH et Eh sur la mobilité des ETM dans les sols	31
II.3	Valeurs du pe à pH 7 en fonction de l'état d'oxydation des sols	32
II.4	Mécanismes microbiens intervenant sur la mobilité d'éléments minéraux dans les sols	35
II.5	Les acteurs de co-précipitation	41
II.6	Classes de l'indice de géo-accumulation Igéo.	66
II.7	Classes de l'indice de pollution intégré (IPI)	67
	Partie I. Synthèse bibliographique	
	Chapitre III : Généralités sur la ville de SETIF	
III.1	Zone industrielle de SETIF	71
	Partie II Partie expérimentale	
	Chapitre I. Matériel et méthodes	
I.1	La gamme de pH des sols	77
I.2	Classification des sols d'après leur teneur en matière organique	77
I.3	Normes d'interprétation du taux de calcaire dans le sol	78
I.4	Analyse instrumentale des éléments respectifs par AAS	81
	Partie II. Partie expérimentale	
	Chapitre II. Résultats et Discussions	
II.1	Positions et pH de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF	83
II.2	Teneur de MO de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF.	84

II.3	Teneur de CaCO <sub>3</sub> de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF	86
II.4	Teneur de l'azote total de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF	87
II.5	Concentrations de Cr dans les sols de la ville SETIF (mg kg <sup>-1</sup> ) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.	89
II.6	Concentrations de Cu dans les sols de la ville SETIF (mg kg <sup>-1</sup> ) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.	92
II.7	Concentrations de Pb dans les sols de la ville SETIF (mg/Kg <sup>-1</sup> ) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.	96
II.8	Concentrations de Zn dans les sols de la ville SETIF (mg kg <sup>-1</sup> ) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.	99
II.9	Concentrations de Fe dans les sols de la ville SETIF (mg/Kg <sup>-1</sup> ) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.	102
II.10	Concentrations des métaux lourds (mg kg <sup>-1</sup> ) et l'indice de géo-accumulation (I <sub>géo</sub> ) des métaux lourds dans les sols de la région de la ville de SETIF.	104
II.11	Concentrations (min-max) des métaux lourds (mg kg <sup>-1</sup> ) et I <sub>géo</sub> (min-max) des soles de la ville de SETIF	105
II.12	Position et l'index de pollution (IP) des métaux lourds dans les sols de la région de la ville de SETIF.	106
II.13	Position et l'indice de pollution métallique intégré (IPI) des métaux lourds dans les sols de la région de la ville de SETIF.	108

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Pages</b>
	Partie I. Synthèse Bibliographique	
	Chapitre I. Pollution du sol	
I.1	Schéma d'une coupe de sol	6
I.2	Triangle des textures selon USDA	7
	Partie I. Synthèse Bibliographique	
	Chapitre II. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)	
II.1	Origine des ETM dans le sol	21
II.2	Schéma illustrant la mobilité des métaux lourds	28
II.3	Equilibres solide/solution contrôlant la teneur en ETM de la solution du sol	28
II.4	Différentes formes et mécanismes de fixation des ETM dans le sol	37
II.5	Importance de la formation de complexes de surface de quelques cations métalliques	44
II.6	schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique	59
II.7	Schéma de La lampe à cathodique	60
II.8	Schéma de l'absorption atomique	61
II.9	Interférences spectrales d'absorbance	62
	Partie I. Synthèse bibliographique	
	Chapitre III : Généralités sur la ville de SETIF	
III.1	Carte géologique de Sétif	69
III.2	Carte géologique de la zone industrielle de Sétif	71
III.3	Carte de réseau routier de la wilaya de Sétif	72
	Partie II. Partie expérimentale	
	Chapitre I. Matériel et méthodes	
I.1	Emplacement de la zone d'étude	74
I.2	Emplacement de la zone d'étude avec les 16 points d'échantillonnage + les 20 échantillons supplémentaires.	76
I.3	Spectroscopie d'absorption atomique à flamme; Analytik Jena NovAA 400	80
I.4.	Organigramme des étapes de préparation des échantillons du sol.	82

## Partie II. Partie expérimentale

### Chapitre II. Résultats et Discussions

II.1	Histogramme de pH pour 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF.	83
II.2	Histogramme de MO pour 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF	85
II.3	Histogramme de CaCO <sub>3</sub> de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF	86
II.4	Histogramme de l'azote total de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF	87
II.5	Distribution spatiale du Cr dans les sols de la région de la ville de SETIF	90
II.6	Lignes d'iso-concentration du Cr dans les sols de la région de la ville de SETIF.	91
II.7	Distribution spatiale du Cu dans les sols de la région de la ville de SETIF	93
II.8	Lignes d'iso-concentration du Cu dans les sols de la région de la ville de SETIF	94
II.9	Distribution spatiale du Pb dans les sols de la région de la ville de SETIF	97
II.10	Lignes d'iso-concentration du Pb dans les sols de la région de la ville de SETIF	9
II.11	Distribution spatiale du Zn dans les sols de la région de la ville de SETIF	100
II.12	Lignes d'iso-concentration du Zn dans les sols de la région de la ville de SETIF.	101
II.13	Distribution spatiale de IPI dans les sols de la région de la ville de SETIF	109
II.14	Lignes d'iso-courbes de IPI dans les sols de la région de la ville de SETIF.	110

## ABREVIATION

ETM : Eléments Traces Métalliques.

MO : matière organique.

CO : Carbone organique.

Hr : humidité résiduelle.

pH : potentiel hydrogène.

Ce : conductivité électrique.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CT : Calcaire total.

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique.

A : argile.

L : limon.

S : sable.

Ab : absorbance.

$\mu$  : micron, ml : millimètre.

°C : degré Celsius.

$C_0$  : concentration initiale.

V : volume, mg/g : milligramme par gramme, méq/100g : milliéquivalent par 100 gramme.

K: Kelvin.

% : pour cent.

St: station.

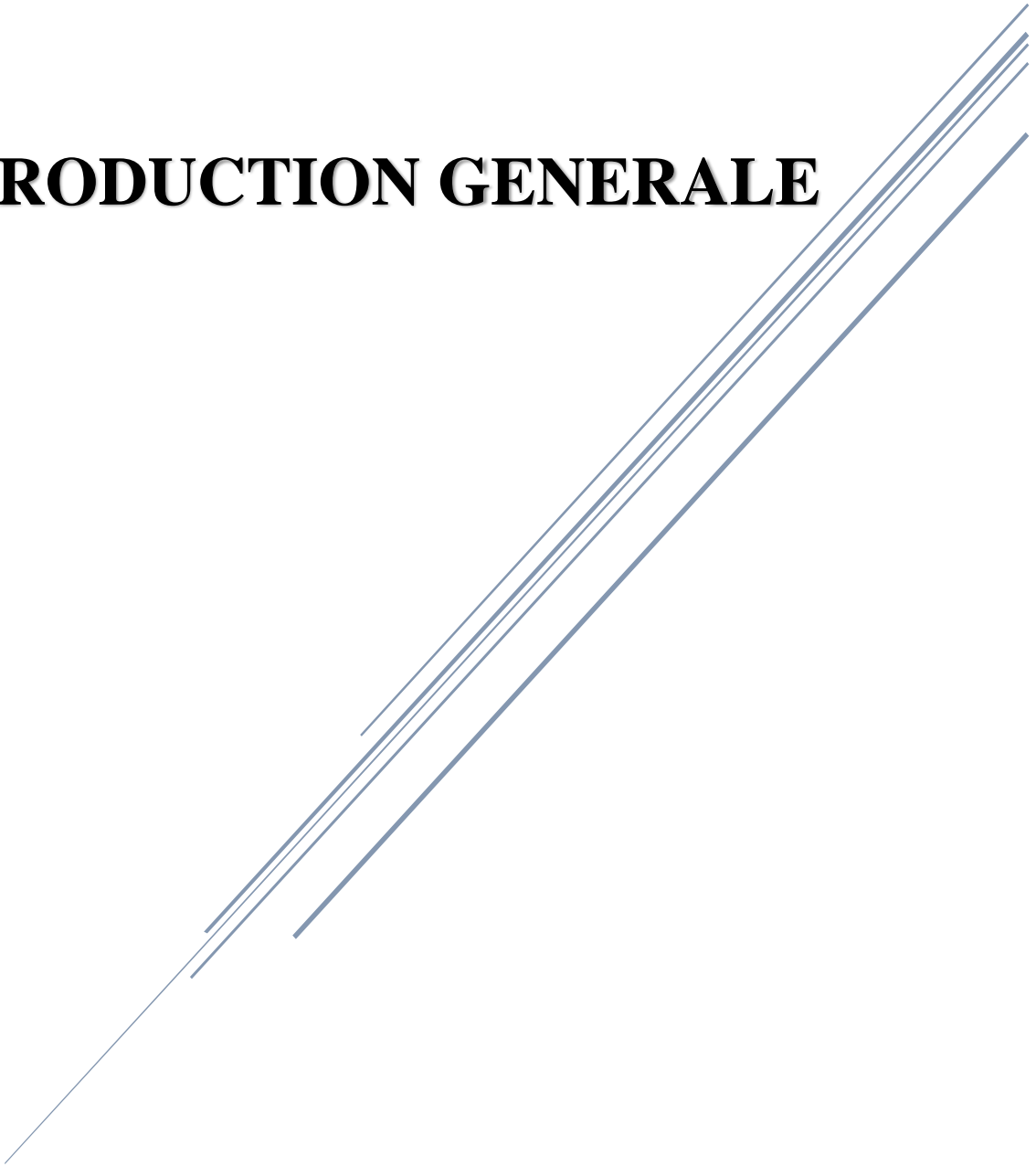
ppm: part par million.

Igéo : l'indice de géo-accumulation

PI : indice de pollution

IPI : indice de pollution intégré

# **INTRODUCTION GENERALE**





**INTRODUCTION GENERALE**

C'est connu que la contamination par les éléments traces métalliques (ETM) présente un problème sérieux qui menace l'environnement du sol en plus la santé humaine. Ces ETM peuvent s'accumuler dans le corps humain directement par inhalation, ingestion et absorption par contact cutané [1-3]. Ce phénomène de toxicité du sol est à partir des ETM non biodégradables et non thermodégradables qui ne cesse de continuer de s'agglomérer dans le sol et atteindre des niveaux dangereux de toxicité en raison de l'exposition à long terme des eaux usées [4,5].

Pour évaluer l'impact d'un métal lourd dans l'environnement, la seule présence n'est pas suffisante. Cet impact est potentiel si le métal donné se trouve à des niveaux de concentrations anormalement élevées par rapport au fond géochimique [6]. C'est pourquoi bien connaître le fond géochimique est essentiel pour déterminer la contamination en métaux lourds causée par l'activité minière [7].

En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les ETM ont été largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgiques et électroniques). Par conséquent, leurs sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement [8].

Parmi les ETM réglementés nous mentionnons : le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cadmium (Cd) et le nickel (Ni). Ils proviennent principalement d'activités industrielles (métallurgie, chimie, procédés, ...), mais aussi pour certains du chauffage résidentiel et du trafic routier (véhicules diesel catalysés) et de sources anthropiques. Parmi les sources anthropiques de ETM; nous pouvons signaler l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration [9-11]. Toutefois, il semble que la source anthropique principale de ETM pour l'environnement est celle produite par les émissions du trafic (particules d'échappement des véhicules, particules d'usure des pneus, particules de la chaussée patinées, particules d'usure des freins), les émissions industrielles (centrales, combustion du charbon, industrie métallurgique, automobile), émissions domestiques, intempéries du bâtiment et de la surface de la chaussée, dépôts atmosphériques, etc [12].

Les études et la protection de l'environnement en ALGERIE n'ont jusqu'ici pas été très abondantes, À partir des années 2000, l'État a donc décidé de réagir et d'investir dans le

développement durable afin de tenter de mettre fin au processus de dégradation de l'environnement. Cette volonté est également une conséquence des engagements pris par l'ALGERIE envers la Communauté internationale qui impose notamment de traduire dans sa législation nationale les dispositions contraignantes des conventions et protocoles internationaux auxquels le pays a adhéré. La concrétisation de cette intention a été réalisée, dans un premier temps par l'adoption de la Stratégie Nationale de l'Environnement (SNE 2001-2011). Les deux principaux outils de cette stratégie sont la loi portant sur la protection de l'environnement et du développement durable promulguée en 2001 et le plan national d'actions pour l'environnement et le développement durable, PNAE-DD [12].

Le ministère de l'Energie a annoncé le 26 septembre 2020, dans un communiqué, la suppression à compter de 2021 de la commercialisation de l'essence super avec plomb au niveau des stations-services, précisant que ce carburant est "nuisible à l'environnement" [13].

La pollution du sol par les conditions environnementales générées par les émissions du trafic reste donc un problème très sérieux dans toute l'ALGERIE, en particulier à SETIF. En relation avec cette problématique, cette étude tentera d'apporter une meilleure connaissance sur le sol de SETIF, les contaminants et les sources de contamination.

Notre travail comprend deux parties:

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

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

La deuxième partie est composée de deux chapitres. Le premier chapitre est réservé pour la description de matériel et méthodes utilisés pour la caractérisation et le dosage des ETM. Le chapitre qui suit, expose les résultats, interprétation des analyses physico-chimiques du sol, le dosage des métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique et l'évaluation par l'indice de géo-accumulation (I<sub>géo</sub>) ; indices de pollution (IP) et indices de pollution intégrés (IPI).

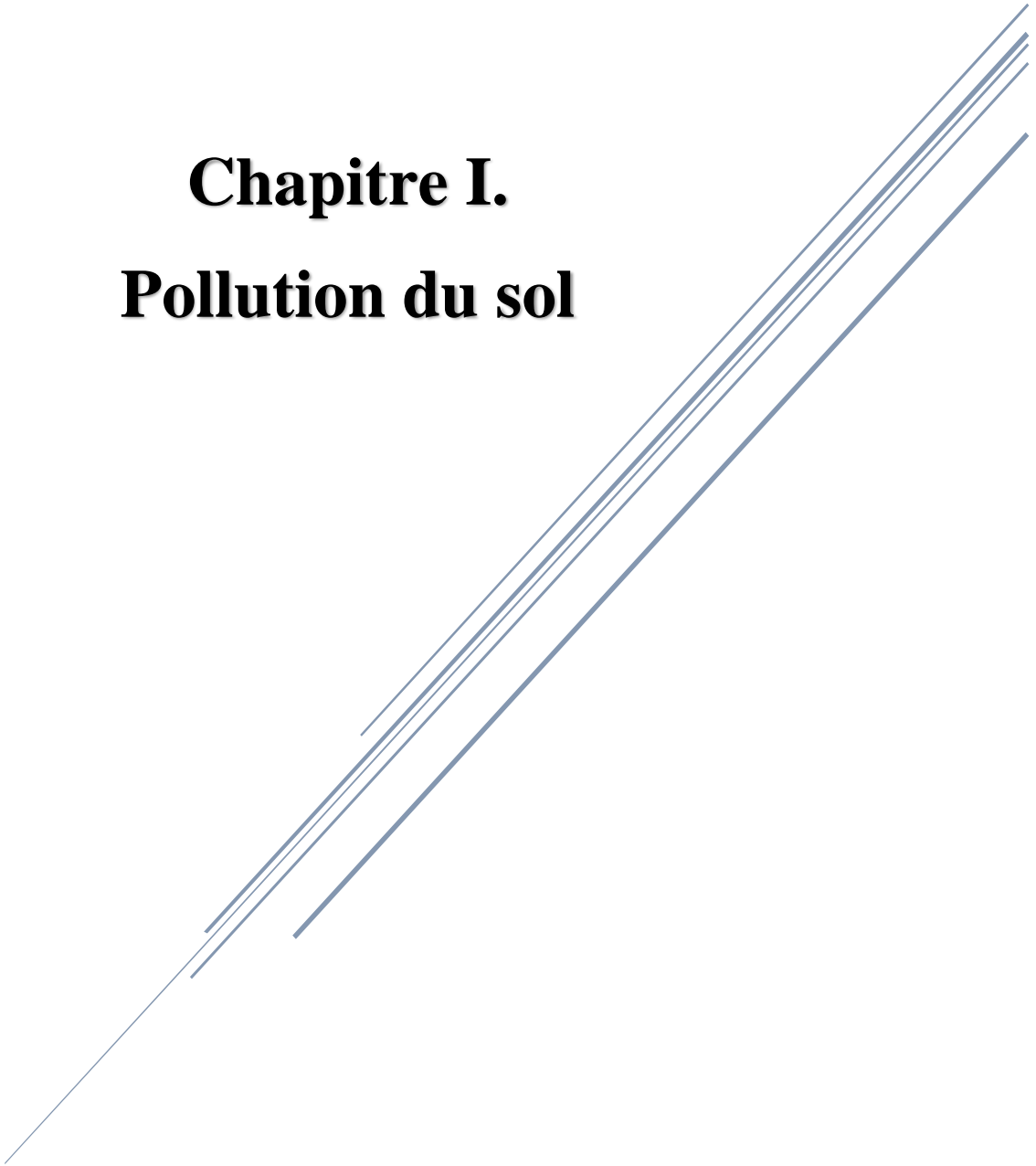
Finalement, ce travail sera terminé par une conclusion générale et des perspectives.

**Partie I.**  
**Synthèse Bibliographique**



# **Chapitre I.**

## **Pollution du sol**



## **I. La pollution**

### **I.1. Définition**

La définition la plus précise du terme de pollution a été donné par le 1<sup>er</sup> rapport du conseil sur la qualité de l'environnement de la Maison Blanche 1965 :

« La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de :

- Répartition des flux de l'énergie.
- Répartition physico-chimique du milieu naturel
- Niveaux de radiation.
- L'abondance des espèces vivantes.

Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologique. Elles peuvent aussi affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités récréatives du milieu» [14].

En conclusion, la pollution désigne l'accumulation d'un composé en quantité telle qu'il peut induire un danger pour les organismes vivants ou compromettre l'usage qui est habituellement fait du milieu récepteur [15].

### **I.2. Polluant**

Tout altéragène physique, chimique ou biologique qui est à l'origine d'une altération de la qualité de l'environnement et/ou des effets délétères sur les organismes, même s'ils y sont présents à des niveaux inférieurs au seuil de nocivité [16].

### **I.3. Classification de la pollution**

La pollution peut être classée à partir de nombreux critères (Tableau I.1). On peut grouper les agents de la pollution selon leur natures (chimique, physique, biologique...), de façon écologique ou d'un point de vue anthropogénique et considéré le milieu ou la matière par laquelle ils contaminent l'organisme [17,18].

**Tableau I. 1. Classification de la pollution [19]**

<b>I.3.1. Pollution physique</b>	-rayonnement -pollution thermique -bruit et vibration à basse fréquence (infrasons)			
<b>I.3.2. Pollution chimique</b>		<b>Atmosphère</b>	<b>Eau</b>	<b>Sol</b>
	Dérivés gazeux du carbone et hydrocarbures liquides	+	+	+
	Détersifs		+	+
	Matières plastiques	+	+	+
	Pesticides et autres composés organiques de synthèse	+	+	+
	Dérivés de soufre	+	+	+
	Dérivés de l'azote	+	+	+
	Métaux lourds	+	+	+
	Fluorures	+	+	+
	Articles solides (aérosols)	+		+
	Matières organiques fermentescibles		+	+
<b>I.3.3. Pollution biologique</b>	-contamination microbiologique des milieux inhalés et ingérés (bactéries et virus) -modification des biocénoses pour introduction intempestives d'espèces animales ou végétales.			

## II. Le sol

### II.1. Définitions

Le sol est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes [20].

Cependant le sol est un milieu vivant, complexe et dynamique, en évolution constante sous l'effet de différents paramètres tels que le climat, la topographie, la végétation et l'action de l'homme. Il joue un rôle d'interface entre les phases liquides et gazeuses dans l'environnement où il intervient comme système source, système transformateur, et système de transfert des éléments en trace [21].

Le sol est composé de constituants minéraux et organiques, d'eau et de gaz. Les constituants minéraux se divisent en deux catégories : des minéraux primaires résultant directement de la désagrégation de la roche mère, et des minéraux secondaires néoformés. Les matières organiques du sol, quant à elles, se composent d'une fraction organique vivante (flore du sol, faune et racines végétales) de taille grossière (20 mm), non évoluée et d'une fraction organique morte (des résidus d'origine animale et végétale) en perpétuelle évolution, composées de substances humiques (acides humiques, fulviques et humine se distinguant principalement par leur solubilité en fonction de la méthode d'extraction) et de biomolécules issus d'organismes non transformées (polysaccharides) [22].

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

Le changement de l'occupation des sols entraîne des modifications sur les propriétés physiques et chimiques (de matières organiques, pH, potentiel redox), hydriques (infiltrabilité, écoulements préférentiels, drainage du sol), et biologiques (activité de la micro, meso et macro faune et flore du sol) [23].

Le sol assure ainsi des fonctions de transformation, de transfert et d'accumulation, tout en pouvant aussi subir des modifications importantes et rapides d'origine naturelle ou anthropique ; dégradation, érosion, changement d'usage... c'est pour cela qu'il est considéré comme un réacteur biogéochimique complexe (multiphasique, interactif) [24].

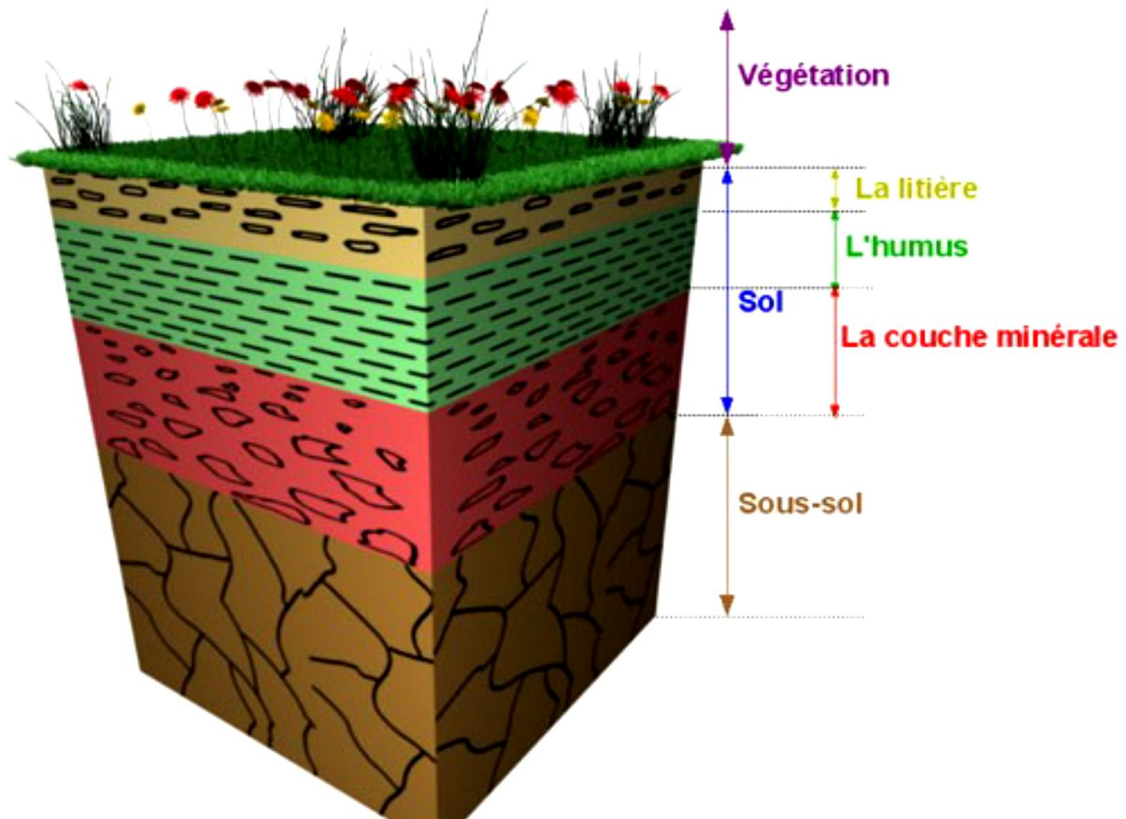
## **II.2. Constituants du sol**

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

Cette phase solide n'est pas continue et délimite un espace poral de dimensions variés et de géométrie complexe. Cette caractéristique explique la présence de phases fluides, liquide et gazeuse, susceptibles de se déplacer et donner lieu à des flux de matières [25].

Les différentes proportions des différentes tailles de particules d'un sol en déterminent sa texture. Comme tout système ouvert, il subit nombres d'échanges de matière et d'énergie avec

l'atmosphère, la biosphère et l'hydrosphère. Les sols sont également considérés comme des milieux chimiquement réactifs où toutes les phases sont en équilibre.



**Figure I. 1.** Schéma d'une coupe de sol [26].

La texture du sol est donc définie par une analyse de la distribution de taille de particules par différentes méthodes représentatives. En général, les méthodes sont utilisées pour séparer les particules de sol en trois différentes classes : sable, limon et argile.

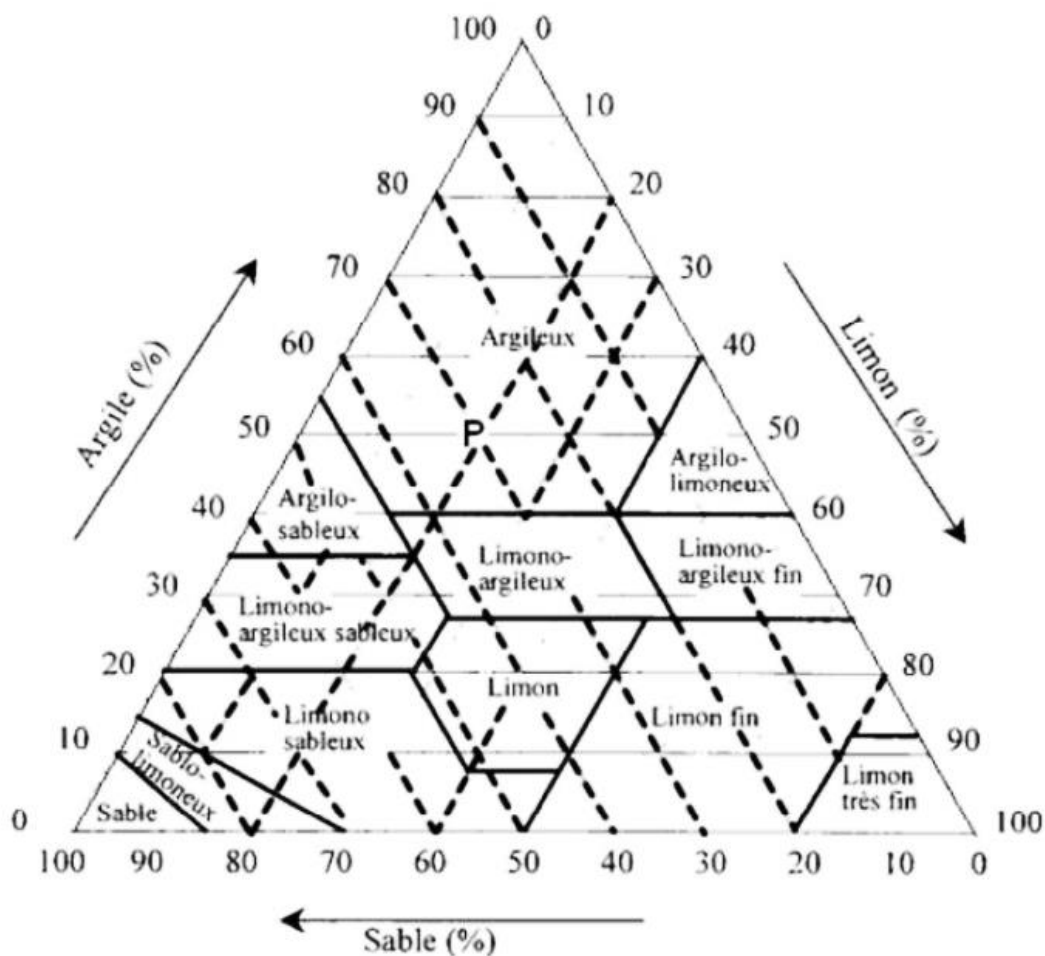
La classification donnée par le Département d'Agriculture des États-Unis (USDA) est montrée dans le Tableau I.2.



**Tableau I. 2.** Classification texturale USDA par classes de tailles de grains [27].

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

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



**Figure I.2.** Triangle des textures selon USDA [28,29].

L'arrangement des particules définit la structure du sol ; contrairement à la texture, elle est une caractéristique "dynamique" du sol, dans le temps et l'espace. Elle ne peut pas être classifiée en fonction d'une propriété physique simple. La structure, combinée à la matière organique, permet de définir la matrice poreuse caractéristique du réseau poral au travers duquel se feront les mouvements de fluides.

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

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

- les sols sableux sont « perméables » et « filtrants » : la grosseur des particules de sable et les grands espaces qui les séparent favorisent la pénétration de l'eau et de l'air mais retiennent peu l'eau. Les sols sableux s'agglomèrent difficilement en motte ce qui les rend légers et faciles d'accès aux racines mais aussi sensibles à l'érosion.
- les sols limoneux sont « battants » et « asphyxiants » : leurs particules fines laissent peu d'espace, ce qui conduit le sol à se tasser sous l'effet de la pluie et à retenir l'eau qui ne s'infiltré pas en profondeur provoquant la suffocation des racines
- les sols argileux sont imperméables : leurs fines particules agissent comme une colle qui empêche l'infiltration de l'eau.

### **II.2.1. La phase solide du sol**

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

Les minéraux secondaires sont le résultat de l'altération des silicates primaires.

Les principaux représentants de minéraux secondaire sont les minéraux argileux, les oxydes et hydroxydes et les carbonates [30]. On pourrait considérer les organismes vivants du sol comme une partie de la phase solide, puisqu'ils ne sont ni gazeux ni liquides [31]. On distingue deux fractions dans le sol :

### **II.2.1.1. Fraction minérale**

Le sol possède une phase solide qui est constituée de fragments des minéraux composant la terre fine (< 2mm) et de la matière organique. La partie minérale provient de la désagrégation physique et de l'altération chimique de la roche-mère. Les minéraux du sol peuvent être séparés par une analyse granulométrique recelant une fraction entre 2mm et 50µm (sables), une fraction entre 50 et 2µm (limons) et la fraction inférieure à 2µm (argiles).

Les deux premières catégories sont relativement inertes contrairement aux argiles qui possèdent des surfaces spécifiques énormes [32].

Les constituants minéraux du sol sont issus de la dégradation des roches. Cette dégradation se fait par désagrégation mécanique qui donne des fragments, et par altération chimique qui produit des ions solubles (cations alcalins et alcalino-terreux, silicates,...), des gels colloïdaux, des argiles et autres constituants cristallins ou amorphes (oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse et de silicium) [31].

Les minéraux constituent, en général, de 95 à 99% du sol. La composition minérale dépend de la nature de la roche-mère. La nature des minéraux peut être extrêmement diverse avec des tailles granulométriques différentes [34]:

- Sable ( $\varnothing = 2000$  à  $50 \mu\text{m}$ )
- Limon ( $\varnothing = 50$  à  $2 \mu\text{m}$ )
- Argile granulométrique ( $\varnothing < 2\mu\text{m}$ )

La texture d'un sol correspond à la répartition des minéraux par catégorie de grosseur, indépendamment de la nature et de la composition de ces minéraux. Les sols sont classés suivant leurs proportions relatives en particules argileuses, limoneuses et sableuses [35].

#### **II.2.1.1.1. Minéraux argileux**

En minéralogie, les argiles sont définies comme des roches composées principalement par les phyllosilicates d'aluminium, plus ou moins hydratés. Les argiles se présentent sur les formes de feuillets, de lattes et d'aiguilles. Elles sont constituées de couches d'octaèdres «O»

$\text{Al}(\text{OH})_6$  et de couches de tétraèdres « T »  $\text{SiO}_4$  reliées par les atomes O et OH mis en commun. D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles T/O (1 couche tétraédrique +1 couche octaédrique) et les argiles 2T/O (2 tétraédriques pour 1 octaédrique) [36]. Des exemples de minéraux argileux sont la kaolinite (T/O)  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  et l'illite  $\text{K}1-1,5\text{Al}_4(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  (2T/O).

Trois propriétés principales caractérisent les argiles :

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

Les argiles ont, grâce à leur fine taille, une grande surface spécifique par rapport au volume des particules. La surface spécifique peut varier de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$  pour la kaolinite à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  de smectite [37]. Certaines argiles ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau dans leur structure (c'est par exemple le cas de la smectite), cette eau modifiant la dimension de la couche en provoquant son gonflement.

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

A contrario, si la charge de surface est liée à l'adsorption d'un ion sur la surface, elle varie selon le pH du milieu : on parle alors de charge de surface variable [38].

Les surfaces avec la charge variable à pH très acide se caractérisent par une charge positive et à pH basique, par une charge négative. Par exemple, la charge négative est compensée par les cations hydratés échangeables situés entre et sur la surface des feuillets d'argile.

Cette propriété rend possible la rétention par échange des cations métalliques en solution, en fonction de leur affinité avec l'argile, on parle alors d'échange cationique [39]. Les capacités d'échange cationique peuvent varier selon l'argile de 1 à 200 meq par 100 g [40].

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

Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (couches T) et de couches d'octaèdres  $\text{AlO}_6$  (couches O) en alternance. Ils

sont séparés par des espaces interfoliaires dans lesquels se placent divers cations. Quatre ions principaux forment la trame structurale des feuillets :  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  [41].

#### **Les différentes argiles**

Les différentes argiles (illites, smectites, kaolinites,...) se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) [33].

#### **Propriétés des argiles**

Du fait de leurs propriétés physico-chimiques, les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent à la fois des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent [33].

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

- Très grande surface spécifique [40].
- La présence de charges électriques qui conditionne la réactivité physico- chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables) [33].
- Les argiles apportent une contribution importante à l'effet tampon du sol et, comme elles stockent les cations des substances nutritives ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ), elles ont en outre une action déterminante sur sa fertilité [40].
- Les minéraux argileux peuvent fixer puis larguer des cations métalliques. Leur capacité d'échange cationique dépend du type d'argile : elle est relativement faible pour les illites et la kaolinite (3-40 méq/100g) mais importante pour les smectites (70-130 méq /100g) [41].

#### **II.2.1.1.2. Minéraux sableux**

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

Les principaux représentants de ces minéraux sont le quartz et le feldspath. Ils font partie de la fraction la plus grossière où la taille des particules varie de 50 $\mu\text{m}$  à 2mm, dans les sols, les sables constituent le plus souvent un support inerte, contenant tout au plus une réserve minérale, non utilisable par les plantes de façon immédiate [42].

### **II.2.1.2. La fraction organique**

La fraction organique du sol comprend tous les composés organiques simples ou complexes, isolés ou bien associés entre eux dans des ensembles vivants ou non vivants.

Ils peuvent être classifiés en quatre catégories : les organismes vivants constituant la biomasse; les organismes morts en voie de dégradation ; les composés organiques des chaînes réactionnelles de la minéralisation et les substances humiques [43].

Le sol est un habitat généralement favorable à la prolifération des microorganismes, leur nombre est supérieur à celui trouvé dans les eaux douces ou marines : la population microbienne s'élève à des valeurs comprises entre  $10^6$  et  $10^9$  bactéries par gramme de sol [44]. Leur abondance et leur nature dépendent du type de sol, de la végétation, du climat et des diverses actions anthropiques et de leurs variations [31].

La profondeur est une variable écologique qui affecte significativement la survie des microorganismes. Dans les zones tempérées, si une grande partie d'entre eux se concentre dans le premier mètre de la couche superficielle, ce sont en fait les premiers centimètres qui en contiennent le plus grand nombre (Tableau I. 2) [31].

Les bactéries et les champignons constituent les microorganismes les plus représentés dans les sols où ils sont les principaux responsables de la minéralisation des matières organiques [32].

Ils participent aussi à un processus appelé humification qui conduit à la formation de l'humus qui est un composé complexe et majeur du cycle de la matière organique tellurique et de la fertilité du sol [45].

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

Les espèces appartenant à la microflore et la microfaune sont particulièrement diversifiées et l'on peut estimer que moins de 10% des espèces sont connues, le sol constitue donc une réserve génétique importante pouvant être affectée par des pollutions organiques ou métalliques [46,47].

La matière organique des sols résultant de la biodégradation et de la décomposition chimique des plantes et animaux morts au niveau des sols est appelée humus [48].

La matière organique totale peut se diviser en plusieurs catégories :

- Les organismes vivants constituant la biomasse (racines, faune du sol, microorganisme...),
- Les composés en voie de dégradation (cellulose, hémicellulose, lignine, protéines,...),
- Les substances humiques. Les sols agricoles en contiennent normalement 1 à 2%, les sols noirs de 2 à 7 %, les prairies 10% et les sols marécageux de 10 à 20 % [40].

#### *II.2.1.2.1. Les organismes vivants*

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

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

##### Microflore du sol

Le sol constitue un milieu particulièrement favorable à la vie, l'humidité, l'air et les matières organiques diverses permettent le développement et la conservation d'une multitude d'organismes vivants [49].

La biomasse microbienne joue un rôle primordial dans la décomposition de la matière organique dans les cycles des nombreux éléments nutritifs et dans l'organisation du sol [46].

On peut considérer la microflore du sol comme étant à la fois transformateur d'espèces appartenant aux groupes suivants : Bactéries, actinomycètes, champignons, algues et protozoaires [50].

Les sols peuvent contenir de très fortes populations microbiennes. Dans un sol de surface la population bactérienne mesurée au microscope, peut approcher les 10<sup>8</sup> à 10<sup>9</sup> cellules par gramme de poids sec de terre (Tableau I.3) [51].

Les bactéries et les mycètes des sols adoptent des stratégies fonctionnelles différentes.

Les mycètes ont tendance à se développer à la surface des agrégats tandis que les microcolonies bactériennes sont communément associées avec les pores de petite taille [51].

La communauté microbienne du sol contribue de façon importante au recyclage biogéochimique et aux cycles du carbone, de l'azote, du soufre, du fer et du manganèse.

Parce que le sol est essentiellement un milieu oxydé. Si le sol contient des milieux localisés saturée en eau, où la diffusion de l'oxygène est plus lente, les cycles biogéochimiques se déplaceront vers les formes réduites [51].

**Tableau I. 3.** *Nombre relatif et biomasse approximative des micro-organismes telluriques pour un mollisol fertile [52].*

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

#### ▪ Bactéries

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

Les bactéries du sol sont à dominante GRAM positif, avec comme groupes principaux :

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

#### ▪ Les champignons

En général, les champignons du sol forment une biomasse aussi importante que celle des bactéries. Leurs activités métaboliques sont multiples et fondamentales à l'équilibre écologiques des sols, par : leurs interactions avec les systèmes racinaires des plantes, leur



aptitude de colonisation et de dégradation des débris organiques de grande taille et des composés de structures complexes. De nombreux travaux indiquent la prédominance de : Mucor, Trichoderma et Aspergillus, alors que Rhizopus, Fusarium, Zygorhynchus, Cephalosporium, Cladosporium et Verticillium sont couramment isolés.

▪ **Algues et protozoaires**

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

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

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

**II.2.1.2.2. La lignine**

Les matières végétales constituent la principale source de carbone du sol. Certains composés tels que la cellulose ou les hémicelluloses sont facilement décomposables et disparaissent rapidement contrairement aux lignines très résistantes aux attaques fongiques et bactériennes. Très répandue dans certains tissus végétaux, la lignine représente une fraction souvent importante de la masse végétale (18 à 35 % dans les bois, 20 à 30 % dans les pailles) [53].

**II.2.1.2.3. Les substances humiques**

L'humus est le composé final de la dégradation de la matière organique. C'est un composé organique stable à noyaux aromatiques et, comme la lignine, riche en radicaux libres. Il est la source naturelle d'azote la plus importante, et régularise l'agencement du sol en eau, en air et en chaleur [40].

Il comprend des acides fulviques (solubles en milieu aqueux quel que soit le pH) et humiques (solubles en milieu alcalin), ainsi que l'humine (totalement insoluble quel que soit le pH). Il comprend également des composés de masse moléculaire élevée. L'humus est généralement associé aux minéraux argileux et forme les complexes argilo-humiques qui jouent un rôle essentiel dans la structure du sol, ses propriétés mécaniques, physiques, et chimiques [33].

Les composants de l'humus consistent en des segments de polymères (de masse molaire de 2000 à 500000 g/mol) de plantes relativement non altérés qui ont été oxydées en acides carboxyliques à un bout ou plus des segments [53,54].

### II.2.1.3. Oxydes et oxyhydroxydes

Les oxydes et les hydroxydes de fer (goethite : FeOOH), de manganèse (manganite : MnOOH) et d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), sont les oxydes et les hydroxydes les plus couramment rencontrés dans les sols. Ce sont des minéraux de petite taille, finement dispersés, qui ont tendance à recouvrir d'autres particules de plus grande taille, comme le quartz. De la même manière, comme les argiles, les oxydes et oxyhydroxydes possèdent de grandes surfaces spécifiques : 10 –100 m<sup>2</sup>/g [55,56].

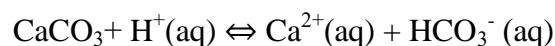
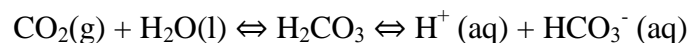
L'unité de base des oxydes ou des oxyhydroxydes est un octaèdre  $\text{Fe}(\text{O})_6$  ou  $\text{Fe}(\text{O})_3(\text{OH})_3$  [46].

Ces octaèdres sont assemblés de différentes manières selon les structures. En milieu aqueux, la surface des oxydes peut former des complexes avec l'eau.

### II.2.1.4. Les carbonate

Les minéraux carbonatés présents dans les sols sont la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), la magnésite ( $\text{MgCO}_3$ ), la dolomite ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) et la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ). La calcite et la dolomite apparaissent comme des minéraux primaires ainsi que des minéraux secondaires. La calcite primaire est le produit de la désagrégation des silicates contenant du calcium, comme les pyroxènes ou amphiboles. La calcite, minérale secondaire, est le résultat de la précipitation de la solution du sol souvent enrichie en magnésium : on parle de magnésium calcite ( $\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y\text{CO}_3$ ). Ces carbonates sont le siège de processus d'adsorption-coprécipitation avec par exemple substitution d'éléments traces divalents comme  $\text{Cu}^{2+}$  [57].

La formation du carbone dissous est possible par dissolution de  $\text{CO}_2$  dans l'eau ou par dissolution de la calcite par les ions de  $\text{H}^+$  [58].



La présence de carbonates et de dioxyde de carbone dans le sol joue un rôle primordial.

Leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH. De plus, une teneur élevée en carbonate rend le sol alcalin, favorisant ainsi l'ensemble des modes de fixation des métaux.

Les carbonates sont caractérisés par le groupement  $\text{CO}_3^{2-}$  auquel viennent s'associer habituellement des cations bivalents comme  $\text{Ca}^{2+}$  (calcite, aragonite),  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  (dolomite) ou  $\text{Fe}^{2+}$  (sidérite).

Lors de la fixation des métaux, le mécanisme mis en jeu n'est pas une adsorption de surface, mais l'incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates [59,60]. Ce phénomène de co-précipitation a été mis en évidence en comparant l'affinité de l'ion  $Zn^{2+}$  pour le carbonate de calcium et le carbonate de magnésium. La fixation de l'ion  $Zn^{2+}$  est favorisée par un meilleur ajustement spatial dans la maille du carbonate de magnésium. Les exemples des espèces co-précipités sont l'hydrozincite [ $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ], la malachite [ $Cu_2(OH)_2CO_3$ ] ou l'azurite [ $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ ] [42].

### **II.2.2. La phase liquide du sol**

La phase liquide du sol est principalement constituée par l'eau, dans laquelle sont présents les ions minéraux et des molécules organiques, et qui varie dans sa composition et sa mobilité. Sa composition dépend essentiellement du milieu géologique avec lequel elle est en contact, mais également de la composition de l'eau de pluie et de l'eau de surface.

La minéralisation des roches est plus effective en présence de dioxyde de carbone ou d'acides minéraux. Cela permet, par exemple, la transformation des carbonates qui sont peu solubles en bicarbonates très solubles. Dans ce cas, l'eau s'enrichit de plusieurs cations comme  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  et anions  $HCO_3^-$ ,  $NO_3^-$ . Si elle est en contact avec la pyrite ( $FeS_2$ ), la pyrite peut s'oxyder chimiquement ou biochimiquement en formant des concentrations en solution importantes en fer et en sulfate. Au cours du temps, tous les composants présents dans l'eau du sol peuvent subir des modifications qui sont le résultat des différentes réactions comme des échanges ioniques, les oxydations et les réductions chimiques ou biochimiques.

Du point de vue de la réactivité chimique et biologique, le pH de l'eau du sol est une des principales propriétés. Il détermine l'acidité ou la basicité du sol. La valeur de pH a été fondamentalement donnée par l'équilibre des carbonates et varie le plus souvent entre 5,5 et 7,5 [61].

La phase liquide du sol n'est pas de l'eau pure mais une solution dont la composition est complexe et très variable. On la désigne par l'expression « solution du sol ». Elle contient de très nombreuses substances dissoutes organiques et inorganiques, ionisées et non. D'une façon générale, la solution du sol est difficile à décrire et à étudier en raison de sa très grande variabilité spatiale et temporelle, de sorte qu'il n'existe pas de composition type. On peut cependant donner quelques indications générales en distinguant deux catégories de solutés:

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

- Les macroéléments dont la concentration est supérieure à cette limite; les éléments les plus fréquents et les composés chimiques correspondants sont: C ( $\text{HCO}_3^-$ ), N ( $\text{NO}_3^-$ ), Na ( $\text{Na}^+$ ), Mg ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Si ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), S ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Cl ( $\text{Cl}^-$ ), K ( $\text{K}^+$ ), Ca ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et  $\text{O}_2$ .

La solution du sol est principalement une solution d'électrolytes, généralement peu concentrée et dont la molarité totale est souvent de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$  mol/l. Elle contient également des ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  dont les concentrations déterminent la réaction du sol caractérisée par le pH [31].

### **II.2.3. La phase gazeuse du sol**

La phase gazeuse du sol est constituée par les mêmes éléments que l'air atmosphérique, mais à cause de l'activité biologique, les teneurs de chaque composant peuvent changer considérablement. Sa composition dépend elle-même de la profondeur. A la surface, l'oxygène et le dioxyde de carbone jouent un rôle important. Le dioxyde de carbone a une influence significative sur l'acidité du sol ainsi que sur la chimie des carbonates. L'oxygène assure les conditions aérobies qui ont, comme nous le montrerons plus loin, une influence sur la mobilité des polluants dans le sol. L'air du sol contient en général les mêmes substances que l'air atmosphérique mais sa composition peut être très différente en raison, en particulier, de l'activité biologique [62].

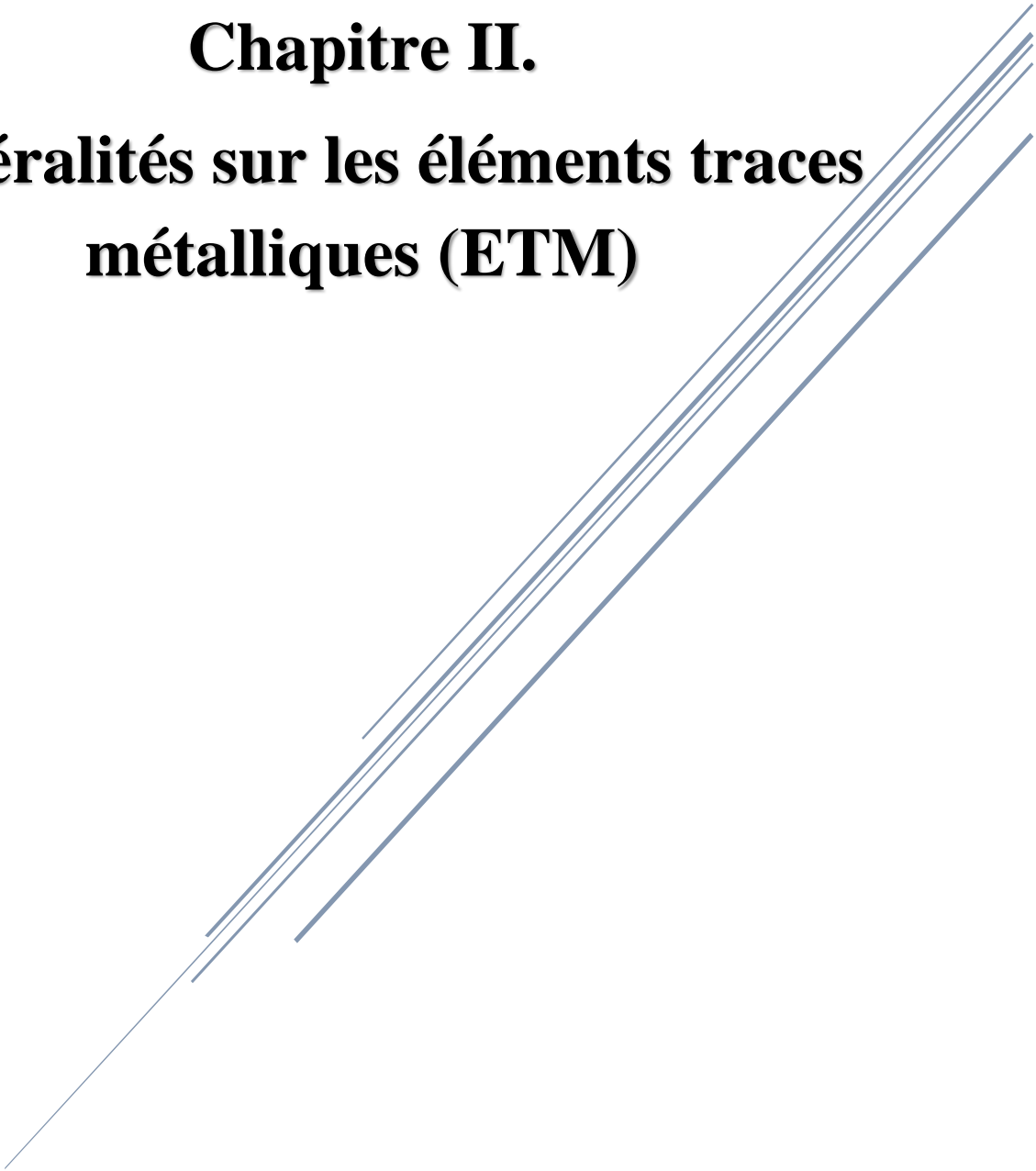
Les sols bien aérés contiennent environ 180 à 205 ml d' $\text{O}_2$  par litre d'air mais cette teneur peut être abaissée à 100 ml ou moins dans les sols inondés et dans des microenvironnements alentours des racines des plantes. La teneur en  $\text{CO}_2$  est généralement comprise entre 3 et 30 ml par litre de sol et peut atteindre 100 ml par litre d'air en profondeur ou au voisinage des racines et en milieux saturés en eau. Dans les profondeurs plus importantes, où le taux d'oxygène est très faible (conditions anaérobies), les microorganismes produisent les gaz comme NO,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{S}$  [42]. Ces gaz existent dans les sols, soit à l'état libre, soit dissous dans la solution des sols.

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

L'atmosphère du sol est contrôlée par deux gaz à l'état libre ou dissous : l'oxygène qui conditionne la respiration des racines et des organismes et qui intervient dans des réactions d'oxydation, et le dioxyde de carbone qui est essentiel aux organismes autotrophes pour leur synthèse organique [61].

La teneur en oxygène de la phase gazeuse du sol joue un rôle déterminant dans de nombreux processus biologiques. L'oxygène a une influence directe sur la croissance racinaire et elle permet des biotransformations en milieu aérobique qui conduisent à la production de substances nutritives comme le nitrate et l'ortho phosphate1 [26].

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



## **I. Les métaux lourds**

D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux. D'un point de vue physique, le terme «métaux lourds» désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  [63,64].

Dans le domaine des sciences de l'environnement, à propos de ces métaux lourds, on utilise couramment la notion d'éléments traces métalliques (ETM). Cette notion de « traces » s'applique aux éléments dont la concentration moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1 % en masse.

Le terme métaux lourds, « heavy metal », implique aussi une notion de toxicité.

Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [63].

Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et les environnements. D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [65]. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc (Zn), à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides [66].

Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration.

## **II. Pollution des sols par des métaux lourds**

Un sol est considéré pollué lorsque la dégradation de sa qualité par l'apport anthropique d'élément toxique peut porter atteinte à la santé humaine ou/et à l'environnement. La présence d'un polluant dans le sol n'est pas en soit un danger, le risque apparaît dès que ce polluant peut être mobilisé et agit sur l'environnement (faune, flore) ou sur l'homme [67].

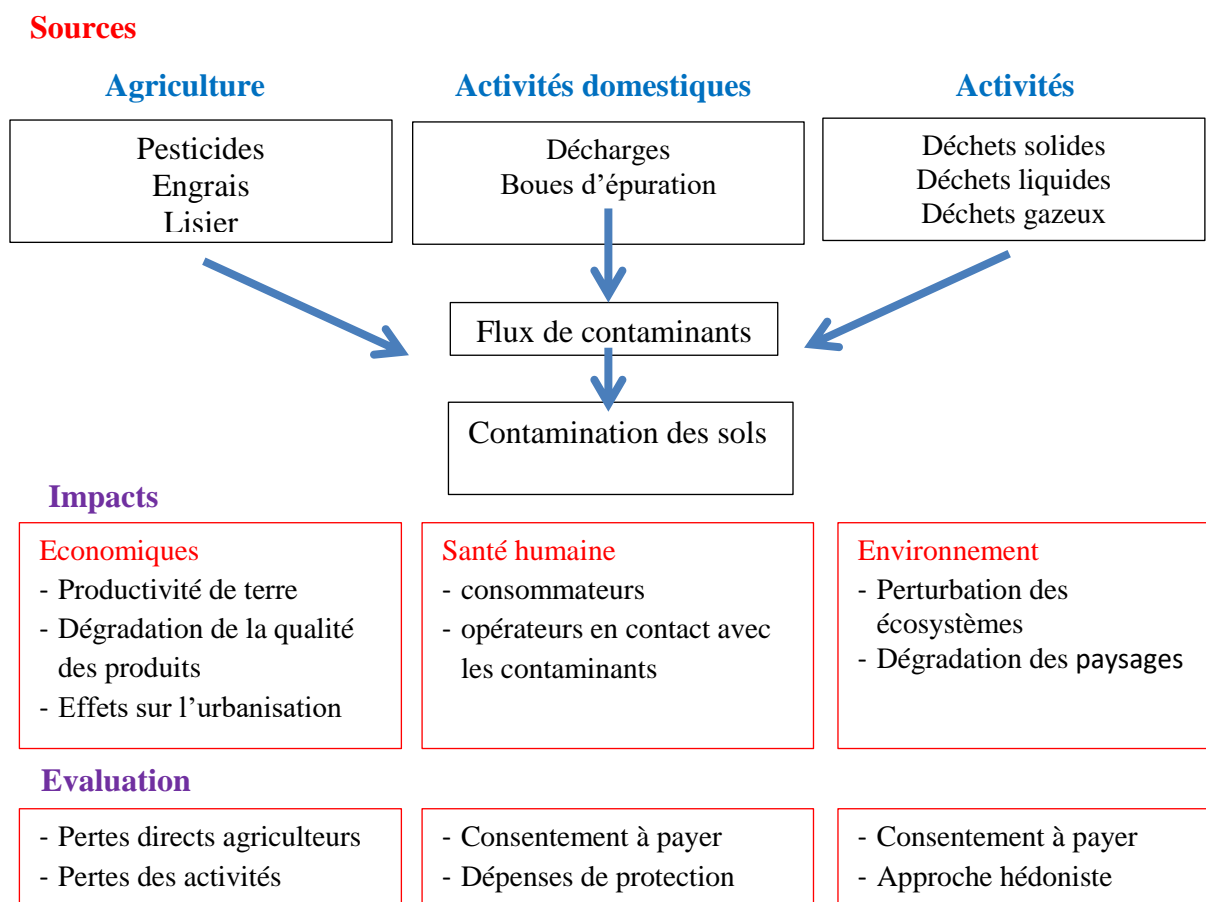
La pollution des sols et sous-sols résulte des conséquences cumulées au cours du temps des diverses activités humaines tant industrielles qu'agricoles, urbaines, militaires etc.

Cette contamination trop négligée jusqu'à une époque récente est préoccupante par ses conséquences sanitaire, environnementale et socio-économiques [68].

La pollution du sol peut se présenter sous des aspects très variés, essentiellement ponctuelle ou locale, la nature des sites pollués est très hétérogène, de quelques mètres carrés pollués par un épandage accidentel jusqu'à une superficie de plusieurs dizaines d'hectares. Elle est avant tout une conséquence de l'expansion de certaines techniques agricoles modernes : engrais, pesticides... même dans les régions les plus reculées, il n'existe pas de sols intacts [67].

### II. 1. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols. Leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropogénique (Figure II.1).



**Figure II.1. Origine des ETM dans le sol [64].**



### **II.1.1. Origine naturelle**

Les métaux sont naturellement présents dans les roches mères sur lesquelles se développent les sols. En effet, que ces roches soient d'origine magmatique ou sédimentaire, qu'elles soient acides ou basiques, elles contiennent à des teneurs variables des ETM.

Les ETM sont donc naturellement présents dans les sols à des niveaux de concentration qui dépendent du type de sol. Le fonds pédogéochimique local traduit la concentration naturelle d'une substance dans un sol résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport anthropique [64].

Les ETM sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique [69].

La concentration naturelle de ces éléments dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation, son âge et de la nature de l'élément.

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

### **II.1.2. Origine anthropique**

La source majeure de contamination est d'origine anthropique. Au cours des décennies dernières, l'apport de métaux lourds au sol dans le monde s'est étendu ; à l'heure actuelle on l'estime à 22000 tonnes de cadmium, 939000 t de cuivre, 783000 t de plomb, et 1350000 t de zinc [70].

Les principaux types de pollutions anthropiques responsables de l'augmentation des flux de métaux, sont la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels), la pollution liée aux activités agricoles et la pollution industrielle.

- La pollution atmosphérique résulte des activités industrielles (rejets d'usine) et urbaines (gaz d'échappement, etc...). Il faut distinguer les apports diffus aériens d'origine lointaine des apports massifs localisés d'origine proche. Dans les apports diffus sont classés les poussières et aérosols provenant des chauffages ainsi que des moteurs d'automobiles. Les apports massifs localisés résultent d'apports anthropiques

accidentels liés aux activités industrielles sans protection efficace contre la dispersion dans l'environnement [71].

- Certaines pratiques agricoles sont à l'origine de l'introduction de métaux lourds dans le sol. Les produits destinés à améliorer les propriétés physico-chimiques du sol sont souvent plus riches en métaux lourds que le sol lui-même par exemple les engrais, les composts et les boues de station d'épuration [72].
- La pollution industrielle provenant des usines de production de l'activité humaine tels que les matières organiques et graisses (industries agro-alimentaires), les produits chimiques divers (industries chimiques), les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) et la métallurgie [73].
- Les déchets miniers et les terrils industriels sont une source particulièrement importante de pollution par le zinc, le plomb et le cadmium.

Le rôle des pratiques industrielles et agricoles dans la contamination des sols doit être pris en compte : cela concerne une grande partie du territoire. Leur accumulation et leur transfert constituent donc un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble [70].

## **II.2. Adsorption des métaux**

L'adsorption est un processus de concentration spontanée d'une substance à la surface d'un corps marqué par la variation de sa concentration de la substance dans la couche superficielle par rapport à celle interne. Il y a donc augmentation de molécules constituant cette substance ou des ions aux interfaces en particulier dans la phase hétérogène. Les interfaces peuvent être liquides-gaz, liquides-liquides, liquides-solides, gaz-solides et solides-solides. En outre, elles peuvent être mobiles en cas d'énergie cinétique élevée des molécules ou des ions (interface liquide-gaz) ou immobiles (interfaces liquide-solide et solide-solide) [74].

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

### **II.2.1. Adsorption de sphère externe ou adsorption non spécifique**

Selon les études citées en littérature l'adsorption spécifique appelé également adsorption physique ou physisorption se caractérise par un cation adsorbé comportant les molécules d'eau

d'hydratation. Dans ce cas, l'interaction entre les complexes qui en découlent et les sites de sorption est de type ion-dipôle [75,76]. C'est donc une interaction de faible énergie et réversible. Cette faculté d'un SA à retenir les cations par adsorption spécifique est sa CEC [76].

La propension de la surface adsorbante à former les complexes externes varie en fonction de la valence et du rayon du cation hydraté. Si le rayon en question est élevé, l'affinité de la SA est forte et favorise la formation des complexes ci-haut cités. Si par ailleurs, les valences des deux métaux qui s'adsorbent sont identiques, celui à rayon hydraté élevé formera de tels complexes en proportions considérables. Ainsi l'ion plomb ( $Pb^{2+}$ ) dont le rayon hydraté est de 120 pm formera plus de complexes d'hydratation à la SA dans la sphère externe que l'ion cuivre  $Cu^{2+}$  (72 pm) [77].

### **II.2.2. Adsorption de sphère interne ou adsorption spécifique**

L'adsorption de sphère interne se manifeste par la perte de molécules d'eau par un cation auquel elles sont liées par coordinence et établissement de véritables liaisons chimiques (covalence, coordinence avec des sites de sorption) d'énergie plus élevée que dans le cas de physisorption par échange de ligands entre la surface du SA et les complexes hydratés [78].

Dans ce cas, on parle aussi d'adsorption chimique ou de chimisorption. Cette dernière est généralement irréversible et aboutit à la formation d'une couche monomoléculaire sur la surface adsorbante. Au cours de ce processus, il se forme des complexes de surface dont la stabilité dépend du type de ligand mais aussi du cation en question et de sa charge. Les ligands inorganiques intervenant à cette fin sont  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , etc. alors que ceux organiques sont les acides fulviques et humiques doués d'une grande sélectivité vis-à-vis des cations [79]. La chimisorption est fonction du pH et est reliée à l'hydrolyse des cations.

Selon la littérature [80], la prédominance d'une adsorption donnée sur une SA en considérant différents cations en solution dépend de la force ionique c.à.d. de la concentration de la solution en cation donné et de la charge de ce dernier.

### **II.2.3. Adsorption des métaux dans les sols**

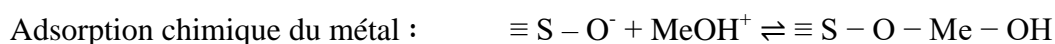
Les composés minéraux et organiques, plus particulièrement les substances humiques contribuent à la rétention de métaux lourds dans les sols [80]. Ayant une capacité d'échange cationique (CEC) élevée et d'importantes surfaces spécifiques, les phyllosilicates du sol contribuent à adsorber de fortes quantités de métaux lourds [79].

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

En général, les sols sablonneux contiennent peu de phyllosilicates et sont acides. Ils possèdent donc une faible capacité d'échange cationique (CEC) et par conséquent, une faible capacité de rétention des métaux lourds cationiques [80]. Toutefois, l'application de chaux aux sols sablonneux acides augmente leur pH, conduisant ainsi à l'augmentation de l'adsorption des métaux anthropiques dans le sol, ce qui a pour conséquence de réduire la teneur de la fraction facilement soluble du métal toxique [80].

Les différents types d'interactions entre les ions et les sites de sorption présents sur la surface varient selon les mécanismes de rétention des ions sur ces sites. L'importance de l'adsorption est régie par les charges de ces sites de sorption, des cations devant être adsorbés mais aussi de la spontanéité de cette adsorption [78].

La réaction d'adsorption des métaux sur les sols peut être décrite selon un mécanisme en deux étapes [71,72]:



Les oxyhydroxydes métalliques (FeOOH, MnOOH) et les phyllosilicates ont la propension à former plus de complexes internes (chimisorption) avec le Pb (pK = 7) qu'avec d'autres métaux tels le cuivre (pK = 7) et le zinc (pK = 9). Par ailleurs, la proportion d'ions adsorbés dépend du pH du sol en question [83], de sa composition minéralogique et de sa teneur en matières organiques [84]. L'échange de cations prédomine en milieu acide (adsorption de sphère externe) par l'entremise des oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse [83] alors que l'adsorption de sphère interne prédomine en milieu neutre ou alcalin [84].

L'adsorption des espèces chimiques dans le sol est aussi influencée par les conditions redox de ce dernier. En effet, plusieurs éléments tels le chrome, le fer et le manganèse changent facilement d'état quand les conditions redox du sol le sont aussi contrairement aux éléments tels le Pb, le zinc et le cadmium. Néanmoins, le changement de composition du sol par les réactions redox rend moins disponibles les espèces propices à la rétention de ces derniers métaux: agents complexants, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, etc [85].

L'adsorption de métal correspond en réalité à celle du complexe qu'il forme en solution. Cependant, l'adsorption des métaux va dépendre de la nature du complexe ligand-métal formé. Si le complexe est chargé négativement, l'adsorption du métal va être inhibée considérablement. L'adsorption d'un métal cationique sur la surface du sol en présence de ligands organiques dépend également du pH, du métal et de la nature de ces ligands, des

concentrations individuelles et relatives respectives du métal et des ligands et de la concentration de l'électrolyte support [86,87]. Le rôle du pH est aussi marqué par la capacité d'adsorption des cations métalliques plus accrue quand il s'agit d'acides humiques sous forme déprotonée c.à.d. dont les fonctions carboxyliques et phénol, sans oublier la forme amine, sont en grande proportion. Cette dernière ne saurait être grande que si le pH est élevé ou atteint un certain optimum. En outre, au cours de cette complexation, la compétition du Pb avec les cations calcium, sodium et aluminium est réelle et gouvernée par ce pH mais le mécanisme de compétition pour les sites de sorption n'est pas élucidé [85].

L'augmentation de pH favorise la désorption des complexes chargés négativement. Il en est de même pour les complexes chargés positivement en solution dont le pH diminue. Par ailleurs, le pH influençait largement l'adsorption [88,89]. En effet, une augmentation de pH favorise l'adsorption des métaux sur la fraction réductible après échange de cations avec les protons  $H^+$ .

La concentration de métal adsorbé dans la bentonite augmentait quand le pH passait de 1 à 5 : cuivre (42,3% à 93,8%), zinc (33,2 à 68,4%), cobalt (28,1 à 65,1%) et nickel (18,3 à 62,6%) [90]. Des corrélations très significatives entre les paramètres d'adsorption du zinc et le pH de la solution d'équilibre, le pH du sol, le contenu en particules argileuses du sol (argile) et le rapport % argile/CEe du sol [91]. L'adsorption du zinc par les sols augmentait avec le pH. À des valeurs élevées de pH, les mécanismes de précipitation sous forme d'hydroxydes et (ou) de carbonates dominant [91,92].

Les valeurs de pH de la solution du sol au-dessus de 4-5, lorsque la précipitation domine, l'ordre de sélectivité est obtenu comme suit:  $Pb > Cu > Zn \geq Cd$ , tel que démontré pour l'illite, la montmorillonite, et les sols argileux utilisés dans l'étude [93].

#### **II.2.4. Désorption des métaux dans les sols**

La désorption est un phénomène de surface et s'accompagne de la formation de complexes avec le métal adsorbé. La dissolution de ce complexe de surface qu'est la désorption varie en fonction du pH, de la nature des substances telles les oxydes de fer, les acides humiques et fulviques qui jouent un grand rôle dans la séquestration du métal qui s'adsorbe [92].

En effet, la formation du complexe Fe(III)-EDTA, dans le cas de l'adsorption du fer, est dominante à des valeurs plus basses (entre 4 et 5,5) alors qu'à des valeurs de pH supérieures le complexe peut être détruit, rendant ainsi libre le métal [93].

Il y avait une relation directe entre l'intensité de désorption du cérium (III) et la CEC. Cette dernière est liée à l'échange spontané d'ions (cations ou anions) à la surface d'adsorption (en cas de liaison ionique) [94].

L'effet l'acidification et des agents chélatants sur la désorption des métaux [95], a trouvé que la désorption de l'uranium des sols contaminés atteignait son maximum au pH de 4-5. La désorption d'uranium se fait donc mieux aux basses valeurs de pH et en présence de l'acide citrique comme agent chélatant. Cet acide est important car il permet d'acidifier le sol et ensuite de complexer l'uranium. En revanche, la désorption de l'anion d'arsenic des sols contaminés croît avec l'apport de chaux aux sols contaminés à ce métal donc avec l'augmentation de pH [95].

Cependant, cela n'est pas sans nuire à l'environnement car l'arsenic ainsi désorbé peut polluer les eaux de surfaces et celles souterraines par lixiviation.

Les expériences menées sur les sols ont prouvé que le cuivre s'adsorbait à des teneurs de 34,7-37%. Une désorption effectuée sur les culots y relatifs montraient par la suite une moindre désorption du cuivre (0,6-11%) contre 12,9-21,6% pour le zinc pour une solution de concentration initiale de 3148  $\mu\text{mol}$  de Pb/L [96].

### **II.3. Mobilité des métaux lourds**

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) autant que des facteurs environnementaux [97]. Dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme d'ion libre ou sous forme liée à des particules de sol. Cependant, un métal n'est toxique pour les organismes vivants que s'il est sous forme libre ; il est alors biodisponible. Comme tout élément chargé positivement, les cations métalliques peuvent interagir dans le sol avec toute particule organique ou minérale chargée négativement. De l'équilibre entre les formes libres et fixées de l'ion va dépendre sa biodisponibilité, directement liée à sa toxicité. Enfin, la biodisponibilité (Figure I.2) des métaux lourds varie en fonction de plusieurs facteurs du sol. Parmi lesquels, la capacité d'échange de cation (CEC), le pH, le potentiel redox (Eh), la teneur en phosphate disponible, la teneur en matière organique et les activités biologiques.

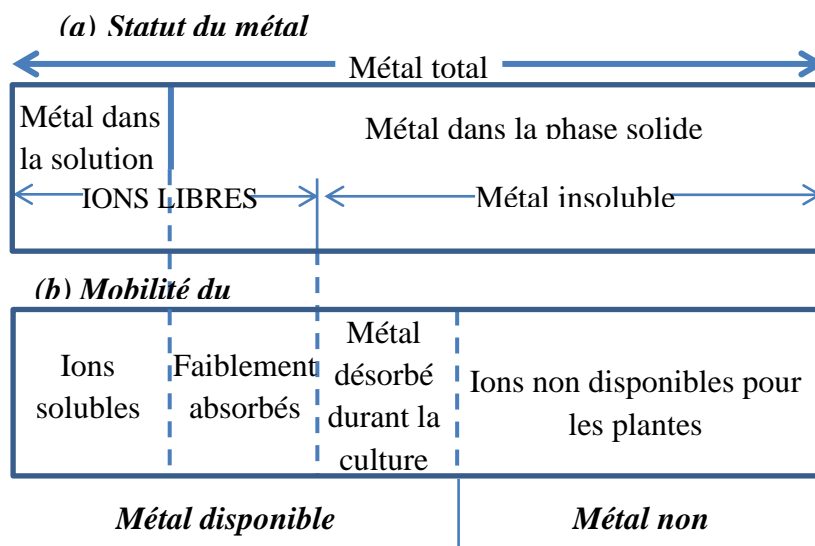


Figure II.2. Schéma illustrant la mobilité des métaux lourds [98].

### II.3.1. Facteurs influençant la mobilité des métaux dans le sol

L'ensemble des processus de mobilité des ETM décrit précédemment (Figure II.3) est contrôlé par des facteurs bio-physico-chimiques tels que le pH, Eh et la température. Bien que l'effet de pH et Eh ait été abordé précédemment, une forme résumée est proposée ici.

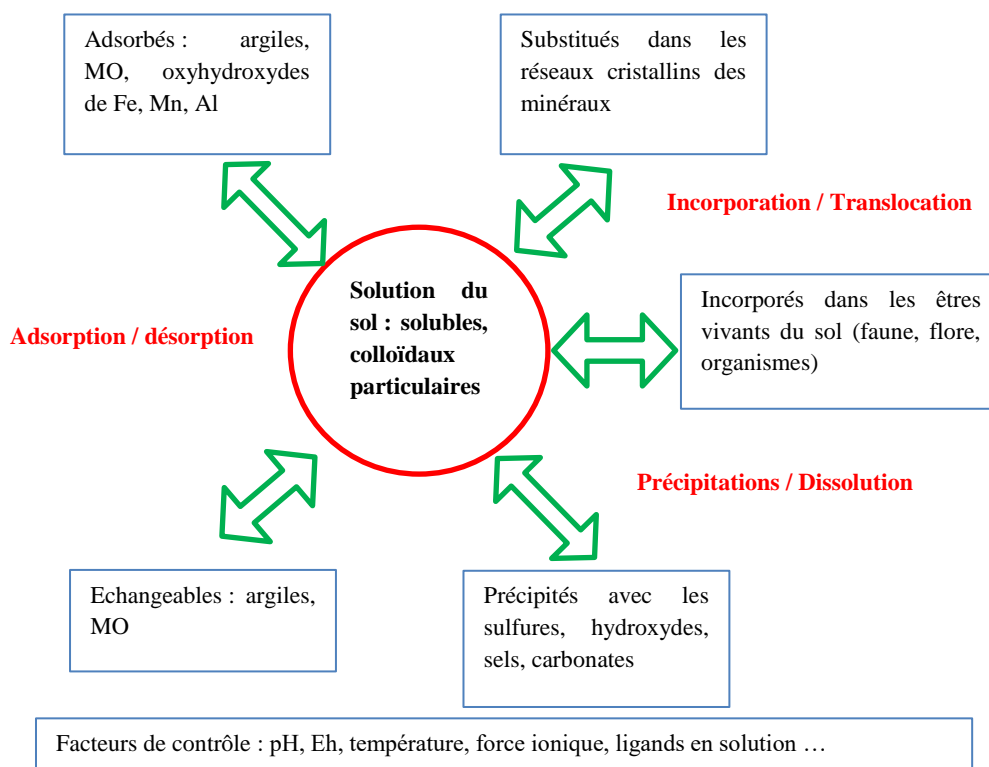


Figure II.3. Équilibres solide/solution contrôlant la teneur en ETM de la solution du sol [99]

Ces équilibres résultent de l'action des processus d'adsorption/désorption et d'incorporation/incorporation soumis à des facteurs de contrôle tels que la température, le pH et/ou le potentiel redox (Eh) [99].

### **II.3.1.1. Influence du pH**

Le pH est un autre facteur important influençant la solubilité et la spéciation du métal et donc sa toxicité [100]. Quand le pH diminue d'une unité, la concentration des cations métalliques libres augmente d'environ un facteur 2 dans la solution de sol et par conséquent améliore la phytoextraction [101]. Les organismes et les microorganismes eux-mêmes peuvent influencer la disponibilité des métaux lourds dans leur environnement proche par acidification locale lors d'une réaction métabolique ou par la production de composés complexant les métaux lourds [100].

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

- Effet direct : l'acidité de la solution de sol augmente généralement la solubilité des ETM précipités en modifiant l'équilibre précipitation/dissolution. Lorsque les ETM se présentent sous forme cationique (Cd, Pb, Zn, Hg), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des sites d'adsorption et augmente donc la fixation des cations (phénomène de compétition entre protons et ETM cationiques). Au contraire, lorsque les ETM se présentent sous forme anionique (As), la solubilité augmente avec le pH.
- Effet indirect : les carbonates tels que la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) se dissolvent partiellement lorsque le pH diminue, entraînant ainsi la libération des ETM qui lui sont associés. Le pH influence fortement la charge de surface des particules du sol. En effet, les groupes fonctionnels des particules du sol (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>) acceptent ou libèrent des protons selon les conditions de pH. A faible pH, l'association avec les protons confère une charge positive à la surface tandis qu'en conditions moins acides, la dissociation des protons confère une charge négative. Les protons sont fournis essentiellement par la dissociation de CO<sub>2</sub> (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 [100].

Lorsque les éléments sont stables sous forme anionique i.e. Cr(VI), As et Se, la solubilité augmente lorsque le pH augmente [101]. Minimum de solubilité des hydroxydes est très bas ( $< 10^{-7}$  M) et situé à pH  $> 8.5$  dans le cas de Cd, Zn, Cu, Ni et Cr(III); il est nettement plus



haut pour Pb ( $10^{-6}$  M à pH 9.2). Hg est un métal noble et l'oxyde est très soluble. En conditions oxydantes, la solubilité des cations métalliques est limitée par la formation de carbonates et de phosphates. En conditions fortement réductrices, les sulfates sont réduits en sulfures et les éléments chalcophiles (Cd, Pb, Zn, Cu, Hg) sont insolubilisés.

Le pH constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution [102]. Les protons proviennent majoritairement de la respiration végétale et microbienne, de l'oxydation des sulfures. D'une façon générale, lorsque le pH augmente, les cations sont moins solubles et les anions sont plus solubles [103].

De plus, l'augmentation de pH induit la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques [100].

Cependant, elle entraîne également la dissolution de matières organiques et la formation consécutive de complexes organométalliques plus solubles [104].

Les variations de pH ont donc des conséquences complexes et parfois contraires sur la mobilité des métaux lourds, ceci est classé dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1.** *Effet du pH sur la mobilité des micropolluants métalliques des sols et des Sédiments [104].*

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

### II.3.1.2. Influence des conditions d'oxydo-réduction Eh

Le potentiel redox (Eh) permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les faibles valeurs d'Eh favorisent la dissolution des hydroxydes et entraînent une augmentation de la concentration des métaux associés avec des composants. De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds. Par exemple, en conditions réductrices, les sulfates sont réduits en sulfure qui piègent volontiers les éléments métalliques tels que Pb, Cd, Zn [105].

Bien que l'influence des conditions oxydoréductrices du sol semble très importante au regard de la mobilité des éléments métalliques, il n'en demeure pas moins que ce facteur, apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH. En effet, pour un sol donné l'Eh varie en fonction inverse du pH, il augmente quand le pH diminue [104].

Le degré d'aération du sol est déterminé par les pratiques culturales (irrigation, tassement par passage répété d'engin, apport de MO biodégradable et donc consommatrice d'oxygène) et par les événements climatiques (précipitations massives entraînant des conditions hydromorphes). L'ensemble de ces facteurs favorise l'anoxie, c'est-à-dire la baisse du potentiel d'oxydo-réduction. Dans les sols, les principaux éléments concernés par les réactions d'oxydo-réduction sont C, N, O, S, Mn et Fe [103].

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

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

- la formation ou la dissolution de phase porteuse des ETM. La solubilisation des oxyhydroxydes de Fe et Mn, en conditions réductrices et à pH acide, est considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses [106].

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

Les travaux de Förstner [107] résument (Tableau II.2) le degré de mobilité relative des ETM en fonction de pH et Eh.

**Tableau II.2.** *Effets de pH et Eh sur la mobilité des ETM dans les sols [107].*

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

Ainsi Cr(III) subit une oxydation directe en Cr(VI). De manière indirecte, les conditions rédox peuvent augmenter la production de ligands par des fermentations ou allonger la durée de vie de ces ligands du fait du ralentissement de leur biodégradation. Le potentiel de l'électron-libre ( $p_e = -\log[e^-]$ ) ou potentiel d'oxydo-réduction permet de caractériser les équilibres rédox. Les fortes valeurs de  $p_e$  favorisent les espèces oxydées (accepteurs d'électrons) alors que les faibles valeurs de  $p_e$  favorisent les espèces réduites (donneurs d'électrons). Les valeurs de  $p_e$  les plus fréquemment rencontrées dans les sols sont comprises entre  $-6.8$  et  $+13.5$  (Tableau II.3).

**Tableau II.3.** Valeurs du  $p_e$  à pH 7 en fonction de l'état d'oxydation des sols [108].

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

Lorsque le  $p_e$  devient inférieur à  $-2$ , la formation de sulfures métalliques est rendue possible [109], entraînant l'immobilisation de Mn, Fe et des éléments chalcophiles Pb, Cu, Zn, Cd et Hg.

Les faibles valeurs de  $p_e$  jouent également un rôle important sur :

- La préservation ou la production de composés organiques qui peuvent alors former des complexes organo-métalliques stables. Ainsi qu'à  $p_e = -2.5$ , Fe, Cu et Zn sont plutôt associés à la matière organique alors qu'à  $p_e = +5.0$ , ceux-ci sont plutôt associés à la fraction inorganique des sols [110];
- La solubilisation des oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de Mn et Fe, connus comme phase porteuse de métaux. La dissolution de ces minéraux en conditions réductrices et à pH acide constitue la voie essentielle de transfert des métaux du solide à la solution du sol.

### II.3.1.3. L'activité biologique

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

Parmi les microorganismes on retrouve de nombreuses populations bactériennes et fongiques dont les activités métaboliques influencent la mobilité des métaux lourds.

Cependant, beaucoup de ces phénomènes sont également communs aux plantes.

Les principaux modes d'action sur la mobilité des polluants métalliques sont la solubilisation, l'insolubilisation et la volatilisation :

- La solubilisation provient de la production de composés acides tels que les acides carboxyliques, phénoliques, aliphatiques, nitrique et sulfurique. Certaines bactéries chimiolithotrophes (*Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Galionella*) oxydent les formes réduites du fer et du soufre contenues dans les sulfures et produisent de l'acide sulfurique, susceptible de dissoudre les silicates, les phosphates, les oxydes et les sulfures, libérant ainsi les métaux lourds. Les champignons et les racines des plantes excrètent eux aussi des acides afin d'augmenter leur absorption de nutriments, ou tout simplement comme déchets métaboliques [111]. Cette acidification favorise aussi la mobilité des autres éléments qui ne sont pas indispensables pour le métabolisme végétal. D'autre part plusieurs autres molécules organiques, capables de complexer spécifiquement certains éléments en solution, peuvent être également libérées en cas de carence nutritive. Parmi ces agents complexants, les sidérophores, composés organiques de faible masse moléculaire, produits par les bactéries et les champignons mais aussi par les plantes. Ces molécules favorisent les déplacements d'éléments métalliques et un transfert diffusif se fait jusqu'aux plantes dans lesquelles ils s'accumulent [110].
- L'insolubilisation constitue le phénomène opposé. Bien que le phénomène de détoxification externe des métaux lourds par des exsudats racinaires n'ait jamais été démontré [102], certains acides organiques de faible masse moléculaire, comme les acides oxalique, citrique ou fumarique qui interviennent dans la complexation intracellulaire d'éléments nutritifs, peuvent être sécrétés dans le milieu extérieur. Ils limiteraient ainsi les transferts par des processus de complexation.

La volatilisation repose sur l'action directe de certains microorganismes sur le degré d'oxydation de l'espèce métallique. C'est le cas du mercure, de l'arsenic et du sélénium (Se).

La biométhylation permet le transfert de groupements méthyl directement aux atomes, Pb, Sn (étain), As, Sb (antimoine) et Se, permettant leur volatilisation dans l'atmosphère.

#### **II.3.1.4. Influence de la matière organique du sol**

Les ligands organiques, en modifiant la nature de la sphère de coordination du cation peuvent ainsi profondément en modifier la réactivité. Dans les réactions de dissolution induites par des ligands [113], les complexes superficiels formés polarisent des liaisons critiques métaloxygène, déstabilisent l'équilibre ionique du métal et facilitent sa mobilisation, mais aussi parfois son immobilisation. Les ligands organiques bidentés (oxalate) ou multidentés (citrate, EDTA) sont particulièrement efficaces dans la chélation des surfaces [114].

La liaison multidentée procure en effet une stabilité supplémentaire aux complexes organo-métalliques en augmentant l'entropie totale du système [113].

Dans certains cas, cependant, l'effet polarisant d'un chélate peut ne pas être suffisant pour amorcer l'étape dite de « détachement » du cation : il faut alors imposer au milieu des conditions réductrices pour modifier la sphère de coordination des cations réductibles les plus superficiels et faciliter leur mise en solution [114].

De nombreux travaux ont permis de mettre en évidence l'affinité des ETM pour les MOS [113]. Cette affinité se traduit par des réactions d'absorption, qui sont contrôlées par des complexes de sphère interne ou externes ou bien par des mécanismes d'échanges ionique [112-114].

Les métaux se complexent à des matières organiques de poids moléculaires variables [114], par exemple aux substances humiques, qui sont les constituants majeurs de la fraction organique de la plupart des sols. Ces substances possèdent une capacité à fixer des métaux, qui a été mise en évidence dans de nombreux travaux [113,114].

Les interactions entre cations métalliques et substances humiques font intervenir des groupements fonctionnels : -COOH (carboxyles), -NH<sub>2</sub> (amines), >C=O (carbonyles), >N-H (imines) et -S-H (thiols) [113].

La lignine est un composé parmi les plus persistants dans le sol, qui possède également une capacité de fixation des métaux. Enfin, d'autres matières organiques peuvent fixer des métaux, telles que des acides organiques de faible poids moléculaire (acide acétique, oxalique..), des sucres (formation de complexes entre les métaux et les groupements hydroxyles des monosaccharides) ou des protéines.

Des corrélations entre le taux de MOS et leur effet sur l'adsorption du plomb ont été établies dans le cadre de plusieurs travaux [115]. Ils ont montré que les concentrations en plomb trouvées dans les sols étaient étroitement corrélées à la teneur en MOS, l'adsorption du plomb augmentant avec la teneur en MO. Selon les travaux de [116,115] sur des sols pollués du nord

de la France ont montré une forte association entre le plomb et la matière organique dans la fraction <2µm.

### **II.3.1.5. Influence des micro-organismes**

Nous recensons dans ce paragraphe les principaux processus non spécifiques et spécifiques de solubilisation et d'insolubilisation microbienne des éléments en traces.

La solubilisation peut se faire par exemple par dissolution d'une phase porteuse d'un élément, tandis que l'insolubilisation peut résulter de la formation de sulfures métalliques insolubles par l'action de bactéries sulfato-réductrices (Tableau II.4).

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

**Tableau II.4.** *Mécanismes microbiens intervenant sur la mobilité d'éléments minéraux dans les sols [118,119].*

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

### **II.3.1.6. Influence de la teneur en argile**

Les argiles sont des silicates d'aluminium organisés en feuillets formés d'un empilement successifs de couches tétraédriques ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ) et octaédriques ( $\text{Al}_2\text{OH}_4^{2+}$ ). Des substitutions isomorphiques de Si par Al dans la couche tétraédrique et de Al par Fe et Mg dans la couche

octaédrique vont générer des charges négatives sur les feuillets qui sont compensées par des cations majeurs tels que  $K^+$ ,  $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$  mais aussi des éléments traces tels que le  $Pb^{2+}$ . Chaque zone de cassure des feuillets est également chargée électriquement, or ces cassures sont nombreuses car les argiles sont des particules de petite taille ( $2\mu m$ ).

Elles possèdent donc une forte réactivité chimique et physique, ainsi qu'une importante surface de contact. Elles peuvent développer de grande surface spécifique, et peuvent fixer les métaux par 3 mécanismes principaux : l'échange ionique, l'adsorption physique et l'adsorption chimique [120]. Un ordre de réactivité a été établi pour l'adsorption du plomb sur 3 types de minéraux argileux : kaolinite > illite > montmorillonite [121]. Cependant Li et Li (2000) montrent, qu'un sol riche en illite adsorbe plus de plomb qu'une kaolinite et ils attribuent ce résultat aux différences de charge de surface entre la kaolinite et l'illite. Parmi les minéraux argileux, on compte aussi la vermiculite qui présente une forte affinité pour les réactions d'échange avec le plomb [121].

Les argiles, de par leurs propriétés physico-chimiques, jouent un rôle très important dans la disponibilité des métaux lourds.

Les métaux lourds peuvent être absorbés et immobilisés par les minéraux argileux ou également être complexés par la matière organique du sol en formant alors un complexe organométallique [122].

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

### **II.3.2. Interactions des ETM avec les constituants du sol**

Les processus les plus importants du devenir et de la mobilité des éléments traces métalliques dans les sols, sont les transferts de la phase solide vers la phase liquide et inversement. Plusieurs mécanismes physico-chimiques interviennent au cours de ces: l'échange ionique, l'adsorption spécifique sur les phases minérales, la complexation avec la matière organique, la précipitation et la co-précipitation (Figure II.4).

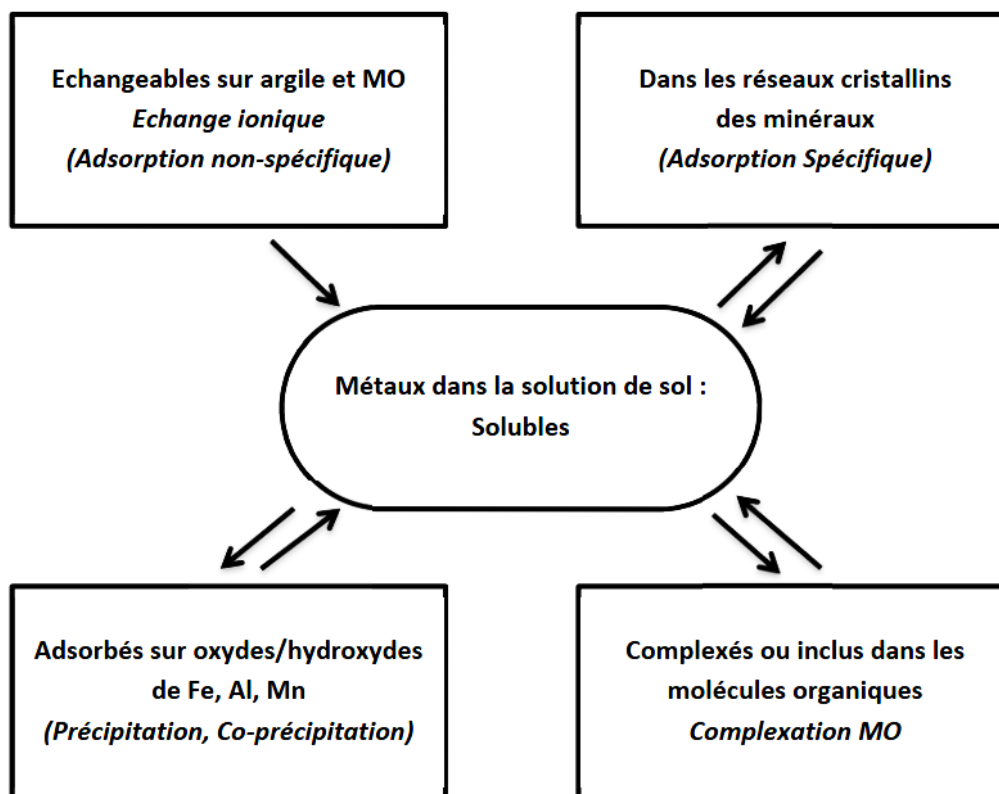


Figure II.4. Différentes formes et mécanismes de fixation des ETM dans le sol [123].

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

### II.3.2.1. Réactions d'adsorption et de désorption

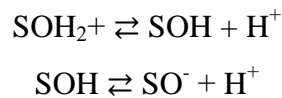
Les éléments en traces contenus dans les phases solides porteuses, les argiles, les oxydes de fer et d'aluminium sont libérés lorsque ces phases sont dissoutes, entre autre, par hydrolyse acide qui peut avoir pour effet la variation de la solubilité des oxydes et la variation du degré de dissociation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

#### II.3.2.1.1. Adsorption non spécifique

Les cations en solution chargés positivement sont attirés par des forces électrostatiques de type Van der Waals ou coulombiennes, vers les charges négatives de la surface des particules



du sol. La présence de charges à la surface du solide provient soit de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin (par exemple  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ) soit de réactions chimiques de surface telles :



Afin de maintenir l'électroneutralité, la charge négative de la surface est compensée par celle d'une quantité équivalente (sphère externe) de cations. La présence de ces contre-ions à la surface du solide forme une couche diffuse, qui avec la surface constituent la double couche électrique. Si le cation ne se lie pas par liaison covalente avec la surface, il forme accompagné de sa sphère externe une paire d'ion en solution [124].

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

- Les particules argileuses par leurs charges permanentes peuvent retenir les cations métalliques par des forces électrostatiques et, en l'absence de conditions qui pourraient favoriser l'hydrolyse des métaux (pH élevé), on observe un échange ionique entre les cations métalliques et les sites d'échanges des charges permanentes [125].

- Les oxydes peuvent se complexer aux métaux tel que le Cu et le Pb à travers des réactions d'échanges d'ions ou coprécipités à la surface des oxydes, ou précipités comme des oxydes individuels [126].

- Les SH peuvent former avec les métaux différents types d'association non-spécifique suivant la concentration en métal et le métal impliqué [125]:

- 1/ attraction électrostatique et formation d'une liaison hydrogène entre l'ion métallique hydraté et un groupe OH.

- 2/ réaction d'un COOH avec le métal pour former un complexe monodenté.

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

### ***II.3.2.1.2. Adsorption spécifique***

L'échange de cations métalliques et d'anions avec des ligands de surface pour former des liaisons partiellement covalentes, sans molécule d'eau interposée entre le groupe fonctionnel de surface et l'ion, aboutit à la formation de complexes de sphère interne.

Le complexe de sphère interne fait intervenir des liaisons ioniques, covalentes ou une combinaison des deux, plus stables que la liaison électrostatique de sphère externe.

Comme les liaisons covalentes dépendent de la configuration des électrons, des groupes de surface et de l'ion complexé, il est approprié de considérer la complexation de sphère interne comme une adsorption spécifique [124]. Les ions mis en jeu sont généralement considérés comme des ions spécifiques. Cette adsorption spécifique aussi appelée chimisorption [125] est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions métalliques.

Les argiles, oxyhydroxydes métalliques et les SH peuvent être impliqués dans ce type d'adsorption. La complexation spécifique des métaux par les oxydes de Fe et Al a été observé dans de nombreuses études [123-125]. Cependant la capacité de sorption des oxydes de Fe est très variable selon le degré de cristallinité, les impuretés associés, la taille, la présence de co-précipités et le degré d'altération des oxydes par les microorganismes [124].

Les mécanismes de liaisons peuvent être différents d'un oxyde à l'autre et semblent être influencés par la disponibilité des différents types de sites d'adsorption à la surface des oxydes.

Enfin, des résultats en spectroscopie infra-rouge ont confirmé que l'interaction AHmétaux se déroulant aux niveaux des fonctions carboxyliques et phénoliques [127], par des mécanismes d'échanges cationiques et des échanges protons-cations aux niveaux des fonctions carboxylates et carboxyliques.

### **II.3.2.2. Réaction aux interfaces**

Les éléments en traces peuvent interagir avec les groupements  $M-OH^{2+}$ ,  $M-OH$  ou  $M-O-$  de surface, où M peut être Si, Al, Fe, Mg dans les « oxydes » et les aluminosilicates ou encore C dans les constituants organiques (radicaux phénoliques et carboxyliques). Des complexes de sphère interne  $M-O-M'$  ou des complexes de sphère externe  $M-O-(H_2O)-M'$  se forment alors, les premiers étant plus stables que les seconds. La dissociation des groupements de surface lorsque le pH augmente se traduit par une augmentation de la capacité de fixation des éléments en traces cationiques et une diminution de la capacité de fixation des éléments en traces anioniques [128].

### **II.3.2.3. Complexation**

Les ions métalliques peuvent être complexés à la MON du sol par association entre les cations métalliques et les groupes fonctionnels des substances humiques. Les groupes de surface de ces substances se comportent comme des ligands organiques complexants [128].

Une réaction de complexation se produit quand un cation métallique réagit avec un anion ayant une fonction de ligand. Ces réactions sont liées aux :

- Groupements de surface basiques :  $\text{-NH}_2$  (amine),  $\text{C=O}$  (carbonyle),  $\text{-OH}$  (alcool) et  $\text{-S-OR}$  (thioéther),
- Groupements acides :  $\text{-COOH}$  (carboxyle),  $\text{-OH}$  (hydroxyle) et  $\text{-SH}$  (thiol).

D'après [129], les groupes carboxyles jouent un rôle prédominant dans les liaisons métal-acide humique ou acide fulvique.

#### **II.3.2.4. Précipitation, co-précipitation**

D'après [130], la précipitation et la co-précipitation font partie des principaux mécanismes de rétention des ETM dans les sols. Elles correspondent au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide. Les phénomènes de précipitation peuvent avoir lieu sur la surface des phases solides du sol ou dans la phase aqueuse interstitielle du milieu. Sur les phases solides, elles se traduisent soit par un accroissement de la surface du solide, soit par la formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel. La précipitation a lieu quand le produit de solubilité est dépassé [129].

La co-précipitation est définie comme la précipitation simultanée d'un agent chimique conjointement avec d'autres éléments [130]. Cela se produit quand par exemple les aluminosilicates précipitent et incorporent du zinc dans leurs structures pour remplacer l'aluminium. Le plomb, par exemple, peut précipiter dans les feldspaths (en se substituant au potassium), les micas, les oxydes de manganèses, les illites, les smectites et la MON [128].

En l'absence de formation de phases solides propres, les éléments en traces peuvent entrer en substitution ou en insertion dans les réseaux cristallins, ou s'adsorber par simple échange ionique ou par chimisorption sur les phases minérales. Les « oxydes » de fer et d'aluminium et les argiles constituent les phases porteuses dominantes des éléments en traces cationiques. La précipitation de ces minéraux entraîne les éléments métalliques dont l'activité peut être maintenue à un niveau plus bas que celui correspondant à l'équilibre avec la phase pure correspondante.

La co-précipitation (Tableau II.5). peut être considérée comme la précipitation simultanée d'une espèce chimique en conjonction avec d'autres éléments sans qu'il y ait de contrôle de la réaction.

La réaction est analogue à un phénomène de floculation [131]. Les principaux minéraux contenus dans le sol et concernés par la co-précipitation d'éléments en traces sont répertoriés dans le tableau suivant [132]:

Tableau II.5. Les acteurs de co-précipitation [132].

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

### II.2.3. Principaux constituants responsables de la fixation

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

#### II.2.3.1. Argiles

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

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets composé de couches tétraédriques à base de Si-O(ct) et de couches octaédriques à base de Al-OH ou Mg-OH (co) [133], entre lesquels se placent divers cations tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ .

Les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, jusqu'à 700-800  $\text{m}^2/\text{g}$  et possèdent des propriétés d'absorption et d'adsorption importantes [133].

Les trois mécanismes de fixation des ions métalliques sur les argiles sont :

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

#### II.2.3.2. Carbonates et phosphates

Les carbonates jouent un rôle important dans les sols. Leurs équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH et une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin, favorisant ainsi l'ensemble des modes de fixation. De plus, la surface des carbonates est le siège de phénomènes de sorption des ions métalliques par [134]:

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

Ce type d'associations se produit le plus souvent lorsque les métaux quittent la solution du sol pour précipiter au sein des phases minérales [132]. Une teneur élevée en carbonates rend le sol alcalin. Au-delà de l'adsorption de surface, il peut aussi se produire une incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates [133].

Des études ont ainsi montré que le plomb était capable de s'adsorber à la surface de la calcite et d'occuper les sites du calcium, malgré les différences de rayons ioniques entre le plomb et le calcium [135].

D'autres associations sont possibles avec les phosphates. D'après [136] démontre que la chloropyromorphite ( $Pb_5(PO_4)_3Cl$ ) est un minéral très peu soluble, et qu'elle est capable de fixer le plomb dans les sols. Des travaux permis de l'identifier comme phase dominante dans un sol minier par des méthodes spectroscopiques [137].

### **II.2.3.3. Silice**

La silice est présente en abondance dans les milieux naturels, à l'état cristallin (quartz, stishovite, cristobalite) ou amorphe. Par hydratation, des groupements hydroxyles de surface se forment et permettent la fixation des cations métalliques par adsorption physique et chimique [138].

Cependant, sous forme cristalline, elle présente une surface nettement plus faible que les autres composés du sol, tels que les argiles ou les oxydes amorphes de fer ou de manganèse, qui masquent son rôle dans les phénomènes de rétention des cations métalliques [138].

### **II.2.3.4. (Hydr)oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium**

Les oxydes de fer, manganèse et aluminium, présents en abondance sous forme amorphe ou cristalline dans la majorité des sols, jouent un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques de par leur faible solubilité dans les conditions ordinaires de pH [135].

Les ions métalliques sont chimisorbés à la surface des (hydr)oxydes de fer et de manganèse. L'acidité du milieu contrôle la quantité d'ions adsorbés et le pH de charge protonique nulle (pHZNPC) permet une estimation du domaine d'activité des oxydes (7.9 à 8.1 pour les oxydes de fer amorphes, 2.3 pour les oxydes amorphes de manganèse et supérieur à 9 pour les oxydes d'aluminium) [138]. Les niveaux d'énergie mis en œuvre dans la chimisorption sont élevés,

donc la fixation des ions métalliques par les (hydr)oxydes métalliques s'avère stable [139]. La coprécipitation de surface peut également être un facteur de rétention des cations métalliques. En raison des phénomènes de surface, elle se produit à un pH inférieur de 0.5 à 2 unités à celui de la précipitation des hydroxydes en solution. Elle conduit à une rétention plus forte que la chimisorption : les cations chimisorbés sont extraits par une solution d'EDTA tandis que les cations coprécipités ne sont pas affectés [140].

Des groupements  $\text{OH}^-$  se forment par la dissociation d'un proton et recouvrent la surface pour compléter la coordination des ions métalliques. Il y a apparition d'une surface hydrolysée [138].

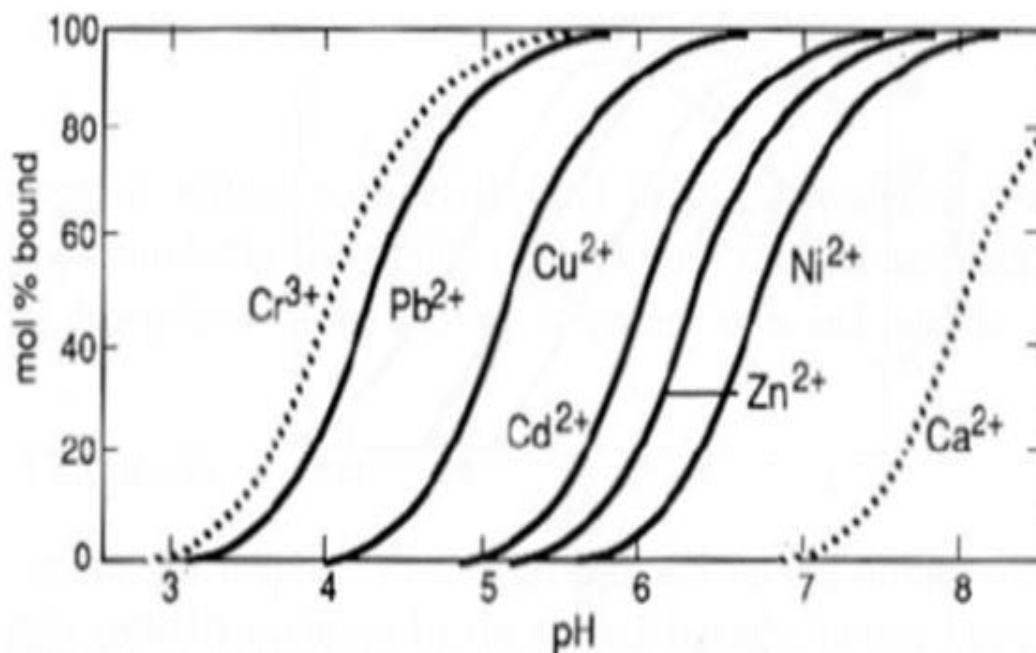
Ainsi, de la même manière que les argiles avec charge variable, la charge de la surface hydrolysée des oxydes et des oxyhydroxydes dépend du pH. Les sites  $\text{OH}^-$  réagissent selon le domaine du pH, comme des acides ou des bases faibles. Ils peuvent également jouer le rôle de ligands vis-à-vis d'un ion métallique. Le mécanisme de fixation est analogue à une réaction de complexation, avec échange de protons [140]. La fixation ne s'applique pas seulement à des ions libres, mais également à des formes complexées organiques ou inorganiques. Si la quantité de métal adsorbée augmente avec le pH, on considère l'association Surface – Métal - Ligand. Au contraire, si la quantité de métal adsorbée diminue avec le pH, le type d'adsorption est Surface - Ligand – Métal [141].

#### *II.2.3.4.1. Oxydes de fer*

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

Les oxydes de fer sont surtout impliqués dans les phénomènes d'adsorption spécifique qui concernent aussi bien cations, anions que molécules neutres. Contrairement à l'échange ionique de nature purement électrostatique, l'adsorption spécifique implique une réaction

chimique par échange de ligands et modifie le point de charge nulle de l'oxyde impliqué. Elle met en jeu des réactions de surface impliquant des anions comme les phosphates, les sulfates, des anions d'acides organiques et des cations de métaux lourds (Cu, Co, Zn ou Cd par exemple). La Figure II.5 illustre la fixation de plusieurs ions métalliques sur un oxyhydroxyde de fer.



**Figure II.5.** Importance de la formation de complexes de surface de quelques cations métalliques sur un oxyhydroxyde de fer en fonction du pH (90 mg de FeOOH(s) avec  $2.10^{-4}$  mol de sites de surface par litre, concentrations totales en métaux  $5.10^{-7}$  M ; force ionique 0,1 M NaNO<sub>3</sub>) [142].

#### II.2.3.4.2. Oxydes d'aluminium

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

La gibbsite et plus généralement tous les oxydes d'aluminium sont aussi des minéraux à charge variable caractérisés par des points isoélectriques situés au-delà de la neutralité (pH 7-9). Il est donc probable que dans la plupart des sols, les gibbsites soient chargées positivement et puissent participer (mais faiblement au vu de leur surface réactionnelle limitée) à la rétention d'anions d'acides forts tels que Cl<sup>-</sup> et NO<sup>3-</sup>. Avec les ions de bases et d'acides plus faibles (phosphates, sulfates, cations métalliques, anions inorganiques), la gibbsite peut être impliquée dans des phénomènes d'adsorption spécifique semblables à ceux auxquels participent les oxydes de fer [118].

#### **II.2.3.4.3. Oxydes de manganèse**

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

En outre les oxydes de manganèse contiennent dans des sites cristallographiques relativement accessibles des cations étrangers ( $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  par exemple) qui sont parfois susceptibles de participer aussi à des «échanges» avec les cations des solutions du sol. Ces phénomènes d'échanges et d'adsorption spécifique conduisent à des accumulations de quantités relativement fortes d'éléments en traces (parfois plusieurs milliers de ppm) et parmi eux de métaux lourds dans les oxydes de Mn du sol. Certains de ces métaux, particulièrement le cobalt, sont d'ailleurs susceptibles de piégeages plus importants encore par incorporation dans la maille cristalline de l'oxyde après adsorption [143].

### **III Métaux Lourds: Origine, Toxicité et Caractéristiques générales**

#### **III.1. Plomb**

##### **III.1.1. Origine**

La concentration moyenne du Pb dans la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg [144], la littérature [145] propose un certain nombre de valeurs moyennes pour différentes roches: Gabbro= 1,9; Andésite = 8,3; Granite = 22,7; Schiste = 23; Grès = 10; calcaire et dolomie = 71. Les schistes noirs riches en pyrites et en matières organiques seraient riches en Pb (30 mg/kg) [144].

##### **III.1.2. Le plomb dans le sol**

Le Pb dans le sol provient essentiellement – en système non anthropisé - de la roche mère. A l'heure actuelle la concentration de Pb des souches pédologiques mondiales est estimée en



moyenne à 25ppm (de 22 à 28ppm pour la plus grande partie des sols, 44ppm pour les histosols) [146,147].

Les sulfures de Pb s'oxydent lentement au cours des processus d'altération des roches mères. Le Pb forme des carbonates et/ou s'incorpore au sein du réseau cristallin des argiles minéralogiques. Il peut également s'associer aux oxydes de Fe et de Mn, de même qu'aux substances humiques. Le comportement géochimique du Pb s'apparente à celui des cations bivalents alcalinoterreux, de sorte que le Pb peut remplacer le Ba et le Sr et éventuellement le Ca dans les structures cristallines des minéraux et sur leur site d'adsorption.

Aux teneurs naturelles, aux sols peuvent s'ajouter des apports anthropogènes:

- une utilisation des composés organométalliques (antidétonant des moteurs à explosion).
- les sources industrielles (usine de batterie, affinage du Pb...).
- les déblais de mines.
- les sources urbaines (boues des stations d'épuration).
- traitement pesticide à base de Pb.

De nombreux auteurs s'accorderaient pour affirmer que les sols non contaminés contiendraient de 10 à 30 mg/kg (moyenne 15 mg/kg) tandis que les sols situés loin des centres urbains et industriels mais affectés par des contaminations diffuses présenteraient des concentrations comprises entre 30 et 100 mg/kg [148]. Des teneurs supérieures à 110ppm de Pb traduiraient l'existence d'une source polluante à proximité.

### **III.1.3. Comportement du plomb dans le sol: spéciation et mobilité**

Le Pb introduit dans le sol ne subit que peu de transformation et migre relativement peu à travers les différents horizons. Etant peu mobile, il reste généralement fixé à la partie supérieure du sol. Il n'est pas entraîné en profondeur par le lessivage, il en résulte un gradient de concentration selon la profondeur [149,150]. Le Pb serait le micropolluant métallique le moins mobile dans le sol. Ainsi dans la gamme de pH de 5 à 9 et à concentration totale identique le Pb serait 100 fois moins mobile que le Cd. La grande affinité de la matière organique vis-à-vis de ce métal expliquerait l'accumulation préférentielle de ce métal dans les horizons de surface. Ceci fait qu'il est très difficile de distinguer ce qui provient des retombées atmosphériques lointaines et ce qui provient du seul cycle biogéochimique naturel.

En règle générale l'horizon de surface humifère est l'horizon le plus riche en Pb au sein d'un même solum. Ce fait a été constaté par de nombreux auteurs, mais cette règle générale n'est pas toujours vraie.

Lorsque le solum dans son ensemble est vraiment très chargé en Pb (anomalie pédogéologique) l'horizon de surface n'est plus forcément celui qui montre la concentration maximale au sein du solum. Une texture légère et un pH acide (4,1 à 4,3) provoqueraient un lessivage important et une contamination en profondeur. Le degré d'oxydation du Pb est de  $Pb^{++}$ , mais on connaît aussi des formes d'oxydation  $Pb^{4+}$ . Le Pb forme de nombreux composés insolubles dans l'eau [149].

#### **III.1.4. Biodisponibilité du plomb**

L'absorption racinaire du Pb est actuellement considérée comme passive. Elle est réduite par le chaulage et les basses températures. Bien que le Pb soit dans le sol un élément très peu soluble, il peut s'accumuler dans les racines et particulièrement dans les membranes cellulaires. En règle générale, les concentrations en Pb d'une plante sont étroitement corrélées aux concentrations en Pb du sol, mais cette corrélation doit être nuancée et tenir compte en particulier de l'organe (racines, tiges, feuilles, etc.). La translocation de Pb vers les parties épigées d'une plante est un phénomène très limité. Ce qui fait que le Pb n'est pas un toxique systématique en ce sens qu'il ne diffuse pas dans le système vasculaire de la plante, son absorption racinaire n'est effective qu'au-delà de 1000ppm dans le sol, elle dépend entre autres facteurs de la concentration totale dans le sol, de la concentration dans la solution du sol et de la spéciation [148]. La plante peut également absorber le Pb par les feuilles. Le maximum "normal" dans les plantes 8ppm [151].

#### **III.1.5. Toxicité**

L'intoxication au Pb par l'intermédiaire de l'alimentation n'est pas un grand risque pour l'homme. Il n'est que très peu soluble dans le sol et les poussières contenant le Pb se déposent sur les fruits et légumes poussant près des sources atmosphériques fortement polluées (exemple autoroutes) sont retirées à 90% par lavage [148]. Le symptôme le plus marquant est le saturnisme: troubles digestifs (coliques), sanguins (anémie, perturbation de la synthèse d'hémoglobine), nerveux (paralysie des extenseurs de la main, encéphalopathie), troubles rénaux: néphrites.

## **III.2. Zinc**

### **III.2.1. Origine**

Ainsi, la teneur moyenne en Zn de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg [152]. Le Zn apparaît distribué de manière relativement uniforme au sein des roches magmatiques. Les roches mafiques contiennent toutefois un peu plus de Zn (80 à 120ppm) que les roches acides (40 à 60ppm). Les roches des sédiments argileux et les schistes renferment comme les roches mafiques 80 à 120ppm de Zn. Les roches carbonifères et les grès en sont pauvres de 10 à 30ppm.

### **III.2.2. Le zinc dans le sol**

Aussi, dans le sol, le Zn est présent le plus souvent sous forme de sulfure (Blende =ZnS) dans les filons hydrothermaux et les gîtes stratiformes imprégnant les roches sédimentaires où il se trouve associé au Pb, au Cu et au Fe. Il peut également substituer  $Mg^{2+}$  au sein du réseau cristallin des silicates. La teneur totale moyenne est de l'ordre de 50ppm [148], une moyenne mondiale en Zn de 64ppm [151], et un maximum "normal" de 300ppm avec une moyenne de 50ppm [151].

Le Zn est lié dans le sol aux oxydes de fer hydratés et aluminium (14 à 38% de Zn total) et aux argiles (24 à 63%) [148]. Le sol peut être également enrichi par les apports anthropogènes: activités minières et industrielles, épandage agricole, activités urbaines et trafic routier. Il y a peu de sols contaminés de façon géogène par le Zn. A peu près toutes les surfaces contenant des quantités importantes de Zn sont les résultats d'activités humaines. Les apports du Zn par voie atmosphérique sont attestés par de nombreux travaux [148,153].

### **III.2.3. Comportement du zinc dans le sol: spéciation et mobilité**

Le  $Zn^{++}$  est considéré comme très mobile [153]. Les formes les plus mobiles seraient facilement adsorbées par les constituants organiques et minéraux du sol, de sorte que le Zn tendrait à s'accumuler dans les horizons de surface de la plupart des solums [148]. Les minéraux argileux et les substances humiques sont capables de fixer le Zn très fortement de sorte que la solubilité de  $Zn^{2+}$  dans les sols apparaît moindre que celle de  $Zn(OH)^2$ ,  $Zn(CO_3)$ ,  $Zn(PO_4)$ . La fraction mobile de Zn représente 1 à 20% et ses complexes avec la matière organique 1,5 à 2,3%. En moyenne 65% de Zn soluble dans les sols se trouvent associés aux

amines et aux acides fulviques, tandis que les complexes insolubles sont associés aux acides humiques [154,155].

#### **III.2.4. Biodisponibilité**

Le Zn est connu depuis longtemps comme un élément nécessaire aux plantes et aux animaux. Sa teneur dans les plantes reflète souvent la quantité disponible dans le sol. Les formes solubles de Zn sont facilement assimilables par les plantes. La vitesse d'absorption dépend largement du genre, de l'espèce et de la variété (450 g de Zn/ha/an pour une culture de maïs, 670 g de Zn/ha/an pour une hêtraie de 130ans) et même des conditions édaphiques [156].

Toutefois, en matière d'absorption du Zn une question reste controversée: l'absorption du Zn est-elle un phénomène actif ou passif, des présomptions sérieuses existent pour penser que l'absorption racinaire est contrôlée par le métabolisme (active) bien que l'absorption passive puisse également exister.

Le Zn s'accumule dans la partie racinaire plus que dans la partie aérienne, surtout dans les sols riches en Zn. Dans les racines 90% de Zn total se présentent adsorbés sur la surface des parois cellulaires du cortex [148,152,157]. L'absorption de Zn peut être influencée par l'interférence entre Zn et les autres métaux lourds, surtout avec Cd aux effets antagonistes [156].

Des effets dépressifs ont été remarqués entre Zn d'une part et Cu, Fe, Cr et Mn d'autre part [158]. A des pH > 6 des carences peuvent apparaître sur des sols originellement pauvres en Zn [159].

#### **III.2.5. Toxicité**

D'après Rousseau et al : les teneurs de Zn dans les plantes varient entre 25-200ppm [160], le maximum "normal" est de 150 mg/kg MS. L'excès de Zn peut provoquer une toxicité (coton sur sol acide). Chez l'homme on observe une toxicité aiguë par le Zn, mais à très forte concentration, se manifestant par des nausées, des vomissements, une rigidité musculaire et une irritation des muqueuses, alors qu'il occasionne dans l'eau une très forte astringence dès 5 mg/L [152].

### **III.3. Cadmium**

#### **III.3.1. Origine**

Le Cd est peu abondant dans les roches ignées et sédimentaires, où il ne dépasse pas les 0,3ppm. Il se concentre préférentiellement dans les roches argileuses et schisteuses [156], et plus abondant dans les sédiments riches en carbonés, sulfures et phosphates [152].

Les calcaires jurassiques, bio détritiques (contenant de nombreux débris fossilisés) et récifaux sont nettement plus riches en Cd que les autres calcaires [145].

La géochimie du Cd est étroitement liée à celle du Zn, mais elle diffère toutefois puisque le Cd présente une grande affinité pour le soufre.

### **III.3.2. Le cadmium dans le sol**

Sa teneur est principalement déterminée par la teneur de la roche mère. Les teneurs moyennes dans le sol se situent entre 0,06 et 1,1ppm. Un maximum normal de 0,7 mg/Cd/kg MS [151,156]. Les teneurs ne semblent pas être strictement reliées à une typologie, bien que les teneurs les plus fortes se rencontrent dans les histosols et les teneurs les plus faibles dans les podzols.

Ces teneurs naturelles sont sujettes à des augmentations suite à différents types d'apports anthropogènes:

- les retombées atmosphériques lointaines: contamination générale diffuse;
- les retombées atmosphériques locales: contamination locale;
- les apports directs gérés à la parcelle: contamination agricole résultant de trois groupes d'activité:

- les épandages et amendements agricoles (le Cd peut être assez abondant dans les engrais phosphatés);

- les sources industrielles: le Cd est un sous-produit du raffinage du Zn. Il peut être libéré dans l'atmosphère lors de la métallurgie du fer et de l'acier;

- enfin de nombreuses activités urbaines et le trafic routier libèrent le Cd dans l'environnement: incinération des déchets domestiques, combustion des carburants fossiles (pétrole, charbons, tourbes); boues des stations d'épuration; etc.

### **III.3.3. Comportement du cadmium dans le sol: spéciation et mobilité**

Le Cd est fortement adsorbé par les argiles, les matières organiques, les boues et les acides humiques avec lesquels il forme des complexes. Sa rétention par la phase solide croît exponentiellement avec le pH croissant [161].

En d'autres termes la mobilité du Cd dépendrait largement du pH et du Eh, mais au cours de ses divers travaux, a pu constater plusieurs exemples de migrations en profondeur même en sols à pH neutre ou alcalin [152].

Le Cd est rapidement libéré des roches par altération. Il donne en solution  $Cd^{++}$  mais aussi des ions complexes comme  $CdCl^-$ ;  $CdOH^+$ ;  $CdHCO_3^+$ ;  $CdCl_3^-$ ;  $Cd(OH)_3^-$ ;  $Cd(OH)^-$  de même que les chélates organiques [156]. En conditions de forte oxydation, le Cd forme des oxydes ou des carbonates ( $CdO$ ,  $CdCO_3$ ). Il peut également s'accumuler dans des phosphates ou des phytocytos [159]. Le Cd est plus mobile dans le sol que le Cu et le Pb, donc plus disponible pour les plantes.  $Cd > Cu > Pb$ , de plus l'absorption du Cd peut être inhibée par le Cu et le Pb.

#### **III.3.4. Biodisponibilité du cadmium**

En règle générale, l'absorption du Cd est contrôlée par le pH et le potentiel rédox [158]. Dès que le pH du sol baisse, la mobilité, le transfert et l'accumulation du Cd qui en résultent sont favorisés, de même qu'ils le sont lorsque le sol est léger, riche en sable, pauvre en argile et matière organique. Lorsque le pH augmente la mobilité du Cd peut s'accroître au travers de la formation de complexes ou chélates mobiles. Sous ces conditions particulières, on démontre que l'absorption du Cd devient indépendante du pH [153]. Toutes les espèces cadmiées de la solution du sol sont, à priori, absorbables par les plantes. On a pu démontrer que l'absorption du Cd est plus ou moins importante suivant le genre ou la variété considérée.

L'absorption racinaire met ainsi en effet des processus d'absorption passive et conjointement d'absorption active [162].

En règle générale, les plus hautes concentrations se trouvent dans les racines et les plus basses dans les organes de réserve (graines, fruits, tubercules) avec des séquences suivantes [148]:  $[Cd] \text{ racines} > [Cd] \text{ tige} > [Cd] \text{ feuilles} > [Cd] \text{ graine}$ . Généralement les racines contiennent 10 fois plus de Cd que les tiges. Les racines jouent en sorte le rôle de barrière [156].

#### **III.3.5. Toxicité du Cd**

Malgré ses faibles teneurs dans le sol, cet ETM est le plus redouté car très toxique. Considéré comme assez mobile et assez facilement biodisponible, il risquerait soit de passer dans la chaîne alimentaire par l'intermédiaire des végétaux, soit de migrer en profondeur pour aller contaminer les nappes phréatiques. Les aliments (légumes, viande, lait) et le tabac constitueraient la principale source d'absorption du Cd pour l'homme. Le plus grand danger reste cependant l'ingestion directe de poussières contaminées dans certaines zones de loisirs comme les terrains de jeux ou les terrains de sport.

Dans les régions fortement exposées (à proximité d'industries métallurgiques) on constate dans les populations des lésions rénales très importantes. Le Cd est stocké dans le foie, les os, mais le rein est l'organe le plus sensible au Cd. La dose journalière admissible (DJA) est de 0,0057 mg/Cd/g selon les auteurs. Les symptômes de toxicité se manifestent par des troubles respiratoires, atteinte hépato digestive avec vomissement, douleurs abdominales et diarrhées [158].

### **III.4. Cuivre**

#### **III.4.1. Origine**

Le Cu est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70 mg/kg selon les auteurs [145], elle est de l'ordre de 50ppm [156]. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées (>80 mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens. Les roches granitiques contiennent en général beaucoup moins de Cu [163]. Parmi les roches sédimentaires, argiles et schistes présentent des concentrations plus fortes que les roches détritiques (grés, sable). Il est au contraire très peu représenté dans les roches carbonatées [148].

#### **III.4.2. Le cuivre dans le sol**

Les teneurs moyennes en Cu d'un sol non contaminé, sont comprises entre 13 et 24ppm. Une concentration maximale 'normale' de 100ppm et une moyenne dans les sols de 20ppm. Les moyennes les plus élevées sont rencontrées dans les chernozems et les sols châtaîns. Les teneurs les plus basses sont observées dans les podzols et dans les histosols. Les ferrasols et les fluvisols peuvent également contenir des teneurs élevées en Cu [148,154].

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

### **III.4.3. Comportement du cuivre dans le sol: spéciation et mobilité**

Les nombreuses formes minérales libérées au cours des processus d'altération sont des composés très solubles [156], notamment en milieu acide. Le Cu est donc considéré comme l'élément le plus mobile des métaux lourds, par référence aux processus supergènes. Bien que la formule la plus commune soit, dans les sols,  $\text{Cu}^{2+}$ ; de nombreuses espèces chimiques sont également libérées au cours des processus d'altération. Parmi elles: Cu; CuOH; Cu(OH)<sub>2</sub>; CuO; Cu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; CuCO<sub>3</sub>; Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>; Cu(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>; Cu(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>; CuO<sub>2</sub><sup>-</sup>. De même quelques formes incluses au sein des minéraux: Cu-O-Fe; Cu-O-Al; Cu-O-Mn. Tous les ions de Cu sont fortement liés aux sites d'échange minéraux et organiques. 98% du Cu soluble dans le sol se trouvent complexés par la matière organique, et seulement 80% du Cu soluble est sous forme chélatée [156,164]. Le Cu réagit très facilement avec les surfaces sorbantes et les constituants organiques du sol. Il est facilement précipité en présence de différents anions, plus particulièrement les anions sulfures, carbonates, hydroxydes. De sorte que finalement le Cu est très peu mobile dans les sols, 64 sauf dans les conditions extrêmes d'acidité (podzols) ou de gleyfication [145]. Ceci fait que le principal danger du Cu vient de son accumulation à la surface des sols. Il semble que dans les sols cultivés très pauvres en argile, sable ou limon, les apports massifs opérés en surface (traitement fongicide) soient capables de migrer en profondeur.

### **III.4.4. Bio- et phytodisponibilité**

Le Cu est parmi les éléments les plus essentiels pour les plantes et les animaux. En effet l'organisme ne peut croître complètement en son absence. Il ne peut être remplacé par un autre élément, il a une influence directe sur l'organisme et le bon fonctionnement de son métabolisme.

En revanche, il est toxique pour les champignons et les algues. Les plantes absorbent le Cu dans la solution du sol. Cependant, les mécanismes impliqués dans cette absorption sont encore flous. Si l'absorption active est, à l'évidence, le mécanisme le plus représenté, il n'en demeure pas moins qu'une absorption passive peut aussi se mettre en place, notamment dans les sols à forte contamination et présentant des signes évidents de phytotoxicité [164]. Le Cu présent dans les racines est entièrement sous forme complexée, mais la pénétration racinaire doit quand même se réaliser à l'état de formes dissociées. La vitesse de pénétration dans les racines est très faible. Elle est la plus faible des éléments essentiels pour les végétaux. Elle



diffère en fonction de la spéciation du métal [164]. Le Cu anthropogène ajouté à un milieu sous forme de CuO était beaucoup mieux assimilé par une orge que le Cu géogène.

#### **III.4.5. Toxicité – phytotoxicité**

Le maximum "normal" rencontré dans les plantes, 15ppm /MS. Le Cu représente un danger quand il est présent en concentration élevée dans l'environnement [151]. Par son action sur les racines des plantes, le Cu altère leur développement et la perméabilité de leur membrane cellulaire causant le lessivage de certains ions ( $K^+$ ;  $PO_4^{2-}$ ) [104]. Il en résulte des effets toxiques sur les plantes et des baisses de rendement.

Des teneurs totales en Cu  $\leq 7$ ppm entraînent des carences cupriques et en revanche des toxicités apparaissent au-delà de 180ppm [149]. Chez l'homme, des symptômes de toxicité aiguë se manifestent par des diarrhées, des nausées, des vomissements et des irritations intestinales. 1gramme de  $CuSO_4$  constitue une dose mortelle; pour plus de 44 mg/L d'eau de boisson, il y a manifestation de gastro-entérites. La toxicité chronique du Cu n'a pas été démontrée chez l'homme, mais une partie de la population y est sensible: maladie de Wilson.

### **III.4. Nickel**

#### **III.4.1. Origine**

La plupart des roches de la lithosphère renferme du Ni qui occupe la 23ème place dans l'ordre d'abondance des éléments minéraux de la croûte terrestre. Il présente environ 0,016% de celle-ci. Les teneurs sont élevées dans les roches éruptives ultrabasiques (1400 à 2000ppm) [164], et relativement faible dans les roches éruptives acides (5 à 10ppm) [165]. Les roches sédimentaires ont des concentrations qui vont de 5 à 90ppm, avec des concentrations plus élevées dans les roches argileuses et les plus basses dans les roches sableuses [148].

La concentration en Ni des roches sédimentaires serait comprise entre 20 et 40ppm [151]. Elle dépasserait 100 mg/kg dans les roches éruptives mais serait très faible dans les roches granitiques ( $<10$ ppm). Ni est présent à forte concentration dans les roches ferromagnésiennes où il se substitue partiellement au fer et au magnésium. Il est particulièrement abondant dans les minéraux primaires silicatés et les roches magmatiques basiques et ultrabasiques (péridot, pyroxène) et dans les minéraux secondaires de type serpentinite.

### **III.4.2. Le nickel dans le sol**

Dans le sol la teneur totale moyenne de Ni est de 40ppm. Le maximum normal est de 80ppm, avec une moyenne de 40ppm [151,164]. Ces variations sont fonction des roches mères, du type de sol, du degré d'évolution, des teneurs en fractions fines (argiles), en sesquioxides métalliques et surtout des teneurs en humus [165]. Le Ni géogène est fortement associé aux oxydes de fer et de manganèse, aux carbonates ou inclus comme impuretés au sein de divers réseaux cristallins. Pour la plupart des sols moins de 15 à 30 % de la totalité du Ni est extraite avec les oxydes de Mn. En revanche le Ni anthropogène aurait tendance à rester échangeable, à se lier aux matières organiques et aux carbonates (sols calcaires) [152]. Le sol peut également se trouver enrichi par des apports dus aux activités industrielles, domestiques et agricoles. Dans la littérature il n'est pas fait mention d'apports atmosphériques.

### **III.4.3. Comportement du nickel dans le sol: spéciation et mobilité**

Durant le processus d'altération, le Ni est facilement mobilisable et co-précipite généralement avec les oxydes de fer et de Mn. Cependant à l'inverse des ions  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , le  $Ni^{2+}$  est relativement stable dans les solutions aqueuses, et il est capable de migrer sur une grande distance.

Les informations sur la spéciation du Ni dans la solution du sol ne sont pas très fournies, mais les espèces telles que  $Ni^{2+}$ ,  $NiOH^+$ ,  $HNiO_2^{2-}$  et  $Ni(OH)_3^-$  sont présentes lorsque le Ni n'est pas complètement chélaté [156]. Généralement, la solubilité de Ni dans le sol est inversement reliée au pH.

### **III.4.4. Biodisponibilité**

Il a été postulé que le Ni associé aux oxydes de fer et de Mn semble être le plus disponible pour la plante [162]. Les plantes absorbent directement le Ni disponible dans la solution du sol jusqu'à ce qu'une certaine concentration soit atteinte (dans la plante). Cette absorption est liée positivement avec la concentration de Ni dans le milieu et le pH du sol [166], l'espèce et les facteurs pédologiques jouent également un rôle dans l'absorption, mais le facteur le plus important reste le pH du sol. Le passage du pH du sol de 4,5 à 6,5 diminue la teneur en Ni des grains d'avoine d'un facteur de 8 environ. L'origine du métal joue également un rôle important dans sa disponibilité pour la plante. Les céréales absorbent une quantité nettement plus importante de Ni lorsque celui-ci est ajouté au sol, qu'en étant d'origine géologique [149]. Les grains d'avoine accumulent plus de Ni que la paille, alors que pour les autres

métaux traces l'accumulation est généralement plus importante dans la paille [149,150]. La teneur en Ni des herbacées est très faible, elle varie entre 0,1 et 1,7 mg/kg. Des effets d'antagonisme sont remarqués entre Ni d'une part et Cu, Zn, Fe d'autre part [151]. Une concentration élevée en Ni dans le milieu diminue l'absorption des autres éléments nutritifs [151]. Le maximum 'normal' dans les plantes est de 8ppm / MS [165].

#### **III.4.5. Toxicité**

Le Nickel est un élément phytotoxique, une teneur de 50 mg/kg dans le ray-grass entraîne des symptômes de toxicité [162]. La combustion incomplète du charbon fournit du NiCl<sub>2</sub> qui est particulièrement toxique provoquant chez l'homme [160]: une toxicité aiguë avec troubles digestifs, convulsions, manifestations asphyxiques et une toxicité chronique avec dermites eczématiformes.

#### **III.5. Chrome**

##### **III.5.1. Origine**

La concentration moyenne du Cr dans l'écorce terrestre serait de 100 et 200mg/kg, le Cr représenterait 0,037% [151]. Les roches magmatiques ultrabasiques (dunites, serpentine, péridote) sont connues pour être extrêmement riches en Cr (de l'ordre de 1500 à 3000 mg/kg). Dans le cas des roches sédimentaires, la teneur en Cr sera beaucoup tributaire de la teneur en fer et éventuellement, de la présence de minéraux détritiques riches en Cr (augite, serpentine) [163].

Le Cr est essentiellement obtenu à partir de la chromite (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

##### **III.5.2. Le chrome dans le sol**

La concentration du Cr dans les sols varierait de l'état de traces à 2,4%.59, le maximum 'normal' dans les sols est de 150ppm; la moyenne est de 100ppm [151]. Les sols peuvent également être enrichis par les rejets (retombées atmosphériques, les boues de stations d'épuration) en provenance des différentes sources traitant le Cr. Les minerais de Cr ont trois grands domaines d'application: l'industrie métallurgique (ferrochromes, silichromes et autres éléments d'addition); l'industrie des pierres réfractaires (fours métallurgiques et de verrerie, briquetage des hauts fourneaux); l'industrie chimique, qui assure en majeure partie la fabrication des diverses combinaisons du chrome, dont la plus importante est le bichromate de

sodium. Ces industries constituent les principales sources de pollution par le biais des rejets de leurs effluents, les fumées, etc [160,162].

### **III.5.3. Comportement du chrome dans le sol: spéciation et mobilité**

Le Cr existe sous plusieurs degrés d'oxydation:  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ;  $\text{CrO}_4^-$ ;  $\text{CrOH}^{++}$ ;  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;  $\text{CrO}_2^-$ ;  $\text{Cr}^0$ ; etc. Le Cr se trouve dans le sol sous deux formes: Cr (III) et Cr (VI). Le Cr (VI) est largement transformé en Cr (III) dans les sols et les sédiments (favorisé en conditions anaérobies et pH bas) [151]. Le Cr (III) est relativement immobile tandis que Cr (VI) serait mobile. Dans le milieu naturel, seul les oxydes de Mn seraient capables d'oxyder le Cr (III) en Cr (VI). Le Cr est réputé comme présentant une très faible mobilité, qu'il ait une origine naturelle ou anthropique [167].

### **III.5.4. Bio et phytodisponibilité**

Sous une forme adsorbée sur les hydroxydes métalliques, le Cr est peu disponible aux végétaux. La concentration en Cr des végétaux est donc principalement contrôlée par la concentration du Cr en solution dans le sol.

Le Cr dans un sol neutre ou basique sera donc plus disponible vis-à-vis des plantes que dans un sol acide. Le maximum 'normal' dans les plantes est de 0,1ppm /MS [151].

### **III.5.5. Toxicité**

Il est à souligné que : inhalé, le Cr (III) peut provoquer des cancers des voies respiratoires ; trouble du métabolisme du glucose; atteintes rénales. Le Cr (VI) provoque des hémorragies gastro-intestinales; il est responsable des ulcères cutanés et d'ulcères de la muqueuse nasale, de dermites, etc.

### **III.6. Arsenic**

L'arsenic qui est un élément chimique semi-métallique de la famille des pnictogènes, de symbole As et de numéro atomique 33, présentant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des non-métaux.

Son nom vient du latin arsenicum, tiré du grec arsenikon (« qui dompte le mâle ») en raison de sa forte toxicité. Le prénom Arsène est tiré de la même racine grecque arsen"mâle".

### **III.6.1. Toxicologie**

Quant à la toxicité de l'arsenic dépend de sa nature chimique : l'arsenic inorganique est plus toxique que l'« arsenic organique » [164]. Elle dépend de son degré d'oxydation:  $As(0) > As(III) > As(V)$  [165].

L'arsenic a trois effets majeurs au niveau biochimique:

- il découple la « chaîne respiratoire » en se substituant au phosphore (dans le phosphate, dans la réaction de formation de l'ATP).
- les protéines coagulent quand la concentration en arsenic inorganique est forte: réaction arsenic/liens sulfures ou réaction arsenic/site actif.
- l'arsenic se complexe avec les groupes sulfhydriques des enzymes.

L'arsenic sous forme pure méthylée ou de composé minéral est dangereux même à faible dose, surtout en cas d'exposition répétée. Dans le cas d'une intoxication aiguë, les symptômes sont immédiats, avec comme signes caractéristiques des vomissements, des douleurs œsophagiennes et abdominales et des diarrhées sanguinolentes.

L'exposition chronique à l'arsenic à de petites doses (dans une eau de boisson polluée par exemple) est un facteur de risque [149]:

- de cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles;
- de cancer de la peau (en cas d'exposition prolongée);
- de cancer de la vessie;
- de cancer du rein;
- d'athérosclérose (notamment de la carotide) [164], ou responsable d'autres maladies cardio-vasculaires [166], probablement de maladies respiratoires [165].

## **IV. Dosage des métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)**

### **IV.1. Introduction**

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955).

AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

## IV.2 Principe

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre :  $\Delta E = h\nu$

$h$  est la constante de Planck et  $\nu$  est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser.

L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert.

S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter [168].

## IV.3. Instrumentation De Base

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition (Figure II.6).

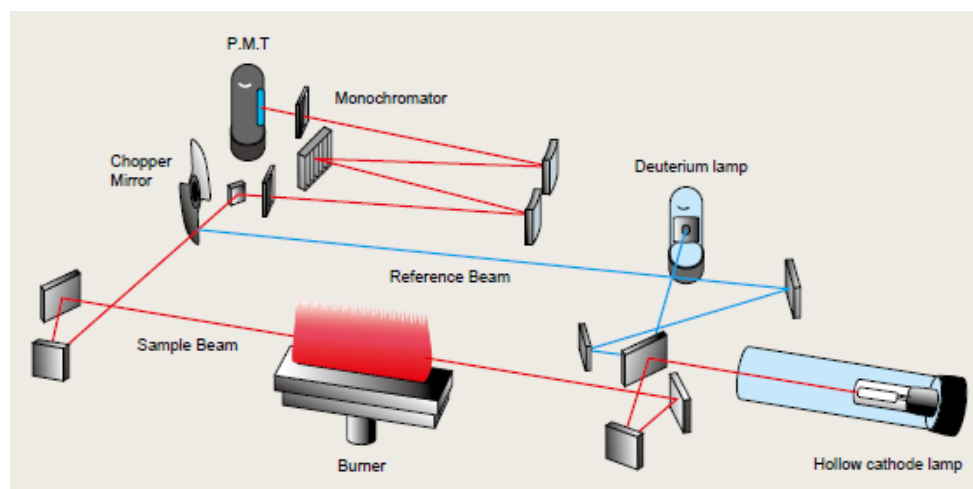
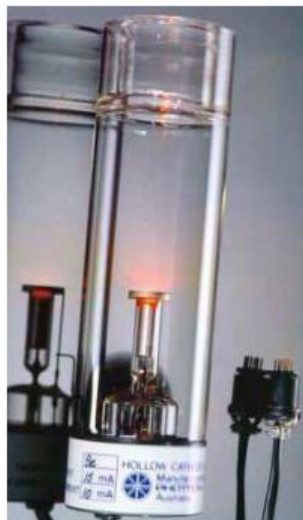


Figure II. 6. schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique [168].

### **IV.3.1. La lampe à cathode creuse**



**Figure II. 7.** Schéma de La lampe à cathodique

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser (Figure II.7). Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs: il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

### **IV.3.2. Le nébuliseur**

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

### IV.3.3. La flamme – atomisation



**Figure II. 8.** *Schéma de l'absorption atomique*

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.

La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant :

- les raies de l'élément à doser.
- les raies du gaz de remplissage dans la source.
- les raies d'éventuelles impuretés.
- les raies de l'atomiseur (flamme).

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

### IV.3.4. Le détecteur

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. On détermine:

$$\text{Absorbance spécifique} = \text{Absorbance totale} - \text{Absorbance non spécifique}$$



L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice.

Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

#### IV.4. Perturbations Physiques et Chimiques

Un élément est dosé par absorption de sa raie la plus intense. Cependant, plusieurs facteurs peuvent affecter la position des raies donc conduire à des dosages inexacts.

Les interférences perturbant l'analyse sont de quatre types:

- ✓ chimique.
- ✓ d'ionisation.
- ✓ physique.
- ✓ spectrale.

##### IV.4.1. Interférences spectrales (= absorptions non spécifiques)

Ces phénomènes ont leur siège dans la source d'atomisation et affectent la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte:

- par superposition de raies: raie de l'élément à doser et raie appartenant à un autre élément
- par superposition d'absorbances provenant de molécules
- par la diffusion de la lumière incidente sur des particules solides ou liquides présentes dans l'atomiseur.

Elles se traduisent souvent par une **translation** de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple (interférences additives).

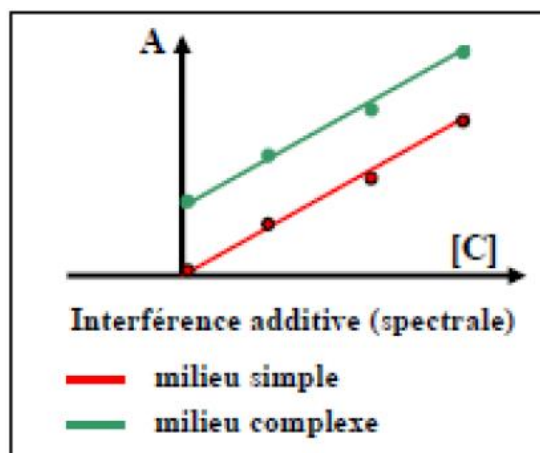


Figure II.9. Interférences spectrales d'absorbance

#### **IV.4.2. Correction des interférences spectrales**

Le rôle des correcteurs est de mesurer automatiquement les absorbances non spécifiques dues aux interférents en tout genre afin de les soustraire de l'absorbance. Lors des réglages préliminaires de l'appareil (c.à.d. en l'absence d'échantillon), il faut ajuster  $\log I_0/I = 0$  si on veut obtenir une mesure correcte.

#### **IV.4.3. Interférences chimiques**

Elles sont dues au fait que certains sels métalliques sont difficiles à atomiser, ou qu'ils forment des oxydes réfractaires dans la flamme.

L'anion qui accompagne le cation que l'on dose joue un rôle important dans ce cadre:

Exemple: Le  $\text{CaCl}_2$  est plus facile à atomiser, donc plus facile à doser que du Ca sous forme de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  : phosphate tricalcique.

Donc, on n'utilise jamais l'acide phosphorique comme acide redissoudre les échantillons après minéralisation, car il forme des phosphates difficiles à atomiser.

#### **IV.4.4. Correction des interférences chimiques**

Il faudra faire l'étalonnage et les dosages sous la même forme saline; par exemple, si on dose du Ca dans  $\text{CaCl}_2$ , on prendra  $\text{CaCl}_2$  pour faire la gamme d'étalonnage.

#### **IV.4.5. Interférences physiques**

Elles sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées (changement de viscosité entre les étalons et les échantillons).

Si la solution dans laquelle on veut doser un métal donné renferme un ou plusieurs autres ions en concentration importante, quand on va provoquer la nébulisation de la solution dans une flamme, ces autres sels métalliques s'insolubilisent.

\* Il ya formation de petites particules qui vont physiquement provoquer des perturbations, car ils dispersent la lumière.

Ce phénomène est appelé le scattering effect: effet de diffusion de la lumière par des particules qui s'insolubilisent dans la flamme.

#### **IV.4.6. Correction des interférences physiques**

\* On fait une mesure à la longueur d'onde de la raie de résonance.

➤ On a l'absorption atomique, et la diffusion de la lumière par les particules.

\* On se place à une longueur d'onde complètement différente de la raie de résonance:

➤ Le métal n'absorbe plus.

Mais il y a toujours la diffusion de la lumière par les particules qui s'insolubilisent.

\* On fait la différence des 2 mesures: d'où l'absorption du métal que l'on veut doser.

Les interférences chimiques et physiques entraînent un changement de pente de la droite par rapport à la droite d'étalonnage établie en milieu simple.

#### **IV.4.7. Interférences d'ionisation**

Les interférences d'ionisation se rencontrent lorsque l'analyte est un élément facilement ionisable, car tout atome qui s'ionise ne peut plus être dosé. On choisit donc des conditions de température qui permettent d'éviter l'ionisation. Cependant, on ne peut pas toujours l'éviter: la présence d'un autre élément plus facilement ionisable modifie l'équilibre d'ionisation de l'analyte. Il peut être ajouté sciemment afin de diminuer l'ionisation de l'analyte (effet tampon) et donc accroître l'absorbance.

#### **IV.4.8. Correction des interférences d'ionisation**

-Si on veut doser les alcalino-terreux (ex : Ca), pour éviter l'ionisation, on ajoute dans la solution à doser des éléments qui s'ionisent davantage (ex : un alcalin)

➤ Le Ca est protégé.

- Pour doser les alcalins, il existe un élément qui s'ionise plus facilement qu'eux : un sel de tantale.

➤ Il y a protection de l'alcalin, car ce sel supporte l'ionisation.

#### **IV.5. Dosage par Absorption Atomique**

La courbe d'étalonnage est déterminée de deux manières différentes:

- **Etalonnage direct** → matrice simple (un seul élément à doser)

- **Méthode des ajouts dosés** → matrice complexe ou inconnue.

#### **Remarques:**

- S'assurer de la similitude de composition (solvant, concentration en acide, teneur en sels...)  
entre les solutions d'étalonnage et d'échantillons.

- Ne pas comparer des échantillons en solution organique à des étalons aqueux.

#### **IV.6. Quelques Applications**

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions (Gestion des déchets).

Citons quelques exemples:

- l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques
- le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- l'analyse des éléments traces pour identification des pierres
- la dégradation des verres
- dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier
- l'analyse des eaux
- l'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques
- l'analyse des aliments et boissons
- l'analyse des sols, engrais et sédiments
- l'analyse des produits industriels

**Avantages:** haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

**Inconvénients:** nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd etc...), nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

#### **V. Méthodes d'évaluation de la pollution par les métaux lourds**

##### **V.1. Indice de géo-accumulation (*I<sub>géo</sub>*) des échantillons de sol**

Les niveaux de contamination des ETM dans les sols urbains sont évalués à l'aide de l'indice de géoaccumulation (*I<sub>géo</sub>*) introduit par Muller (1969) [169]. L'indice d'accumulation géographique [170] est un critère fondamental pour évaluer la gravité de la contamination minérale. Cet indicateur expérimental compare une concentration spécifique à une valeur considérée comme un fond géochimique. Cette méthode est largement utilisée dans les études européennes sur les ETM depuis la fin des années 1960 [171-173].

L'Igéo est utilisé pour évaluer la contamination par les ETM dans les sols urbains en comparant les concentrations actuelles et préindustrielles, bien qu'il ne soit pas toujours facile d'atteindre les couches de sédiments préindustrielles.

Les valeurs de Igéo ont été calculées selon l'équation 1 introduite par Muller. Cette méthode a été largement utilisée pour évaluer la qualité du sol ou des sédiments.

$$I_{géo} = \log_2 (C_n / 1.5 B_n)$$

Où  $C_n$  est la concentration mesurée de l'élément dans l'échantillon de sol.

$B_n$  est le fond géochimique de l'élément tiré de la littérature ou soit directement mesuré dans le sol de la pré-civilisation du sol de cette région en (mg / kg). Dans cette étude, les valeurs de  $B_n$  utilisées dans cet article est les valeurs standard de premier niveau fournies dans le document de la chine [174]. GB15618-1995 [175], par ce que nous n'avons pas de valeurs de fond d'élément dans le sol de la région étudié.

Le facteur 1.5 est introduit pour minimiser l'effet des variations possibles des valeurs de fond, qui peuvent être attribuées à l'effet lithogénique.

Classes descriptives d'identification de la contamination des sols sur les valeurs de Igéo proposées par Muller (1969), composé de 7 classes comme suit (Tableau II.6) :

**Tableau II.6.** Classes de l'indice de géo-accumulation Igéo.

Classe	Valeur	Qualité des sols urbains
classe 0	$I_{géo} < 0$	non contaminées
classe 1	$0 < I_{géo} \leq 1$	non contaminé à modérément contaminé
classe 2	$1 < I_{géo} \leq 2$	moyennement contaminé
classe 3	$2 < I_{géo} \leq 3$	moyennement à fortement contaminés
classe 4	$3 < I_{géo} \leq 4$	fortement contaminé
classe 5	$4 < I_{géo} \leq 5$	fortement à extrêmement contaminé
classe 6	$I_{géo} > 5$	extrêmement contaminé.

## V.2. Indice de pollution (IP) & indice de pollution intégré (IPI)

Pour évaluer davantage la qualité de sol, un indice de pollution (IP) de chaque métal et un indice de pollution intégré (IPI) des métaux ont été attribués à chaque métal. L'IP de chaque élément a été défini comme le rapport de la concentration en ETM dans l'étude au fond concentration du métal correspondant dans la ville sous la formulation suivante [176].

$$PI = C_n / B_n$$

Où  $C_n$  est la concentration mesurée de l'élément dans l'environnement,

$B_n$  est la valeur de fond géochimique dans le sol. Dans cette étude, les valeurs de fond de sol en Cr, Cu, Pb et Zn utilisées dans la province du Sichuan étaient respectivement de 61 ; 22,6 ; 26 et 100 mg / kg [177].

Le IPI intégré révèle l'état de pollution global d'un échantillon, il est défini comme la valeur moyenne de l'indice de pollution (PI) d'un élément.

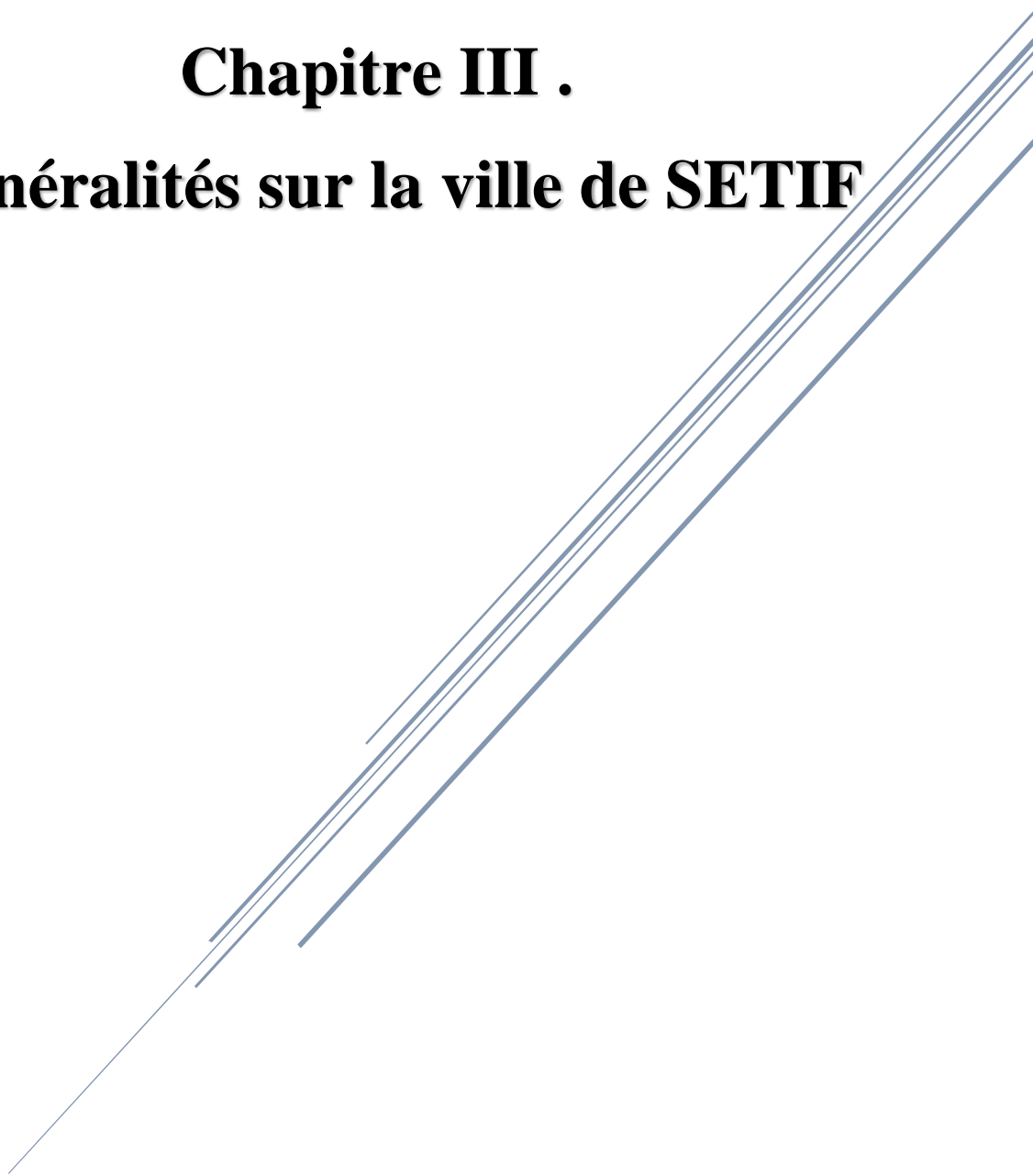
Le IPI peut être calculé à partir de  $(PI_1 * PI_2 * PI_3 * ... * PI_n)^{1/n}$ , Il est classé comme suit (Tableau II.7) [178,179]:

**Tableau II.7.** *Classes de l'indice de pollution intégré (IPI)*

<b>Classe</b>	<b>Valeur</b>	<b>Qualité des sols urbains</b>
1	$IPI \leq 1$	faible niveau de pollution
2	$1 < IPI \leq 2$	niveau de pollution modéré
3	$2 < IPI \leq 5$	niveau élevé de pollution
4	$IPI > 5$	niveau de pollution extrêmement élevé

# **Chapitre III .**

## **Généralités sur la ville de SETIF**



## **I. Présentation de la région**

### **I.1. Site géographique**

La ville de Sétif est située dans l'Est Algérien, dans la région des hauts plateaux, elle est distante de la Capitale Alger de 300 Kms, et s'élève à 1100 m d'altitude, au Nord, elle est limitrophe des wilayas de Bejaia et de Jijel au Sud, elle jouxte les wilayas de M'sila et de Batna, à l'Est la wilaya de Mila et à l'Ouest, la wilaya de Bordj-Bou-Arréridj.

Elle occupe une position prédominante parmi les wilayas des hauts plateaux de l'Est, ce qui fait d'elle leur capitale. Elle constitue également un point de passage d'une grande importance du fait qu'elle est traversée par la route Nationale N° 5, et récemment par l'autoroute Est Ouest sur un tronçon de 75 Kms, et par la route nationale N° 09 qui relie Bejaia à Sétif. A cela s'ajoute le fait qu'elle sert de lieu de transit aux convois de marchandises provenant du Sud et qui se dirigent vers les ports de Bejaia et de Jijel, de plus, elle dispose d'un aéroport ouvert au réseau tant National qu'International.

La wilaya de Sétif s'étend sur une superficie estimée à 6.549,64 Km<sup>2</sup>.

Le SNAT 2025 lui accorde une place importante dans le cadre de l'armature urbaine du territoire national ; Elle est inscrite dans la Région-Programme définie avec les autres régions limitrophes pour consolider sa complémentarité en terres d'espaces d'études et d'aménagement du territoire et qui se présente dans l'axe : « Sétif- Bejaia - Bordj.Bou Arréridj- M'sila ». Cette même région est hissée aussi au rang de « POC », pôle d'excellence et de compétitivité (Figure III.1).

La Wilaya est limitée par les wilayas suivantes :

- Au Nord: par Jijel et Béjaia ;
- A l'Est: par Mila ;
- Au Sud: par Batna et Msila ;
- A l'Ouest: par Bordj-Bou-Arreridj.

### **I.2. Superficie et Topographie**

La ville de Sétif s'étend sur une superficie estimée à 127.3 Km<sup>2</sup>

La structure naturelle de la ville de Sétif caractériser par la non homogénéité parce qu'elle se situe entre deux régions différentes l'atlas tellien dans le nord et la chaîne du désert dans le sud, et la région des plaines au milieu, cette diversité fait de la ville de Sétif, en particulier une région caractérisée par la largeur et la hauteur allant à 1000 mètres (Figure III.1).



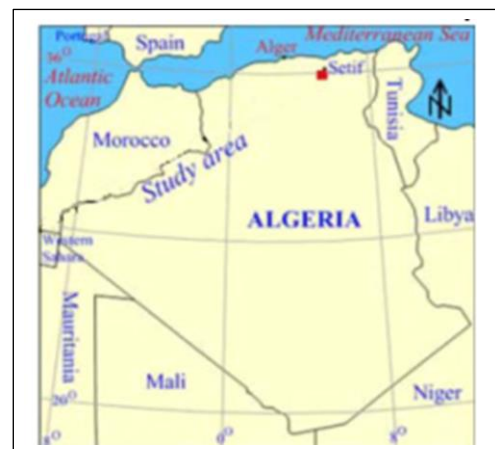
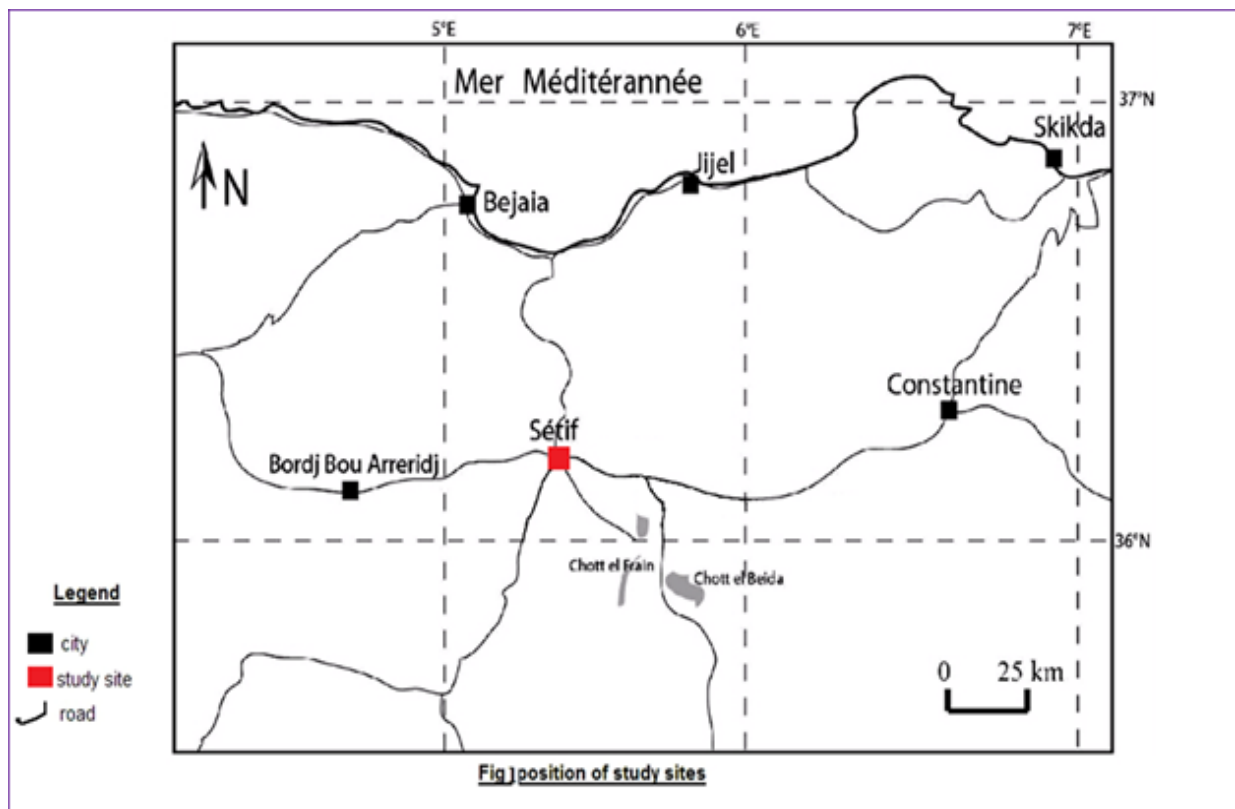


Figure III.1. Carte géographique de Sétif

### I.3. Population et Climat

Recensement de la population de la ville de Sétif était 288 461 en 2008. Et la population estimée d'environ 788 422 habitants pour l'an 2015. C'est la deuxième ville la plus peuplée en Algérie.

De nombreux facteurs interviennent pour déterminer le climat de ville de Sétif et qui sont :

- L'altitude estimée à 1100 m.

- L'éloignement de 100 Kms de la mer méditerranée.
- Sa situation sur les hauts plateaux de l'Est et le fait qu'elle soit, bien sûr, entourée de montagnes, La conjugaison de ces facteurs fait que la wilaya de Sétif jouit d'un climat continental semi- aride se caractérisant par des étés chauds et secs et des hivers pluvieux et froids. La région enregistre en hiver une importante pluviométrie, mais qui n'est pas uniforme pour toutes les zones, en effet, si la zone du Nord reçoit 700 mm annuellement, la zone des hauts plateaux ne reçoit que 400mm par an.

#### **I.4. Couverture végétarienne et espèces animales**

Le champ de la ville de Sétif caractérise en particulier d'un couvert végétarienne faible loin de pourcentage minimale de l'équilibre écologique. Ce pourcentage est estimé à 25 % de la superficie totale de wilaya. Sachant que les forêts représentent 66.15 % de la superficie totale de wilaya dont 62750 hectares de forêts naturelles et 39144 hectares de forêts plantées qui représentent jusqu'à 41.38 % de la superficie totale des forêts.

Parmi les espèces animales à Sétif nous trouvons des vaches et des moutons et des chèvres, en plus des diverses volailles de poulet.

#### **I.5. Le relief**

Le relief de la wilaya de Sétif se divise en trois principales zones qui sont :

##### **I.5.1. Zone montagneuse**

Elle se situe au Nord de la wilaya et se compose des monts suivants ;

- Les monts des Babors
- Les monts des Bibans
- Les monts du Hodna, en plus du haut sommet, Djebel Boutaleb qui atteint 1890 m d'altitude.
- Ainsi, les montagnes couvrent 84,43% de la superficie de la wilaya.

##### **I.5.2 Zone des Hauts Plateaux**

La Zone des hauts plateaux se situe au centre de la wilaya, elle couvre une superficie de 3217,19 Km<sup>2</sup> et qui s'élève à une altitude oscillant entre 900 et 1200 m, cette zone comprend des collines et quelques montagnes, dont les plus importantes sont, Djebel Megress, Djebel Braou et Djebel Youcef.

### **I.5.3. Zone du Sud et du Sud Est**

Il s'agit d'une zone basse qui s'étend au sud et au sud et au Sud Est de la wilaya, elle se compose de Chotts, tels que le Chott El- Beida dans la région de Hammam Soukhna, Chott El Frein à Ain Lahdjar et celui d'El Melloul près d'Ain Oulméne, la superficie de cette zone est de 460,84 Km<sup>2</sup>.

### **I.6. Foncier industriel**

Il est de notoriété publique que le foncier industriel constitue un épineux problème du côté des Hauts-Plateaux sétifiens, « pillés » en silence des années durant, tout au long de la décennie noire notamment (Tableau III.1 ; Figure III.2).

**Tableau III.1.** *Zone industrielle de Sétif*

Dénomination	Superficie totale (ha)	Superficie cessible (ha)	Nombre de lots créés	Nombre de lots attribués	Nombre de lots vacants	Superficie disponible (ha)
<b>Z.I Sétif</b>	286	224	115	114	1	14
<b>Ext Z.I Sétif</b>	140	127	164	131	33	20
<b>Z.I El Eulma</b>	248	225	93	92	1	99



**Figure III.2.** *Carte géographique de la zone industrielle de Sétif*

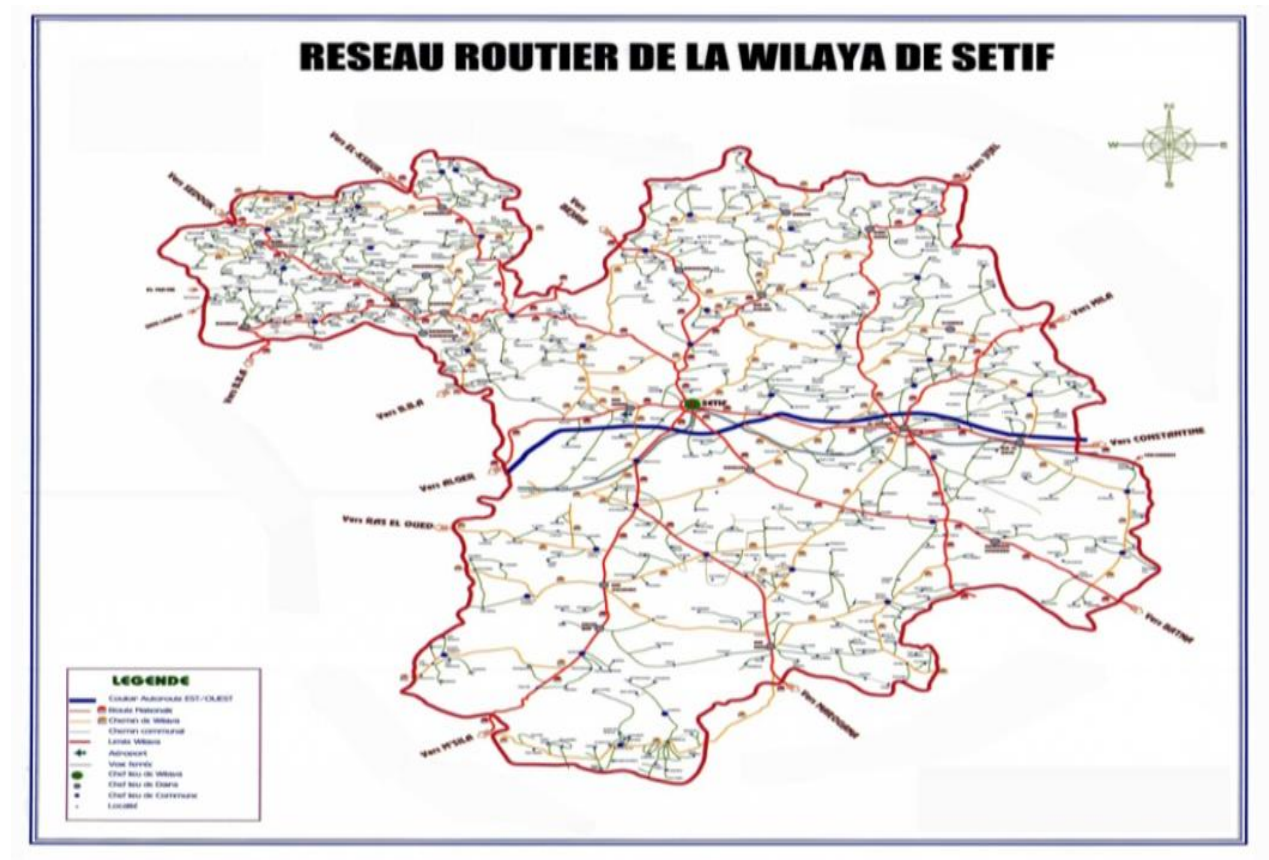
## II. Infrastructures de base

### II.1. Réseau routier

La vaste étendue de la wilaya (6.549,64 km<sup>2</sup>), elle est desservie par un important réseau routier à caractère national constitué de: la RN5 reliant Alger à Constantine, la RN9 reliant Bejaïa à Sétif, la RN28 reliant Biskra à Sétif, la RN75 reliant Batna à Sétif (Figure. III.3). Le réseau routier de la wilaya a une longueur de près de 3500 km réparti en:

- Routes nationales : 634 km
- Chemins de wilaya : 673 km
- Chemins communaux : 2162 km
- L'autoroute Est-Ouest traverse la wilaya sur 75 km ;
- La pénétrante Jijel –El Eulma est en cour de réalisation.

En outre la Wilaya est traversée par une ligne de chemin de fer de 83 Km soit 20% de la liaison Alger – Constantine.



**Figure III.3.** Carte de réseau routier de la wilaya de Sétif

## **II.2. Réseau Ferroviaire, aéroportuaire et électrique**

- 84 km de voie ferrée unique d'Est à l'Ouest
- Aéroport 8 mai 1945 Ain ARNET Sétif
- Taux d'électrification urbain : 98%.
- Taux de couverture en gaz de ville : 44 %.

## **II.3. Alimentation en Eau Potable (AEP) et assainissement**

- Taux de raccordement au réseau AEP: 98%
- Taux de raccordement au réseau assainissement: 86%

## **II.4. Environnement**

- Centre d'enfouissement Technique: 7
- Nombre de décharges Contrôlées: 1
- Nombre de décharges Non contrôlées: 51
- Volume des déchets Traités (T/J): 1 116

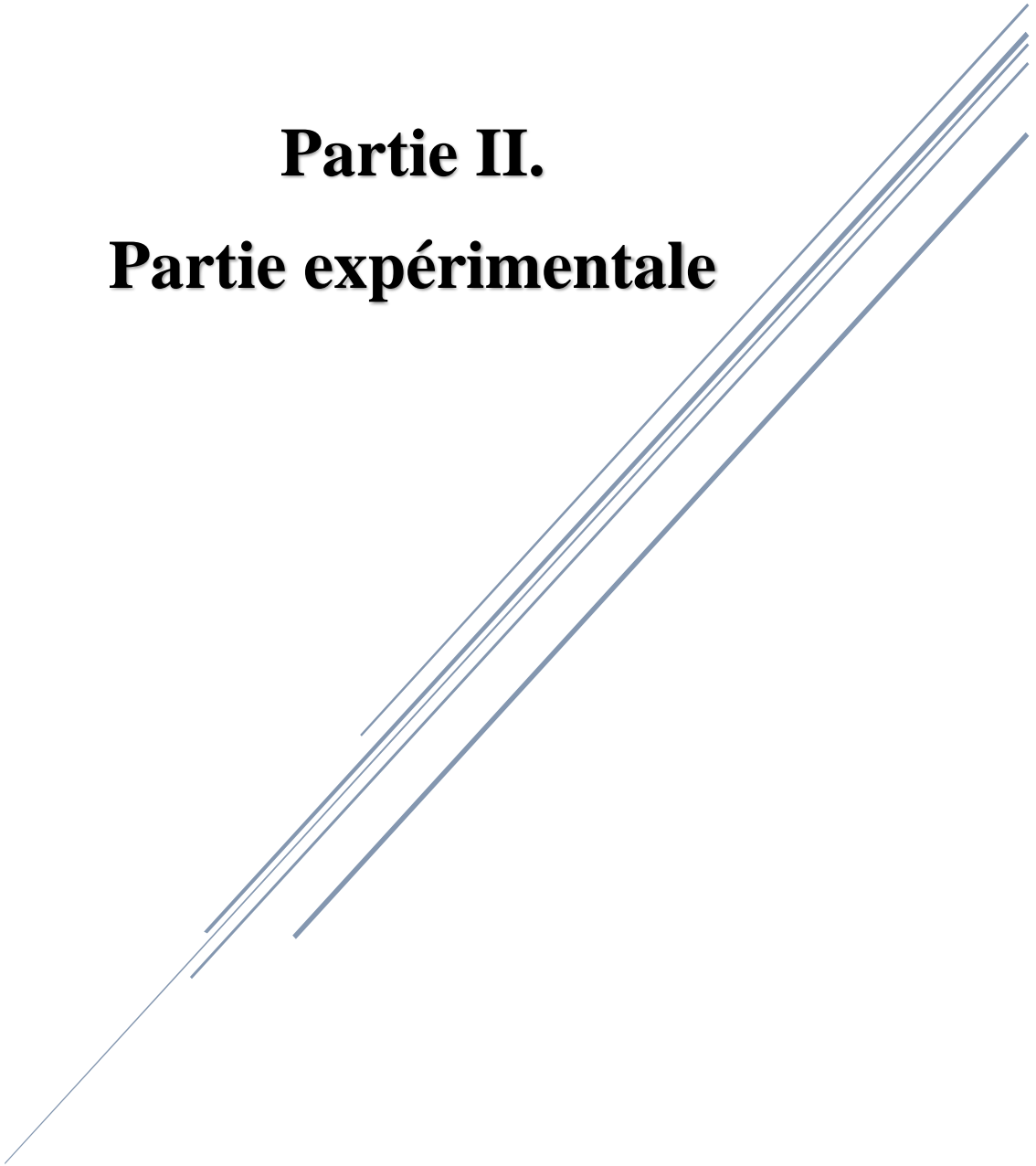
## **III. Ressources Naturelles**

L'exploitation des ressources naturelles contribue à l'émergence d'un tissu industriel générateur de richesses, ces ressources consistent en terres agricoles et hydraulique.

Dont la superficie agricole utile est de 360992 ha dont 23221 ha irrigués, les superficies forestières sont d'une superficie de 101706 ha.

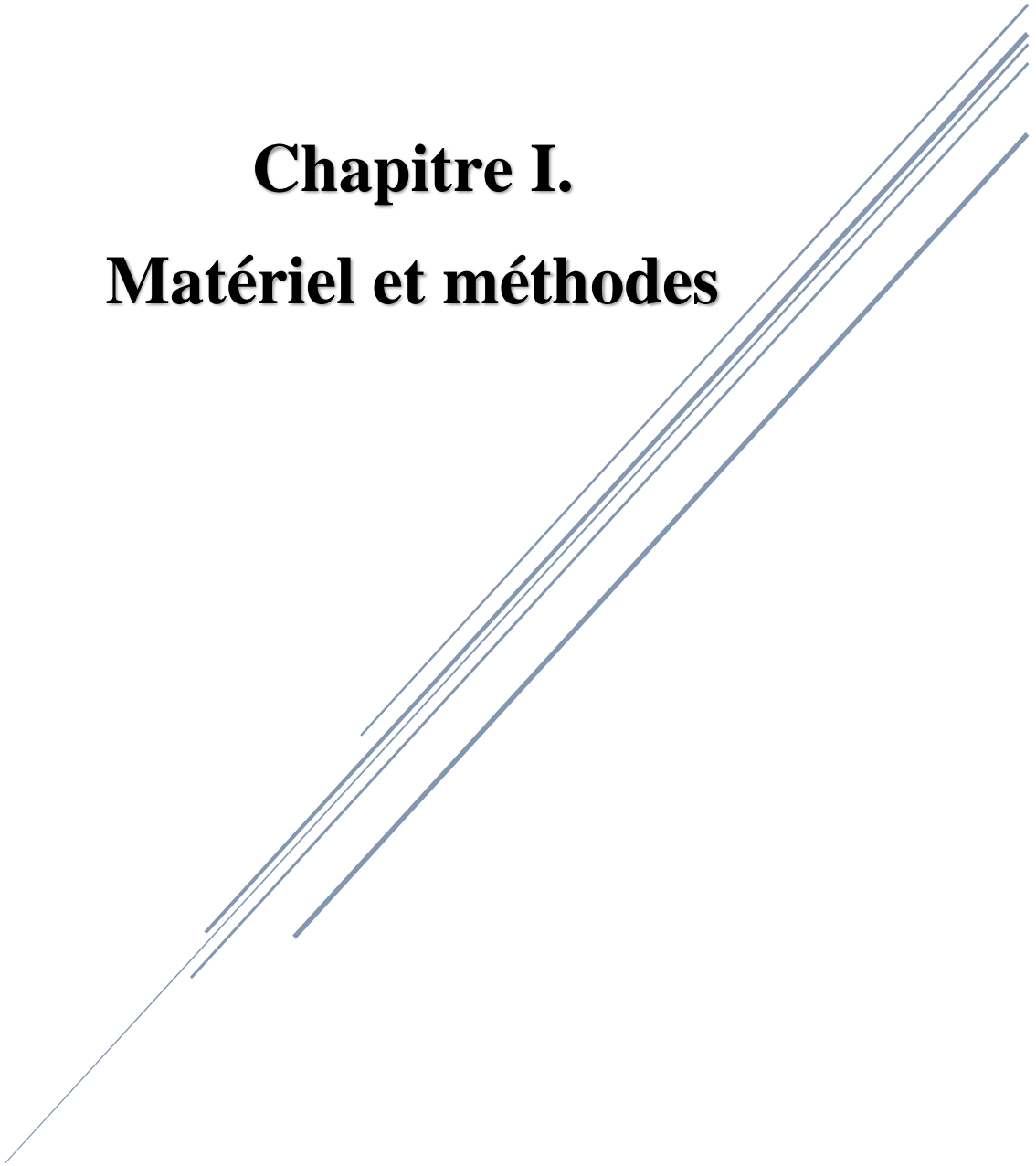
Le potentiel hydrique reconnu de la wilaya est très important, il est estimé à environ 785 millions de m<sup>3</sup> dont 615 millions de m<sup>3</sup> superficielles et 170 millions de m<sup>3</sup> souterraines.

**Partie II.**  
**Partie expérimentale**



# **Chapitre I.**

## **Matériel et méthodes**



Le présent travail a été réalisé au laboratoire de pollution et traitement des eaux, Département de chimie, Faculté des sciences exacte, Université frères Mentouri Constantine 1 en collaboration avec l'Unité de recherche MEE de la Faculté des sciences de Gafsa - Université de Gafsa- Tunisie et le Centre de Recherche en Biotechnologie de Constantine (CRBt).

## I. Site étudié

La ville de Sétif est située dans l'Est Algérien, dans la région des hauts plateaux, elle est à 300 Km Est de la capitale Alger, et s'élève à 1100 m d'altitude. Elle s'étend sur une superficie de 127 km<sup>2</sup>, regroupant une importante population, estimée à plus de 410 000 habitants (2015). Elle occupe une position prédominante parmi les villes des hauts plateaux. Elle constitue également un point de passage d'une grande importance du fait qu'elle est traversée par l'autoroute Est Ouest, ainsi que par la route nationale N° 09 et par la route Nationale N° 5. (Figure I.1)

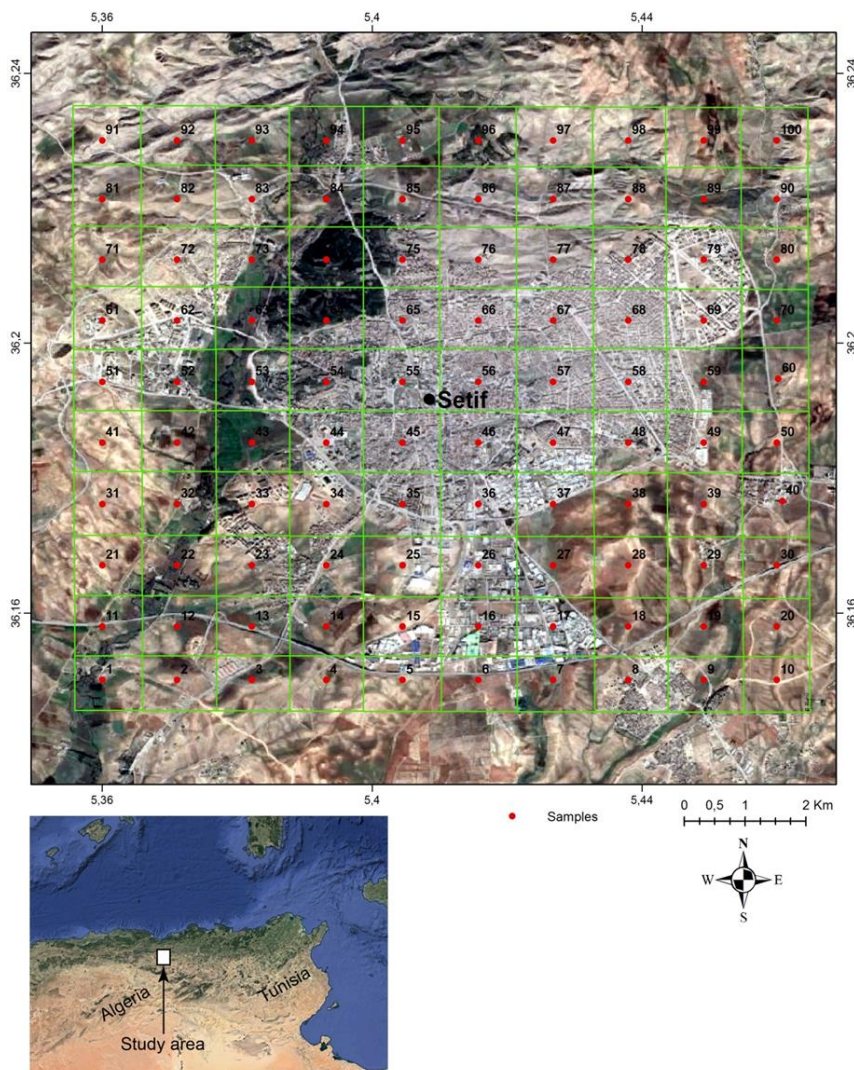
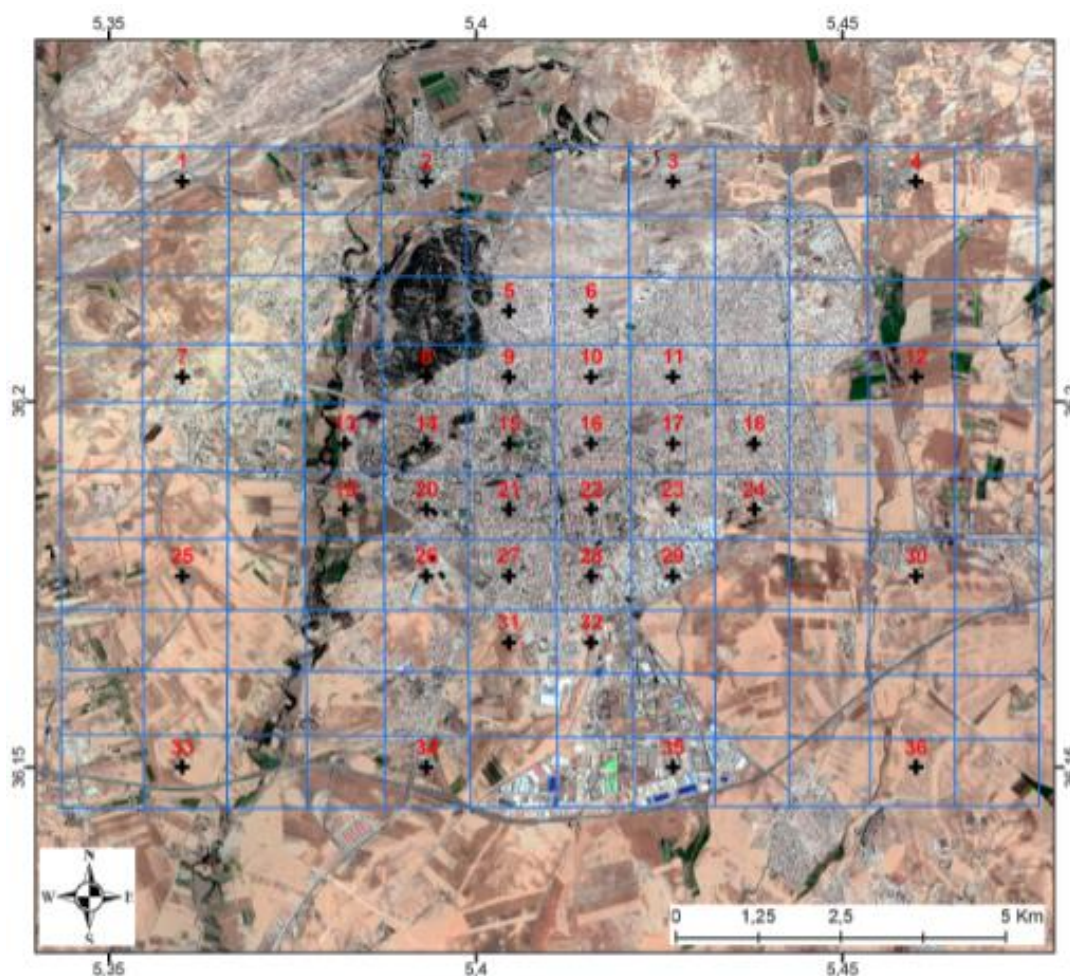


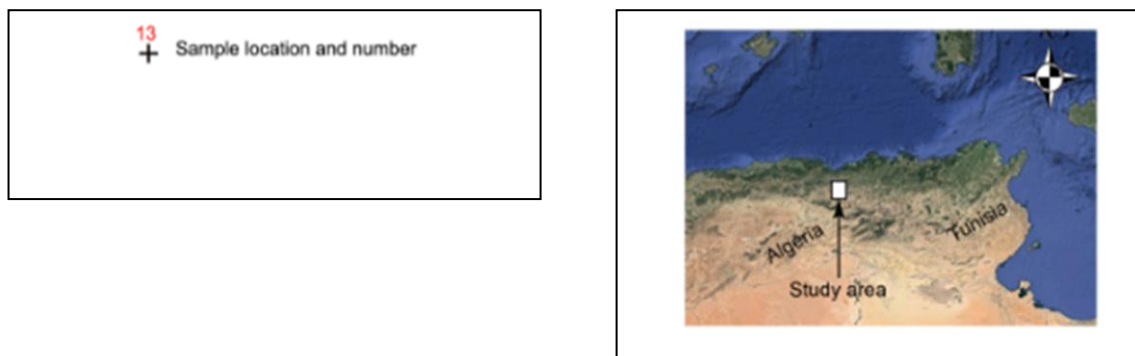
Figure I.1. Emplacement de la zone d'étude



## II. Echantillonnage

Un total de 36 échantillons de sol de surface ont été collectés dans la région de SETIF, en fonction de ses différentes activités du sol, qui sont des terrains industriels, résidentiels, jardins, cimetières et parcs. Les coordonnées géographiques ont été prises à chaque point d'échantillonnage à l'aide d'un GPS (Figure I.2). Les échantillons ont été prélevés en Février, Mars et Avril 2015 à une profondeur de 0 à 2 cm, d'environ 1kg. Les points de prélèvement ont été systématiquement répartis dans la ville de Sétif et ses environs, basés sur une grille régulière de 3x3 km pour 16 points d'échantillonnage + 20 échantillons supplémentaires au centre de la région à l'aide d'une cuillère en acier inoxydable, puis placés dans un sac en polyéthylène et transportés au laboratoire. Les échantillons de sol de surface ont été séchés à l'air et homogénéisés à l'aide d'un pilon et d'un mortier. Après le processus d'homogénéisation, les échantillons ont été passés à travers un tamis à mailles de 2 mm et stockés dans des sacs en polyéthylène. Afin d'assurer le contrôle de qualité, tous les appareils ont été lavés à l'acide pendant une nuit et rincés avec de l'eau désionisée avant d'être utilisés.





**Figure I.2.** *Emplacement de la zone d'étude avec les 16 points d'échantillonnage + les 20 échantillons supplémentaires.*

### **III. Caractérisation physico-chimique du sol**

#### **III.1. Mesure du pH**

Le pH des sols est une donnée essentielle car l'existence d'une phase minérale, sa spéciation et sa toxicité sont autant des paramètres liés au pH du milieu [186].

La mesure du pH d'une suspension de sol dans l'eau rend compte de la concentration en ions  $H_3O^+$  à l'état dissocié dans le liquide surnageant.

Un pH-mètre numérique CyberScan pH 510 équipé d'une combinaison d'électrode de verre et de calomel a été utilisé pour la mesure du pH. On a pesé avec précision 10 g de l'échantillon de sol broyé et tamisé dans un bécher en verre propre de 50 ml et on a ajouté 25 ml d'eau désionisée pour former une solution à 1: 2,5 de sol / eau. Ensuite, le bécher contenant le mélange a été placé sur un agitateur automatique et agité pendant 30 min. Pour mesurer le pH, le compteur a été étalonné avec les solutions tampons standard à pH 4 et 7 avant utilisation. Les mesures de pH des mélanges sol / eau ont été effectuées immédiatement après le transfert des échantillons de sol au laboratoire. Les mesures ont été effectuées en immergeant les sondes de pH-mètre étalonnées dans la partie supérieure de la solution de suspension des mélanges jusqu'à ce que les lectures soient stables [187].

On compare les valeurs du pH selon l'échelle de Gaucher (Tableau I.1).

**Tableau I.1.** La gamme de pH des sols [188].

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

### III.2. Matière Organique (*Méthode Walkley et Black modifiée*)

Le dosage du carbone organique a été effectué par la méthode de Walkley- Black dont le principe est basé sur l'oxydation à froid du carbone organique de l'échantillon du sol par une solution de bichromate de potassium en excès ( $K_2Cr_2O_7$ ) en milieu fortement acide.

L'excès du bichromate dans la réaction est dosé par une solution de sel de Mohr (réductrice), la quantité réduite est proportionnelle à la teneur en carbone organique.

La terre étant mise dans un excès de bichromate, le surplus de ce réactif est titré avec une solution de sulfate ferreux ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) en présence de diphénylamine (Tableau I.2).

La matière organique est obtenue par la formule suivante :

$$MO \% = C \% \times 1,72.$$

**1,72** : coefficient de passage du carbone à la matière organique

**Tableau I. 2.** Classification des sols d'après leur teneur en matière organique [188].

% de la matière organique	Appréciation
< 1	Extrêmement faible
1 -1,5	Très faible
1,5 -2,5	Faible
2,5 -3,5	Moyen
3,5 -4,5	Moyennement élevé
4,5 -5	Elevé
5<	Très élevé

### III.3. Le calcaire total

La quantité totale de calcaire est déterminée par la méthode gazométrique, moyennant le calcimètre de Bernard décrite par Duchaufour (1976), en dosant la quantité totale des carbonates. Le principe est basé sur le volume de gaz carbonique dégagé lors de l'attaque d'un échantillon de terre par l'acide chlorhydrique dilué [189].

Cette technique est basée sur le dosage des carbonates dont la quantité est proportionnelle au volume de CO<sub>2</sub> dégagé lors de leur réaction avec l'acide chlorhydrique selon la réaction ci-dessous :



Teneur en carbonate calculée selon cette équation:

$$1,2 V_b P / m (\varnothing^\circ + 273)$$

Avec:

- P: pression atmosphérique en kilo pascals
- m: en kilogramme, prise d'essai
- $\varnothing$ : température en degré Celsius
- V<sub>b</sub>: en centimètres cube (volume du HCl dégagé)

Les normes d'interprétation du taux de calcaire du sol sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau I.3) [190].

**Tableau I.3.** Normes d'interprétation du taux de calcaire dans le sol.

Taux du CaCO <sub>3</sub>	Appréciation
< 1 %	Non calcaire
1 à 5 %	Peu calcaire
5 à 25 %	Modérément calcaire
25 à 50 %	Fortement calcaire
50 à 80 %	Très fortement calcaire
> 80 %	Excessivement calcaire

### III.4. L'azote total

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

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

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

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

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

La teneur en azote Kjeldahl (N) est exprimée en milligrammes par gramme de matières sèches et est donnée par l'équation :

$$N = \frac{(V_1 - V_0) \times c(H^+) \times 14}{m} \times (100 + w_{H_2O}) / 100$$

Où

- $V_1$  est le volume, en millilitres, d'acide sulfurique utilisé pour le dosage de l'échantillon;
- $V_0$  est le volume, en millilitres, d'acide sulfurique utilisé dans l'essai à blanc ;
- $m$  est la masse, en grammes, de l'échantillon de sol séché à l'air ;
- $c(H^+)$  est la concentration en  $H^+$  de l'acide sulfurique utilisé dans l'essai (si  $H_2SO_4$  0.01 M,  $c(H^+) = 0.02$  M) ;
- 14 est la masse molaire de l'azote ;
- $w_{H_2O}$  est la teneur calculée en eau, exprimée en pourcentage de masse [191]

#### **IV. Technique d'analyse des métaux lourds (SAAF)**

##### **IV.1. Principe**

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon. Elle fait partie des méthodes classiques d'analyse en chimie analytique. Basée sur des méthodes optiques, elle conduit aussi bien à des

résultats qualitatifs qu'à des données quantitatives. L'absorption est utilisée généralement pour faire un dosage d'un élément [192].

Les concentrations en métaux lourds ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAAF; Analytik Jena NovAA 400) [193] au sein de l'Unité de recherche MEE de la Faculté des sciences de Gafsa- - Université de Gafsa- Tunisie (Figure I.3). Cette méthode était la plus pratique et pouvait être adaptée de manière appropriée à une concentration de mesure supérieure à 30 éléments et une calibration de courbe de 1-5mgL<sup>-1</sup>.

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



**Figure I. 3.** *Spectroscopie d'absorption atomique à flamme; Analytik Jena NovAA 400*

**Tableau I. 4.** Analyse instrumentale des éléments respectifs par AAS

Élément	Longueur d'onde (nm)	Concentration (ppm)	Coefficient de Correlation (r)	Récupération (%)	Limite de détection (mg / L)
Zn	213.9	0.2, 0.5, 1.0	1.0000	100.2	0.04
Pb	217.0	2.0, 5.0, 10.0	1.0000	99.9	0.25
Cr	422.7	0.1, 0.2, 0.4	0.9999	98.8	0.2
Cu	285.2	0.1, 0.2, 0.3	0.9974	97.9	0.1
Cd	766.5	0.4, 1.0, 2.0	0.9998	99.8	0.02
Fe	589.0	1.0, 2.0, 4.0	0.9980	98.9	0.2

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

#### IV.2. Préparation des étalons pour les courbes d'étalonnages

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

##### IV.2.1. Préparer la solution mère

Nous avons pesé 1 g de nitrate de Pb pour 0,5 mL d' HNO<sub>3</sub> et 0,5 mL d'eau distillé puis mélanger et verser dans une fiole de jaugé de 500 ml et compléter avec de l'eau distillé jusqu'au très de jaugé. Les mêmes étapes ont été suivies pour la préparation des solutions mères des autres éléments.

##### IV.2.2. Préparation des étalons pour le Pb

La gamme d'étalonnage du Pb : 0,1-15 mg/L. On a préparé des étalons de 50 mL comme suite: 15 mg/L ----- 1000 mL Correspond à 0,75 mg/L ----- 50 mL

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

#### IV.3. Minéralisation

L'étape de digestion est une étape essentielle car elle limite les interférences liées à la matière organique. Dans notre étude, la minéralisation humide a été favorisée et réalisée comme suit:

Un échantillon de 5 g de l'échantillon de sol a été digéré dans une solution contenant 5 ml d'acide nitrique (65%), 10 ml d'acide chlorhydrique (37%) et 10 ml d'eau. L'ensemble est maintenu dans un bain de sable à une température d'environ 300°C jusqu'à séchage complet de l'échantillon. On ajoute 50 ml d'eau à l'échantillon. Après agitation et filtration, Les échantillons sont mis dans des flacons en verre étiquetés et conservés. Les concentrations en métaux totaux ont ensuite été déterminées dans des échantillons acides en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique à la flamme pour le Pb, le Zn, le Cr, le Cu, et le Fe [194].

L'organigramme ci-dessous illustre les étapes précédentes

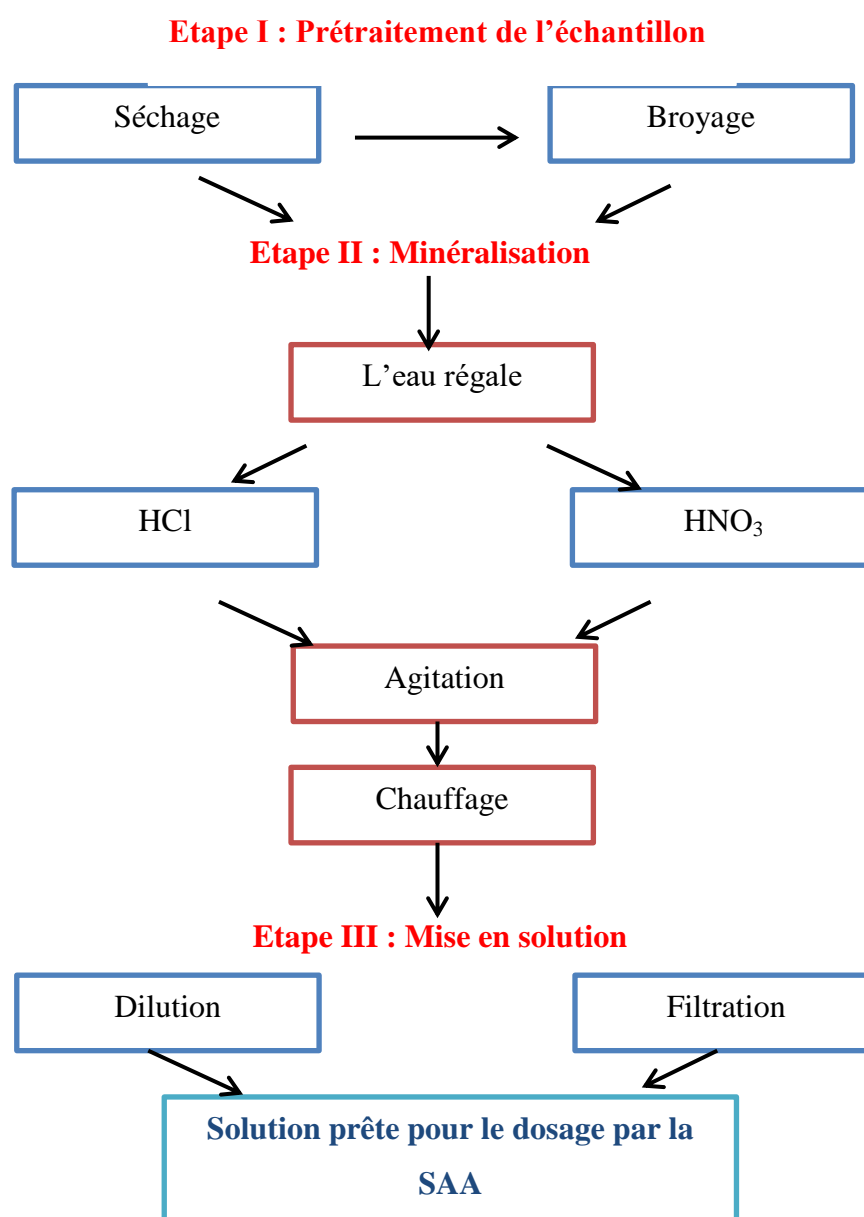
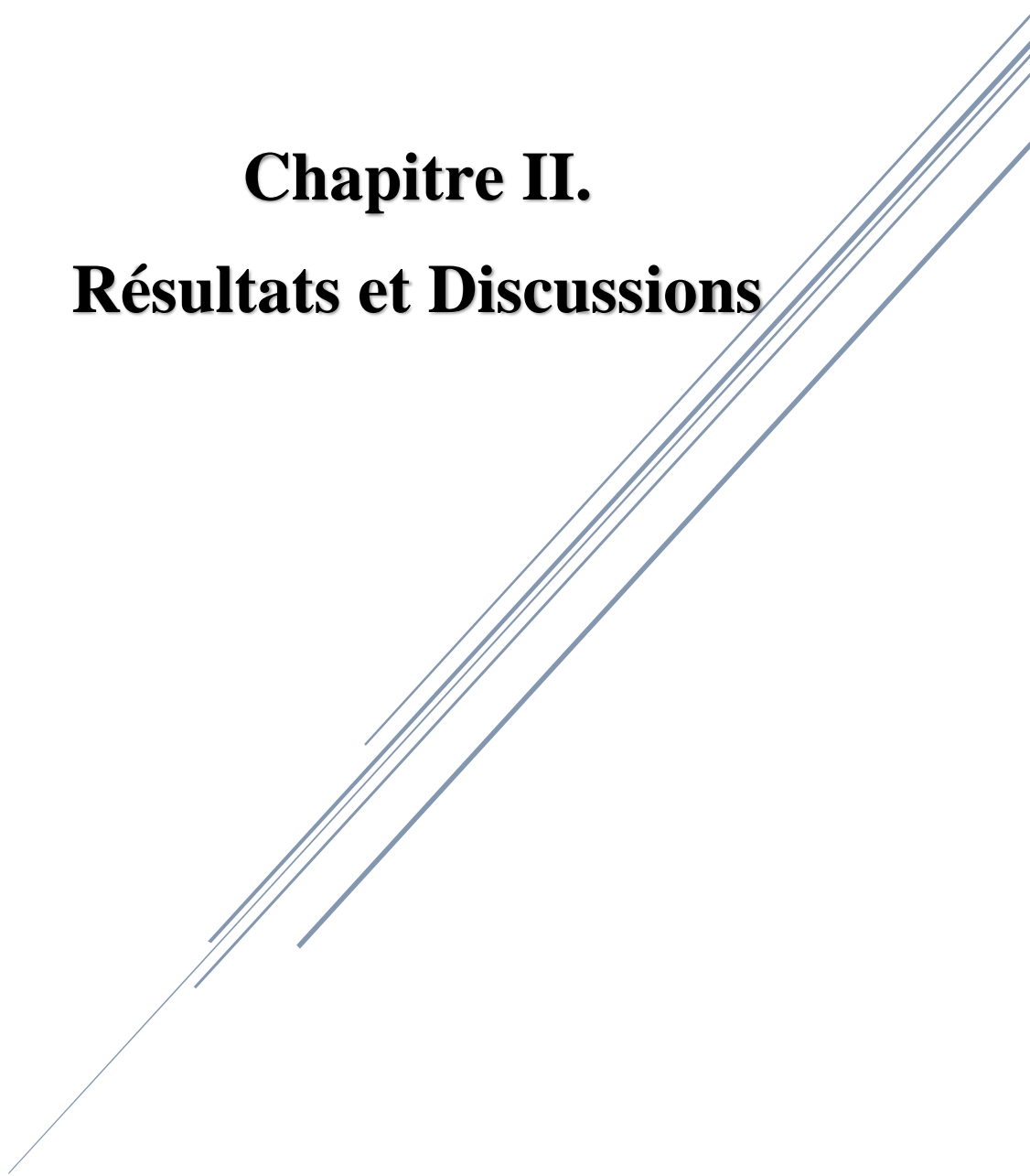


Figure I. 4. Organigramme des étapes de préparation des échantillons du sol.



# **Chapitre II.**

## **Résultats et Discussions**



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

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

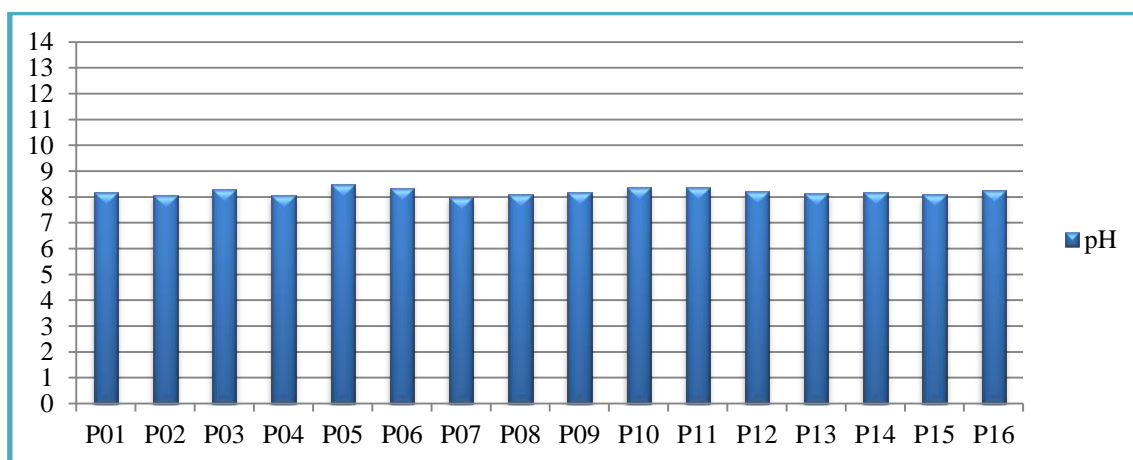
Les résultats de caractérisation physicochimiques de 16 échantillons de sol basés sur une grille régulière de 3x3 km pour 16 points sont récapitulés dans des Tableau et illustrés dans des Figure.

### II.1.1. Evolution du pH

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

**Tableau II.1.** Positions et pH de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF

Site	N Latitude	E Longitude	pH
P01	36° 13'48,00	5° 21'36,00	8,18
P02	36° 13'48,00	5° 23'35,62	8,07
P03	36° 13'48,00	5° 25'36,68	8,30
P04	36° 13'48,00	5° 27'36,00	8,08
P05	36° 12'11,95	5° 21'36,00	8,47
P06	36° 12'11,95	5° 23'35,62	8,34
P07	36° 12'11,95	5° 25'36,68	8,00
P08	36° 12'11,95	5° 27'36,00	8,09
P09	36° 10'33,94	5° 21'36,00	8,18
P10	36° 10'33,94	5° 23'35,62	8,36
P11	36° 10'33,94	5° 25'36,68	8,38
P12	36° 10'33,94	5° 27'36,00	8,21
P13	36° 09'00,00	5° 21'36,00	8,14
P14	36° 09'00,00	5° 23'35,62	8,17
P15	36° 09'00,00	5° 25'36,68	8,11
P16	36° 09'00,00	5° 27'36,00	8,26



**Figure II.1.** Histogramme de pH pour 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF.

Le pH est le premier indicateur de toute évolution physico-chimique des sols. La variation de pH (naturelle ou anthropique) semble être le coefficient dont l'action sur la mobilité des métaux lourds est la plus déterminante [195,196].

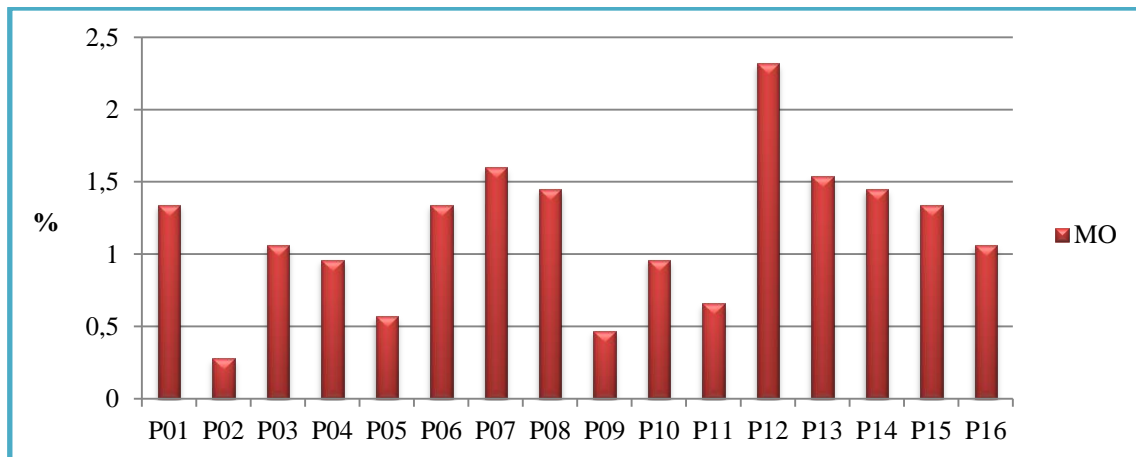
Les valeurs du pH du sol dans la région de SETIF mesurées durant 16 échantillons de sol montrent que la valeur minimale de pH= 8,00 et la valeur maximale du pH= 8,38 avec une moyenne de pH= 8.20 et un écart type de 0,38, ce qui indique que le sol est de type alcalin [197] (Tableau II. II.1 et Figure II.1 II.1). L'alcalinité du sol peut être attribuée à la présence de carbonates dans le sol.

### **II.1.2. Dosage de la teneur en matière organique (%)**

Les résultats de l'analyse de la matière organique (MO) pour les échantillons du sol sont représentés dans le Tableau II.2 et sous forme graphique dans la Figure II.2.

**Tableau II.2.** Teneur de MO de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF.

Site	N Latitude	E Longitude	MO (%)
P01	36° 13'48,00	5° 21'36,00	1,34
P02	36° 13'48,00	5° 23'35,62	0,28
P03	36° 13'48,00	5° 25'36,68	1,06
P04	36° 13'48,00	5° 27'36,00	0,96
P05	36° 12'11,95	5° 21'36,00	0,57
P06	36° 12'11,95	5° 23'35,62	1,34
P07	36° 12'11,95	5° 25'36,68	1,6
P08	36° 12'11,95	5° 27'36,00	1,45
P09	36° 10'33,94	5° 21'36,00	0,47
P10	36° 10'33,94	5° 23'35,62	0,96
P11	36° 10'33,94	5° 25'36,68	0,66
P12	36° 10'33,94	5° 27'36,00	2,32
P13	36° 09'00,00	5° 21'36,00	1,54
P14	36° 09'00,00	5° 23'35,62	1,45
P15	36° 09'00,00	5° 25'36,68	1,34
P16	36° 09'00,00	5° 27'36,00	1,06



**Figure II.2.** Histogramme de MO pour 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF

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

La matière organique des sols peut chimisorber efficacement les ions métalliques avec un haut degré de sélectivité, il peut alors se former de fortes liaisons ioniques ou covalentes.

L'effet de la matière organique sur la mobilité des métaux est difficile à prévoir, il dépend évidemment des conditions physico-chimiques du milieu, de l'élément complexé, mais également de la nature et de la quantité de la matière organique présente dans le sol.

Les matières organiques présentent différents groupes fonctionnels qui permettent la complexation des ETM avec des substances humiques insolubles intégrées à la matrice du sol [198].

Selon les résultats obtenus (Tableau II.2, Figure II.2), les valeurs minimales, maximales et moyennes de matière organique (MO) de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF étaient respectivement de 0.28%, 2.32% et 1.16%, ce qui permet de dire que le sol de SETIF est pauvre en matière organique.

La matière organique se compose des débris végétaux ou animaux. Elle peut être de taille plus ou moins grande. Elle joue plusieurs rôles dans la fertilité du sol: d'une part, elle va former l'humus (création de complexe argilo-humique) et d'autre part elle va se minéraliser.

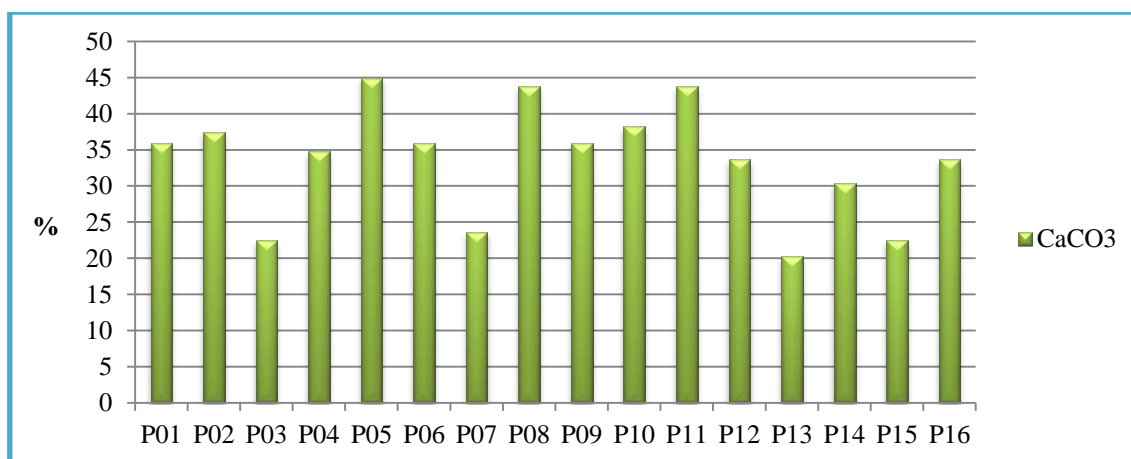
La variation observée dans la teneur en MO dérive probablement de la litière végétale et animale qui contenait beaucoup dans la couche supérieure du sol.

### II.1.3. Calcaire total CaCO<sub>3</sub> (CT)

Les résultats de l'analyse du CT pour les échantillons du sol sont représentés dans le Tableau II.3 et sous forme graphique dans la Figure II.3.

**Tableau II.3.** Teneur de CaCO<sub>3</sub> de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF

Site	N Latitude	E Longitude	CaCO <sub>3</sub> (%)
P01	36° 13'48,00	5° 21'36,00	35,95
P02	36° 13'48,00	5° 23'35,62	37,48
P03	36° 13'48,00	5° 25'36,68	22,47
P04	36° 13'48,00	5° 27'36,00	34,83
P05	36° 12'11,95	5° 21'36,00	44,94
P06	36° 12'11,95	5° 23'35,62	35,95
P07	36° 12'11,95	5° 25'36,68	23,60
P08	36° 12'11,95	5° 27'36,00	43,82
P09	36° 10'33,94	5° 21'36,00	35,95
P10	36° 10'33,94	5° 23'35,62	38,20
P11	36° 10'33,94	5° 25'36,68	43,82
P12	36° 10'33,94	5° 27'36,00	33,70
P13	36° 09'00,00	5° 21'36,00	20,22
P14	36° 09'00,00	5° 23'35,62	30,33
P15	36° 09'00,00	5° 25'36,68	22,47
P16	36° 09'00,00	5° 27'36,00	33,70



**Figure II.3.** Histogramme de CaCO<sub>3</sub> de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF

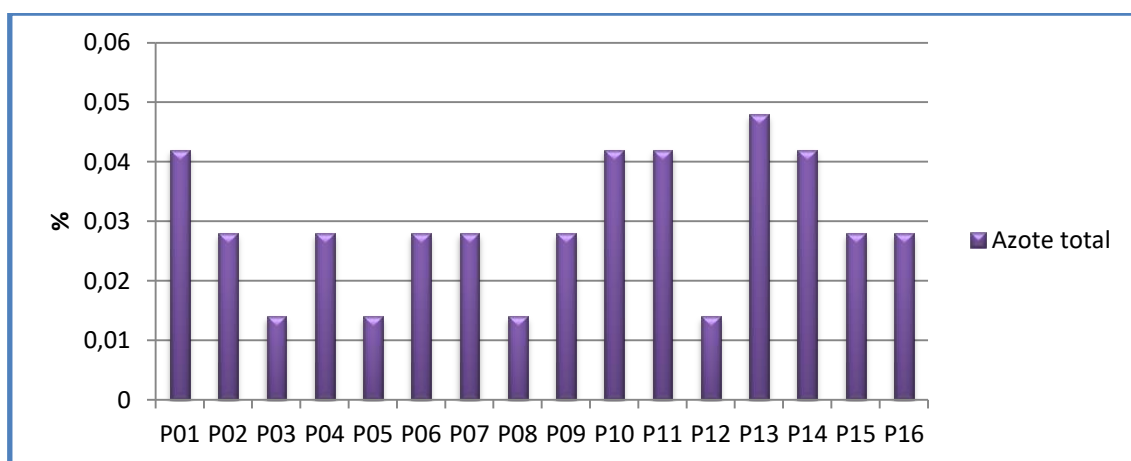
La teneur en calcaire total dans le sol de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF est non homogène. D'un point à l'autre les résultats montrent que la valeur de CaCO<sub>3</sub> est entre 20,22% et 44,94% avec une moyenne de 33,59%, ce qui signifie que le sol est fortement calcaire [199] (Tableau II.3 et Figure II.3).

#### II.1.4. L'azote total

Les résultats de l'analyse du N pour les échantillons du sol sont représentés dans le Tableau II.4 et sous forme graphique dans la Figure II.4.

**Tableau II.4.** Teneur de l'azote total de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF

Site	N Latitude	E Longitude	N (mg)
P01	36° 13'48,00	5° 21'36,00	0,042
P02	36° 13'48,00	5° 23'35,62	0,028
P03	36° 13'48,00	5° 25'36,68	0,014
P04	36° 13'48,00	5° 27'36,00	0,028
P05	36° 12'11,95	5° 21'36,00	0,014
P06	36° 12'11,95	5° 23'35,62	0,028
P07	36° 12'11,95	5° 25'36,68	0,028
P08	36° 12'11,95	5° 27'36,00	0,014
P09	36° 10'33,94	5° 21'36,00	0,028
P10	36° 10'33,94	5° 23'35,62	0,042
P11	36° 10'33,94	5° 25'36,68	0,042
P12	36° 10'33,94	5° 27'36,00	0,014
P13	36° 09'00,00	5° 21'36,00	0,048
P14	36° 09'00,00	5° 23'35,62	0,042
P15	36° 09'00,00	5° 25'36,68	0,028
P16	36° 09'00,00	5° 27'36,00	0,028



**Figure II.4.** Histogramme de l'azote total de 16 échantillons de sol de la région de la ville de SETIF

Les teneurs en azote total obtenues au cours de notre étude varient entre une valeur minimale de l'ordre de 0,014 %, et une concentration maximale de 0,042 % et une moyenne de 0,028% ; ces valeurs faibles sont dû aux activités biologiques et la mobilité de l'azote dans le sol sous l'effet des eaux de précipitations totales qui provoque son lixiviation dans le sol (Tableau II.4 et Figure II.4).

## **II.2. Teneurs totales des ETM dans le sol**

Nous représentons ci-dessous les concentrations des ETM dans les sols de la région de la ville de SETIF ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) par rapport aux valeurs limites réglementaires françaises décrites par AFNOR U44-041 [200].

Les concentrations de Cr, Cu, Pb, Zn et Fe pour 36 échantillons du sol de la région de la ville de SETIF, ainsi que les valeurs de fond des ETM dans le sol sont récapitulés dans des Tableau et illustrés dans des Figure en utilisant le logiciel GIS.

Le logiciel GIS peut être utilisé pour produire des cartes de répartition spatiale et identifier les sources potentielles de ETM dans les zones urbaines [201]. Dans la présente étude, les concentrations en Cr, Cu, Pb et Zn ont été interpolées par krigeage.

### **II.2.1. Le Cadmium**

Les concentrations totales de Cd dans 100% des échantillons étaient inférieures à la limite de détection  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ . Les concentrations totales de Cd de 100% des échantillons étaient inférieures à  $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ . Selon la littérature, les concentrations de Cd ne dépassent pas 1,0 et  $1,1 \text{ mg kg}^{-1}$  pour la plupart des sols de surface dans le monde [202,203]. Par conséquent, les valeurs du Cd à SETIF et ses environs correspondent probablement à des milieux pédogéochimiques. Les apports de Cd dans les sols peuvent être d'origines différentes (amendements agricoles, boues d'épuration ou dépôts atmosphériques provenant de l'industrie) [202]. Notre étude n'a pas réussi à détecter de fortes concentrations de Cd dans la région de la ville de SETIF.

### **II.2.2. Le Chrome**

Les concentrations totales du Cr dans le sol de la région de la ville de SETIF montrent que la médiane des teneurs est de  $43,35 \text{ mg kg}^{-1}$ . Ces teneurs varient entre une valeur minimale de l'ordre de  $10,85 \text{ mg kg}^{-1}$  et une concentration maximale de l'ordre  $99,98 \text{ mg kg}^{-1}$  (Tableau II. 5). D'une manière générale, les teneurs en Cr obtenues au cours de notre étude ne dépassent pas la limite réglementaire donc ils sont relativement faibles.

Les concentrations de Cr observées dans les sols de la région de la ville de SETIF sont en accord avec les valeurs de fond pédo-géochimiques [204,205]. Quant au Cd, l'apport de Cr dans les sols peut provenir (entre autres) des engrais phosphatés et des industries métallurgiques. Les faibles concentrations de Cr mesurées dans les sols de notre échantillon

principal suggèrent que les activités agricoles n'utilisent pas de matériaux contenant du Cr ou n'ont pas encore conduit à une contamination de la zone.

**Tableau II. 5.** Concentrations de Cr dans les sols de la ville SETIF ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.

Ech	position		Cr	Ech	position		Cr
	N	E			N	E	
<b>01</b>	36° 13'48.00	5° 21'36.00	29,05	<b>19</b>	36° 11'06.71	5° 22'55.86	37,58
<b>02</b>	36° 13'48.00	5° 23'35.62	69,12	<b>20</b>	36° 11'06.71	5° 23'35.62	55,43
<b>03</b>	36° 13'48.00	5° 25'36.68	19,40	<b>21</b>	36° 11'06.71	5° 24'16.28	41,34
<b>04</b>	36° 13'48.00	5° 27'36.00	71,78	<b>22</b>	36° 11'06.71	5° 24'56.64	47,39
<b>05</b>	36° 12'44.36	5° 24'16.28	34,83	<b>23</b>	36° 11'06.71	5° 25'36.68	29,63
<b>06</b>	36° 12'44.36	5° 24'56.64	48,65	<b>24</b>	36° 11'06.71	5° 26'16.77	35,64
<b>07</b>	36° 12'11.95	5° 21'36.00	10,85	<b>25</b>	36° 10'33.94	5° 21'36.00	36,71
<b>08</b>	36° 12'11.95	5° 23'35.62	85,38	<b>26</b>	36° 10'33.94	5° 23'35.62	40,85
<b>09</b>	36° 12'11.95	5° 24'16.28	45,06	<b>27</b>	36° 10'33.94	5° 24'16.28	36,23
<b>10</b>	36° 12'11.95	5° 24'56.64	59,57	<b>28</b>	36° 10'33.94	5° 24'56.64	15,58
<b>11</b>	36° 12'11.95	5° 25'36.68	29,87	<b>29</b>	36° 10'33.94	5° 25'36.68	23,09
<b>12</b>	36° 12'11.95	5° 27'36.00	99,98	<b>30</b>	36° 10'33.94	5° 27'36.00	48,71
<b>13</b>	36° 11'39.14	5° 22'55.86	42,79	<b>31</b>	36° 10'01.33	5° 24'16.28	30,85
<b>14</b>	36° 11'39.14	5° 23'35.62	89,71	<b>32</b>	36° 10'01.33	5° 24'56.64	18,64
<b>15</b>	36° 11'39.14	5° 24'16.28	27,45	<b>33</b>	36° 09'00,00	5° 21'36.00	36,55
<b>16</b>	36° 11'39.14	5° 24'56.64	59,84	<b>34</b>	36° 09'00,00	5° 23'35.62	41,83
<b>17</b>	36° 11'39.14	5° 25'36.68	54,86	<b>35</b>	36° 09'00,00	5° 25'36.68	39,39
<b>18</b>	36° 11'39.14	5° 26'16.77	45,92	<b>36</b>	36° 09'00,00	5° 27'36.00	21,11
<b>Intervalle</b>				10,85-99,98			
<b>Moy</b>				43,35			
<b>Valeurs de fond</b>				61			
<b>Limite réglementaire</b>				150			

La carte de répartition spatiale et les lignes d'iso-concentration du Cr dans les zones urbaines de la ville de SETIF sont présentées dans les figures qui suivent (Figure II. 5; Figure II. 6)



La carte de répartition spatiale et les lignes d'iso-concentration du Cr dans les zones urbaines de la ville de SETIF sont présentées dans les figures qui suivent (Figure II. 5; Figure II. 6)

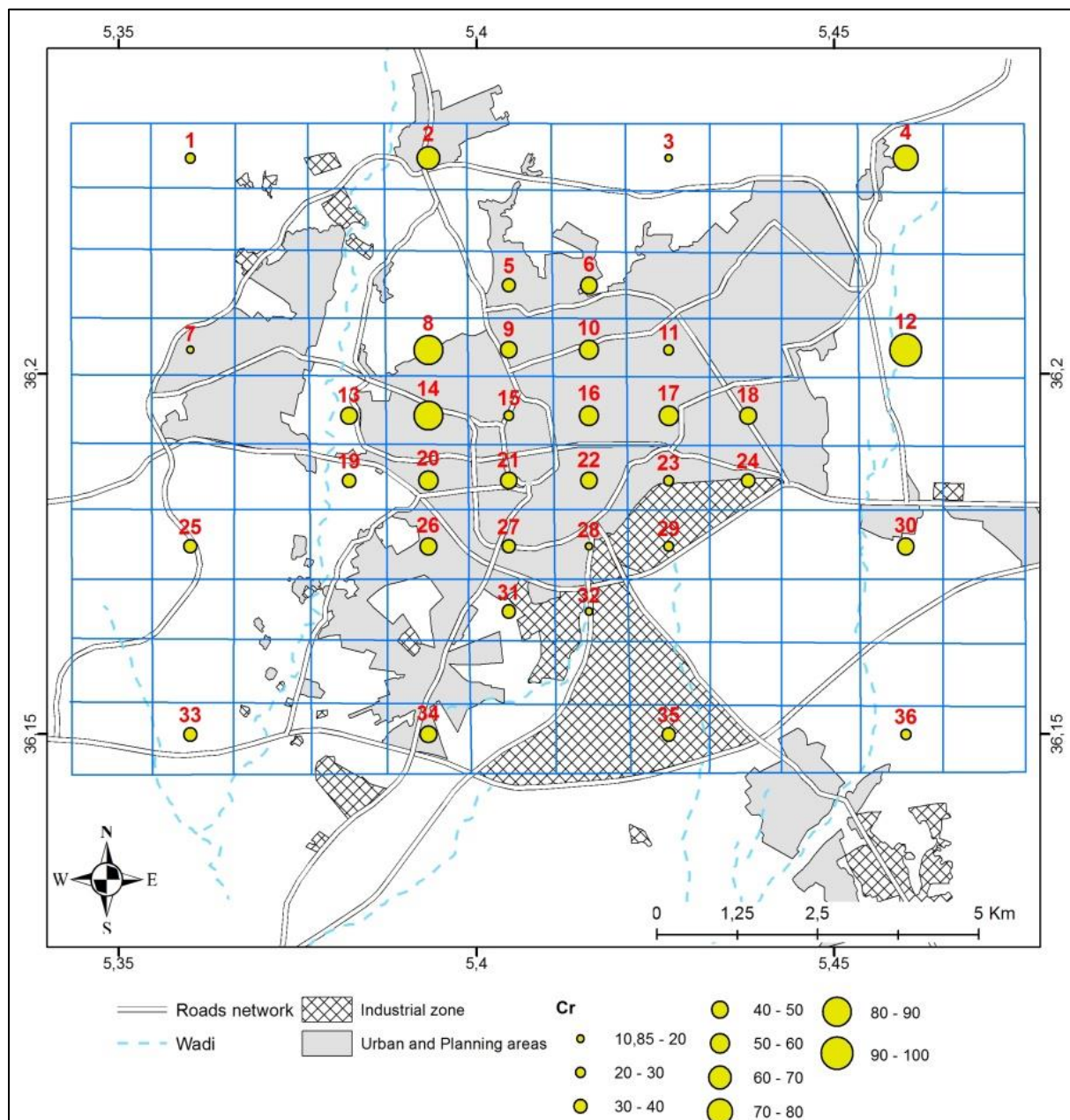


Figure II.5. Distribution spatiale du Cr dans les sols de la région de la ville de SETIF

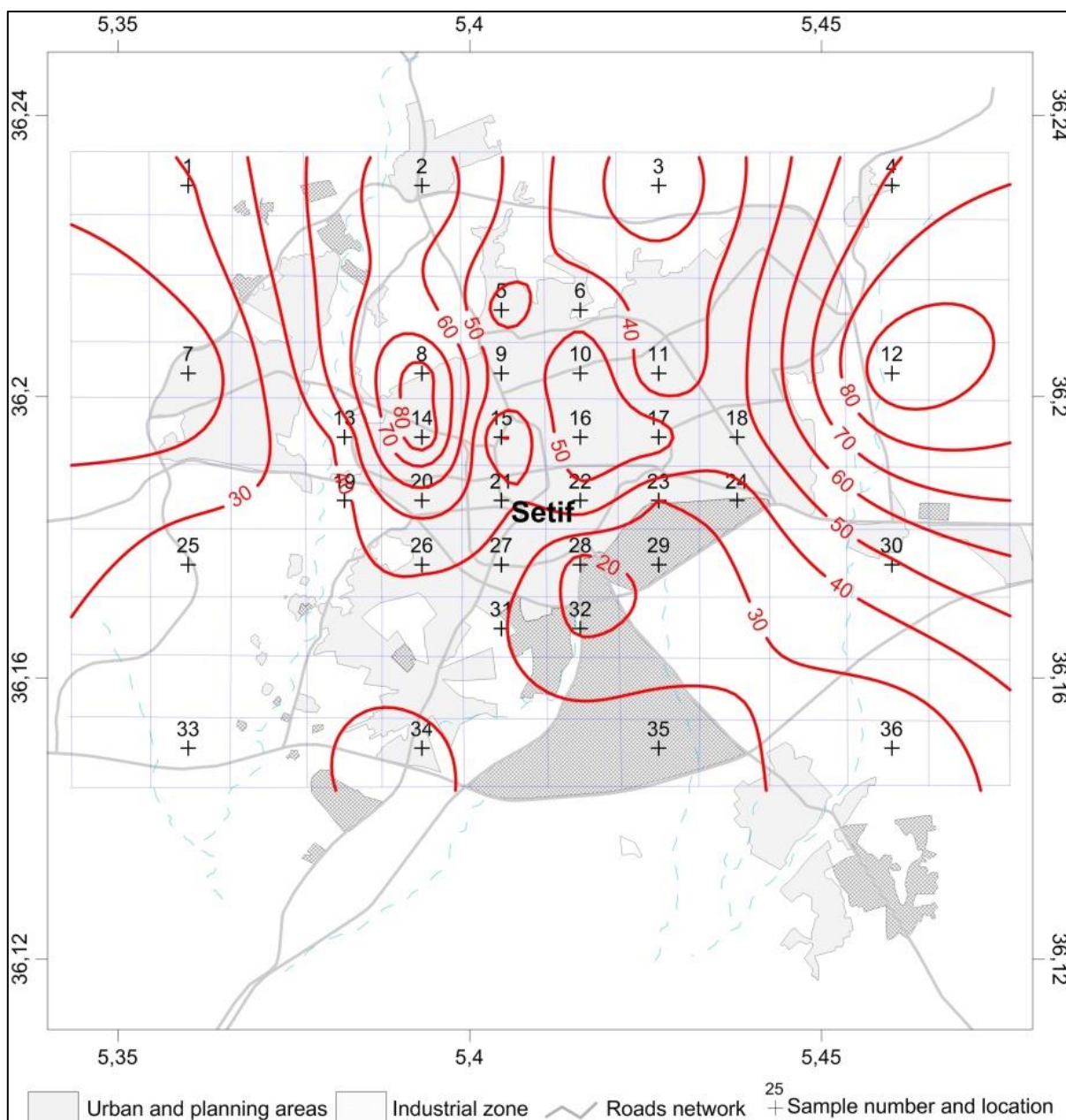


Figure II. 6. Lignes d'iso-concentration du Cr dans les sols de la région de la ville de SETIF.

### II.2.3. Le Cuivre

La plage des concentrations de Cu est comprise entre 25,99 à 77,25 mg kg<sup>-1</sup>. La valeur de concentration médiane du Cu est de 43,75 mg kg<sup>-1</sup> (Tableau II.6). Cette valeur est similaire à celles obtenues dans les sols « naturels » en Espagne [206] et correspond aux valeurs de fond typiques dans les sols non pollués [207]. Cependant, la limite réglementaire française AFNOR U44-041 (100 mg kg<sup>-1</sup>) est respectée pour tous les échantillons. Habituellement, la contamination du sol par le Cu provient de matières agricoles (et en particulier de fongicides comme la bouillie bordelaise) [206] ou de dépôts atmosphériques provenant de sources industrielles [207]. Ainsi, il est probable que les concentrations de Cu dans la plaine agricole proviennent des activités agricoles plutôt que des activités industrielles de l'usine métallurgique.

**Tableau II.6.** Concentrations de Cu dans les sols de la ville SETIF (mg kg<sup>-1</sup>) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.

Ech	position		Cu	Ech	position		Cu
	N	E			N	E	
01	36° 13'48.00	5° 21'36.00	25,99	19	36° 11'06.71	5° 22'55.86	44,36
02	36° 13'48.00	5° 23'35.62	51,40	20	36° 11'06.71	5° 23'35.62	52,80
03	36° 13'48.00	5° 25'36.68	29,65	21	36° 11'06.71	5° 24'16.28	77,25
04	36° 13'48.00	5° 27'36.00	62,87	22	36° 11'06.71	5° 24'56.64	50,29
05	36° 12'44.36	5° 24'16.28	43,18	23	36° 11'06.71	5° 25'36.68	36,71
06	36° 12'44.36	5° 24'56.64	41,28	24	36° 11'06.71	5° 26'16.77	38,98
07	36° 12'11.95	5° 21'36.00	26,95	25	36° 10'33.94	5° 21'36.00	34,25
08	36° 12'11.95	5° 23'35.62	41,66	26	36° 10'33.94	5° 23'35.62	43,89
09	36° 12'11.95	5° 24'16.28	37,52	27	36° 10'33.94	5° 24'16.28	50,94
10	36° 12'11.95	5° 24'56.64	51,54	28	36° 10'33.94	5° 24'56.64	44,42
11	36° 12'11.95	5° 25'36.68	39,94	29	36° 10'33.94	5° 25'36.68	46,26
12	36° 12'11.95	5° 27'36.00	56,22	30	36° 10'33.94	5° 27'36.00	75,58
13	36° 11'39.14	5° 22'55.86	39,58	31	36° 10'01.33	5° 24'16.28	34,43
14	36° 11'39.14	5° 23'35.62	38,22	32	36° 10'01.33	5° 24'56.64	33,77
15	36° 11'39.14	5° 24'16.28	53,70	33	36° 09'00,00	5° 21'36.00	33,52
16	36° 11'39.14	5° 24'56.64	45,87	34	36° 09'00,00	5° 23'35.62	26,99
17	36° 11'39.14	5° 25'36.68	52,24	35	36° 09'00,00	5° 25'36.68	31,72
18	36° 11'39.14	5° 26'16.77	47,82	36	36° 09'00,00	5° 27'36.00	33,49
<b>Intervalle</b>				25,99-77,25			
<b>Moy</b>				43,75			
<b>Valeur de fond</b>				22,6			
<b>Limite réglementaire</b>				100			

La carte de répartition spatiale et la carte des lignes d'iso-concentration du Cu dans les zones urbaines de la ville de SETIF sont montrées dans les figures ci-après (Figure II.7 et Figure II.8)

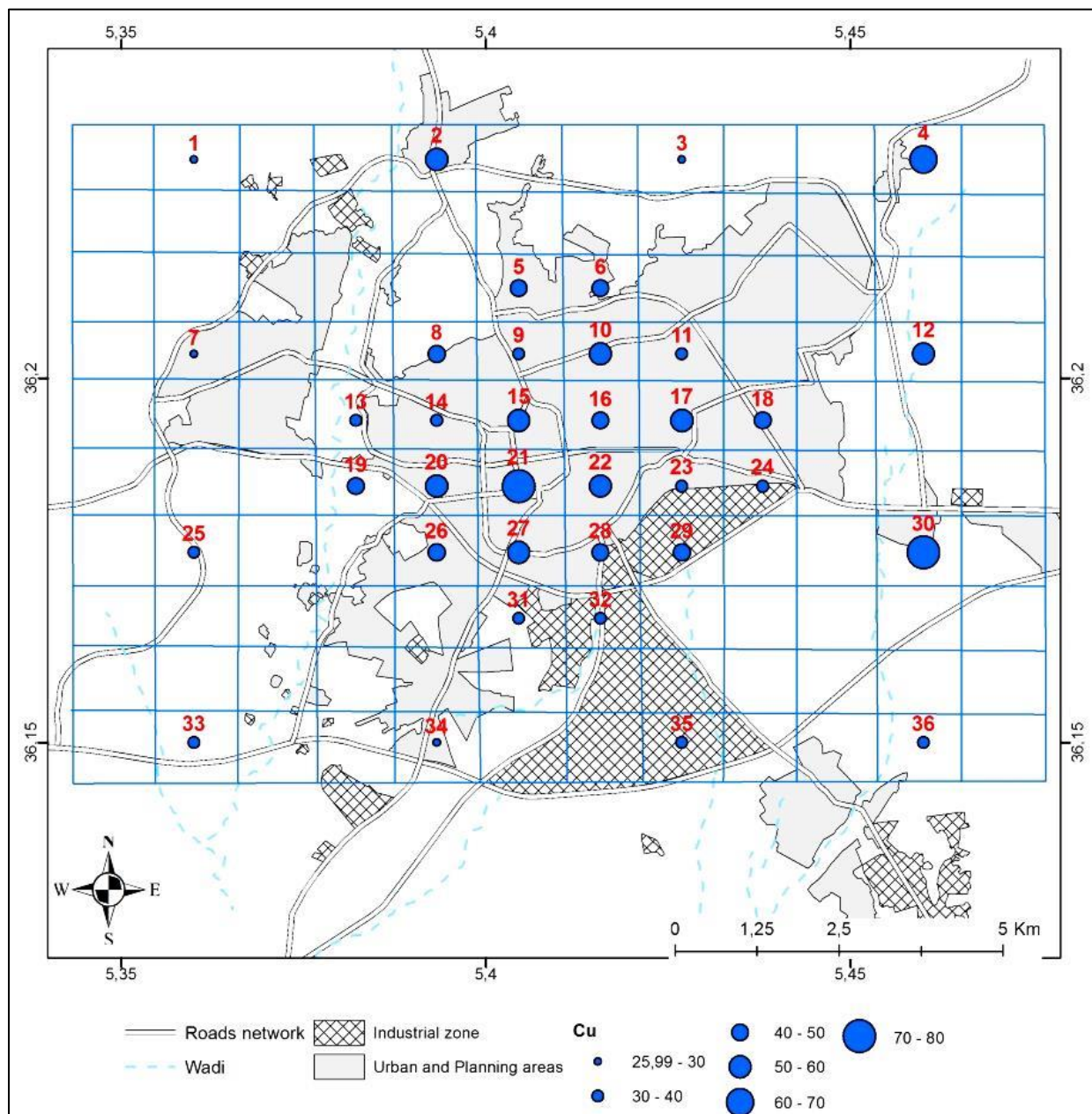


Figure II.7. Distribution spatiale du Cu dans les sols de la région de la ville de SETIF

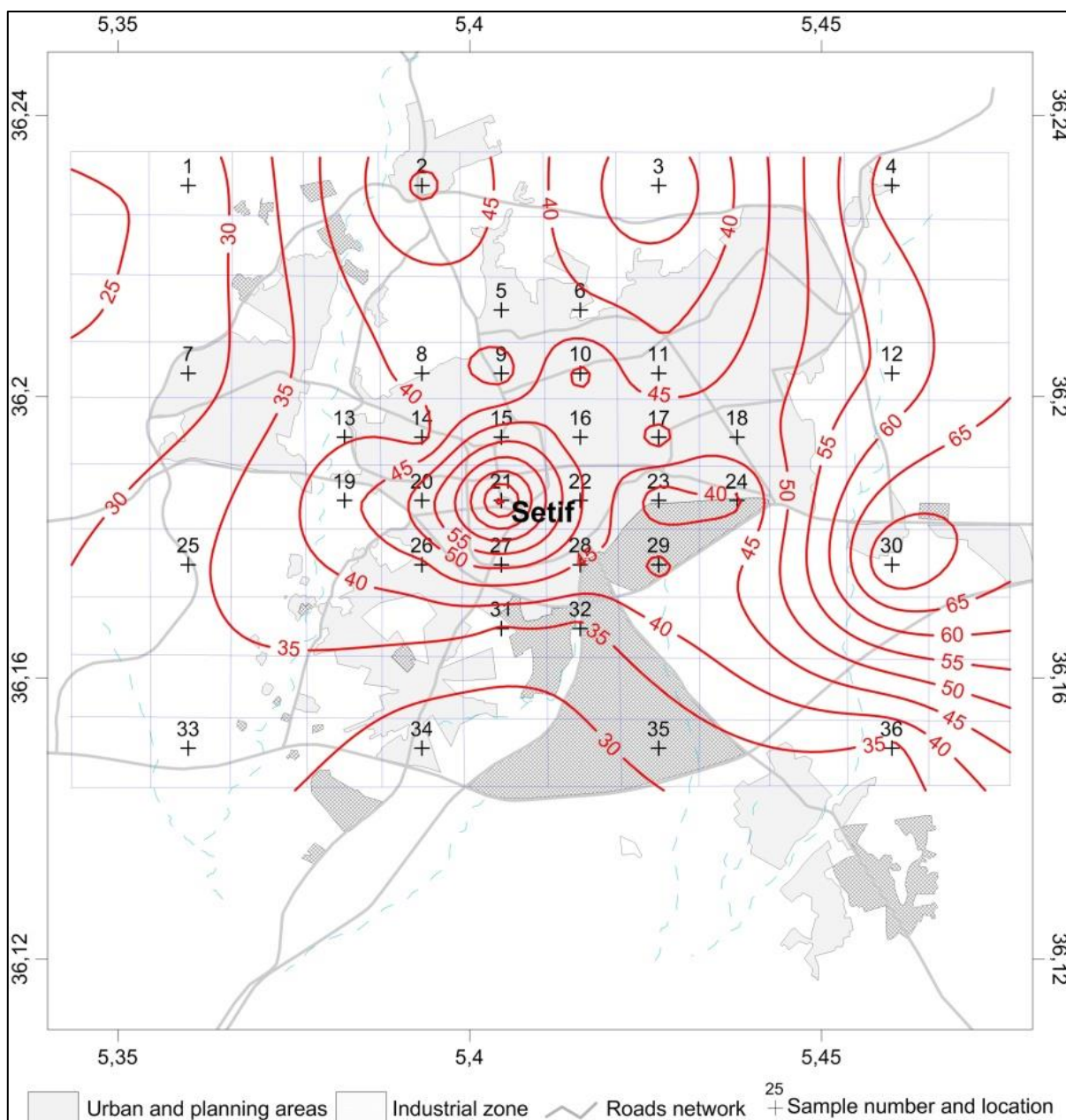


Figure II.8. Lignes d'iso-concentration du Cu dans les sols de la région de la ville de SETIF.

#### **II.2.4. Le Plomb**

Les concentrations totales de Pb présentent une médiane de  $78,262 \text{ mg kg}^{-1}$  avec une plage considérable ( $24,09$  à  $383,62 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Il est probable que dans les régions éloignées ou récemment colonisées, les concentrations totales de Pb soient inférieures à  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ , mais ailleurs, une contamination générale entre niveau moyen et élevé de  $30$  à  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  [208]. Dans notre étude, 23% des échantillons dépassaient  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , avec un maximum de  $383,621 \text{ mg Kg}^{-1}$  à la position 32. Ce point se situe à côté d'une station de distribution de carburant NAFTAL. La plupart des sols contaminés sont situés au centre-ville, les autres points sont situent dans la zone industrielle prête d'un axe routier fortement fréquenté par les véhicules, où le trafic est intense (Figure II.9). Une telle augmentation des concentrations de Pb dans les zones à trafic dense a été observée dans d'autres villes [209]. En effet, malgré la forte augmentation de l'utilisation de carburant sans plomb dans les pays européens, le niveau de Pb dans les sols urbains reste élevé en raison de la non-dégradabilité des métaux [209,210]. De plus, dans les pays dits en développement, l'essence au plomb est encore largement utilisée. Par exemple, en Algérie, 89% de la consommation d'essence est au plomb [211]. Par conséquent, la localisation des sols contaminés par le Pb montre que le trafic routier est la source la plus probable de Pb dans ces sols.

**Tableau II.7.** Concentrations de Pb dans les sols de la ville SETIF ( $\text{mg Kg}^{-1}$ ) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.

Ech	position		Pb	Ech	position		Pb
	N	E			N	E	
<b>01</b>	36° 13'48.00	5° 21'36.00	43,596	<b>19</b>	36° 11'06.71	5° 22'55.86	26,934
<b>02</b>	36° 13'48.00	5° 23'35.62	88,973	<b>20</b>	36° 11'06.71	5° 23'35.62	176,404
<b>03</b>	36° 13'48.00	5° 25'36.68	40,305	<b>21</b>	36° 11'06.71	5° 24'16.28	218,303
<b>04</b>	36° 13'48.00	5° 27'36.00	101,624	<b>22</b>	36° 11'06.71	5° 24'56.64	45,986
<b>05</b>	36° 12'44.36	5° 24'16.28	55,712	<b>23</b>	36° 11'06.71	5° 25'36.68	66,824
<b>06</b>	36° 12'44.36	5° 24'56.64	121,938	<b>24</b>	36° 11'06.71	5° 26'16.77	114,505
<b>07</b>	36° 12'11.95	5° 21'36.00	30,762	<b>25</b>	36° 10'33.94	5° 21'36.00	31,077
<b>08</b>	36° 12'11.95	5° 23'35.62	51,704	<b>26</b>	36° 10'33.94	5° 23'35.62	38,453
<b>09</b>	36° 12'11.95	5° 24'16.28	31,436	<b>27</b>	36° 10'33.94	5° 24'16.28	80,263
<b>10</b>	36° 12'11.95	5° 24'56.64	66,831	<b>28</b>	36° 10'33.94	5° 24'56.64	52,882
<b>11</b>	36° 12'11.95	5° 25'36.68	33,239	<b>29</b>	36° 10'33.94	5° 25'36.68	58,541
<b>12</b>	36° 12'11.95	5° 27'36.00	51,187	<b>30</b>	36° 10'33.94	5° 27'36.00	170,504
<b>13</b>	36° 11'39.14	5° 22'55.86	24,097	<b>31</b>	36° 10'01.33	5° 24'16.28	106,705
<b>14</b>	36° 11'39.14	5° 23'35.62	54,623	<b>32</b>	36° 10'01.33	5° 24'56.64	383,621
<b>15</b>	36° 11'39.14	5° 24'16.28	79,081	<b>33</b>	36° 09'00,00	5° 21'36.00	28,897
<b>16</b>	36° 11'39.14	5° 24'56.64	46,492	<b>34</b>	36° 09'00,00	5° 23'35.62	71,752
<b>17</b>	36° 11'39.14	5° 25'36.68	33,239	<b>35</b>	36° 09'00,00	5° 25'36.68	29,148
<b>18</b>	36° 11'39.14	5° 26'16.77	47,659	<b>36</b>	36° 09'00,00	5° 27'36.00	114,151
<b>Intervalle</b>				24,09-383,62			
<b>Moy</b>				78,262			
<b>Valeur de fond</b>				26			
<b>Limite réglementaire</b>				100			

La carte de répartition spatiale et la carte des lignes d'iso-concentration du Pb dans les zones urbaines de la ville de SETIF sont représentées dans la Figure II.9 et Figure II.10.

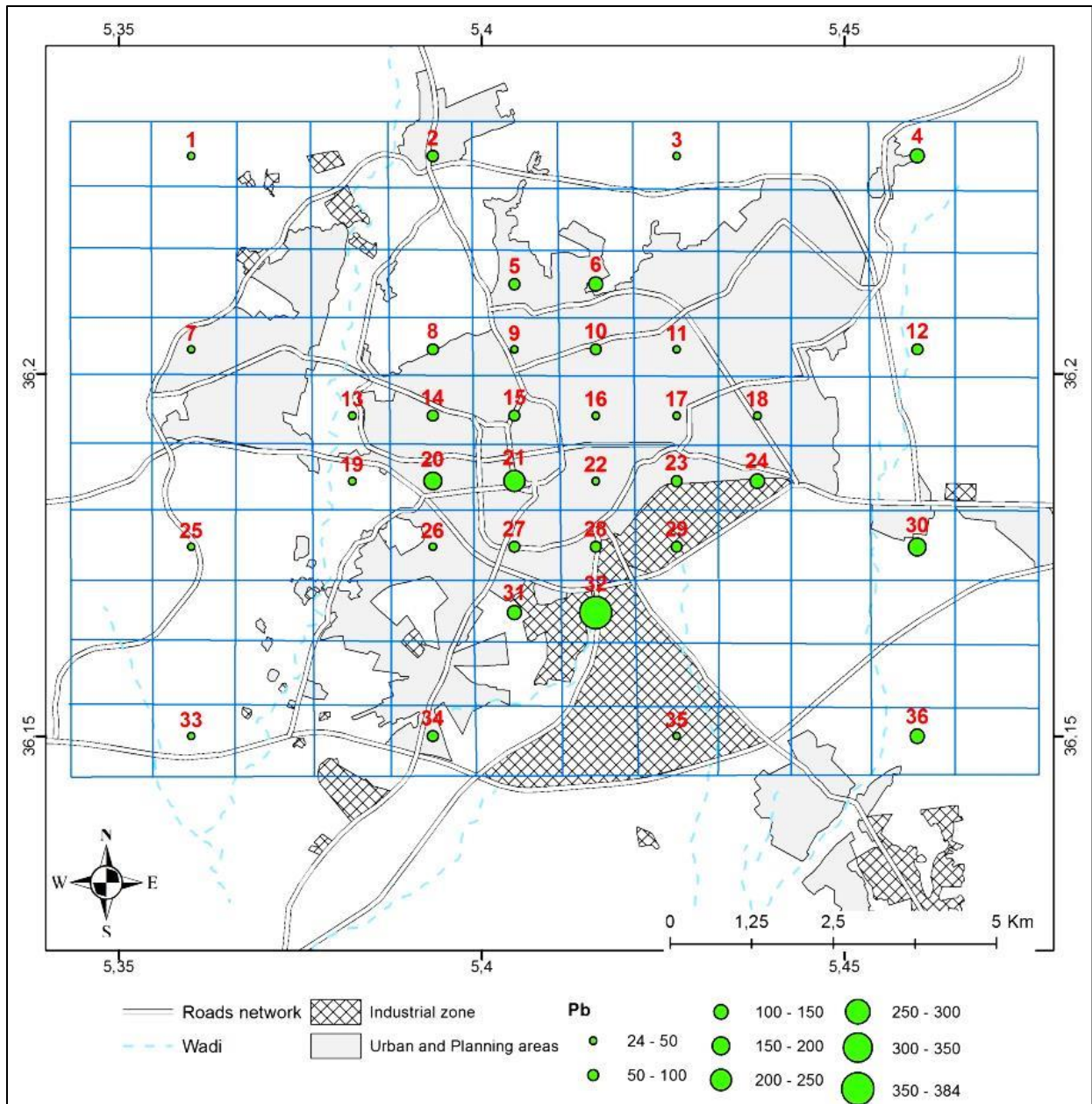


Figure II.9. Distribution spatiale du Pb dans les sols de la région de la ville de SETIF



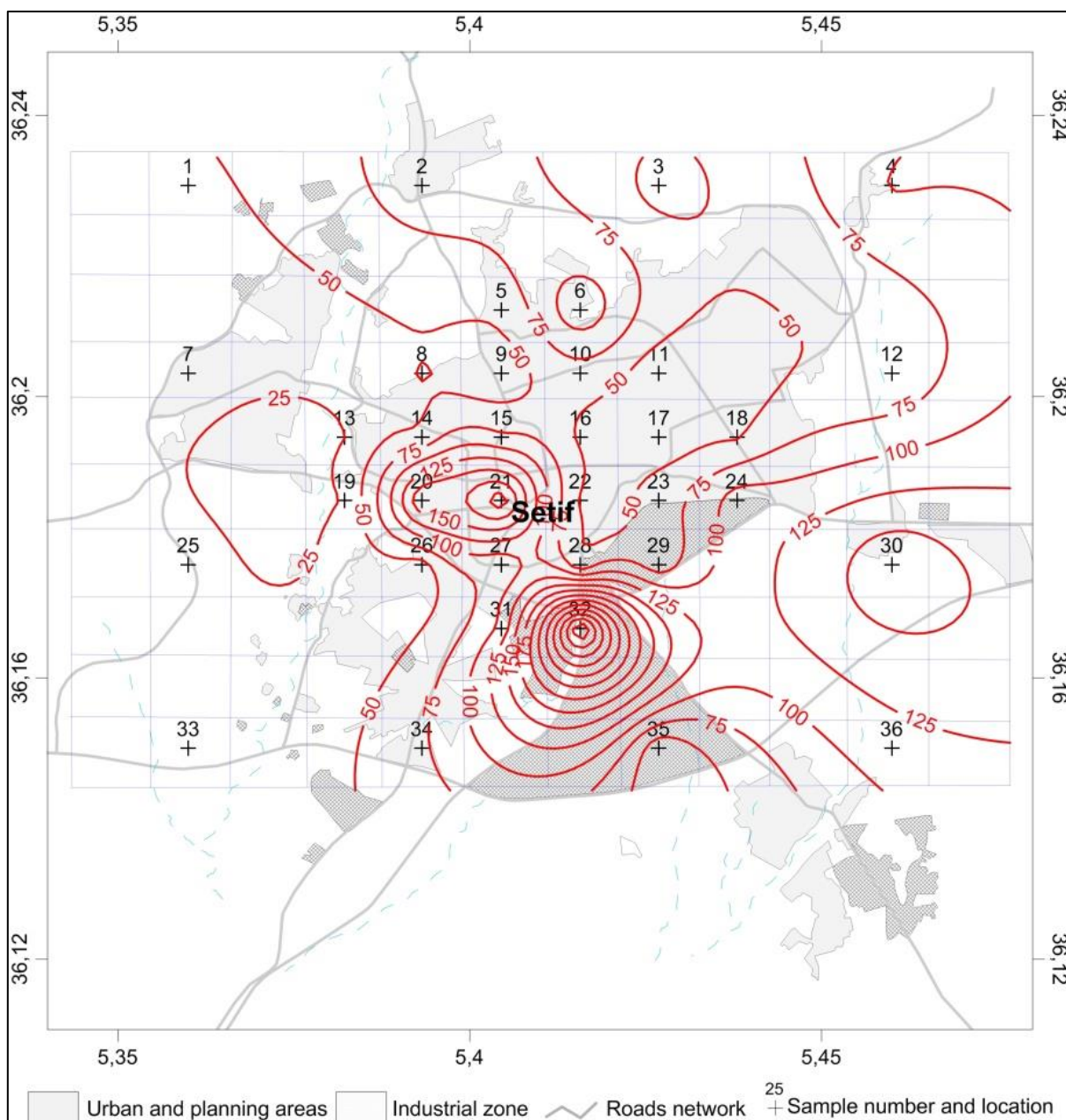


Figure II.10. Lignes d'iso-concentration du Pb dans les sols de la région de la ville de SETIF.

### II.2.5. Le Zinc

Il est porté que, les concentrations les plus élevées de Zn se trouvaient presque aux mêmes points d'échantillonnage que les valeurs les plus élevées pour le plomb. D'autres études ont montré que les concentrations urbaines de Zn pouvaient dépasser de plus de 10 fois les valeurs maximales rapportées dans cette étude [210,212]. De plus, dans notre étude, environ 59% des échantillons était supérieure à la limite applicable en France (Tableau II.8). Cela indique que la zone étudiée présente de contamination significative en Zn. Certains endroits du centre de la ville ont été pollués par du zinc (jusqu'à 632,5 mg kg<sup>-1</sup>).

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

**Tableau II.8.** Concentrations de Zn dans les sols de la ville SETIF (mg kg<sup>-1</sup>) par rapport aux limites réglementaires françaises selon AFNOR U44-041 et la valeur de fond dans le sol.

Ech	position		Zn	Ech	position		Zn
	N	E			N	E	
01	36° 13'48.00	5° 21'36.00	78,95	19	36° 11'06.71	5° 22'55.86	402,5
02	36° 13'48.00	5° 23'35.62	455,5	20	36° 11'06.71	5° 23'35.62	513,2
03	36° 13'48.00	5° 25'36.68	106,1	21	36° 11'06.71	5° 24'16.28	632,5
04	36° 13'48.00	5° 27'36.00	374,8	22	36° 11'06.71	5° 24'56.64	407,8
05	36° 12'44.36	5° 24'16.28	422,5	23	36° 11'06.71	5° 25'36.68	269,4
06	36° 12'44.36	5° 24'56.64	325,9	24	36° 11'06.71	5° 26'16.77	334,2
07	36° 12'11.95	5° 21'36.00	190,4	25	36° 10'33.94	5° 21'36.00	168,9
08	36° 12'11.95	5° 23'35.62	294,8	26	36° 10'33.94	5° 23'35.62	307,6
09	36° 12'11.95	5° 24'16.28	128,8	27	36° 10'33.94	5° 24'16.28	498,2
10	36° 12'11.95	5° 24'56.64	288,5	28	36° 10'33.94	5° 24'56.64	288,2
11	36° 12'11.95	5° 25'36.68	167,1	29	36° 10'33.94	5° 25'36.68	256,1
12	36° 12'11.95	5° 27'36.00	382,4	30	36° 10'33.94	5° 27'36.00	556,5
13	36° 11'39.14	5° 22'55.86	387,9	31	36° 10'01.33	5° 24'16.28	302,9
14	36° 11'39.14	5° 23'35.62	478,1	32	36° 10'01.33	5° 24'56.64	585,5
15	36° 11'39.14	5° 24'16.28	372,5	33	36° 09'00,00	5° 21'36.00	194,8
16	36° 11'39.14	5° 24'56.64	351,9	34	36° 09'00,00	5° 23'35.62	175,7
17	36° 11'39.14	5° 25'36.68	344,1	35	36° 09'00,00	5° 25'36.68	297,9
18	36° 11'39.14	5° 26'16.77	360,5	36	36° 09'00,00	5° 27'36.00	221,1
<b>Intervalle</b>			78,95-632,5				
<b>Moy</b>			331,2				
<b>Valeurs de fond</b>			100				
<b>Limite réglementaire</b>			300				

La carte de répartition spatiale et les lignes d'iso-concentration du Zn dans les zones urbaines de la ville de SETIF sont indiquées dans la Figure II.11 et la Figure II.12.

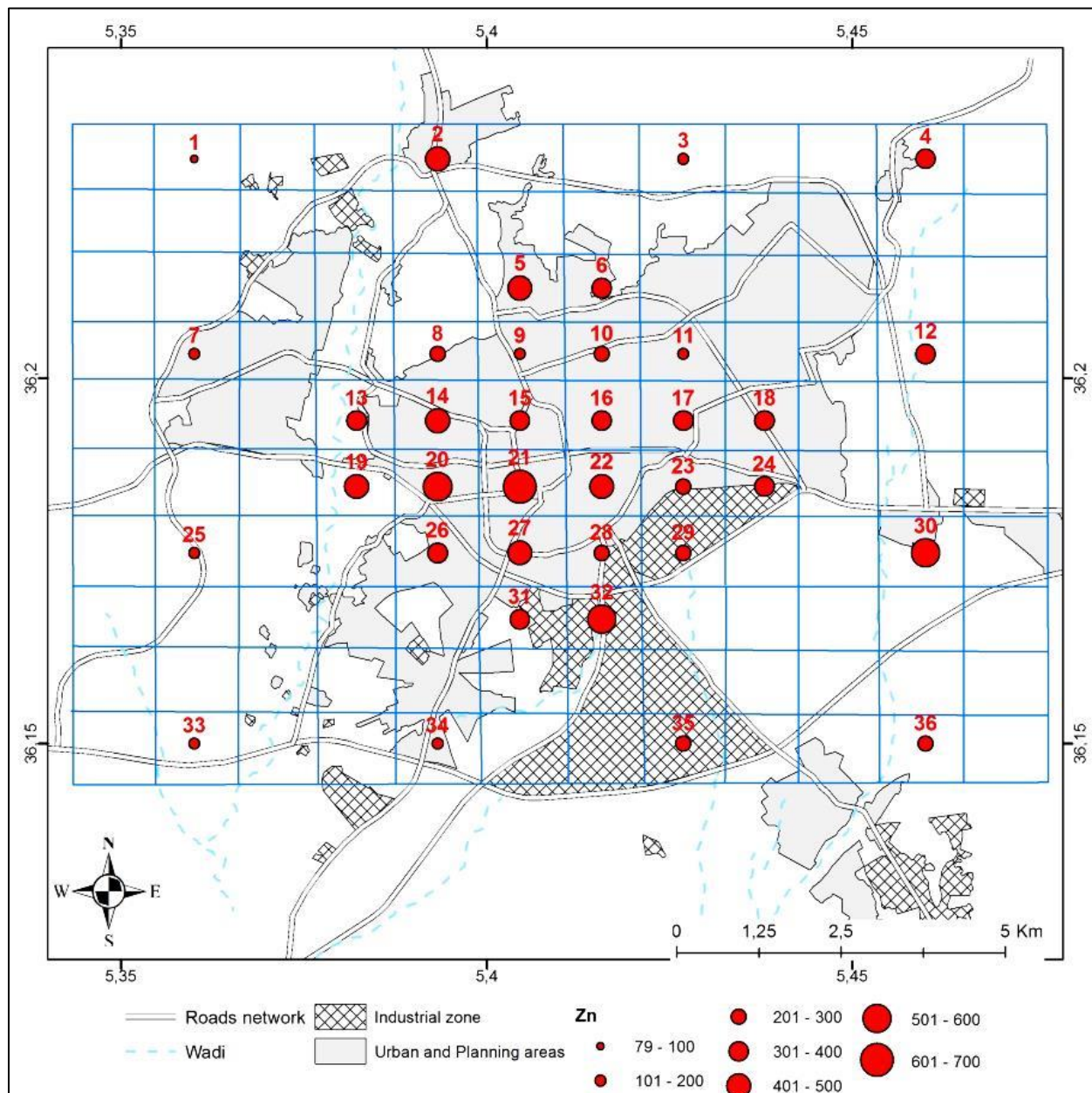


Figure II.11. Distribution spatiale du Zn dans les sols de la région de la ville de SETIF

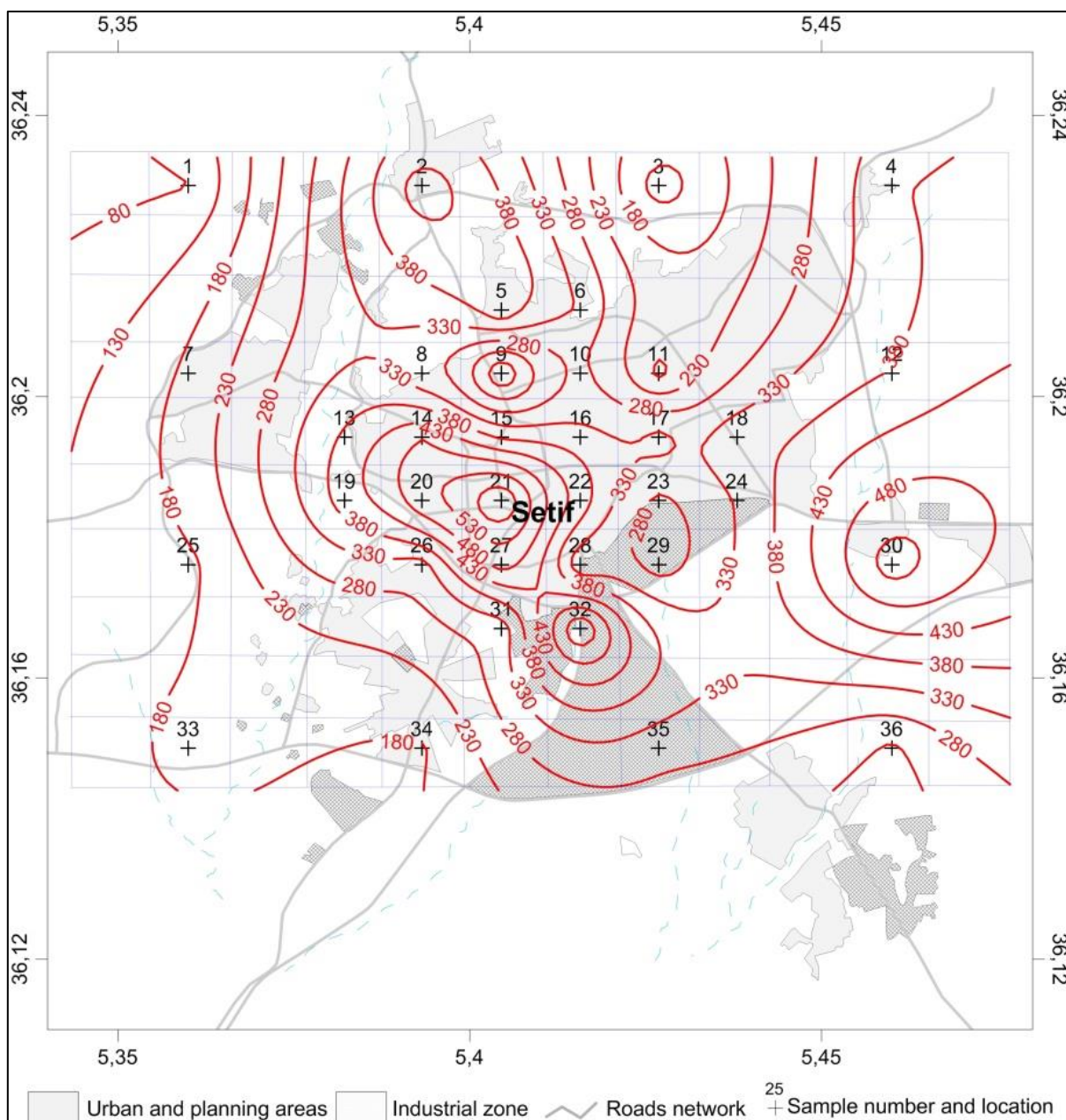


Figure II.12. Lignes d'iso-concentration du Zn dans les sols de la région de la ville de SETIF.

## II.2.6. Le Fer

Les concentrations moyennes de Fe dans les échantillons du sol de la région de la ville de SETIF varient de 573,3 à 635,3 mg kg<sup>-1</sup> (Tableau II.9). Dans cette étude, le Fe a été mesuré principalement pour servir de marqueur indirectement la teneur en oxyde de Fe dans le sol étudié, qui est connu pour affecter la rétention et le comportement chimique des métaux lourds dans les sols [213]. Les concentrations de Fe étaient significativement très élevées dans tous les échantillons de la région de la ville de SETIF. Ce qui signifie la nature du sol de cette région des hauts-plateaux d'Algérie [214].

**Tableau II.9.** Concentrations de Fe dans les sols de la ville SETIF (mg/Kg<sup>-1</sup>) par rapport à la valeur de fond dans le sol.

Ech	position		Fe	Ech	position		Fe
	N	E			N	E	
01	36° 13'48.00	5° 21'36.00	582,3	19	36° 11'06.71	5° 22'55.86	635,3
02	36° 13'48.00	5° 23'35.62	618,0	20	36° 11'06.71	5° 23'35.62	614,8
03	36° 13'48.00	5° 25'36.68	613,5	21	36° 11'06.71	5° 24'16.28	624,0
04	36° 13'48.00	5° 27'36.00	604,5	22	36° 11'06.71	5° 24'56.64	618,6
05	36° 12'44.36	5° 24'16.28	576,0	23	36° 11'06.71	5° 25'36.68	599,4
06	36° 12'44.36	5° 24'56.64	600,4	24	36° 11'06.71	5° 26'16.77	617,7
07	36° 12'11.95	5° 21'36.00	600,1	25	36° 10'33.94	5° 21'36.00	600,2
08	36° 12'11.95	5° 23'35.62	603,5	26	36° 10'33.94	5° 23'35.62	596,6
09	36° 12'11.95	5° 24'16.28	600,7	27	36° 10'33.94	5° 24'16.28	598,9
10	36° 12'11.95	5° 24'56.64	593,6	28	36° 10'33.94	5° 24'56.64	599,8
11	36° 12'11.95	5° 25'36.68	587,8	29	36° 10'33.94	5° 25'36.68	600,4
12	36° 12'11.95	5° 27'36.00	596,4	30	36° 10'33.94	5° 27'36.00	601,2
13	36° 11'39.14	5° 22'55.86	604,5	31	36° 10'01.33	5° 24'16.28	573,3
14	36° 11'39.14	5° 23'35.62	596,7	32	36° 10'01.33	5° 24'56.64	592,0
15	36° 11'39.14	5° 24'16.28	585,3	33	36° 09'00,00	5° 21'36.00	609,5
16	36° 11'39.14	5° 24'56.64	591,5	34	36° 09'00,00	5° 23'35.62	609,6
17	36° 11'39.14	5° 25'36.68	598,8	35	36° 09'00,00	5° 25'36.68	611,5
18	36° 11'39.14	5° 26'16.77	599,9	36	36° 09'00,00	5° 27'36.00	616,5
<b>Intervalle</b>			573,3-635,3				
<b>Moy</b>			602,02				
<b>Valeur de fond</b>			-				

### **III. Évaluation de la pollution par les métaux lourds**

#### **III.1. Indice de géo-accumulation (*I<sub>géo</sub>*)**

L'intervalle des valeurs de l'Indice de géo-accumulation (*I<sub>géo</sub>*) pour les métaux étudiés est très large pour tous les échantillons, ce qui confirme la variabilité des propriétés des sols et des sources de pollution des ETM [215]. Les points des zones agricoles indiquent les points les moins pollués ou les moins contaminés [216], avec des valeurs faibles pour le Cr, le Cu, le Pb et le Zn, tandis que les points d'échantillonnage au sein de la zone industrielle, affichent les valeurs d'*I<sub>géo</sub>* les plus élevées Tableau II.10.

Les valeurs minimale, maximale et moyenne de *I<sub>géo</sub>* pour chaque élément sont illustrées dans le Tableau II.11.

Les valeurs *I<sub>géo</sub>* pour le Cr et Cu dans les sols de la région de la ville de SETIF ont une médiane de -1,08 et 0,37 respectivement. Cela indique que les sols de la région de la ville de SETIF sont pratiquement non-contaminés par le Cr et non-contaminés à modérément contaminés pour le Cu [217].

La valeur de *I<sub>géo</sub>* la plus élevée pour le Cr est de 0,13 reliée au point d'échantillonnage n° 12, et de 1,19 pour le Cu sur le point d'échantillonnage n° 21.

Une pollution partielle sérieuse par le Pb et le Zn, ces derniers affichent les valeurs de *I<sub>géo</sub>* les plus élevées pour la plupart des points d'échantillonnage par rapport aux autres éléments.

Les valeurs de *I<sub>géo</sub>* pour Pb et Zn dans les sols de la ville de Sétif ont une médiane de 1,00 et 1,14 respectivement. Cela indique que les sols de la ville de SETIF présentent une contamination modérée par les métaux Pb et Zn. La valeur la plus élevée de *I<sub>géo</sub>* pour le Pb est 3,30 liée au point d'échantillonnage n° 32, et pour le Zn, le point d'échantillonnage n° 21, présente la valeur 2,08.

Le Pb et le Zn appartiennent à la catégorie des «moyennement à moyennement à fortement contaminés» à SETIF [216].

Ces résultats indiquent que les concentrations de Pb et Zn sont fortement affectées par les apports anthropiques, le ruissellement de surface et la poussière provenant de sources de contamination proches, tandis que le Cr et le Cu étaient principalement d'origine géochimique.

**Tableau II.10.** Concentrations des métaux lourds ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) et l'indice de géo-accumulation (I<sub>géo</sub>) des métaux lourds dans les sols de la région de la ville de SETIF.

Ech	Concentration				I <sub>géo</sub>			
	Cr	Cu	Pb	Zn	Cr	Cu	Pb	Zn
01	29,05	25,99	43,596	78,95	-1,66	-0,38	0,16	-0,93
02	69,12	51,40	88,973	455,5	-0,40	0,60	1,19	1,60
03	19,40	29,65	40,305	106,1	-2,24	-0,19	0,05	-0,50
04	71,78	62,87	101,624	374,8	-0,35	0,89	1,38	1,32
05	34,83	43,18	55,712	422,5	-1,39	0,35	0,51	1,49
06	48,65	41,28	121,938	325,9	-0,91	0,28	1,64	1,12
07	10,85	26,95	30,762	190,4	-3,08	-0,33	-0,34	0,34
08	85,38	41,66	51,704	294,8	-0,10	0,30	0,41	0,97
09	45,06	37,52	31,436	128,8	-1,02	0,15	-0,31	-0,22
10	59,57	51,54	66,831	288,5	-0,62	0,60	0,78	0,94
11	29,87	39,94	33,239	167,1	-1,62	0,24	-0,23	0,16
12	99,98	56,22	51,187	382,4	0,13	0,73	0,39	1,35
13	42,79	39,58	24,097	387,9	-1,10	0,22	-0,69	1,37
14	89,71	38,22	54,623	478,1	-0,03	0,17	0,49	1,67
15	27,45	53,70	79,081	372,5	-1,74	0,66	1,02	1,31
16	59,84	45,87	46,492	351,9	-0,61	0,44	0,25	1,23
17	54,86	52,24	33,239	344,1	-0,74	0,62	-0,23	1,20
18	45,92	47,82	47,659	360,5	-0,99	0,50	0,29	1,27
19	37,58	44,36	26,934	402,5	-1,28	0,39	-0,53	1,42
20	55,43	52,80	176,404	513,2	-0,72	0,64	2,18	1,77
21	41,34	77,25	218,303	632,5	-1,15	1,19	2,48	2,08
22	47,39	50,29	45,986	407,8	-0,95	0,57	0,24	1,44
23	29,63	36,71	66,824	269,4	-1,63	0,11	0,78	0,84
24	35,64	38,98	114,505	334,2	-1,36	0,20	1,55	1,16
25	36,71	34,25	31,077	168,9	-1,32	0,01	-0,33	0,17
26	40,85	43,89	38,453	307,6	-1,16	0,37	-0,02	1,04
27	36,23	50,94	80,263	498,2	-1,34	0,59	1,04	1,73
28	15,58	44,42	52,882	288,2	-2,55	0,39	0,44	0,94
29	23,09	46,26	58,541	256,1	-1,99	0,45	0,59	0,77
30	48,71	75,58	170,504	556,5	-0,91	1,16	2,13	1,89
31	30,85	34,43	106,705	302,9	-1,57	0,02	1,45	1,01
32	18,64	33,77	383,621	585,5	-2,30	-0,01	3,30	1,96
33	36,55	33,52	28,897	194,8	-1,32	-0,02	-0,43	0,38
34	41,83	26,99	71,752	175,7	-1,13	-0,33	0,88	0,23
35	39,39	31,72	29,148	297,9	-1,22	-0,10	-0,42	0,99
36	21,11	33,49	114,151	221,1	-2,12	-0,02	1,55	0,56

**Tableau II. 11.** Concentrations (min-max) des métaux lourds ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) et Igéo (min-max) des soles de la ville de SETIF

Eléments	Nombre des Ech	Concentration			Valeurs de fond	Igéó		
		Min	Moy	Max		Min	Moy	Max
Cr	36	10,85	43,35	99,98	61	-3,08	-1,08	0,13
Cu	36	25,99	43,75	77,58	22,6	-0,38	0,37	1,19
Pb	36	24,09	78,262	383,62	26	-0,70	1,00	3,30
Zn	36	78,95	331,2	632,5	100	-0,93	1,14	2,08

### III.2. Indice de pollution (IP)

Les valeurs de l'Indice de pollution (IP) pour tous les métaux lourds de la zone étudiée sont présentées au Tableau II.12. L'IP variait considérablement d'un métal à l'autre. Dans ce travail, les valeurs de l'IP ont été classées comme faibles ( $\text{IP} < 1$ ), modérées ( $1 < \text{IP} \leq 3$ ) et élevées ( $\text{IP} > 3$ ) [218]. Comme les valeurs IP sont calculées comme le rapport entre la concentration de métal dans l'échantillon et la valeur médiane de fond, il peut en résulter une valeur inférieure à un.

Les valeurs de IP pour le Pb dans les sols de la région de la ville de SETIF variaient de 0,93 à 14,75 avec environ 33% des échantillons analysés présentant un IP élevé pour le Pb.

Le Cuivre présente une contamination faible (valeurs IP élevées 5,5% des échantillons) avec des valeurs de IP comprises entre 1,15 à 3,42. Ainsi le Chrome présente une faible contamination avec des valeurs de IP comprises entre 0,18 à 1,64 (valeurs IP élevées 0% des échantillons), ces valeurs indiquant qu'il n'y avait pas de pollution évidente de ces métaux lourds dans la zone analysée.

Les valeurs de IP pour le Zn dans les sols de la région de la ville de SETIF variaient de 0,79 à 6,33 avec environ 56% des échantillons analysés présentant un IP élevé.

Ces données indiquent que la pollution au Pb et Zn est très remarquable dans les sols de la région de la ville de SETIF.

Une évaluation détaillée de la carte d'échantillonnage indique que les échantillons riches en Pb et Zn sont situés non seulement à côté des routes principales, mais aussi à proximité des zones industrielles, principalement dans la partie sud de la zone étudiée, indiquant qu'il existe deux types de sources de pollution pour ces éléments, l'une liée au trafic véhiculaire, comme c'est le cas pour les échantillons 20 et 21, et l'autre pour les activités industrielles, pour les échantillons 30 et 32.



**Tableau II. 12.** Position et l'index de pollution (IP) des métaux lourds dans les sols de la région de la ville de SETIF.

Ech	Position		IP			
	N	E	Cr	Cu	Pb	Zn
01	36° 13'48.00	5° 21'36.00	0,48	1,15	1,68	0,79
02	36° 13'48.00	5° 23'35.62	1,13	2,27	3,42	4,56
03	36° 13'48.00	5° 25'36.68	0,32	1,31	1,55	1,06
04	36° 13'48.00	5° 27'36.00	1,18	2,78	3,91	3,75
05	36° 12'44.36	5° 24'16.28	0,57	1,91	2,14	4,23
06	36° 12'44.36	5° 24'56.64	0,80	1,83	4,69	3,26
07	36° 12'11.95	5° 21'36.00	0,18	1,19	1,18	1,90
08	36° 12'11.95	5° 23'35.62	1,40	1,84	1,99	2,95
09	36° 12'11.95	5° 24'16.28	0,74	1,66	1,21	1,29
10	36° 12'11.95	5° 24'56.64	0,98	2,28	2,57	2,89
11	36° 12'11.95	5° 25'36.68	0,49	1,77	1,28	1,67
12	36° 12'11.95	5° 27'36.00	1,64	2,49	1,97	3,82
13	36° 11'39.14	5° 22'55.86	0,70	1,75	0,93	3,88
14	36° 11'39.14	5° 23'35.62	1,47	1,69	2,10	4,78
15	36° 11'39.14	5° 24'16.28	0,45	2,38	3,04	3,73
16	36° 11'39.14	5° 24'56.64	0,98	2,03	1,79	3,52
17	36° 11'39.14	5° 25'36.68	0,90	2,31	1,28	3,44
18	36° 11'39.14	5° 26'16.77	0,75	2,12	1,83	3,61
19	36° 11'06.71	5° 22'55.86	0,62	1,96	1,04	4,03
20	36° 11'06.71	5° 23'35.62	0,91	2,34	6,78	5,13
21	36° 11'06.71	5° 24'16.28	0,68	3,42	8,40	6,33
22	36° 11'06.71	5° 24'56.64	0,78	2,23	1,77	4,08
23	36° 11'06.71	5° 25'36.68	0,49	1,62	2,57	2,69
24	36° 11'06.71	5° 26'16.77	0,58	1,72	4,40	3,34
25	36° 10'33.94	5° 21'36.00	0,60	1,52	1,20	1,69
26	36° 10'33.94	5° 23'35.62	0,67	1,94	1,48	3,08
27	36° 10'33.94	5° 24'16.28	0,59	2,25	3,09	4,98
28	36° 10'33.94	5° 24'56.64	0,26	1,97	2,03	2,88
29	36° 10'33.94	5° 25'36.68	0,38	2,05	2,25	2,56
30	36° 10'33.94	5° 27'36.00	0,80	3,34	6,56	5,57
31	36° 10'01.33	5° 24'16.28	0,51	1,52	4,10	3,03
32	36° 10'01.33	5° 24'56.64	0,31	1,49	14,75	5,86
33	36° 09'00,00	5° 21'36.00	0,60	1,48	1,11	1,95
34	36° 09'00,00	5° 23'35.62	0,69	1,19	2,76	1,76
35	36° 09'00,00	5° 25'36.68	0,65	1,40	1,12	2,98
36	36° 09'00,00	5° 27'36.00	0,35	1,48	4,39	2,21

### **III.3. Indice de pollution métallique intégré IPI**

L'indice de pollution métallique intégré (IPI) de tous les échantillons analysés variaient de 0,12 à 30,91, ou la valeur d'IPI maximale est reliée au point d'échantillonnage n° 21 (N /36° 11'06.71 ; E/5° 24'16.28) (Tableau II.13). La distribution spatiale de l'IPI est présentée dans la Figure II.13 et II. 14.

L'évaluation des données montre que la qualité du sol de la région de la ville de SETIF a clairement été contaminée. Environ 28% de tous les échantillons analysés présentaient des niveaux de pollution élevés avec un IPI supérieur à 5. Ces points sont situés au centre de la ville ou la forte circulation routière jointe à la forte augmentation de la population est Il y a une tendance claire dans la distribution des valeurs de l'IP et de l'IPI dans la zone étudiée, qui est exposée à une urbanisation rapide et incontrôlée.

**Tableau II. 13.** *Position et l'indice de pollution métallique intégré (IPI) des métaux lourds dans les sols de la région de la ville de SETIF.*

Ech	Position		IPI
	N	E	
01	36° 13'48.00	5° 21'36.00	0,18
02	36° 13'48.00	5° 23'35.62	10,00
03	36° 13'48.00	5° 25'36.68	0,17
04	36° 13'48.00	5° 27'36.00	12,02
05	36° 12'44.36	5° 24'16.28	2,46
06	36° 12'44.36	5° 24'56.64	5,60
07	36° 12'11.95	5° 21'36.00	0,12
08	36° 12'11.95	5° 23'35.62	3,78
09	36° 12'11.95	5° 24'16.28	0,48
10	36° 12'11.95	5° 24'56.64	4,15
11	36° 12'11.95	5° 25'36.68	0,46
12	36° 12'11.95	5° 27'36.00	7,68
13	36° 11'39.14	5° 22'55.86	1,11
14	36° 11'39.14	5° 23'35.62	6,23
15	36° 11'39.14	5° 24'16.28	3,04
16	36° 11'39.14	5° 24'56.64	3,13
17	36° 11'39.14	5° 25'36.68	2,29
18	36° 11'39.14	5° 26'16.77	2,63
19	36° 11'06.71	5° 22'55.86	1,27
20	36° 11'06.71	5° 23'35.62	18,52
21	36° 11'06.71	5° 24'16.28	30,91
22	36° 11'06.71	5° 24'56.64	3,14
23	36° 11'06.71	5° 25'36.68	1,37
24	36° 11'06.71	5° 26'16.77	3,67
25	36° 10'33.94	5° 21'36.00	0,46
26	36° 10'33.94	5° 23'35.62	1,48
27	36° 10'33.94	5° 24'16.28	5,11
28	36° 10'33.94	5° 24'56.64	0,75
29	36° 10'33.94	5° 25'36.68	1,12
30	36° 10'33.94	5° 27'36.00	24,41
31	36° 10'01.33	5° 24'16.28	2,41
32	36° 10'01.33	5° 24'56.64	9,98
33	36° 09'00,00	5° 21'36.00	0,48
34	36° 09'00,00	5° 23'35.62	1,00
35	36° 09'00,00	5° 25'36.68	0,76
36	36° 09'00,00	5° 27'36.00	1,26

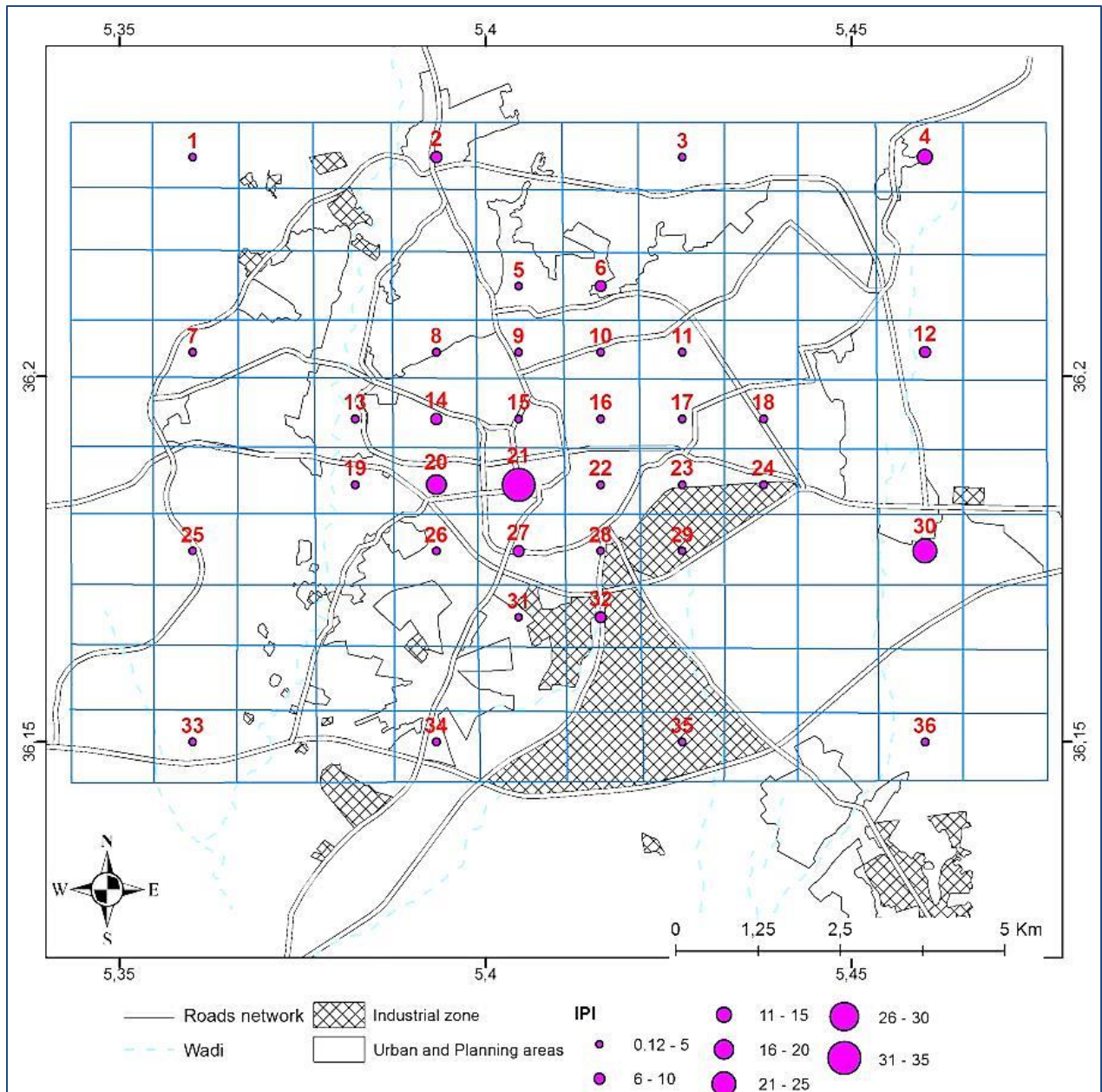


Figure II. 13. Distribution spatiale de IPI dans les sols de la région de la ville de SETIF

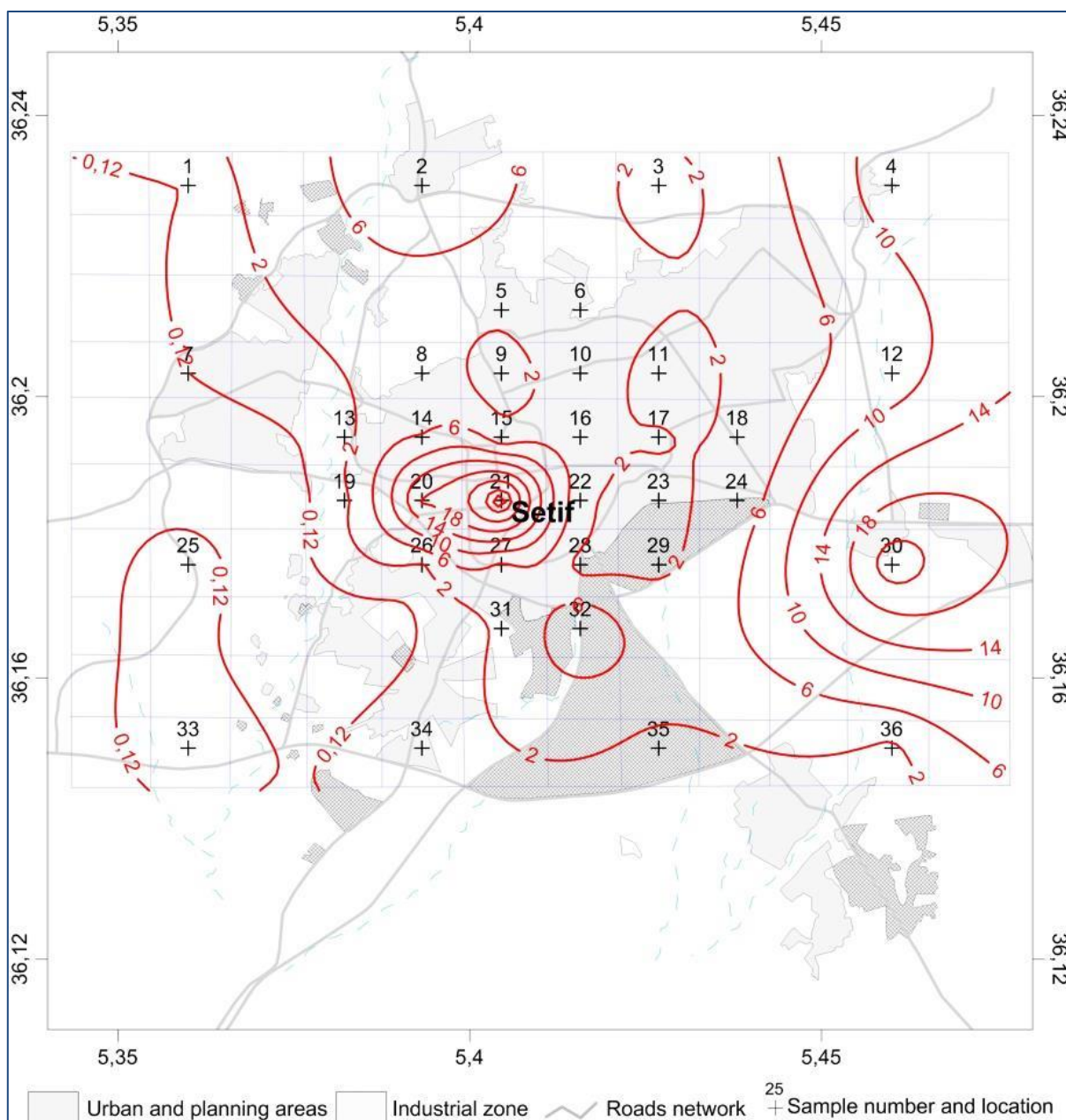
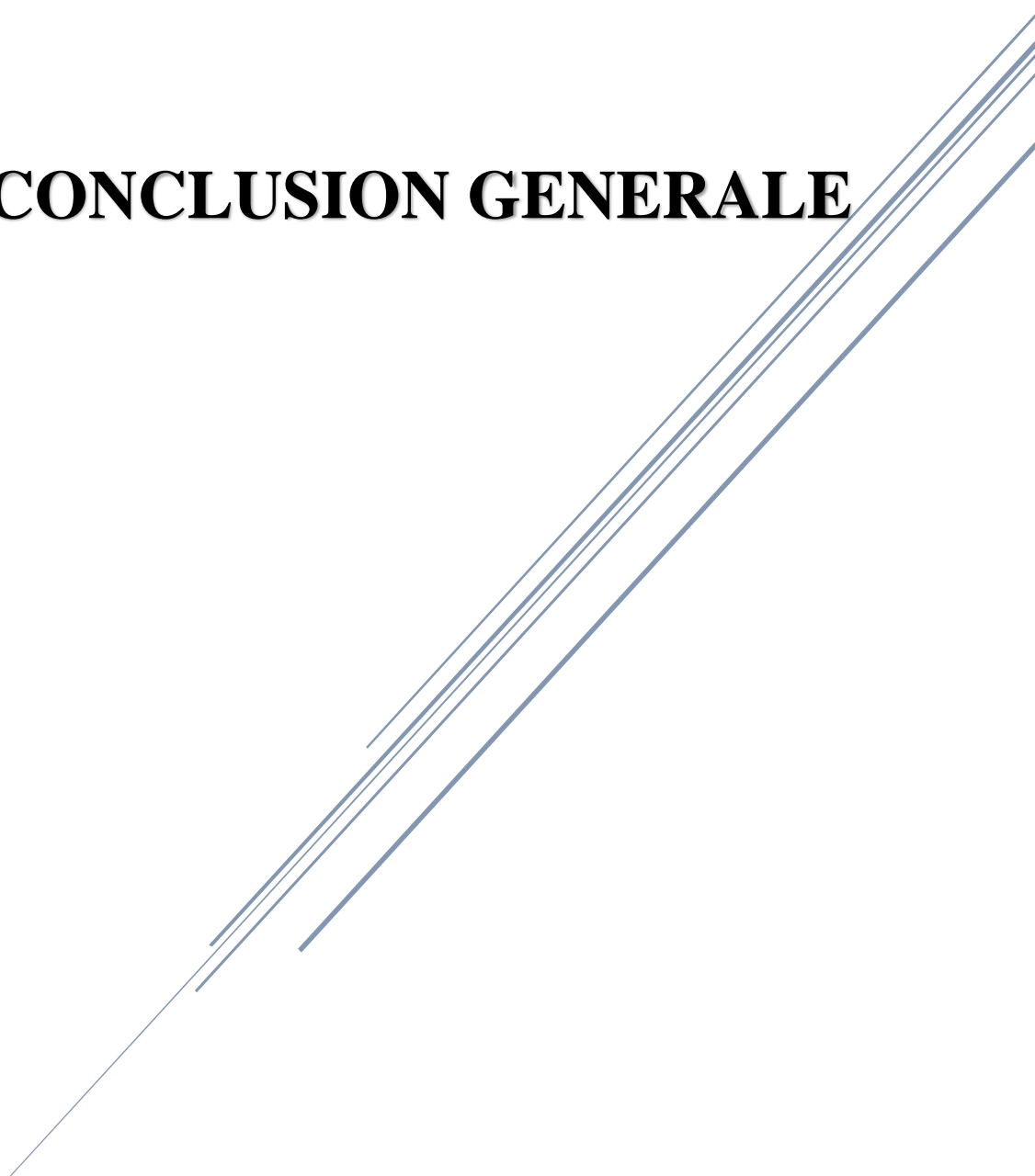


Figure II. 14. Lignes d'iso-courbes de IPI dans les sols de la région de la ville de SETIF.

# **CONCLUSION GENERALE**



**CONCLUSION GENERALE**

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

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

Les résultats de caractérisation physicochimiques qui ont été réalisés pour 16 échantillons de sol basés sur une grille régulière de 3x3 km permettent de dire que le sol de SETIF est alcalin et pauvre en matière organique. La valeur de  $\text{CaCO}_3$  est entre 20,22% et 44,94% avec une moyenne de 33,59%, ce qui signifie que le sol est fortement calcaire.

Les teneurs en azote total obtenues au cours de notre étude varient entre une valeur minimale de l'ordre de 0,014 %, et une concentration maximale de 0,042 % et une moyenne de 0,028 ; ces valeurs faibles sont dues aux activités biologiques et la mobilité de l'azote dans le sol sous l'effet des eaux de précipitations totales qui provoque son lixiviation dans le sol.

Un nombre de 36 échantillons des sols urbains prélevés dans la région de la ville de SETIF ont été analysés pour déterminer la teneur des ETM à savoir ; le Cd, Cr, Cu, Pb, Zn et Fe. Les concentrations de Cr et de Cu étaient similaires aux valeurs de fond, tandis que les concentrations de Pb et de Zn dépassaient leur valeur correspondante. Cependant, les concentrations totales de Cd dans 100% des échantillons étaient inférieures à la limite de détection  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ . Les concentrations moyennes de Fe dans les échantillons du sol varient de 573,3 à 635,3  $\text{mg kg}^{-1}$ . Dans cette étude, le Fe a été mesuré principalement pour servir de marqueur indirectement la teneur en oxyde de Fe dans le sol étudié. Les concentrations de Fe étaient significativement très élevées dans tous les échantillons de la région, ce qui signifie la nature du sol de cette région des hauts-plateaux d'Algérie.

Les résultats des concentrations des ETM dans les sols urbains de la ville de SETIF combinées et des schémas de distribution spatiale des ETM ont indiqué que les activités industrielles et les émissions des véhicules étaient les sources les plus importantes de contamination par le Pb et le Zn, alors que les concentrations étaient dominées par les matériaux parents du sol. Les contaminations par ETM dans les sols urbains ont été évaluées à l'aide de l'indice de géo-accumulation (*I<sub>géo</sub>*), l'indice de pollution (IP) et l'indice de pollution intégrés (IPI), respectivement. Il n'y avait pas de contamination de Cr et Cu évidente, mais environ 80% et 87% des échantillons de sol étaient moyennement ou fortement contaminés

par le Pb et le Zn, respectivement. Les échantillons de sol dans les zones urbaines les plus anciennes présentaient une contamination en métaux modérée ou élevée en raison d'activités anthropiques intensives et d'une accumulation à long terme des ETM. En revanche, les échantillons de sol de zones urbaines plus récentes présentaient une pollution relativement moins élevée.

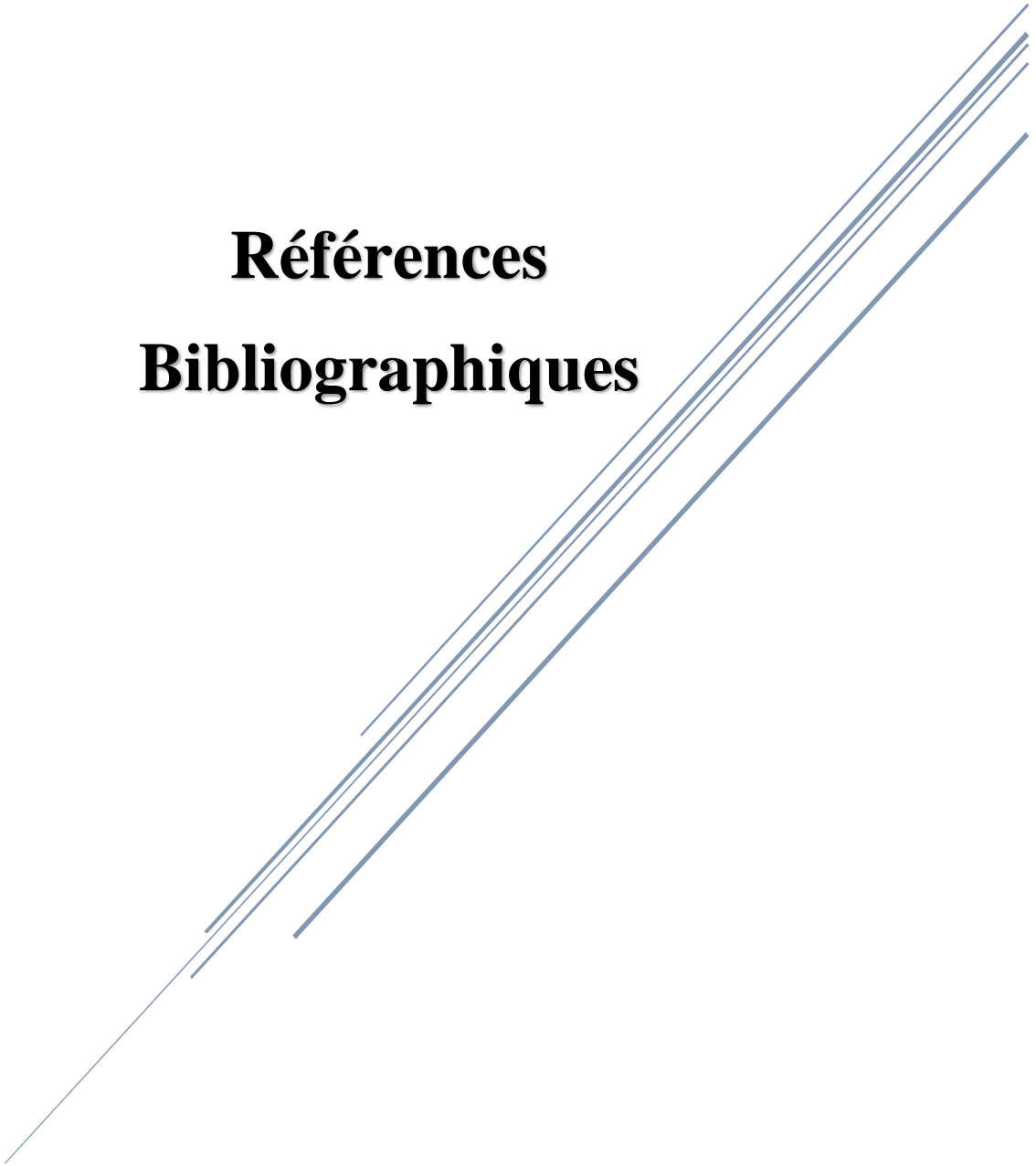
Les échantillons de cette étude ont été prélevés en 2015, une deuxième collecte sera programmée dans dix ans avec 100 échantillons de sol basés sur une grille régulière de 1x1km pour faire une étude comparative de pollution surtout avec la non utilisation du diesel sans plomb déclarée par l'état algérienne l'année en cours et la création d'une cartographie détaillée.

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

Le sujet étudié a abouti à une publication internationale de catégorie A, dans le journal : Arabian Journal of Geosciences.



**Références**  
**Bibliographiques**



## REFERENCES

- [1] E. De Miguel, I. Irribarren, E. Chacón, A. Ordoñez, S. **2007**. Charlesworth, Risk-based evaluation of the exposure of children to trace elements in playgrounds in Madrid (Spain), *Chemosphere* 66: 505–513.
- [2] E. De Miguel, M.J. de Grado, J.F. Llamas, A. Martín-Dorado, L.F. Mazadiego, **1998**. The overlooked contribution of compost application to the trace elements load in the urban soils of Madrid (Spain), *Science of the Total Environment* 215: 113–122.
- [3] L. Ferreira-Baptista, E. De Miguel, **2005**. Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: a tropical urban environment, *Atmospheric Environment* 39: 4501–4512.
- [4] Bohn, H.L., McNeal, B.L., OConnor, A.G., **1985**. *Soil Chemistry*, second ed. Wiley-Inter Science Publications, New York, USA.
- [5] Kirpichtchikova, T.A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M.A., Jacquet, T., **2006**. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 70, 2163–2190.
- [6] Alloway, B.J. et Ayres, D.C., **1997**. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, p394.
- [7] Runnels, D.D., Sheperd, T.A. et Angino, E.E., **1992**. Metals in water, determining natural background concentrations in mineralized areas. *Environmental Science and Technology*, 26(12): 2316-2323.
- [8] Callender, E., **2003**. *Heavy Metals in the Environment-Historical Trends*. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry*. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, p. 67-105.
- [9] Cotran, R.S., Kumar, V. et Robbins, S.L., **1990**. *Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional*. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, p 499-546.
- [10] Fergusson, J.E., **1990**. *The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects*, 1. Pergamon Press, Oxford, p 614.
- [11] Alloway, B.J. et Ayres, D.C., **1997**. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, p 394.
- [12] Belkacem Ouchene and Aurora Moroncini, **2018**. *De l'économie socialiste à l'économie de marché : l'Algérie face à ses problèmes écologiques*, Vertigo - la revue électronique en sciences de l'environnement.18 (2).
- [13] APS (Algérie presse service). 28 septembre **2020**.
- [14] Premier rapport du conseil sur la qualité de l'environnement de la maison blanche, **1965**. In Ramade F, 2002- *dictionnaire encyclopédique de l'écologie et de science de l'environnement*. Ed, EDISCIENCE Internationale, p : 651.

- [15] X. Zhang, F. Lin, M. Wong, X. Feng, K. Wang, 2009. Identification of soil heavy metal sources from anthropogenic activities and pollution assessment of Fuyang County, China, *Environmental Monitoring and Assessment* 154: 439–449.
- [16] Bodin N, *Origine et devenir des polluants organiques persistants (POP) dans les écosystèmes marins*. IRD – UMR 212 EME.
- [17] UDC Consortium. *Classification décimale universelle*, Index. p230-231.
- [18] Md. Saiful Islam, Ram Proshad, Mohammad Asadul Haque, Md. Fazlul Hoque, Md. Shahin Hossin & Md. Nazirul Islam Sarker., 2018. Assessment of heavy metals in foods around the industrial areas: health hazard inference in Bangladesh *Geocarto International*, 35 (3): 280-295.
- [19] Ramade F, 1993. *Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et de science de l'environnement*. Ed, EDISCIENCE Internationale, Paris, 153.
- [20] NF ISO 15799 (X31-603), 2004. Qualité du sols–Lignes directrices relatives à la caractérisation écotoxicologique des sols et des matériaux du sol.
- [21] Loska, K., Wiechula, D., Korus, I., 2004. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* 30, 159-165.
- [22] Mirsal, IA. 2008. *Soil pollution*, 2nd ed. Springer, Berlin.
- [23] M. K. Andersen, K. Raulund Rasmussen, H. C.B. Hansen, B. W. Strobel, 2002. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *European Journal of Soil Science* 53:491-502.
- [24] F. Li, Z. Fan, P. Xiao, O. Kokyo, X. Ma, W. Hou, 2009. Contamination, chemical speciation and vertical distribution of heavy metals in soils of an old and large industrial zone in Northeast China, *Environmental Geology* 57: 1815–1823.
- [25] Alloway, B.J., 1995b. Cadmium. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, pp. 122-151.
- [26] Raoul Calvet. 2003. *Le sol : propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces*. Editions France Agricole/ Dunod, pp : 82-86,96,142,143,393,456,511.
- [27] Guymon, G.L., 1994. *Unsaturated Zone Hydrology*. Prentice Hall, Englewood Cliffs. p 210.
- [28] Clapp, R.B. et Hornberger, M., 1978. Empirical equations for some soil hydraulic properties, *Water Resources Research* 14(4): 601-604.
- [29] Morel-Seytoux, Kluwer., 1989. *Nato Advanced Research Workshop*, 1988, Arles (France) *Unsaturated Flow in Hydrologic Modeling, Theory and Practice* éd., Academic Publishers.p.531.

- [30] Sposito, G., **1989**. *The chemistry of soil*, New York : Oxford University Press Inc., p 277.
- [31] Calvet, R., **2000**. *Le sol propriétés et fonctions, constitution et structure, phénomènes aux interfaces*. Tome 1. Edition France Agricole. Paris (France), 83-90.
- [32] Ksiezopolska, A., **2002**. Physico-chemical characterization of organic-mineral complexes. *World Congress of Soil Science*. 17: 14-21.
- [33] Flogeac, K., **2004**. *Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaire par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques*. Thèse doctorat (université de Reims Champagne-Ardenne). Chapitre 1 (p10-20).
- [34] Quénéa, K., **2004**. *Etude structurale et dynamique des fractions lipidiques et organiques réfractaires de sols d'une chronoséquence forêt/maïs (CESTAS, Sud-ouest de la France)*. Thèse de Doctorat. Université de Paris 6 (France).
- [35] Atlas, R.M. et Bartha, R., **1992**. *Microbial ecology*. Fundamentals and applications. 3<sup>rd</sup> edition. The Benjamin/Cummings Publishing Company. San Francisco, California (USA), p 563.
- [36] Alloway, B.J., **1992**. *Heavy metals in soil*. B.J. Alloway Eds, p 339.
- [37] Li, L.Y., Li, R.S., **2000**. The role of clay minerals and the effect of H<sup>+</sup> ions on removal of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>) from contaminated soils. *Can. Geotech*. 37(2): 296-307.
- [38] Y. Lu, Z. Gong, G. Zhang, W. Burghardt, **2003**. Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China, *Geoderma*. 115: 101–111.
- [39] Drever, J.I., **1988**. *The geochemistry of natural waters*, Prentice Hall, Inc.p 437.
- [40] Bliefert, C., Perraud, R., **2001**. *Chimie de l'environnement Air-Eau-Sols, déchets*. Edition, Paris ; Bruxelles : De Boeck université. Chapitre 21 (p 343-350) et chapitre 22 (p 359-360).
- [41] Roussel, T., **2001**. *Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du Laboratoire Meuse Haute-Marne*. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 2.
- [42] Sposito, G., **1989**. *The chemistry of soil*, New York : Oxford University Press Inc., p 277.
- [43] Stevenson, F.J., **1994**. *Humus Chemistry – Genesis, composition, Reactions*. John Wiley & sons, INC., new York, 2nd edition, p 496.
- [44] Artiola-Fortuny, J. et Fuller, W.H., **1982**. Adsorption of some mono-hydroxybenzene derivatives by soils. *Soil Science*. 133: 218-227.
- [45] Paul, E.A., et Clark, F.E., **1996**. *Soil microbiology and biochemistry*. 2nd edition. Academic Press. San Diego, California (USA), p 340.

- [46] Robert, M., 1996. *Le sol : Interface dans l'environnement, ressource pour le développement*. Paris : Masson. p 244.
- [47] Stengel, P., Gelin, S., Coord., 1998. *Sol : interface fragile*, Institut National de La Recherche Agronomique).
- [48] Atteia, O., 2005. *Chimie et pollutions des eaux souterraines*. Editions TEC & doc, Lavoisier. Chapitre 2 (p 18-19).
- [49] Diehl, R., 1974. *Agriculture générale* .Ed.J.B ,Baillière, Paris, p 396.
- [50] Dommergues, Y., Angouvent, P., 1977. *La biologie des sols*. 2ème éd, (Presse Universitaire France). Réédition numérique FeniXX, p 144.
- [51] Prescott, C.E., Chappell, H.N. and Vesterdal. L., 1999. *Nitrogen turn- over in forest floors of coastal Douglas-fir along a gradient in soil nitrogen capital*. Ecology (In press).
- [52] Islam, K.R. and Wright, S.R., 2006. *Microbial communities*. In: R.R. Lal (Editor), Encyclopedia of Soil Science. CRC Press.
- [53] Dridi-Dhaouadi, S., 1997. *Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures polyaromatiques en milieux poreux naturelle saturés : Expérience en colonne et modélisation des processus d'équilibre et des cinétiques d'interactions*. Thèse (docteur de l'INPL). Chapitre 1 (p 13-17) et chapitre 2 (p 46-55).
- [54] Alfred, R., Conklin., 2005. *Introduction to soil chemistry: Analysis & instrumentation*. Edition J.D.WINEFORDNER (America). Chapitre1, p 23-31.
- [55] Soulier, A., 1995. *Les formes solides du fer dans un sols hydromorphes, approche géochimique, micromorphologique et minéralogique*. Thèse de l'Ecole Supérieure Agronomique de Rennes.
- [56] Tardy, Y., 1980. *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*. Tarbes : Editions Eléments. 239 p.
- [57] Rimstidt, J.D., Balog A., Webb, J., 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 1851-1863.
- [58] Stumm, W. et Morgan, J., 1996. *Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, John Wiley & Sons, Inc., p 1022.
- [59] Bourg, A.C.M., 1988. *Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation*. In: W. Salmons, U. Forstener (éditeur.), Chemistry and biology of solid waste. - Springer Verlag, New York p. 3-30.
- [60] Plassard, F., 1999. *Influence de la complexation sur la rétention de trois cations métalliques par un sol alcalin. Application à un bassin d'infiltration d'eau pluviale*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, p 141.

- [61] Chamayou, H. and Legros J.P., **1989**. *Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol*. Paris : Presses universitaires de France Agence de coopération culturelle et technique. p 593.
- [62] Soulas, G., Codaccioni, P. et Fournier, J.C., **1983**. Effect of crosstreatment on the subsequent breakdown of 2,4-D, MCPA and 2,4,5-T in the soil. Behaviour of the degrading microbial populations. *Chemosphere*. 12: 1101-1106.
- [63] Davies, B.E., **1995**. *Lead*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 206-223.
- [64] Adriano, D.C., **2001**. *Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals*. Springer-Verlag, New York, 866p.
- [65] Jorhem, L., **2008**. Promoting analytical quality control of trace-element data to be presented in international journals and reports. *Accreditation and Quality Assurance*. 13: 289-292.
- [66] P. Guo, Z. Xie, J. Li, C. Kang, J. Liu, **2005**. Relationships between fractionations of Pb, Cd, Cu, Zn and Ni and Soil properties in urban soils of Changchun, China, *Chinese Geographical Science*. 15:179–185.
- [67] S. Cheng, **2003**. Heavy metal pollution in China: origin, pattern and control, *Environmental Science and Pollution Research* 10: 192–198.
- [68] L. Poggio, B. Viščaj, E. Hepperle, R. Schulin, F.A. Marsan, **2008**. Introducing a method of human health risk evaluation for planning and soil quality management of heavy metal-polluted soils-an example from Grugliasco (Italy), *Landscape and Urban Planning* 88: 64–72.
- [69] Nadaska G, Lesny J, Michalik I. **2010**. Environmental aspect of man-ganese chemistry. *Hungarian Elect J Sci* 100702:1–6
- [70] Ouakki M. & Fekher-eddine N. **2001**. *Etude de l'impact de l'irrigation par les eaux usées sur la qualité des sols : évaluation des risques de contamination du sol et de certaines cultures par les métaux lourds (Cd, Zn, Pb et Cu)*. *Projet de fin d'études*, MST Protection de l'Environnement, FST de Béni Mellal.
- [71] Baker, D.E., Senft, J.P., **1995**. *Copper*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 179-205.
- [72] Davies, B.E., **1995**. *Lead*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 206-223
- [73] Möller, A., Müller, H.W., Abdullah, A., Abdelgawad, G., Utermann, J., **2005**. Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta. *Geoderma*. 124: 63-71.
- [74] Walter, C., **2002**. Analyse spatiale des sols en vue de leur gestion précise et de leur surveillance. Mémoire scientifique (HDR), Ecole Nationale Supérieure Agronomique (ENSA), Université de Rennes 1.

- [75] T. Chen, Y. Zheng, M. Lei, Z. Huang, H. Wu, H. Chen, K. Fan, K. Yu, X. Wu, Q. Tian, Assessment of heavy metal pollution in surface soils of urban parks in Beijing, China, *Chemosphere*. 60: 542–551.
- [76] Zhengyu B, Shengying Q, Yueming H., 2006. Contamination and distribution of heavy metals in urban soil in Zhangzhou City, Fujian, China. *Chin J Geochem*. 25(1): 4–4.
- [77] Chon HT, Ahn JS, Jung MC, 1998. Seasonal variations and chemical forms of heavy metals in soils and dusts from the satellite cities of Seoul. *Environmental Geochemistry and Health*. 20 : 77-86.
- [78] Meleshyn, A., 2009. Adsorption of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  at the cleaved mica-water interface: Free energy profiles and interfacial structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 74:148-1497.
- [79] Ahmad F, Yahaya AS, Farooqi MA., 2006. Characterization and geotechnical properties of Penang residual soil with emphasis on landslides. *Am J Environ Sci*. 2(4):121–128.
- [80] Quevauviller, P., 2006. *Métrologie en chimie de l'environnement*, seconde ed. Tec & Doc Lavoisier, Paris.
- [81] Malaysia Food Regulation 1985., 2003. *Environmental law of malaysia with regulations and rules*: Volume 2. International Law Book Services, Selangor, p 622.
- [82] Wedepohl KK., 1978. *Handbook of geochemistry*, vol. II/5. Heidelberg–New York, Springer–Verlag Berlin, p 1546.
- [83] Komarnicki GJK., 2005. Lead and cadmium in indoor air and the urban environment. *Environ Poll* 136: 47–61.
- [84] Z. Zhao, A.W. Rate, S. Tang, H. Bi., 2007. Characteristics of heavy metals distribution in agricultural soils of Hainan island and its environment significances, *Journal of Agro-Environment Science* 27: 0182–0187.
- [85] Li X, Thornton I, 2001. Chemical partitioning of trace and major element in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry* 16 : 1693-706.
- [86] J. Zhou, D. Ma, J. Pan, W. Nie, K. Wu, 2008. Application of multivariate statistical approach to identify heavy metal sources in sediment. *Environmental Sciences*. 20: 607–612.
- [87] Y. Li, X. Gou, G. Wang, Q. Zhang, Q. Su, G. Xiao, 2008. Heavy metal contamination and source in arid agricultural soils in central Gansu Province, China, *Journal of waters: a case study in Yangzhong, China*, *Environmental Geology* 54: 373–380.
- [88] Yong, R.N. et Phadungchewit, Y., 1993. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*. 30(5): 821-833.
- [89] Eisler, R., 2000. Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazard to Humans, Plants and Animals. In: Metals, vol. I. Lewis Publisherse CRC Press, Boca Raton.

- [90] Ayala, J., Vega, J., Alvarez, R., Loredó, J., **2008**. Retention of heavy metal ions in bentonites from Grau Region (Northern Peru). *Environmental Geology*. 53(6): 1323-1330.
- [91] Karam, A., Jaouich, A. et De Coninck, A.S., **2008**. *Effet de deux solides calcaires résiduels sur la sorption du plomb par un sol marginal acide*. En 400 ans d'évolution de la conscience environnementale (29 et 30 mai 2008): 12e colloque annuel du Chapitre St-Laurent SARSETAC.
- [92] Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourier, H., **2000**. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the north of France. *Environmental Pollution*. 107:377-389.
- [93] Bost M, Houdart S, Oberli M, Kalonji E, Huneau JF, Margaritis I. **2016**. Dietary copper and human health: current evidence and unresolved issues. *J Trace Elem Med Biol*. 35:107–115.
- [94] Smily JRMB, Sumithra PA. **2017**. Optimization of chromium biosorption by fungal adsorbent, *Trichoderma* sp. BSCR1 and its desorption studies. *HAYATI J Biosci* 24(2):65–67.
- [95] Rengel, Z., **2003**. *Handbook of soil acidity*. New York: Marcel Dekker, Inc., p 449-451.
- [96] Brallier S., Harrison R.B., Henry C.L. & Dongsen X. **1996**. Liming effects on availability of Cd, Cu, Ni and Zn in a soil amended with sewage sludge 16 years previously. *Water, Air and soil Pollution* 86, 195-206.
- [97] Bowen HJM, **1979**. *Environmental chemistry of the elements*. New York : Academic Press.
- [98] Shallari, S. **1997**. *Biodisponibilité du nickel du sol pour l'hyperaccumulateur *Alyssum murale**. Thèse doct. : Institut National Polytechnique de Lorraine, 98 p.
- [99] Juste C., Chassin P., Gomez A., Linères, M., Mocquot, B., Feix, I. et Wiart, J. **1995**. *Les microéléments métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines*. Ademe, p 209.
- [100] Pansu M, Gautheyrou J. **2006**. *Handbook of soil analysis*. Springer-Heidelberg, New York.
- [101] Agence Française de Normalisation (AFNOR). **1996**. *Qualité des sols*. Recueil de normes Françaises 1996. AFNOR, Paris.
- [102] Yong, R.N. et Phadungchewit, Y., **1993**. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*. 30(5): 821-833.
- [103] Blanchard, C., 2000. *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*. Thèse Chimie, spécialité Sciences et Techniques du Déchet. L. France : INSA de Lyon, p301.
- [104] Moreno M. T., P. Audesse, M. Giroux, N. Frenette et M. Cescas. **2001**. Comparaison entre la détermination de la matière organique des sols par la méthode de Walkley-Black et la méthode de perte au feu, *Agrosol*.12(1): 49-58.



- [105] Ahmad F, Yahaya AS, Farooqi MA. 2006. Characterization and geotechnical properties of Penang residual soil with emphasis on landslides. *Am J Environ Sci* 2(4):121–128.
- [106] Shamsuddin S, Sulaiman AB, Che Amat R. 2012. Urban landscape factors that influenced the character of George Town, Penang UNESCO World Heritage Site. *Procedia Soc Behav Sci.* 50:238–253.
- [107] Förstner, U., 1985. *Chemicals forms and reactivities of metals in sediments in "chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil"*, Leschber R., Davis R.D., L'Hermite P., CEC, Elsevier Applied Science publishers, 1-30.
- [108] Academie des Sciences., 1998. *Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion*. Rapport n°42. Lavoisier Tec&Doc, Paris, p 440.
- [109] Connell, W.E., Patrick, W.H., 1968. Sulfate reduction in soil effects of redox potential and pH. *Science*, 159(3810): 86-87.
- [110] Sims, J.L., Patrick, W.H., 1978. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 258 -261.
- [111] Z. Zhao, A.W. Rate, S. Tang, H. Bi., 2007. Characteristics of heavy metals distribution in agricultural soils of Hainan island and its environment significances, *Journal of Agro-Environment Science* 27: 0182–0187.
- [112] G. Shi, Z. Chen, S. Xu, J. Zhang, L. Wang, C. Bi, J. Teng., 2008. Potentially toxic metal contamination of urban soils and roadside dust in Shanghai, China, *Environmental Pollution* 156: 251–260.
- [113] Zeng, F.R., Ali, S., Zhang, H.T., Ouyang, Y.N., Qiu, B.Y., Wu, F.B., Zhang, G.P., 2011. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environ Pollut.* 159 : 84-91.
- [114] Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec et Ministère de L'agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation du Québec, 2003. *Détermination de la matière organique par dosage du carbone organique dans les sols agricoles ; méthode Walkley-Black modifiée*, MA. 1010 – WB 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, p 12.
- [115] Augusto Costa AC, Pereira Duta F, 2001. Bioaccumulation of copper, zinc, cadmium and lead by *Bacillus SP.*, *Bacillus cereus*, *Bacillus spearecus* and *Bacillus subtillus*. *Brazilian Journal of Microbiology* 32 : 32-50.
- [116] Morin, G., Juillot, F., Ildefonse, Ph., Calas, G., Samama, J.C., Chevallier, P., Brown, G.E., 2001. Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France). *American Mineralogist* 86: 92-104.
- [117] Dumat, C., Chiquet, A., Goody, D., Aubry, E., Morin, G., Juillot, F., Benedetti, M., 2001. Metal ion geochemistry in smelter impacted soils and soil solutions. *Bulletin de la Société Géologique de France* 172: 539-548.

- [118] Bonneau, M., Souchier, B., **1994**. *Pédologie.2. Constituants et propriétés du sol*. Deuxième édition. Paris : Masson, , p 479.
- [119] B.J. Alloway, **1995**. *Heavy Metals in Soils*, 2nd ed, Blackie, London.
- [120] Baker, D.E., Senft, J.P., **1995**. *Copper*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, pp. 179-205.
- [121] Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., **2000**. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the north of France. *Environmental Pollution* 107: 377-389.
- [122] Quevauviller, P., 2006. *Métrieologie en chimie de l'environnement*, seconde ed. Tec &Doc Lavoisier, Paris.
- [123] Singh, B.R., Steinness, E., **1994**. *Soil and water contamination by heavy metals*. In *Soil processes and water quality*, Edition Lewis, p.233-271.
- [124] Sigg, L., Stumm, W., Behra, P., **1992**. *Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Edition Masson, p 391.
- [125] Zhu, B. et Alva, A.K., **1993**. Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Science*. 155(1): 61-66.
- [126] Aziz HA, Adlan MN, Ariffin KS,. **2008**. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone. *Bioresour Technol* 99(6):1578–1583.
- [127] N. Sezgin, H.K. Ozcan, G. Demir, S. Nemlioglu, C. Bayat, **2003**. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway, *Environment International*. 29: 979–985.
- [128] Kabata-Pendias A, Pendias H, **1992**. *Trace Elements in Soils and Plants* (2nd ed.). CRC Press, Florida. 232–235.
- [129] Ljung K, Selinus O, Otabbong E, **2006**. Metals in soils of children's urban environments in the small northern European city of Uppsala. *Science of the Total Environment*. 366(2-3): 749–759.
- [130] Wei B G, Yang L S, **2010**. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*. 94(2): 99–107.
- [131] Cortet, J., Gomot-De Vaufleury, A., Poinot-Balaguer, N., Gomot, L., Texier, C., Cluzeau, D., **1999**. The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *European Journal of Soil Biology* 35: 115-134.
- [132] Colandini, V., **1997**. *Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds*. Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 162 p.

- [133] Debieche, T.H., **2002**. *Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle eApplication à la basse plaine de la Seybouse (Nord-Est Algérien)*. Thèse d'Etat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Franche-Comté.
- [134] Padma S, Periakali P. **1999**. Physico-chemical and geochemical studies in Pulicat Lake, east coast of India. *Indian J Mar Sci*. 28:434–437.
- [134] Felenc R, Lenoble JP, **1965**. Le gite de plomb de Mibladen. Colloque sur des gisements stratiformes de plomb, zinc et de manganèse du Maroc. *Notes & Mémoires du Service Géologique Maroc*. 181 : 185-204.
- [136] Nriagu, J.O., Moore, P.B., **1984**. *Phosphate minerals*. Springer –Verlag, New-York.
- [137] N. Sezgin, H.K. Ozcan, G. Demir, S. Nemlioglu, C. Bayat, **2003**. Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway, *Environment International*. 29: 979–985.
- [138] C. Liu, Y. Shang, G. Yin, **2006**. Primary study on heavy metals pollution in farm soil of Chengdu city. *Trace element science of Guangdong*. 13: 41–45.
- [139] X. Zhong, S. Zhou, Q. Zhao, **2007**. Spatial characteristics and potential ecological risk of soil heavy metals contamination in the Yangtze River delta-a case study of Taicang city, Jiangsu Province, *Scienia Geographica Sinica* 27: 395–400.
- [140] Wong CSC, Li X, Thornton I. **2006**. Urban environmental geochemistry of trace metals. *Environ Pollut* 142: 1–16.
- [141] Lu SG, Bai SQ. **2010**. Contamination and potential mobility assessment of heavy metals in urban soils of Hangzhou, China: relationship with different land uses. *Environ Earth Sci* 60:1481–1490.
- [142] Stumm, W. et Morgan, J., **1996**. *Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, John Wiley & Sons, Inc., 1022 p.
- [143] H. Chen, J. Zhou, Y. Jin, A. Du, W. Yu, D. Yang, **2007**. Concentration and chemical speciation of Cu, Zn, Pb in Wenzhou urban soils, *Journal of Soil and Water Conservation* 21: 75–78.
- [144] Baize D, **1997**. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. Références et stratégies d'interprétation. Paris : Inra éditions.
- [145] D. Baize. **2002**. *Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française*. In Un point sur les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales. Editions INRA. Paris, p565.
- [146] D.C.;Adriano. **2001**. *Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry bio-availability and risks of metals*, 2nd Edition . New York: Springer-Verlag.

- [147] Sánchez-Martin, M.J., Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L.F., 2000. Cadmium and lead contents in suburban and urban soils from two medium-sized cities of Spain: influence of traffic intensity. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 64: 250-257.
- [148] J.R. Sanders, S.P. McGrath and T.M. Adams. 1986. Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH, *J. Sci. Food Agr.* 37: 961-968.
- [149] I. Pais et J. Benton Jones. 2000. *The handbook of Trace Elements*. Boca Raton, FL, St. Lucie Press, p223.
- [150] J.M. Pacyna. 1984. Estimation of atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe, *J. Atmos. Environ.* 18 : 41-50.
- [151] R.M. McKenzie. 1980. The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of Manganese and Iron. Aust, *J. Soil. Res.* 18: 61-73.
- [152] D. Baize. 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols. Références et stratégies d'interprétation*. Editions INRA. Paris. France, p408.
- [153] H. Babich and G. Stotzky. 1980. Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, *Crit. Rev. Microbiol.* 8: 99-145.
- [154] K.W.T. 1998. Goulding and L. Blake. Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals, *J. Agri. Ecos. Environ.* 67: 135-144.
- [155] S.K. Gupta, M.K. Vollmer and R. Krebs. 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo-total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management, *J. Sci. Total Environment.* 178: 11-20.
- [156] D.C.;Adriano. 2001. *Trace elements in terrestrial environments. Biochemistry bio-availability and risks of metals*, 2 nd Edition. New York: Springer-Verlag.
- [157] P. Duchaufour. 2001. *Introduction à la science du sol : Sol, végétation, environnement*. Edition DUNOD . Paris, p331.
- [158] S.H. Badawy, M.I.D. Helal, 2002. A.M. Chaudri, K. Lawlor and S.P. McGrath. Soil solid-phase controls lead activity in soil solution, *J. Environ. Qual.* 31: 162-167.
- [159] M.J. Eick, J.D. Peak, P.V. 1999. Brady and J.D. Pesek. Kinetics of lead adsorption/desorption on goethite: residence time effect, *J. Soil. Sci.* 164: 28-39.
- [160] B.J. Alloway. 1997. *The mobilisation of trace elements in soils. Contaminated soils*. INRA. Paris. France, p133-145.
- [161] G.M. Hettiarachchi and G.M. Pierzynski. 2002. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *J. Environ. Qual.* 31: 564-572.

- [162] J.P. Dubois, N. Benitez, T. Liebig, M. Baudraz et F. Okopnik. **2002**. *Le cadmium dans les sols du haut jura suisse. In Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord. INRA Editions . Paris, p46.
- [163] P.H. Bourrelrier et J. Berthelin. **1998**. *Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion*. CR. Acc Sci, 42. Edition Lavoisier . Paris p98.
- [164] E.J. Underwood and N.F. Suttle. **1999**. *Copper. In The mineral nutrition of livestock*. 3rd Edition. CABI Publishing . Wallingford. Royaume-Uni, p283-342.
- [165] W. Smith and H. Javad. **2003**. *Foundations of Materials Science and Engineering*. Edition McGraw-Hill Professional. ISBN: 0-07-292194-3, p223.
- [166] A. Yukselen Y, Kaya A. **2008**. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Eng Geol* 102:38–45.
- [167] P. Babula, V. Adam, R. Opatrilova, J. Zehnalek, L. Havel, R. Kizek, **2008**. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review, *Environmental Chemical Letter* 6:189–213..
- [168] P. Duchaufour: Précis de Pédologie, 3e édition. Masson et Cie, Paris **1970**. 482 S, 18 × 24 cm, 80 Fig., 23 Abb. (2 Farbtafeln). Brosch. 80 F, kart. 90 F.
- [169] Muller, G. **1969**. Index of Geo-Accumulation in Sediments of the Rhine River. *GeoJournal*. 2:108-118.
- [170] Oumar B., Ekengele N.L., Balla O.A.D., **2014**. Évaluation du niveau de pollution par les métaux lourds des lacs Bini et Dang, Région de l'Adamaoua, Cameroun. *Afri. Sci. J.* 10(2) : 184 – 198.
- [171] Binggan Wei, Fengqing Jiang, Xuemei Li and Shuyong Mu, **2009**. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China. *Microchemical Journal*. 93: 147– 152.
- [172] P.S. Harikumar and T.S. Jisha, **2010**. Distribution pattern of trace metal pollutants in the sediments of an urban wetland in the southwest coast of India. *International Journal of Engineering Science and Technology*. 2(5): 840-850.
- [173] State Environmental Protection Administration. SEPA Environmental Quality Standard for Soils; GB15618–**1995**; State Environmental Protection Administration: Beijing, China.
- [174] CEPA (Chinese Environmental Protection Administration), **1990**. Elemental background values of soils in China, Environmental Science Press of China, Beijing,
- [175] Xiao, Q.; Zong, Y.; Lu, S. **2015**. Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 120, 377–385.

- [176] X. Lu, L. Wang, K. Lei, J. Huang, Y. Zhai, **2008**. Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China, *J. Hazard. Mater.* doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.052.
- [177] Binggan W;ei a,b, Linsheng Yang a, **2010**. A review of heavy metal contaminations in urban soils, urban road dusts and agricultural soils from China. *Microchemical Journal*. 94:99–107.
- [178] B. Wei, F. Jiang, X. Li, S. Mu, **2009**. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China, *Microchemical Journal*, doi:10.1016/j.microc.2009.06.001.
- [179] G. Zheng, **2008**. Investigation and assessment on heavy metal pollution of farming soil in the Jinghe river basin, Arid Zone. *Research*. 25: 627–630.
- [180] Rouabhi, A., Hafsi, M., Monneveux, P. **2019**. Climate change and farming systems in the region of Setif (Algeria). *Journal of Agriculture and Environment for International Development (JAEID)*, 113(1).
- [181] Nacéra Benseddik, **2005**. *Sétif*, Dictionnaire du Monde antique, éd. PUF, Paris.
- [182] A Bir, H Yakhlef et T Madani. **2014**. Diversité des exploitations agricoles laitières en zone semi-aride de Sétif (Algérie), *Livestock Research for Rural Development*, 26 : 2
- [183] Ismahane Nabti, Mustapha Bounechada. **2020**. Mosquito biodiversity in Setif region (Algerian High Plains), density and species distribution across climate zones, *Entomologie. faunistique – Faunistic entomology*, 73, 1-14.
- [184] B. Houcher, D. Naimi, S. begag, A. Bouzid. **2004**. Evaluation de l’anémie macrocytaire chez une population féminine dans la région de setif. *Sciences & Technologie C*, 21, pp. 73-77.
- [185] Khaled Chorfi, Kamel Younesi. **2008**. Le foncier urbain entre opportunit’é et maîtrise. Cas de Setif (Algerie). *Penser la ville – approches comparatives, Oct, Khenchela, Algerie*. pp.247.
- [186] Duthyl J., 1988. Guide des analyses courantes en pédologie. Choix, expression, présentation, interprétation. INRA, Paris, p 172.
- [187] Odiyo J O, Bapela H M, Mugwedi R, Chimuka L, 2005. Metals in environmental media: A study of trace and platinum group metals in Thohoyandou, South Africa. *Water*. 31 (4): 581-587.
- [188] Gauchers F., & Soltser H., **1981**. Base de la production végétale : le sol, Edition Techniques agricoles. p 829.
- [189] Clement Mathieu & Françoise Piethains, **1998**. Analyse chimique des sols: Méthodes choisies Edition Tec et Doc Lavoisier 387p.
- [190] Baize D., & Jabiol B., **1995**. Guide pour la description des sols. Collection techniques et pratiques, INRA, Paris, p 375.

[191] ISO 11261 : 1995 – *Qualité du sol – Dosage de l'azote total – Méthode de Kjeldahl modifiée.*

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

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

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

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

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

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

[198] P Soler-Rovira, E Madejón, P Madejón, C Plaza. 2010. In situ remediation of metal-contaminated soils with organic amendments: role of humic acids in copper bioavailability. *Chemosphere*. 79: 844-849.

[199] D. Baize, 2000. *Teneurs totales en « métaux lourds » dans les sols français : résultats généraux du programme ASPITET. Le Courrier de l'environnement de l'INRA*, Paris : Institut national de la recherche agronomique Délégation permanente à l'environnement, p 39-54

[200] Agence Française de Normalisation (AFNOR), 1996. *Qualité des sols*. Recueil de normes Françaises 1996. AFNOR, Paris.

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

[202] Kabata-Pendias, A., 2000. *Trace Elements in Soils and Plants*, third ed. CRC Press, Boca Raton.

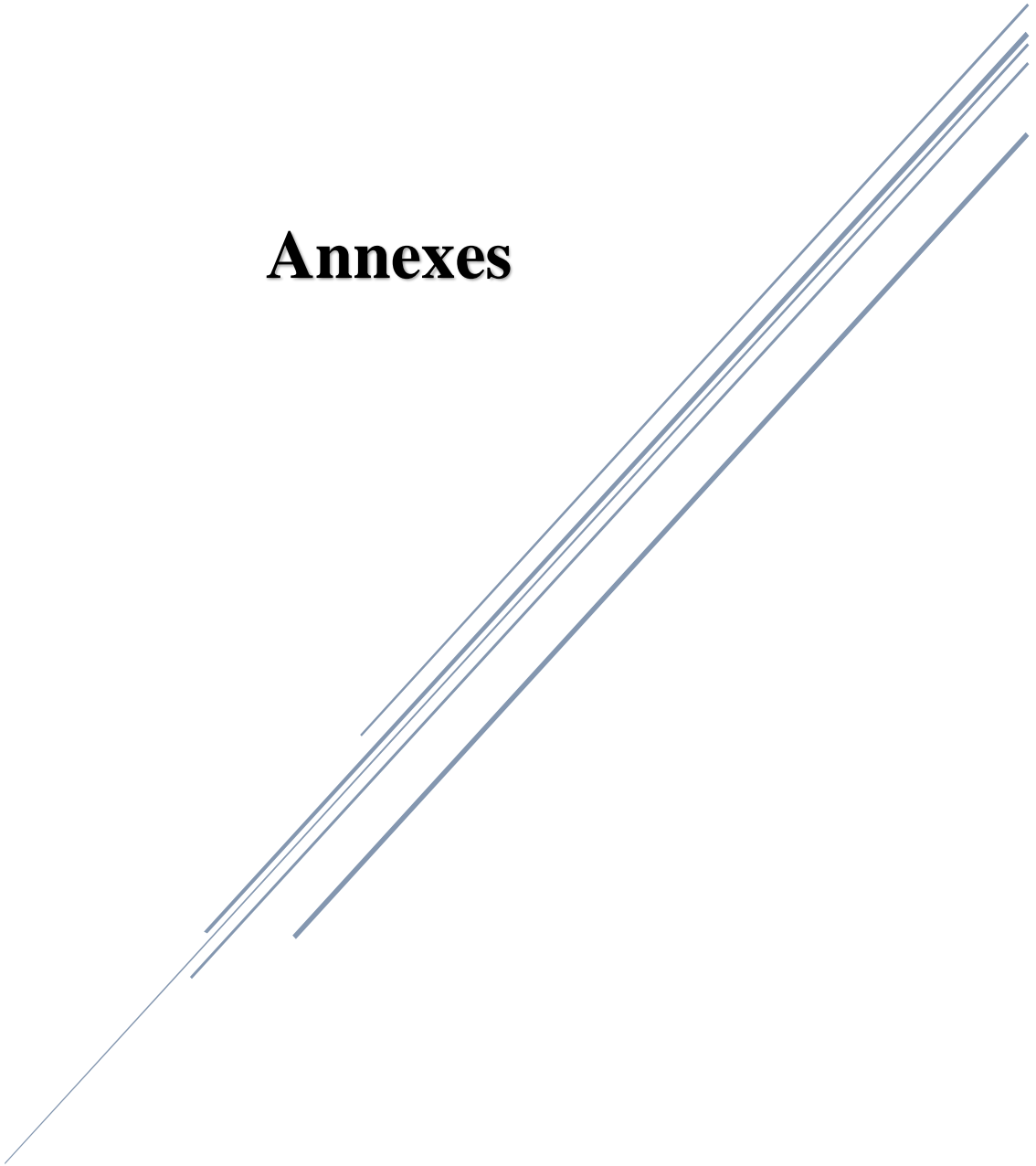
[203] Alloway, B.J., 1995b. *Cadmium*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 122-151.

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

- [205] Möller, A., Müller, H.W., Abdullah, A., Abdelgawad, G., Utermann, J., **2005**. Urban soil pollution in Damascus, Syria: concentrations and patterns of heavy metals in the soils of the Damascus Ghouta. *Geoderma*. 124: 63-71
- [206] Navas, A., Machin, J., **2002**. Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*. 17: 961-973.
- [207] Baker, D.E., Senft, J.P., **1995**. *Copper*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 179-205.
- [208] Davies, B.E., **1995**. *Lead*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 206-223.
- [209] Sánchez-Martin, M.J., Sánchez-Camazano, M., Lorenzo, L.F., **2000**. Cadmium and lead contents in suburban and urban soils from two medium-sized cities of Spain: influence of traffic intensity. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 64: 250-257.
- [210] Imperato, M., Adamo, P., Naimo, D., Arienzo, M., Stanzione, D., Violante, P., **2003**. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*. 124: 247-256.
- [211] <http://www.mem-algeria.org/francais/index.php?page¼4le-marche-algerien>.
- [212] Ordonez, A., Loreda, J., de Miguel, E., Charlesworth, S., **2003**. Distribution of heavy metals in the street dusts and soils of an industrial city in Northern Spain. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 44: 160-170.
- [213] Alloway, B.J., **1995c**. *Soil processes and the behaviour of heavy metals*. In: Alloway, B.J. (Ed.), *Heavy Metals in Soils*, second ed. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 11-37.
- [214] S. Maas a, R. Scheifler a, M. Benslama b, N. Crini a, E. Lucot a, Z. Brahmia b, S. Benyacoub b, P. Giraudoux a., **2010**. Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. *Environmental Pollution*. 158: 2294-2301.
- [215] G. Muller, **1969**. Index of geo-accumulation in sediments of the Rhine River, *Geojournal*. 2: 108–118.
- [216] Y.Q. Ji, Y.C. Feng, J.H. Wu, T. Zhu, Z.P. Bai, C.Q. Duan, **2008**. Using geo-accumulation index to study source profiles of soil dust in China, *Journal of Environmental Sciences*. 20: 571–578.
- [217] CNEMC. **1990**. (China National Environmental Monitoring Centre), *The Background Values of Chinese Soils*, Environmental Science Press of China, Beijing.
- [218] H. Liu, B. Han, D. Hao, **2006**. Evaluation to heavy metals pollution in agricultural soils in northern suburb of Xuzhou City, *Chinese Journal of Eco-Agriculture*. 14: 159–161.



# **Annexes**





# Determination of lead concentrations in the soils of Setif City, Eastern Algeria

Seifeddine Sellami<sup>1,2</sup> · Ouahida Zeghouan<sup>3</sup> · Mechi Lassaad<sup>4,5</sup>  · Younes Moussaoui<sup>6,7</sup> · Brahim Kebabi<sup>1</sup>

Received: 4 March 2019 / Accepted: 3 September 2020  
© Saudi Society for Geosciences 2020

## Abstract

This study describes the determination of lead and pH in Setif soils. Soil samples from the town of Setif were taken from a total of 100 subsurface soils, systematically sampled (regular 1 × 1 km grid). The lead concentration was determined by atomic absorption and the average lead concentrations ranged from 24 to 384 mg kg<sup>-1</sup>. The distribution of the different concentrations of lead and iso-concentration was distributed on the map of the exchange site with Arc GIS software. Compared with their local soil background values, higher concentrations of Pb were observed to different extents. The distribution of Pb concentrations has been explained by urban traffic.

**Keywords** Pollution · Soil · Fuel · Lead · Setif

## Introduction

Industrial, agricultural, and urban development has been accompanied by real health problems related to environmental pollution. Industrial companies release into the environment a significant number of pollutants such as lead, elements likely to contaminate the environment (water, air, soil, plants) and to have a real impact on human health (Garnier 2005). The

environmental risks associated with soil pollution in Pb are increasingly worrying.

Anthropogenic lead in soil pollution is mainly due to automobile traffic, industrial activities (Delmas et al. 2002), sewage treatment, waste incineration, agricultural use of fertilizers and pesticides, the production of paints, and pigments (Oulhote et al. 2011; Triantafyllidou and Edwards 2012), which may have adverse effects on ecosystems (Facchinelli et al. 2001).

Bioavailability of lead in soil is dependent on soil properties (Luo et al. 2014) and an assessment of lead toxicity based on total metal concentrations may therefore overestimate or underestimate the actual availability and risk of lead in soil. It can also threaten the health of animals and humans along the food chain. However, only a fraction of the total concentration of metals in the soil is available to be absorbed and have toxic effects on soil organisms, defined as the bioavailability of metals (Peijnenburg et al. 2007).

In Algeria, lead tetraethyl is still used to improve the performance of gasoline. It is used for its anti-knocking role. It also allows lubricating the valves of the engines (Guibet and Montagne 2011).

The global consumption of fuels containing lead in Algeria reached 2.71 million tons in 2017 (1.18 million tons in normal gasoline, 1.53 million tons in super gasoline: Journée d'études sur la médiatisation de l'essence sans plomb SONATRACH Division Raffinage Production des Essences sans Plomb Post-Réhabilitation des Raffineries 23 Mai 2012).

---

Responsible Editor: Abdullah M. Al-Amri

---

✉ Mechi Lassaad  
mechilassaad@yahoo.fr

- <sup>1</sup> Pollution and Water Treatment Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Exact Sciences, University of Constantine 1, Constantine, Algeria
- <sup>2</sup> Department of Materiel Sciences, Faculty of SESNV, University Larbi Tébessi, Tebessa, Algeria
- <sup>3</sup> Center for Research in Biotechnology (CRBt), Constantine, Algeria
- <sup>4</sup> Chemistry Department, Faculty of Science, Ha'il University, P.O. Box 2440, Ha'il 81451, Saudi Arabia
- <sup>5</sup> Material, Environment and Energy Laboratory (UR14ES26), Faculty of Sciences of Gafsa, University of Gafsa, Gafsa, Tunisia
- <sup>6</sup> Organic Chemistry Laboratory (LR17ES08), Faculty of Sciences of Sfax, University of Sfax, Sfax, Tunisia
- <sup>7</sup> Faculty of Sciences of Gafsa, University of Gafsa, Gafsa, Tunisia

The harmful effect of lead on the environment and on human health has been widely studied (Delon 1986; Cunningham and Berti 1993; Pichard 2002; Dumat et al. 2006; Al-Dabbas et al. 2015; Etchevers et al. 2014; Hojati 2017). Lead containing petrol seems to be the main source of contamination in the cities. This has led governments in developed countries to ban the addition of lead to fuels (Dela Guardia et al. 1983).

The purpose of this study is to determinate the concentration of lead in the soil of the city of Setif, one of the most populated cities in Algeria. Samples were taken from an area of approximately 100 km<sup>2</sup> including the city and surrounding areas.

## Materials and methods

All chemicals and reagents were obtained from Sigma Aldrich and were of analytical grade or equivalent.

### Site description

The city of Setif is located in the east of Algeria, in a highland region; it is 300 km east of the capital Algeria and rises to 1100 m altitude. It covers an area of 127 km<sup>2</sup>, with a large population, estimated at more than 410,000 inhabitants (2015). It occupies a predominant position among the cities of the highlands. It is also a major crossing point because it is crossed by the East-West Main road, as well as the N° 09 national road and the N° 5 national road (Fig. 1). Setif soils are generally sandy to clayey in texture and mostly classified as arid soils and are calcareous. Minerlogically, most of the soils are dominated by kaolinite, illite, smectite, and chlorite-typical for most arid and semi-arid soils (Djenba 2013).

### Sampling

The sampling points were systematically distributed in the town of Setif and its surroundings, based on a regular 1 × 1 km grid. Thus, 100 grid cells were sampled (Fig. 2). In the city center, where most soils were very anthropogenic, samples were collected from gardens, cemeteries, and parks. Geographic coordinates were taken at each sampling point using a GPS. Samples were taken in February, March, and April 2015 at a depth of 0 to 2 cm. The soil samples were dried in the open air and sieved to 2 mm, according to the French standard NF X31-101 (French Agency for Standardization (AFNOR) 1994) and kept in closed plastic bags until analysis.

## Measurement of the concentration of lead in the soil

To determine the concentration of lead in the soil, we followed two steps:

### Mineralization

The digestion step is an essential step because it limits the interferences related to the organic matter. In our study, wet mineralization was favored and carried out as follows: A 5-g sample of the soil sample was digested in a solution containing 5 mL of nitric acid (65%), 10 mL of hydrochloric acid (37%), and 10 mL of the water. The whole is kept in a sand bath set at a temperature of about 300 °C until complete drying of the sample. Fifty milliliters of water is then added to the sample. After stirring and filtration, the concentration of lead is determined by flame atomic absorption spectroscopy (FAAS).

### Calibration and quantification

The lead concentration was determined by flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). This method was the most feasible and could be suitably adapted to a higher measurement concentration of more than 30 elements; the residual concentration of Pb was determined by atomic absorption spectrometry (Analytik Jena NovAA 400). A calibration curve (1–5 mg L<sup>-1</sup>) lead was prepared by appropriate dilution of a stock standard solution of lead nitrate (equivalent to 1 g L<sup>-1</sup> lead) (Fig. 3). The lead wavelength ( $\lambda$  max) is equal to 283.3 nm. The software used to determine the absorbance is Win AAS (Version 3.15.0). The detection limit of this device is 0.25 ppm (Amiard et al. 1987). A Cyber Scan pH 510 digital pH meter equipped with a combined glass electrode-calomel was used for the pH measurement.

The standard was given by the following:  $Abs = 0.004 [Pb^{2+}]$ , where  $[Pb^{2+}]$  is in milligram per liter. Furthermore, the coefficient of determination ( $R^2$ ) was found to be 0.997.

### Estimation of lead content in gasoline

The analysis of lead in gasoline marketed in the town of Setif was carried out by X-ray fluorescence using a 9-W Panalytical Epsilon 3 spectrophotometers. This energy-dispersive X-ray spectrophotometer is designed for elemental analysis. The system is controlled by a computer on which the OMNIAN analysis software is installed. The sample is placed under helium flow during the analysis. The X-ray fluorescence spectrum was recorded with a silver filter with a thickness of 100  $\mu$ m with a potential difference of 30.00 kV and a current of 300  $\mu$ A.

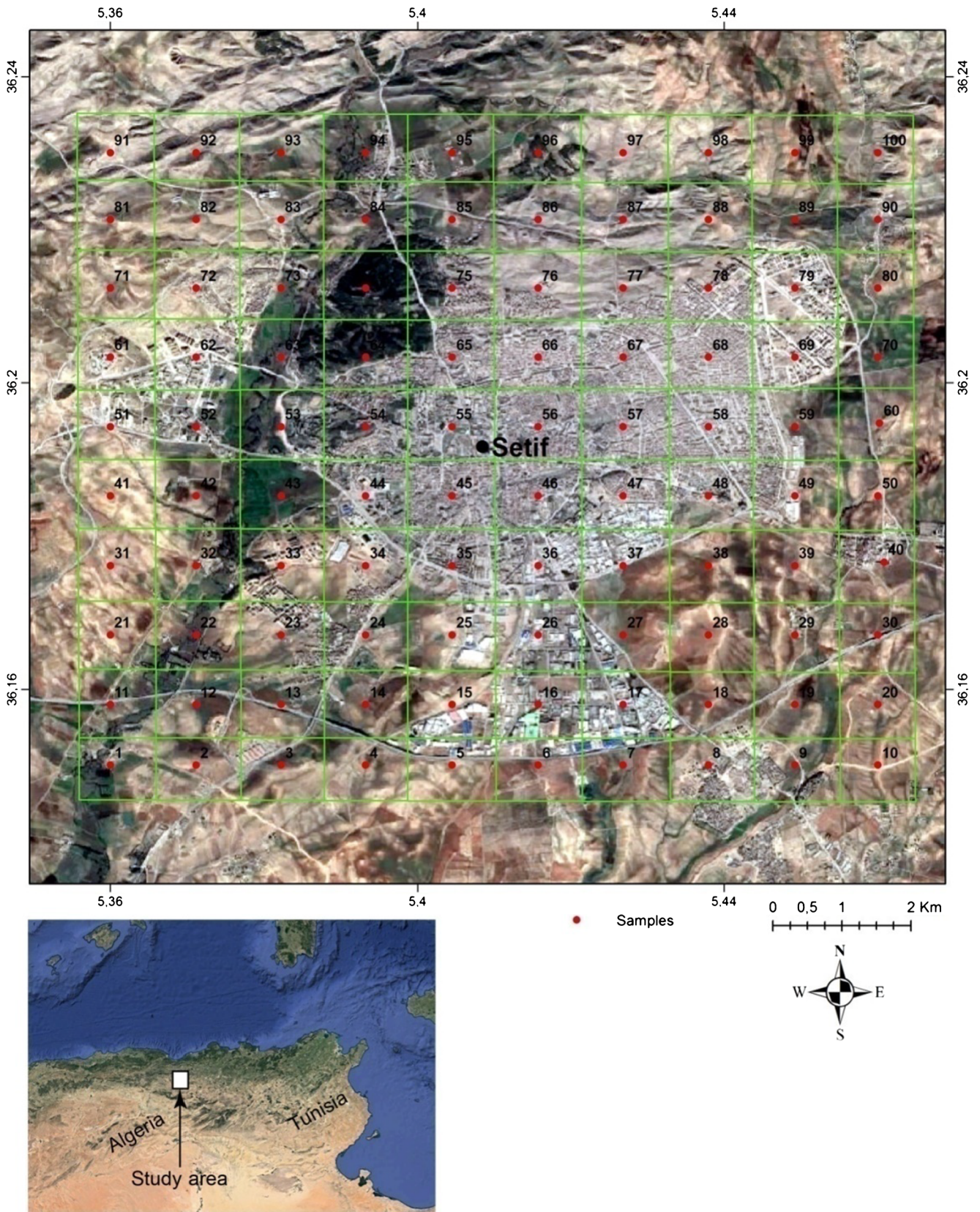


Fig. 1 Location of the study area with the 100 sampling points

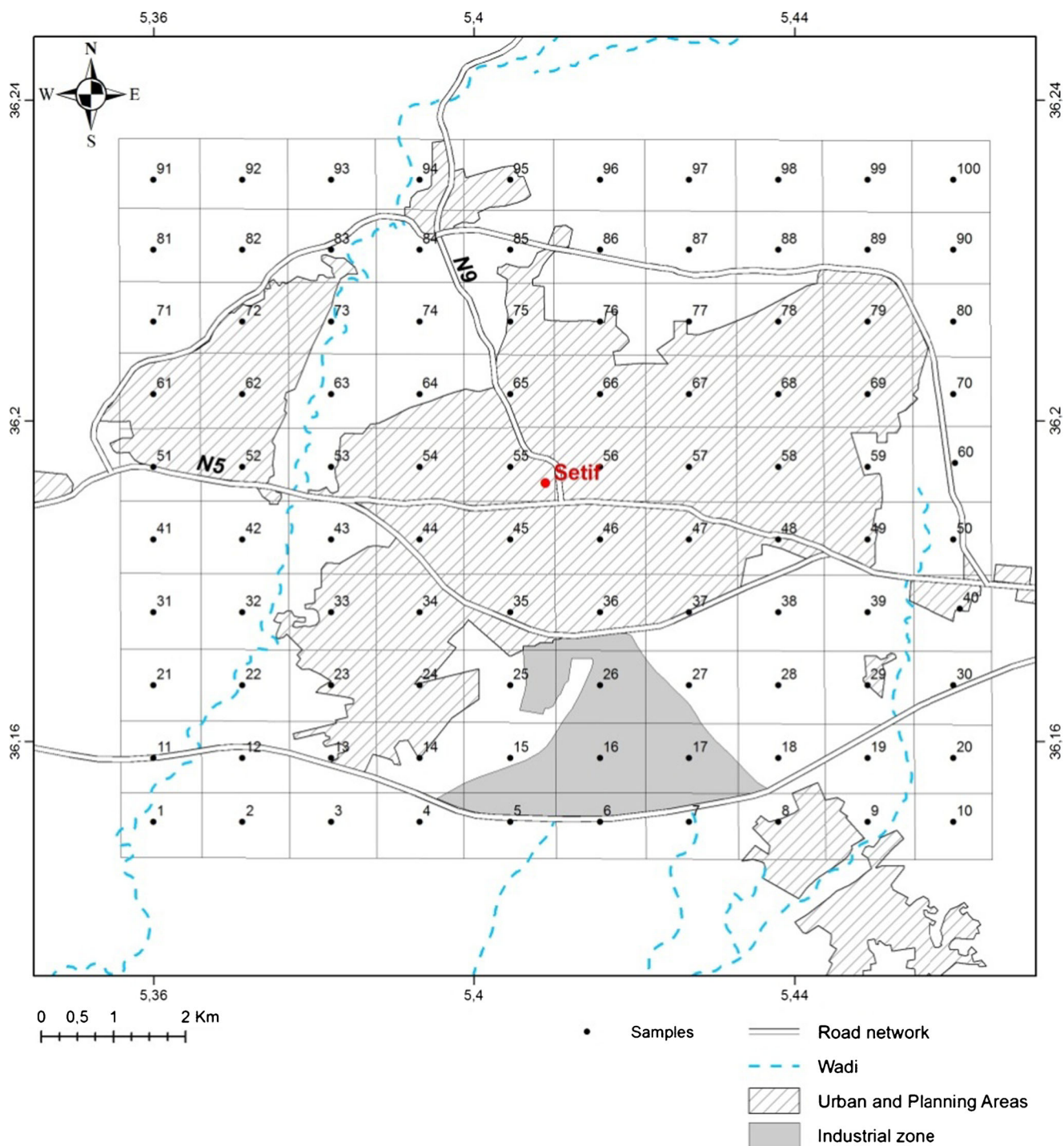


Fig. 2 Site of the soil sampling of the region of the town of Setif

**pH measurement**

Accurately weighed 10 g of the ground and sieved soil sample was weighed in a clean glass beaker of 50 mL and 25 mL deionized water was added to form a 1:2.5 soil/water slurry solution. Then, the beaker, containing the mixture, was placed on an automatic stirrer and stirred for 30 min. For the measurement of pH, the

meter was calibrated with the standard buffer solutions of pH 4 and 7 before use. The pH measurements of the soil/water mixtures were carried out immediately after the soil samples were brought to the laboratory. The measurements were done by immersing the calibrated pH meter probes into the upper part of the slurry solution of the mixtures until the readings were stable (Odiyo et al. 2005).

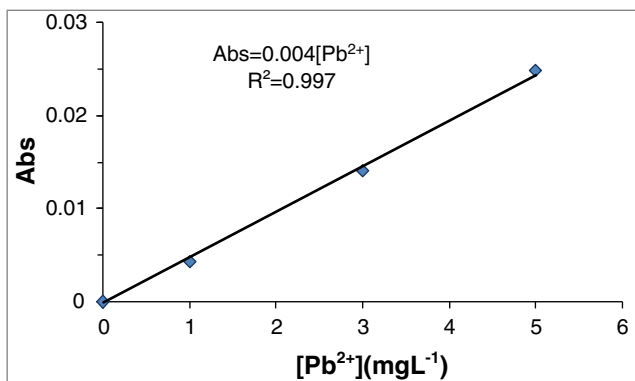


Fig. 3 Calibration curve,  $Abs = f([Pb^{2+}])$

## Results and discussions

### Results

The X-ray fluorescence analysis of gasoline marketed in the town of Setif shows that it contains  $0.982 \text{ g L}^{-1}$  of lead. This value corresponds to 1.53 g of tetraethyl lead (PTE) per liter of gasoline. It also contains much lower contents the following elements as Br (Fig. 4).

The results of the atomic absorption analysis of lead in our samples collected in the town of Setif are summarized in Table 1. Based on the results shown in Table 1, the distribution of the different concentration of lead and iso-concentration was distributed on the exchange site map with Arc GIS software (Fig. 5). The average lead concentration in the town of Setif is  $67.705 \text{ mg kg}^{-1}$ . A minimum of  $24.097 \text{ mg kg}^{-1}$  was measured for sample N° 53 and a maximum of  $383.621 \text{ mg kg}^{-1}$  was measured for sample N° 26. Generalized low-level contamination raised the overall concentrations to 30–100  $\text{mg kg}^{-1}$  (Davies 1995).

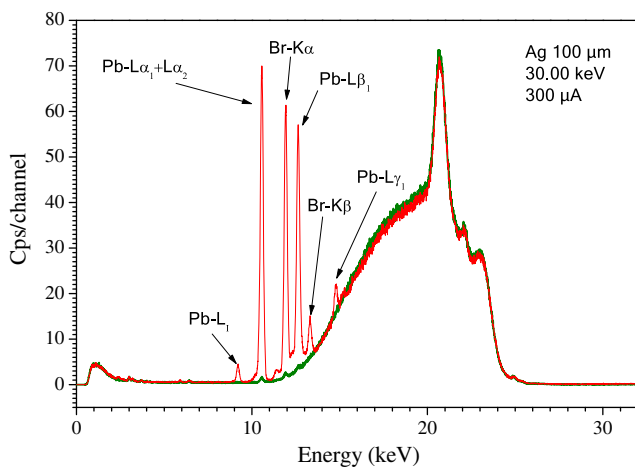


Fig. 4 X-ray fluorescence spectrum of gasoline marketed in the town of Setif; red curve with lead; green curve without lead

Table 1 Results of analyses of the 100 samples of Setif soil

Ech	N	E	pH	$[Pb^{2+}] \text{ (mg kg}^{-1}\text{)}$
01	36° 09' 00.00	5° 21' 36.00	8.14	28.897
02	36° 09' 00.00	5° 22' 16.00	8.34	64.223
03	36° 09' 00.00	5° 22' 55.86	8.25	29.415
04	36° 09' 00.00	5° 23' 35.62	8.17	71.752
05	36° 09' 00.00	5° 24' 16.28	7.90	29.175
06	36° 09' 00.00	5° 24' 56.64	8.15	80.497
07	36° 09' 00.00	5° 25' 36.68	8.11	29.148
08	36° 09' 00.00	5° 26' 16.77	8.07	110.021
09	36° 09' 00.00	5° 26' 56.95	7.86	37.562
10	36° 09' 00.00	5° 27' 36.00	8.26	114.151
11	36° 09' 28.53	5° 21' 36.00	8.36	40.651
12	36° 09' 28.53	5° 22' 16.00	8.23	25.219
13	36° 09' 28.53	5° 22' 55.86	8.46	32.318
14	36° 09' 28.53	5° 23' 35.62	7.96	83.659
15	36° 09' 28.53	5° 24' 16.28	8.20	46.201
16	36° 09' 28.53	5° 24' 56.64	7.87	110.132
17	36° 09' 28.53	5° 25' 36.68	8.30	35.102
18	36° 09' 28.53	5° 26' 16.77	8.15	54.924
19	36° 09' 28.53	5° 26' 56.95	8.19	27.484
20	36° 09' 28.53	5° 27' 36.00	8.20	61.274
21	36° 10' 01.33	5° 21' 36.00	8.15	34.263
22	36° 10' 01.33	5° 22' 16.00	8.19	54.661
23	36° 10' 01.33	5° 22' 55.86	8.34	35.093
24	36° 10' 01.33	5° 23' 35.62	8.14	146.101
25	36° 10' 01.33	5° 24' 16.28	7.78	106.705
26	36° 10' 01.33	5° 24' 56.64	8.12	383.621
27	36° 10' 01.33	5° 25' 36.68	8.10	157.740
28	36° 10' 01.33	5° 26' 16.77	8.37	224.621
29	36° 10' 01.33	5° 26' 56.95	8.13	38.891
30	36° 10' 01.33	5° 27' 36.00	8.36	45.855
31	36° 10' 33.94	5° 21' 36.00	8.18	31.077
32	36° 10' 33.94	5° 22' 16.00	8.11	53.821
33	36° 10' 33.94	5° 22' 55.86	8.02	38.180
34	36° 10' 33.94	5° 23' 35.62	8.36	38.453
35	36° 10' 33.94	5° 24' 16.28	7.75	80.263
36	36° 10' 33.94	5° 24' 56.64	8.27	52.882
37	36° 10' 33.94	5° 25' 36.68	8.38	58.541
38	36° 10' 33.94	5° 26' 16.77	8.24	53.023
39	36° 10' 33.94	5° 26' 56.95	8.17	40.176
40	36° 10' 33.94	5° 27' 36.00	8.21	170.504
41	36° 11' 06.71	5° 21' 36.00	8.39	31.372
42	36° 11' 06.71	5° 22' 16.00	8.31	39.723
43	36° 11' 06.71	5° 22' 55.86	8.14	26.934
44	36° 11' 06.71	5° 23' 35.62	7.75	176.404
45	36° 11' 06.71	5° 24' 16.28	7.81	218.303
46	36° 11' 06.71	5° 24' 56.64	8.00	45.986
47	36° 11' 06.71	5° 25' 36.68	8.04	66.824
48	36° 11' 06.71	5° 26' 16.77	7.84	114.505
49	36° 11' 06.71	5° 26' 56.95	8.18	36.742
50	36° 11' 06.71	5° 27' 36.00	8.30	44.055
51	36° 11' 39.14	5° 21' 36.00	8.31	27.661
52	36° 11' 39.14	5° 22' 16.00	8.22	36.482
53	36° 11' 39.14	5° 22' 55.86	8.01	24.097
54	36° 11' 39.14	5° 23' 35.62	7.96	54.623
55	36° 11' 39.14	5° 24' 16.28	7.98	79.081
56	36° 11' 39.14	5° 24' 56.64	8.08	46.492
57	36° 11' 39.14	5° 25' 36.68	8.00	33.239
58	36° 11' 39.14	5° 26' 16.77	8.17	47.659
59	36° 11' 39.14	5° 26' 56.95	8.05	34.613
60	36° 11' 39.14	5° 27' 36.00	8.25	53.322
61	36° 12' 11.95	5° 21' 36.00	8.47	30.762
62	36° 12' 11.95	5° 22' 16.00	8.10	43.996
63	36° 12' 11.95	5° 22' 55.86	8.05	28.697
64	36° 12' 11.95	5° 23' 35.62	8.34	51.704
65	36° 12' 11.95	5° 24' 16.28	7.92	31.436

**Table 1** (continued)

Ech	N	E	pH	[Pb <sup>2+</sup> ] (mg kg <sup>-1</sup> )
66	36° 12' 11.95	5° 24' 56.64	8.03	66.831
67	36° 12' 11.95	5° 25' 36.68	8.00	33.239
68	36° 12' 11.95	5° 26' 16.77	7.93	97.105
69	36° 12' 11.95	5° 26' 56.95	8.08	33.774
70	36° 12' 11.95	5° 27' 36.00	8.09	51.187
71	36° 12' 44.36	5° 21' 36.00	8.16	30.453
72	36° 12' 44.36	5° 22' 16.00	7.96	219.912
73	36° 12' 44.36	5° 22' 55.86	7.83	57.274
74	36° 12' 44.36	5° 23' 35.62	7.64	101.253
75	36° 12' 44.36	5° 24' 16.28	8.38	55.712
76	36° 12' 44.36	5° 24' 56.64	8.06	121.938
77	36° 12' 44.36	5° 25' 36.68	8.11	35.039
78	36° 12' 44.36	5° 26' 16.77	8.25	40.378
79	36° 12' 44.36	5° 26' 56.95	7.99	33.261
80	36° 12' 44.36	5° 27' 36.00	8.11	61.418
81	36° 13' 16.66	5° 21' 36.00	8.26	47.332
82	36° 13' 16.66	5° 22' 16.00	8.18	129.934
83	36° 13' 16.66	5° 22' 55.86	8.30	44.834
84	36° 13' 16.66	5° 23' 35.62	8.20	69.594
85	36° 13' 16.66	5° 24' 16.28	8.26	25.160
86	36° 13' 16.66	5° 24' 56.64	8.13	141.861
87	36° 13' 16.66	5° 25' 36.68	8.15	29.263
88	36° 13' 16.66	5° 26' 16.77	8.24	77.112
89	36° 13' 16.66	5° 26' 56.95	8.02	28.901
90	36° 13' 16.66	5° 27' 36.00	7.58	142.521
91	36° 13' 48.00	5° 21' 36.00	8.18	43.596
92	36° 13' 48.00	5° 22' 16.00	8.21	90.754
93	36° 13' 48.00	5° 22' 55.86	7.92	30.948
94	36° 13' 48.00	5° 23' 35.62	8.07	88.973
95	36° 13' 48.00	5° 24' 16.28	8.38	35.482
96	36° 13' 48.00	5° 24' 56.64	8.35	65.097
97	36° 13' 48.00	5° 25' 36.68	8.30	40.305
98	36° 13' 48.00	5° 26' 16.77	7.95	110.265
99	36° 13' 48.00	5° 26' 56.95	8.14	39.437
100	36° 13' 48.00	5° 27' 36.00	8.08	101.624

## Discussion

Algeria is still using petrol containing lead tetraethyl (PET) as an antiknock additive at a concentration of 1.53 g L<sup>-1</sup>. This leads to soil pollution by lead. The city of Setif is suffering from this pollution. It is much more pronounced inside the city is especially in the city center where the road traffic is high. It is less important outside the city, especially in areas with no roads. Total Pb concentrations have a median of 67.705 mg kg<sup>-1</sup> with a considerable range (24.097 and 383.621 mg kg<sup>-1</sup>). Thirteen percent of total Pb concentrations are less than 30 mg kg<sup>-1</sup>, but elsewhere, widespread low-level contamination has raised overall concentrations to 30–100 mg kg<sup>-1</sup> (67%). In our study, the standard AFNOR, French Standard X 31-151 of 100 mg kg<sup>-1</sup> is exceeded in 20% of the points of the city with a maximum of 383.621 mg kg<sup>-1</sup> at position N° 26 (AFNOR 1994). This point is located next to a NAFTAL fuel distribution station. Most of the contaminated soil is located in the city center; the other points are located in the industrial zone ready for a road heavily used by vehicles, where the traffic is heavy.

Several studies have shown that lead deposition at ground level is positively correlated with road traffic density (Nawazish et al. 2012). High levels of lead in urban areas are mainly attributable to automobile exhaust and traffic emissions, in particular, leaded petrol and lubricating oils (Sharma and Dubey 2005).

Such an increase in lead concentrations in areas with heavy traffic has been observed in other cities. Indeed, despite the strong increase in the use of unleaded fuels in European countries, the level of lead in urban soils remains high due to the non-biodegradability of metals (Sánchez-Martin et al. 2000; Imperato et al. 2003). According to the study department French roads and motorways, most of the lead particle deposition takes place in the first 20 m of the road. Ground-level lead concentrations are inversely proportional to the distance from the road (Sánchez-Martin et al. 2000; Imperato et al. 2003; Setra 2004; Genc and Ulupinar 2010; Teju et al. 2014) indicating their linear dependence to the traffic density to the vehicular emissions. In developing countries, however, lead tetraethyl-containing gasoline is still widely used. For example, in Algeria, 89% of gasoline consumption is leading (Maas et al. 2010).

These data point to the existence of a causal link between the density of road traffic and the contamination of the environment by heavy metals, especially lead.

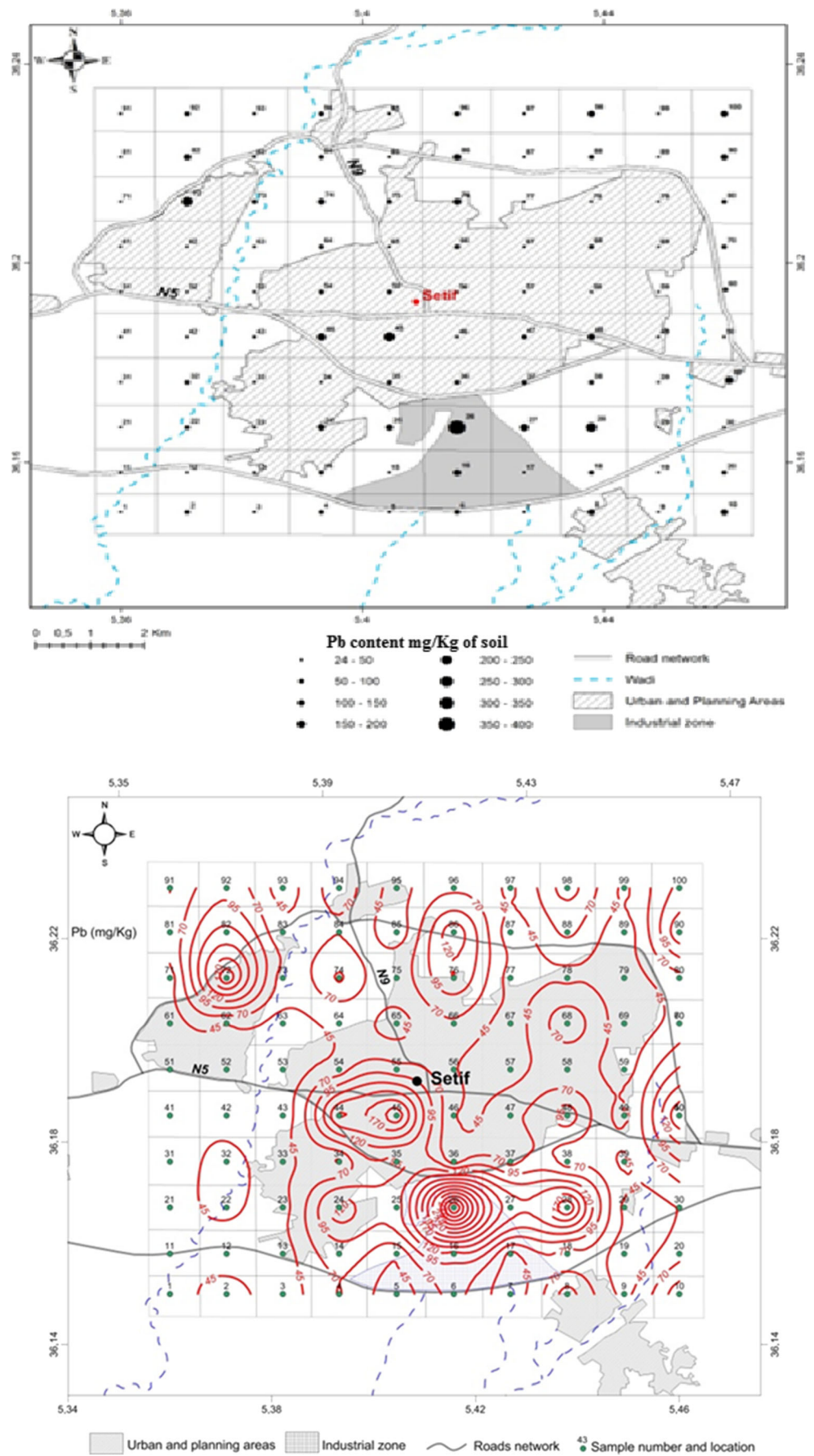
The chemical properties of lead in the soil are related to pH values; it is the factor that most influences the mobility and bioavailability of lead (Rieuwerts et al. 1998). For this type of study, pH is not only important in itself but also because it depends on the greater or lesser availability of the waterborne elements. At the pH values obtained (soils of 7.7–8.4, considered moderately alkaline), most of the metals in this range are in the form of low-solubility salts, being soluble at acidic pH values, as in the case of manganese, which means that it is not very likely to encounter toxicity problems in plants caused by trace elements (McBride 1994; Itanna 1998). This study showed us that pH did not influence the concentration of Pb measured in the 100 samples.

## Conclusion

Pollution status, relationships with soil properties, and the main sources of Pb in topsoils from different land uses in the city of Setif, one of the most populated cities in Algeria, were studied. Compared with their local soil background values, higher concentrations of Pb were observed to different extents. Accordingly, industrial and urban soils showed higher concentrations and enrichments of Pb, rather than other land uses.

The spatial distribution of Pb concentrations has been explained by urban traffic. Lead concentrations showed spatial autocorrelation and high values were distributed over a large

**Fig. 5** Spatial distribution of lead concentration and iso-concentration





area. The sampling strategy of this study (regular grid with a mesh size of  $1 \times 1$  km) is adequate to describe such models. The sampling strategy can be a useful tool for providing land managers with spatial data over large areas from a land management perspective. In addition, this work has allowed us to see the real impact of land use. Factories and road traffic have a significant effect on environmental pollution and in particular soils. The petrol containing lead tetraethyl is also a major source of environmental contamination by lead. Soil pH did not influence the concentration of Pb.

**Acknowledgments** The authors thank the Material, Environment, and Energy Laboratory team (UR14ES26) of the University of Gafsa, Tunisia, for their technical help.

**Funding** The authors would like to thank MESRS and DGRSDT (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique et Direction Générale de la Recherche Scientifique et du développement technologique, Algeria) for financial support via the PRFU program.

## References

- Al-Dabbas MA, Ali LA, Afaj AH (2015) Determination of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in soil and in the leaves of plant (*Eucalyptus*) of selected locations at Kirkuk-Iraq. *Arab J Geosci* 8(6):3743–3753
- Amiard JC, Pineau A, Boiteau HL, Metayer C, Amiard-Triquet C (1987) Application of atomic absorption spectrophotometry using Zeeman effect to the determination of eight trace elements (Ag, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Se) in biological materials. *Water Res* 21(6):693–697
- Association Française de Normalisation (AFNOR) (1994) *Qualité des sols. Recueil de normes Françaises*. AFNOR Edition, Paris
- Cunningham SD, Berti WR (1993) Remediation of contaminated soils with green plants: an overview. *Vitro Cell Dev Biol - Plant* 29(4):207–212
- Davies BE (1995) Lead. In: Alloway BJ (ed) *Heavy metals in soils*, 2nd edn. Blackie Academic and Professional, London, pp 206–223
- Dela Guardia M, Durrieu F, Voinovitch IA, Louvrier J (1983) Amélioration par emploi de tensio-actifs de la sensibilité et de la répétabilité du dosage du plomb en spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique. *Spectrochim Acta B* 38(4):617–624
- Delmas C, Larpin L, Legret M, Astruc M (2002) Mobility and adsorption capacity of Pb and Zn in a polluted soil from a road environment: laboratory batch experiments. *Environ Technol* 23(4):381–390
- Delon J (1986) *Approche de la toxicologie des garages*. Comité Hygiène Industrielle.
- Djenba S (2013) Geological and geotechnical characteristics of the soils in the region of Sétif. 1<sup>st</sup> Annual International Interdisciplinary Conference, AIIC 2013, 24–26 April, Azores, Portugal—Proceedings, pp. 484–490
- Dumat C, Quenea K, Bermond A, Toïnen S, Benedetti MF (2006) Study of the trace metal ion influence on the turn-over of soil organic matter in various cultivated contaminated soils. *Environ Pollut* 142(3):521–529
- Etchevers A, Bretin P, Lecoffre C, Bidondo M-L, Strat YL, Glorennec P, Tertre AL (2014) Blood lead levels and risk factors in young children in France 2008–2009. *Int J Hyg Envir Health* 217(4–5):528–537
- Facchinelli A, Sacchi E, Mallen L (2001) Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ Pollut* 114(3):313–324
- Garnier R (2005) Toxicité du plomb et ses dérivés. *Pathologie professionnelle et de l'environnement*, pp. 1–15
- Genc A, Ulupinar E (2010) Transport of lead ( $Pb^{2+}$ ) ions through silty-clayey soils under acidic conditions. *Transport Porous Med* 84(3):699–709
- Guibet C, Montagne X (2011) *Carburants liquides, caractéristiques et principes généraux, technique d'ingénieur Combustibles fossiles*, Editions T I
- Hojati S (2017) Pollution assessment and source apportionment of arsenic, lead and copper in selected soils of Khuzestan Province, southwestern Iran. *Arab J Geosci* 10(23):528
- Imperato M, Adamo P, Naimo D, Arienzo M, Stanzione D, Violante P (2003) Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environ Pollut* 124(2):247–256
- Itanna F (1998) Comparative study on soil pollution with toxic substances on farmlands close to old and new industrial sites in Ethiopia. *Bull Chem Soc Ethiopia* 12(2):105–112
- Journée d'études sur la médiatisation de l'essence sans plomb (2012) *Production des Essences sans Plomb Post-Réhabilitation des Raffineries SONATRACH Division Raffinage*
- Luo W, Verweij RA, Van Gestel CAM (2014) Assessment of the bio-availability and toxicity of lead polluted soils using a combination of chemical approaches and bioassays with the collembolan *Folsomia candida*. *J Hazard Mater* 280:524–530
- Maas S, Scheiffler R, Benslama M, Crini N, Lucot E, Brahmia Z, Benyacoub S, Giraudoux P (2010) Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. *Environ Pollut* 158(6):2294–2301
- McBride MB (1994) *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, Inc., New York
- Nawazish S, Hussain M, Ashraf M, Ashraf MY, Jamil A (2012) Effect of automobile related metal pollution ( $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$ ) on some physiological attributes of wild plants. *Int J Agric Biol* 14(6):953–958
- Odiyo JO, Bapela HM, Mugwedi R, Chimuka L (2005) Metals in environmental media: a study of trace and platinum group metals in Thohoyandou, South Africa. *Water SA* 31(4):581–588
- Oulhote Y, Le Bot B, Poupon J, Lucas JP, Mandin C, Etchevers A, Zmirou-Navier D, Glorennec P (2011) Identification of sources of lead exposure in French children by lead isotope analysis: a cross-sectional study. *Environ Health* 10:75
- Peijnenburg WJGM, Zablotkaja M, Vijver MG (2007) Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicol Environ Saf* 67(2):163–179
- Pichard A (2002) Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590-ETSC-Api/SD-N°00df257\_version2.doc, p.1–83
- Rieuwerts JS, Thornton I, Farago ME, Ashmore MR (1998) Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chem Spec Bioavailab* 10(2):61–75
- Sánchez-Martín MJ, Sánchez-Camazano M, Lorenzo LF (2000) Cadmium and lead contents in suburban and urban soils from two medium-sized cities of Spain influence of traffic intensity. *Bull Environ Contam Toxicol* 64(2):250–257

- Setra, service d'études techniques des routes et autoroutes (2004) la pollution des sols et des végétaux à proximité des routes : les éléments traces métalliques. Note d'information, p. 73
- Sharma P, Dubey RS (2005) Lead toxicity in plants. *Braz J Plant Physiol* 17(1):35–52
- Teju E, Megersa N, Chandravanshi BS, Zewge F (2014) Lead accumulation in the roadside soils from heavy density motor way towns of eastern Ethiopia. *Bull Chem Soc Ethiop* 28(2):161–176
- Triantafyllidou S, Edwards M (2012) Lead (Pb) in tap water and in blood: implications for lead exposure in the United States. *Crit Rev Environ Sci Technol* 42(13):1297–1352

## Résumé

La contamination par les métaux lourds (ETM) est un problème sérieux qui menace l'environnement du sol et la santé humaine dans le monde entier. Le présent travail était pour but d'étudier la distribution spatiale des éléments suivants : Cd, Cr, Cu, Pb et Zn pour 36 échantillons du sol, dont 16 échantillons prélevés sur une grille régulière de 3\*3 km et 20 échantillons prélevés sur une large zone autour de la ville de SETIF. Nous avons étudié les propriétés physico-chimiques à savoir le pH, la matière organique (MO), le calcaire (CaCO<sub>3</sub>) et l'azote total (N).

Les échantillons ont été analysés par la spectrométrie d'absorption atomique à la flamme (SAAF). Pour identifier les concentrations et les sources de ETM et évaluer la qualité de l'environnement des sols, 36 échantillons de sol ont été collectés dans la ville de SETIF dans lequel les concentrations moyennes en Cr, Cu, Pb et Zn étaient respectivement de 43,35 ; 43,75 ; 78,26 et 331,2 mg / kg, les valeurs de pH du sol varient entre 7,7 et 8,4. Toutefois, la concentration du Cd dans 36 échantillons est inférieure à la limite de détection. Les cartes de distribution spatiale indiquent que le Pb et le Zn étaient principalement contrôlés par des activités anthropiques, alors que le Cr et le Cu pouvait être principalement représenté par les matériaux parents du sol. Les contaminations de ETM dans les sols urbains ont été évaluées à l'aide De l'indice de géo-accumulation (*I<sub>géo</sub>*), l'indice de pollution (*IP*) et d'indice de pollution intégré (*IPI*). Environ 80 à 87% des échantillons de sol étaient moyennement ou fortement contaminés par le Pb et le Zn. La répartition spatiale de l'*IPI* a montré que les niveaux de pollution par les ETM sont plus élevés dans les zones urbaines que dans les zones agriculture. De plus, les principales sources de minéraux dans le sol sont également différentes. En parallèle nous avons distingués la richesse du sol collectés par le fer.

***Mots clés:*** *Sétif ; Pollution ; Métaux lourds ; SAA ; Indice de géo-accumulation (I<sub>géo</sub>) ; Indice de pollution (PI) ; Indice de pollution intégré (IPI).*

## **Abstract**

Heavy Metal Contamination (MTE) is a serious problem that threatens the soil environment and human health around the world. The aim of this work was to study the spatial distribution of the following elements: Cd, Cr, Cu, Pb and Zn for 36 soil samples, including 16 samples taken from a regular 3 \* 3 km grid and 20 samples taken from a large area around the town of SETIF. We have studied the physicochemical properties namely pH, organic matter (OM), limestone ( $\text{CaCO}_3$ ) and total nitrogen (N). The samples were analyzed by flame atomic absorption spectrometry (SAAF). To identify the concentrations and sources of ETM and assess the quality of the soil environment, 36 soil samples were collected in the town of SETIF in which the average concentrations of Cr, Cu, Pb and Zn were respectively 43, 35; 43.75; 78.26 and 331.2 mg / kg, soil pH values vary between 7.7 and 8.4. However, the concentration of Cd in 36 samples is below the detection limit. The spatial distribution maps indicate that Pb and Zn were mainly controlled by anthropogenic activities, whereas Cr and Cu could be mainly represented by parent soil materials. ETM contaminations in urban soils were assessed using the Geoaccumulation Index ( $I_{geo}$ ), Pollution Indexes (PI) and Integrated Pollution Indexes (IPI). About 80-87% of the soil samples were moderately or heavily contaminated with Pb and Zn. The spatial distribution of the IPI showed that ETM pollution levels are higher in urban areas than in agricultural areas. In addition, the main sources of minerals in the soil are also different. At the same time, we have distinguished the richness of the soil collected by the iron.

**Keywords:** *Setif; Pollution; Heavy metals ; SAA; Geo-accumulation index ( $I_{geo}$ ); Pollution indice (PI); Integrated pollution indice (IPI).*

## ملخص

تلوث المعادن الثقيلة مشكلة خطيرة تهدد بيئة التربة وصحة الإنسان في جميع أنحاء العالم. كان الهدف من هذا العمل دراسة التوزيع المكاني للعناصر التالية: الكاديوم ، والكروم ، والنحاس ، والرصاص والزنك لـ 36 عينة تربة ، بما في ذلك 16 عينة مأخوذة من شبكة منتظمة 3 \* 3 كم و 20 عينة مأخوذة من مساحة كبيرة حول بلدة سطيف. لقد درسنا الخصائص الفيزيائية والكيميائية وهي الأس الهيدروجيني والمواد العضوية (OM) والحجر الجيري ( $\text{CaCO}_3$ ) والنيتروجين الكلي (N)

تم تحليل العينات بواسطة مطياف الامتصاص الذري للهب (SAAF) لتحديد تركيزات ومصادر المعادن الثقيلة وتقييم جودة بيئة التربة ، تم جمع 36 عينة من التربة في مدينة سطيف حيث كان متوسط تركيزات Cr و Cu و Pb و Zn على التوالي 35.43 ؛ 43.75 ؛ 78.26 و 331.2 ملغ / كغ، وتتراوح قيم الأس الهيدروجيني للتربة بين 7.7 و 8.4. ومع ذلك ، فإن تركيز الكاديوم في 36 عينة أقل من حد الكشف. تشير خرائط التوزيع المكاني إلى أن الرصاص والزنك تم التحكم فيهما بشكل أساسي من خلال الأنشطة البشرية، في حين يمكن تمثيل Cr و Cu بشكل أساسي بمواد التربة الأصلية. تم تقييم تلوثات المعادن الثقيلة في التربة الحضرية باستخدام مؤشر التراكم الجغرافي (Igeo) ومؤشرات التلوث (IP) ومؤشرات التلوث المتكاملة (IPI) حوالي 80-87٪ من عينات التربة كانت ملوثة بدرجة متوسطة أو شديدة بالرصاص والزنك. أظهر التوزيع المكاني لمؤشر IPI أن مستويات التلوث بالمعادن الثقيلة أعلى في المناطق الحضرية منها في المناطق الزراعية. بالإضافة إلى ذلك ، فإن المصادر الرئيسية للمعادن في التربة مختلفة أيضًا. في الوقت نفسه، ميزنا ثراء التربة التي يجمعها الحديد.

**كلمات مفتاحية:** سطيف؛ التلوث؛ معادن ثقيلة ؛ مطياف الامتصاص الذري للهب؛ مؤشر التراكم الجغرافي (Igeo) ؛ مؤشرات التلوث (IP) ؛ مؤشرات التلوث المتكاملة (IPI)