

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : Mlle **SORAYA. SEBIH**

Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement (*USTHB*)

Proposé par : Mme Le professeur K.M. Moussaoui

Thème

TRANSPORT DU CUIVRE A TRAVERS UN SOL :
*Etude des principaux paramètres physico-chimiques et
mécanismes en vue d'une modélisation*

Soutenu le 27 novembre 2008 devant le jury composé de :

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité

R.Kerbachi
S.Boutria
S.Zeboudj
F.Mohellebi
N.Kourgli
F.Zerrouk

Professeur à l'ENSP
Chargé de Cours à l'ENSP
Maître de Conférence à l'ENSP
Maître de Conférence à l'ENSP
Chargé de Cours à l'INA
Chargé de Cours à l'INA

Année Universitaire
2007 / 2008

A decorative border with a repeating floral and leaf pattern in black and white, framing the entire page.

ENP, 10 Avenue Hassen Badi, El -Harrach – Alger

ملخص:

تنقل النحاس عبر التربة ثم دراسته بانقطاع بهدف تقييم تلوث التربة والمياه الجوفية، تحليل العينات قد تم بجهاز SAA - لمعرفة مختلف العوامل والميكانيزمات التي تتحكم في التثبيت ونقل النحاس عبر التربة توجب علينا دراسة المحتوى السطحي لتربة غير ملوثة. نتج عن هذه الدراسة، أن هذه الأخيرة تربة طمي - طيني، حمضية PH < 8، معتدلة النفودية، نسبة المسامية < 50 بالمائة أما فيما يخص نسبة المواد العضوية فهي ما بين 1,48 بالمائة إلى 2,59 بالمائة، نسبة الكلس تتراوح ما بين 2,32 بالمائة إلى 4,22 بالمائة، بالنسبة لقدرة التبادل الكيتوني فتعتبر متوسطة (20 إلى 14. $100 \text{ g}^{-1} \text{ méq}$).

- الجزء الثاني من دراستنا يخص الاستخلاص المتسلسل بهدف تحديد مواقع التثبيت و كيفية تنقل النحاس في التربة.
- بعد ذلك تم دراسة الحركية، تبين أن توازن سريع (أقل من 2 ساعة) وتتبع حركية pseudo-ordre 2.
أما اليزوترم الإمتزاز متحصل عليهم فإنهم من شكل « L » وأنهم بينوا تثبيت معتبر للنحاس على التربة.
- وأخيرا دراسة تأثير درجة حرارة، PH النوعية الكيميائية للنحاس، علاقة نسبة S/L، كمية التربة على السلوك وتفاعل النحاس في التربة بين أن مختلف محتويات التربة و العوامل فيزيوكيميائية تلعب دورا هاما في الميكانيزمات تثبيت النحاس على التربة.
كلمات المفاتيح: تربة، نحاس، التنقل، تثبيت، استخلاص متسلسل، إمتزاز، الحركية، إيزوترم.

Résumé

Le transport du cuivre à travers un sol a été étudié en batch dans le but de pouvoir évaluer les risques de pollution des sols et nappes phréatiques. L'analyse du cuivre a été faite par spectroscopie d'absorption atomique.

Afin de mieux appréhender les mécanismes et paramètres mis en jeu, une étude préliminaire a été nécessaire sur les deux horizons supérieurs du sol; elle a permis la caractérisation du sol non pollué (nature, texture, composition) sur lequel les expérimentations de simulation de pollution par dopage ont été réalisées. Il s'agit d'un sol limono-argileux alcalin ($\text{pH} > 8$), de bonne porosité ($> 50\%$), contenant plus de 4% de calcaire et 2,59% de matière organique ; sa capacité d'échange cationique est moyenne et varie de 14 à 20 $\text{méq} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de sol.

La seconde partie de cette étude a permis de déterminer la localisation et la répartition du cuivre dans les différentes phases solides du sol, grâce à une extraction séquentielle.

Ensuite, l'étude des cinétiques d'adsorption a montré que l'équilibre est rapidement atteint (moins de 2 h) et qu'elles sont de pseudo-ordre 2. Les isothermes d'adsorption sont du type L et montrent une rétention significative du cuivre sur le sol.

Enfin, l'étude de l'influence de la température, du pH, du rapport S/L, de la masse de sol et de la forme chimique du métal sur le comportement du cuivre dans le sol a montré que les constituants du sol et ses paramètres physico-chimiques jouent un rôle important dans les mécanismes de rétention du cuivre sur le sol.

Mots clés : Sol, Cuivre, Rétention, Extraction séquentielle, Adsorption, Cinétique, Isotherme.

Abstract

Copper mobility in a soil has been studied in batch experiments in order to evaluate the risks of soils and underground waters pollution. Copper analysis has been performed by Atomic Absorption Spectroscopy.

A preliminary study on the two top layers of the soil has been conducted to better understand the mechanisms and parameters involved. it led to the characterisation of the non polluted soil (nature, texture, composition) on which the pollution simulation experiments have been realised . It is an alkaline silt-clay soil ($\text{pH} > 8$), with a good porosity ($> 50\%$), containing more than 4% of limestone and 2,59% of organic matter; its cation exchange capacity varies between 14 and 20 $\text{méq} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ of soil.

The second part of this work allowed us to localise copper in the different solid phases of the soil, through a sequential extraction method.

Then, the adsorption kinetic study showed that the equilibrium is reached quickly (less than 2 h) and that they are of pseudo-second order. Adsorption isotherms are of L-type and reveal a significant retention of copper on soil.

Finally, the study of the influences of temperature, pH, S/L ratio, soil quantity and chemical form of the metal on copper behaviour in soil showed that soil constituents as well as its physico-chemical properties play a major role in the retention of copper in soil.

Key words: Soil, Copper, Retention, Sequential Extraction, Adsorption, Kinetics, Isotherms.

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE).

* Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame Professeur K.M. Moussaoui, pour avoir bien voulu me confier ce sujet de recherche, Qu'elle trouve ici, l'expression de mon profond respect et de ma profonde gratitude, pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils qui m'ont été indispensables, pour sa gentillesse, sa bonne humeur et pour toute son aide sans relâche tout au long de ces trois dernières années. Mille merci Madame pour le savoir que vous m'avez inculqué et pour tout ce que vous avez fait pour moi.

* Mes remerciements les plus sincères vont aussi à Mlle S. Boutria, qui a accepté d'être ma promotrice, pour son aide, pour sa disponibilité, ces critiques objectives qu'elle m'a prodiguées. Pour tous les efforts qu'elle a fournis pour la réussite de ce travail.

* Mes remerciements vont aussi à Mr le professeur R. Kerbachi, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury, ainsi qu'à Mme Zeboudj, Mme Mohellebi, Mme Kourgli et Mme Zerouk d'avoir participé à la critique de ce travail en siégeant dans ce jury.

* Mille merci pour mon oncle Professeur S. Sebih pour son aide, pour toutes les portes qu'il m'a toujours ouvertes et ce tout au long de mon cursus universitaire jusqu'à ce jour.

* Sans oublier de remercier particulièrement Mr Ahmed-Zaid, le chef de département du génie chimique, ainsi que mes collègues, pour leur aide, disponibilité et compréhension.

* Je remercie vivement tous les laboratoires et les organismes qui m'ont accueilli, contribué à la réalisation et à la réussite de ce travail pour leur disponibilité, leur gentillesse, leur aide indispensables dont j'ai bénéficié, je cite :

- Le Département Pédologie de l'INA : Mr Djili le chef du Département, Mme Kourgli, Mme Zerouk, Mr Drid, Redouane et Amar.
- Le Centre toxicologie : Mme Alamir, Mr Abdi, Dalila Ikermoud, Saida, et Nacéra.
- Le laboratoire de la police Scientifique : Mr Chenite
- L'INSID : Mr Habili le directeur Général, Mr Kessal, Mr Ouamer-ali, Mr Ouahab Sonia, Azziza, Daouia et toute l'équipe du labo.
- L'ORGM : Mr Aoun, Mr Mekarzia, Mr Tami, Mme Seddik, Saida et Chafia.
- Le département Génie Civil de l'ENP: Mme Debbiche et Mme Cherrid.
- Centre nucléaire CNRA : Mr Ziane.
- Hanifa et Assia

* Ainsi que tous ceux, professeurs ou élèves chercheurs, qui ont croisé mon chemin pendant mes études à l'ENP, et contribué à faire de ces années de bons souvenirs et des moments agréables.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

** A mes tendres parents : eux qui par leur présence et soutiens ont rendu chaque moment de ma vie un véritable bonheur.*

Pour l'éducation qu'il m'ont inculquée ainsi que les vrai valeurs de la vie.

Pour leur soutiens moral et matériel dont j'ai bénéficié.

Pour les encouragements qui m'ont donnée la force d'aller jusqu'au bout,

Pour le dévouement qu'il m'ont insufflée.

Pour tous les sacrifices, et l'amour dont ils m'ont nourrie, leur confiance, et consolation quand j'avais le plus besoin,

Je vous dit mille merci, en sachant que quoi que je fasse je ne vous remercierai jamais assez .

** A mon cher et unique frère Mehdi et sa petite famille (Sérine et Romayssa), que dieu les protège.*

** A ma petite sœur Sarah en lui souhaitant beaucoup de réussite*

** A ma sœur Sabrina et son époux Karim.*

** A ma sœur Sihem, à son époux Karim et leur fils Ilyes.*

** A toute ma famille : oncles, tantes, cousins et cousines.*

** A mon amie et sœur Hanifa*

** A ma collègue et amie de toujours RADIA*

** A mes amies, Sihem, Nafila, Lamia, et Khalida,*

** Ainsi que tous ceux qui me sont chers.*

Sommaire

<u>Introduction</u>	1
<u>Partie A : Partie bibliographique</u>	
<u>Chapitre I : Les métaux lourds et le cuivre</u>	
1- Les métaux lourds	4
1-1 Définition	4
1-2 Les métaux lourds dans l'environnement	4
1-3 Les rejets de métaux lourds dans le sol	5
2- Le cuivre	6
2-1 Généralités sur le cuivre	6
2-2 Propriétés du cuivre	7
2-3 Les effets du cuivre sur la santé	8
2-4 Les méthodes et techniques d'analyse et d'élimination du cuivre	8
2-4-1 Les méthodes d'analyse	8
2-4-2 Elimination du cuivre	10
<u>Chapitre II : Le sol</u>	
1- Les constituants du sol	12
1-1 La phase gazeuse	12
1-2 La phase liquide	12
1-3 La phase solide	12
1-3-1 La matière inorganique	13
1-3-2 La matière organique	13
1-4 - Les ETM	14
2- Caractérisation du sol	14
2-1 Granulométrie	14
2-2 Masse volumique vraie	15
2-2-1 Masse volumique absolue réelle	15
2-2-2 Masse volumique apparente	15
2-3 Humidité résiduelle	16
2-4 pH	16
2-5 Perméabilité	17
2-6 Porosité	17
3- Méthodes d'échantillonnage et de conservation des échantillons de sol	18
3-1 Schéma général	18
3-2 Choix du matériau et échantillonnage	18
3-3 Echantillonnage.	19

Chapitre III : Le cuivre dans le sol

1- Les différentes formes chimiques du cuivre dans le sol (spéciation)	20
1-1 La spéciation du cuivre	20
1-2 Les différentes formes de cuivre dans le sol	20
1-3 Diagramme de solubilité du cuivre	21
2- Phénomènes physico-chimiques responsables de la rétention du cuivre dans les sols	21
2-1 Principaux constituants du sol responsables de la fixation du cuivre	21
2-1-1 Les argiles	21
2-1-2 Les carbonates	22
2-1-3 La silice	22
2-2 Mécanismes d'interaction Sol / Métal	22
2-2-1 Localisation et répartition des ETM dans les sols	22
2-2-1-1- Mécanismes de l'adsorption	25
2-2-1-2- types d'isothermes d'adsorption	27
2-2-2 L'adsorption physique	28
2-2-3 L'adsorption chimique	28
2-2-4 La complexation	28
2-2-5 La précipitation / Dissolution	28
2-2-6 Les échanges ioniques	29
2-2-7 La capacité tampon acide	29
3- Facteurs influençant la mobilité des métaux lourds dans le sol	29
3-1- Le pH du sol	29
3-2 Le potentiel d'oxydoréduction	30
3-3 La température et l'humidité du sol	30
4- Détermination de la répartition géochimique du cuivre dans le sol	31
4-1 Extraction séquentielle	31
5-Affinité des cations pour les constituants du sol	32
6- Méthodologies d'évaluation du comportement des métaux lourds dans le sol	32
6-1 Essais en batch (discontinu)	32
6-2 Essais en colonne (continu)	33

Partie B : Partie expérimentale

Chapitre I : Echantillonnage et caractéristiques du sol étudié

1- Matériel et méthode	34
1-1- Produits et matériel	34
1-1-1- Produits chimiques	34

1-1-2- Matériel	34
1-2- Méthodes et normes	35
2-Choix du site et d'échantillonnage du sol	35
3-Caractérisation physico-chimique du sol	36
3-1- Caractérisation physique	37
3-1-1- Granulométrie	37
3-1-2- Humidité résiduelle	38
3-1-3- Masse volumique absolue (réelle)	38
3-1-4- Masse volumique apparente	39
3-1-5- Porosité	39
3-1-6- Perméabilité	40
3-2- Caractérisation chimique	40
3-2-1- pH_{eau} et pH_{KCl}	40
3-2-2- Conductivité électrique (CE)	41
3-2-3- Calcaire total	41
3-2-4- Matière organique (Méthode ANNE)	42
3-2-5- Phosphore « P » : Méthode Olsen	42
3-2-6- Potassium assimilable « K^+ »	43
3-2-7- Azote « N » : Procédé Kjeldhal	44
3-2-8- Bases échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , le sodium échangeable « Na^+ » et la capacité d'échange cationique CEC (méthode Metson)	44
3-2-9-Dosage des sels solubles (anions): chlorures, sulfates	45
3-2-9-1- Dosage des chlorures	45
3-2-9-2- Dosage des sulfates	46
4-Etude minéralogique du sol	48
4-1-Composition minéralogique- Structure et classification des minéraux argileux	49
4-2-Teneurs initiales en métaux	50
4-3-Composition chimique- Analyse des silicates	51

Chapitre II : Analyse séquentielle : Spéciation du cuivre

1- Caractérisation de la distribution du cuivre dans le sol : Extraction séquentielle	53
2- Protocole de l'extraction séquentielle	53
2-1- Fraction échangeable et acido-soluble (fraction extraite par l'acide acétique)	53
2-2- Fraction réductible (fraction extraite par l'hydrochlorure d'hydroxylamine)	54
2-3- Fraction oxydable (fraction extraite par le peroxyde d'hydrogène)	54
2-4- Fraction résiduelle (fraction extraite par les acides fluorhydrique et perchlorique)	54
3- Résultats et discussion	55

Chapitre III : Etude de l'adsorption du cuivre sur le sol

Etude de l'adsorption en mode statique : expérience en batch	57
1- Modes opératoires pour les essais d'adsorption	57
1-1- Préparation des solutions métalliques de dopage	57
1-2- Méthode de calcul des quantités adsorbées « Méthode de reste »	57
2- Les essais d'adsorption	58

2-1- Effet de la variation du temps de contact sur l'adsorption du cuivre sur le sol (cinétique d'adsorption)	58
2-1-1-Modèles cinétiques	59
2-1-1-1- Cinétique de pseudo ordre 1	59
2-1-1-2-Cinétique de pseudo- ordre 2	60
2-2- Effet de la variation de la concentration en métal sur l'adsorption (isothermes d'adsorption)	62
2-2-1-Les modèles d'adsorption	64
2-2-1-1- Le modèle de Freundlich	64
2-2-1-2- Le modèle de Langmuir	64
2-3- Effet de la variation de la quantité de sol sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP	66
2-4- Effet de la variation du rapport solide / liquide (S/L) sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP	67
2-5- Effet de la variation de la température sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP	68
2-6- Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP	70
2-7- Effet de la variation de la forme chimique du métal sur l'adsorption	71
2-7-1- Le cuivre dans le fongicide (bouillie bordelaise)	72
2-7-2- Le cuivre métallique pulvérisé	73
<u>Conclusion Générale</u>	74

Liste des tableaux

	Page
Tableau n° 1 : Provenance des métaux lourds dans l'environnement	5
Tableau n° 2 : Propriétés du cuivre	7
Tableau n° 3 : Différentes techniques et méthodes permettant l'élimination du cuivre	11
Tableau n° 4 : Echelle granulométrique de la texture du sol	15
Tableau n° 5 : Valeurs de perméabilité selon le dictionnaire science du sol	17
Tableau n° 6 : Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des ETM du sol	30
Tableau n° 7 : Sélectivité d'adsorption des métaux traces dans différents sols	32
Tableau n° 8 : Principales variables à prendre en considération dans les essais en batch et en colonne	33
Tableau n° 9 : Résultats de l'analyse granulométrique du sol par la méthode de sédimentation (méthode à la pipette de Robinson)	37
Tableau n° 10 : Taux d'humidité résiduelle des horizons du sol de l'ENP	38
Tableau n° 11 : Valeurs des masses volumiques absolues (réelles) des deux horizons du sol ENP	39
Tableau n° 12 : Valeurs des masses volumiques apparentes des deux horizons du sol de l'ENP	39
Tableau n° 13 : Masses volumiques et porosités des horizons du sol ENP	40
Tableau n° 14 : Perméabilités des deux horizons du sol ENP	40
Tableau n° 15 : Valeurs des pH_{eau} et pH_{KCl} des suspensions des deux horizons du sol ENP dans l'eau distillée et une solution de KCl	40
Tableau n° 16 : Valeurs des conductivités électriques des deux horizons du sol ENP	41

Tableau n° 17 : valeurs en pourcentage du calcaire total contenu dans le sol ENP	41
Tableau n° 18 : Pourcentage en carbone organique et en matière organique pour le sol ENP	42
Tableau n° 19 : Taux de phosphore contenus dans les deux horizons du sol ENP	42
Tableau n° 20: Concentration du potassium présent dans les deux horizons du sol ENP	43
Tableau n° 21 : Résultats de l'analyse de l'azote contenu dans les deux horizons du sol ENP	44
Tableau n° 22 : Résultats de l'analyse des bases échangeables, sodium échangeable et CEC des deux horizons du sol ENP	45
Tableau n° 23 : Résultats de l'analyse des sels solubles (chlorures et sulfates) du sol ENP H1 et ENP H2	46
Tableau n° 24 : Résumé des caractéristiques physiques et chimiques des deux horizons du sol ENP	47
Tableau n° 25 : Composition qualitative minéralogique des deux horizons du sol ENP	49
Tableau n° 26 : Teneurs initiales en ETM des deux horizons du sol l'ENP	51
Tableau n° 27 : Composition chimique (silicates) des deux horizons du sol ENP	52
Tableau n° 28 : Conditions opératoires pour la mise en équilibre des échantillons destinés à l'étude de la distribution du cuivre dans le sol	53
Tableau n° 29: Protocole de l'extraction séquentielle	55
Tableau n° 30: Valeurs des constantes de vitesse et coefficients de corrélation pour les deux horizons du sol ENP	61
Tableau n° 31 : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich	65
Tableau n° 32 : Résultats de l'adsorption du cuivre métallique pulvérisé sur les deux horizons du sol ENP	73

Liste des figures

	Page
Figure n° 1 : Photo et schéma d'un exemple d'appareil SAA	10
Figure n° 2 : Préparation des échantillons de sol avant analyse	18
Figure n° 3 : Diagramme de solubilité du cuivre	21
Figure n° 4 : Localisation des métaux lourds dans les sols	23
Figure n° 5 : Illustration des différents mécanismes de sorption	24
Figure n° 6 : Représentation schématique des complexes "inner-sphere" et "outer-sphere"	26
Figure n° 7 : Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral	26
Figure n° 8 : Principaux types d'isotherme d'adsorption	27
Figure n° 9 : Photos du profil sol ENP	36
Figure n° 10 : Triangle des textures du sol	37
Figure n° 11 : Structure schématique de la couche tétraédrique	50
Figure n° 12 : Structure schématique de la couche octaédrique	50
Figure n° 13 : Résultats de l'extraction séquentielle du cuivre sur les deux horizons du sol ENP (F1 - acido-soluble, F2-réductible, F3- oxydable, F4-résiduelle)	55
Figure n° 14 : Cinétique d'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP	58
Figure n° 15 : Représentation graphique de la cinétique d'ordre 1 : $\log (q_e / (q_e - q_t)) = f(t)$ pour les deux horizons du sol ENP	60
Figure n° 16 : Représentation graphique de la cinétique d'ordre 2 : $t/q_t = f(t)$ pour les deux horizons du sol ENP	61

Figure n° 17 : Effet de la variation de la concentration en métal sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP (isothermes d'adsorption)	63
Figure n° 18 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	63
Figure n° 19 : Ajustement linéaire des données d'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP par les modèles de Langmuir et Freundlich	65
Figure n° 20 : Effet de la variation de la quantité de sol sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizon du sol ENP	66
Figure n° 21 : Effet de la variation du rapport solide liquide (S/L) sur l'adsorption du cuivre sur l' horizon ENP H 1	68
Figure n° 22 : Effet de la variation du rapport solide liquide (S/L) l'adsorption du cuivre sur l' horizon ENP H2	68
Figure n° 23 : Effet de la variation de la température sur la cinétique d'adsorption du cuivre sur les deux horizon du sol ENP	69
Figure n° 24 : Effet de la variation des valeurs de pH sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons ENP H1 et ENP H2	70
Figure n° 25 : Isotherme d'adsorption de la bouillie bordelaise (fongicide) sur les deux horizons du sol ENP	72

Liste des abréviations

A: Absorbance (ou densité optique)
AFNOR : Agence Française de Normalisation
 C_0 : Concentration initiale du soluté (en mg.L^{-1})
 C_e : Concentration à l'équilibre du soluté après adsorption (en mg.L^{-1})
CEC : Capacité d'échange cationique
CE : Conductivité électrique
CI : Chromatographie ionique
ENP H1 : Horizon 1 : horizon de surface 0 – 45 cm
ENP H2 : Horizon 2 : horizon 45 – 100 cm
ETM : Eléments Traces Métalliques
 F_i : Fraction i
H : Humidité
h : Hauteur
 I_0 : Intensité initiale de la source lumineuse
I : Intensité de la lumière sortante
INSID : Institut National des Sols d'irrigation et du Drainage
K1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1})
K2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
K : Perméabilité
 K_F : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du sol pour le métal
 K_i : Coefficient d'instabilité
 K_L : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (constante de Langmuir)
 K_s : Produit de solubilité
NF : Norme Française
 q_{ad} : quantité de soluté adsorbé sur le solide (mg.g^{-1})
 q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1})
 q_m : est la quantité maximale adsorbée en mg.g^{-1}
 R^2 : Coefficient de corrélation
SAA : Spectroscopie d'absorption atomique à flamme
SFX : Spectromètre de fluorescence X
S/L : Rapport solide / liquide (masse / volume)
USDA : Département Américain de l'agriculture (soil survey Staff-USDA)
UV : Ultra violet
v : Volume
YR : Yellow – Red
 λ : Longueur d'ondes
 ε : Coefficient d'absorption spécifique
 ρ_{abs} : Masse volumique absolue
 ρ_{ap} : Masse volumique apparente
 ε_T : Porosité
1/n est la constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'élément pour le sol

Introduction

Par son rôle d'interface vitale entre la biosphère, l'homme et l'environnement et son caractère pratiquement non renouvelable à l'échelle des générations humaines, le sol constitue un patrimoine dont la gestion durable doit s'imposer comme une préoccupation essentielle.

La science du sol est une science jeune et interdisciplinaire qui s'attache à une matrice particulièrement complexe. L'agriculture représente le sujet le plus traditionnel de la science du sol, tandis que la préoccupation environnementale est plus récente : qualité des sols, pollution, transport des polluants dans les sols, gestion des déchets, réhabilitation, phytostabilisation, phytoremédiation, etc....sont devenus des sujets d'études depuis quelques décennies seulement. Les disciplines scientifiques concernées par le transfert de polluants dans les sols sont nombreuses ; citons parmi celles-ci, principalement la chimie, la biologie et l'hydrologie [1].

La pollution des sols constitue un problème environnemental que plusieurs pays industrialisés commencent à prendre en charge. La source de pollution des sols peut être de nature organique (hydrocarbures, composés organo- soufrés, peintures, pesticides, etc. ...), ou minérale (métaux lourds, cyanures, nitrates, etc. ...) et les polluants y sont soumis à différents phénomènes : rétention (physicochimique ou biologique), transfert (volatilisation, lixiviation ou ruissellement), dégradation (microbiologique, minéralisation, oxydoréduction, hydrolyse, photolyse).

Les éléments traces métalliques, présents naturellement ou introduits par l'activité humaine, occupent une place importante parmi les différentes espèces présentes dans le sol.

En 1993, le Danemark et les Pays-Bas ont établi un guide de valeurs maximales admissibles des teneurs en métaux dans les sols [2], alors qu'en France, une norme détermine les teneurs maximales admissibles en métaux lourds dans les boues et dans les sols amendés par celles-ci. En Allemagne, c'est une législation de la protection des sols qui est en vigueur [2]. En Algérie, le problème n'est pas encore évoqué alors qu'il risque d'être encore plus pénalisant puisqu'il serait combiné aux effets de l'avancée du désert et à l'urbanisation anarchique constatée au niveau de plusieurs agglomérations (construction sur les terres agricoles).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la pollution d'un sol par les métaux lourds, et plus spécifiquement le cuivre, et à son transport dans le sol par lixiviation. Ce métal choisi pour notre étude est fréquemment rencontré dans les sols pollués. Il est abondamment utilisé, sous forme de bouillie bordelaise, en Algérie dans le domaine de l'agriculture comme fongicide pour le traitement des vignes contre les champignons et le mildiou.

Par ailleurs, de nombreux terrains, à proximité des usines traitant les minerais, se voient désertifiés en raison de l'accumulation de ces éléments métalliques dans les sols. Ceci provoque une diminution de la diversité des espèces végétales. Dans ce type de terrains, les groupements végétaux peuvent soit se raréfier, soit, en certaines circonstances, subir une modification des espèces anciennes qui seront remplacées par d'autres plantes tolérantes, indicatrices du minerai métallifère. Ce phénomène d'altération du paysage est constaté dans

certaines régions de pays qui ont connu une activité intense d'industrialisation depuis plus d'un siècle [2].

Les éléments chimiques polluants les sols peuvent de plus s'infiltrer jusqu'à la nappe aquifère; leur degré de concentration restant fonction des conditions physico-chimiques et topographiques du terrain, ainsi que d'autres considérations telles que, la nature et la composition du sol et le climat. La nappe phréatique alluviale de la plaine du Rhin en Alsace est un cas exemplaire de pollution dont il faut tirer des leçons. Sa contamination était due à l'implantation d'une grande agglomération industrielle associée à la mise en terril du minerai extrait des mines potassiques.

En Algérie, les risques imminents de pollution des sols et des nappes phréatiques ou des eaux souterraines se développent actuellement dans l'environnement de zones analogues à celle des pays industrialisés. On peut citer à titre d'exemple, l'usine des engrais phosphatés de Annaba, l'usine d'électrolyse de Zinc de Ghazaouet et les laveries des complexes miniers (Pb et Zn) de Kherzet Youcef et d'El-Abed.

La mise en évidence de sols pollués de plus en plus nombreux a suscité plusieurs travaux dans la mise au point de procédés d'élimination des polluants [3, 4, 5]. Si les techniques d'élimination des composés organiques sont bien développées, celles relatives aux métaux lourds sont beaucoup moins nombreuses et n'en sont, pour la plupart, qu'au stade du laboratoire. KOVALICK [6], a exprimé la nécessité d'en augmenter la diversité étant donné que chaque sol constitue un cas d'espèce.

La distance et la vitesse de migration d'un contaminant sont la résultante d'un système d'interactions très complexes qu'il apparaît nécessaire de mieux comprendre afin d'être en mesure de prévoir les risques de pollution des sols et des nappes phréatiques.

L'étude des processus à l'échelle de la parcelle de sol dans des conditions réelles est difficile à réaliser du fait de la complexité du système. Une première étape consiste alors à étudier des systèmes simplifiés. Une seconde étape doit ensuite s'appuyer sur ces connaissances acquises en conditions simples pour comprendre des systèmes plus élaborés, plus proches de la réalité.

Pour évaluer les risques d'impact des polluants, d'une façon générale, sur l'environnement, il est de nos jours fréquent d'utiliser des modèles de transfert représentant mathématiquement la réalité. Les logiciels de modélisation sont divers et variés, mais ils doivent tous être alimentés par un certain nombre de paramètres déterminés expérimentalement par des simulations et traduisant les phénomènes et mécanismes les plus importants.

C'est ainsi que notre étude a pour but :

1/ De caractériser, dans une première étape, le sol objet de notre étude, afin de déterminer sa nature, sa texture, sa composition par :

- une caractérisation physique (granulométrie, perméabilité, masse volumique, porosité, humidité).
- une caractérisation chimique (pH, conductivité électrique, matière organique, capacité d'échange cationique, bases échangeables, carbonates).
- une étude minéralogique permettant de connaître le type d'argile contenu dans le sol.
- une analyse chimique qui permet de connaître les différents pourcentages des silicates et autres oxydes présents dans le sol.
- une analyse des métaux présents initialement dans le sol.

Nous avons par ailleurs déterminé les paramètres caractéristiques tels que le pH, température, temps de contact, etc...dont dépendent les phénomènes de transfert et de rétention (sorption, désorption) du cuivre qui nous ont permis :

2/ De déterminer la répartition du cuivre à travers le sol par une extraction séquentielle et une spéciation , qui permet d'extraire de manière plus ou moins sélective les différentes fractions solides du sol participant à la rétention du cuivre , et ce, par l'utilisation d'une séquence de réactifs d'agressivité chimique croissante;

3/ D'étudier le phénomène d'adsorption du cuivre sur le sol, par des expérimentations en batch, et de déterminer l'influence des paramètres régissant le comportement du cuivre dans le sol, pour pouvoir utiliser des modèles mathématiques, afin de prévoir les risques de pollution des sols et des nappes phréatiques par ce dernier. En effet, l'adsorption est le phénomène le plus important, avec la précipitation, dans ce cas. Mais, dans notre étude nous avons travaillé à des pH où le risque de précipitation est limité.

1- Les métaux lourds

L'un des principaux objectifs de la chimie de l'environnement est de décrire, en milieu naturel, le comportement des espèces chimiques qui induisent des nuisances. Notre intérêt se portera, en particulier, sur les éléments traces métalliques (ETM) communément appelés « métaux lourds ».

1-1- Définition

Le terme « métaux lourds » est utilisé en chimie pour faire référence aux éléments métalliques naturels au delà de la quatrième période dans la classification périodique et dont la masse volumique dépasse 5 g.cm^{-3} . Ils forment par ailleurs des sulfures insolubles [7].

Mais, par extension, il désigne aussi d'une façon plus large des métaux et métalloïdes réputés toxiques. C'est ainsi qu'une liste de neuf ETM à risques est souvent prise en considération : le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le nickel (Ni), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le sélénium (Se).

1-2- Les métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces. Ils se retrouvent dans l'eau, l'air, le sol, les sédiments et sous forme de minerais dans les roches.

Les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les sols sont : le manganèse (Mn), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cadmium (Cd), **le cuivre (Cu)**, le chrome (Cr), le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le zinc (Zn).

Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [7].

En tant que minerais, donc de réserves naturelles, ils ne constituent pas de danger à proprement parler. Mais l'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques répandent des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités significatives dans les organismes vivants.

Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion et à leur accumulation dans l'environnement.

En effet, le cycle biogéochimique de plusieurs métaux lourds est largement influencé par les activités humaines. La cadence avec laquelle les déchets sont générés et l'aspect hautement toxique qui souvent les caractérisent ne permettent plus à la nature d'accomplir son processus d'épuration [8].

Les sources des métaux lourds dans l'environnement sont diverses; le tableau n°1 en donne quelques exemples.

Tableau n°1 : Provenance des métaux lourds dans l'environnement [9]

Elément	Sources
Cd	Extraction et fonderie du plomb et du zinc, décharges industrielles, déchets miniers
Cr	Additif des eaux de refroidissement
Cu	Déchets domestiques et industriels, mines, lixiviation de minéraux
Hg	Déchets industriels, mines, pesticides, charbon
Ni	Sources géologiques naturelles, industries, mines
Pb	Industrie, mines, plomberie, charbon, essence
Zn	Déchets industriels, plomberie

La pollution par les métaux lourds peut provenir des rejets urbains ou industriels, ou encore des précipitations atmosphériques et des émissions gazeuses [10]. Les métaux, initialement présents dans les effluents ou dans les boues, peuvent être transférés vers les sols et les sédiments qui deviennent à leur tour une source potentielle latente de métaux. Ils peuvent, de ce fait, migrer et contaminer les nappes phréatiques [11, 12]. Les lixiviats issus des décharges sont à inclure dans cette rubrique [13]. Si des éléments tels que Na, K, Ca, ou Mg se rencontrent de façon habituelle dans l'organisme et le métabolisme humain [14], il n'en demeure pas moins que Fe, Zn ou Al sont indésirables à certaines doses [15]. En revanche, d'autres métaux tels que Hg, Cd, As ou Pb sont manifestement toxiques, même à l'état de traces. La toxicité relative des métaux pour les mammifères est indiquée d'une façon approximative ci-dessous : [16].

Ag, Hg, Tl, Cd > Cu, Pb, Co, Sn, Be > In, Ba > Mn, Zn, Ni, Fe, Cr > Y, La > Sr, Sc > Cs, Li, Al

La présence de beaucoup de métaux, même en infime quantité, peut être déterminante pour les plantes et les être vivants [14].

1-3- Les rejets de métaux lourds dans le sol

Une fois déposés sur les sols, les métaux lourds réagissent ou se lient fortement avec les constituants du sol (matière organique et minéraux), souvent par adsorption ou précipitation.

Les effets des métaux dans les sols sont ceux qui durent le plus longtemps car l'adsorption de plusieurs métaux est relativement forte sur les colloïdes de la matière humique et sur les argiles des sols [17]. La contamination peut durer plusieurs centaines ou plusieurs milliers d'années :

- Cd : demi-vie $t_{1/2}$ entre 15 et 1100 ans
- **Cu : demi-vie $t_{1/2}$ entre 310 et 1500 ans**
- Pb : demi-vie $t_{1/2}$ entre 740 et 5900 ans

Si les méthodes appliquées à la dépollution des effluents liquides sont bien développées de nos jours, la décontamination des milieux solides n'a pas connu le même essor [18].

Il est toujours délicat de prévoir une réhabilitation adéquate d'un site à un grave problème de pollution, à l'image de cette zone industrielle contaminée au mercure, tel que rapporté par J.Halde et al. [19]. Ces auteurs relatent le cas particulier d'un site au Québec qui abrite une usine datant de 1948, fabriquant le chlore et la soude par usage de cellules électrolytiques dont la cathode est en Hg. Celui-ci se perdait par des fissures dans les cuves argileuses, s'infiltrait dans le sol atteignant la nappe phréatique. Pour retrouver la valeur maximale admissible de 10 ppm, il a fallu recourir à l'excavation de quelques 134000 m³ de sol dont 14000 renfermaient du mercure visible à l'œil nu. De surcroît, il a été nécessaire de procéder à une gestion in-situ des eaux qui étaient polluées aussi par d'autres métaux, notamment le chrome.

K.P.Raven et al. [20] se sont intéressés pour leur part à la présence des métaux dans des sols texans ; leur étude analytique a englobé 35 éléments. Ces derniers ont été déterminés dans des échantillons de sols, de boues urbaines et industrielles et dans des fertilisants commerciaux à base d'azote, de potassium et de phosphore. Cette étude fait ressortir l'ordre croissant de provenance des métaux :
Boues >Engrais -P > Amendements organiques >Engrais -K >Engrais -N.

L'aptitude d'accumulation des métaux jusqu'à des teneurs extrêmement élevées dans les sols du sud-est américain a aussi été évaluée par L.D. King [21]. Quoique l'approche ait été abordée au laboratoire après un temps relativement court d'équilibre des sols avec les métaux concernés (six jours), cela a permis d'aboutir à un ordre général relatif de rétention des métaux lourds qui va croissant, et qui recoupe beaucoup d'autres études effectuées dans le même contexte : Pb < Sb < Cu < Cr < Zn < Ni < Co < Cd.

2- Le cuivre

2-1- Généralités sur le cuivre

Le cuivre est naturellement présent dans la plupart des sols ; c'est un oligo-élément indispensable à la croissance des plantes et des animaux. Les êtres humains et les animaux ont besoin d'une certaine quantité de cuivre dans leur régime alimentaire, mais une fois que cette quantité est dépassée, il devient toxique. Le cuivre est également très toxique pour les champignons et les algues. C'est d'ailleurs pourquoi des composés à base de cuivre sont largement utilisés comme agent de préservation du bois et comme fongicide [7].

Le cuivre dans l'environnement provient de sources naturelles ou anthropiques.

Le cuivre est relativement abondant dans la croûte terrestre (fond géochimique entre 45 et 70 mg.kg⁻¹). C'est un élément chalcophile qui se trouve associé à des sulfures, avec le plomb, le cadmium et le zinc. Il est habituellement présent en petites quantités dans des minerais de zinc.

Sa quantité dans les sols est déterminée par plusieurs facteurs : le genre de roche-mère, la distance des gisements naturels de minerais et la pollution atmosphérique d'origine humaine. Il pénètre dans l'air par combustion de combustibles fossiles, puis se dépose au bout d'un certain temps sur les sols. La plupart des sols renferment en effet du cuivre. D'après les études qui ont été réalisées, on sait que le cuivre est généralement présent à l'état naturel, dans les sols, à une concentration moyenne inférieure à 25 parties par million (ppm), mais sa concentration peut aller jusqu'à 85 ppm [7].

Les principales sources anthropiques du cuivre sont les déchets agricoles (55%), suivies par les déchets urbains (28%) puis les retombées atmosphériques (16 %) [22].

Le cuivre est considéré comme ETM si sa teneur moyenne dans les sols est inférieure à 1 g.kg⁻¹. On trouve souvent le cuivre près des mines, des installations industrielles et des décharges et broyeurs d'ordures. Par ailleurs, le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et s'y accumule donc. C'est ainsi qu'il peut interrompre l'activité d'un sol, en inhibant l'activité des microorganismes qui participe à l'épuration du sol.

2-2- Propriétés du cuivre [7, 23]

Les différentes propriétés du cuivre sont résumées dans le tableau n° 2.

Tableau n° 2 : Propriétés du cuivre

Nom, Symbole, Numéro atomique	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, période, bloc	11, 4, d
Masse volumique, dureté	8920 kg.m ⁻³ , 3
Couleur	Cuivré métallique (rougeâtre)
Potentiel standard	Cu ⁺ / Cu : + 0,522 V Cu ²⁺ / Cu : + 0,345 V

Masse atomique	63,535 uma
Rayon atomique	135 pm
Etats d'oxydation	2, 1
Structure cristalline	Cubique faces centrées

Etat de la matière	Solide à température < 1000 °C
Température de fusion	1357,6 K (1084,6 °C)
Température de vaporisation	2840 K (2567 °C)
Energie de vaporisation	300,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de fusion	13,05 kJ.mol ⁻¹

2-3- Les effets du cuivre sur la santé [7, 23]

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation du nez, de la bouche et des yeux ainsi que des maux de tête, d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et peuvent même entraîner la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène. En cas de carence, il se produit une anémie, car le cuivre aide à l'absorption du fer. Une ostéoporose intervient également, car le cuivre participe activement à la minéralisation osseuse.

Il existerait également des risques de troubles cardiaques. Un manque léger de cuivre peut être observé chez les prématurés notamment, ou en cas de pertes hydriques importantes (diarrhées...).

Dans le cadre de certaines maladies, on peut être amené à mesurer le taux de cuivre dans le sang. En effet, une augmentation du taux de cuivre s'observe en cas d'infection, de maladies tumorales malignes et dans l'ictère (jaunisse) par rétention. Une diminution du taux de cuivre dans le sang se retrouve également dans la maladie de Wilson, l'insuffisance thyroïdienne et le syndrome néphrotique. Certains travaux scientifiques montrent un lien entre l'exposition à long terme à des concentrations élevées de cuivre et un déclin de l'intelligence chez les jeunes adolescents. Les recherches sur ce sujet se poursuivent [7, 23].

2-4- Méthodes et techniques d'analyse et d'élimination du cuivre

2-4-1- Méthodes d'analyse du cuivre [24]

Les méthodes d'analyse permettant de doser le cuivre sont : la spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAA), la spectroscopie de fluorescence atomique et à four graphite (GFAAS), la chromatographie ionique (CI), et Plasma à couplage inductif (ICP) avec détection optique (ICP/AES) ou spectrométrie de masse (ICP/MS). La spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAA) reste la méthode la plus utilisée, car elle présente peu d'inconvénients en raison de sa simplicité et sa rapidité.

♦ Spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAA), de fluorescence atomique et à four graphite (GFAAS) :

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre.

Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées.

Les principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique sont :

- l'émission d'arc ou d'étincelle (analyse qualitative préalable) ;
- L'émission de flamme et l'absorption atomique (analyse quantitative des éléments à faibles teneurs).

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg.L^{-1}). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, et on utilise à cet effet en général des solutions étalons

métalliques. Cette méthode d'analyse est quantitative, relative : il faut donc faire une courbe d'étalonnage ; elle est très sélective : il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer - Lambert où l'absorbance A_λ (ou densité optique) à la longueur d'ondes λ est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique ϵ , au trajet optique l et à la concentration c .

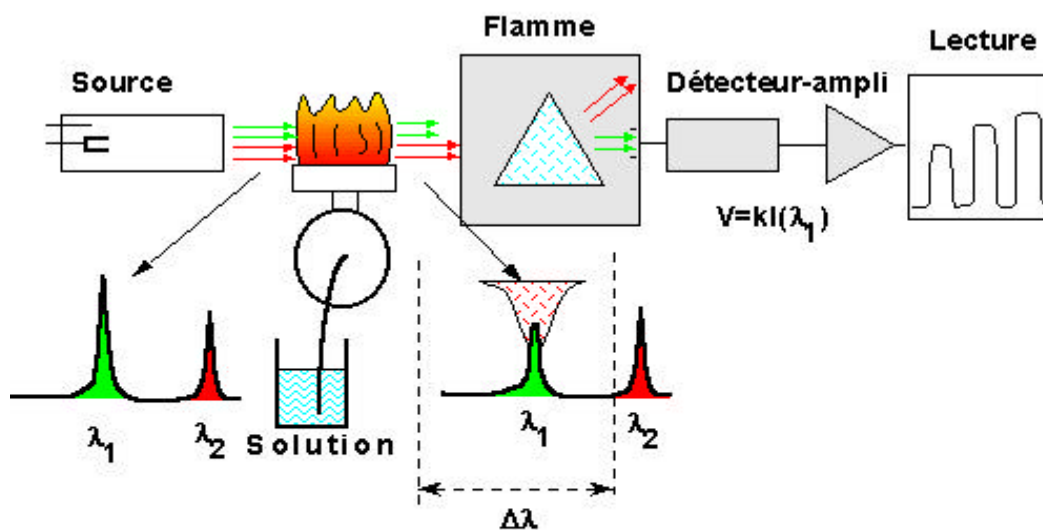
$$A_\lambda = \log (I_0 / I) = \epsilon l c \quad (1)$$

où:

I_0 : intensité initiale de la source lumineuse

I : intensité de la lumière sortante

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et d'un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et à un dispositif d'acquisition. La figure n°1 donne un exemple d'un tel appareil.



SCHEMA DE PRINCIPE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE



Figure n° 1 : Photo et schéma d'un exemple d'appareil SAA

◆ **Chromatographie ionique :**

La chromatographie ionique (CI) est une technique séparative et d'analyse d'espèces ioniques inorganiques ou organiques dans des mélanges complexes en solution. Le domaine d'excellence de la CI est l'analyse des eaux. Elle est très performante pour la détermination des anions inorganiques (fluorures, chlorures, bromures, sulfates, etc. ...) et de certains cations inorganiques comme ceux de la famille des alcalins et alcalino-terreux (lithium, sodium, magnésium, calcium, etc. ...).

La séparation en CI se fait par échange d'ions sur une phase stationnaire comportant des groupes fonctionnels porteurs de charges électriques. Au voisinage de ces derniers se trouvent des ions de charges opposées contenus dans la phase mobile ou éluant.

◆ **Plasma à couplage inductif (ICP), détection optique (ICP/AES) ou spectrométrie de masse (ICP/MS) :**

Cette technique est polyvalente et sensible. Tout élément est émissif par excitation quand il est porté à une température suffisamment élevée (environ 8000 K). L'étude spectrale des échantillons repose sur la mesure du rayonnement émis. L'échantillon à analyser est nébulisé dans un plasma d'argon entretenu par induction électromagnétique. L'intensité du rayonnement émis, selon la longueur d'onde correspondant à l'élément à doser, permet la détermination de la concentration dans l'échantillon.

2-4-2- Elimination du cuivre

Les différentes techniques et méthodes utilisées pour l'élimination du cuivre sont regroupées dans le tableau n°3.

Tableau n° 3: Différentes techniques et méthodes permettant l'élimination du cuivre [25]

TRAITEMENT	ELIMINATION DUCUIVRE (Cu)
Pré-chloration	Améliore l'élimination de tous les métaux lourds
Coagulation	**
Filtres à sable	**
Echangeur d'ions	*
Charbon actif	*

* : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur / ** : Excellent

Le sol est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et de différents organismes (NF ISO 15799, 2004). C'est une matrice très complexe. En raison de sa position d'interface dans l'environnement, le sol joue un rôle déterminant dans le devenir des polluants, notamment en ce qui concerne la qualité des eaux. En fait, le ruissellement, l'érosion, l'infiltration, etc., peuvent entraîner les polluants dans les eaux superficielles et souterraines et altérer leur qualité.

Parmi les phénomènes influençant le comportement des polluants métalliques dans le sol, on peut identifier la nature et les propriétés du sol, les processus hydrodynamiques et de transfert et les mécanismes physico-chimiques et biologiques. Leur évaluation est soumise à la mise en œuvre de différents tests de laboratoires, dont l'objectif principal est la compréhension des phénomènes mis en jeu, et la simulation du comportement des substances nuisibles dans les sols.

Il est donc indispensable, au préalable, de caractériser le sol pour en connaître la nature et les propriétés.

1- Les constituants du sol [26, 27]

Le sol est un milieu poreux où se déroulent un grand nombre de processus physiques, chimiques et biologiques. C'est un système multi - composants ouvert, formé par trois phases : solide, liquide, gazeuse. Comme tout système ouvert, il subit un certain nombre d'échanges de matière et d'énergie avec l'atmosphère, la biosphère et l'hydrosphère. Les sols sont également considérés comme des milieux chimiquement réactifs où toutes les phases sont en équilibre.

1-1- La phase gazeuse

La phase gazeuse du sol est constituée par les mêmes éléments que l'air atmosphérique ; l'oxygène et le dioxyde de carbone y jouent un rôle important, car le CO₂ a une influence significative sur l'acidité du sol ainsi que sur la chimie des carbonates et l'oxygène assure les conditions aérobies. Dans les profondeurs plus importantes où le taux d'oxygène est très faible, les micro-organismes produisent des gaz comme NO, N₂O, NH₃, CH₄ et H₂S [27].

1-2- La phase liquide

La phase liquide du sol est principalement constituée par l'eau, dans laquelle sont présents les ions minéraux et des molécules organiques. Elle varie dans sa composition et sa mobilité.

1-3- La phase solide

La phase solide représente entre la moitié et les deux tiers du volume du sol. En général, 90% du solide sont formés par des composants inorganiques. L'une des exceptions concerne les sols tourbes qui contiennent plus de 50% de matière organique.

1-3-1- La matière inorganique

Les deux principaux éléments composant les sols sont : l'oxygène (dans les oxydes et hydroxydes) 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 secondaires sont les minéraux argileux, les oxydes et hydroxydes et les carbonates [27].

- ◆ **Les minéraux sableux** : la silice (quartz et feldspath) ;
- ◆ **Les minéraux argileux** : kaolinites et illites ; leur taille est très petite ;
Trois propriétés principales caractérisent les argiles :
 - leur forme et leur surface spécifique
 - leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement
 - leur capacité d'échange cationique (C.E.C.)
- ◆ **les oxydes et oxy-hydroxydes [26]** : les oxydes et oxy-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 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 que pour les argiles, les oxydes et oxy-hydroxydes possèdent de grandes surfaces spécifiques : 10 à 100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- ◆ **Les carbonates** : Les minéraux carbonatés présents dans les sols sont la calcite (CaCO_3), la magnésite (MgCO_3), la dolomite ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$), le carbonate de sodium ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$) et la sidérite (FeCO_3). La calcite et la dolomite apparaissent comme des minéraux primaires ainsi que des minéraux secondaires. La calcite primaire est le produit de la désagrégation des silicates contenant du calcium, comme les pyroxènes ou amphiboles. La calcite, minérale secondaire, est le résultat de la précipitation de la solution du sol souvent enrichie en magnésium ; on parle alors de magnésium calcite :
 $\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y\text{CO}_3$.

1-3-2- La matière organique

La fraction organique du sol est formée d'organismes vivants divers (racines, micro populations, faune du sol) et de résidus organiques à différents stade de leur dégradation (fragments du tissus, de résidus organiques de poids moléculaires élevés) [28]. La fraction organique du sol comprend tous les composés organiques simples ou complexes, isolés ou bien associés entre eux dans des ensembles vivants ou non vivants. D'après Stevenson [29], 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.

1-3- Les éléments traces métalliques (ETM)

Les ETM présents dans les sols peuvent être classés en deux groupes : les fonds géochimiques et les apports anthropiques. Le sol contient naturellement, des ETM issus de la roche mère à partir de laquelle il s'est formé ou par des apports sédimentaire. Les sols formés à partir des sables quartzeux contiennent des quantités d'ETM extrêmement faibles, alors que ceux qui sont formés à partir des sédiments calcaires ou marneux ou des schistes, ont des concentrations d'ETM plus importantes [27].

La quantité d'ETM issue des apports anthropiques est très importante. D'après ROBERT et JUSTE [30], la principale source d'ETM dans les zones urbaines est l'activité industrielle et la circulation de différents moyens de transport. Les principales sources industrielles d'émissions atmosphériques de micropolluants métalliques sont les usines d'incinération, les hauts fourneaux, la combustion du charbon et du pétrole. L'utilisation de matières fertilisantes et de pesticides a contribué, ou contribue encore, de manière importante à la contamination des sols agricoles, au même titre que l'épandage des déchets et des boues.

Les ETM sont présents aussi bien dans la phase solide que dans la phase liquide du sol. Ils peuvent s'y trouver sous différents états chimiques. La quantité d'ETM dans la solution du sol représente normalement un infime pourcentage de sa totalité [31]. Les métaux se concentrent donc dans la phase solide du sol ou ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales.

2- Caractérisation des sols

Le sol est un milieu complexe et riche. Afin de mieux comprendre et d'expliquer le comportement des éléments traces dans les sols, il faut connaître la structure, la texture et la composition de ce milieu qui lui confèrent des caractéristiques particulières, influençant ainsi les phénomènes d'infiltration et de rétention des éléments traces métalliques. Cette caractérisation du sol se fait à travers la détermination d'un certain nombre de paramètres.

2-1- La granulométrie [26]

L'analyse granulométrique a pour but de caractériser la distribution de tailles des particules du sol. En effet, la taille des particules a une influence sur de nombreuses caractéristiques du sol (surface spécifique, perméabilité, porosité, adsorption...), et donc sur le comportement des polluants. L'échelle granulométrique utilisés pour classer un sol est représenté dans le tableau n° 4.

La distribution de tailles des particules mesurées est donc associée à une technique propre et elle peut être différente pour un même matériau selon la méthode utilisée. En général, pour des particules supérieures à 100 μm , les techniques de séparation par tamis ou encore le microscope optique peuvent être utilisées. Par contre, pour des particules plus petites, l'analyse par sédimentation, la diffraction laser ou le compteur Coulter s'avèrent nécessaires.

Tableau n° 4 : Echelle granulométrique de la texture du sol

Diamètre des particules du sol						
Terre fine					Terre grossière	
Argile	Limons fins	Limons grossiers	Sables fins	Sables grossiers	Graviers	Cailloux
< 2 μm	2 μm à 20 μm	20 μm à 50 μm	50 μm à 200 μm	200 μm à 2 mm	2 mm à 20 mm	> 20 mm

2-2- La masse volumique vraie [26]

La masse volumique vraie est définie comme le rapport entre la masse et le volume du solide réel. Sa détermination peut être réalisée seulement par pycnométrie [32]. Le principe de cette technique repose sur la mesure de la différence entre le volume du solide étudié et celui d'un fluide dans lequel il est immergé et vis-à-vis duquel il est inerte [33, 34]. Deux types de pycnomètres existent : le pycnomètre à bouchon capillaire et le pycnomètre à gaz.

2-2-1- La masse volumique absolue

La masse volumique absolue est définie comme le rapport de la masse totale des particules solide après séchage dans une étuve ou à l'air libre, au volume de ces particules.

Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de la masse volumique absolue ; la plus utilisée est celle de l'éprouvette graduée.

Le principe consiste à calculer le volume d'eau déplacé par l'introduction d'une masse m de sol dans une éprouvette graduée et ensuite à calculer la masse volumique absolue par la formule suivante:

$$\rho_{\text{abs}} = m / (V_2 - V_1) \quad (2)$$

avec :

m : masse de sol

V_1 : volume d'eau dans l'éprouvette avant l'ajout de la quantité m de sol

V_2 : volume d'eau dans l'éprouvette après l'ajout de la quantité m de sol

2-2-2- La masse volumique apparente

La masse volumique apparente est définie comme le rapport de la masse du solide, après séchage, au volume de terre (sol).

Le principe est de remplir une éprouvette avec un volume V de sol et ensuite de déterminer la masse du contenu. La masse volumique apparente est alors calculée par la formule suivante :

$$\rho_{ap} = (m_2 - m_1) / V \quad (3)$$

avec :

V : volume total de sol occupé dans l'éprouvette.

m_1 : masse de sol sec dans l'éprouvette.

m_2 : masse de sol humide dans l'éprouvette.

2-3- L'humidité résiduelle [26]

L'humidité résiduelle **H** est définie comme la masse perdue après séchage à 103°C d'un échantillon dont la masse est constante à 40°C.

Sa mesure permet de déterminer la masse sèche d'un échantillon de sol. La méthode de détermination est normalisée par AFNOR (X 31-102). Ou encore par la norme NF ISO 11465.

Le principe de la mesure est le séchage à l'étuve à 103°C d'une masse donnée de l'échantillon de sol préparé pour l'analyse, jusqu'à masse constante. L'humidité résiduelle **H** est exprimée en pourcentage massique et elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$H = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100 \quad (4)$$

où : m_0 = masse initiale de l'échantillon séché à 40°C

m_1 = masse finale de l'échantillon séché à 103°C

2-4- Le pH [26]

Le pH fait partie d'une des plus importantes caractéristiques physico-chimiques des sols, car la spéciation et donc la mobilité et la biodisponibilité des ETM, est liée à sa valeur.

Le pH est défini par la relation :

$$pH = - \log a_H \quad (5)$$

où a_H = activité des ions H^+ en solution.

En solution diluée, l'activité peut être considérée égale à la concentration.

Le pH de sol, ou pH dans l'eau (pH_{eau}), est assimilé au pH d'équilibre entre la phase solide d'un échantillon de sol et la phase liquide représentée par l'eau distillée. Il représente l'acidité actuelle du milieu et reflète la concentration d'ions H^+ en solution.

Le pH_{KCl} (pH d'une suspension de sol dans une solution normale de KCl) représente l'acidité potentielle du milieu et considère la somme des ions H^+ échangeables.

Il détermine ainsi l'activité des ions H^+ initialement à l'état dissocié et des ions H^+ échangés. Sa valeur est généralement inférieure à celle du pH_{eau} .

2-5- La perméabilité [1]

La perméabilité est l'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par l'eau, sous l'action d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance du milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse. La mesure de la perméabilité se fait à travers la détermination d'un coefficient de perméabilité. Il est défini par la loi de DARCY : c'est le volume d'eau gravitaire (en cm^3) traversant, en une unité de temps, une unité de section (en cm^2) orthogonale à la direction de l'écoulement sous l'effet d'une unité de gradient hydraulique. Il a la dimension d'une vitesse.

Il est représenté par la formule suivante :

$$K = (Q \cdot h) / (S \cdot H) \quad (6)$$

avec :

K : perméabilité [$\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$].

Q : débit d'échantillon [$\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$]

h : hauteur du sol [cm]

S : Section du tube perméamètre [cm^2]

H : hauteur totale (gravier + eau + sol) [cm]

Tableau n° 5 : Valeurs de perméabilité [35]

Sol	Perméabilité K ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$)
Imperméable	0,010 - 0,036
Peu perméable	0,1 - 0,36
Moyennement perméable	1 - 18
Perméable	100 - 360

2-6- La porosité [26]

La porosité totale ouverte d'un milieu poreux ϵ_T est définie comme le rapport du volume poreux accessible V_p et du volume total V_T .

$$\epsilon_T = V_p / V_T \quad (7)$$

$$V_p = V_T - (m_s / \rho_s) \quad (8)$$

$$\% \epsilon = 1 - (\rho_{ap} / \rho_{abs}) \cdot 100 \quad (9)$$

où :

m_s = masse du solide

ρ_s = masse volumique vraie du solide

3- Méthodes d'échantillonnage et de conservation des échantillons de sol

Il est d'une grande importance, avant toute analyse, de suivre un certain nombre d'étapes pour aboutir à des résultats significatifs. Ces étapes sont : l'échantillonnage (où, comment et combien prélever), la conservation des échantillons prélevés, la préparation des échantillons pour l'analyse.

3-1- Schéma général [36]

Pour analyser les sols afin de pouvoir évaluer leur pollution, plusieurs étapes sont nécessaires au préalable ; elles font toutes intervenir des méthodes et des techniques bien spécifiques. La figure n° 2 en donne un schéma général.

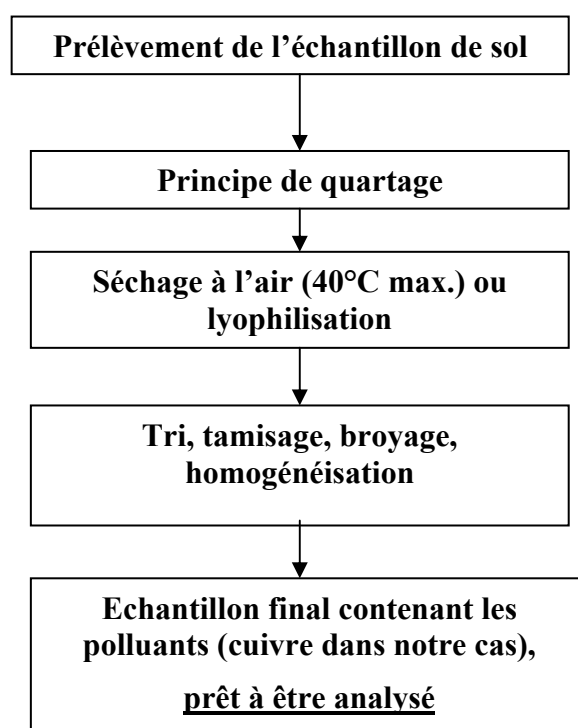


Figure n° 2: Préparation des échantillons de sol avant analyse [36, 24]

3-2- Choix du matériau et échantillonnage

Pour pouvoir étudier la pollution d'un sol, il faut commencer par prélever des échantillons de ce sol ; cette opération est très délicate car l'échantillonnage et la conservation des échantillons peuvent être cause de 80 % des erreurs d'analyses ; les sources d'erreurs peuvent être dues :

- aux lieux et au moment de l'échantillonnage : fluctuation de la présence des métaux lourds en fonction de la profondeur de l'échantillonnage.

- aux matériaux utilisés pour le prélèvement, le transport et le stockage des échantillons et qui peuvent influencer l'évolution des molécules et leur réactivité (comme le sol est une matrice complexe, il peut y avoir des phénomènes de précipitation, de solubilisation, de complexation, de thermolabilité, ...).
- aux traitements sur terrain : les interférences possibles sont l'adsorption sur les matières en suspension, l'action des oxydants résiduels, la co-précipitation ; il peut se produire aussi une dégradation physiques, chimiques et /ou biologique ;
- à la durée et aux conditions de stockage.

En fait, la validité de l'analyse, quelque soit sa qualité, ne peut être attestée que dans les conditions suivantes [22].

- L'échantillon analysé est bien représentatif de la masse de sol considéré ;
- Cet échantillon ne s'est pas altéré entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse.

3-3 - Echantillonnage [37]

L'expérimentateur observera le terrain et délimitera dans le champ à analyser des zones de prélèvement homogènes ayant la même couleur de sol, le même comportement physique, la même histoire culturale (précédents cultureux et fertilisation).

Cette opération préliminaire est indispensable afin de déterminer si le champ considéré peut constituer une seule zone de prélèvement ou doit être divisé en deux ou plusieurs zones de prélèvement.

Chaque échantillon pour laboratoire est versé dans un emballage, résistant et imperméable.

Il faut donc utiliser des sachets en polypropylène solide. Les durées de conservation avant l'extraction des polluants varient d'un auteur à un autre : de 48 heures à une semaine. Quoiqu'il en soit, plus tôt l'extraction est effectuée, moins grands sont les risques de la dégradation de l'échantillon. La conservation doit être faite à une température de 4°C.

Les éléments traces métalliques sont transportés vers les sols selon deux processus [38, 39, 40, 41] :

- Le premier concerne les retombées sèches ou humides ;
- Le second est lié au lessivage, par le ruissellement des eaux pluviales, des surfaces imperméabilisées. Ensuite, dans la solution des sols, les ETM, se répartissent en différentes espèces qui peuvent réagir avec les constituants des sols et des eaux. Le cuivre peut en particulier former des complexes, se dissoudre ou précipiter, ou encore subir la percolation et des phénomènes de sorption dont l'adsorption essentiellement.

1- Les différentes formes chimiques du cuivre dans le sol (Spéciation)[7, 23]

1-1- La spéciation du cuivre

Le terme spéciation a largement été utilisé pour différents types d'analyses incluant la détermination des espèces physico-chimiques mais aussi celles de procédures d'extraction. La spéciation, en pédologie, représente la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments du sol et l'état chimique dans lequel il se trouve dans ceux-ci (espèces minérales pures, ioniques dissoutes, complexées avec la matière organique du sol, hydratées, liées par des liaisons covalentes).

En chimie, le terme spéciation est également employé pour désigner la forme chimique (nombre d'oxydation, structure moléculaire, électronique ou nucléaire) d'un élément ; par exemple Cu (I), Cu(II), Cr(III), Cr (IV) etc... [1]. Selon l'état chimique, les propriétés physico-chimiques, biochimiques et toxicologiques diffèrent souvent de manière importante.

La spéciation du cuivre a un rôle important dans la biodisponibilité de ce dernier. En ce qui concerne la spéciation aqueuse, les degrés d'oxydation +1 et +2 peuvent exister, selon les conditions et la composition de l'eau souterraine. Dans des environnements oxydants, la disponibilité du cuivre est donnée par la solubilité de la phase carbonatée ou des phases (hydr)oxyde, selon le pH de l'eau souterraine. Dans des conditions légèrement réductrices pour lesquelles des sulfures peuvent être présents, Cu^0 ou Cu_2S (très peu solubles) se formeront facilement.

1-2- Les différentes formes chimiques de cuivre dans le sol

Les métaux peuvent être présents, dans le sol et en milieu aqueux, à l'état d'ions libres hydratés ou d'ions complexés avec des ligands organiques ou inorganiques et même sous forme métallique.

On rencontre le cuivre dans le sol sous la forme de : [23]

Sulfures dans la chalcopirite : Cu_2S , Fe_2S_3 (Cu FeS_2), la bornite : $3 \text{Cu}_2\text{S}$, Fe_2S_3 , la covelline : CuS , la chalcosine : Cu_2S ; Sulfo-sel dans l'énargite : $3\text{Cu}_2\text{S}$, As_2S_5 ; **Oxydes** dans la mélancolite ou ténorite : CuO , la cuprite : Cu_2O ; **Carbonates** dans l'azurite : 2CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou $(\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2)$, la malachite : CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$;

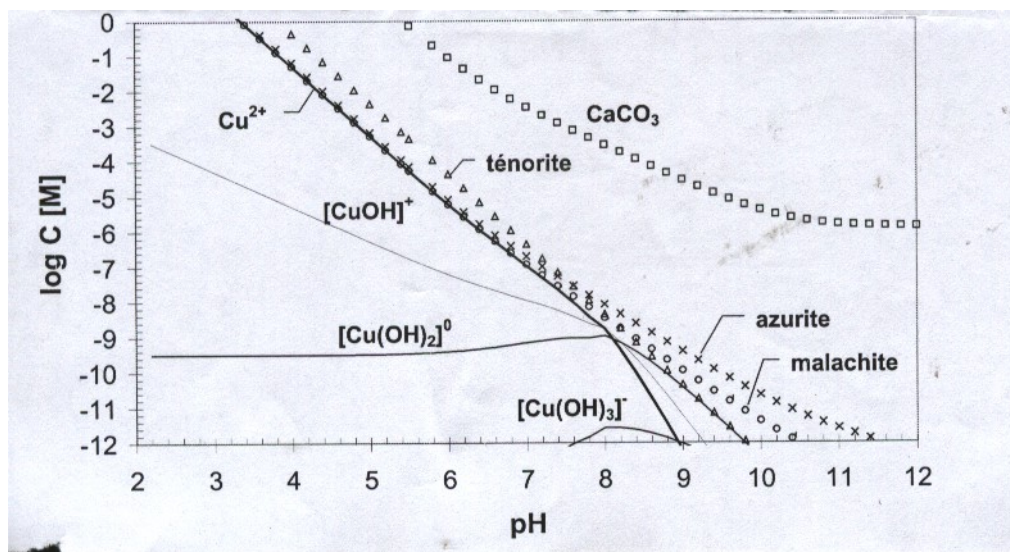
Silicates dans la chrysocolle : SiO_4Cu , $2 \text{H}_2\text{O}$;

Sulfates et chlorures dans la brochantite : $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, l'atacanite : $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$.

1-3- Diagramme de solubilité du cuivre

Lors de la mise en contact d'une solution contenant un métal avec un sol, différents phénomènes physico-chimiques peuvent être mis en évidence. Les phénomènes qui contrôlent la solubilité des éléments métalliques dans les milieux carbonatés à des conditions données telles que, par exemple, force ionique égale à 0,1 M, concentration en cuivre égale à $3 \cdot 10^{-3}$ M.

Le diagramme de solubilité du cuivre, est présenté sur la figure n° 3.



Figures n°3 : Diagramme de solubilité du cuivre

2- Phénomènes physico-chimiques responsables de la rétention du cuivre dans les sols [26]

2-1- Principaux constituants du sol responsables de la fixation du cuivre

La nature et la proportion des composés du sol influencent pour une grande part la rétention des métaux lourds dans le milieu. Nous nous intéresserons en particulier au rôle des argiles car elles représentent la fraction la plus réactive dans le sol.

2-1-1- Les 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 argileux possèdent des propriétés spécifiques colloïdales.

Les argiles sont constituées d'une superposition de feuillets composés de couches tétraédriques à base de SiO₂ et de couches octaédriques à base de Al-OH ou Mg-OH [40]. Elles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, jusqu'à 700-800 m².g⁻¹ et possèdent des propriétés d'absorption et d'adsorption importantes. Les trois mécanismes de fixation des ions métalliques sur les argiles sont :

- l'échange ionique
- l'adsorption physique
- l'adsorption chimique

2-1-2- Les carbonates

Les carbonates jouent un rôle important dans les sols. Leur équilibre de dissolution contrôle 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 [42] :

- 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 dernier type de sorption ne met pas en jeu une adsorption de surface, mais il implique l'incorporation des cations métalliques dans la maille cristalline des carbonates [43].

2-1-3- La silice

La silice est présente en abondance dans les milieux naturels, à l'état cristallin (quartz, stishovite, Itite) ou amorphe. Par hydratation, des groupements hydroxyles de surface se forment et permettent la fixation des cations métalliques par adsorption physique et chimique. 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 [42].

2-2- Mécanismes d'interaction sol /métal [44]

2-2-1- Localisation et répartition des éléments traces métalliques dans les sols :

Les éléments traces métalliques sont présents dans les sols, dans leur phase solide et leur phase liquide, sous différents états, mais ils se concentrent essentiellement dans la phase solide du sol où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales comme le montre la figure n° 4.

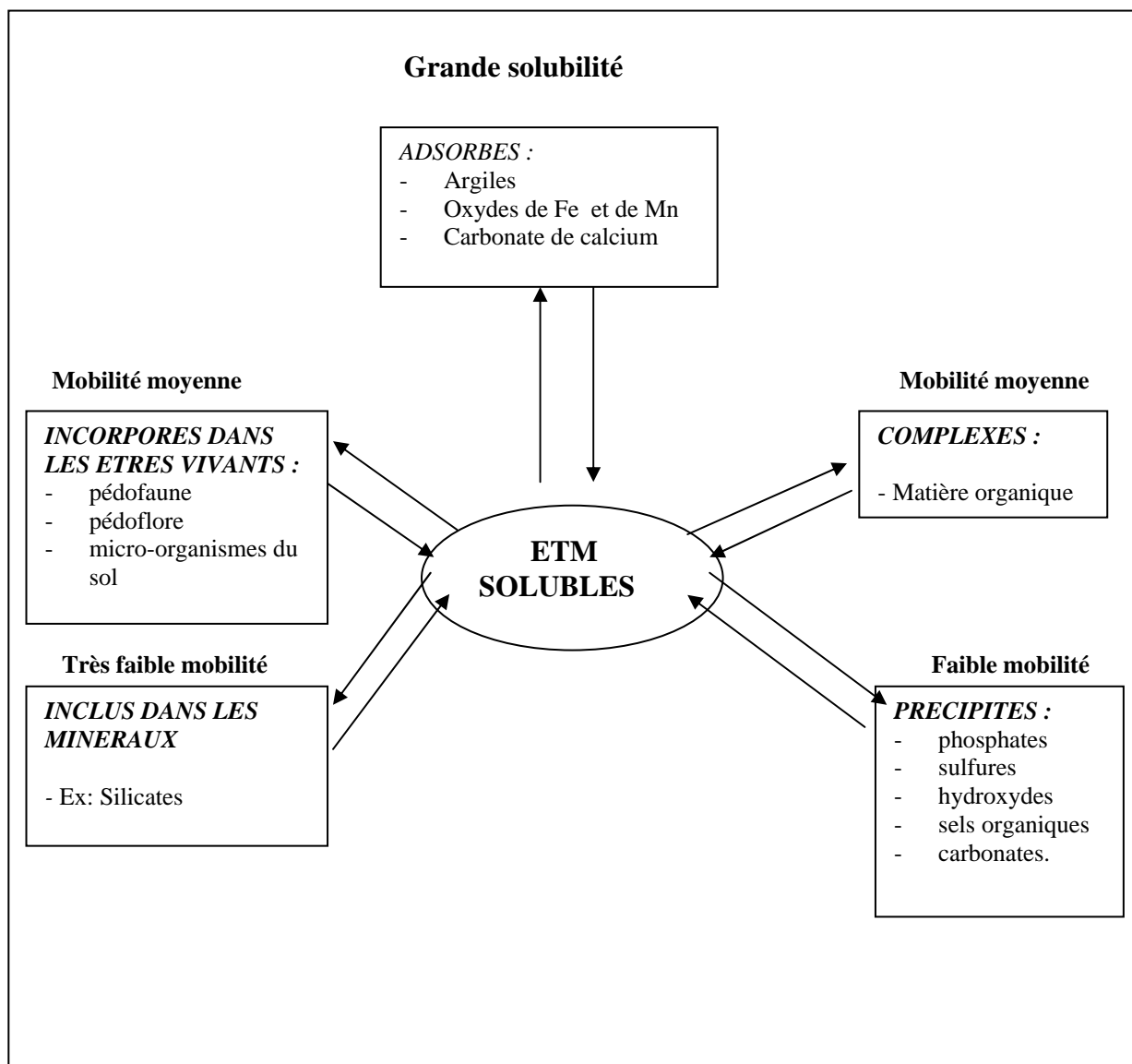


Figure n° 4 : Localisation des métaux lourds dans les sols [31]

Par ses propriétés d'échange, un sol est capable soit de prélever des ions aux solutions qui sont à son contact, soit de leur en fournir. La phase adsorbante des sols est constituée d'un mélange d'échangeurs, d'où l'appellation de « complexe adsorbant », à charge globalement négative, qui recouvre l'ensemble des colloïdes (argiles, minéraux amorphes et matière organique).

Le terme sorption est utilisé pour indiquer le processus de partition des solutés (ions, molécules) entre la phase liquide et l'interface des particules du sol. Les phénomènes de sorption-désorption apparaissent essentiels, car ils englobent tous les mécanismes d'interaction solide-liquide. De tous les phénomènes qui contribuent à la sorption, les

interactions chimiques constituent le sujet d'intérêt majeur dans l'interaction sol - contaminant.

L'absorption se fait à l'intérieur des particules et des organismes du sol. Elle consiste en l'incorporation, par diffusion, du soluté à l'intérieur de la phase solide, soit dans les micro fracturations, soit dans la maille cristalline. Ces réactions présentent généralement des cinétiques lentes et sont peu affectées par le pH [43].

L'adsorption quant à elle, est définie comme l'accumulation de molécules à l'interface sol - eau ou à l'interface sol- air.

Le terme « adsorption » est souvent utilisé en référence à un processus réversible mettant en jeu l'attraction d'une substance chimique par la surface d'une particule de sol et la rétention de cette substance sur la surface pour une durée dépendant de l'affinité de ces deux dernières.

La distinction entre l'adsorption vraie, la précipitation et l'absorption est difficile. Dans le cas de l'adsorption vraie, des couches moléculaires se forment à la surface de la particule de sol.

L'adsorbat se dispose à l'interface suivant un arrangement bidimensionnel sans accroissement de la surface [27].

L'adsorption est définie comme la fixation de matière à une interface (solide – liquide) pour les sols et elle est la base de la plupart des processus aux interfaces [27].

Deux mécanismes d'adsorption sont habituellement identifiés.

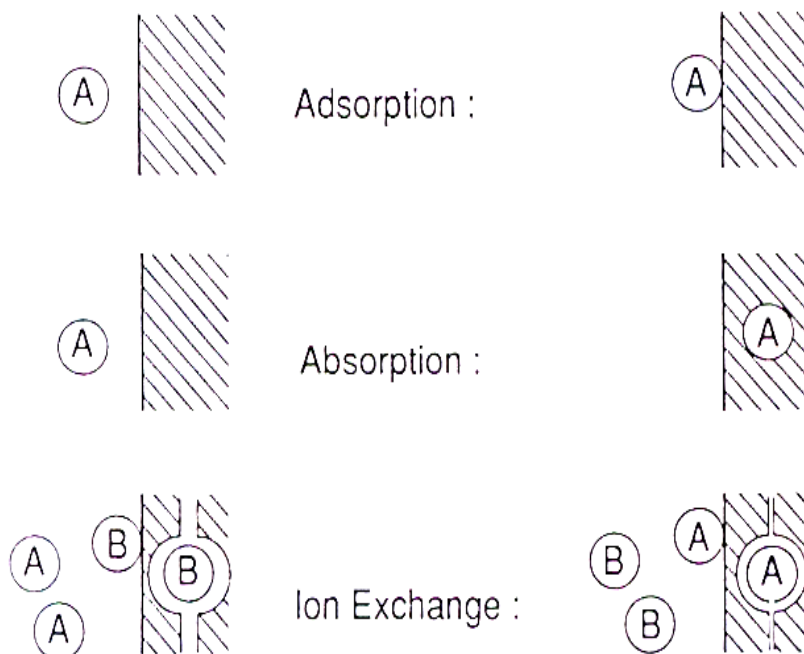


Figure n° 5 : Illustration des différents mécanismes de sorption.

2-2-1-1- Mécanisme de l'adsorption

L'adsorption d'un cation dépend de sa valence, de son rayon ionique, de sa spéciation (certains complexes peuvent à leur tour s'adsorber), du pH de la solution du sol (qui impose la densité de charge surfacique et détermine l'activité des protons) et surtout de la composition de l'adsorbat.

Le sol étant un assemblage complexe de différents minéraux (cas des argiles), les surfaces de ces minéraux comportent plusieurs types de sites de réactivité variable.

L'adsorption des espèces en solution à la surface d'un solide sont dues à des interactions chimiques et phénomènes électrostatiques ; parmi les mécanismes de l'adsorption, on trouve [27, 45] :

- adsorption par accumulation dans la couche diffuse [45, 46]:

Dans ce type d'adsorption, le déficit des charges positives à la surface des minéraux engendre un champ électrique dans la solution du sol ce qui attire les cations à la surface et repousse les anions. Une couche diffuse d'accumulation des cations et d'exclusion des anions est due à l'équilibre créé près de la surface des minéraux.

- L'adsorption par complexation de surface de sphère externe :

Dans ce cas, les cations s'adsorbent sur les sites de surface avec leur sphère d'hydratation composée de molécules d'eau qui se trouvent entre la surface du sol et le cation adsorbé ; le complexe formé n'est pas très stable en raison de la liaison qui est de type électrostatique.

- L'adsorption par complexation de surface de sphère interne :

Dans ce cas, le cation qui a perdu sa sphère d'hydratation forme des liaisons directement avec les sites de la surface. Ce sont des liaisons chimiques ioniques ou covalentes fortes (spécifiques), ce qui donne des complexes beaucoup plus stables que ceux de la couche externe.

Les figures n° 6 et n° 7 donnent les représentations schématisées des complexes « inner-sphere » et « outer-sphere » ainsi que les différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral.

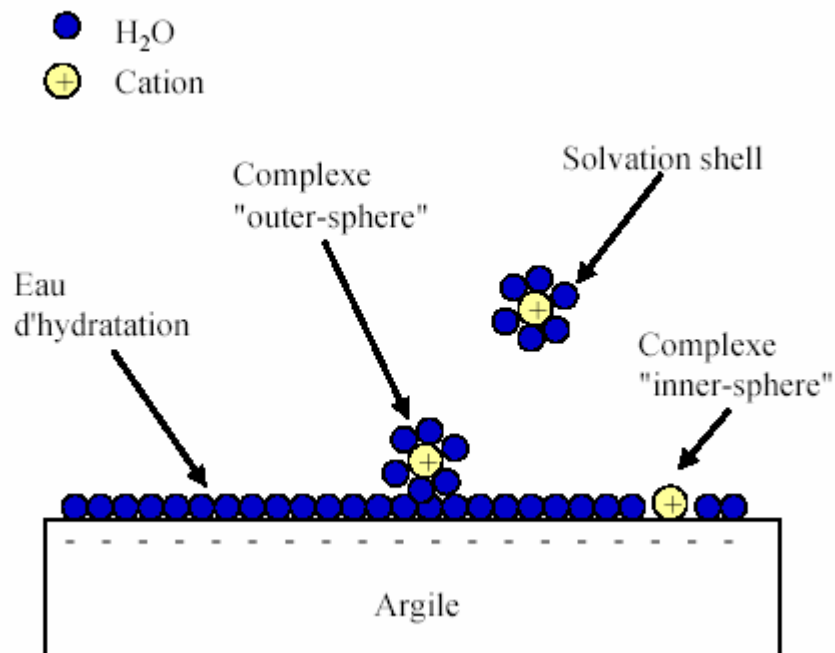


Figure n° 6 : Représentation schématique des complexes "inner-sphere" et "outer-sphere"(d'après Sposito, 1984)[47]

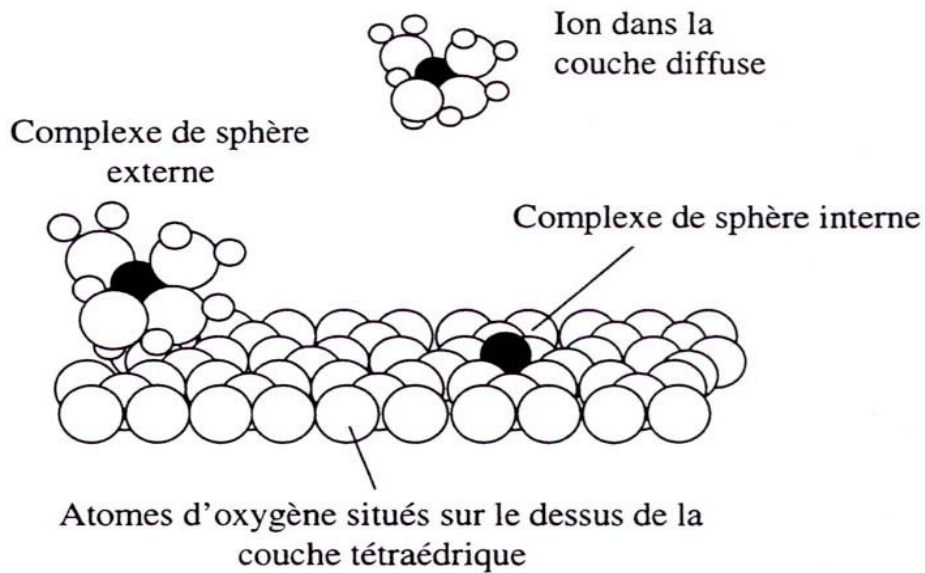


Figure n° 7 : Différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral

2-2-1-2- Types d'isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente l'évolution de la quantité adsorbée q_{ad} en fonction de la concentration à l'équilibre C_e , la forme de l'isotherme d'adsorption renseigne sur le mécanisme d'adsorption à la surface des particules. On classe les isothermes en quatre types en fonction de leur allure, la figure n° 8 représente la classification des isothermes d'adsorption selon **Giles et al.,[73]**.

Isotherme type S : (sigmoïde) l'adsorption augmente brutalement à partir d'une certaine concentration, c'est le cas de l'adsorption à la surface de particules solides hydrophobes.

Isotherme type L : système de Langmuir, saturation des sites à haute concentration.

Isotherme type H : haute affinité du solide pour le soluté, pas de saturation apparente.

Isotherme type C : isotherme linéaire, rapport constant entre la quantité fixée et la concentration en solution.

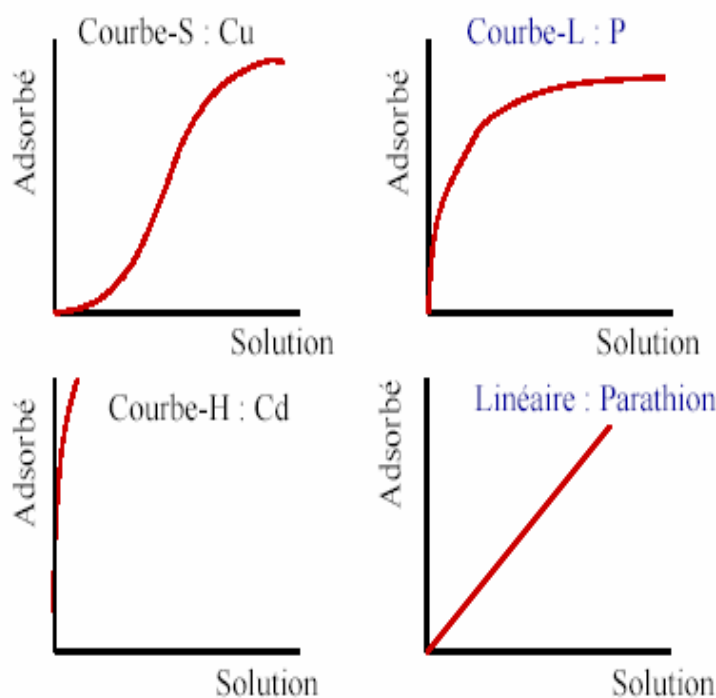


Figure n° 8 : Principaux types d'isotherme d'adsorption selon la classification de Giles et al.[73]

2-2-2- L'adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les énergies de liaison mises en jeu dans la physisorption sont relativement faibles et il n'y a pas formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté [27].

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules ou des ions sur la surface adsorbante polarisée se fait essentiellement par les forces de Van der Waals. On parle alors d'une adsorption non spécifique, avec possibilité d'adsorption en plusieurs couches. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est réversible [26].

2-2-3- L'adsorption chimique ou chimisorption

L'adsorption chimique constitue le résultat de l'établissement d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface et les solutés accepteurs d'électrons. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et parfois même irréversible [48].

Les réactions de formation des liaisons peuvent être endothermiques ou exothermiques et mettent en œuvre des énergies d'activation considérables dans le processus d'adsorption, contrairement à une simple adsorption électrostatique positive. La première couche est liée chimiquement à la surface et les couches supplémentaires sont maintenues par des forces de Van der Waals.

2-2-4- La complexation

Le phénomène de complexation apparaît lorsqu'un cation métallique réagit avec un anion qui fonctionne comme un ligand inorganique. Les ions métalliques susceptibles d'être complexés par des ligands inorganiques incluent les métaux de transition et les alcalins. Les ligands inorganiques qui complexent les ions métalliques sont les anions les plus courants: OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CN^- ...

Les complexes formés entre les ions métalliques et les ligands inorganiques sont beaucoup moins stables (plus faibles) que ceux formés par les ligands organiques (K_i faibles).

La partie organique du sol possède une grande affinité pour les cations métalliques par la présence de ligands ou de groupes qui peuvent former des chélates avec les métaux : groupes carboxyles, phénols, alcools et carbonyles. La stabilité des complexes formés augmente avec le pH (ionisation croissante des groupes fonctionnels) et avec la température [46].

2-2-5 - La précipitation / dissolution

La précipitation et la dissolution jouent un rôle très important dans la chimie des sols, particulièrement dans la régulation des éléments majeurs comme le calcium, les carbonates et les silicates, mais également dans la rétention des métaux lourds.

La précipitation est définie comme le passage à l'état solide d'un des solutés d'une solution (un produit à l'état dissous passe à l'état solide) et est caractérisée par son produit de solubilité (K_s).

2-2-6 Les échanges ioniques [26]

L'échange ionique est la substitution d'une espèce ionique d'un composé solide par une autre espèce ionique issue d'une solution aqueuse en contact avec le solide. Les ions doivent être de même signe [49]. Les principaux responsables des échanges d'ions dans les sols sont la matière organique et les argiles.

La charge électrique sur une surface peut être fixe ou variable. Selon son origine, elle dépend ou non du pH. A proximité de surfaces chargées électriquement, une charge opposée se forme en solution ; les molécules d'eau s'orientent en rapport avec leur charge dipolaire [49].

Dans le cas où la surface est chargée négativement, les cations de la solution se fixent sur ces sites et ils peuvent être échangés par la suite avec des cations qui ont une affinité pour le solide encore plus importante. On parle alors d'échange cationique, et la CEC désigne la capacité d'échange cationique du solide. La CEC est fonction de plusieurs paramètres, dont le principal est le pH.

2-2-7 La capacité tampon acide [26]

La présence de carbonates dans le milieu implique que celui-ci va avoir, très probablement, un pouvoir tampon acide important qui conditionnera la valeur du pH qui sera obtenue dans le milieu et donc la distribution des métaux entre la phase solide et la phase liquide.

3- Facteurs influençant la mobilité des métaux lourds dans le sol [26]

3-1- Le pH du sol

La variation du pH est le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante. La spéciation aqueuse du métal change avec le pH et cela influence la fixation sur la phase solide. Par exemple, l'hydrolyse des ions métalliques à pH élevé tend à augmenter la sorption, parce que les espèces hydrolysées ont des énergies de solvation plus petites pour la surface que pour les ions libres. L'augmentation du pH contribue également à la diminution du potentiel de surface, en diminuant également la concurrence des protons par rapport aux ions métalliques et elle favorise ainsi leur fixation. La précipitation se produit également à pH élevé.

Par contre, l'abaissement du pH fournit au milieu des protons dont la fixation est fortement compétitive sur les sites d'échange et de sorption [50]. De même, la dissolution des sels métalliques ou la destruction de la phase de rétention peut avoir lieu dans les conditions acides.

En outre, un changement de pH change également les interactions entre les composants du sol et affecte ensuite la distribution en métal parmi les différentes phases du sol. Wu [51] a remarqué qu'un pH élevé favorise la dissolution des acides humiques et

augmente la concentration dissoute de métal en raison de formation de complexes métal-matière organique en solution.

3-2- Le potentiel d'oxydoréduction [26]

Le potentiel de l'électron-libre ($pe = -\log[e^-]$) ou potentiel d'oxydo-réduction permet de caractériser les équilibres rédox. Les fortes valeurs de pe favorisent les espèces oxydées (accepteurs d'électrons) alors que les faibles valeurs de pe favorisent les espèces réduites (donneurs d'électrons). Les faibles valeurs de pe jouent un rôle important sur la préservation ou la production de composés organiques qui peuvent alors former des complexes organo-métalliques stables. Sims et al.[52] montrent qu'à $pe = -2,5$, Fe, Cu, Zn sont associés à la matière organique alors qu'à $pe = +5,0$, ils s'associent à la fraction inorganique des sols.

L'ensemble de ces facteurs favorise l'anoxie, modifiant ainsi la mobilité de certains ETM dont les formes réduites sont plus mobiles dans les sols que les formes oxydées. Les travaux de Forstner [53], présentés dans le Tableau n° 6, résument le degré de mobilité relative des ETM en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction.

Tableau n° 6 : Effets du pH et du potentiel redox sur la mobilité des ETM du sol (FORSTNER) [53]

Mobilité relative	pH		Potentiel redox	
	Neutre - alcalin	Acide	Oxydant	Réducteur
Moyenne	Mn	Cu , Al, Pb, Cr	Cu , Co, Hg, Ni, Zn, Cd	Mn
Très basse	Al, Cr, Hg, Cu , Ni, Co	Mo, Se, As	Al, Cr, Fe, Mn	Al, Cr, Hg, Cu , Se, B, Mo, Cd, Pb

3-3- La température et l'humidité du sol [26]

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

4- Détermination de la répartition géochimique du cuivre dans le sol

4-1- L'extraction séquentielle [54]

Si la connaissance des concentrations totales en polluants constitue un bon indicateur de pollution, elle est insuffisante pour apprécier le risque de mobilité ou de toxicité des métaux lourds.

L'extraction séquentielle permet de déterminer la répartition d'un métal dans les différentes phases du sol et qui sont :

- la fraction échangeable et acido soluble : elle regroupe les métaux considérés comme adsorbés non spécifiquement facilement mobilisable par échange d'ions ; d'autre part elle réunit les métaux liés aux carbonates
- la fraction réductible : lié aux oxydes métalliques
- la fraction oxydable : lié à la matière organique
- la fraction résiduelle : elle correspond à la fraction du métal n'ayant pas été extraite au cours des étapes précédentes.

La partition des métaux dans les sols peut être évaluée à l'aide de techniques d'extractions séquentielles sélectives, qui permettent d'extraire de manière plus ou moins sélective les différentes fractions solides du sol participant à la rétention des métaux lourds, et ce, par l'utilisation d'une séquence de réactifs d'agressivité chimique croissante. Les métaux lourds reliés aux fractions solides sont libérés lorsque ces dernières sont détruites. Ceci permet la détection et l'analyse de la quantité de métaux lourds retenus par chacune des fractions solides extraites.

Toutefois, les extractions séquentielles sont très critiquées dans la littérature pour leur manque de précision et de fiabilité. Elles sont contestables du fait :

- D'un manque de spécificité : les extractants utilisés pour dissoudre une phase peuvent aussi attaquer les métaux présents dans une autre [54, 55, 56].
- De la redistribution éventuelle des métaux : le métal extrait d'une phase peut se réadsorber sur une autre phase [26, 54, 55, 56].
- De l'absence d'une procédure de contrôle qualité et d'un échantillon de référence pour certifier les résultats obtenus dans le cas du schéma d'extraction séquentielle de Tessier.

L'extraction séquentielle présente des inconvénients certains, mais elle reste à ce jour la seule approche chimique simple de caractérisation d'un métal dans un sol ou un sédiment.

5- Affinité des cations pour les constituants du sol [54]

L'affinité des métaux vis-à-vis d'un sol dépend des différents constituants du sol et englobe les fixations de sphères interne et externe. Young et al. [57] ont rassemblé les résultats représentés dans le tableau n°7 qui présente les affinités respectives des métaux traces pour différents matériaux du sol.

Tableau n° 7 : Sélectivité d'adsorption des métaux traces dans différents sols. [57].

Matériau	Affinité relative
Argile : Kaolonite (pH 3,5 – 6)	Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd
Argile : Kaolonite (pH 5,5 – 7,5)	Cd > Zn > Ni
Argile : Illite (pH 3,5 - 6)	Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg
Argile : Montmorillonite (pH 3,5 - 6)	Ca > Pb, Cu > Mg > Cd > Zn
Argile : Montmorillonite (pH 5,5 – 7,5)	Cd = Zn > Ni
Oxydes d'aluminium (amorphe)	Cu > Pb > Zn > Cd
Goethite	Cu > Pb > Zn > Cd
Oxydes de Fer (amorphes)	Pb > Cu > Zn > Cd
Oxydes de manganèse	Cu > Zn
Acide fulvique (pH 5)	Cu > Pb > Zn
Acide humique (pH 4 –7)	Zn > Cu > Pb
Acide humique (pH 4 - 6)	Cu > Pb >> Cd > Zn
Sol Japonais d'origine volcanique	Pb > Cu > Zn > Cd > Ni
Sols minéraux sans matière organique	Pb > Cu > Zn > Cd
Sols minéraux (20 à 40 g. kg ⁻¹ de matière organique)	Pb > Cu > Cd > Zn

6- Méthodologies d'évaluation du comportement des métaux lourds dans le sol [26]

6-1- Essais en batch (discontinu)

Les expériences en batch sont réalisées en mode statique. Elles permettent d'étudier le comportement des polluants (inorganiques et organiques) dans les sols sans tenir compte de la composante hydrodynamique [54, 58].

Le principe des expériences en batch est la mise en contact d'une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur fermé, sous agitation et pendant un temps de contact suffisamment long pour atteindre l'équilibre. Par ailleurs, la température du système est souvent suivie et considérée constante.

6-2- Essais en colonne (continu)

Par opposition au réacteur fermé, le modèle expérimental de type colonne permet d'étudier le comportement des métaux dans les sols en contact avec une phase liquide en écoulement [59, 60, 49].

Dans les expériences en continu, l'échantillon de sol est placé dans la colonne en position verticale. La solution percole entre, ou à travers, les particules solides, puis elle est collectée et analysée. L'introduction d'un écoulement a pour objectif d'étudier la migration des espèces en considérant les paramètres hydrauliques du sol [60].

L'approche dynamique peut être utilisée pour évaluer la capacité de rétention, mais elle permet également d'étudier la lixiviation des espèces fixées. Dans le premier cas, à partir des courbes de percée, il est possible de déterminer les isothermes de sorption si l'hypothèse d'équilibre local est respectée [61].

La lixiviation a pour but d'évaluer la stabilité des polluants initialement fixés dans le sol [62].

Les principales variables à prendre en considération dans les essais en batch et en colonne sont données dans le tableau n° 8.

Tableau n° 8 : Principales variables à prendre en considération dans les essais en batch et en colonne [6]

Batch	Colonne
Temps de contact Rapport Liquide / Solide Intensité d'agitation Composition du liquide Force ionique Type d'agitation Séparation Liquide / Solide	Durée Vitesse d'élution Niveau de saturation Procédure de remplissage Force ionique Matériau de la colonne Dimensions de la colonne

1- Matériel et méthode**1-1- Produits et matériel****1-1-1- Produits chimiques**

- 1- Produits chimiques utilisés pour la caractérisation du sol ENP : eau oxygénée, ammoniac, hexametaphosphate de sodium, chlorure de potassium, carbonate de calcium, acide chlorhydrique, bichromate de potassium, acide sulfurique, sel de Mohr, fluorure de sodium, diphenylamine, carbonate de sodium, chlorosulfomolybdique, acide ascorbique, acétate de sodium, alcool éthylique, acétate d'ammonium, sulfate de potassium, sulfate de cuivre anhydre, sélénium, acide borique, hydroxyde de sodium, rouge de méthyle, vert de bromocrésol, nitrate d'argent, et chlorure de baryum.
- 2- Produits chimiques utilisés pour l'extraction séquentielle : acide acétique, hydrochlorure d'hydroxylamine, eau oxygénée, acétate d'ammonium, acide fluorhydrique, acide perchlorique, acide chlorhydrique, acide nitrique, hydroxyde de sodium, et sulfate de cuivre.
- 3- Produits chimiques utilisés pour les essais d'adsorption : sulfate de cuivre pentahydraté, cuivre métallique pulvérisé, bouillie bordelaise, acide nitrique, et hydroxyde de sodium.

Tous les réactifs utilisés sont de grade analytique.

1-1-2- Matériel

L'étude du sol ENP a nécessité l'utilisation du matériel suivant :

- Pipette de Robinson,
- Perméamètre,
- pH mètre CRISON Basic 20,
- Conductimètre (conductivitymeter Philips PW506),
- Calcimètre de Bernard,
- Spectrophotomètre UV/ Visible, colorimètre UNICAM Philips,
- Photomètre à flamme Jenway,
- Installation pour la capacité d'échange cationique (entonnoir, tubes percolateur, robinets, isolateur ; sable calciné, et coton),
- Distillateur Kjeldahl,
- Analyse minéralogique radio cristallographique (RX)(diffraction RX),
- Spectromètre de fluorescence X (SFX),
- Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme, Perkin – Elmer 800 et à four Perkin – Elmer 200.

Pour les essais d'adsorption nous avons utilisés le matériel suivant :

- Agitateur à retournement,
- Plaques chauffantes avec agitation magnétique,
- Centrifugeuse Hettich MIKRO 22 R
- Installation pour la filtration sous vide (buckner, erlen –Meyer, filtres membranes millipores 0,45µm en acétate de cellulose, pompe).
- Balance analytique DENVER Instrument
- Verrerie courante de laboratoire.

1-2- Méthodes et normes

- Humidité : norme AFNOR NF X31 – 102,
- Masse volumique : norme AFNOR NF X31 – 501,
- Granulométrie : norme AFNOR NF X31 – 107, méthode à la pipette de Robinson,
- pH : norme AFNOR X31 – 117 NF ISO 10390,
- Conductivité électrique : norme AFNOR X31 – 113 NF ISO 11265,
- Calcaire total : norme AFNOR X31 – 105 NF ISO 10693, méthode au calcimètre de Bernard,
- Matière organique : norme AFNOR NF X31 – 109, méthode ANNE,
- Phosphore : norme AFNOR X31 – 161, méthode Olsen,
- Azote : norme AFNOR X31 – 111 NF ISO 11261, Procédé Kjeldahl,
- Capacité d'échange cationique : norme AFNOR NF X31 – 130, méthode Metson,
- Analyse des métaux : par spectroscopie d'absorption atomique.

Afin de mieux appréhender les mécanismes qui gouvernent la rétention du cuivre dans les sols, des études préliminaires sur le sol ont été réalisées.

Ce chapitre est composé de quatre étapes différentes :

- Echantillonnage et prélèvement du sol à partir d'un profil.
- Caractérisation physico-chimique du sol.
- Etude minéralogique du sol.
- Analyses des métaux existants dans le sol.

2-Choix du site d'échantillonnage et du sol

Toute étude approfondie d'un sol commence par une étude spatiale du terrain dirigée par un pédologue qui va localiser les sites des fosses pédologiques et la détermination des horizons ainsi que la description du profil.

Description du profil :

Coordonnées GPS :	N 36° 43' 27,0'' E 003° 09' 06,4''
Lieu :	ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Date :	14 Février 2007
Horizons :	deux horizons ENP H1 et ENP H2
Profondeurs :	- de la surface 0 à 45 cm - de 45 à 100 cm
Remarque :	prélèvement en hiver après 5 jours sans pluie, - pas de vent, - temps ensoleillé, un peu couvert - Couvert végétal : mauvaises herbes - Petit terrain vague (décharge)
Opérateur :	pédologue INSID*

*INSID : Institut National des Sols, de l'Irrigation et du Drainage.

Dans le cadre de notre étude, l'échantillonnage a été réalisé avec l'aide d'un pédologue de l'INSID. Afin d'étudier le phénomène de transport du cuivre dans un sol, nous avons choisi un site non pollué à l'Ecole Nationale Polytechnique que nous avons ensuite pollué, par dopage, dans des conditions contrôlées. Pour cela, nous avons creusé un profil de 1m.

Horizon 1 (ENP H1) : allant de la surface du sol jusqu'à 45 cm de profondeur (0 à 45 cm) ; c'est un horizon perturbé en raison de la présence de remblais. C'est un sol humide, de couleur 7,5 YR 5,5/8(selon la charte des couleurs de Munsel), c'est un sol limono-argileux à argileux, non plastique, tassé, sans structure et avec présence de racines (taux faible de matière organique). Nous remarquons également la présence d'une ceinture de blocs et de cailloux de 15 à 20 cm au bas de cet horizon. Le test à l'acide chlorhydrique montre une forte effervescence indicatrice de la présence des carbonates. En outre, nous distinguons une transition nette entre les deux horizons.

Horizon 2 (ENP H2) : Il est compris entre 45 et 100 cm, c'est un sol humide, de couleur 10 YR 5/8, c'est un sol limono-argileux à argileux, plastique en raison de sa nature argileuse, tassé, très compact, sans structure. Nous remarquons la présence (30 à 50%) d'inclusions. Par contre, il n'y a pas d'effervescence ce qui indique absence de carbonate ou à des taux très faibles, pas de matière organique comme l'indique la couleur du sol et pas de racines.



Figure n° 9 : Photos du profil sol ENP

Ensuite, les étapes suivantes ont été réalisées : enregistrement, tri, séchage et tamisage.

3- Caractérisation physico-chimique du sol

La structure, la texture et la composition d'un sol lui confèrent des caractéristiques particulières qui influencent les phénomènes d'infiltration et de rétention des éléments traces métalliques. Les caractéristiques physico-chimiques obtenues du sol sont exposées dans ce paragraphe. Après les prélèvements, les échantillons sont d'abord séchés à l'air libre, puis à 40°C à l'étuve, avant d'être tamisés à 2mm, selon la norme NF ISO 11 464 de prétraitement des sols pour analyses physico-chimiques (AFNOR, 1999).

3-1- Caractérisation physique

3-1-1- Granulométrie

L'analyse granulométrique a été effectuée selon la méthode internationale par sédimentation après dispersion : prélèvement à la pipette de Robinson. Elle est basée sur la loi de Stokes qui nous dit que la vitesse de chute d'une particule sphérique tombant librement dans un fluide, est proportionnelle au carré de son rayon et à sa densité.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 9.

Tableau n° 9 : Résultats de l'analyse granulométrique du sol par la méthode de sédimentation (méthode à la pipette de Robinson)

Echantillon de sol	Sable (%)	Limon fin (%)	Limon grossier (%)	Argile (%)
ENP H1	42,6	5,0	22,4	30,0
ENP H2	13,2	5,0	31,8	50,0

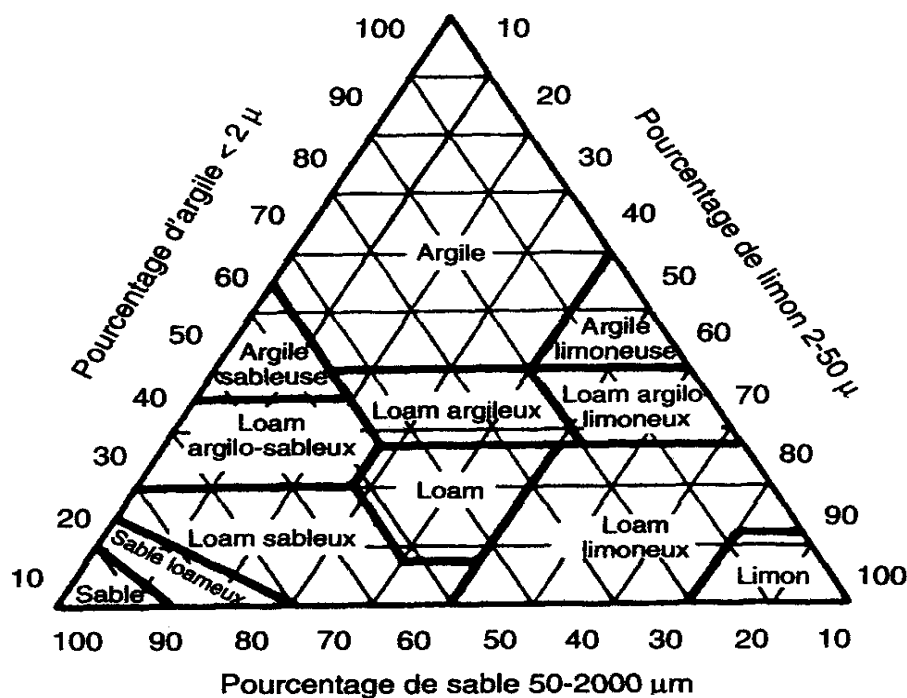


Figure n° 10 : Triangle des textures du sol

Ces valeurs permettent de conclure, d'après le triangle de textures du sol (figure n° 10), que le sol étudié est du type limono-argileux, pour l'horizon ENP H1 et argileux pour l'horizon ENP H2.

3-1-2- Humidité résiduelle

Une masse de $5,000 \pm 0,001$ g de l'échantillon du sol préparé pour l'analyse a été séchée à l'étuve à 103°C , jusqu'à masse constante. L'humidité résiduelle H, exprimée en pourcentage massique, a été calculée par la relation (1):

$$H = ((m_0 - m_1) / m_0) \times 100 \quad (9)$$

où :

m_0 = masse initiale d'échantillon séché à 40°C

m_1 = masse finale après séchage à 103°C .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 10.

Tableau n° 10 : Taux d'humidité résiduelle des horizons du sol de l'ENP

Echantillon	Essai 1 (% Humidité)	Essai 2 (% Humidité)	Essai 3 (% Humidité)	Moyenne (% Humidité)
ENP H1	1,21	1,24	1,25	1,23
ENP H2	1,45	1,47	1,47	1,46

Ces valeurs semblent peu élevées pour le sol étudié (valeurs généralement comprises entre 3% et 5%) [63, 101], avec une valeur légèrement supérieure pour l'horizon H2, ce qui est normal car plus éloigné de la surface du sol.

3-1-3- Masse Volumique absolue

La détermination de cette masse volumique a été faite par la méthode de l'éprouvette graduée.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau n° 11.

Tableau n° 11 : Valeurs des masses volumiques absolues des deux horizons du sol ENP.

Echantillon		Masse (g)	V1 (cm ³)	V2 (cm ³)	ρ_{abs} (g . cm ⁻³)	ρ_{abs} moyen (g.cm ⁻³)
ENP H1	1	20,0066	40,0	49,0	2,2229	2,2228
	2	20,0071	40,0	49,0	2,2230	
	3	20,0038	40,0	49,0	2,2226	
ENP H1	1	20,0027	40,0	49,5	2,1055	2,1210
	2	20,0097	40,0	49,3	2,1515	
	3	20,0080	40,0	49,5	2,1061	

Ces valeurs sont généralement caractéristiques d'un sol organique dont le taux de la matière organique est élevé.

3-1-4- Masse volumique apparente

On remplit une éprouvette graduée de volume V connue, de sol séché
La masse volumique apparente est calculée par la formule:

$$\rho_{\text{ap}} = m_s / V_T \quad (11)$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° 12.

Tableau n° 12 : Valeurs des masses volumiques apparentes des deux horizons du sol de l'ENP

Echantillon		V (cm ³)	m _s (g)	ρ_{ap} (g.cm ⁻³)	ρ_{ap} moyen (g.cm ⁻³)
ENP H1	1	29,45	29,19	0,991	0,992
	2	29,45	29,22	0,992	
	3	29,45	29,24	0,993	
ENP H2	1	23,76	27,08	1,14	1,14
	2	23,76	27,12	1,14	
	3	23,76	27,11	1,14	

Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles rencontrées pour les sols argileux.

3-1-5- Porosité

La porosité est le volume des vides contenus dans un volume total V_t de sol (vide + solide) ; elle est calculée par la formule :

$$\% \epsilon = 1 - (\rho_{\text{ap}} / \rho_{\text{abs}}) . 100 \quad (12)$$

En exploitant les résultats obtenus précédemment, on obtient les valeurs rapportées dans le tableau n°13.

Tableau n° 13 : Masses volumiques et porosités des horizons du sol ENP

Echantillon	ρ_{ap} (g .cm ⁻³)	ρ_{abs} (g . cm ⁻³)	Porosité ϵ (%)
ENP H1	0,992	2,22	55,31
ENP H2	1.14	2,12	46,23

Ces valeurs sont comprises entre 45% et 55%, valeurs souvent rencontrées pour les sols argileux et limoneux [103].

3-1-6- Perméabilité

Les résultats obtenus en utilisant la méthode décrite précédemment (chapitre II- 2-5-) et calculés selon la formule :

$$K = (Q \cdot h) / (S \cdot H) \quad (13)$$

sont donnés dans le tableau n° 14.

Tableau n° 14 : Perméabilités des deux horizons du sol ENP

Echantillon	Q(cm ³ .h ⁻¹)	h (cm)	S (cm ²)	H (cm)	Perméabilité K (cm. h ⁻¹)	Conclusion
ENP H1	40	6,500	7,068	10	3,68	Moyennement perméable
ENP H2	27	6,500	7,068	10	2,48	Moyennement perméable

Les résultats obtenus indiquent qu'il s'agit d'un sol moyennement perméable (voir tableau n° 5).

3-2- Caractérisation chimique

3-2-1- pH_{eau} et pH_{KCl}

Les suspensions solution / sol ont été préparées avec un rapport massique L / S = 5. Les résultats sont rapportés dans le tableau n° 15.

Tableau n° 15 : Valeurs des pH_{eau} et pH_{KCl} des suspensions des deux horizons de sol ENP dans l'eau distillée et dans une solution de KCl

Echantillon	pH _{eau}	pH _{KCl}	Conclusion
ENP H1	8,04	7,99	Sol alcalin
ENP H2	7,27	6,97	Sol alcalin

Pour les deux horizons, le pH du sol est peu alcalin à alcalin [63].

3-2-2- Conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique d'une solution du sol est un indice des teneurs en sels solubles dans ce sol ; elle exprime approximativement la concentration des solutés ionisables présents dans l'échantillon, c'est à dire son degré de salinité. Cette propriété électrochimique est basée sur le fait que la conductance (inverse de la résistance électrique en ohm, Ω) d'une solution s'accroît au fur et à mesure que les concentrations en cations et anions, porteurs de charges électriques, augmentent.

Le conductimètre : conductivitymeter Philips PW506

Les électrodes : en platines.

L'électrolyte : KCl (0,02N), Température de KCl : 22°C.

Température de l'échantillon : 23,5°C.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau n° 16.

Les faibles valeurs de la conductivité indiquent qu'il y a peu d'ions libres présents dans la solution du sol.[35]

Tableau n° 16 : Valeurs des conductivités électriques des deux horizons du sol ENP

Echantillon	Conductivité électrique($10^{-1}S.m^{-1}$)	Conclusion
ENP H1	0,12	Sol non salin
ENP H2	0,14	Sol non salin

3-2-3- Calcaire total

Le principe consiste à décomposer par un acide fort (acide chlorhydrique), le carbonate de calcium contenu dans l'échantillon de sol et à mesurer le volume de gaz carbonique dégagé par la réaction à la température et à la pression atmosphérique :



Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 17.

Tableau n° 17 : valeurs en pourcentage du calcaire total contenu dans le sol ENP

Echantillon	CaCO ₃ total (%)
ENP H1	4,22
ENP H2	2,32

Ces valeurs indiquent qu'il s'agit de sols très peu calcaires (% CaCO₃ < 5) [101].

3-2-4- Matière organique (Méthode ANNE)**Principe :**

le carbone organique est oxydé par le bichromate de potassium, et on dose la quantité de bichromate non consommé en retour par le sulfate ferreux (sel de Mohr).

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau n° 18.

Tableau n° 18 : pourcentage en carbone organique et en matière organique pour le sol ENP

Echantillon	carbone organique (%)	matière organique (%)
ENP H1	1,51	2,60
ENP H2	0,87	1,50

Les valeurs trouvées correspondent à un taux de matière organique moyen, modéré dans le sol [63, 101].

3-2-5- Phosphore « P » : Méthode Olsen

Cette méthode permet de déterminer le phosphore alcalino-soluble extrait par NaHCO_3 à $\text{pH} = 8,5$. Initialement développée pour les sols calcaires, elle a aussi donné de bonnes caractérisations pour le phosphore disponible des sols non calcaires, par exemple les sols neutres ou légèrement acides.

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (ppm)} = X / (1000 \cdot (U/v) \cdot (V/P) \cdot 1000) \quad (14)$$

avec :

X : concentration obtenue en fonction du coefficient de lecture C, ($X = L_x / C$)

C : coefficient de lecture de la gamme étalon ($C = \sum \text{Lecture} / \sum \text{Concentration de la gamme étalon}$).

L_x : lecture de la densité optique de l'élément à doser sur le spectrophotomètre à flamme.

U : Volume colorimétrique (25 mL).

v : Volume de la prise d'essai (5 mL).

V : volume de la solution d'extraction (100 mL).

P : poids de la prise d'essai de sol (5g).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 19.

Tableau n° 19 : Taux de phosphore contenus dans les deux horizons du sol ENP

Echantillon	Concentration en phosphore (ppm)
ENP H1	12,08
ENP H2	19,46

Normes [101]

Concentration	Remarque
Inférieur à 10 ppm	Teneur de P basse
De 11 à 31 ppm	Teneur de P moyenne
De 31 à 51 ppm	Teneur de P élevée
Supérieur à 56 ppm	Teneur de P très élevée

Les teneurs de phosphore sont moyenne d'après les normes d'interprétation de la méthode Olsen [101].

3-2-6-Potassium assimilable « K⁺ »

$$C_L = XL / \text{ppm} = \sum L / \sum C \quad (15)$$

$$C'_{\text{ppm}} = L' / C_L \quad (16)$$

Avec :

C : concentration de la courbe d'étalonnage

L : lecture de la densité optique du spectrophotomètre à flamme de la courbe d'étalonnage.

C_L : rapport de la somme des lectures de densité optique sur la somme des concentrations.

C' _{ppm} : concentration de l'élément à doser.

L' : lecture de la densité optique sur le spectrophotomètre à flamme de l'élément à doser.

Courbe d'étalonnage

Lecture(L)	Concentration (C)(ppm)
0	0
0,75	2
1,5	4
2,25	6
3,09	8
4,56	12

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 20.

Tableau n° 20 : Concentration du potassium présent dans les deux horizons du sol ENP

Echantillon	Lecture	Concentration en potassium K ⁺ dans la solution d'extraction (ppm)	Concentration en potassium K ⁺ dans la prise d'essai de sol (ppm)
ENP H1	0,46	1,21	2,42
ENP H2	0,32	0,84	1,68

Normes [101]

Concentration en potassium (ppm)	Caractéristique du sol
< 30	Pauvre en potassium
30 < [K ⁺] < 50	Moyennement riche en potassium
> 50	Riche en potassium

En se basant sur les valeurs indicatives données dans le tableau ci-dessus, les valeurs trouvées pour les deux sols sont jugées pauvres en potassium.

3-2-7-Azote « N » : Procédé Kjeldhal

Dans le procédé Kjeldhal, la matière organique azotée de l'échantillon est minéralisée par attaque à l'acide sulfurique concentré, à chaud (action oxydante de H₂SO₄). Le carbone et l'hydrogène se dégagent à l'état de dioxyde de carbone (gaz) et d'eau. L'azote transformé en ammoniac est fixé par l'acide sulfurique à l'état de sulfate d'ammoniaque.

On a alors :

$$N (\%) = (A / A') \cdot (T - B) \cdot N \cdot (0,14 / S) \cdot 100 \quad (17)$$

avec :

N (%) : Pourcentage d'azote total

A : Volume initial de la solution de distillation (fiolle de 100 mL)

A' : Volume prélevé de la fiolle (20 mL)

T : Volume en (mL) d'acide sulfurique utilisé pour la titration de l'échantillon.

B : Volume en (mL) d'acide sulfurique utilisé pour la titration du blanc (0,15 mL)

N : Normalité de l'acide sulfurique

S : poids de la prise d'essai

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 21.

Tableau n° 21 : Résultats de l'analyse de l'azote contenu dans les deux horizons du sol ENP

Echantillon	Azote total (%)
ENP H ₁	0,07
ENP H ₂	0,0455

3-2-8-Bases échangeables Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ et capacité d'échange cationique CEC (méthode Metson)

La détermination des cations échangeables s'effectue sur le filtrat récupéré lors de la saturation du sol avec l'acétate d'ammonium pour la détermination de la capacité d'échange cationique. Ces cations sont dosés au photomètre à flamme.

On peut alors calculer la CEC de la manière suivante :

$$\text{CEC (m\acute{e}q / 100 g de sol)} = (L/C) \cdot B \cdot D \cdot (V/1000) \cdot (100 / P) \quad (18)$$

avec

L : Lecture de l'échantillon

C : \sum lecture / \sum concentration de la gamme étalon

B : 1/ Masse molaire de l'élément

D : inverse de la dilution

V : volume d'extraction = 100 mL

P : poids de la prise d'essai = 10 g

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau n° 22.

Tableau n° 22 : Résultats de l'analyse des bases échangeables, sodium échangeable et CEC des deux horizons du sol ENP

Echantillon	Ca ²⁺ (m\acute{e}q / 100 g de sol)	Mg ²⁺ (m\acute{e}q / 100 g de sol)	Na ⁺ (m\acute{e}q / 100 g de sol)	K ⁺ (m\acute{e}q / 100 g de sol)	CEC (m\acute{e}q / 100 g de sol)
ENP H1	0,178	0,123	0,154	2,634	19,890
ENP H2	0,149	0,685	0,157	1,528	14,240

3-2-9-Dosage des sels solubles (anions): chlorures, sulfates [37]

Pour les sols argileux, on prépare une pâte saturée ; pour cela, on prend une masse de sol connue dans un creuset et on lui ajoute de l'eau distillée goutte à goutte, jusqu'à saturation. On malaxe jusqu'à l'obtention d'une pâte ; on laisse reposer pendant 24 heures, puis on centrifuge pour récupérer le surnageant pour le dosage.

3-2-9-1- Dosage des chlorures

La méthode de MOHR est présentée ici : le chlore est précipité par du nitrate d'argent en présence du chromate de potassium.

La fin de la réaction est indiquée par l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent.

Le calcul se fait alors de la manière suivante :

$$[\text{Cl}] \quad (\text{m\acute{e}q} \cdot \text{L}^{-1}) = ((V-V') \cdot N \cdot D \cdot 1000) / U \quad (19)$$

$$[\text{Cl}] \quad (\text{m\acute{e}q} / 100 \text{ g}) = V \cdot D \cdot 0,1 \cdot V_e / U \cdot P \quad (20)$$

avec :

V : Volume de AgNO₃ utilisé pour titrer l'échantillon

V' : Volume de AgNO₃ utilisé pour titrer le témoin (l'eau distillée)

U : volume de la prise d'essai

D : inverse du rapport de dilution de la solution titrée

N : normalité de AgNO₃ utilisé pour la titration

Ve : quantité d'eau au point de saturation (en mL)

P : Poids de la prise d'essai de sol (en g)

3-2-9-2- Dosage des sulfates

La méthode gravimétrique présentée est basée sur le principe de faire précipiter les sulfates sous forme de sulfate de baryum.

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ (m\acute{e}q} \cdot \text{L}^{-1}) = \text{B} \cdot 8,56 \cdot 1000 \cdot \text{D} / \text{V} \quad (21)$$

avec :

B : poids de BaSO₄ précipité

V : volume de la prise d'essai

D : inverse de la dilution

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau n° 23.

**Tableau n° 23 : Résultats de l'analyse des sels solubles (chlorures et sulfates) du sol
ENP H1 et ENP H2**

Echantillon	Chlorures (% en poids)	Sulfates (% poids)
ENP H1	0,007	0,014
ENP H2	0,006	0,034

L'ensemble des résultats obtenus précédemment est résumé dans le tableau n° 24.

Tableau n° 24 : Résumé des caractéristiques physiques et chimiques des deux horizons du sol ENP

Caractéristiques du sol		ENP H1	ENP H2
Granulométrie	Sable (%)	42,6	13,2
	Limon fin (%)	5,0	5,0
	Limon grossier (%)	22,4	31,8
	Argile (%)	30	50
Humidité résiduelle du sol (%)		1,23	1,46
Masse volumique absolue ρ_{abs} (g.cm ⁻³)		2,12	2,22
Masse volumique apparente ρ_{ap} (g.cm ⁻³)		0,992	1,14
Porosité ϵ (%)		55,31	46,23
Perméabilité K (cm.h ⁻¹)		3,68	2,48
pH	pH _{eau}	8,04	7,27
	pH _{KCl}	7,99	6,97
Conductivité électrique CE (10 ⁻¹ S.m ⁻¹)		0,12	0,14
CaCO ₃ (%)		4,22	2,32
Carbone organique (%)		1,51	0,87
Matière organique MO (%)		2,59	1,49
Phosphore assimilable (ppm)		12,08	19,46
SO ₃ (%)		0,061	0,053
Potassium assimilable (ppm)		2,42	1,69
Capacité d'échange cationique CEC (méq/100g de sol)		19,89	14,24
Bases échangeables (méq/100g de sol)	Ca ²⁺	0,18	0,15
	Mg ²⁺	0,12	0,68
	Na ⁺	0,15	0,16
	K ⁺	2,63	1,53
Azote total (%)		0,07	0,05
Les sels solubles (%)	SO ₄ ²⁻	0,014	0,034
	Cl ⁻	0,007	0,006

Interprétation des résultats de la caractérisation des sols de l'ENP

Les résultats d'analyses de la caractérisation du sol ENP montrent que :

- L'horizon ENP H1 a une texture limono-argileuse, quant à l'horizon ENP H2 il a une texture argileuse (d'après le triangle des textures du Département Américain de l'Agriculture (Soil Survey Staff-USDA, 2004) ;
- Ils ont un taux d'humidité assez faible ; ces valeurs semblent peu élevées pour le sol étudié (valeurs généralement comprises entre 3% et 5%), avec une valeur légèrement supérieure pour l'horizon H2, ce qui est normal car plus éloigné de la surface du sol.

- Ils sont moyennement perméables ($3,68$ et $2,48 \text{ cm.h}^{-1}$) pour ENP H1 et ENP H2 respectivement, si on les compare aux données de la littérature [35]. La perméabilité de l'horizon ENP H1 est supérieure à celle de l'ENP H2 ce qui peut s'expliquer par le taux élevé de sable contenu dans l'horizon de surface ($42,6\%$).
- Ils ont une bonne porosité ($> 50\%$), ils favorisent donc la lixiviation et la diffusion des métaux lourds, notamment le cuivre.
- Ces deux horizons présentent des pH compris entre $7,27$ et $8,04$; ce sont donc des sols faiblement alcalins à alcalins; ce qui nous amène à dire que ces deux sols favorisent la retentions des métaux lourds et les empêchent de s'infiltrer en profondeur ; le cuivre reste donc en surface et sera retenu par la matière organique, les carbonates et les silicates [63, 101].
- Ils ont une très faible conductivité électrique ($< 1 \text{ dS.m}^{-1}$) indiquant ainsi l'absence de salinité (sols sains) [63].
- Leur capacité d'échange cationique est moyenne ; on la considère assez bonne [63, 101] : elle varie entre $14,24$ et $19,89 \text{ méq.}100\text{g}^{-1}$.
- d'après les résultats des taux des bases échangeables et de la CEC on peut dire qu'il s'agit d'un sol désaturé, du fait que son taux de saturation est faible. La désaturation nous renseigne sur la grande possibilité de fixation du cuivre sur les sites libres.
- On peut les classer dans la catégorie des sols très peu calcaires, compte tenu de leur pourcentage de CaCO_3 qui varie de $2,32$ à $4,22$ [101].
- Concernant la matière organique, les taux sont moyens ; on peut en conclure qu'ils sont favorables à l'agriculture, selon les normes de l'INRA, France [63, 35].

Quant à la rétention du cuivre, il semble que la matière organique joue un rôle important du fait que celle-ci est un site privilégié pour l'adsorption spécifique des métaux (notamment le cuivre). Celui-ci s'adsorbe préférentiellement sur cette dernière et forme des chélates, d'après Martinelli I., [64].

- Pour le phosphore, les quantités sont moyennes ; concernant le potassium assimilables, on constate que les concentrations sont très faibles [63].

4-Etude minéralogique du sol

Cette étude peut fournir de précieuses informations pour l'interprétation de certains résultats relatifs au transport ou à la rétention du cuivre dans le sol.

4-1-Composition minéralogique- Structure et classification des minéraux argileux [68]

Les constituants des argiles sont des minéraux qui sont extrêmement petits, en forme de feuilles ou de lattes, et qui se mesurent en micromètres. Pour connaître la nature, la structure et la classification des argiles, il a fallu attendre les techniques pointues qui se sont offertes aux minéralogistes au XX^{ème} siècle. Ce furent la diffraction des rayons X, l'analyse thermique différentielle, la microscopie et la microdiffraction électronique, la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie Raman. A cela s'ajoutent les diverses méthodes d'analyses chimiques qui peuvent s'effectuer sur les minéraux purs ou mêmes, grâce à la microsonde électronique, sur des nanoparticules [67].

Afin d'identifier les principaux minéraux présents dans les deux sols étudiés, les échantillons ont été soumis aux investigations prévues pour l'analyse minéralogique, à savoir :

- Les analyses chimiques élémentaires qui nous permettront de connaître les pourcentages en silicates ;
- L'analyse diffractométrique de rayons X.

L'analyse diffractométrique de rayons X nous a permis d'avoir les résultats présentés dans le tableau n° 25.

Tableau n° 25: composition qualitative minéralogique des deux horizons du sol ENP

Echantillon	Composition minéralogique					
	Composition	formule	Composition	Formule	Composition	Formule
ENP H ₁	Quartz	SiO ₂	Calcite	CaCO ₃	Micas muscovite	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
ENP H ₂	Quartz	SiO ₂	Micas Muscovite	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂		

Les minéraux argileux sont en général en forme de feuilles, d'où leur nom de phyllites. Ils appartiennent, comme les micas, au groupe des phyllosilicates. Chaque cristal ou phyllite, dont l'épaisseur se mesure en micromètres, est composé de quelques centaines de feuillets empilés qui se mesurent en unités mille fois plus petites: les nanomètres. Et c'est la structure du feuillet élémentaire qui caractérise l'espèce minérale. Chaque feuillet est composé de deux, trois ou quatre couches planes associées.

Il y a deux sortes de couches, selon que les oxygènes ou oxydriles sont associés en tétraèdres ou en octaèdres (**Figure n° 11 et Figure n° 12**), et les petits cations (Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺) viennent se loger dans les cavités des tétraèdres et des octaèdres. Si les charges positives et négatives ne s'équilibrent pas, il en résulte une charge foliaire et d'autres cations viennent se loger entre les feuillets pour équilibrer électriquement l'édifice. Ici résident les capacités d'échange des argiles et leur pouvoir adsorbant.

On voit combien, à l'échelle du micromètre, l'organisation cristalline est soigneusement combinée. De ses variations viennent les différentes espèces de minéraux argileux.

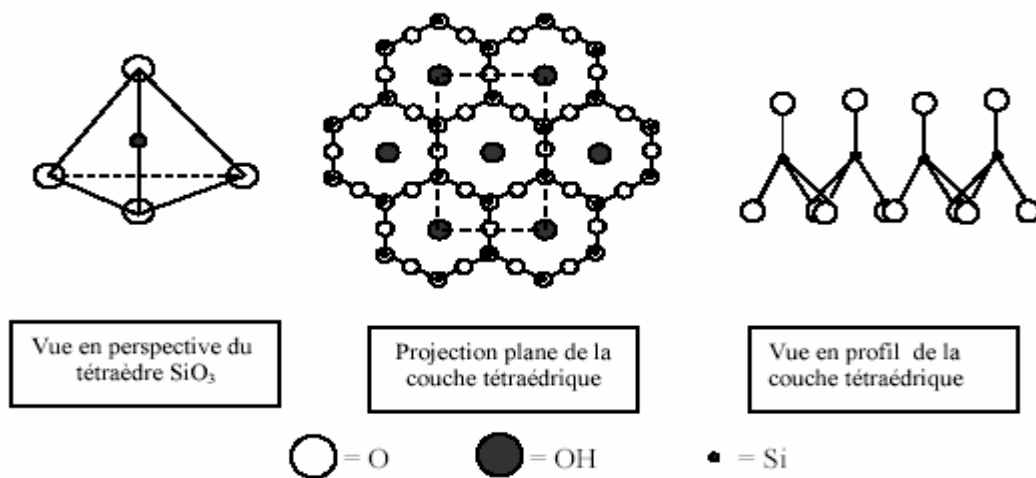


Figure n° 11 : Structure schématique de la couche tétraédrique

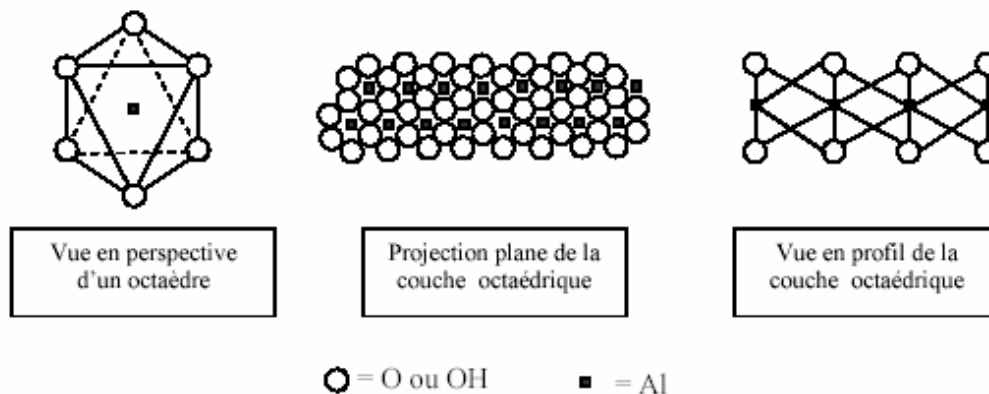


Figure n° 12 : Structure schématique de la couche octaédrique

4-2-Teneurs initiales en métaux

La détermination des teneurs en éléments métalliques des sols nécessite une mise en solution. Elle se fait par attaque acide des phases solides, selon la norme NF X31-147 (AFNOR, 1999), après calcination à 450°C pendant trois heures, à l'aide d'un mélange d'acide chlorhydrique (10 mL) avec l'acide fluorhydrique (10 mL). La deuxième attaque se fait par ajout d'acide nitrique avec l'acide chlorhydrique (eau régale, 15mL : 1 volume HNO_3 + 3 volumes HCl). Enfin, pour la dissolution, on ajoute 10 mL d' HCl et on chauffe pendant 15 min. On transvase dans des fioles de 250 mL et on complète avec de l'eau distillée. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau n° 26.

Tableau n° 26 : Teneurs initiales en ETM des deux horizons du sol l'ENP

	ENP H1		ENP H2	
	Concentration (ppm)	Pourcentage massique (%)	Concentration (ppm)	Pourcentage massique (%)
Cu	0,32	0,008	0,20	0,005
Zn	0,4	0,010	0,24	0,006
Mn	1,8	0,045	1,4	0,035
Pb	0,48	0,012	0,44	0,011
Cd	0,2	0,005	0,2	0,005
Cr	0,88	0,022	0,6	0,015
Sr	0,36	0,009	0,28	0,007
Y	0,12	0,003	0,08	0,002
Rb	0,6	0,015	0,72	0,018
Ni	0,28	0,007	0,32	0,008
Zr	0,8	0,020	0,64	0,016
V	0,52	0,013	0,60	0,015

D'après les résultats obtenus, on peut affirmer que le sol ENP est un sol non pollué, du fait que les concentrations en métaux initialement présents dans ce sol sont très inférieures aux normes admises dans les sols (100 ppm).

4-3-Composition chimique- Analyse des silicates

L'analyse des silicates est une analyse de la composition chimique ; elle est réalisée par spectrométrie de fluorescence X (SFX) ou (XFR). C'est une méthode d'analyse chimique élémentaire, une technique d'analyse multi-élémentaire non destructive.

Cette méthode permet de déterminer avec précision la composition chimique globale d'un échantillon solide en éléments majeurs et en éléments traces, jusqu'au niveau du $\mu\text{g.g}^{-1}$. Son domaine d'investigation s'étend du Bore (N=5), à l'Uranium (N= 92).

Elle a pour avantage une préparation simple des échantillons, la rapidité des analyses et une bonne reproductibilité. Elle est utilisée pour déterminer la composition élémentaire d'un échantillon, car le spectre de fluorescence X obtenu dépend très peu de l'arrangement chimique des éléments.

Le principe de fonctionnement est le suivant : lorsque la matière est bombardée par un flux de photons X d'énergie suffisante, elle émet des rayons de même nature, caractéristiques des éléments qui la constituent. C'est le phénomène de fluorescence X. Cette transition électronique provoque l'émission d'un photon X ; soit ce photon sort de l'atome : c'est la fluorescence X ; soit il est recapturé par l'atome même et provoque l'éjection d'un électron périphérique : c'est l'émission Auger.

Cette technique appliquée aux sols ENP H1 et ENP H2 a donné les résultats présentés dans le tableau n° 27.

Tableau n° 27 : Composition chimique (silicates) des deux horizons du sol ENP

Echan-tillon	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	PAF (%)
ENP H1	0,16	1,57	15,93	59,05	0,08	1,69	0,06	2,82	0,47	0,07	9,62	8,35
ENP H2	0,18	1,74	20,39	52,90	0,05	1,89	0,05	0,61	0,41	0,02	11,55	10,09

Interprétation des résultats

Le rapport SiO₂ / Al₂O₃ du sol est égal respectivement à 3,7 et 2,6 pour les horizons du sol ENP. Ce rapport peut être expliqué par la teneur en SiO₂ (silice libre). La structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2 :1), le sol ENP a une teneur en silice très importante (entre 52,90 et 59,05), ce qui conduit à un rapport massique SiO₂ / Al₂O₃ entre 2 et 4 [69].

Le rapport massique SiO₂ / Al₂O₃ pour l'horizon ENP H1 étant égale à 3,7, cela suppose la présence de montmorillonite [101], qui est une argile gonflante avec une capacité d'échange cationique très élevée car le déficit de charges positives est compensé par des ions échangeables, la capacité d'échange variant de 70 à 120 meq.100g⁻¹ (en moyenne 100 meq.100g⁻¹). Les feuillets peuvent de même s'hydrater et gonfler.

Ce résultat explique la capacité d'échange cationique trouvé précédemment (tableau n° 22) Malgré un taux d'argile faible dans l'horizon ENP H1 (30%) par rapport à celui de l'horizon ENP H2 (50%) on trouve une CEC plus élevée, ce qui semblait au début incohérent.

Le rapport massique SiO₂ / Al₂O₃ pour l'horizon ENP H2 étant égale à 2,6 ; cela suppose qu'il s'agit d'un sol ferralitique (présence de Fer ou oxyde de fer) ; cela confirme les résultats trouvés (% Fe₂O₃ pour l'horizon ENP H2 est supérieur à celui de l'horizon ENP H1)[101].

1- Caractérisation de la distribution du cuivre dans le sol : Extraction séquentielle

L'extraction séquentielle a été réalisée sur six échantillons de sol (3 échantillons pour le sol ENP H₁ et 3 échantillons pour le sol ENP H₂) qui ont été mis préalablement en équilibre avec le métal. Les conditions opératoires de mise en équilibre du sol avec le métal sont regroupées dans le tableau n° 28. La mise en équilibre a été appliquée selon le protocole suivant :

1 g d'échantillon, pesé dans un tube stérile à centrifugation en polypropylène de 50 mL, est pré équilibré deux fois par 40 mL de nitrate de calcium de force ionique I = 0,1 M. L'agitation est assurée par l'agitateur à retournement à 40 tr.min⁻¹. Les suspensions sont séparées par centrifugation pendant 20 minutes à 6000 tr.min⁻¹. Après pré équilibration, le milieu est mis en contact avec 40 mL de la solution métallique.

Le pH est ajusté au fur et à mesure à 6 (par ajout de HNO₃ ou de Ca(OH)₂). Après centrifugation de la suspension, la solution est séparée et la concentration en métal est déterminée. Enfin, le protocole de l'extraction séquentielle est appliqué sur le culot restant après l'équilibre sol – métal.

Tableau n° 28 : Conditions opératoires pour la mise en équilibre des échantillons destinés à l'étude de la distribution du cuivre dans le sol.

Echantillon	Métal	Nombre d'échantillons	Concentration (ppm)	pH à atteindre	Rapport S/L (g.mL ⁻¹)
ENP H ₁	Cu	3	1000	6	1/10
ENP H ₂	Cu	3	1000	6	1/10

Le protocole de l'extraction séquentielle issu des travaux du bureau communautaire des références a été choisi (Ure et Quevauviller) [55, 67]. Il a été préféré aux autres parce qu'il regroupe la fraction échangeable et la fraction liée aux carbonates, donc plus détaillé et plus simple à réaliser.

2- Protocole de l'extraction séquentielle [26]

2-1- Fraction échangeable et acido-soluble (fraction extraite par l'acide acétique)

Le réactif utilisé est l'acide acétique, à une concentration de 0,11 M. La solution est préparée en mélangeant 25 mL d'acide acétique glacial avec de l'eau déionisée dans une fiole de 1 litre, puis le volume est ajusté. Puis, afin d'obtenir une solution 0,11 M, 250 mL de la solution (0,43M) sont mis dans une autre fiole d'un litre et complétée par l'eau déionisée. Par la suite, 40 mL de cette solution sont ajoutés à 1 g de sol pollué placé dans un tube stérile à centrifugation en Polypropylène. L'ensemble est agité à 60 tours par minute pendant 16 heures à température ambiante. Après agitation, la suspension est séparée par centrifugation à 6000 tr.min⁻¹ pendant 15 à 20 minutes. Le culot est lavé avec 20 mL d'eau déionisée pendant 15 min et est à nouveau centrifugé. Les deux solutions récupérées sont acidifiées puis conservées pour l'analyse et le résidu solide est utilisé pour la prochaine étape.

2-2- Fraction réductible (fraction extraite par l'hydrochlorure d'hydroxylamine)

Le réactif utilisé est l'hydrochlorure d'hydroxylamine 0,1 M à pH 2. La préparation consiste à dissoudre 6,95 g de ce réactif dans 900 mL d'eau, puis de l'acidifier à l'aide de l'acide nitrique à pH 2. Le volume est ensuite ajusté à 1 litre avec de l'eau déionisée. Cette solution doit être préparée le jour de son utilisation parce qu'elle n'est pas stable. Ensuite, 40 mL de cette solution sont mélangés avec le résidu de la fraction précédente.

Le tube contenant la solution ainsi obtenue est agité pendant 16 heures aux mêmes conditions que pour la première étape. Le surnageant est séparé de la même façon que précédemment, puis le culot est lavé avec 20 mL d'eau. Les deux solutions sont stockées, après acidification, pour l'analyse.

2-3- Fraction oxydable (fraction extraite par le peroxyde d'hydrogène)

La fraction oxydable est extraite par du peroxyde d'hydrogène 8,8M suivi de l'acétate d'ammonium 1M. Le peroxyde d'hydrogène 8,8M correspond à celui couramment commercialisé. Pour préparer l'acétate d'ammonium, 77,08g sont dissous dans 900 mL d'eau et le pH est ajusté à 2 avec de l'acide nitrique. Le volume est ensuite complété à 1 litre.

Puis, 10 mL de solution de peroxyde d'hydrogène sont ajoutés au résidu de la fraction précédente. La suspension est laissée à température ambiante et agitée manuellement de façon intermittente pendant 1 heure. La digestion est poursuivie sans couvercle pendant 1 heure à 85°C au bain-marie afin de réduire le volume à quelques millilitres. Un nouvel aliquote de 10 mL de la solution de peroxyde d'hydrogène est ensuite introduit dans le tube qui est maintenu dans le bain-marie encore une heure.

Après réduction du volume à quelques millilitres, 40 mL de solution d'acétate d'ammonium sont ajoutés au culot et la suspension est mélangée pendant 16 heures à température ambiante. L'extrait est séparé par centrifugation dans les mêmes conditions que précédemment puis le résidu est lavé avec 20 mL d'eau. L'objectif de l'extraction par l'acétate d'ammonium est d'éviter la ré-adsorption des cations métalliques dans la fraction échangeable après l'oxydation de la matière organique.

2-4- Fraction résiduelle (fraction extraite par les acides fluorhydrique et perchlorique)

La détermination de la fraction résiduelle est ajoutée au protocole initial afin de vérifier le bilan de matière. Le protocole utilisé dans cette étape a été inspiré par la norme AFNOR X31-151. Le résidu de l'étape précédente a été transféré dans une capsule en PTFE à l'aide de quelques millilitres d'eau, puis 10 mL d'acide fluorhydrique et 3 mL d'acide perchlorique sont additionnés. L'échantillon est porté sur une plaque chauffante et laissé s'évaporer à sec. Ensuite, 7,5 mL d'acide chlorhydrique et 2,5 mL d'acide nitrique ont été ajoutés. Après une dissolution à chaud, la solution est versée dans une fiole de 50 mL en polypropylène et le volume est complété par de l'eau. Enfin, la solution est analysée.

Le tableau n° 29 résume le protocole de l'extraction séquentielle mis en œuvre.

Tableau n° 29 : Protocole de l'extraction séquentielle

Fraction	Réactifs	pH	Volume (l)	Temps de contact (h)	Température (°C)
F1	CH ₃ COOH 0,11M	5	0,04	16	ambiante
	H ₂ O	7	0,02	0,25	
F2	NH ₂ OH.HCl	2	0,04	16	ambiante
	H ₂ O	7	0,02	0,25	
F3	H ₂ O ₂ 8,8 M	2	0,01 + 0,01	1+2x1	85 ambiante
	CH ₃ COONH ₄	2	0,04	16	
	H ₂ O	7	0,02	0,25	
F4	HF (48%) + HClO ₄ (70%)	-	0,01+0,003	4	165
	HCl (38%) + HNO ₃ (65%)	-	0,0075 + 0,0025	0,25	165

3- Résultats et discussion

Les résultats obtenus concernant l'extraction séquentielle du cuivre ajouté par dopage dans le sol ENP pour les deux horizons, sont illustrés sur la figure n° 13.

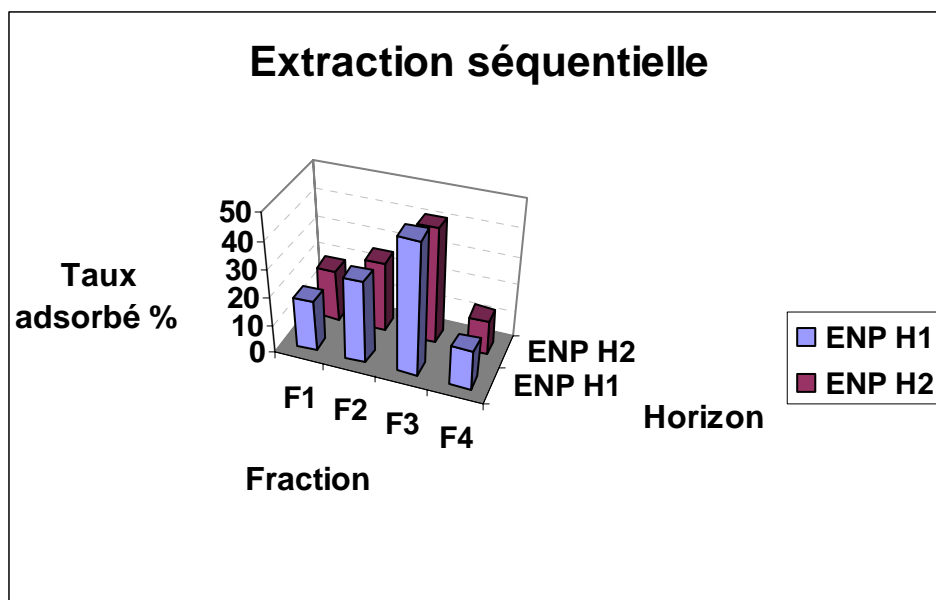


Figure n° 13 : Résultats de l'extraction séquentielle du cuivre sur les deux horizons du sol ENP (F1 - acido-soluble, F2-réductible, F3- oxydable, F4-résiduelle).

Interprétation des résultats

D'après la figure n°13, on remarque que le cuivre est majoritairement présent dans la fraction F3 (fraction oxydable), avec respectivement $4,47 \text{ mg.g}^{-1}$ (47,5 %) et $3,95 \text{ mg.g}^{-1}$ (41,72 %) pour les horizons ENP H1 et ENP H2 ;

Dans la fraction F1 (fraction échangeable et acido-soluble), $1,72 \text{ mg.g}^{-1}$ (18,25%) du cuivre sont extraits pour l'horizon ENP H1 et $1,78 \text{ mg.g}^{-1}$ (18,80 %) pour l'horizon ENP H2 ;

Dans la fraction F2 (fraction réductible) on trouve $2,8 \text{ mg.g}^{-1}$ (29,79 %) pour l'horizon ENP H1 et $2,44 \text{ mg.g}^{-1}$ (25,77 %) pour l'horizon ENP H2 ;

Concernant la fraction F4 (fraction résiduelle), nous avons extrait respectivement $1,33 \text{ mg.g}^{-1}$ (14,15 %) et $1,21 \text{ mg.g}^{-1}$ (12,80 %) pour les horizons ENP H1 et ENP H2.

On peut conclure, d'après cette étude, que le cuivre est retenu en grande partie par la fraction oxydable F3, où celui-ci est considéré comme étant lié à la matière organique, en formant des complexes. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [68, 69, 70, 71] pour des sols de nature équivalente au notre.

Ensuite, dans la fraction F2 qui est la fraction réductible, on peut considérer que le cuivre est essentiellement retenu par les oxydes tels que : les oxydes de fer, les oxydes d'aluminium et les oxydes de calcium, du fait que leur pourcentage est élevé dans le sol objet de notre étude (tableau n° 27).

Puis, dans la fraction échangeable et acido-soluble F1, le cuivre extrait provient de deux familles : la première regroupe les ions qui étaient fixés au sol par une liaison non spécifique facilement échangeable et ceux provenant d'un échange ionique sur la surface du solide. La deuxième famille contient les cations Cu^{2+} qui avaient précipité et co-précipité sous forme de carbonates.

Enfin, le cuivre retenu sur la fraction résiduelle F4 est considéré comme étant lié essentiellement aux minéraux silicatés (les argiles).

Etude de l'adsorption en mode statique : expérience en batch

Une étude en batch permet d'appréhender et de mieux comprendre les phénomènes de sorption ou de solubilisation des métaux au sein des échantillons. Cette méthode permet de s'affranchir de la composante hydrodynamique, pour se concentrer sur les interactions physico-chimiques. Les principaux avantages de l'approche en mode statique, ou batch sont la simplicité et la rapidité de mise en œuvre de ces expérimentations, mais l'hydraulique du système est très loin des conditions réelles sur site. Cependant, la phase solide est dispersée par agitation dans la solution ce qui peut entraîner une abrasion des surfaces et une modification des propriétés surfaciques [72].

1- Modes opératoires pour les essais d'adsorption

Les essais en batch ont été réalisés en réacteurs fermés parfaitement agités, dans des tubes en polypropylène de 50 mL. Le contact solide / liquide est maintenu par agitation à retournement continue. Les protocoles opératoires, préalablement optimisés, relatifs à chacune des expérimentations d'adsorption, sont présentés dans les paragraphes suivants.

1-1- Préparation des solutions métalliques de dopage

Les solutions métalliques utilisés dans notre étude sont préparées à partir du sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$), cuivre métallique pulvérisé, et à partir d'un fongicide appelé bouillie bordelaise et qui est un mélange de sulfate de cuivre et de chaux ($\text{CuSO}_4, \text{Ca}(\text{OH})_2$). Pour préparer une solution à 1 g/litre de Cu^{2+} à partir de sulfate de cuivre $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ il faut peser 3,9686g les dissoudre dans de l'eau ultra pure ($18 \text{ M } \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) et compléter à un litre.

Sulfate de cuivre 3,9686g .
L'eau ultra pure1000 mL.

Des solutions filles étalons sont préparées à partir des solutions mères précédentes par dilution.

Pour la bouillie bordelaise, il faut dissoudre 10g de bouillie bordelaise dans 1 litre d'eau ultra pure.

Pour le cuivre métallique pulvérisé, il faut peser 0,635g et les mettre dans 100 mL d'eau ultra pure.

1-2- Méthode de calcul des quantités adsorbées ou « Méthode des restes »

La quantité de produit adsorbée s'obtient par un calcul simple. En effet, une masse m (en g) de sol est mise en contact avec un volume V (en cm^3) d'une solution de concentration C_0 .

Pour obtenir les quantités adsorbées, on applique la méthode des restes qui est une méthode de calcul souvent utilisée pour déterminer les quantités adsorbées sur les surfaces solides. La base de cette méthode est la variation de concentration de l'espèce avant et après l'adsorption.

La concentration initiale C_0 du soluté est connue lors de la préparation de la solution.
La concentration finale C_f sera déterminée par dosage de la solution surnageante, après adsorption ; soit :

C_0 : la concentration initiale de soluté (en mg.L^{-1})

C_f : la concentration finale du soluté après adsorption (en mg.L^{-1})

m : la masse de solide mise dans les tubes (en g)

V : le volume de la solution (en mL)

La quantité de soluté adsorbé sur le solide est alors donnée par la relation :

$$q_{\text{ad}} (\text{mg.g}^{-1}) = [(C_0 - C_f)/(1000 \cdot m)]V \quad (22)$$

Les isothermes d'adsorption représentent les courbes :

$$q_{\text{ad}} (\text{mg.g}^{-1}) = f(C_f) \quad (23)$$

2- Les essais d'adsorption

2-1- Effet de la variation du temps de contact sur l'adsorption du cuivre sur le sol (cinétique d'adsorption)

Cette partie vise à optimiser le temps nécessaire pour la fixation du cuivre sur le sol. Compte tenu de la difficulté rencontrée lors de l'utilisation de l'agitateur à retournement, il a été nécessaire de remplacer le mode d'agitation.

Les résultats de la cinétique d'adsorption du cuivre des deux horizons du sol ENP sont représentés sur la figure n° 14.

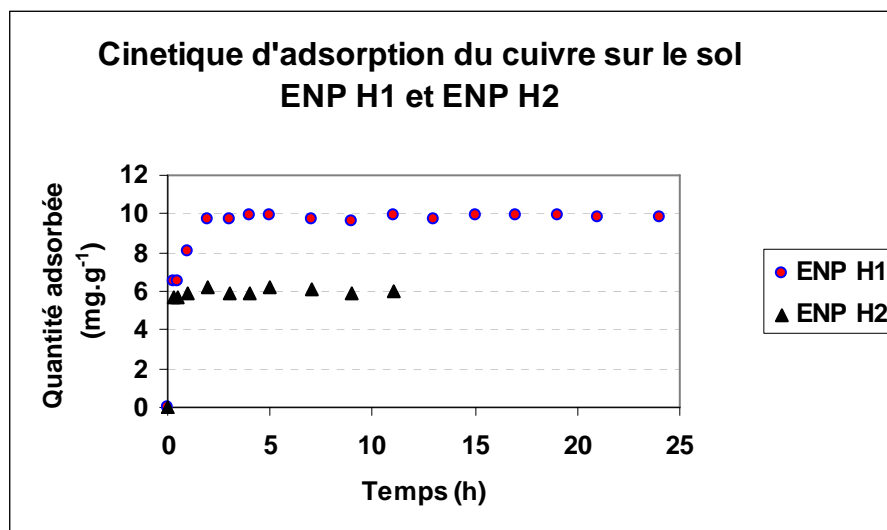


Figure n° 14 : Cinétique d'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP.

Interprétation des résultats

- L'équilibre d'échange est rapidement atteint : au bout de deux heures (2 h) pour l'horizon ENP H1 et un quart d'heure (0,25 h) pour l'horizon ENP H2.
- Il existe deux étapes : la première est très courte et rapide, elle est caractérisée par un taux important d'élimination du cuivre ; en effet environ 85 % de cuivre initial est retenu sur le sol au bout d'une heure. La deuxième étape est relativement longue et caractérisée par un taux d'élimination qui progresse lentement jusqu'à saturation (palier de saturation) ; ceci peut être expliqué par l'occupation de la majorité des sites d'échange dans le sol par le cuivre durant la première heure ; après deux heures, la variation est insignifiante, quoique on observe une perturbation sur cet équilibre qui est probablement dû à des phases de désorption et d'adsorption successives.
- Les teneurs moyennes de saturation sont respectivement de $9,97 \text{ mg.g}^{-1}$ et de $6,22 \text{ mg.g}^{-1}$ pour les deux horizons du sol ENP. Ceci peut s'expliquer par les résultats obtenus lors de la caractérisation du sol : l'horizon ENP H1 est plus riche en matière organique que l'horizon ENP H2. Il contient également des quantités en CaCO_3 plus importantes ; il en est de même pour la capacité d'échange cationique, et pour les silicates, d'où les quantités adsorbées en cuivre sont supérieures dans le cas de l'horizon ENP H1 par rapport à l'horizon ENP H2.

2-1-1-Modèles cinétiques**2-1-1-1- Cinétique de pseudo ordre 1**

$$dq_{ad} / dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (24)$$

avec

K_1 : constante de vitesse (h^{-1})

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre, (mg.g^{-1})

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg.g^{-1})

après intégration on a :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - K_1 t$$

$$\log (q_e / (q_e - q_t)) = K_1 t / 2.303 \quad (25)$$

On trace

$$\log (q_e / (q_e - q_t)) = f(t) \quad (26)$$

Les résultats obtenus (tableau n° 33, annexe II) sont représentés sur la figures n° 15.

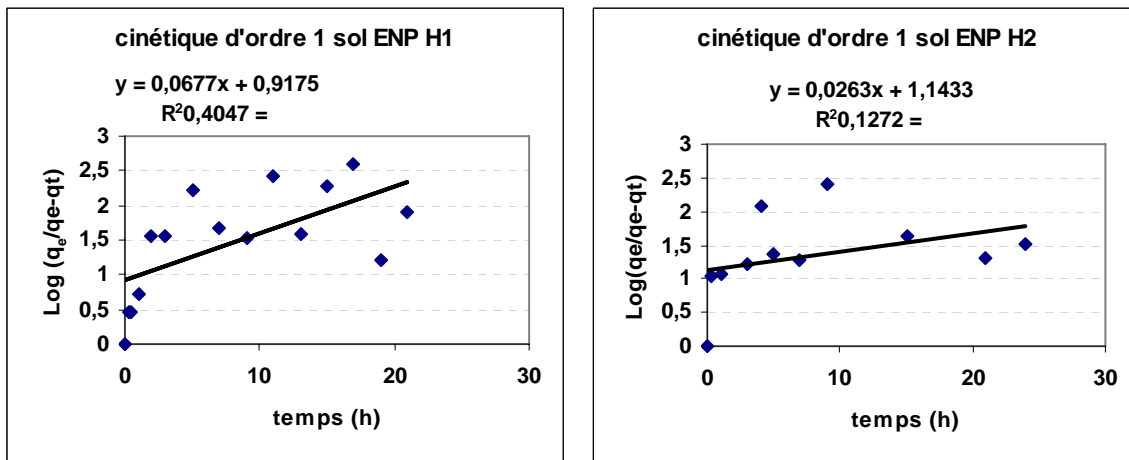


Figure n° 15: Représentation graphique de la cinétique d'ordre 1 : $\log (q_e / (q_e - q_t)) = f(t)$ pour les deux horizons du sol ENP

2-1-1-2-Cinétique de pseudo- ordre 2

$$d q_{ad} / dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (27)$$

après intégration

$$1 / (q_e - q_t) - 1 / q_e = K_2 t$$

$$t / q_t = 1 / (K_2 q_e^2) + t / q_e \quad (28)$$

on trace

$$t / q_t = f(t) \quad (29)$$

avec :

K_2 : constante de vitesse ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)

q_t : quantité adsorbée à l'instant « t » ($mg \cdot g^{-1}$)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg \cdot g^{-1}$)

L'exploitation des résultats obtenus (tableau n° 34, annexe II) est illustrée sur la figure n° 16

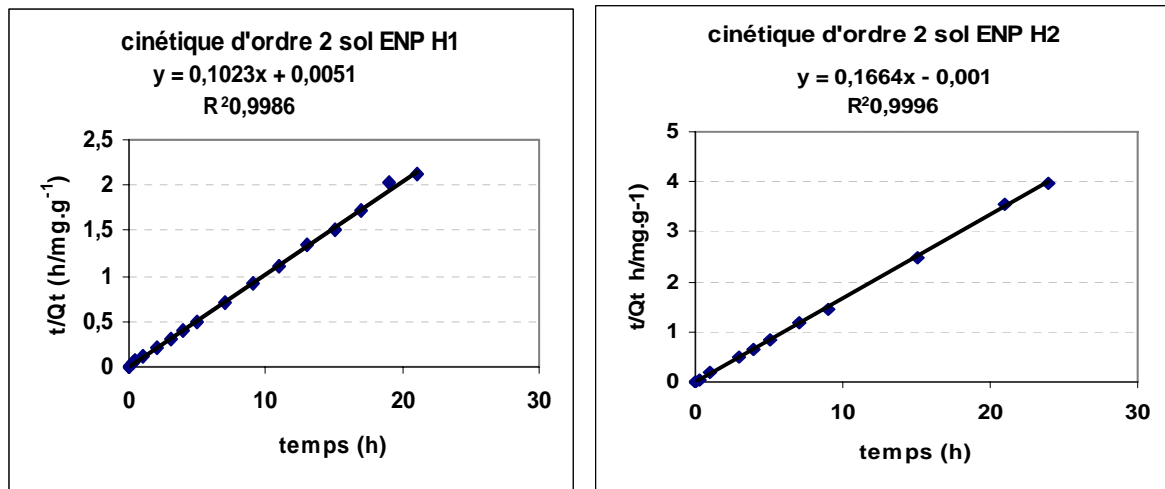


Figure n° 16 : Représentation graphique de la cinétique de pseudo ordre 2 : $t/q_t = f(t)$ pour les deux horizons du sol ENP

Les valeurs des constantes de vitesse de réaction pseudo 1^{er} ordre et 2nd ordre ainsi que les coefficients de corrélation R² sont données dans le tableau n° 30.

Tableau n° 30: Valeurs des constantes de vitesse et coefficients de corrélation pour les deux horizons du sol ENP

Sol ENP H1				Sol ENP H2			
Réaction pseudo 1 ^{er} ordre		Réaction pseudo 2 nd ordre		Réaction pseudo 1 ^{er} ordre		Réaction pseudo 2 nd ordre	
K ₁ (h ⁻¹)	R ²	K ₂ (g/mg.h)	R ²	K ₁ (h ⁻¹)	R ²	K ₂ (g/mg.h)	R ²
0.156	0.4047	0,0606	0,9986	2.052	0.1272	27.70	0.9996

Interprétation des résultats

La modélisation des cinétiques d'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP a donné des résultats qui concordent beaucoup mieux avec une cinétique du pseudo second ordre.

2-2- Effet de la variation de la concentration en métal sur l'adsorption (isothermes d'adsorption)

Les essais d'adsorption ont été réalisés avec des concentrations variant de 1 ppm à 10000 ppm.

Après centrifugation et filtration sous vide, on analyse les surnageants par spectroscopie d'absorption atomique. Les résultats obtenus ont montré que tout le cuivre a été adsorbé pour les concentrations de cuivre de 1, 10, et 100 ppm. C'est ce qui nous a mené à augmenter les concentrations dans l'intervalle allant de 500 à 10000 ppm. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure n°17, (Valeurs numériques voir annexe).

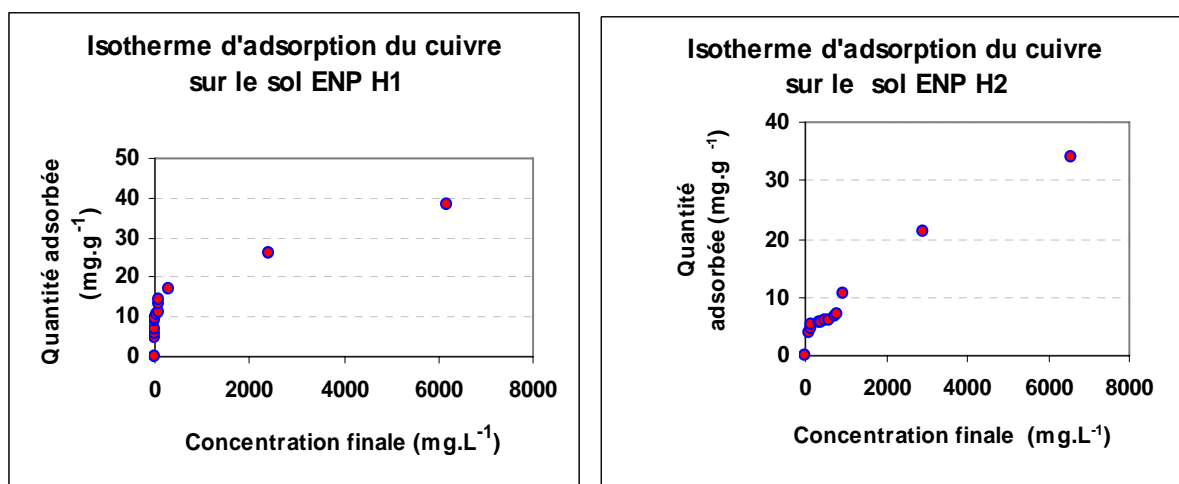


Figure n° 17 : Effet de la variation de la concentration en métal sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP (isothermes d'adsorption)

La figure n°18, représente la classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [73].

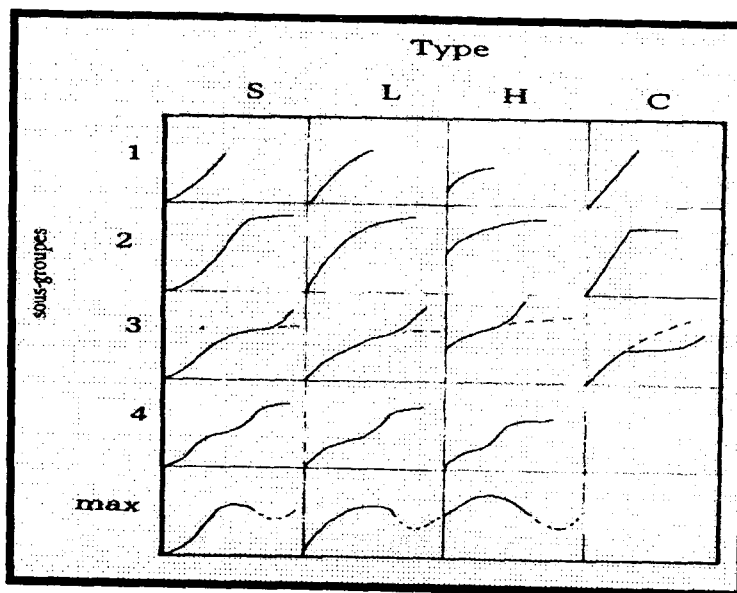


Figure n° 18 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.[73]

Interprétation des résultats

D'après la figure n° 17, la quantité de cuivre adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale C_0 du cuivre et la concentration finale C_f ; mais on constate, d'après la forme des courbes des isothermes d'adsorption pour les deux horizons du sol ENP, qu'il n'y a pas de capacité limite de sorption dans les conditions expérimentales choisies.

Les isothermes obtenues sont du type L, ce qui indique une forte affinité des particules des sols pour les ions, celle-ci diminuant au fur et à mesure de la saturation des surfaces par ces ions. Ce type d'isotherme est fréquemment rencontré en chimie des sols [102].

Pour l'horizon ENP H1, l'isotherme est du type L1 d'après la classification de **Giles et al.** [73].

Concernant l'horizon ENP H2, on remarque qu'il y a présence d'un palier qui est dû probablement à l'influence d'un autre phénomène en compétition avec l'adsorption. L'allure de cette isotherme est de type L3 selon la classification de **Giles et al.**[73].

Le type L3 serait probablement dû à l'adsorption du cuivre sur les oxydes. On trouve, en effet, une plus forte proportion d'oxydes d'aluminium et d'oxydes de fer dans l'horizon ENP H2 que dans ENP H1. Ce type d'isotherme a été également obtenu avec l'adsorption du phosphore sur les oxydes d'aluminium et a été souvent observé dans les liaisons des protons avec les oxydes [75].

Dans les deux cas, on note qu'une quantité significative de cuivre a été adsorbée sur le sol.

2-2-1-Les modèles d'adsorption

Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Les modèles les plus fréquemment utilisés pour l'adsorption des métaux lourds sur le sol sont :

2-2-1-1- Le modèle de Freundlich : Le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux l'adsorption multi sites pour les surfaces hétérogènes. Ce modèle décrit une adsorption réversible et non restreinte à une formation de monocouche [74].

La forme linéarisée de ce modèle est donnée par l'équation (30).

$$\log q_{ad} = \log K_F + 1/n \cdot \log C_f \quad (30)$$

où :

K_F est la constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du sol pour le métal.

$1/n$ est la constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'élément pour le sol.

q_{ad} est la quantité adsorbée en $mg \cdot g^{-1}$

C_f est la concentration finale $mg \cdot L^{-1}$

2-2-1-2- Le modèle de Langmuir : Ce modèle est très utile pour l'adsorption monocouche d'un soluté à la surface d'un adsorbant tel que, par exemple le charbon actif et l' argile.

La forme linéarisée de ce modèle est donnée par l'équation (31).

$$1/q_{ad} = [1/q_m \cdot K_L] \cdot (1/C_f) + 1/q_m \quad (31)$$

où :

q_m : est la quantité maximale adsorbée en $mg \cdot g^{-1}$

K_L : est la constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (constante de Langmuir)

q_{ad} est la quantité adsorbée en $mg \cdot g^{-1}$

C_f est la concentration finale de l'adsorbat en $mg \cdot L^{-1}$

Les linéarisation des isothermes d'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP par les modèles de Langmuir et de Freundlich sont représentées sur la figures n° 19

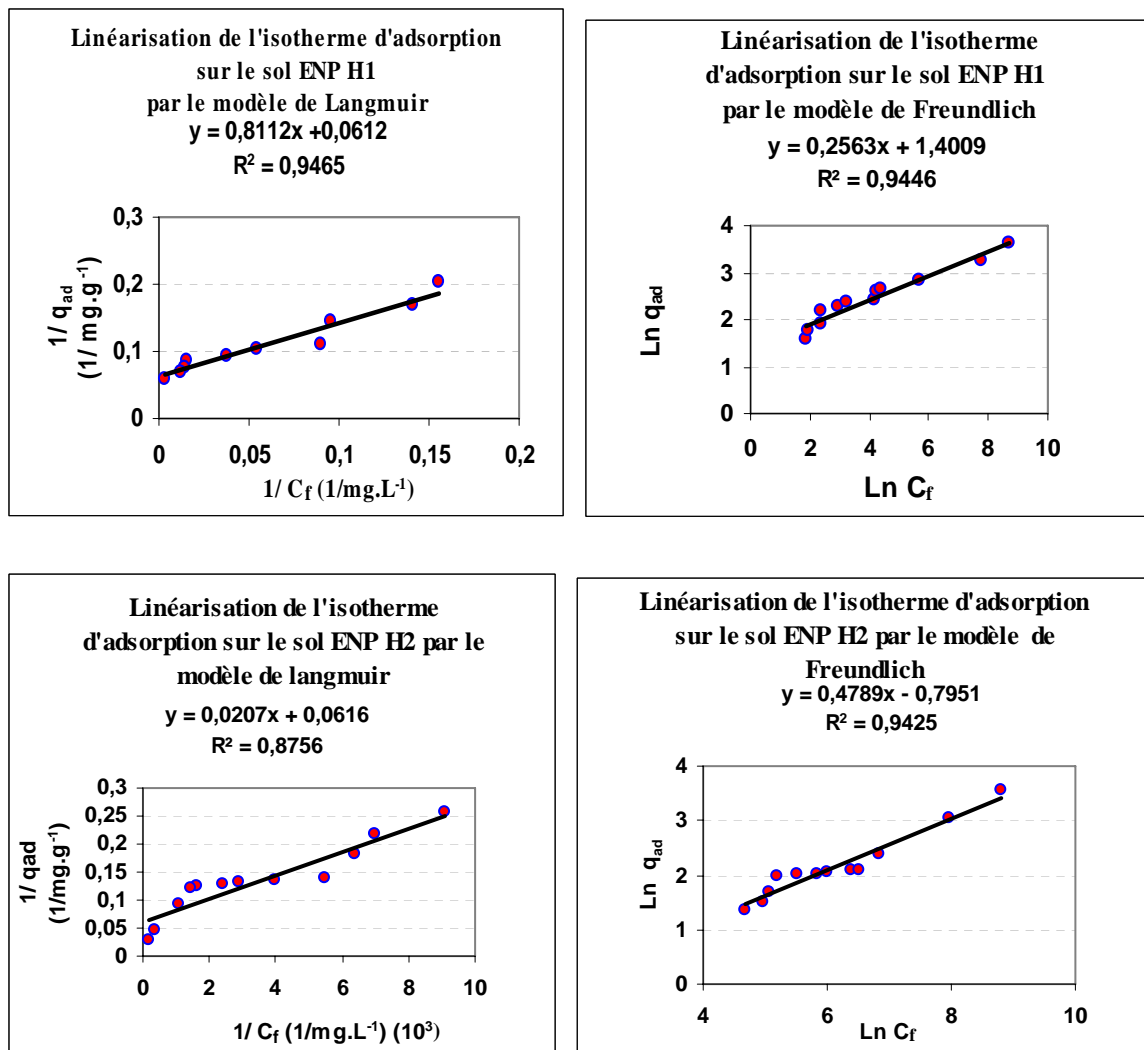


Figure n° 19 : Ajustement linéaire des données d'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP par les modèles de Langmuir et Freundlich

Ces résultats nous ont permis de calculer les différents paramètres des modèles de Freundlich et de Langmuir ; ceux-ci sont rapportés dans le tableau n° 31.

Tableau n° 31 : Valeurs des paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich

Sol H1						Sol H2					
Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
K_L	q_m	R^2	K_F	$1/n$	R^2	K_L	q_m	R^2	K_F	$1/n$	R^2
0,075	16,34	0,95	25,17	0,256	0,95	2,97	16,23	0,88	0,160	0,479	0,95

Interprétation des résultats

Concernant l'horizon ENP H1, la linéarisation de l'isotherme d'adsorption par les deux modèles utilisés est un peu meilleure, que celle obtenue pour l'horizon ENP H2 avec des coefficients de corrélation $> 0,94$.

On peut noter par ailleurs que pour l'horizon ENP H2, les résultats obtenus laissent penser que ni le modèle de Freundlich, ni celui de Langmuir, ne donne une bonne linéarisation.

Il faut probablement choisir un autre modèle parmi ceux existant dans la littérature, tels que le modèle de Brunauer- Emmet -Teller, le modèle de Farley-Dzombak, Morel , ou le modèle d'Aranovich-Donohue qui s'appliquent pour les isothermes du type L3 [75].

La différence de comportement du cuivre dans les horizons du sol ENP peut s'expliquer par la différence des caractéristiques physico-chimiques de ces deux horizons (tableaux n° 24, et n° 27).

2-3- Effet de la variation de la quantité de sol sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP

La quantité de sol à mettre en œuvre pour les essais d'adsorption est importante. Nous avons donc étudié l'effet de la variation de la quantité de sol afin de l'optimiser.

Ceci nous a permis de tracer les courbes représentées sur la figure n° 20.

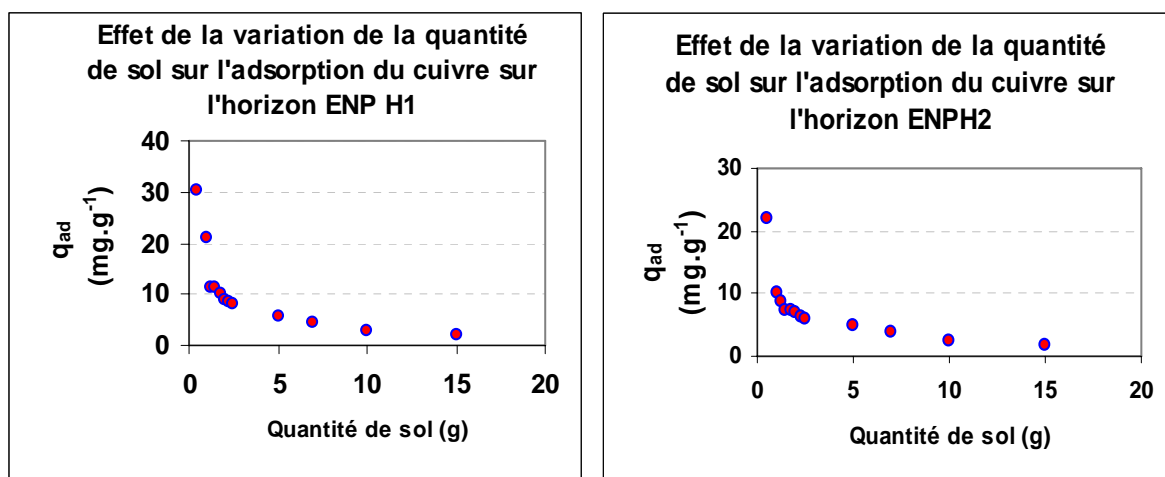


Figure n° 20 : Effet de la variation de la quantité de sol sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP.

Interprétation des résultats

D'après les résultats obtenus, on remarque que la quantité de cuivre adsorbée diminue avec l'augmentation de la quantité de sol ; ceci peut s'expliquer de la manière suivante :

- D'après les études effectuées par plusieurs auteurs [73, 74, 75, 57,76] il ressort que la quantité adsorbée décroît quand la quantité de sol augmente. Ce phénomène est appelé « effet solide ». La raison est dû à l'encombrement stérique et l'agrégation des particules qui empêche un accès normal, ordonné et optimal du contaminant à tous les sites d'adsorption [77, 74, 78].
- Certains auteurs avancent que, quand on augmente la quantité de sol, la concentration en ions libérés augmente, d'où création d'une compétition entre ces ions et les ions existant déjà en solution (phénomène de compétition entre ions). D'après **Roy et al.,1992 [79]**, on note également l'influence de l'augmentation de la quantité de sol sur la composition chimique et sur d'autres propriétés du système (pH, force ioniqueetc.) qui, en retour, peut affecter les résultats d'adsorption.
- La matière organique est un site privilégié pour l'adsorption spécifique des métaux (notamment le cuivre) ; d'après **Martinelli. I, 1999 [66]** le cuivre s'adsorbe préférentiellement sur cette dernière et forme des chélates. Donc, en augmentant la quantité de sol, on augmente la quantité de matière organique, et le cuivre est fixé sur celle-ci en formant des complexes. La complexation organique peut engendrer une augmentation de la mobilité des éléments traces (Cu et Zn) ; leur circulation est limitée en premier lieu à cause de la taille des complexes (encombrement stérique) et aussi par la possibilité qu'ils ont d'être eux aussi adsorbés sur la matrice solide. Par ailleurs, on peut considérer aussi que la matière organique du sol se détache lors de l'agitation après ajout de la solution métallique ; le métal adsorbé sur cette matière organique est donc mobilisé également (il se désorbe) et passe en solution selon **Hossam M. Altaher,2001 [80]**. Ce phénomène peut engendrer la diminution de la quantité adsorbée.

2-4- Effet de la variation du rapport solide liquide (S/L) sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP

Dans le but de connaître le rapport solide/ liquide optimal à choisir afin d'éviter que l'échantillon adsorbe la totalité du cuivre mis à son contact, nous avons procédé à des essais d'adsorption en optant pour:

Des concentration des solutions métalliques de dopage variant de 500 à 1500 ppm, et cela pour les rapports suivants : 1/5 , 1/10 et enfin 1/50.

Une analyse des échantillons nous a permis d'obtenir les résultats qui sont représentés sur les figures n° 21, n° 22.

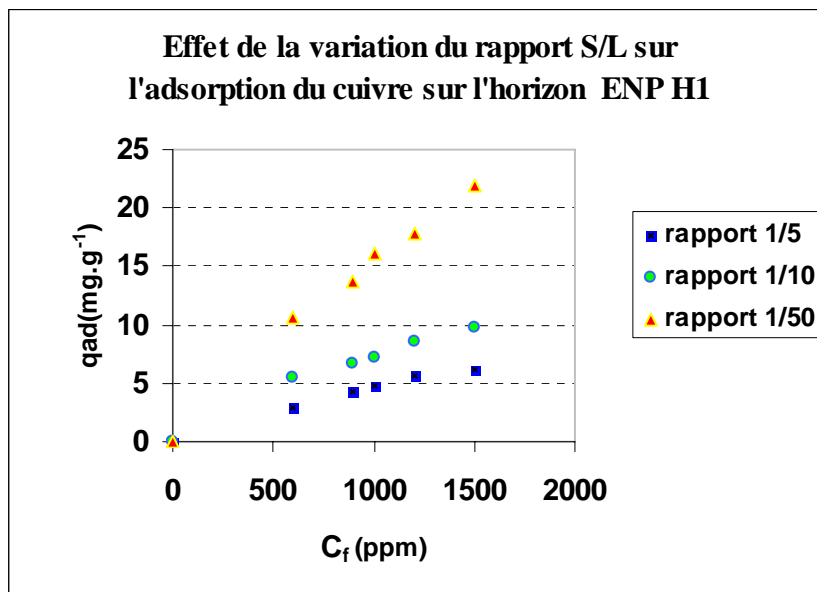


Figure n° 21 : Effet de la variation du rapport solide liquide (S/L) sur l'adsorption du cuivre sur l' horizon ENP H 1

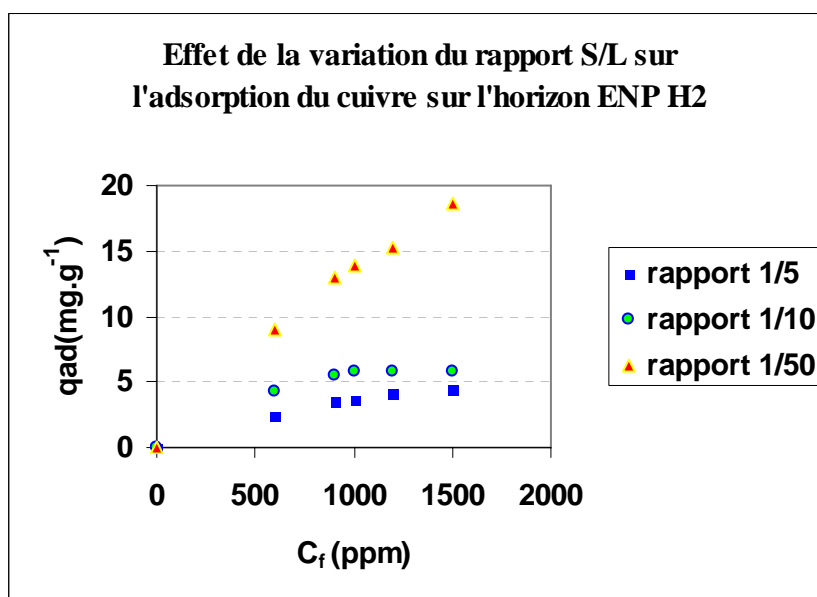


Figure n° 22 : Effet de la variation du rapport solide liquide (S/L) l'adsorption du cuivre sur l' horizon ENP H2

Interprétation des résultats

On remarque, d'après les résultats obtenus, que le rapport 1/50 donne les quantités adsorbées les plus grandes. L'explication est identique à celle pour la variation de la quantité de sol. En effet, la masse du sol augmente ce qui implique que S/L augmente, et donc la quantité du cuivre adsorbée diminue.

Le nombre d'échantillons à analyser par SAA étant limité par manque de moyens, nous avons tout d'abord opté pour un rapport S/L égal à 1/10 qui est un rapport optimum en général dans le cas des sols comme préconisé par Young et al. [57]

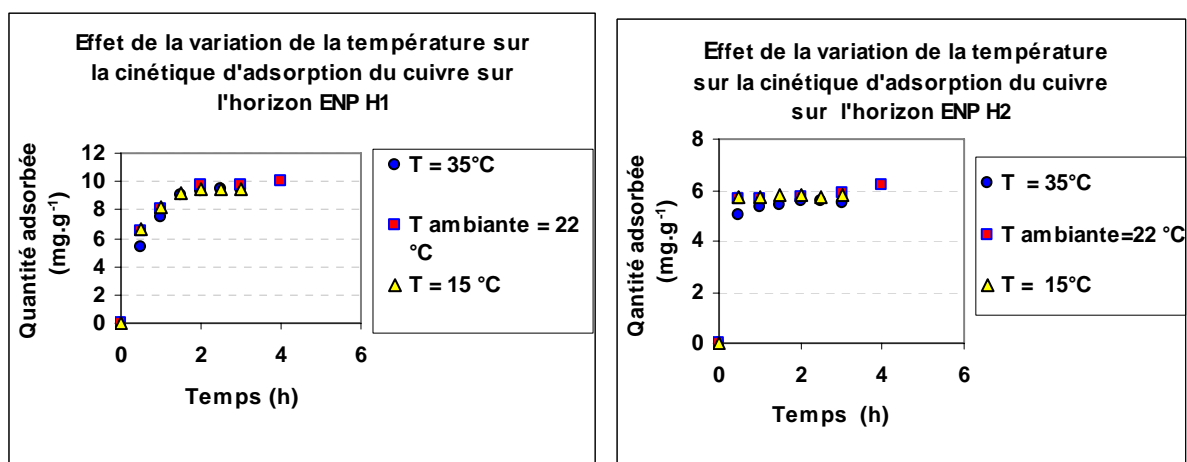
Par la suite, nous avons utilisé les rapports suivants (1/5, 1/10, et 1/50), afin de trouver les meilleurs rapports (S/L) pouvant s'appliquer à notre sol. D'après les résultats obtenus, nous constatons que le rapport adéquat est le rapport 1/50.

Nous avons conservé par la suite le rapport S/L égal à 1/10 pour pouvoir comparer les résultats avec les essais d'adsorption effectués précédemment avec ce rapport.

2-5- Effet de la variation de la température sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP

Comme le pH, le potentiel d'oxydoréduction, et l'humidité, l'effet de la température est l'un des facteurs les plus importants influençant la mobilité du cuivre dans le sol. L'élévation de la température agit directement sur la dissolution de composés fixant les ETM, facilitant ainsi leur absorption par la flore.

Pour ces raisons, nous avons suivi l'effet de la température sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP. Nous avons effectué des essais de cinétique à 15 °C, puis à la température ambiante (22°C) et enfin à la température de 35 °C pour simuler les variations de la température du sol au cours des saisons hiver et été. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure n° 23



Figures n° 23 : Effet de la variation de la température sur la cinétique d'adsorption du cuivre sur les deux horizon du sol ENP

Interprétation des résultats

D'après les études faites par les auteurs **B.Serpaud et al., [85]**, entre 10°C et 30°C l'effet de la température sur l'adsorption n'est pas très significatif; par contre, entre 30 °C et 40 °C, la diminution de l'adsorption est plus importante, surtout dans le cas du cuivre, du zinc et du cadmium. Compte tenu du caractère exothermique du phénomène d'adsorption, une augmentation de la température entraînera une diminution de l'adsorption [86].

En effet, les résultats obtenus montrent que les quantités adsorbées diminuent légèrement quand la température augmente (dans l'intervalle de température étudié) et ce phénomène est observé dans le cas des deux horizons du sol ENP. Donc, nous pouvons confirmer que l'effet de la température sur la capacité d'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP n'est pas très significatif dans l'intervalle choisi (15 à 35 °C).

2-6- Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cuivre sur les horizons du sol ENP

La variation du pH est le facteur dont l'action sur la mobilité du cuivre est la plus déterminante. La spéciation aqueuse du cuivre change avec le pH et cela influence la fixation sur la phase solide, d'où l'importance de suivre l'influence de ce paramètre sur les essais d'adsorption. Comme précédemment, pour l'étude des isothermes d'adsorption, nous avons fixé les paramètres volume, température, rapport solide/liquide, quantité de sol ; on a choisi des concentrations allant de 500 à 1500 ppm et cela en faisant varier le pH de 3 (par ajout d'acide nitrique pour simuler un milieu acide), à un pH d'environ 6 (sans aucun ajout d'acide), et enfin à un pH égal à 8 (par ajout de l'hydroxyde de sodium NaOH, pour simuler un milieu basique).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure n° 24.

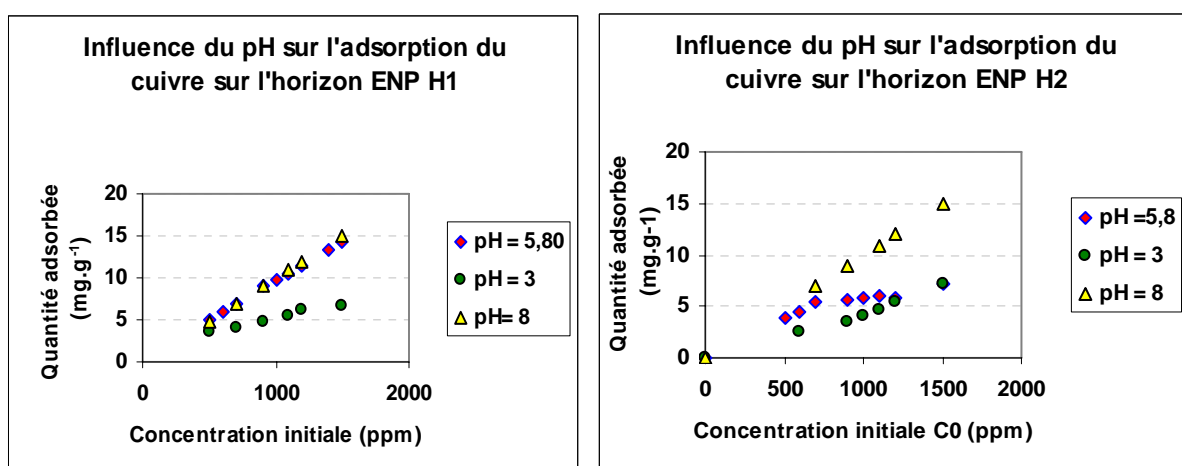


Figure n° 24 : Effet de la variation des valeurs de pH sur l'adsorption du cuivre sur Les deux horizons ENP H1 et ENP H2.

Interprétation des résultats

Ces résultats montrent une augmentation de la quantité de cuivre adsorbée quand le pH augmente de 3 à 8.

Des expériences à blanc ont été réalisées en absence de sol, avec des solutions de cuivre à différentes concentrations. Elles ont révélé qu'une précipitation apparaissait à partir de pH 7. Il est également difficile d'atteindre les valeurs de pH > 7 du fait que le sol a un pouvoir tampon (effet tampon); d'où la nécessité d'ajout de quantités importantes d'hydroxyde de sodium (NaOH) concentré.

D'après le diagramme de solubilité du cuivre (figure n°3), une précipitation apparaît aux valeurs de pH > 6,5, une dissolution (relargage des métaux) aux valeurs de pH < 4, ce qui permet de conclure que l'adsorption est favorable dans la zone de pH allant de 4 à 6,5.

Cette évolution est généralement interprétée de diverses manières dans la littérature et confirmée par les travaux réalisés par différents auteurs [85, 87, 88, 89, 90, 91].

Il faut cependant noter que pour un pH égal à 8, la précipitation d'une partie du cuivre est très probable et que, par conséquent, les valeurs trouvées correspondent en fait à la somme du cuivre adsorbé et du cuivre précipité. En effet, l'élévation du pH favorise la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates de cuivre et par conséquent l'adsorption du cuivre sur ces phases en suspension. [87, 88, 89].

Les ions (H^+) entrent en compétition avec les ions Cu^{2+} et $CuOH^+$; donc, si les valeurs de pH diminuent, les concentrations en ions H^+ sont élevées en solution; ils provoquent une compétition avec les ions métalliques pour les sites libres sur les particules adsorbantes du sol qui sont chargées négativement. Aux valeurs élevées du pH, la concentration en ions H^+ diminue et les ions Cu^{2+} sont éliminés par précipitation [87, 89, 91, 92].

L'augmentation du pH provoque l'accroissement du nombre de sites (groupements carboxyles de la matière organique, hydroxydes des oxydes et des minéraux argileux [85, 93].

Le changement de pH a un effet sur le degré de cristallisation des oxydes et donc sur la capacité d'adsorption des phases réductibles [94, 95].

A faible pH, la dissolution du composé alumino-silicaté diminue la surface effective d'adsorption [88, 89].

2-7- Effet de la variation de la forme chimique du métal sur l'adsorption

Afin d'étudier l'influence de la forme chimique du cuivre sur son adsorption sur le sol, nous avons choisi deux composés : la bouillie bordelaise, fongicide dont la matière active est le sulfate de cuivre, et le cuivre métallique à l'état pulvérisé.

2-7-1- Le cuivre dans le fongicide « bouillie bordelaise » (CuSO_4 , Ca(OH)_2)

Afin de voir comment s'adsorbe le cuivre contenu dans le fongicide, qui est la bouillie bordelaise, et suivre son comportement sur les deux horizons du sol ENP, nous avons effectués des essais d'adsorption.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure n° 25.

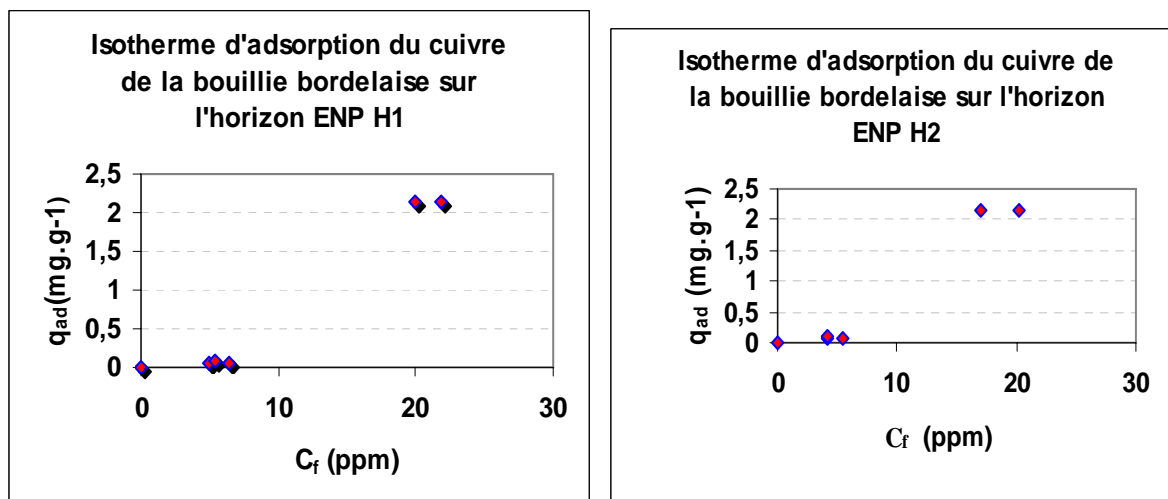


Figure n° 25 : Isotherme d'adsorption de la bouillie bordelaise (fongicide) sur les deux horizons du sol ENP

Interprétation des résultats

La figure n° 25 montre que les isothermes d'adsorption sont des courbes concaves type S, selon la classification de Giles et al.,1960, (figure n° 18). Ce type d'isotherme indique une affinité faible du cuivre pour le sol au début mais qui augmente au fur et à mesure que les sites se chargent [102].

Le cuivre contenu dans le fongicide qui est la bouillie bordelaise, est adsorbé progressivement sur les deux horizons du sol ENP. Aux faibles concentrations les quantités adsorbées sont très faibles et ne dépassent pas $0,1 \text{ mg.g}^{-1}$; ensuite, il y a une évolution rapide aux concentrations avoisinant 10 mg.L^{-1} , avec des quantités adsorbées qui passent de $0,07$ à 2 mg.g^{-1} .

On peut noter un palier à une valeur de q_{ad} de 2 mg.g^{-1} , qui prouve une saturation aux concentrations de la bouillie bordelaise supérieures à 10 mg.L^{-1} .

2-7-2-Le cuivre métallique pulvérisé

Pour le cuivre métallique, nous avons préparé une suspension à partir de 0,0635g de cuivre métallique pulvérisé. Nous avons prélevé un volume égal à 30 mL de ce mélange bien homogénéisé, auquel nous avons ajouté 3g de sol ENP H1. Après agitation de 24 heures, centrifugation, et filtration, le surnageant obtenu est analysé.

La même expérience a été réalisée avec le sol ENP H2.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 34

Tableau n° 32 : Résultats de l'adsorption du cuivre métallique pulvérisé sur les deux horizons du sol ENP

Echantillon	C_f (ppm)	q_{ad} (mg.g⁻¹)
Etalon	4,34	-
Horizon ENP H1	4,41	-
Horizon ENP H2	4,33	0,0001

Interprétation des résultats

Nous constatons que les résultats ne sont pas significatifs, du fait que les quantités adsorbées sont presque nulles, les concentrations à l'équilibre sont presque constantes ;

Ceci peut s'expliquer par le fait que le cuivre métallique ne se dissout pas en solution au bout de 24 heures, sauf en milieu acide, donc pour le dissoudre il faut opérer à des pH faibles par ajout d'acide concentré pour avoir des ions Cu²⁺, puis nous avons remarqué, après centrifugation, une précipitation du cuivre métallique assez importante au dessus du culot et le reste est retenu par filtration sur membrane 0,45µm.

CONCLUSION GENERALE

Notre travail s'inscrit dans une perspective d'évaluation du comportement du cuivre dans le sol, de l'influence des conditions physico-chimiques, des paramètres et des mécanismes sur la rétention de ce dernier sur le sol.

Cette étude a été réalisée au laboratoire sur des solutions de sulfates de cuivre.

Nous avons choisi un sol non pollué et nous l'avons dopé par la suite. L'échantillonnage a été effectué sur un profil de 1m.

Une partie expérimentale préliminaire a consisté à caractériser le sol, et a permis d'appréhender la composition minéralogique, la composition chimique, et de connaître ses caractéristiques physico-chimiques. Il en ressort que les deux horizons du sol ENP contiennent du quartz et de la muscovite. L'horizon ENP H1 contient également de la calcite. L'analyse chimique a permis de connaître les différents pourcentage en silice, en alumine, en oxydes de fer et autres oxydes. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du sol ENP est égal respectivement à 3,7 et 2,6 pour les horizons ENP H1 et ENP H2. Ce résultat nous renseigne sur la présence de la montmorillonite, ce qui explique le taux élevé de la CEC pour l'horizon ENP H1 et indique la présence du fer ou oxydes de fer dans l'horizon ENP H2.

L'analyse des métaux initialement existants dans le sol a permis de connaître les concentrations de certains éléments, et nous a permis de confirmer que ce sol n'est pas pollué. La concentration initiale en cuivre est de l'ordre de 0,32 ppm.

Les caractéristiques physico-chimiques du sol révèlent qu'il s'agit d'un sol limono-argileux pour l'horizon ENP H1 et d'un sol argileux pour ENP H2, Ces sols sont assez humides, moyennement perméables et ils sont classés dans la catégorie des sols peu alcalins à alcalin avec des pH entre 7,27 et 8,04.

Leur C.E.C. est moyenne et varie entre 14,24 et 20 méq.100g⁻¹ de sol.

On peut par ailleurs les classer également comme des sols très peu calcaires, compte tenu de leur pourcentage de CaCO_3 qui varient entre 2,32 et 4,22.

Quant à la matière organique les taux varient entre 1,48 pour l'horizon ENP H2 et 2,59 pour l'horizon ENP H1. Il s'agit de sol moyennement pourvus.

La deuxième partie de notre étude a consisté en l'extraction séquentielle et spéciation du cuivre. Cette étude a permis l'évaluation de la mobilité du cuivre dans le sol et elle nous a renseigné sur les différentes fractions existantes : fraction échangeable et acido-soluble qui est la fraction liée aux carbonate, la fraction réductible liée au (hydro(oxydes)), la fraction oxydable qui nous renseigne sur le cuivre lié à la matière organique, et enfin la fraction résiduelle.

Les résultats obtenus montrent que le cuivre est essentiellement lié à la fraction oxydable (environ 47,5% pour ENP H1 et 41,72% pour ENP H2), suivi de la fraction réductible (29,79% et 25,77% respectivement pour ENP H1 et ENP H2) puis de la fraction acido-soluble (18,25% pour ENP H1 et 18,80% pour ENP H2) et le reste correspond à la fraction résiduelle.

La troisième partie de notre étude concerne l'adsorption du cuivre sur le sol par des expérimentations en batch. Cette partie a consisté à optimiser, et à suivre l'influence des différents paramètres physico-chimiques tels que le pH, la température, le rapport solide/liquide, le temps de contact, la concentration, la quantité de sol et la forme chimique du métal sur la rétention du cuivre sur le sol ENP. Les résultats obtenus montrent que ces paramètres jouent un rôle très important sur l'adsorption.

L'exploitation des résultats nous a permis de conclure que l'adsorption se fait selon une cinétique de pseudo- ordre 2 et cela pour les deux horizons ENP H1 et ENP H2.

L'équilibre est rapidement atteint (2 h pour l'horizon ENP H1 et 0,25 h pour l'horizon ENP H2), avec des teneurs moyennes de saturation respectivement égales à $9,967 \text{ mg.g}^{-1}$ et $6,224 \text{ mg.g}^{-1}$ pour les deux horizons ENP H1 et ENP H2.

Les deux isothermes d'adsorption sont du type L (L1 pour l'horizon ENP H1 et L3 pour ENP H2) selon la classification de Giles et al.

La linéarisation de l'équation des isothermes du modèle Langmuir ne donne pas de résultats satisfaisants ($R^2 < 0,94$). En revanche, le modèle de Freundlich conduit à de meilleurs résultats, en particulier pour l'horizon ENP H1 ($R^2 > 0,97$).

Les expérimentations sur l'influence de la quantité de sol sur l'adsorption nous ont permis de conclure que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la quantité de sol, et que le rapport solide/ liquide optimal est le rapport 1/50.

L'effet de la température sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP est peu important, en accord avec ce qui est rapporté dans la littérature pour la gamme de température allant jusqu'à 30°C . Les résultats obtenus montrent néanmoins qu'une légère augmentation de la température entraîne une diminution perceptible de l'adsorption.

L'étude de la variation du pH effectuée sur les deux horizons du sol ENP montre une augmentation du taux d'adsorption quand le pH augmente ; ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation du pH provoque l'accroissement du nombre de sites des groupement carboxyles de la matière organique, hydroxydes des oxydes et des minéraux argileux et la précipitation du cuivre sur ces phases.

Les résultats de l'influence de la forme chimique du métal ne sont pas concluants dans le cas du cuivre métallique ; une étude complémentaire avec des temps de contact plus longs s'avère nécessaire. En effet, lors de notre étude, il n'y a probablement pas eu de dissolution du cuivre métallique suffisante au bout de 24h et à un pH du sol > 8 .

Concernant le cuivre contenu dans la bouillie bordelaise, nous avons obtenu des isothermes concave du types S selon la classification de Giles et al. et avec un palier à 2 mg.g^{-1} , correspondant à la saturation. Ce type d'isotherme indique une affinité faible du cuivre pour le sol au début mais qui augmente au fur et à mesure que les sites se chargent.

Compte tenu des résultats obtenus nous pouvons en conclure que le risque de mobilisation du cuivre dans le sol et donc de pollution de la nappe phréatique n'est pas très grand à court terme. Cependant il faut tenir compte du fait que le cuivre peut être désorbé et entraîné dans certaines conditions physico-chimiques telles que par exemple le pH ou un changement de composition du sol.

Pour l'avenir :

Nous préconisons une étude plus poussée en faisant l'étude de l'influence d'autres paramètres que ceux déjà étudiés dans le cadre de ce travail et qui pourraient également influencer sur le transport du cuivre dans le sol, tels que :

- la force ionique
- le potentiel d'oxydoréduction
- l'humidité
- la vitesse d'agitation.

Nous envisageons également une étude sur colonne, c'est-à-dire en continu, pour mieux simuler les conditions hydrodynamiques du sol, donc la réalité du terrain.

L'ensemble de ces résultats permettra de procéder à la modélisation du phénomène de transport du cuivre dans le sol, et donc de pouvoir faire des prévisions de pollution des sols et des nappes phréatiques.

Bibliographie

- [1] **Blanchard, C.**, 2000, :«caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués » thèse de doctorat ; Ecole doctorale de chimie de Lyon.
- [2] **Visser, W.J.F.**, 1993, «Intechanical soil protection committee»TCBR02; Netherlands,the Hague.
- [3] **Urlings, L.**, Février1990,« In situ cadmium removal-full-scale remedial action of contaminated soil » communication au congrès international, “ Hazardous Waste treatment of contaminated soil”.Cincinnati (OHIO) US EPA RREL Ed, 12 p.
- [4] **Larranaga, J.**,1995,Thèse de doctorat université de Pau et des pays de l’Adour France.
- [5]. **Acar, Y.B.**, 1992, In ASCE grouting conference, special Publication New Orleans, Louisiana 2(30), pp.1420,.
- [6] **Kovalick, W.W .Jr**, 1992, Wat Sci Tech, 26 (1-2), pp.99-106 .
- [7] [http:// fr.wikipedia.org /wiki/ metal lourd](http://fr.wikipedia.org/wiki/metal_lourd).
- [8] **Maes, M.**, 1990, « L’eau , l’industrie, les nuisances » 142, pp.30-34.
- [9] **Sparks, D.L.**, 1995, «Environmental soil chemistry» New York, Academic Press.,267p.
- [10] **Stevens, J.B. , Swackhamer, D.L**, 1989«Environ. Sci.Technol»23(10), pp.1180-1185.
- [11] **Legret, M., L. Divet, Juste, C.**, 1988, « Wat, Res », 22(8), pp.953-959.
- [12] **Hickey, M.G. , Kittrick, J.A.**, 1984, J. Environ , Qual, 13(3), pp.372-376.
- [13] **Courant, P. , Amar, D.**, 1996, «L’eau , l’industrie, les nuisances » 192, pp.46-50.
- [14] **Polan, P., Jones, P.**, 1992 « Sciences et techniques de l’eau » 25(1), pp.11-16.
- [15] **Rodier, J.**, 1984, « L’analyse de l’eau », Ed Dunod, pp.989-1108.
- [16] **Evans, L.J.**, 1989, «Environ. Sci. Tech.» 23(9), pp.1046-1056.
- [17] **Citeau, L.**, 2004, « Etudes des colloïdes naturels présent dans les eaux gravitaires de sols contaminés : Relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu) ». Thèse de doctorat de l’Ecole doctorale ABIES ,INA –PG.
- [18] **Duverneuil, P., Fenouillet, B., Chaffot, C.**,1997, «Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents», Ed Technique et documentation.
- [19] **Halde, J., Desbiens, R., Lalonde, L.**, 1991, «Science et technique de l’eau », 24(1), pp-81-86.

- [20] **Raven, K.P., Loeppert, R.H.**, 1997, «J. Environ , Qual », 26, pp.551-557.
- [21] **King, L.D.**, 1988, « J. Environ , Qual», 17(2), pp.239-246.
- [22] **Feix, I., Wiart, J.**, 1998, «Connaissance et maîtrise des aspects sanitaires de l'épandage des boues d'épuration des collectivités locales », ADEME éd., 74p.
- [23] **Pichard, A.**, 5 février 2005, «cuivre et ses dérivées » INERIS fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques version n°1.
- [24] **Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués**, 2001, Document du BRGM n° 298, Edition BRGM pp. 52-55.
- [25] **Degremont**, 1989, « mémento technique de l'eau » 9 ème édition.
- [26] **Hlavackova, P.**, 2005, «Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies » thèse de doctorat, Ecole Doctorale Lyon; Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [27] **Sposito, G.**, 1989, The chemistry of soil, New york, Oxford University press. Inc, pp277.
- [28] **Duchaufour, P.**, 1970, «Précis de pédologie » Paris Masson 3 ème Edition, pp.482.
- [29] **Stevenson, F.J.**, 1994, Humus chemistry –Genesis, composition reactions, John Wiley and sons, INC, New York, 2 nd Edition, pp496.
- [30] **Robert, M., Juste, C.**, 1999, «Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol dans la spéciation des métaux dans le sol » Club CRIN (Environnement).
- [31] **Juste, C.**, 1995, «Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines », convention ADEME-INRA, ADEME éd. pp.209.
- [32] **Scotto, M.**, 1994, « Masse volumique des fluides en conduite fermée », technique de l'ingénieur vol R1450.
- [33] **Lowell, S., Shields, J.E.**, 1991, «Powder surface area and porosity», Chapman and Hall, 3ème edition, pp. 250.
- [34] **Dullien, F.A.L.**, 1992, « Porous Media ; Fluid transport and pore structure» .Academic Press, pp.574.
- [35] **Olzet, J., Mathieu, C.**, 1986, « dictionnaire Science du sol », Ed Lavoisier.
- [36] **Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.P., Coquet, Y.**, 2005, «Pesticides dans le sol » conséquences agronomiques et environnementales», Edition France agricole.

- [37] **Mathieu, C., Pieltain, F.**, 2003, «Analyse physique des sols méthodes choisies» édition tec &Doc, Lavoisier.
- [38] **Harrison, R.M.**, 1992, «Sorption of trace metals by urban dust and dirt : measurement and Characterisation». The Pennsylvania State University , 96p.
- [39] **Lara-Cazenave, M.B., Castetbon, A., Potin-Gautier, M., Astruc, M.**, 1994 «Pollution d'eaux de ruissellement par les métaux lourds en zone urbaine». Deuxième partie : spéciation. Environmental Technology. Vol.15, pp.1149-1159.
- [40] **Alloway, B.J.**, 1995 «Heavy metals in soils». Edition Blackie academic & professional, 368p.
- [41] **Pagotto, C.**,1999, «Etude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et les hydrocarbures en domaine routier» thèse de doctorat, université de Poitiers 252p.
- [42] **Plassard W.P., Shem, L.**, 1992,«adsorption/désorption Characteristics of lead on various types of soils». Environmental Progress,11(3), pp 234-240.
- [43] **Bourg, A.C.M.**, 1988, «Metal in aquatic and terrestrial systems : sorption, speciation, and mobilisation». In: Chemistry and biology of solid waste, salmons, W., Forstener, U.Eds., New York: springer verlag.,pp.3-30.
- [44] **Tessier, A., Campbell, PGC., Bisson, M.**, 1979, «Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals» Anal, Chem, n°51, pp.844.
- [45] **Szenknect, S.**,2003, «Transfert de radioéléments en zone non saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl.», thèse de doctorat, Université Joseph Fourier- Grenoble I. 303p ???
- [46] **Stumm, W., Morgan, J.**, 1996, Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, John Wiley & sons, Inc., 1022p.
- [47] **Sposito, G.**,1984, «The surface chemistry of soil», New York, Oxford University Press, pp.234.
- [48] **Pitter, P.**, 1999, Hydrochimie, VSCHT, 3^e édition, 568p.
- [49] **Sigg, L., Stumm, W., Behra, Ph.**, 1992, «Chimie des milieux aquatiques» Masson, Paris, pp.567.
- [50] **Pickering, W.F.**, 1986, «Metal ion speciation –soil and sediments». Ore geology review vol 1 pp.83-146.

- [51] **Wu, J., West, L.J., Stewart, D.I.**, 2002, «Effect of humic substances on Cu(II) Solubility in Kaolin sand soil» .Journal of Hazardous Materials vol. 94 n° 3 pp.223-238.
- [52] **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, pp.258-261.
- [53] **Förstner, U.**, 1985 «chemicals Forms and reactivities of metals in sediments in chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil»,R.Leschber ; RD. Davis ; PL.Hermite CEC, Elsevier Applied Science publishers , 1-3.
- [54] **Delmas-Gadras, C.**, 2000, «influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans le sol et un sediment en domaine routier». Thèse de doctorat, université de Pau et des Pays de L'Adour,191p.
- [55] **Ure, A., Quevauviller, Ph., Muntau, H., Griepink, B.**, 1993, «speciation of heavy metals in soil and sediments». An account of the improvement and harmonisation of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the european communities .Intern .J.Environ .Anal. Chem., Vol. 51, pp.135-151.
- [56] **Bermond, A.P.**, 1992, «Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils». Environmental technology, vol.13, pp.1175-1179.
- [57] **Young, R.N., Mohamed, A.M.O., Warkentin, B.P.**, 1992, «Principales of contaminant transport in soils». Edition elsevier, 327p.
- [58] **Markiewicz- Patkowska, J., Hursthouse, A., Przybla-Kij, H.**, 2005, «The interaction of heavy metals with urban soils : sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield deposit». Environment international. vol.31, pp.513-521.
- [59] **Marcos, L.**, 2001, « Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles » thèse de doctorat Ecole des Mines de Nantes, 281p.
- [60] **Sardin, M.**, 1997, « Modélisation des interactions solides-liquides en milieu poreux naturel.Application au transport transitoire de solutés» Stage CPIC « Methodologie de la rehabilitation des sites pollués» Nancy, 122p.
- [61] **Doner, H.A. ,Traina, S.J., Pukite, A.**, 1982, «Interaction of nickel, copper and cadmium with soil manganese in saline solutions». Soil Science, Vol.133, pp.369-377.

- [62] **Kedziorek, M.A.M., Dupuy, A., Bourg, A.C.M., Compère, F.**, 1998, «Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of edta», laboratory column experiments. modeled with non-equilibrium solubilisation step. *Environmental Science and Technology*. Vol.32, pp.1609-1614.
- [63] **Iften, L.**, septembre 1989, « note sur l'interprétation des résultats analytique des sols », Agence Nationale des Ressources Hydrauliques.
- [64] **Martinelli, I.**, 1999, « Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain – vers une approche globale et pluridisciplinaire » thèse doctorat; Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [67] **Caillere, S. Henin, S. Rautureau, M.** minéralogie des argile tome1.structure et propriétés physico-chimiques 2^{ème} édition MASSON. 181p.
- [66] **Davies, J., Binner, J.G.P.**, 2000, «The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions », *J.Eur.Ceram.Soc.*, Vol.20, pp.1539-1953.
- [67] **Quevauviller, Ph., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H.**,1997, «certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM601) following a three-step sequential extraction procedure», *the science of the total environment* n° 205, pp.223-234.
- [68] **El ASS,K.**,2006, «L'évaluation de la rétention et la distribution du Cu, Zn, Cd, et Pb dans un sol pollué», *Journal Africain des Sciences de l'Environnement*, n° 1, pp.21-28.
- [69] **Harrison, R.M., Lawen Duncan, P.H., Wilson Simon, J.**,1981, «Chemical associations of lead, Cadmium, Copper, and Zinc in street dusts and roadside soils», *Environmental Science & technologie*,15(11), pp.1378-1383.
- [70] **Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, Millan, E.**, 2000, «Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis», *Environmental Pollution*, 110, pp.3-9.
- [71] **Perez-Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C.**,1998, «Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound», *Analytica Chimica Acta*, 360, pp.35-41.
- [72] **Bueno M.**, 1999, « Etude dynamique des processus de sorption-désorption du tributylétain sur un milieu poreux d'origine naturelle ». Thèse de doctorat, université de Pau et des pays de l'Adour, 183p.

- [73] **Giles, C.H., McEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D.**, 1960, «Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids», *Journal of Chemical Society*, pp.3972-3993.
- [74] **Kennedy, J.L., Vijaya, J.J., Kayalvezhi, K., Sekaran, G.**, 2007, «Adsorption of phenol from aqueous solution using mesoporous carbon prepared by two-stage process», *Chemical Engineering Journal*, 132, pp.279-287.
- [75] **Hinz, C.**, 2001, «Description of sorption data with isotherm equation» *Geoderma*, 99, pp.225-243.
- [76] **Limousin, G.**, 2006, «Transfert de contaminants réactifs dans la zone non-saturée des sols», thèse doctorat, université Joseph Fourier, Grenoble 1, France.
- [77] **Aston, S.R., Duursma, E.K.**, 1973, “Concentration effects on ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{60}Co and ^{106}Ru sorption by marine sediments with geochemical implications”. *Journal of sea research*, 6, pp.225-240.
- [78] **Di Toro, D.M., Horzempa, L.M.**, 1982, “Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: Isotherms.” *Environmental Science and Technology*, 16, pp. 594-610.
- [79] **Boesten, J.J.T.I., Van der Pas, L.J.T.**, 1988, “Modeling adsorption/desorption kinetics of pesticides in a soil suspension”. *Soil Science*, 146, pp. 221-231.
- [80] **Tan, T.C., Teo, W.K.**, 1987, “Combined effect of carbon dosage and initial adsorbate concentration on the adsorption isotherm of heavy metals on activated carbon”. *Water Research*, 21, pp.1183-1188.
- [81] **Voice, T.C., Rice, C.P., Weber, W.J.**, 1983, “Effects of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems”. *Environmental Science and Technology*, 17, pp. 513-518.
- [82] **Celorie, J. A., Woods, S.L., Vinston, T.S., Istok, J.D.**, 1989, “A comparison of sorption equilibrium distribution coefficients using batch and centrifugation methods”. *Journal of Environmental Quality*, 18, pp. 307-313.
- [83] **Roy et al.**, 1992, “sorption of Cd^{2+} , K^+ , F^- and Cl^- on some tropical soils”. *Can Geotech. J.* Vol:40, 2003).
- [84] **Altaher, Hossam .M.**, février 2001, “Factors affecting mobility of copper in soil- water matrices”. Thèse de doctorat, Ecole polytechnique Blacksburg, Virginie USA.

- [85] **Serpaud, B., Al-shukri, R., Castergnau, M., Matejka, G.,** 1994, « Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd, et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, température, et de la composition du sédiments », Revue des sciences de l'eau, 7, pp.343-365.
- [86] **Weber, J.W.,** 1972, «Adsorption in physico-chemical processes for water quality control», Ed.By METCALF R.L, PITTS J.N Willey interscience, New-York, chap.5, pp.199-259.
- [87] **Balistreri, L.S, Murray, J.W.,** 1984, “Marine scavenging : trace metal adsorption by interfacial sediment from MANOP site H”., Geochim. Cosmochim. Acta, 48, pp.921-929.
- [88] **Gould, M.S., Genetelli, E.J.** 1978, “ Heavy metal complexation behavior in anaerobically digested sludges”., Water Res.,12 (2), pp.505-512.
- [89] **Elliott, H.A., Huang, C.P.,** 1981« Adsorption characteristics of some Cu (II) complexes on Aluminosilicates », Water Res.,15, pp. 849-855.
- [90] **Calvet, R. Msaky, J.J.,** 1990, « Facteur influençant la détermination expérimentale des quantités de cations métalliques traces adsorbées par un matériau terreux»,. Sci. Du sol,28(1), pp.1-14.
- [91] **Bermond, A., Malenfant, C.,**1990, « Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique »,. Sci. Du sol,28(1), pp.43-51.
- [92] **Bellir, K.,** 2005, « Elimination du zinc par adsorption sur bentonite » Revue Desalination and Environment, conférence Santa Margherita Ligue , Italie, Vol 185, n°1-3, (p.556), document 9 p. (15 ref), pp.111-119.
- [93] **Godfrin, J.M., Bladel, R.V.,** 1990, « influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols »,. Sci. du sol, 28(1), pp.15-26.
- [94] **Belzile, N., De vitre, R.R., Tessier, A.,** 1989, “In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxydes from natural sediments”. Nature. 340(6232), pp.376-377.
- [95] **Laxen, D.P.H.,** 1985, « trace metal adsorption /coprecipitation on hydrous ferric oxide under realistic conditions”., Water Res., 19(10), pp.1229-1236.

- [96] **Zeggar, M.**, 2003, «Etude phénoménologique de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile ».mémoire de Magister , Université Badji Mokhtar Annaba.p.120.
- [97] **C.Mathieu ; F. Pielain** : Analyse chimique des sols méthodes choisies édition tec & Doc, Lavoisier 2003
- [98] **D.Baize** : Guide des analyses courantes en pédologie, édition INRA, Paris, 1990.
- [99] **D.Baize et B.Jabiol** :Guide pour la description des sols, édition INRA, Paris, 1995.
- [100] **M.Hamouni, L.Touaf, Z.chekired** :Analyse du sol ; intérêt agronomique, Edition INSID Alger 2004.
- [101] **Memento de l'agronome**, 1993, Ministère de coopération, pp.134-163.
- [102] **Pradopano, B.L.**, 2006, « Etude du mouvement de l'eau et du transfert réactif du nitrate dans les sols volcaniques du bassin versant élémentaire de la Loma, Mexique», thèse de doctorat, Université Joseph Fourier-GrenobleI.
- [103] **Mermoud, A.**, Janvier 2006, Cours physique du sol, propriétés de base du sol et de la phase liquide , Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Annexe I

1) - Granulométrie

Protocole opératoire :

On prend 10 g de sol, auxquels on ajoute le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ afin de détruire la matière organique et on les laisse 24 heures ; on procède à l'attaque à chaud dans un bain de sable pendant 2 heures jusqu'à disparition d'effervescence ; après refroidissement, on leur ajoute 1 mL d'ammoniaque et 50 mL d'hexamétaphosphate de sodium avec de l'eau distillée (environ 500mL) ; on agite mécaniquement durant 2 heures, puis on verse le tout dans des allonges d'un litre et enfin, on procède à la méthode de la pipette de Robinson.

2) - Masse Volumique absolue

Protocole opératoire :

Une masse m de sol de 20 g a été introduite dans l'éprouvette graduée contenant un volume V₁ d'eau égal à 40 mL ; le volume final V₂ est lu sur l'éprouvette graduée. Le calcul de la masse volumique absolue est effectué en utilisant la formule :

$$\rho_{\text{abs}} = m / (V_2 - V_1) \quad (10)$$

3) - pH

Protocole opératoire :

Dix grammes de sol, tamisés à 2 mm, sont mis en contact avec 50 mL d'eau distillée (ou d'une solution de KCl) dégazée, pendant 24 heures sous agitation et température constantes. Après centrifugation, le pH du surnageant est lu sur un pH-mètre.

4) - Conductivité électrique (CE)

Protocole opératoire

- peser 1 g de sol sec tamisé à 2mm,
- ajouter 50 mL d'eau distillée dégazée.
- laisser reposer la solution 24 heures après une agitation de deux heures.

5) - Calcaire total

Protocole opératoire

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

6) - Phosphore « P » : Méthode Olsen

Protocole opératoire

1^{ère} Partie : Extraction

- Peser 5 g de sol, ajouter 100 mL de NaHCO_3 0,5 N ;
- Ajouter une pincée de charbon actif jusqu'à l'obtention d'une solution claire ;
- Agiter, puis filtrer et récupérer le filtrat.

2^{ème} Partie : Complexation et réduction

- Prélever 5 mL du filtrat ;
- Ajouter 3 mL du réactif chlorosulfomolybdique (CSM) et laisser le CO_2 se dégager ;
- Ajouter 15 mL d'eau distillée ;
- Ajouter 2mL d'acide ascorbique, puis chauffer au bain marie (à 80°C durant 5 min), jusqu'au développement d'une couleur bleue.

3^{ème} Partie : Dosage par colorimétrie

- Passer au colorimètre pour effectuer une lecture de la densité optique ;
- Passer également la gamme étalon pour le calcul du coefficient de lecture (C).

7) - Potassium assimilable « K^+ »

Protocole opératoire

- Prendre une prise d'essai de 5 g
- ajouter 100 mL d'acétate d'ammonium 1N,
- agiter pendant une heure
- filtrer le surnageant
- dose par photométrie à flamme.

8) - Azote « N » : Procédé Kjeldhal

Protocole opératoire

1^{ère} étape : Minéralisation

- Peser 2 g de sol tamisé à 2mm et les placer dans un matras avec 2 g de catalyseur préparé comme suit : K_2SO_4 (2 g) + $CuSO_4$ (0,2 g) + sélénium pur (0,1 g).
- Ajouter dans le matras 20 mL d'acide sulfurique ; laisser réagir pendant 30 min.
- Ajouter 0,5 g de thiosulfate de sodium et laisser réagir pendant 15 min.

- Commencer le chauffage : d'abord modérément jusqu'à dissipation des fumées blanches, puis augmenter jusqu'à 350°C en évitant toutefois un chauffage trop rapide.
- Laisser réagir jusqu'à l'oxydation complète de l'échantillon marquée par une décoloration uniforme au gris clair

2^{ème} étape : Distillation

- Transvaser le contenu des matras dans une fiole jaugée de 250 mL et compléter au volume avec de l'eau distillée.
- Mettre en route l'appareil de distillation.
- Prélever 20 mL de l'extrait et l'introduire dans l'appareil de distillation.
- Placer dans une fiole conique de 200 mL contenant 25 mL de solution d'acide borique et 6 gouttes d'indicateur coloré mixte (100 mL d'éthanol + 0,2 g de vert de bromocrésol + 0,1g de méthyle rouge) sous le réfrigérant, la pointe plongeant dans le liquide afin de piéger NH_4^+ qui sort sous forme gazeuse.
- Distiller à la vapeur d'eau jusqu'à environ 150 mL de condensat de couleur verte.
- Titrer le condensat avec l'acide sulfurique jusqu'à obtention du virage au rose.
- Faire un témoin en suivant les mêmes étapes d'opération depuis la minéralisation.

9) - Bases échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ et capacité d'échange cationique CEC (méthode Metson)

Protocole opératoire

Dans un tube de percolation introduire successivement :

- un bout de coton hydrophile
- 10 g de sable calciné
- 10 g de sol intimement liée à 10 g de sable calciné
- 10 g de sable calciné
- Percoler 100 mL d'acétate de sodium 1N par petite fractions (50 mL) en recueillant le percolat dans un ballon de 250mL. Conserver le filtrat pour doser Ca^{2+} et Mg^{2+} solubles et échangeables.

- Laver la colonne par 6 fractions de 33 mL d'éthanol.
- Percoler 100 mL d'acétate d'ammonium 1N par petite fraction, en recueillant le percolat dans une fiole jaugée de 250mL.
- Amener au trait de jauge et homogénéiser
- La deuxième percolation servira à doser Na^+ par photométrie de flamme.

Le surnageant récupéré permettra la mesure de la capacité d'échange cationique.

10) - Dosage des chlorures

Protocole opératoire

- Prélever une prise d'essai de 10 à 50 mL de l'extrait ou surnageant et les transférer dans une capsule en porcelaine ;
- Ajouter 5 à 10 gouttes de la solution saturée de chromate de potassium ;
- Titrer avec AgNO_3 (0,1N) jusqu'à l'apparition d'une couleur rouge due à la précipitation de Ag_2CrO_4 ;
- Effectuer un essai témoin avec de l'eau distillée.

11) - Dosage des sulfates

Protocole opératoire

- Prélever 10 à 50 mL de l'extrait ou de l'eau à analyser et les transférer dans un bécher de 250 mL.
- Porter à ébullition douce à 60-65°C dans un bain marie ou sur un bain de sable.
- Faire précipiter les sulfates à chaud en ajoutant gouttes à gouttes, à la pipette, une solution de chlorure de baryum en excès.
- Filtrer le surnageant en utilisant le papier filtre sans cendre.
- Ajouter 30 à 40 mL d'eau distillée bouillante ; laisser les béchers dans le bain marie jusqu'au dépôt des sulfates.
- Filtrer le surnageant et répéter cette opération 3 fois.
- Faire passer le précipité qui est sur le filtre à l'aide d'eau bouillante.
- Laver le précipité à l'eau bouillante jusqu'à l'élimination complète des chlorures.
- Transférer le filtre contenant le précipité dans une capsule tarée.
- Faire sécher à l'étuve à 105°C pendant 1 heure.
- Transférer la capsule dans le four ; calciner à 500°C pendant 1 heure.
- Laisser refroidir la capsule dans le four, ensuite dans un dessiccateur. Peser après refroidissement.

Annexe II

Tableau n° 33 :Cinétique de pseudo première ordre pour les deux horizons du sol ENP

Sol ENP H1		Sol ENP H2	
Temps (h)	$\log (q_e / (q_e - q_t))$	Temps (h)	$\log (q_e / (q_e - q_t))$
0.25	0.455	0.25	1.037
0.5	0.460	-	
1	0.714	1	1.058
2	1.563	-	
3	1.547	3	1.221
4	-	4	2.078
5	2.229	5	1.353
7	1.669	7	1.289
9	1.515	9	-
11	2.430	-	
13	1.576	-	
15	2.274	15	1.648
17	2.608	-	
19	1.201	-	
21	1.906	21	1.300
		24	1.529

Tableau n° 34: Cinétique de pseudo second ordre pour les deux horizons du sol ENP

Sol H1			Sol H2		
Temps (h)	q_t	t/q_t	Temps (h)	q_t	t/q_t
0	0	0	0	0	0
0.25	6.474	0.0387	0.25	5.652	0.044
0.5	6.512	0.0762	-	-	-
1	8.012	0.124	1	5.68	0.176
2	9.694	0.206	-	-	-
3	9.684	0.310	3	5.85	0.513
4	9.967	0.401	4	6.172	0.648
5	9.908	0.505	5	5.948	0.841
7	9.751	0.718	7	5.904	1.186
9	9.662	0.931	9	6.224	1.446
11	9.930	1.108	-	-	-
13	9.703	1.340	-	-	-
15	9.914	1.513	15	6.084	2.465
17	9.942	1.710	-	-	-
19	9.340	2.034	-	-	-
21	9.8432	2.133	21	5.912	3.552
			24	6.04	3.974

Annexe III

1) - Effet de la variation du temps de contact sur l'adsorption du cuivre sur le sol (cinétique d'adsorption)

Protocole opératoire

Les expériences ont été réalisées dans des erlenmeyers avec des agitateurs magnétiques et une concentration de la solution métallique de 1000 ppm. Le rapport solide/ liquide (S/L) a été choisi selon des études réalisées précédemment par Young et al.[57]. Ces derniers préconisent un rapport S/L égal à 1/10 ce qui correspond dans notre cas à 3 g de sol pour 30 mL de solution de cuivre. Nous avons opéré à température ambiante à 22°C et à un pH de 5,83. Après chaque agitation, nous procédons à la centrifugation à 6000 tours/min, suivie d'une filtration sous vide à travers des membranes millipores 0,45µm en acétate de cellulose. De l'acide nitrique est ensuite ajouté au surnageant obtenu afin de maintenir le pH < 2 pour permettre la conservation de l'échantillon jusqu'à l'analyse. Les échantillons à analyser doivent être conservés au réfrigérateur à 4 °C. L'analyse se fait par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

2) - Effet de la variation de la concentration en métal sur l'adsorption (isothermes d'adsorption)

Protocole opératoire

Les essais d'adsorption ont été réalisés avec des concentrations variant de 1 ppm à 10000 ppm.

Le rapport solide /liquide a été fixé à 1/10 avec 3 g de sol et 30 mL de solution métallique de dopage. L'agitation de celle-ci est réalisée par retournement de 60 tours /min pendant 24 heures. Des essais à blanc ont été effectués en parallèle et les solutions étalons ont été analysées pour permettre d'accéder aux concentrations initiales et aux concentrations à l'équilibre.

3) - Effet de la variation de la quantité de sol sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP

Protocole opératoire

Les expériences ont été réalisées dans les mêmes tubes en polypropylène que ceux utilisés précédemment en fixant les paramètres suivants: volume à 30 mL, concentration en métal à 1000 ppm, température ambiante de 19 °C, pH de 5,9 et en faisant varier les masses de sol de 0,5 g à 15 g. Nous avons procédé comme précédemment à la centrifugation, filtration sous vide, et enfin analyse des échantillons.

4) - Effet de la variation du rapport solide liquide (S/L) sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP

Protocole opératoire

Dans le but de connaître le rapport solide/ liquide optimal à choisir afin d'éviter que l'échantillon adsorbe la totalité du cuivre mis à son contact, nous avons procédé à des essais d'adsorption en optant pour:

Des concentration des solutions métalliques de dopage variant de 500 à 1500 ppm, et cela pour les rapports suivants : 1/5 , 1/10 et enfin 1/50.

Un volume des solutions de dopage constant et égal à 30 mL,

Un temps de contact de 24 heures pour être sûr que l'équilibre est atteint,

Une vitesse de retournement de l'agitateur de 60 tours /min.

5) - Effet de la variation de la température sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP

Protocole opératoire

Comme le pH, le potentiel d'oxydoréduction, et l'humidité, l'effet de la température est l'un des facteurs les plus importants influençant la mobilité du cuivre dans le sol. L'élévation de la température agit directement sur la dissolution de composés fixant les ETM, facilitant ainsi leur absorption par la flore.

Pour ces raisons, nous avons suivi l'effet de la température sur l'adsorption du cuivre sur les deux horizons du sol ENP. Nous avons effectué des essais de cinétique à 15 °C, puis à la température ambiante (22°C) et enfin à la température de 35 °C pour simuler les variations de la température du sol au cours des saisons hiver et été.

6) - Effet de la variation du pH sur l'adsorption du cuivre sur les horizons du sol ENP

Protocole opératoire

La variation du pH est le facteur dont l'action sur la mobilité du cuivre est la plus déterminante. La spéciation aqueuse du cuivre change avec le pH et cela influence la fixation sur la phase solide, d'où l'importance de suivre l'influence de ce paramètre sur les essais d'adsorption. Comme précédemment, pour l'étude des isothermes d'adsorption, nous avons fixé les paramètres volume, température, rapport solide/liquide, quantité de sol ; on a choisi des concentrations allant de 500 à 1500 ppm et cela en faisant varier le pH de 3 (par ajout d'acide nitrique pour simuler un milieu acide), à un pH d'environ 6 (sans aucun ajout d'acide), et enfin à un pH égal à 8 (par ajout de l'hydroxyde de sodium NaOH, pour simuler un milieu basique).

7) - Le cuivre dans le fongicide « bouillie bordelaise » (CuSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Protocole opératoire

Afin de voir comment s'adsorbe le cuivre contenu dans le fongicide, qui est la bouillie bordelaise, et suivre son comportement sur les deux horizons du sol ENP, nous avons effectués des essais d'adsorption.

Nous avons préparé une solution à une concentration étalon correspondant à celle utilisée par les agriculteurs et qui est égale à 1g /100mL d'eau distillée, puis nous avons choisi quatre (04) autres solutions à différentes concentrations, dont deux concentrations inférieures à l'étalon (0,1 et 0,5g /100mL d'eau distillée) et deux concentrations supérieures (5 et 10g .100mL⁻¹ d'eau distillée) jusqu'à saturation, afin de simuler une éventuelle pollution (déversement accidentelle, ou mauvaise utilisation par les agriculteurs).

Un volume égal à 30 mL de chaque solution a été mis en contact avec une quantité de sol égale à 3g, avec un rapport solide /liquide égal à 1/10, une température ambiante égale à 30 °C, un pH égal à 6,27, une agitation à retournement de vitesse égale à 60 tours/ minutes pendant 24 heures.